

ХИМИЯ

НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

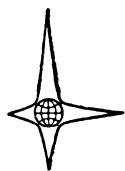
Ф. Крёгер

Ф. Крёгер

ХИМИЯ

НЕСОВЕРШЕННЫХ

КРИСТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

THE CHEMISTRY OF IMPERFECT CRYSTALS

by

F. A. KRÖGER

PHILIPS' RESEARCH LABORATORIES, EINDHOVEN,
THE NETHERLANDS

1964

NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY-AMSTERDAM

Ф. Крёгер

ХИМИЯ НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Перевод с английского кандидатов хим. наук

В. П. ЗЛОМАНОВА, В. А. ЛЕВИЦКОГО и Б. А. ПОПОВКИНА

Под редакцией

проф. О. М. ПОЛТОРАКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» ● МОСКВА 1969

Фундаментальный труд по физической химии несовершенных кристаллов, имеющий большое значение, в частности, для развития химии полупроводников и разработки научных основ приготовления полупроводниковых и других материалов, используемых в современной электронике. Сочетание высокого теоретического уровня с прекрасной систематизацией материала и доступностью изложения позволяет использовать монографию в качестве учебного пособия для аспирантов и студентов.

Книга рассчитана на широкий круг исследователей, работающих в области физической химии и химической термодинамики полупроводников, физики твердого тела, кристаллохимии, технологии производства полупроводниковых приборов.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современной литературе по теории твердого тела фундаментальный труд Ф. Крёгера «Химия несовершенных кристаллов» занимает почетное место, а по полноте охвата материала он не имеет себе равных.

Одна из особенностей развития теории твердого тела состоит в том, что для описания свойств дефектной решетки статистический и даже квантовомеханический методы широко использовались раньше термодинамического. В свое время это позволило создать правильную качественную картину поведения простых кристаллов с дефектами, объяснить роль дефектов во многих физических и химических явлениях и в общих чертах развить теорию равновесия дефектной решетки. Однако с точки зрения теории и технического использования кристаллов в настоящее время совершенно недостаточен ни качественный подход к проблеме, ни общее описание свойств дефектных кристаллов, а требуется детальное описание многих особенностей и характерных различий кристаллов различного типа. В полупроводниковой технике эти сведения используются в инженерной практике.

Несмотря на безусловную полезность квантовомеханических расчетов, не эти расчеты, а опытные данные различных физических измерений используются для нахождения относительного расположения электронных уровней в кристаллах. Тогда основной практически важной задачей является изучение частичных и полных равновесий в кристаллах. Подобные вопросы рассматривает статистическая термодинамика. При этом нужно отметить, что последовательная статистическая трактовка обычно оказывается излишне громоздкой, и без потери общности, но гораздо проще, те же результаты получаются термодинамическим методом «квазихимических реакций», предложенным Шоттки и Вагнером и усовершенствованным рядом авторов, к числу которых относится и Ф. Крёгер. Это делает его изложение особенно ценным. Круг вопросов, которые при этом затрагиваются, наиболее правильно определить как «физическую химию несовершенных кристаллов». Книга Ф. Крёгера и является фактически первым подобным курсом. Разбираемые в ней физико-химические проблемы представляют первостепенный интерес для практики, поскольку изложение общих вопросов и сопоставление теории и опыта в ней проводится на важных технических объектах или их ближайших аналогах. Поэтому книгу Ф. Крёгера можно отнести к тем основополагающим курсам, которые на долгое время сохраняют свое значение и не устаревают даже после появления многочисленных новых данных.

При подготовке русского издания нам пришлось несколько сократить объем книги за счет последних четырех глав. Исключены разделы, посвя-

щенные теории реакций потускнения, теории фотографического процесса и катализу; опущен также раздел, относящийся к некоторым частным вопросам электрохимии несовершенных кристаллов.

Ряд обозначений и терминология автора не всегда совпадают с общепринятыми. Мы сочли возможным сделать небольшие изменения только в тех случаях, когда это не затрагивало стиля изложения автора.

Книга Ф. Крёгера представляет большой интерес не только для физико-химиков, но и для широкого круга химиков-неоргаников, изучающих соответствующие системы, для физиков и инженеров, имеющих дело с дефектными кристаллами, и всех лиц, занимающихся химией полупроводников и разработкой научных основ приготовления полупроводниковых материалов. Отдельные части книги будут полезны аспирантам многих специальностей и студентам старших курсов.

Перевод книги выполнен В. П. Зломановым (гл. I—III, X, XIII—XV, XXII), В. А. Левицким (гл. IV—VI, XVIII—XXI) и Б. А. Поповкиным (гл. VII—IX, XI, XII, XVI, XVII).

О. Полторак

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

За последние несколько десятилетий чрезвычайно увеличился объем наших знаний о природе твердого состояния и одновременно очень сильно расширились области применения кристаллических твердых тел в технике. В настоящей книге отражена главным образом теоретическая сторона этих вопросов, а отбор материала в известной степени определялся его практическим значением.

В общем случае к твердым веществам относят металлические и неметаллические, органические и неорганические, кристаллические и некристаллические материалы. В этой книге рассматриваются только кристаллы неорганических неметаллических соединений, причем особое внимание уделено роли дефектов в кристаллах. В качестве примеров разобран широкий круг веществ, в который входят элементы, такие, как Ge, Si, C, Se и Te, простые соединения, например галогениды щелочных металлов (NaCl), серебра и меди (AgBr и CuI), соединения групп III—V (InSb, GaAs и другие) и II—VI (BaO, ZnS, CdTe и другие), карбид кремния, более сложные двойные (Cu_2O , Sb_2S_3 , FeS_2 , H_2O , Bi_2Te_3 и Fe_3O_4) и тройные соединения, такие, как ферриты (MgFe_2O_4) и халькопириты (CuFeS_2).

При изучении свойств кристаллов приходится использовать знание химии и физики в сочетании с технически совершенным оборудованием, необходимым для выполнения экспериментальных исследований. Заметных успехов в этой области нельзя добиться при одностороннем подходе. «Химический» и «физический» аспекты изучения твердого тела взаимно связаны не только потому, что физические измерения имеет смысл проводить только для химически точно определенных систем, но и потому, что часто физические свойства кристаллов тесно связаны с происходящими в них химическими процессами, и наоборот. Очевидно, что для успешного развития науки о твердом состоянии необходимы хорошо скоординированные совместные усилия химии и физики.

Затронутые в книге проблемы рассматриваются главным образом с химической точки зрения. Тем не менее из сказанного ясно, что удовлетворительное решение поставленных вопросов невозможно без значительного использования результатов физики.

Химия несовершенных кристаллов не является столь уж новой областью химии. В ней используются хорошо известные данные физической, аналитической, неорганической химии, химической термодинамики и теории фазовых равновесий. Мы останавливаемся отдельно на этом вопросе только потому, что перечисленные в химии несовершенных кристаллов разделы используются в несколько необычном аспекте. На имеющихся в книге разнообразных примерах будет показано, что такое отличие не является принципиальным.

По содержанию книгу можно разделить на три части. Главы I—III посвящены описанию макроскопических химических свойств кристаллов и методам изучения и регулирования этих свойств. Сюда входят, например, такие вопросы, как очистка материалов, приготовление соединений, используемые методы анализа, способы выращивания кристаллов и обсуждение фазовых равновесий. Во второй части (главы IV—XX) рассматривается атомное строение кристаллов и методы его изучения. Наряду с другими вопросами здесь обсуждается атомная природа дефектов, механизм внедрения атомов примеси и вза-

имосвязь между концентрациями различных дефектов. В этой части излагается теория Шоттки — Вагнера, несколько модифицированная в ряде работ Винка и автора. Знакомство с этой теорией позволяет перейти к интерпретации различных реакций с участием твердых тел, например спеканию, реакциям между твердыми фазами, окислению металлов, катализу и фотохимическим процессам. Эти вопросы разбираются в третьей части книги (главы XX—XXV).

Данная книга — не первая работа, в которой доступно изложены указанные выше проблемы. Так, нужно упомянуть обширный труд К. Хауффе «Реакции в твердых телах и на их поверхности» (ИЛ, М., ч. I, 1962, ч. II, 1963), монографии «Химия твердого состояния» под ред. В. Гарнера (ИЛ, М., 1961); T. I. Gray et al., *The Defect Solid State* (Interscience Publ., New York, 1957), «Полупроводники» под ред. Н. Хеннея (ИЛ, М., 1962), A. R. von Hippel, *Molecular Science and Molecular Engineering* (The Technology Press, M. I. T., John Wiley and Sons, New York; Chapman and Hall, London, 1959).

При написании настоящей книги основой послужил курс лекций, прочитанный автором на химическом факультете Корнелльского университета (Итака, Нью-Йорк) в 1960 г. Хотелось бы надеяться, что книга займет место в ряду названных выше трудов.

Автор многим обязан руководству исследовательской лаборатории фирмы «Филипс» (Айндховен, Нидерланды), особенно ее директору Фервею, предоставившему возможность написать эту книгу. Подготовлена она была в течение временного пребывания автора в исследовательской лаборатории фирмы «Маллард» (Селфорд, Англия). Автор весьма признателен директору этой лаборатории Трайеру и руководителю отдела физики твердого тела Хозелитцу за их поддержку, оказанную во время продолжительной работы над книгой. Благодарен автор и многим своим коллегам, чье обсуждение книги и критические замечания оказали неоценимую помощь. Это д-р Ф. Берц, Дж. Брайс, д-р Ф. Харрисон, Е. Миллет, П. Ньюмен, К. Твидейлс, д-р Б. Ридли (из Селфорда) и д-р Г. Бласс, д-р Г. Диемер, д-р В. Ван Гул, д-р Е. Горттер, д-р Я. Хавен, д-р С. Ван Хойтен, д-р Г. Янкер, д-р Х. Мейер, д-р Я. Майеринг, П. Пенниг, А. Стьютс, д-р М. Спарнааи, д-р Х. Винк (из Айндховена).

Ф. Крёгер

Селфорд, весна 1962 г.

ГЛАВА I

Получение, очистка и анализ исходных материалов

1.1. ОЧИСТКА

Дефекты влияют на многие физические свойства кристаллов. Различают точечные дефекты, роль которых играют примесные атомы, и собственные точечные дефекты, например вакантные узлы решетки или атомы в междоузлиях, и линейные дефекты — дислокации, а также двумерные дефекты — границы зерен. Для исследования влияния дефектной структуры кристаллов на их свойства необходимо приготовить материал, предельно свободный от различных несовершенств. Из него затем можно получить кристаллы с известным и достаточно точно дозированным количеством дефектов. Таким образом, первыми возникают проблемы очистки кристалла от примесных атомов и устранения в нем собственных дефектов, концентрация которых превышает термодинамически равновесную.

Как правило, интересующие нас вещества непосредственно недоступны и должны быть приготовлены из тех или иных исходных материалов. Например, германий получают путем восстановления двуокиси германия водородом; сульфид цинка осаждают из водных растворов солей цинка сероводородом, сульфидом аммония или же готовят из цинка и серы в жидкой или паровой фазе.

Очистка может осуществляться на любой стадии приготовления, т. е. очищать можно как исходные, так и конечные материалы. В то же время устранение собственных дефектов касается только конечного материала.

Используемые методы очистки интересующих нас веществ приведены в табл. 1.1; они по существу совпадают с обычно принятыми в химии. Эти

Таблица 1.1

Используемые методы очистки

Метод очистки	Сосуществующие фазы	Примеры
Дистилляция	Жидкая фаза — пар	Жидкости; Hg, P, S
Сублимация	Твердая фаза — пар	As, Te, Se
Испарение летучих примесей	Жидкая фаза — пар	In, Ga
Перекристаллизация	Твердая фаза — пар	MgO, Ge
	Твердая фаза — расплав	Ge, Si
Электролиз	Твердая фаза — жидкий раствор	NaCl
Экстракция	Жидкие и твердые растворы в электрическом поле	Металлы, бронзы
	Жидкая фаза — жидкая фаза	Органические вещества, растворы органических комплексных соединений
Хроматография	Твердый адсорбент — жидкая фаза	
Газовая хроматография	Жидкий адсорбент — пар	

методы основаны на неодинаковом распределении примесей между различными фазами. Соотношение между концентрациями примесных атомов в рав-

новесных фазах описывается выражением

$$\frac{c_1^n}{c_2^m} = k, \quad (I.1)$$

где n и m — небольшие целые числа или их простые отношения ($1/2$, $1/3$ и т. д.).

Часто $n = m = 1$ и тогда

$$\frac{c_1}{c_2} = k. \quad (I.2)$$

Чем больше значение k отличается от единицы, тем эффективнее очистка, достигаемая за одну стадию. Многократное повторение процесса может привести к достаточной степени очистки даже в тех случаях, когда величина k близка к единице. Выбранный метод очистки часто бывает пригоден для удаления лишь одного из загрязнений, а для полной очистки приходится использовать совокупность различных методов.

Большинство методов очистки, указанных в табл. I.1, достаточно хорошо известны, и нет необходимости подробно на них останавливаться. Особые требования, связанные с исследованием твердого состояния, вызвали совершенствование некоторых из этих методов до такой степени, что с их помощью была достигнута рекордная для настоящего времени степень чистоты материалов. Наибольшее значение приобрел метод зонной плавки, разработанный Пфанном. Изложение этого метода можно найти в монографии [1]. По существу — это очистка с помощью многократной перекристаллизации из расплава. Несмотря на то что здесь используется тот же принцип повторения одинаковой операции, как и при других процессах очистки (например, при экстракции с несмешивающимися растворителями), метод зонной плавки имеет особое значение благодаря своей эффективности.

1.1.1. Направленная кристаллизация

Рассмотрим очистку при направленной кристаллизации. Если содержащее примеси вещество расплавить, а затем постепенно охлаждать, то при определенной температуре из расплава начнут расти кристаллы. В общем случае концентрация примесных атомов F в двух фазах неодинакова.

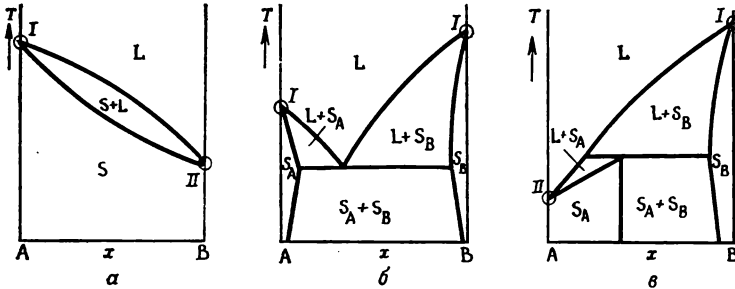
Как указано выше, во многих случаях можно записать

$$\frac{c_s}{c_l} = k, \quad (I.3)$$

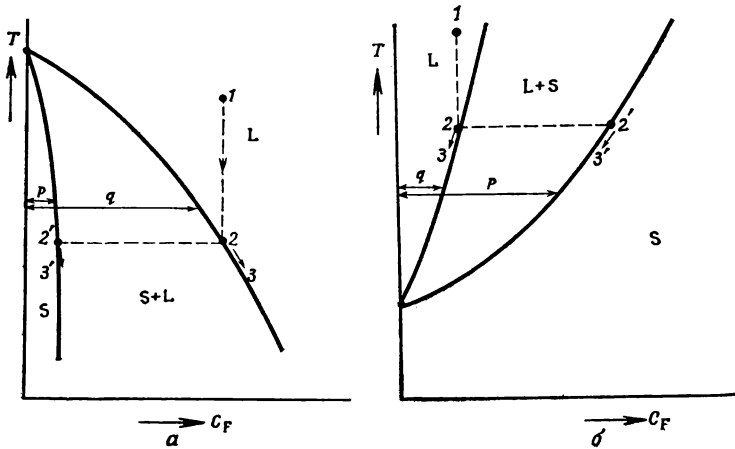
где индекс l обозначает жидкую, а s — твердую фазу. Коэффициент распределения k зависит только от температуры. Величина k может быть больше или меньше 1 и связана с видом фазовой диаграммы таким образом, что значение $k < 1$ соответствует тому случаю, когда примесные атомы снижают точку плавления вещества (рис. I.1 (I); I.2, а), а при $k > 1$ их присутствие повышает точку плавления (рис. I.1 (II); I.2, б). В обоих случаях коэффициент распределения k равен p/q (рис. I.2).

Если $k < 1$, то при кристаллизации расплав обогащается примесью F . Проследим по схеме рис. I.2, а за процессом кристаллизации при движении фигуративной точки по пути 1—2 (начало кристаллизации) — 3. Если расплав находится в сосуде продолговатой формы, например в цилиндре, и кристаллизация начинается с одного конца этого сосуда, то кристаллы, выделившиеся вначале, оказываются наиболее чистыми. Их состав отвечает фигуративной точке 2'. Кристаллы, образующиеся позднее, в процессе кристаллизации постепенно обогащаются примесью F , а фигуративная точка твердой фазы по диаграмме I.2, а перемещается от точки 2' к 3'.

Если $k > 1$, то наблюдается обратная картина; в этом случае по мере кристаллизации расплава он становится все чище, и фигуративная точка расплава перемещается по пути $1-2-3$ на рис. I.2, б. Следовательно, выделяющиеся из него кристаллы также очищаются от примеси F . При этом фигуративная точка твердой фазы опускается от точки $2'$ к $3'$ на рис. I.2, б.



Р и с. I.1. Диаграммы плавокости бинарных систем. Введение второго компонента приводит к уменьшению (I) или увеличению (II) точки плавления.



Р и с. I.2. Состав кристаллов (S), находящихся в равновесии с расплавом (L); $k = c_s/c_l = p/q$. а — примесь уменьшает точку плавления ($k < 1$); б — примесь увеличивает точку плавления ($k > 1$). Пути кристаллизации: $1-2$, $2'-3$, $3'$.

В равновесных условиях концентрация примеси в кристалле определяется соотношением

$$c_s = kc_0(1-g)^{k-1}$$

или

$$\ln(c_s/c_0) = \ln k + (k-1) \ln(1-g), \quad (I.4)$$

где c_0 — исходная концентрация растворенной примеси в расплаве, а g — доля закристаллизовавшегося расплава. Выражение (I.4) или соответствующий график зависимости $\ln(c_s/c_0)$ от $\ln(1-g)$ или $\lg(c_s/c_0)$ от $\lg(1-g)$ позволяют наиболее просто рассчитать k по экспериментальным данным (рис. I.3). Некоторые определенные таким способом значения k приведены в табл. I.2.

Сложнения возникают из-за того, что коэффициент распределения k не является величиной строго постоянной. Во-первых, из теории следует,

Таблица 1.2

Величины коэффициентов распределения примесей в различных веществах
(равновесие жидкость \rightleftharpoons твердая фаза)

При- месь	Вещество						
	Ge 1)	Si 3)	InSb 4)	InAs 7)	AlSb 9)	CdS 10)	CdTe 8)
Cu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$		$0,02-0,1$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$\sim 0,5$
Ag	10^{-4}		$4,9 \cdot 10^{-5}$		10^{-1}		$\sim 0,5$
	$4 \cdot 10^{-7}$						
Au	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$				
	$1,3 \cdot 10^{-5} 2)$						
Li	10^{-2}	10^{-2}					
Mg			1	$7 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	1,03	$\sim 0,5$
Zn	$3 \cdot 10^{-2}$		2,3	$7,7 \cdot 10^{-1}$		$9 \cdot 10^{-1}$	
	$4 \cdot 10^{-4} 2)$		$3,33 5)$				
Cd	$> 10^{-5} 2)$		$2,6 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$			
Pb			1		$< 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$\sim 0,5$
Sn	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$				
Mn	$10^{-6} 2)$						
					$< 10^{-2}$	1	
Fe		10^{-5}	$4 \cdot 10^{-2}$		$10^{-2}-$		
					10^{-1}		
Ni	$3 \cdot 10^{-6} 2)$		$6 \cdot 10^{-5}$		$< 10^{-2}$		
Co	10^{-6}						
B	20	0,68; 0,9		$7 \cdot 10^{-2}$	$(1-2) \times$		
					$\times 10^{-2}$		
Al	10^{-1}	$(1,6-4) \cdot 10^{-3}$					
Ga	10^{-1}	$(4-10) \cdot 10^{-3}$	2,4				
In	10^{-3}	$(3-5) \cdot 10^{-4}$					
Tl	$4 \cdot 10^{-5}$		$5,2 \cdot 10^{-4}$			$9 \cdot 10^{-1}$	$\sim 0,5$
Bi	$4 \cdot 10^{-5}$						
Si				$4 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	$5,8 \cdot 10^{-1}$	
Ti					$< 10^{-2}$		
P	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$(3,5-5) \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$				
As	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	5,4				
Sb	$3 \cdot 10^{-3}$	$(1,8-4) \cdot 10^{-2}$					
S			$10^{-1} 6)$				
Se			0,35;				
			0,17 6)	$9,3 \cdot 10^{-1}$			
			0,5 6)				
Te	$10^{-6} 2)$		1;				
			$0,54 5)$				
			0,8 6)	$4,4 \cdot 10^{-1}$			

1) Dunlap W. C., Jr., Progress in Semiconductors, Ed. A.F. Gibson, Vol. I, Heywood and Co., London, John Wiley and Sons, New York, 1957, p. 174.

2) Tyler W. W., J. Phys. Chem. Solids, 8, 59 (1959).

3) Burton J. A., Physica, 20, 845 (1954);

Hall R. N., J. Phys. Chem., 57, 836 (1953).

4) Mullin J. B., J. Electronics and Control, 4, 358 (1958);

Hulme K. F., Mullin J. B., J. Electrochem. Soc., 3, 160 (1957).

5) Strauss A. J., J. Appl. Phys., 30, 559 (1959).

6) Harman T. C., J. Electrochem. Soc., 103, 128 (1956).

7) Schillmann E., Z. Naturf., 11a, 463 (1956).

8) de Nobel D., Philips Res. Rep., 14, 361 (1959).

9) Allred W. P., Paris B., Genser M., J. Electrochem. Soc., 105, 93 (1958).

10) Medcalf W. E., Fahrig R. M., J. Electrochem. Soc., 105, 719 (1958).

что постоянным является соотношение между активностями, а не между концентрациями и при этом коэффициенты активности, как правило, изменяются с концентрацией. Во-вторых, значение k зависит от температуры, $k = f(T)$. Но, поскольку примесь влияет на температуру затвердевания (рис. 1.1), численное значение k зависит также и от концентрации примеси [2]. Правда, при низких концентрациях примеси указанные эффекты малы и их можно не учитывать.

Более серьезное осложнение связано с тем, что в реальных условиях роста кристаллов система не находится в равновесии. Для учета эффектов, связанных с отклонением системы от равновесного состояния, предложены различные теории. Бартон, Прим и Сликтер [3] показали, что основное различие между истинным равновесием и состоянием, реализуемым в условиях роста кристаллов, связано с процессами, происходящими в расплаве. Содержание примесей в кристалле и расплаве неодинаково, поэтому концентрация примеси в направлении от растущего кристалла изменяется. Концентрация примеси F в расплаве непосредственно перед фронтом кристаллизации больше, чем в остальной части расплава, если $k < 1$, и меньше, если $k > 1$. В перемешиваемом расплаве устанавливается градиент концентраций, который вызывает диффузию примеси F . Это уменьшает, но никогда не уничтожает полностью разности концентраций. В результате устанавливается стационарное состояние, при котором коэффициент распределения k изменяется — он принимает некоторое эффективное значение k_{eff} , причем концентрация примеси в расплаве вблизи растущего кристалла может значительно отличаться от концентрации в объеме расплава. Если расплав перемешивается механически или в результате тепловой конвекции, а на практике так всегда и происходит, то концентрационные различия в объеме жидкости устраняются. Однако в жидком слое вблизи поверхности раздела жидкой и твердой фаз поток оказывается ламинарным и перемешивание затруднено. Поэтому диффузия в этом слое всегда остается определяющим фактором и приводит к концентрационному распределению, соответствующему значениям k_{eff} , лежащим в пределах $k \leq k_{\text{eff}} \leq 1$ (рис. 1.4). В общем случае толщина слоя δ , в котором диффузия играет решающую роль, зависит от скорости перемешивания. Если D — коэффициент диффузии примеси F в расплаве и v — скорость роста кристалла, то эффективный коэффициент распределения описывается выражением

$$k_{\text{eff}} = \frac{k}{k + (1-k) \exp(-v\delta/D)}. \quad (1.5a)$$

Эта формула показывает, что k изменяется непрерывно от $k_{\text{eff}} = k$ при малых скоростях роста кристаллов до $k_{\text{eff}} = 1$ при больших скоростях роста. Например, для $D = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $\delta = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}$ можно ожидать $k_{\text{eff}} \approx 1$

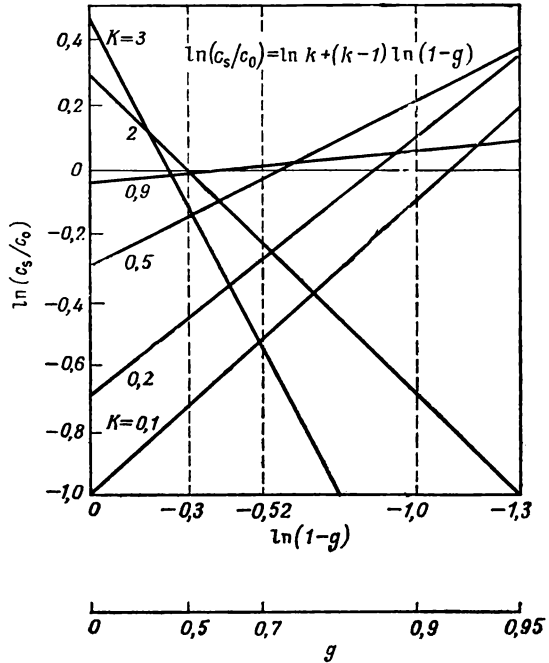
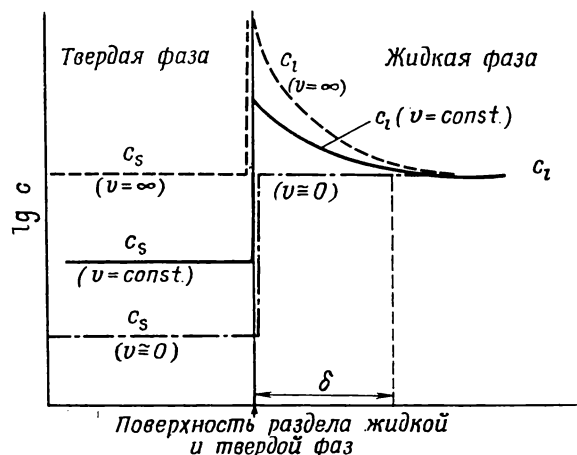


Рис. 1.3. Зависимость c_s/c_0 от доли закристаллизовавшегося расплава при направленной кристаллизации (Пфани [1]).

при $v \gg 10^{-2}$ см/сек. Однако в тех случаях, когда расплав не перемешивается и, следовательно, δ увеличивается, такое же значение k будет наблюдаться при меньших скоростях роста.

Другая теория предложена Термондом [4]. В ней детально рассматриваются процессы переноса атомов между растущим кристаллом и расплавом. Если c_s и c_l — концентрации примесных атомов в кристалле и расплаве, v_{sl} и v_{ls} — скорости их переноса из твердой фазы в жидкую и наоборот, то при равновесии $v_{sl}c_s = v_{ls}c_l$ или $k = c_s/c_l = v_{ls}/v_{sl}$. Скорость переноса v_{sl} можно записать в виде $v_{sl} = a/\tau$, где a — глубина, с которой достаточно большое число



Р и с. 1.4. Стационарная концентрация примеси вблизи растущего кристалла для $k < 1$ при различных скоростях роста v (Бартон, Прим, Сликтер [3]).

атомов в единицу времени могут достигнуть поверхности, а τ — время релаксации. Аналогичным образом можно истолковать и величину v_{ls} . Предполагается, что в стационарном состоянии при скорости роста кристалла v в кристалл входит $c_s v$ примесных атомов

$$c_s v = c_l v_{ls} - c_s v_{sl},$$

где $c_l v_{ls}$ — количество атомов, перешедших из расплава в кристалл и $c_s v_{sl}$ — количество атомов, перешедших из кристалла в расплав. Используя это выражение, получаем следующее уравнение:

$$k_{\text{eff}} = \frac{c_s}{c_l} = \frac{v_{ls}}{v + v_{sl}}.$$

Однако оно не учитывает того, что при кристаллизации концентрация примесных атомов, захваченных кристаллом, совпадает с концентрацией их в расплаве лишь в том случае, когда перенос атомов между фазами отсутствует. А разница между $c_s v_l$ и $c_l v$ как раз и равна числу атомов, перешедших из одной фазы в другую

$$(c_s - c_l) v = c_l v_{ls} - c_s v_{sl}.$$

Отсюда можно получить искомое выражение для эффективного коэффициента распределения [5]

$$k_{\text{eff}} = \frac{v + v_{ls}}{v + v_{sl}}, \quad (1.56)$$

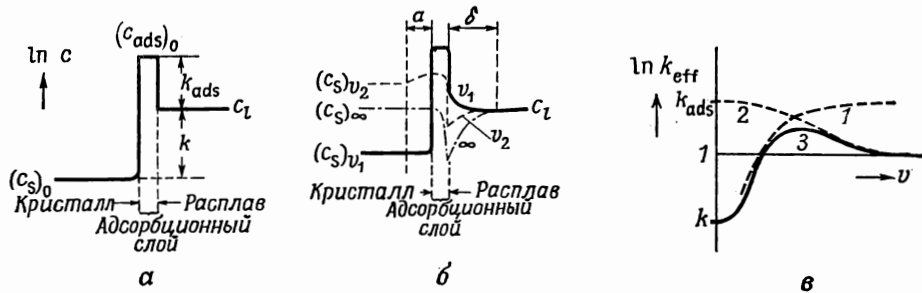
Согласно этому уравнению, $k_{\text{eff}} = v_{ls}/v_{sl} = k$ при $v = 0$ и $k_{\text{eff}} = 1$ при $v = \infty$.

В теории, предложенной Холлом [6], зависимость k_{eff} от скорости роста объясняется образованием адсорбционного слоя на границе раздела фаз.

Согласно теории Холла, атомы примеси сначала адсорбируются на поверхности раздела и лишь затем входят в решетку кристалла. Таким образом, при больших скоростях роста распределение примеси между фазами соответствует адсорбционному равновесию, а не равновесию между объемом кристалла и расплавом. Если $k_{\text{ads}} > k$, то содержание примеси в кристалле окажется более высоким, чем это соответствовало бы равновесию между объемом кристалла и расплавом. Для k_{eff} Холл получил выражение

$$k_{\text{eff}} = k + (k_{\text{ads}} - k) \exp(-v_{\text{sl}}/v), \quad (\text{I.5в})$$

где v — скорость роста, v_{sl} — скорость переноса примесных атомов между кристаллом и прилегающим к нему расплавом. В соответствии с выражением (I.5в) $k_{\text{eff}} = k$, когда $v_{\text{sl}} \gg v$, и $k_{\text{eff}} = k_{\text{ads}}$, когда $v \gg v_{\text{sl}}$. Зависимость k_{eff} от v схематически показана на рис. I.5, в (кривая 1). Теория Холла была



Р и с. I.5. а — концентрационная диаграмма в кристалле с адсорбционным слоем атомов для равновесия кристалл — легированный расплав при $v = 0$, $k_{\text{ads}} > 1$, $k < 1$; б — распределение примесей в растущем кристалле и расплаве при различных скоростях роста $v_1 < v_2 < \infty$; в — схематические кривые зависимости эффективного коэффициента распределения от скорости роста: 1 — по теории Р. Холла; 2 — по теории Бартон — Прима — Сlichtера для k_{ads} ; 3 — согласно комбинированной теории.

подтверждена последующими исследованиями зависимости коэффициента распределения от типа граней кристалла, причем различия между коэффициентами распределения для разных граней оказались большими, чем было установлено в опытах Холла (см. разд. I.4.2.5). Более того, было обнаружено, что в зависимости от скорости роста k_{eff} может изменяться от $k_{\text{eff}} < 1$ до $k_{\text{eff}} > 1$. Так, Беннетт и Лонжини [7] показали, что в условиях очень быстрого роста (рост дендритных лент) для индия и алюминия в германии величина k_{eff} составляет соответственно 5 и 2, в то время как квазиравновесная величина при низких скоростях роста составляет только 10^{-3} и 10^{-1} . Такое изменение нельзя объяснить с точки зрения представлений Бартон — Прима — Сlichtера или Термонда. В общем случае необходимо учитывать и диффузионные процессы в жидкости, т. е. расширить теорию Холла, объединив ее с теорией Бартон и др.

На рис. I.5, а для статических условий ($v = 0$) изображено распределение примеси между кристаллом с адсорбционным слоем и расплавом. При низких скоростях роста ($v_{\text{sl}} \gg v$) адсорбционный слой движется перед поверхностью раздела и поддерживается за счет быстрого выхода на поверхность твердой фазы тех атомов, которые первоначально были адсорбированы и захвачены растущим кристаллом. Если в расплаве примесь распределена неравномерно, что лежит в основе теории Бартон — Прима — Сlichtера, то распределение примеси должно соответствовать значениям $k < 1$ (рис. I.5, б; $v = v_1$). При более высоких скоростях роста, когда, согласно теории Холла, величина v становится равной v_{sl} или превышает это значение, адсорбционный слой все в большей степени захватывается кристаллом. Следовательно, для поддержания состава адсорбционного слоя атомы примеси должны диффундировать

от расплава к кристаллу тем быстрее, чем больше скорость роста v . Поэтому в расплаве возникает градиент концентрации примеси в направлении, противоположном тому, которое было раньше, и, таким образом, перед кристаллом образуется обедненная область (рис. 1.5, б; $v = v_0$). При дальнейшем увеличении скорости роста обеднение возрастает и, в конце концов, концентрация в жидкой и твердой фазах выравнивается: $c_s = c_l$, или $k_{\text{eff}} = 1$ (рис. 1.5, б; $v \rightarrow \infty$). Выражение для k_{eff} можно получить, если вместо k в уравнение (1.5а) подставить k_{eff} из уравнения (1.5в)

$$k_{\text{eff}} = \frac{k + (k_{\text{ads}} - k) \exp(-v_{sl}/v)}{1 - \{1 - \exp(-v\delta/D)\} \{1 - k - (k_{\text{ads}} - k) \exp(-v_{sl}/v)\}}. \quad (1.5г)$$

Это выражение совпадает с тем, которое выведено в чисто адсорбционной теории, если $D \gg v\delta$. Оно дает обычное уравнение Бартона — Прима — Сликтера (1.5а) при $k_{\text{ads}} = k$ и соответствующее уравнение, в котором k заменено на k_{ads} , если $v_{sl} \gg v$.

В соответствии с выражением (1.5г) величина k_{eff} изменяется от $k_{\text{eff}} = k$ при низких скоростях роста до $k_{\text{eff}} = 1$ при больших скоростях роста. При условии что $k_{\text{ads}} > 1 > k$, величина k_{eff} проходит через максимум, а при $k_{\text{ads}} < k$ может проходить через минимум. Однако при $k < k_{\text{ads}} < 1$ величина k_{eff} изменяется монотонно. При $k > 1$ условием максимума является неравенство $k_{\text{ads}} > k$, а условием минимума — $k_{\text{ads}} < 1$. Экстремум отсутствует при $k > k_{\text{ads}} > 1$. На рис. 1.5, в кривая 3 схематически показывает зависимость величины k_{eff} от скорости роста v , кривая 2 — те изменения, величины k_{ads} которых следует ожидать на основе теории Холла, а кривая 1 соответствует теории Бартона — Прима — Сликтера. Каждой кристаллографической грани соответствует определенная величина k_{ads} , поэтому теорию можно проверить, изучая зависимость k_{eff} от скорости роста v для граней различного типа. В достаточно широкой области значений v такие измерения пока не проведены.

Рассмотренные выражения получены при допущении, что кристалл растет непрерывно. Вполне возможен (по крайней мере для некоторых граней) и ступенчатый рост, осуществляемый последовательным добавлением слоев определенной толщины. Исходя из этого, А. А. Чернов [8] провел теоретический анализ модели Холла, предполагая, что кристалл растет путем присоединения с постоянной частотой слоев определенной толщины. Общий результат очень сходен с выводами Холла, причем значения k_{eff} изменяются монотонно от $k_{\text{eff}} = k$ при низких скоростях роста до величины, по-видимому, совпадающей с k_{ads} при больших скоростях роста. Поэтому представляется вероятным, что при таком подходе существенно не изменятся также и результаты, к которым приведет использование и других рассмотренных выше моделей.

Еще одна теория коэффициента распределения, основанная на представлении о слоевом росте, предложена Трейнором с сотрудниками [9]. Предполагается, что каждый новый слой, раз возникнув, далее растет очень быстро (со скоростью v_s). В этих условиях скорость образования зародышей определяет скорость возникновения новых слоев, а следовательно, и фактическую скорость роста (v) кристалла. А. А. Чернов, так же как Холл и Термонд, принимает во внимание скорость процессов переноса между кристаллом и расплавом в направлении, перпендикулярном поверхности раздела кристалл — расплав. Трейнор и сотрудники рассматривают эффекты Бартона — Прима — Сликтера в жидкости на фронте растущего слоя, т. е. в направлении, параллельном основной поверхности раздела, что приводит к выражению

$$k_{\text{eff}} = \frac{k}{(1 - v_s/\beta D_i)(1 - k\tau_s/\tau_i)}, \quad (1.5д)$$

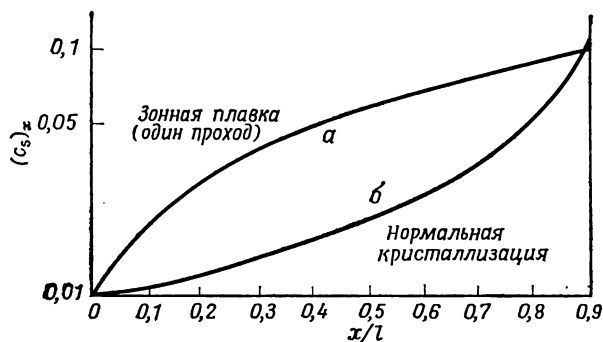
в котором D_i — коэффициент диффузии примесных атомов, а τ_s и τ_i — средние времена жизни атомов растворителя и растворенного вещества в адсорбционном слое; β — коэффициент, зависящий от v_s и параметра, описывающего перенос атомов из адсорбционного слоя в расплав. В соответствии с выраже-

нием (I.5д) k_{eff} изменяется от k при малых величинах v_s до $k_{\text{eff}} = \tau_i/\tau_s = k_{\text{ads}}$ при больших значениях v_s , где $v_s/\beta D = 1$.

Следует отметить, что в этой модели k_{eff} определяется величиной v_s , а не v . Зависимость k_{eff} от v можно получить, если рассмотреть совместно теорию Трейнора и теорию Бартона — Прима — Сликтера. Для этого в выражении (I.5а) вместо k необходимо подставить k_{eff} из уравнения (I.5д).

1.1.2. Зонная плавка

Вместо того чтобы плавить все исследуемое вещество, можно, взяв его в виде стержня, расплавлять с помощью кольцевого нагревателя лишь часть вещества на относительно узком участке стержня. При движении такого стержня относительно нагревателя (или наоборот) расплавленная зона перемещается вдоль всего слитка. В процессе перемещения расплавленной зоны



Р и с. 1.6. Сравнение результатов очистки, достигаемой после одного прохода зоны длиной $l = 1/10L$ (а) и при направленной (нормальной) кристаллизации (б) для $k = 0,01$ (Пфани [1]).

с одной стороны ее будут расти кристаллы, причем концентрация примеси в расплаве изменяется, как и при направленной кристаллизации. С другой стороны зоны расплавится равное количество твердого материала, содержащего все исходное количество примеси F . Процесс продолжается до тех пор, пока зона не достигнет конца слитка. На этой последней стадии вещества, подлежащего плавке, уже не остается и последний расплавленный участок затвердевает по механизму направленной кристаллизации.

При $k > 1$ концентрация примеси в конце слитка значительно увеличивается. Анализ процесса упрощается, если пренебречь концевыми эффектами, т. е. если допустить, что длина слитка бесконечно велика. При полном перемешивании в расплавленной зоне и отсутствии диффузии в твердой фазе, т. е. при сохранении установившихся градиентов концентраций, распределение примеси F в слитке после одного прохода описывается выражением (по Риду [10])

$$\frac{(c_s)_x}{c_0} = 1 - (1 - k) e^{-kx/l}, \quad (I.6)$$

в котором l — ширина расплавленной зоны, а x — расстояние, пройденное зоной от начала слитка.

На рис. 1.6 сравниваются результаты очистки, достигаемой после одного прохода зоны и по механизму направленной кристаллизации. Очевидно, при направленной кристаллизации очистка намного лучше. Однако зонную плавку можно несколько раз повторить с помощью одного и того же нагревателя или же перемещая вдоль слитка одновременно несколько зон (многозонная плавка). И в том и в другом случае зоны перемещаются в одном направлении. В этих условиях очистка, достигаемая в процессе зонной плавки, существенно улучшается.

Процесс описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{l}{k} d(c_s)_{n,x} = [(c_s)_{(n-1), (x+l)} - (c_s)_{n,x}] dx, \quad (I.7)$$

где n — число проходов, x — расстояние зоны от начала слитка. Уравнение (I.7) описывает изменение концентрации в расплавленной зоне (левая часть уравнения) в зависимости от концентраций примеси F , растворенной в твердой фазе (правая часть уравнения). Уравнение (I.7) решено различными авторами [11]. Полученные выражения довольно сложны, и подробное математическое обсуждение решений мы опустим. Баррис, Стокман и Диллон рассчитали концентрационные профили для некоторых значений k [12]. При большом числе проходов зон вдоль слитка достигается стационарное состояние, когда дальнейшей очистки не происходит. Оно соответствует предельной очистке.

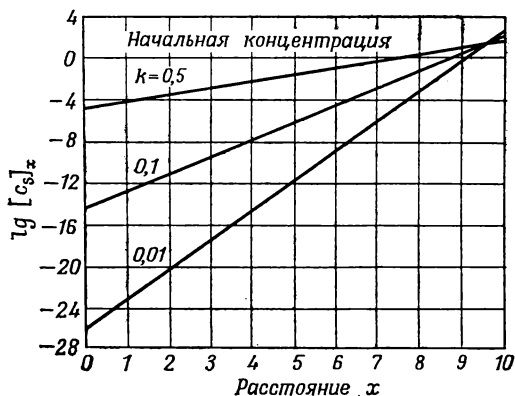
Уравнение кривой предельного распределения получено Пфанном [1] и имеет простой вид

$$(c_s)_x = Ae^{Bx}, \quad (I.8a)$$

где

$$A = \frac{c_0 BL}{e^{BL} - 1}, \quad k = \frac{Bl}{e^{Bl} - 1}, \quad (I.8b)$$

а L — общая длина стержня. Решение для нескольких значений $k > 1$ и $l = L/10$ показано на рис. I.7. Очевидно, что таким путем можно достичь значительной очистки, причем примеси оттесняются от начала стержня к его концу.



Р и с. I.7. Предельная очистка, достигаемая с помощью зонной плавки для $l = 1/10 L$ и различных величин $k < 1$ (Пфанн [1]).

Зонную плавку используют для удаления атомов примесей из кристаллов простых веществ (германий, кремний, теллур, металлы), а также соединений при условии, что они плавятся без разложения (например, антимонид сурьмы, хлористый натрий [13], тройные соединения [14]). Если соединения разлагаются с выделением летучего компонента, то их все же можно подвергать зонной плавке, если предотвратить разложение, поддерживая во всей системе соответствующее давление пара данного компонента. Для этого слиток помещают в запаянную

кварцевую трубку [15]. Соединение начинает диссоциировать, но образующийся при этом пар препятствует дальнейшему течению процесса. Совершенно очевидно, что температура всей трубки должна быть достаточно высокой, чтобы не происходило конденсации летучего компонента, т. е. выше температуры, при которой чистый компонент имеет давление пара, равное тому, которое поддерживается в системе. Указанный метод используется для проведения кристаллизации арсенида галлия, фосфида индия [15], хлористого и бромистого серебра [16]. В более сложной установке используется двухтемпературная печь; при этом давление пара летучего компонента регулируется путем нагревания в одном из концов трубки некоторого количества этого компонента до температуры, соответствующей заданному давлению пара (рис. I.8) [17]. Необходимо принять специальные меры, чтобы поддерживаемая температура чистого компонента была самой низкой температурой системы. Такую методику применяли, например, при кристаллизации сульфида свинца, теллурида кадмия, арсенида галлия [17]. Наконец, для поддер-

жания необходимого давления пара летучего компонента можно использовать и проточную систему, если пропускать через нее ток нейтрального газа, смешанного с необходимым количеством пара этого компонента. Данный способ лучше всего подходит в тех случаях, когда необходимое давление пара

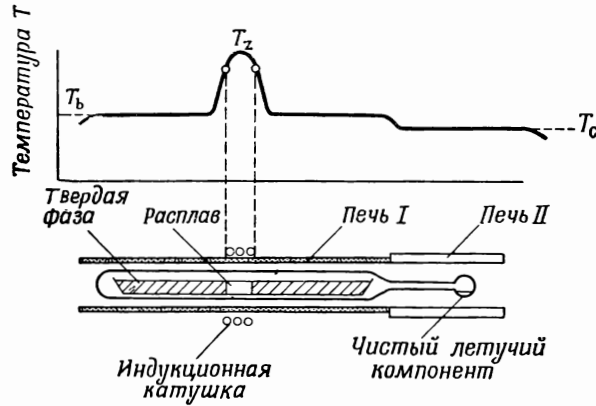


Рис. 1.8. Аппаратура для зонной плавки при контролируемом давлении пара летучего компонента [17].

значительно ниже одной атмосферы. Иногда к газу-носителю примешивают не чистый компонент, а одно из его соединений в парообразном состоянии; при более высокой температуре оно диссоциирует, создавая в системе нужное парциальное давление. Такой прием успешно применяли при кристаллизации сульфида свинца [18].

Летучесть основного вещества осложняет процесс очистки, если обуславливает разложение, которое в таких случаях необходимо предотвращать. Когда же речь идет о примесях, в особенности с коэффициентом распределения, близким к единице ($k \approx 1$), то их летучестью можно воспользоваться и достичь заметного увеличения степени очистки при проведении зонной плавки в вакууме или в потоке инертного газа. Примеси с высоким давлением пара переходят из расплавленной зоны в паровую фазу, благодаря чему образующиеся кристаллы очищаются. Это с успехом использовалось при очистке антимонида индия от цинка и кадмия — примесей, коэффициенты распределения которых близки к единице [19]. Данные о степени чистоты, достигнутой для различных полупроводниковых материалов, приведены в работе [20].

В сложных соединениях роль примеси могут играть отдельные компоненты самого кристалла. Это справедливо для нестехиометрических соединений. На рис. 1.9 схематически изображена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы (A — B) с соединением AB, обнаруживающим отклонение от стехиометрии. При максимальной температуре плавления соединения (m) составы

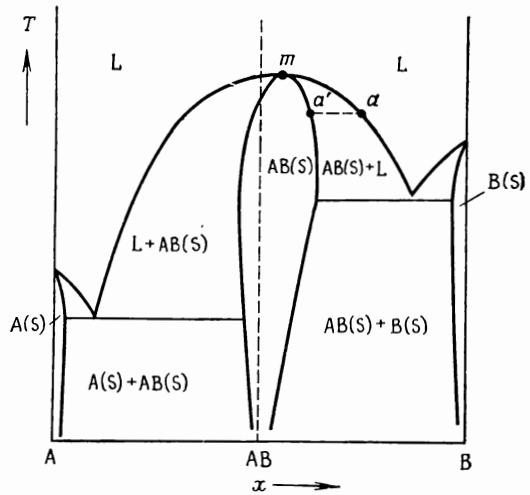


Рис. 1.9. Схематическая диаграмма плавкости бинарной системы A — B, образующей соединение AB.

жидкой и твердой фаз практически совпадают. Из диаграммы (рис. I.9) следует, что соединение АВ можно очистить зонной плавкой. Кристаллы, плавящиеся с образованием жидкости, в которой содержание компонента В больше, чем при максимальной температуре плавления, очищают зонной плавкой с выделением компонента В ($k_B < 1$). Кристаллы, при плавлении которых образуется жидкость, обедненная компонентом В по сравнению с составом при максимальной температуре плавления, очищают зонной плавкой с выделением компонента А ($k_A < 1$). В обоих случаях твердая фаза стремится достичь состава, отвечающего максимуму температуры плавления, т. е. точке m на рис. I.9. Однако в общем случае точка m необязательно соответствует стехиометрическому составу. Все сказанное справедливо, если давление пара любого из компонентов соединения не играет никакой роли. В противном случае (как это наблюдается для разлагающихся соединений, обсуждавшихся выше) положение осложняется: теперь каждой точке ликвидуса отвечает определенное давление пара летучего компонента. Если, поддерживая в системе определенное давление пара летучего компонента, удастся предотвратить разложение, то система стремится сохранить состав, соответствующий этому давлению, например точке a на рис. I.9. При зонной очистке таких соединений состав твердой фазы имеет тенденцию к сдвигу от a' к x_m , причем расплав обогащается компонентом В. Однако теперь расплав больше не находится в равновесии с паром, поэтому реакция между указанными фазами (т. е. переход атомов В из расплава в пар) будет протекать до тех пор, пока снова не установится равновесие. Будет достигнуто стационарное состояние, для которого состав кристаллов оказывается промежуточным между a и m . Математический анализ зонной очистки соединений, содержащих и не содержащих летучие компоненты, проведен Ван-дер-Боомгаардом [21], а позднее Маделунгом [22]. Зонная очистка соединений без летучих компонентов не отличается от обычной очистки. Зонная плавка соединений с летучими компонентами сопровождается образованием несовершенств в кристаллах и дает возможность управлять их концентрацией, о чем подробно говорится ниже.

Зонную плавку можно использовать и для очистки обычных жидкостей. После затвердевания таких жидкостей через твердую фазу прогоняют с помощью локального нагревателя расплавленную зону, как описано выше. Таким способом очищали воду и органические жидкости [23]. Был предложен метод очистки жидкостей путем образования в ней твердой зоны. Однако это вряд ли целесообразно. Для зонной очистки необходимо, чтобы перемешивание в движущейся зоне происходило значительно (на порядки) быстрее, чем в объеме кристалла (Пфанн [1]). Очевидно, это требование не выполняется в условиях только что описанного эксперимента.

1.1.3. Зонная очистка через паровую фазу

Зонная очистка вещества с высоким давлением пара от менее летучих примесей, как правило, затруднена. Вейсберг и Роси [24] предложили проводить процесс очистки в таком случае следующим образом: вещество помещать в замкнутый контейнер (например, графитовую трубку) и вдоль него продвигать паровую зону так же, как обычно перемещают расплавленную зону. Описанным способом авторы очистили мышьяк.

1.1.4. Способы предотвращения загрязнения вещества стенками контейнера; метод плавающей зоны

До сих пор речь шла о твердой и жидкой частях слитка, а такие кажущиеся тривиальными факторы, как способ поддержания зоны, не рассматривались.

Зонная плавка в горизонтальном положении обычно проводится в лодочке из подходящего материала, который выдерживает высокую температуру и не взаимодействует с очищаемым веществом.

Контакт слитка с лодочкой может быть причиной загрязнения кристалла компонентами или примесями из тигельных материалов. Фактически приходится учитывать еще одну систему по распределению примесей «расплав \rightleftharpoons лодочка». Хотя степень чистоты материалов, обычно используемых для изготовления лодочек (графит, окись алюминия, кварц), очень высока, чистота, принципиально достигаемая с помощью зонной плавки, оказывается настолько высокой, что вредными будут даже самые незначительные количества примесей. Один из способов устранения неблагоприятного влияния лодочки состоит в том, что ее изготавливают из материала, подвергаемого очистке. В этом случае необходимо тщательно регулировать температуру, чтобы предотвратить расплавление слитка по всему поперечному сечению. Проще всего использовать внешний тигель с водяным охлаждением. Именно так были выращены монокристаллы кремния — в серебряном тигле, охлажденном водой [25].

Довольно изящный способ состоит в том, что слиток укрепляют вертикально, а узкая расплавленная зона удерживается силами поверхностного натяжения. Таким образом можно обойтись вообще без контейнера. Этот метод плавающей зоны впервые использовался при очистке кремния [26], а затем и таких соединений, как арсенид галлия [27].

Благодаря тому что в данном случае удается обойтись без контейнера, этот метод удобен при очистке тугоплавких веществ, для которых не найдены подходящие тигельные материалы (например, никель, вольфрам, рений) [28]. При соответствующей форме поперечного сечения стержней удается расплавить широкие зоны [29]. Применяется также и специальная конструкция нагревательного элемента [30].

Известен еще один метод, в котором также отсутствует контакт между материалом и тиглем, а поддержание расплавленной зоны осуществляется с помощью магнитного поля [31]. Степень очистки, достигаемой с помощью зонной плавки, в ряде случаев исключительно высока. Например, в германии концентрацию бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, меди, никеля, железа, золота удалось уменьшить до уровня 10^{-10} , а в последнее время — даже до 10^{-12} атомов примеси на атом германия [32, 33].

Хорошие результаты получены и для соединений, например антимонида индия, в котором содержание некоторых примесей доведено до уровня $10^{13} \text{ см}^{-3} \approx 10^{-9}$ атомов на 1 моль [34].

1.1.5. Комбинированные методы очистки

Каждая операция с очищенными веществами создает опасность их загрязнения. Следовательно, при получении веществ максимально высокой степени чистоты (например, полупроводников) очистку конечного продукта следует проводить на каждой стадии, когда это возможно. Достаточно хорошо разработана очистка германия, из которого многие примеси удаляют зонной плавкой. Однако обычной зонной плавкой кремний нельзя очистить от бора, поскольку коэффициент распределения бора в кремнии равен 0,8.

Для удаления бора из кремния Тойерер [35] предложил использовать взаимодействие между парами воды и расплавом: при взаимодействии с водой бор образует летучие соединения и уносится газом-носителем, в то время как другие нелетучие примеси удаляются движущейся зоной.

Некоторые операции отделения примесей выполняются на ранних стадиях очистки. Так, например, кремний, не содержащий бора, готовят перегонной или зонной очисткой тетраиодида кремния, который затем восстанавливают до элементарного кремния водородом [36]. Если восстановление осуществляется путем термического разложения SiI_4 на нагретой проволоке из тантала, вольфрама или молибдена или в подогреваемой кварцевой трубке, то из образовавшегося кремниевое стержня оставшиеся примеси можно непосредственно удалить методом плавающей зоны.

Аналогичное положение наблюдается при очистке арсенида индия. С помощью зонной плавки из конечного продукта можно удалить большинство примесей, за исключением цинка и серы, коэффициент распределения которых (k) близок к единице. Цинк содержится в исходном металлическом индии, а сера — в мышьяке, поскольку все соли мышьяка содержат серу в заметных количествах. В этом случае металлический индий очищают от цинка нагреванием, а мышьяк перегонкой AsCl_3 . Треххлористый мышьяк восстанавливают до мышьяка, который очищают возгонкой в потоке гелия или аргона для удаления соляной кислоты. Арсенид индия, синтезированный сплавлением элементов в вакууме, окончательно очищают от остаточных примесей зонной плавкой. В результате получается материал с содержанием серы всего лишь $10^{-6}\%$. В общем случае нельзя предложить какой-либо один метод очистки, которого всякий раз следует придерживаться. В каждом конкретном случае для достижения максимальной чистоты применяют различные методы или их комбинации.

1.1.6. Дополнительные методы очистки

Если очищенные вещества находятся в твердом состоянии, а удельная поверхность кристаллов мала (как в случае монокристаллов), то при обычных температурах большинство примесных атомов не проникает глубоко в кристалл, и загрязнение ограничивается поверхностью. Однако при нагреве адсорбированные на поверхности примеси могут проникнуть в объем кристалла. В принципе это можно устранить, если до нагрева подвергнуть кристалл травлению. Однако при травлении следует соблюдать максимальную осторожность. Во-первых, химические реактивы, которые в соответствии с обычными стандартами считаются «чистыми», значительно уступают сверхчистым кристаллическим веществам, полученным с помощью зонной плавки. Во-вторых, примеси из травителя выделяются на чистом материале по электрохимическому механизму. Так, например, ведут себя медь на германии, золото на кремнии. Следовательно, травление, вместо того чтобы очищать поверхность, загрязняет ее. Чтобы этого не происходило, поверхность промывают раствором, который образует растворимое комплексное соединение с рассматриваемой примесью. В частности, для удаления меди используют раствор или расплав цианида калия [37—39]. В то же время примесные атомы, даже когда их на поверхности твердой фазы и нет, могут попасть туда при нагревании либо из газа, либо со стенок сосуда. Например, медь присутствует почти везде и избежать ее почти не удастся. Это особенно неприятно, поскольку медь проникает со сравнительно высокой скоростью в большинство кристаллических тел при удивительно низких температурах — в германий при 700° [39], в сульфид свинца при 300° [40] и в теллурид висмута при 100° [40a]. В подобных случаях проникновение меди в кристалл предупреждают, приводя образец в контакт с такими веществами, которые не проникают в кристалл или по крайней мере проникают в него значительно медленнее, чем медь; такие вещества образуют жидкую или твердую фазу и взаимодействуют с медью гораздо энергичнее, чем с рассматриваемым чистым веществом. Такие вспомогательные вещества служат как бы «стоком» для примеси. Иначе говоря, равновесие «чистая твердая фаза /кристалл/ \rightleftharpoons сток» характеризуется коэффициентом распределения

$$k = \frac{c_{\text{кристалл}}}{c_{\text{сток}}} \ll 1.$$

Жидкие сплавы свинца, олова, индия, золота, серебра, сурьмы, цинка можно использовать для очистки германия от меди и предотвращения загрязнения его медью [41]. Благодаря тому что величины k малы, экстракция очень эффективна; например, при 700° для сплава германий — свинец $k = 6,3 \cdot 10^{-6}$, для сплава германий — олово $k = 4 \cdot 10^{-7}$, для сплава германий — золото

$k = 2 \cdot 10^{-7}$. Никель хорошо экстрагируется из германия расплавленным свинцом [42], а медь, железо, алюминий — окисными стеклами (фосфорный ангидрид, окись бора) [43]. Обнаружено, что жидкие сплавы золото — кремний, олово — кремний являются «стоками» для меди [44], а соответствующие сплавы меди, никеля, серебра, висмута — для золота [45] из кремния. Расплавленные цинк и кадмий действуют как «сток» для меди в сульфидах цинка и кадмия [45a], а сера или сероводород — для меди и никеля в сульфиде свинца [40, 46]. Аналогичным образом кислород действует в отношении лития в германии и кремнии [47]. В этих последних случаях механизм действия несколько отличается от случая со сплавами, хотя принцип один и тот же: газы, реагируя с примесями, образуют на поверхности соединения Cu_2S , NiS , Li_2O и таким образом извлекают из кристалла и препятствуют вхождению в него из окружающей среды меди, никеля, лития. Поскольку примесные атомы выводятся из кристалла, то указанные приемы можно, очевидно, использовать как методы очистки. Это и было сделано для кремния [48], сульфидов цинка и кадмия [45a].

1.2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методы очистки можно разработать только тогда, когда их эффективность надежно контролируется аналитическими методами. Остановимся на некоторых из применяемых для этой цели методах анализа.

Определение значительных количеств примесей не представляет особых трудностей. Для этого используют обычные методы анализа, причем выбор метода связан скорее с вопросом о его эффективности, а не с необходимостью преодоления каких-либо принципиальных трудностей.

Однако определение примесей при концентрациях порядка 10^{-10} атомных долей требует специальных методов. Такая высокая степень очистки достижима, например, в полупроводниках (в таких материалах концентрация примеси 10^{-7} уже считается высокой). Для этой цели улучшены существующие и разработаны новые методы анализа. Кратко они рассматриваются ниже. Особые проблемы возникают при определении отклонения от стехиометрии. Они обсуждаются в разделе 1.2.2.

1.2.1. Определение концентрации примесных атомов

1. *Спектральный анализ.* Из современных методов определения следов примесей наиболее широко используется спектральный анализ. Его предельная чувствительность 10^{-4} — $10^{-5}\%$. Однако эту чувствительность можно значительно повысить, если провести экстракцию и концентрирование определяемых элементов. Однако при проведении контрольного опыта возникает опасность загрязнения, которая в рассматриваемой области концентраций может оказаться заметной.

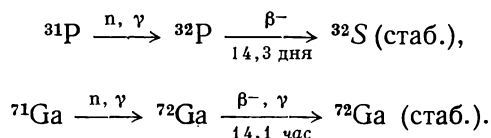
2. *Колориметрия и флуориметрия.* Из классических методов анализа используют также колориметрию и флуориметрию. Чувствительность этих методов значительно повышается при замене визуального наблюдения количественными измерениями в подходящей спектральной области и составляет обычно 10^{-3} — $10^{-5}\%$. Такая методика применялась при определении следов примесей в германии и кремнии [50].

3. *Полярография* [51]. Современное развитие полярографии переменного тока и импульсной полярографии в значительной степени повысило ценность данного метода. Определение некоторых элементов можно производить одновременно при условии, что их потенциалы выделения не слишком близки. Достигнута чувствительность 10^{-4} — $10^{-5}\%$ [52].

4. *Метод меченых атомов.* Концентрацию примесей, имеющих радиоактивные долгоживущие изотопы, определяют, приводя исследуемую твердую фазу в равновесие с фазой, содержащей известные концентрации радиоактивного

и соответствующего нерадиоактивного элемента. Поэтому метод пригоден для контроля эффективности очистки. С его помощью определялись коэффициенты распределения примесей в кристаллах германия [53], кремния [54], антимонида индия [55], выращенных из расплава. Метод дает возможность определять концентрации примесей порядка 10^{-6} — $10^{-11}\%$.

5. *Нейтронно-активационный анализ.* В одном из вариантов метода меченых атомов, развитых в последнее время, радиоактивные изотопы исследуемого элемента образуются в самом кристалле в результате облучения его нейтронами. В этом методе кристаллы облучаются нейтронами в ядерном реакторе, причем многие примеси превращаются в радиоактивные изотопы, например:



В случае γ -излучателей измерения проводят на самом образце, изучая спектр γ -излучения с помощью сцинтилляционного счетчика. По энергии импульсов определяют вид примеси, по интенсивности — ее концентрацию. Чувствительность метода 10^{-6} — $10^{-4}\%$ [56].

Для анализа примесей, характеризующихся β -излучением, обладающим, как известно, малой проникающей способностью, предварительно проводят экстракцию и концентрирование, чтобы повысить чувствительность метода. Примеси, содержащиеся в реактивах, не радиоактивны, и поэтому они не искажают результаты анализа.

Такой же метод можно применить и для определения примесей, являющихся γ -излучателями. При этом чувствительность повышается до 10^{-9} — $10^{-6}\%$ [57]. Примеры определения следов примесей в кристаллах галогенидов щелочных металлов рассмотрены в работе [58], а селена — в работе [59].

6. *Масс-спектрометрия* [60]. Использовать масс-спектрометрию как метод анализа предложил Демпстер [61]. Образец переводят в газообразное состояние с помощью вакуумной искры [61] или посредством ионной бомбардировки. Достигнута чувствительность 10^{-6} — $10^{-4}\%$. Метод применялся для определения мышьяка в германии [62]. Если имеются стабильные изотопы, то чувствительность может быть повышена до $10^{-8}\%$ с помощью изотопного разбавления по методике, принятой для меченых атомов [60].

7. *Расплавление в вакууме.* Примеси газообразных элементов, например H_2 , O_2 и N_2 , можно анализировать [63], расплавляя образец в вакууме. Выделяющийся газ собирают, сжимают, измеряют его объем и давление. Качество анализа зависит от степени обезгаживания системы. Достигнута чувствительность около $10^{-4}\%$. Метод успешно применялся для определения кислорода и водорода в германии. Если вещество расплавить трудно, то его растворяют в подходящей среде, например в расплавленной соли. Таким способом определяли содержание азота в карбиде кремния [65].

8. *Рентгеновский флуоресцентный анализ.* Метод рентгеновской флуоресценции в принципе похож на спектральный анализ, однако он обладает тем преимуществом, что образец в процессе анализа не разрушается. Это чрезвычайно ценно при массовых анализах, поэтому он с успехом используется в производственном контроле. Чувствительность метода невысокая, но, применяя химическую экстракцию и концентрирование, ее можно повысить до 10^{-4} — $10^{-3}\%$ [66].

Метод успешно применялся для определения никеля, железа, ванадия в катализаторах на основе окислов алюминия и кремния [67]. Кроме того, его использовали для определения коэффициентов диффузии примесных атомов в кристаллах [68] методом последовательного снятия слоев.

Новый вариант рентгеновской флуоресценции — метод рентгеновского микроанализа — предложили Кастен и Декам [69]. Анализируя рентгеновское излучение, возбужденное острым (диаметр около одного микрона) электронным пучком, сфокусированным на образец, определяют с высоким разрешением концентрационный профиль. Метод удобен для решения проблем, возникающих в металлургии (осаждение [70], растворимость [71]), а также для изучения диффузии в кристаллах, например цинка в арсениде галлия и мышьяка в германии [72]. Чувствительность 10^{-3} — $10^{-4}\%$ при линейном разрешении 2—3 микрона.

9. *Методы анализа, основанные на определении физических свойств твердого вещества.* Концентрацию примесных элементов в твердом веществе определяют часто по изменениям таких физических свойств, как электропроводность, спектры поглощения, магнитные свойства (парамагнитный и ядерный резонанс). Указанные методы имеют ряд недостатков. Прежде всего они не всегда специфичны. Например, одинаковая по величине и знаку электропроводность может быть обусловлена различными примесями или их комбинациями. Поэтому повышенное сопротивление полупроводников можно объяснить: а) отсутствием определенных донорных или акцепторных примесей; б) равенством их концентраций и компенсацией действия доноров и акцеп-

Таблица 1.3

Методы анализа, их чувствительность, достоинства и недостатки

Метод анализа	Необходимость концентрирования или экстракции	Чувствительность, %	Возможность одновременного определения различных элементов	Определяемые элементы	Возможность загрязнений в контрольном опыте
Спектральный анализ	Нет Да	10^{-4} — $5 \cdot 10^{-5}$ 10^{-6}	Да Да	Все, за исключением летучих элементов с высоким потенциалом ионизации (например, хлор, кислород, сера)	Да Да
Колориметрия и флуориметрия	Да	10^{-5}	Нет	Все	Да
Полярография	Да	10^{-5}	Малая	Многие	Да
Метод меченых атомов	Нет	10^{-11} — 10^{-6}	Нет	Почти все	Нет
Нейтронно-активационный метод	Нет (γ) Да (β , γ)	10^{-6} — 10^{-4} 10^{-9} — 10^{-6}	Да Да	51, см. работу ¹⁾ См. работу ²⁾	Нет
Масс-спектрометрия	Нет (искра, ионная бомбардировка) Да (изотопное разбавление)	10^{-6} — 10^{-4} 10^{-8}	Да Нет	Все 67 элементов, см. работу ³⁾	Да Нет
Расплавление в вакууме	Нет	10^{-4}	Да	Водород, кислород, азот	Да
Рентгеновская флуоресценция	Нет	10^{-2} — 10^{-1} 10^{-4} — 10^{-3}	Да Да	Атомный номер больше 13	Нет Да

¹⁾ Morrison G. H., Cosgrove J. F., Anal. Chem., 27, 810 (1955).

²⁾ Thompson B. A., Straus B. M., Leboeuf M. B., Anal. Chem., 30, 1023 (1958).

³⁾ Ingram M. G., J. Phys. Chem., 57, 809 (1953).

торов; в) присутствием примесей-ловушек, связывающих электроны или дырки (например, золота в германии и кремнии).

Специфические методы, какими до некоторой степени являются методы, основанные на измерении спектра поглощения и парамагнитного резонанса, указывают только на присутствие атомов в некотором определенном состоянии (заданная валентность; место, занимаемое в кристаллической решетке). Хотя эти методы полезны для определения рассматриваемой в дальнейшем «микро-структуры» кристалла, они мало пригодны для оценки суммарной концентрации примесей*. Обзор различных методов анализа приводится в табл. I.3.

1.2.2. Отклонения от стехиометрии

Состав соединений, для которых характерно большое отклонение от стехиометрии, устанавливают путем количественного анализа. Отклонение от стехиометрии определяется сравнением фактически найденного содержания компонентов с тем, которое ожидается на основе простого стехиометрического отношения. Ошибка обычных методов количественного анализа составляет $\pm 10^{-3}$, поэтому отклонения от стехиометрии меньше 10^{-3} таким путем определить не удастся.

Нестехиометрическое соединение можно описать как твердый раствор, компоненты которого имеют различные валентности. Например, окись цинка с избытком цинка рассматривают как смесь окиси цинка, где цинк двухвалентен с цинком (валентность нуль), а закись железа с избытком кислорода — как твердый раствор закиси железа (железо двухвалентное) и окиси железа (железо трехвалентное). В окисных системах такого типа отклонение от стехиометрии определяют по концентрациям ионов аномальной валентности. В этом случае производится растворение твердого вещества в кислоте без доступа воздуха или кислорода. Метод применим в тех случаях, когда основные ионы с нормальной валентностью устойчивы в растворе. Если ионы с аномальной валентностью в растворе также устойчивы, а концентрация их невелика, то ее определяют методами окислительно-восстановительного титрования или колориметрическим путем. Чувствительность колориметрического анализа около $10^{-4}\%$. Например, при растворении окиси железа со сверхстехиометрическим избытком железа образуется раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} . Ионы Fe^{2+} определяют титрованием сульфатом церия.

Если неосновные ионы с аномальной валентностью неустойчивы, то их определяют с помощью растворителей или специально подобранных реактивов. Например, растворение в соляной кислоте окиси цинка со сверхстехиометрическим количеством (δ) цинка или растворение в воде окиси бария со сверхстехиометрическим количеством (δ) бария приводит к выделению водорода, количество которого измеряют [73—74]. Более удобный способ — окисление избыточного металлического компонента добавлением подкисленного раствора окислителя, например сульфата окиси железа. Степень восстановления использованного окислителя устанавливается обратным титрованием с сульфатом церия [75]. Энгел [76] предложил изящный электрохимический метод, в котором твердое вещество используется в качестве одного электрода, помещенного в кислоту, а вторым электродом является платина. Выделение газа предотвращается благодаря подбору подходящего потенциала. Например, при анализе нестехиометрической окиси цинка ($\text{ZnO} + \delta \text{Zn}$ или $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$) выделение водорода предотвращается тем, что положительный электрод готовят из окиси цинка. В этих условиях она растворяется медленно, растворение цинка вызы-

* Строго говоря, и рентгеновский флуоресцентный анализ, не связанный с разрушением образца, относится к этой категории методов. Однако влияние валентного состояния и окружающей среды на рентгеновский спектр очень мало и поэтому спектроскопические данные позволяют судить об общей концентрации элементов.

вает появление в цепи электрического тока, который и измеряют. Количество кулонов, протекающих в цепи, дает число эквивалентов растворенного цинка.

Отклонение от стехиометрии нельзя оценить непосредственно для систем, в которых основные ионы в растворе неустойчивы. Например, это справедливо для частично восстановленной двуокиси марганца. Четырехвалентный марганец энергично взаимодействует с растворителем или какими-либо реактивами и переходит в состояние с более низкой валентностью. В результате раздельное определение в исходном образце количества ионов марганца низших степеней окисления оказывается невозможным. Кроме того, метод не применим, если стехиометрическое вещество содержит атомы в двух валентных состояниях (Fe_3O_4), а также если продукты взаимодействия мешают окислительно-восстановительному равновесию, как, например, сероводород, выделяющийся при анализе сульфидов. В подобных случаях отклонение от стехиометрии часто определяют по таким физическим свойствам твердого вещества, как электропроводность, эффект Холла или по окраске образца. При этом необходимо сделать предположение относительно связи между отклонением от стехиометрии и измеренным свойством, что требует подробных сведений о способе размещения избыточных атомов, а также эффектах, связанных с их введением [77]. Поэтому физические методы можно использовать только в тех случаях, когда имеется в распоряжении соответствующая информация. Однако и тогда прямой химический анализ предпочтителен, поскольку не исключено, что часть избыточных атомов находится в неактивном состоянии и окажется незафиксированной.

Когда абсолютную величину отклонения от стехиометрии установить нельзя, то иногда можно оценить изменение состава по отношению к некоторому исходному состоянию. Для этого определяют (например, путем взвешивания на кварцевых весах) увеличение или уменьшение веса образца. Такой метод с успехом применялся при исследовании иодистого серебра, нагретого в паре иода [78], двуокиси титана [79], при различных давлениях кислорода. В некоторых случаях известное количество одного из компонентов вводят или удаляют электрохимически.

1.2.3. Определение валентности примесных атомов

Химические методы используют для определения валентности примесных атомов при условии, что основная масса кристалла растворяется без особых осложнений. Так, среднюю валентность марганца в люминесцентных кристаллах, активированных марганцем, устанавливают растворением кристалла в кислоте, содержащей иодистый калий, без доступа воздуха или кислорода. Если валентность марганца больше двух, то образуется иод, количество которого определяют титрованием тиосульфатом [80]. Физические методы определения ионов данной валентности уже рассматривались в разделе 1.2.1.9; см. также гл. VIII.

1. 3. ЛЕГИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

После того как получен чистый материал, из него готовят образцы, в которых количество примесных атомов известно. Однако для изучения физических свойств часто необходимо иметь образцы в виде монокристаллов. Следовательно, задача сводится к приготовлению монокристалла с заданной концентрацией примесей. Процессы легирования и выращивания монокристаллов взаимосвязаны, и поэтому они обсуждаются совместно.

Сначала рассмотрим легирование. В принципе оно осуществляется двумя способами.

Первый — это легирование заранее приготовленного монокристалла. В этом случае сначала из чистого материала выращивают монокристалл, а затем вводят в него добавки примесных элементов.

Второй способ заключается в выращивании кристаллов непосредственно из среды, содержащей нужные компоненты и необходимое количество примесных элементов. В этом методе примеси добавляют к той фазе, из которой выращивают кристаллы.

Введение примесных атомов в готовый кристалл осуществляют тремя способами. Наиболее часто кристалл приводят в контакт с другой фазой (твердой, жидкой или газообразной), содержащей необходимые примеси, которые затем проникают в кристалл благодаря диффузии. Скорость диффузии примесных атомов в твердой фазе, как правило, мала, поэтому для достижения гомогенного распределения примесей может потребоваться много времени, особенно если размеры кристалла велики. Поэтому указанный метод применяют главным образом при исследовании мелкозернистых порошков и тонких монокристаллов, т. е. в тех случаях, когда время диффузии не столь уж велико, поскольку не слишком мал коэффициент диффузии, или не очень велико расстояние, которое должны преодолеть атомы при диффузии. Например, монокристаллы сульфида кадмия легируют медью или серебром путем продолжительного нагрева их при 950° [81] в порошке сульфида кадмия, содержащем медь или серебро. Медь в монокристаллы германия вводят нагреванием их в контакте с жидким сплавом, содержащим медь [82]. Для легирования кремния литием в подобном случае использовался металлический литий, точнее сплав лития с кремнием [83]. Легирование фосфором осуществляют путем нагревания кристаллов в парах фосфора [84], медь и никель для введения в сульфид свинца электролитически осаждают на поверхности кристаллов PbS, которые затем в течение нескольких часов прогревают при 500° [85]. Аналогичную методику применяли для легирования арсенида галлия медью [86].

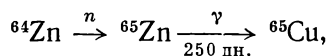
Теми же методами пользуются и для приготовления кристаллов нестехиометрических соединений. Например, галогениды щелочных металлов со сверхстехиометрическим избытком металла готовят нагреванием кристаллов в парах металла [97], а с избытком галогена — в парах гелогена [88]. Отжигом кристаллов в парах компонентов регулируют стехиометрический состав сульфида кадмия [89], теллурида кадмия [90], сульфида свинца [91]. Теллурид олова с определенным отклонением от стехиометрического состава получают нагреванием кристаллов вместе с порошком требуемого состава [91а]. Другие примеры приводятся в работе [92] и в табл. XIV.1. Методы регулирования состава пара и возникающие при этом осложнения рассмотрены в разделе II.4.5.

Недостатки, связанные с малыми величинами коэффициентов диффузии в твердых телах, оказываются преимуществами, когда требуется осуществить неоднородное легирование. Например, при изготовлении полупроводниковых кристаллов с *p-n*-переходами, когда необходимо пролегировать лишь тонкие слои ($d \approx 1 \text{ мк} - 10 \text{ мк}$) вблизи поверхности. Диффузия происходит из чистой фазы лигатуры (пара или расплава) или из предварительно приготовленного легированного порошка [93]. Если использовать различие коэффициентов диффузии и различие концентраций атомов во внешней фазе путем одновременной диффузии примесей с неодинаковой электрической активностью (например, доноров или акцепторов), то можно создать очень тонкие слои с заданным изменением электрических свойств. Сведения по этому вопросу содержатся в работе [94].

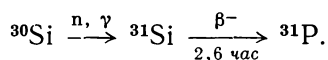
Второй способ введения примесных атомов в готовый кристалл состоит в том, что кристалл подвергают бомбардировке соответствующими ионами [95]. Поскольку глубина проникновения ионов в кристалл ограничена, этот метод используют для легирования тонких поверхностных слоев.

Третий способ легирования готового кристалла — ядерные реакции. В этом случае кристалл облучают α -частицами или нейтронами. Некоторые из компонентов кристалла превращаются в нестабильные изотопы, которые затем распадаются с образованием определенных примесных атомов, причем результат оказывается разным для различных изотопов. Так, в германии

быстрые нейтроны приводят к превращениям: $^{69}\text{Ge} \rightarrow ^{69}\text{Ga}$, $^{75}\text{Ge} \rightarrow ^{75}\text{As}$, а все другие изотопы остаются без изменения. Этот метод использовался для введения меди в сульфид цинка за счет превращения ^{64}Zn [97]



а также для легирования кремния фосфором [98]



При таком превращении образуются атомы определенного вида. Однако здесь возникают осложнения, связанные с тем, что атомы примеси не всегда занимают нормальное положение в кристаллической решетке: отдача при бомбардировке может привести к переходу атомов в междоузлия.

При легировании кристаллов в процессе их выращивания основная проблема состоит в том, чтобы получить кристаллы с однородным распределением примесей, т. е. предотвратить сегрегацию. Способы решения указанной проблемы зависят от методов выращивания кристаллов.

1.4. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ И ЛЕГИРОВАНИЕ

В данном разделе проблема выращивания кристаллов рассматривается с практической стороны. Теоретические вопросы зародышеобразования, роста по дислокационному механизму и др. не затрагиваются, поскольку по ним имеется обширная литература [99, 100].

В зависимости от фазы, из которой выращивают кристалл, различают четыре метода приготовления кристаллов [100, 101]: 1) из пара; 2) из жидкой фазы; 3) из гидротермального раствора; 4) с помощью реакций в твердой фазе.

1.4.1. Выращивание кристаллов из газовой фазы

Известны три способа получения кристаллов из газовой фазы: путем сублимации данного вещества, методом химических реакций в газе и химических транспортных реакций. Рассмотрим все эти способы и остановимся на проблемах легирования.

1.4.1.1. Сублимация

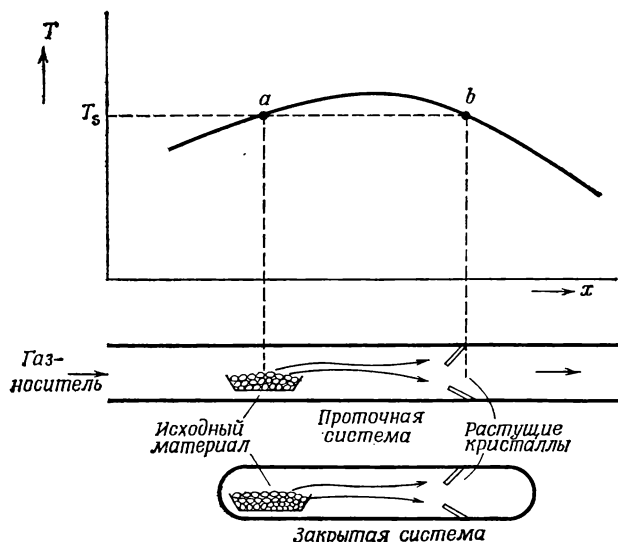
Если вещество обладает высоким давлением пара и испаряется без разложения, его кристаллы можно получить методом сублимации. Аппаратурное оформление метода разнообразно: проточные системы с использованием инертного газа-носителя; замкнутые системы (часто это отпаянные кварцевые трубки), как вакуумированные, так и заполненные газом.

Соответствующее распределение температур показано на рис. 1.10. Вещество испаряется в зоне *a* и конденсируется в зоне *b*, где пар вследствие понижения температуры становится пересыщенным. Если температурный градиент велик и поток вещества неограничен, то обычно образуется много центров кристаллизации. Введение затравочного кристалла в таких случаях не эффективно. Все же из многих зародышей, образовавшихся вначале, в процессе роста одни обгоняют другие, так что в результате получается несколько крупных кристаллов на поликристаллическом основании. В таком весьма простом варианте сублимацию использовали для выращивания кристаллов сульфида кадмия, окиси цинка (в проточных и замкнутых системах) и карбида кремния (проточные системы).

Недостаток метода заключается в том, что самые большие кристаллы в процессе роста попадают в горячую зону и дальнейшее их увеличение прекращается. Чтобы избежать этого, контейнер с растущим кристаллом перемещают

относительно печи со скоростью, приблизительно равной скорости роста кристалла. Такой метод называют «вытягиванием из паровой фазы» [102]. Он имеет то дополнительное преимущество, что кристалл растет при постоянной температуре, а это очень важно для получения легированных кристаллов (см. ниже).

Изменения температуры кристаллизации ограничивают также, применяя печи с небольшим температурным градиентом. Если принять меры для уменьшения скорости массопереноса (например, с помощью диафрагм), то становится возможным использование затравочного кристалла. Это было показано



Р и с. I.10. Распределение температуры в печи для сублимации.

Прайором на примере селенида свинца [103] и Фоксом на примере сульфида кадмия [104]. Для выращивания окиси бария в качестве затравки использовали кристаллы окиси магния [105].

Если для достижения заметного давления пара необходимы высокие температуры, то очень важной становится проблема выбора материала сосуда. При получении кристаллов окиси цинка [106], окиси бария [105] и карбида кремния [107] сублимацию проводили в контейнерах, изготовленных из спеченных блоков (окись цинка, окись бария) или поликристаллических гранул тех же материалов. Для нагрева вещество помещали либо в обычную печь сопротивления (окись бария), либо в электропроводящий тигель, нагреваемый токами высокой чистоты (карбид кремния) или обычным током, пропускаемым через тигель (при кристаллизации окиси цинка).

Для выращивания легированных кристаллов или кристаллов с заданным отклонением от стехиометрии используют два метода.

1. Примеси вводят через газовую фазу. Эксперимент выполняют по-разному. В проточных системах примесные элементы (или летучие, легко разлагающиеся их соединения) добавляют к газу-носителю. Таким образом, например, выращивали кристаллы карбида кремния, легированные азотом, фосфором, бором [107].

В замкнутой системе постоянное парциальное давление примесного компонента поддерживают, используя систему с тремя температурными зонами; вещество испаряется в зоне с температурой T_1 , кристаллизуется в зоне с температурой T_2 , а некоторое количество примесного элемента находится при

температуре $T_3 < T_2 < T_1$ в резервуаре, присоединенном к системе. С помощью аналогичной аппаратуры можно получить кристаллы соединений с заданным отклонением от стехиометрии. Для этого в резервуар помещают некоторое количество летучего компонента. Описанным способом были получены монокристаллы селенида свинца [103].

2. Примесные атомы вводят в исходный материал. В этом случае для сублимации используют гомогенную шихту из заранее легированного поликристаллического материала, приготовленного, например, соосаждением или реакцией в твердой фазе. Такой метод использовали для выращивания кристаллов окиси цинка, легированных медью или индием [108].

В любом случае концентрация примесных атомов (или отклонение от стехиометрии) в кристалле определяется равновесием в системе пар — кристалл при температуре кристаллизации. Коэффициент распределения зависит от температуры, поэтому однородные кристаллы можно получить только при постоянной температуре.

Однако сохранять лишь постоянство температуры недостаточно. Необходимо, чтобы постоянным был и состав пара, из которого растут кристаллы. В проточных системах с газом-носителем это условие обычно выполняется, а в замкнутых вариантах с исходной легированной шихтой не выполняется, поскольку при нагревании состав шихты изменяется во времени из-за различия в давлениях пара основного материала и лигатуры. Указанная трудность преодолевается при одновременном и полном испарении небольшой порции исходного материала. Для того чтобы добиться постоянства температуры и состава пара, трубку с поликристаллическим материалом перемещают относительно печи таким образом, чтобы количество поликристаллического материала, поступающего в горячую зону, соответствовало количеству монокристаллического вещества, выходящего из нее. Метод аналогичен зонной плавке, но вместо расплавленной зоны здесь имеется паровая; называется метод «зонной сублимацией» [109]. Его применяли для выращивания легированных кристаллов сульфида и селенида кадмия, сульфида, селенида и теллурида цинка [109—111], а также твердых растворов $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ и $\text{Zn}(\text{Se}, \text{Te})$ [110]. «Зонная сублимация» напоминает метод выращивания кристаллов из паровой фазы, предложенный Пизарелло [102]. Очевидно, зонную сублимацию можно использовать, когда давление пара лигатуры достаточно для того, чтобы она могла испариться одновременно с основным материалом. В противном случае примесь остается в зоне испарения, что приводит к очистке (зонная очистка через паровую фазу, см. разд. I.1.3).

I.4.1.2. Химические реакции в газовой фазе

В горячей зоне реакционного сосуда может происходить химическая реакция, если вводить туда по отдельности или вместе компоненты кристалла и (или) их летучие соединения. При достаточно высокой температуре этой зоны, когда пар оказывается ненасыщенным относительно образующейся твердой фазы, кристаллизация происходит на сравнительно холодных частях системы. Условия роста напоминают те, о которых уже говорилось выше. Применение рассматриваемого метода можно проследить на примере выращивания кристаллов сульфида кадмия из смеси водорода, кадмия и сероводорода [112]. Легирование достигается добавлением к газу-носителю пара примесного компонента. Таким путем были получены кристаллы сульфида кадмия, легированные следующими компонентами: галлием, индием, серебром, сурьмой, хлором [113].

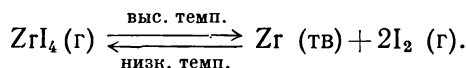
Как уже указывалось, рост кристалла при постоянной температуре и выдвигании растущего кристалла из горячей зоны, по-видимому, обеспечивает возможность получения более однородных и крупных кристаллов. Однако для получения монокристаллов этот метод еще не применялся.

I.4.1.3. Химические транспортные реакции

Если давление пара компонентов кристалла мало, то в паровую фазу их часто удается перевести в виде летучих соединений.

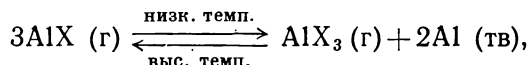
Из пара, содержащего эти соединения, нужные кристаллы выращивают двумя способами [114], основанными на смещении равновесия кристалл — пар в зависимости от изменения температуры.

Если соединения при высоких температурах проявляют тенденцию к разложению, то нагревание пара до такой температуры приводит к выделению компонентов кристалла и тем самым делает возможным выращивание кристалла. Например, кристаллы циркония получают при термическом разложении тетраиодида циркония

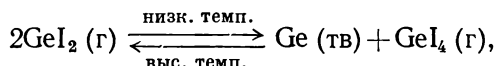


Термодинамическим условием того, что эта реакция может быть использована для кристаллизации, являются неравенства $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, где ΔH и ΔS — соответственно изменение энтальпии и энтропии при реакции. До высокой температуры система нагревается горячей металлической проволокой, на которой и происходит рост кристаллов.

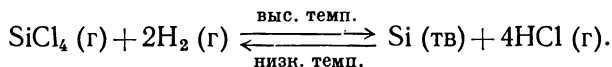
Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то кристаллы растут при охлаждении, как, например, при реакциях диспропорционирования



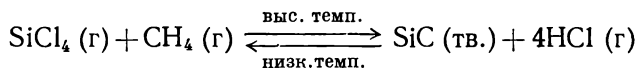
где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Иногда используются системы из большого числа компонентов. Указанные методы подробно рассмотрены в работах [115—117]. Первоначально они были разработаны для приготовления тугоплавких металлов, а впоследствии нашли применение для синтеза и выращивания монокристаллов неметаллов, например бора, кремния, сплавов германия с кремнием. Так, монокристаллы германия выращивают с помощью реакции диспропорционирования дионида германия



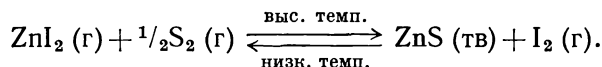
при этом затравочные кристаллы служат подложкой (эпитаксиальный рост) [119, 120]. Кристаллы кремния выращивают, используя термическое разложение в трехкомпонентной системе [121]:



Аналогичным образом выращивают монокристаллы соединений, например карбида кремния [122]



или сульфида цинка [123]



Этот метод применяли и для тройных соединений, например ZnInS_2 [123], а также некоторых других соединений [115—117].

В специальном варианте метода нагревание осуществляется электрической дугой, и кристаллы образуются на электродах. Если в процессе опыта электроды постепенно разводить, то можно вырастить длинные стержни [122].

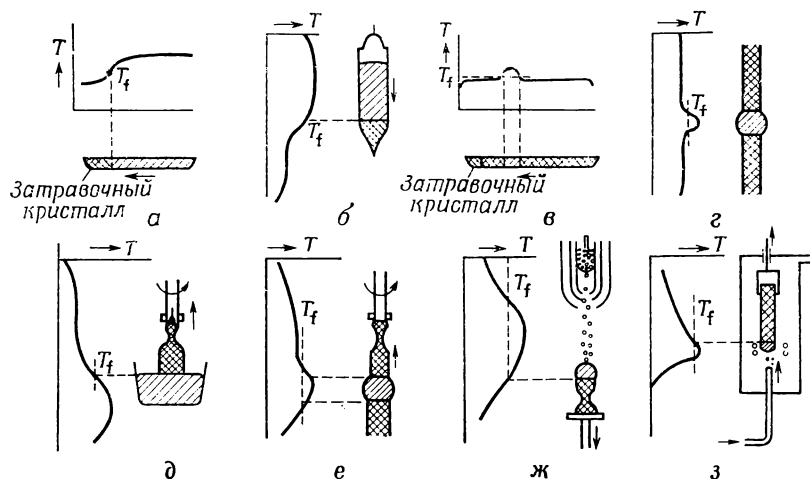
Легирование достигается добавлением в пар летучего соединения легирующего элемента. Имеются указания на то, что, несмотря на большие температурные градиенты в кристаллизационных системах, концентрация примеси в кристаллах определяется равновесным распределением [120]. Существует также возможность управления стехиометрическим составом. Например, стехиометрию $\text{NbCl}_{(3\pm\delta)}$ и $\text{NbBr}_{(3\pm\delta)}$ удалось регулировать путем изменения давления NbCl_4 и NbCl_5 (или соответствующих бромидов) в газовой фазе [124]. Как следует из транспортной реакции $\text{NbCl}_3 (\text{тв}) + \text{NbCl}_5 (\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NbCl}_4 (\text{г})$, увеличение общего давления приводит к увеличению отношения $p_{\text{NbCl}_5}/p_{\text{NbCl}_4}$, что соответствует увеличению активности хлора.

1.4.2. Выращивание кристаллов из жидкой фазы

Различают четыре метода выращивания кристаллов из жидкой фазы: получение твердой фазы из собственного расплава, из растворов в расплаве, из растворов в расплавленной соли или жидком растворителе. Хотя эти методы по существу одинаковы, они обсуждаются раздельно, поскольку имеются различия в способах их практического осуществления. Рассмотрим сначала выращивание кристаллов из расплава.

1.4.2.1. Методы выращивания кристаллов из расплава

Для получения кристаллических веществ со строго определенной точкой плавления (например, очень чистых простых веществ или соединений с максимальной точкой плавления) поликристаллы изучаемого вещества расплавляют, а затем медленно понижают температуру расплава ниже точки плавления.



Р и с. 1.11. Различные методы выращивания кристаллов из расплава и соответствующие температурные градиенты (схема): а — направленная кристаллизация; б — метод Бриджмена; в — зонная плавка; г — метод плавающей зоны; д — вытягивание (Чохральский); е — вытягивание на пьедестале (Хорн [132]); ж — метод Вернейля; з — обращенный метод Вернейля (Буш и Фогт [136]).

Методы кристаллизации расплава приведены в табл. 1.4 и схематически показаны на рис. 1.11. Наиболее простыми являются методы, в которых кристаллизация осуществляется в результате постепенного затвердевания расплава с одного конца контейнера (направленная кристаллизация). Для этого используют горизонтальные кристаллизационные аппараты (методы Капица и др.) или вертикальные (методы Штёбера, Бриджмена, Стокбаргера, Киро-

Таблица 1.4

Методы выращивания кристаллов из расплава

Метод	Автор	Способ получения монокристалла	Дополнительные особенности	Способ получения однородно-легированных кристаллов
Направленная кристаллизация (горизонтальный вариант)	Капица ¹⁾	Остроконечный сосуд или капилляр способствуют образованию единственного зародыша (Тамман) ²⁾ ; затравка		
Направленная кристаллизация (вертикальный вариант)	Шубников ³⁾ Штёбер ⁴⁾	То же	Температурный градиент перемещается относительно контейнера (уменьшение мощности печи)	
	Бриджмен ⁵⁾	Контейнер с конической верхушкой или капилляр способствуют образованию единственного зародыша	Контейнер перемещается относительно фиксированного температурного градиента	
	Стокбаргер ⁶⁾	То же	То же самое, но дополнительно между печами устанавливают тепловой экран для увеличения градиента температур	
Направленная кристаллизация (радиальный вариант)	Киропулос ⁷⁾	Точечный контакт расплава с поликристаллической затравкой, укрепленной на торце холодного «пальца»	Тепло отводится по «пальцу»	
Вытягивание кристалла	Наккен ⁸⁾	Затравка	Уровень расплава понижается относительно растущего кристалла	
	Чохральский ⁹⁾	Затравка выращиваемая в том же капилляре	Кристаллы вытягиваются из расплава	Метод плавающего тигля или компенсации примесей за счет испарения
Зонная плавка	Пфанн и Олсен ¹⁰⁾	Затравка	Горизонтальное расположение контейнера	Зонное выравнивание

Продолжение табл. 1.4

Метод	Автор	Способ получения монокристалла	Дополнительные особенности	Способ получения однородно-легированных кристаллов
Вытягивание на пьедестале	Капица ¹⁾ Кек и Голей ¹¹⁾	Затравка	Вертикальное расположение контейнера в методе плавающей зоны	Зонное выравнивание
	Пфанн ¹²⁾	Затравка	Зонная плавка с температурным градиентом	Зонное выравнивание
	Хорн ¹³⁾	Затравка	Комбинация методов вытягивания и плавающей зоны	
Плавление в пламени	Вернейль ¹⁴⁾	На начальной стадии диаметр кристалла уменьшается	Расплавление в пламени	
	Кек с сотрудниками ¹⁵⁾	То же	Индукционный нагрев	
	Де ля Рю с сотрудниками ¹⁶⁾	То же	Оптический нагрев	

¹⁾ Kapitz a P., Proc. Roy. Soc. (London), A **119**, 358 (1928);
Goetz A., Phys. Rev., **35**, 193 (1930).

²⁾ Tammann G., Metallography; trans. Dean and Svenson, Chemical Catalog Co., New York, 1925, p. 26.

³⁾ Obreimov J., Shubnikov L. W., Z. Physik, **25**, 31 (1924).

⁴⁾ Stöber F., Z. Krist., **61**, 299 (1925).

⁵⁾ Bridgman P. W., Proc. Amer. Acad. Arts Sci., **60**, 305 (1925).

⁶⁾ Stockbarger D. C., Rev. Sci. Instr., **10**, 205 (1939); Disc. Faraday Soc., No. 5, 294 (1949).

⁷⁾ Kyropoulos S., Z. anorg. Chem., **154**, 308 (1926); Z. Physik, **63**, 849 (1930).

⁸⁾ Nacken R., Neues Jahrb. Mineral Geol., **2**, 133 (1915).

⁹⁾ Czochralski J., Z. phys. Chem., **92**, 219 (1918).

¹⁰⁾ Pfann W. G., Olsen K. M., Phys. Rev., **89**, 322 (1953).

¹¹⁾ Keck P. H., Golay I. E., Phys. Rev., **89**, 1297 (1950); Physica **20**, 1059 (1954).

¹²⁾ Pfann W. G., Trans. AIME, **203**, 961 (1955).

¹³⁾ Horn F. H., J. Electrochem. Soc., **105**, 393 (1958);

Dash W. C., J. Appl. Phys., **31**, 736 (1960).

¹⁴⁾ Verneuil A., Compt. rend., **135**, 791 (1902); Ann. chim. et phys., **3**, 20 (1904).

¹⁵⁾ Keck P. H., Levin S. B., Broder J., Lieberman R., Rev. Sci. Instr., **25**, 298 (1959).

¹⁶⁾ de la Rue R. E., Halden F. A. Rev. Sci. Instr., **31**, 35 (1960).

пулоса). Недостаток этих методов — контакт расплава со стенками контейнера, затрудняющий выращивание монокристалла из-за образования большого количества центров кристаллизации. Это сказывается особенно сильно в том случае, когда расплав хорошо смачивает стенки контейнера. Иногда смачивание предотвращают, покрывая контейнер слоем тонко измельченного и хорошо пристающего к стенкам порошка. Например, монокристаллы германия были выращены в кварцевом сосуде, покрытом сажей [125].

Другой недостаток этого метода (особенно при вертикальном расположении контейнера) — это то, что в кристаллах, охлаждающихся в контейнере, возникают значительные напряжения, которые приводят к появлению дислокаций.

Зародышеобразование, обусловленное контактом расплава со стенками, устраняется в одном из вариантов направленной кристаллизации, когда затвердевание начинается в центре шихты и распространяется радиально к внешним стенкам тигля (метод Киропулоса). Необходимый температурный градиент устанавливается с помощью холодного «пальца», на котором и растут кристаллы. Однако недостаток метода — контакт расплава с тиглем — сохраняется и здесь; он устраняется, если «палец» (или держатель кристалла) при выращивании медленно выдвигается вверх. Вместо того чтобы прорасти в расплав, кристаллы удаляются из него (методы Наккена, Чохральского). Таким способом получены наиболее совершенные кристаллы.

Зонную плавку, о которой уже говорилось в связи с очисткой веществ, также можно использовать для выращивания монокристаллов. Впервые ее применили для приготовления монокристаллов висмута [126], а позднее с большим успехом для кристаллизации германия [127] и других полупроводниковых материалов. Недостаток горизонтальной зонной плавки — контакт с контейнером; основное преимущество состоит в том, что выращивание кристалла сопровождается очисткой. Кроме того, это удобный метод выращивания легированных кристаллов. Контакт с контейнером устраняется в одном из вариантов с вертикальным расположением контейнера, а именно в методе плавающей зоны, в котором узкая расплавленная зона поддерживается силами поверхностного натяжения. Этот метод применялся для выращивания кристаллов металлов, а также полупроводников. Способы нагрева — индукционный нагрев, электронная бомбардировка [128], оптические методы, связанные с использованием инфракрасного излучения от угольной дуги [129], плазменного факела [130] или кинолампы. Однородность кристалла улучшается, если поддерживающие расплавленную зону стержни вращаются [131].

Хорн [132] предложил метод кристаллизации, в некотором роде промежуточный между методом вытягивания и зонной плавкой. Кристалл вытягивается из капли расплава на нерасплавленной твердой фазе (вытягивание на пьедестале). Первоначально метод использовали для получения однородных легированных кристаллов, а позднее для выращивания ферритов [133] и бездислокационных кристаллов германия и кремния [134].

Разработан также метод получения кристаллов, основанный на предварительном плавлении исходного вещества в пламени (метод Вернейля). По этому методу небольшое количество материала расплавляют на вершине керамической подставки водородно-кислородным пламенем. Кристаллизация происходит при непрерывном опускании подставки из горячей зоны и добавлении в расплав через центральный конус горелки новых порций тонко измельченного порошка. Таким образом выращивают кристаллы огнеупоров, например окиси алюминия, а с применением вместо горелки индукционного нагрева — кристаллы кремния (Кек [134a]). В последнем случае состав среды удается управлять, что практически невозможно при использовании пламени. Это преимущество сохраняется и в том случае, когда для нагрева используется излучение от угольной дуги [135]. В такой форме метод применяли для выращивания кристаллов двуокиси титана.

Вариант метода Вернейля, в котором горелка расположена снизу, а керамическая подставка сверху, использован Бушем и Фогтом для выращивания сплавов германия с кремнием [136]. В этом случае порошок подается снизу на висящую кристаллическую затравку, подплавленную снизу с помощью индукционного нагрева.

В тех случаях, когда без контейнера обойтись нельзя, а материала с подходящими свойствами нет, плавку выполняют в контейнере, состоящем из того же вещества. Это требует усиленного охлаждения снаружи, чтобы плавилась только центральная часть. Таким способом кристаллы кремния выращивали из расплава, помещенного в серебряный тигель, изнутри покрытый кремнием, а снаружи охлаждаемый водой [25]. Ферриты выращивались из рас-

плава в контейнере, изготовленном из того же материала и прочно связанном с охлаждаемым водой индукционным кольцом [136a]. Кристаллы окиси магния были выращены из расплава, помещенного в форму из порошка окиси магния [136b].

1.4.2.2. Образование кристаллических зародышей

Для образования монокристалла зародыш должен быть единственным. Обычно вначале образуется много зародышей, что приводит к росту поликристалла, если не принять специальных мер предосторожности.

Существуют различные приемы, посредством которых обеспечивается рост монокристалла. Они перечислены в табл. 1.4.

Наиболее простой способ — это введение затравочного кристалла, который вырезают из предварительно полученного поликристаллического слитка.

Из многочисленных образовавшихся на начальной стадии зародышей для выращивания можно отобрать один, извлекая кристалл из расплава и повторно вводя его обратно таким образом, чтобы расплава касался только один из зародышей (метод Киропулоса).

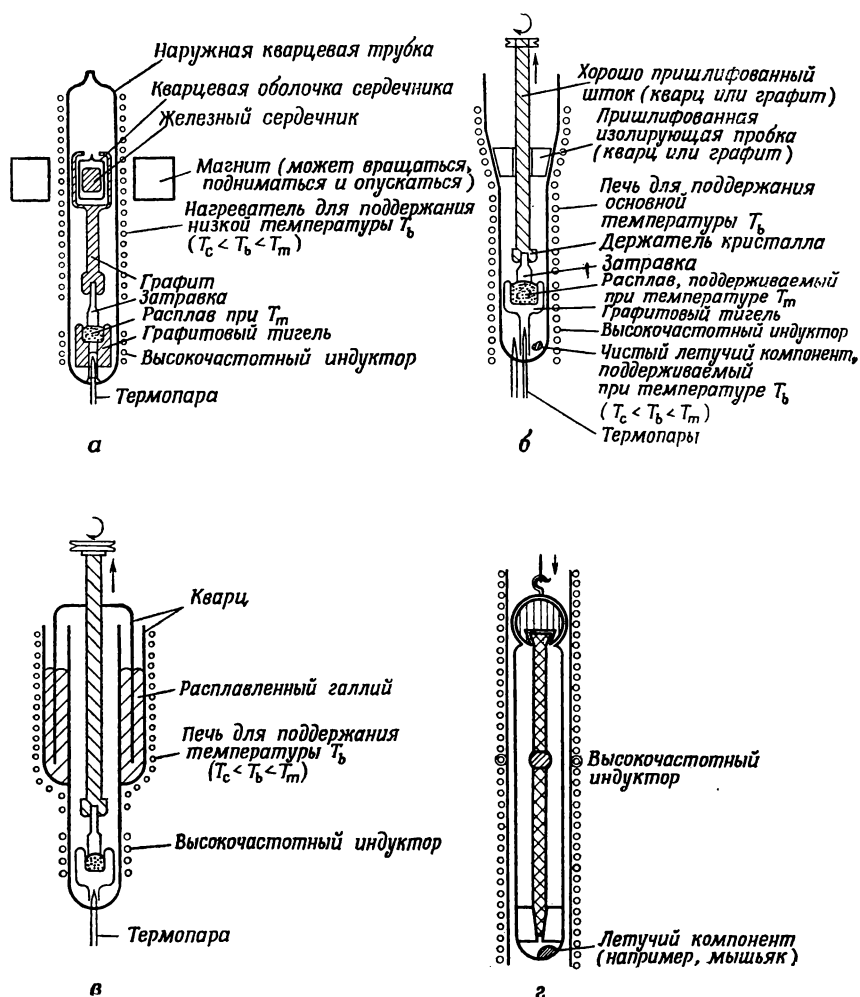
Третий метод основан на том, что крупные кристаллы оказываются устойчивее мелких благодаря тому, что удельная поверхностная энергия первых меньше. В процессе развития системы более крупные из большого числа кристалликов растут за счет мелких и в результате получается слиток, состоящий из нескольких крупных кристаллов. Монокристалл можно получить, если процесс укрупнения сочетать с уменьшением диаметра растущего кристалла (способ перетяжек).

1.4.2.3. Предотвращение разложения

В методе Вернейля среда, в которой происходит кристаллизация, определяется свойством пламени и несколько изменяется от более окисляющей до более восстанавливающей; в остальном условия кристаллизации достаточно хорошо фиксированы. Главная особенность метода Вернейля — кристаллизация расплава на вершине самого кристалла — сохраняется при любых способах нагрева. Однако при использовании индукционного нагрева или дуговой печи можно точно управлять составом кристаллизационной среды. Регулировать состав среды можно и при других методах кристаллизации. Если вещества устойчивы и характеризуются малым давлением пара, то процесс обычно ведут при атмосферном давлении инертного газа или в вакууме. Кристаллы веществ, склонных к испарению или разложению, выращивают в условиях, когда испарение (разложение) предотвращается или значительно замедляется. Так, например, испарение уменьшается при больших давлениях инертного газа. Этот прием был использован при выращивании монокристаллов селена по методу зонной плавки [137].

Предотвращение разложения соединений обсуждалось в разделе 1.1.2, посвященном зонной очистке. Наилучший способ состоит в том, что давление пара летучих компонентов поддерживают равным давлению диссоциации. Когда оно меньше 1 атм, то это легко осуществить в запаянных или проточных системах. Если же давление диссоциации выше 1 атм, то следует использовать закрытые сосуды. В любом случае процессы кристаллизации с использованием вытягивания и вращения связаны с необходимостью решения многочисленных технических проблем. На рис. 1.12 показаны три варианта конструкций. В отпаянных трубках вытягивание и вращение выполняют с помощью специального внешнего магнита, который определяет положение железного сердечника внутри кристаллизационного сосуда. Сердечник жестко связан с держателем кристалла и для предупреждения коррозии запаян в кварцевую трубку [138].

В полуоткрытых системах вращение и вытягивание выполняется с помощью оси, входящей в трубку через хорошо приточенную пробку [139]. Эти



Р и с. I.12. Системы для выращивания кристаллов при контролируемом давлении пара (схема): а — закрытые системы для вытягивания (Греммельмайер [138]); б — полуоткрытые системы для вытягивания (Харман [139]); в — полуоткрытые системы для вытягивания (Ричардс [140]); г — закрытая система для метода плавающей зоны (Уилан [141]).

методы были использованы для получения кристаллов арсенида галлия. В одной из полуоткрытых систем для герметизации кристаллизационной камеры применялся затвор из жидкого галлия [140].

Давление пара летучих компонентов поддерживается различными способами, описанными в разделе I.1.2.

1. За счет разложения самого вещества. Основная температура ($T_{\text{осн}}$) в замкнутой системе превышает температуру конденсации летучего компонента ($T_{\text{конд}}$), т. е. $T_{\text{осн}} > T_{\text{конд}}$ (рис. I.12, а).

2) Нагреванием чистого летучего компонента в каком-либо месте кристаллизационного сосуда до необходимой температуры (рис. I.12, б, в).

3) В полуоткрытых системах (см. рис. I.12, б) летучие компоненты вводят с помощью газа-носителя, причем уплотнения вблизи пробки и оси вращения не должны быть очень плотными.

В этих условиях также можно применить метод плавающей зоны, что впервые показано Уиланом и др. на примере арсенида галлия [141].

Испарение предотвращают не только с помощью противодействия летучего соединения, но и путем создания высокого давления инертного газа. Обзор конструкций сосудов, выдерживающих высокое давление, приведен в работе [142]. Полезным оказывается и применение инертного расплавленного флюса, что широко используется в металлургии. Так, монокристаллы теллурида и селенида свинца выращивались из расплава, покрытого расплавленной окисью бора [143].

1.4.2.4. Получение бездислокационных кристаллов

До сих пор монокристаллы мы противопоставляли поликристаллическим материалам. Тщательное изучение реальных монокристаллов позволило установить, что они обычно далеки от совершенства и содержат как точечные, так и линейные дефекты — дислокации [144]. Дислокации, подобно другим дефектам, заметно влияют на физические свойства кристалла, поэтому важно уметь выращивать как бездислокационные кристаллы, так и кристаллы с известным количеством (и типом) дислокаций.

Согласно наблюдениям, по крайней мере один тип дислокаций, а именно краевые дислокации, не образуется в процессе роста кристалла, а возникает при охлаждении, когда процесс проводится в печи с нелинейным температурным градиентом [145]. Если это верно, то по устранении подобных градиентов должны расти бездислокационные кристаллы; это и было обнаружено при проведении ряда исследований [146], но в то же время опровергается другими авторами [147].

Бездислокационные кристаллы выращивают и в условиях нелинейных температурных градиентов, если при этом используется бездислокационная затравка. По-видимому, дислокации образуются в условиях определенных термических напряжений, когда в кристалле уже имеется некоторое количество дислокаций. Это обусловлено тем, что процесс зарождения новых дислокаций затруднен и происходит при значительных напряжениях, например при быстром охлаждении.

На практике наилучшим методом получения бездислокационных кристаллов, по-видимому, является разновидность метода вытягивания — так называемый метод перетяжек. Сущность его заключается в том, что в начале процесса диаметр кристалла уменьшают. При этом небольшое число дислокаций, первоначально присутствовавших в кристалле, выходит за пределы кристалла (заканчивается на его поверхности), а в дальнейшем при увеличении диаметра кристалла дислокации в нем уже не возникают [148].

Об образовании других типов дислокаций, например винтовых, известно немного. Если они возникают в результате группирования вакансий [149], как об этом сообщается в работе [150], то, по-видимому, кристаллы без винтовых дислокаций можно приготовить в условиях, когда концентрация точечных дефектов достаточно мала, т. е. при низких температурах. В легированных кристаллах дислокации могут возникать и из-за неравномерного распределения примесных атомов, вызванного механизмом слоевого роста [151]. Было обнаружено, что неоднородность приводит к образованию дислокаций в твердых растворах германий — кремний [152].

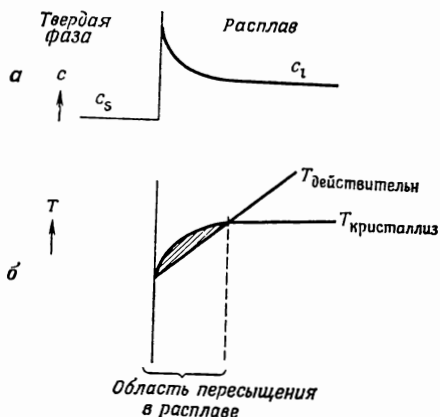
1.4.2.5. Легирование. Концентрационное переохлаждение, разделение и неравномерное распределение примеси

Легированные кристаллы получают добавлением примесных элементов в расплав. При этом необходимо рассмотреть три эффекта: концентрационное переохлаждение, сегрегацию и неравномерное распределение примесей.

1. *Концентрационное переохлаждение* [153]. Концентрационное переохлаждение впервые наблюдалось в металлах [154]. В разделе 1.1.1 было показано,

что при выращивании кристаллов из расплава со скоростью, отличной от нуля, концентрация растворенного вещества в расплаве обычно отличается от равновесной, отсюда вытекает представление об эффективном коэффициенте распределения (рис. 1.4).

Неоднородное распределение примеси в расплаве перед фронтом растущего кристалла обуславливает и еще один эффект. Температура кристаллизации зависит от концентрации растворенной примеси, поэтому различные



Р и с. 1.13. Распределение примеси в расплаве перед фронтом растущего кристалла для $k < 1$ (а). Изменение температуры затвердевания расплавов, состав которых соответствует рис. 1.13, а, и действительная температура расплава (б).

участки расплава кристаллизуются при разных температурах. На рис. 1.13 для значений коэффициента распределения $k < 1$ показано распределение примеси в расплаве вблизи поверхности растущего кристалла (рис. 1.13, а), соответствующие температуры начала затвердевания и фактический градиент температур $T_{\text{действ}}$ (рис. 1.13, б). Если прямая линия, описывающая действительное распределение температуры в расплаве ($T_{\text{действ}}$), как показано на рис. 1.13, пересекает график равновесных температур начала затвердевания ($T_{\text{крист}}$), то расплав перед фронтом растущего кристалла оказывается переохлажденным ($T_{\text{расплав}} < T_{\text{затвердевание}}$). В этой области могут создаваться новые центры кристаллизации, следовательно, может образоваться поликристалл, а также возникнуть включение сплава. Это, очевидно, будет сопровождаться неравномерным распределением примеси. Эффект

концентрационного переохлаждения можно устранить, если выращивать кристалл с малой скоростью, которая должна быть тем меньше, чем больше концентрация растворенного вещества в сплаве. Следовательно, при высоких концентрациях примеси допустимые скорости роста могут оказаться слишком малыми.

2. *Предотвращение сегрегации, зонное выравнивание.* Рассмотрим сегрегацию или, точнее, методы ее устранения. При выращивании кристаллов методами, основанными на направленной кристаллизации (например, методами Бриджмена, Штёбера, Стокбаргера, методом вытягивания), расплав обедняется или обогащается примесью в зависимости от того, меньше или больше единицы коэффициент распределения; таким образом, состав кристаллов изменяется в процессе роста. Для приготовления однородных кристаллов предложены различные методы. Один из них, довольно простой и удобный для получения сравнительно не крупных кристаллов — это выращивание кристаллов из больших объемов расплава. Его использовали для получения кристаллов теллурида висмута с различным отклонением от стехиометрии [155]. Кристаллы либо извлекают из расплава, либо удаляют последний отсаживанием [156].

Для компенсации изменения состава в расплав добавляют такое количество поликристаллического материала, которое вытягивается в виде монокристалла [157]. Если представить себе это как метод, в котором один слиток вытягивается, а другой погружается в расплав (и растворяется), то нетрудно заметить, что он в принципе очень напоминает зонную плавку или метод вытягивания на пьедестале по Хорну. Однородные кристаллы получают и методом плавающего тигля [158—160]. В данном случае небольшая часть расплава, из которого вытягивают кристалл, отделяется от основного объема расплава

капилляром в дне графитового тигля. Тигель плавает благодаря силам поверхностного натяжения (рис. 1.14). Диффузия через капилляр затруднена, поэтому растущий кристалл изменяет состав расплава только внутри тигля, но не снаружи. Поскольку тигель погружен на определенную глубину, то любое изменение объема жидкости в нем компенсируется потоком расплава через капилляр. В результате состав растущих кристаллов и расплава, окружающего тигель, оказывается одинаковым. Гуриссен и Карстенсен [159] использовали тигель со штоком, выходящим через отверстие в дне основного контейнера (рис. 1.14). Это обеспечивает большую устойчивость тигля и позволяет регулировать глубину погружения с помощью грузов, укрепляемых на штоке.

Если легирующие добавки обладают высоким давлением пара и коэффициент распределения их меньше 1, то обогащение расплава, связанное с разделением, можно скомпенсировать за счет испарения лигатуры. Такой компенсирующий эффект был использован для выращивания кристаллов кремния, равномерно легированных фосфором [161]. В данном случае приходится опять рассматривать стационарное состояние, когда достигаемая в конце концов концентрация растворенного вещества не изменяется в сколько-нибудь широких пределах. По-видимому, лучше работать в условиях равновесия. Если во всей системе поддерживать определенное давление пара примеси, то можно сохранить постоянной и ее концентрацию в расплаве [162]. Выращивание кристаллов с равномерным распределением примесей можно производить с помощью одного из методов зонной плавки — зонного выравнивания (Пфанн [1], см. также [163]). При прохождении через однородный слиток расплавленная зона обогащается растворенной примесью (при $k < 1$) или обедняется ею (при $k > 1$). В результате в кристаллическом слитке и в расплавленной зоне устанавливается определенный профиль распределения примеси (см. разд. 1.1.2). Если $k \ll 1$, то в относительно узкой зоне достигается стационарное состояние.

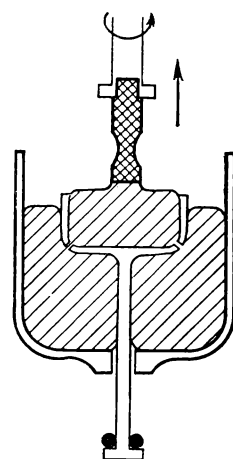
Достижение равновесия значительно ускоряется, если в расплавленную зону до начала ее продвижения через слиток добавить примесь. Указанным способом из слитков, полученных зонной очисткой, выращивают легированные кристаллы. Концентрация примеси c_s в точке x после одного прохода определяется выражением

$$c_s = kc_1 e^{-kx/l},$$

в котором c_1 — концентрация в первой расплавленной зоне, k — коэффициент распределения, l — длина зоны. Концентрационный градиент, сохраняющийся после одного прохода, выравнивают обратным движением зоны через слиток.

Совершенно очевидно, что все меры, обеспечивающие получение монокристаллов (например, введение затравочного кристалла), должны быть предприняты только перед началом последнего прохода зоны.

Метод Хорна — вытягивание из расплавленного слоя на пьедестале [132] — соответствует по существу тому варианту зонного выравнивания, когда через слиток пропускают одну расплавленную зону. Довольно однородного легирования можно достичь, если использовать исходный поликристаллический слиток с равномерным распределением примеси, а при работе с чистым материалом — добавлять лигатуру к расплавленной капле. Обратную прогонку, легко выполняемую при зонном выравнивании, в этом случае применять нельзя.

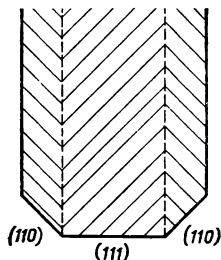


Р и с. 1.14. Метод плавающего тигля, используемый для получения гомогенных твердых растворов (Гуриссен и Карстенсен [159]).

В методе Вернейля кристаллы легируются путем добавления необходимого количества примеси в порошок, из которого выращивается буля.

3. Неравномерное распределение примесей при легировании *.

Было обнаружено, что по поперечному сечению кристаллов, полученных вытягиванием из легированного расплава, концентрация примесных атомов изменяется закономерным образом [164—166]. Установлено также, что легирование зависит от кристаллографической ориентации растущих граней кристалла (рис. I.15) **. Неравномерность распределения примесей в этом случае сравнима с хорошо известным явлением «песочных часов» в кристаллах, выращенных из растворов, содержащих органические красители, и, вероятно, имеет такое же происхождение [167] ***.



Р и с. I.15. Неоднородное легирование, связанное с неодинаковой скоростью роста различных граней.

Дикхофф [165] объясняет указанный эффект зависимостью коэффициента распределения от температуры; неодинаковая температура роста разных граней, по его мнению, связана с тем, что для развития с одинаковой скоростью различным граням необходима разная степень переохлаждения. Дикхофф смог объяснить таким образом эффекты, наблюдаемые при легировании германия фосфором, мышьяком, сурьмой, индием, таллием и другими примесями с коэффициентом распределения $k < 1$. Однако для галлия ($k < 1$) обнаружен противоположный эффект, которого следовало бы ожидать для примесей с коэффициентом распределения $k > 1$. В любом случае величина k стремилась бы к единице. К сожалению, примеси с $k > 1$ до сих пор не изучались. Недавно было установлено, что на различных кристаллографических гранях коэффициент распределения при-

меси может быть и больше и меньше единицы [166], что нельзя объяснить, исходя из модели Дикхоффа. В то же время это явление согласуется с адсорбционной теорией роста, учитывающей неодинаковую адсорбционную способность атомов на границе раздела фаз и объясняющей зависимость коэффициента распределения от скорости роста (см. разд. I.1.1). Отметим также, что при очень малых скоростях роста кристалла различие свойств граней исчезает, как в условиях истинного равновесия [168].

Другой тип неоднородности — слоистое распределение примеси [151, 169, 170]. Оно обусловлено периодическим изменением переохлаждения и соответствующим изменением коэффициента распределения.

I.4.3. Выращивание кристаллов из растворов в расплаве

Методы выращивания кристаллов из легированного расплава и из раствора в расплаве принципиально не отличаются друг от друга. Однако имеется количественная разница: концентрация примесного элемента в расплаве во втором случае может быть настолько высокой, что он оказывается основным компонентом, а не добавкой. В результате термины «растворенное вещество» и «растворитель» теряют смысл или изменяют свое значение, причем примесный элемент становится растворителем, а кристаллизующее вещество — растворенным веществом. Примерами в этом отношении могут служить процессы кристаллизации фосфида индия из раствора фосфора в расплавленном индии [171], карбида кремния из растворов углерода в кремнии [172], се-

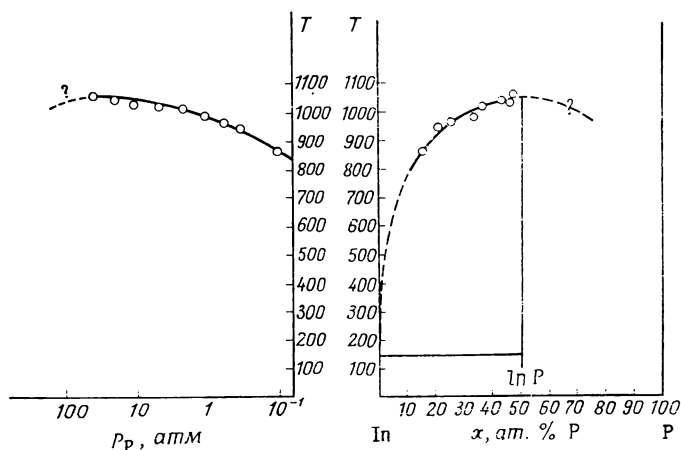
* Подробнее об этом см. в сб. «Проблемы роста кристаллов», изд. «Мир», 1968.— *Прим. перев.*

** Это явление, называемое также «эффектом грани», объясняется рассмотренной выше (разд. I.1.1) зависимостью коэффициента распределения от ориентации грани.— *Прим. перев.*

*** Подробнее об этом см. в кн. Л е м м л е й н Г. Г., Секториальное строение кристаллов, изд. АН СССР 1947.— *Прим. перев.*

рого олова из ртути [173, 174], арсенида галлия из галлия [175]. Основное преимущество выращивания из растворов в расплавах заключается в возможности вести процесс при значительно более низких температуре и давлении. На рис. 1.16 приведены T - x - и P - T -диаграммы системы $\text{In} - \text{P}$ по данным Ван-ден-Боомгаарда и Шола [176]. При $T = 1000^\circ$ кристаллы фосфида индия растут из растворов, содержащих 30% фосфора и 70% индия; давление приблизительно составляет 15 атм по сравнению с 60 атм в точке плавления фосфида индия*. Осложнения, связанные с концентрационным переохлаждением, рассмотрены в работе [153].

Обычно кристаллы выращивают при понижении температуры расплава. Если растворитель имеет достаточное давление пара, то кристаллы можно



Р и с. 1.16. Диаграмма плавкости системы $\text{In} - \text{P}$ (Ван-ден-Боомгаард и Шол [176]).

растить в изотермических условиях при постепенном испарении растворителя. Например, испарением мышьяка из растворов германия в мышьяке выращивали кристаллы германия, легированные мышьяком [177]. Изотермическое испарение широко применяют для выращивания кристаллов из обычных растворителей (разд. 1.4.4.2). Выращивание монокристаллического теллурида кадмия нагреванием расплавов $\text{Cd} - \text{Te}$ с избытком кадмия при постоянном давлении паров кадмия относится к той же группе методов (см. разд. II.4.7).

При кристаллизации из растворов в расплаве возможен особый тип зонной плавки. Он основан на том, что растворимость вещества в растворе расплава изменяется с температурой. Расплавленный растворитель находится между двумя частями кристаллизующего вещества, которые поддерживаются при различных температурах: одна выше точки плавления растворителя, а другая ниже точки плавления кристалла. Тогда кристаллическое вещество с высокотемпературной стороны будет растворяться, а с низкотемпературной — расти. В результате расплавленная зона перемещается через слиток к более горячему концу, причем движение ее обусловлено разницей в растворимости при двух температурах. Такой способ называют «методом зонной плавки с температурным градиентом» [178]**. Если на более холодном конце поместить затравку, то удастся вырастить монокристалл. Ясно, что получаемые кристаллы будут содержать некоторое количество растворителя, и процесс фак-

* По данным Ричмана, давление диссоциации фосфида индия в точке плавления составляет 21 атм [см. сб. «Технология полупроводниковых соединений», изд. «Металлургия», 1967, стр. 41].— *Прим. перев.*

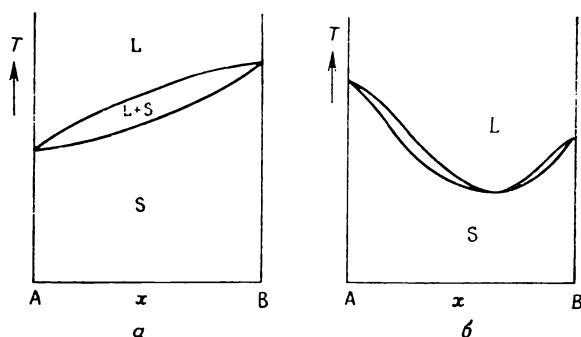
** Иногда этот метод называют «методом движущегося растворителя».— *Прим. перев.*

тически напоминает легирование с помощью зонного выравнивания. Если это не желательно, то в качестве растворителей используют вещества с возможно более низкой растворимостью в выращиваемом кристалле.

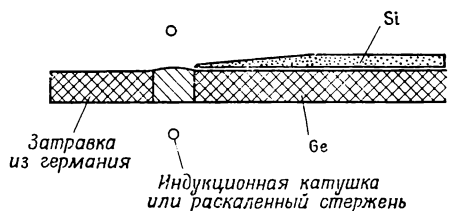
1.4.3.1. Выращивание кристаллов из концентрированных твердых растворов

Если растворитель и растворенное вещество образуют твердые растворы в широкой области составов, то рассмотренными методами можно приготовить и кристаллы таких твердых растворов.

Все, что было сказано ранее о выращивании легированных кристаллов, справедливо и для выращивания кристаллов более концентрированных твердых растворов. Следовательно, при приготовлении гомогенных твердых растворов для устранения сегрегации применяют зонное выравнивание, метод



Р и с. 1.17. Диаграмма плавкости систем с полной смешиваемостью в твердой фазе. *а* — система с почти идеальным поведением; *б* — система с минимальной точкой плавления.



Р и с. 1.18. Метод выращивания монокристаллов Ge — Si с помощью затравки из чистого германия (Мортон [180]).

плавающего тигля, метод Вернейля с обычным или обратным расположением горелки и «свечи».

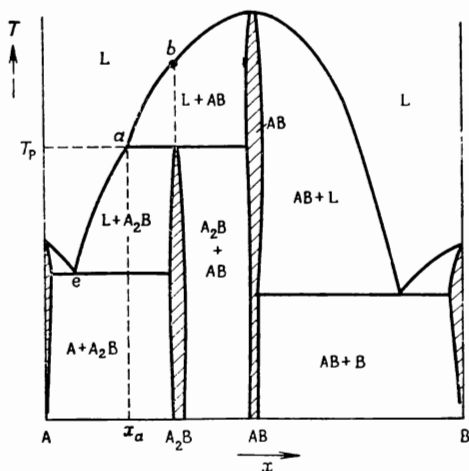
Сегрегации не происходит, если $k = 1$, что наблюдается, когда кривая ликвидуса имеет максимум или минимум (рис. 1.17, б). В этом случае твердые растворы состава, отвечающего экстремуму, готовят без принятия каких-либо мер предосторожности, позволяющих избежать сегрегации. Например, в системе бромид таллия — иодид таллия, которая характеризуется минимумом на кривой плавления при составе около 50 мольных процентов, монокристаллы, содержащие 58% иодида таллия, были получены с помощью метода Стокбаргера [179].

Определенная трудность возникает при подборке затравки, поскольку часто в распоряжении имеются только затравочные кристаллы чистых компонентов. К счастью оказалось, что их можно использовать, если принять

меры для постепенного перехода от состава затравки к составу нужного сплава. Удобный способ для этого был предложен Мортонем и сотрудниками [180], которые получали монокристаллы твердых растворов германия с кремнием. В данном случае в качестве исходных материалов применялись суживающиеся к одному концу стержни обоих компонентов и проводилась зонная плавка (рис. I.18).

1.4.3.2. Выращивание кристаллов соединений, плавящихся инконгруэнтно

Многие соединения, например, силикат алюминия (муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), железо-иттриевый гранат ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), плавятся инконгруэнтно. На рис. I.19 схематически показана фазовая диаграмма системы $A-B$ с конгруэнтно $[AB]$ и инконгруэнтно (A_2B) плавящимися соединениями. Если соединение A_2B нагревать до температуры T_p , то оно разлагается по перитектической реакции с образованием твердого соединения AB и расплава состава x_a . Кристаллы соединений, плавящихся инконгруэнтно, можно приготовить двумя способами. Первый из них — кристаллизация расплава, состав которого является промежуточным между составами, отвечающими точками a и e на рис. I.19. Это совпадает с выращиванием кристаллов из растворов в расплаве. Если расплав питается таким же материалом, как и синтезируемое соединение, то состав расплава и растущих кристаллов сохраняется постоянным. Этот прием применялся [181] для выращивания кристаллов железо-иттриевого граната ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) по Вернейлю, а также кристаллов соединений CdIn_2Te_4 и ZnSb методом зонной плавки [182]. Второй способ — это выращивание кристаллов из расплава, имеющего состав, соответствующий точке b на рис. I.19. При медленном охлаждении такого расплава вначале образуются кристаллы состава AB , а когда достигается температура T_p , то кристаллы соединения AB и расплав состава a реагируют с образованием соединения A_2B . Образование кристаллов AB можно предотвратить с помощью быстрого охлаждения (выращивание кристаллов в печи с большим температурным градиентом) и при использовании затравки соединения A_2B . Описанным способом по методу Вернейля выращивались кристаллы муллита [183].



Р и с. I.19. Схематическая диаграмма плавления бинарной системы с перитектическим соединением A_2B .

1.4.4. Выращивание кристаллов из растворов

1.4.4.1. Кристаллизация расплавленной соли

Жидкие растворы в расплавленной соли по существу не отличаются от растворов в расплаве: в этом случае справедливы такие же фазовые диаграммы и применяются те же методы выращивания кристаллов. Например, феррит магния MgFe_2O_4 выращивали из расплавов в хлористом калии [184], титанат бария BaTiO_3 — из расплава в хлористом барии [185] или фториде калия [186], различные ферриты [187] и гранаты ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) [188] — из расплавов в окиси свинца. Получаемые в этих условиях кристаллы в принципе содержат все компоненты растворителя, концентрации которых могут различаться

в широких пределах. Как правило, присутствие примесей нежелательно. Поэтому выбирают соль, которая по возможности меньше загрязняет кристаллы. Например, гранаты редкоземельных элементов растут из окислов свинца или окиси висмута [189]. В отличие от висмута свинец заметно не загрязняет кристалл, следовательно, в качестве растворителя лучше использовать окись свинца.

Ионная природа многих расплавленных солей позволяет выращивать кристаллы ряда соединений из расплавов с помощью электрокристаллизации. Этим методом получены кристаллы германия и его сплавы с кремнием [190], а также Ti-, Cu-, и Ag-бронзы общей формулы M_xWO_3 [191].

1.4.4.2. Выращивание кристаллов из жидких растворителей

По существу нет разницы между выращиванием кристаллов из растворов в расплаве или расплавленной соли и из раствора, скажем в воде, спирте или эфире. Однако методы практического осуществления этих процессов несколько различаются. Так, из раствора кристаллы никогда не вытягивают. Причина заключается в том, что из-за испарения растворителя в верхней части жидкости образуются центры кристаллизации, что препятствует росту монокристаллов. Пересыщение обычно достигается в результате [192] охлаждения (если растворимость уменьшается с температурой) или испарения растворителя.

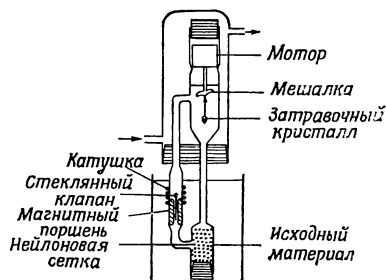
И в том и в другом случае монокристаллический рост лучше всего обеспечивается, если применять затравки, подвешиваемые в растворе. Для того чтобы кристалл рос симметричным, а также для перемешивания раствора затравки вращают [192].

В методе испарения кристаллы образуются в растворе определенного объема. Подобным образом выполняется работа и по методу охлаждения; процесс можно вести непрерывно.

На рис. 1.20 схематически показан аппарат, предложенный Наккеном [193] и усовершенствованный Ниче для выращивания из водного раствора кристаллов триглицинсульфата и изоморфных ему солей. Раствор соли непрерывно циркулирует между резервуаром с исходным поликристаллическим материалом и кристаллизационной камерой, содержащей затравочный кристалл. Если между двумя камерами поддерживать подходящий температурный градиент, то раствор, поступающий в кристаллизационную камеру, оказывается пересыщенным, и затравка растет. Циркуляция осуществляется магнитным насосом, состоящим из железного поршня (в стеклянном цилиндре) и стеклянного клапана. Поршень систематически поднимается магнитным импульсом, создаваемым наружной катушкой.

Для получения легированных кристаллов в раствор добавляют примесь, причем концентрация ее в растущем кристалле определяется коэффициентом распределения. В общем случае отношение между основным компонентом и примесью в растворе отличается от соответствующего отношения в кристалле. Это как раз тот случай, когда состав кристалла изменяется в процессе роста.

Отмечалось, что гомогенные кристаллы солей бария, легированные радием, получают из сильно пересыщенного раствора, причем состав кристалла соответствует равновесию с конечным раствором. Риль [195—196] пытался интерпретировать этот факт на основе адсорбционной теории, предложенной Холлом [6] для объяснения зависимости величины k_{eff} от скорости роста



Р и с. 1.20. Аппаратура для выращивания органических кристаллов из водного раствора (Ниче [193]).

при выращивании из расплава. Вполне возможно, что в данном случае применима и диффузионная теория Бартона [3], также предложенная для объяснения зависимости k_{eff} от скорости роста при кристаллизации расплава.

1.4.5. Кристаллизация в гидротермальных растворах *

Растворимость некоторых твердых веществ, например двуокиси кремния, в воде в обычных условиях очень мала. Несмотря на то что эта растворимость возрастает с температурой, температурная область, в которой при нормальных условиях устойчивы водные растворы, оказывается недостаточно широкой, чтобы достичь такой растворимости, которая позволяла бы выращивать кристаллы из раствора.

Если раствор нагревать в закрытом сосуде, то давление пара растворителя возрастает, и жидкость можно нагревать до более высокой температуры.

По мере повышения температуры плотность пара увеличивается, а плотность жидкости уменьшается. В критической точке достигается состояние, в котором граница раздела между жидкой и паровой фазами исчезает. Две фазы имеют свойства, промежуточные между свойствами пара и жидкости, но все-таки более близкие к свойствам жидкости, чем пара. Было замечено, что растворимость многих твердых фаз в таком состоянии становится значительной [197]. Кроме того, она сильно зависит от температуры. Следовательно, создаются условия, очень благоприятные для роста кристалла.

Один из первых и наиболее убедительных экспериментов, доказывающих растворимость кристаллического вещества в надкритическом состоянии, выполнен Хеннеем и Хогартом [198], которые наблюдали одну и ту же характерную окраску спиртового раствора хлористого кобальта, обусловленную солью кобальта, как в нормальных условиях, так и при нагревании выше критической температуры. Повышенная растворимость в надкритическом состоянии по сравнению с растворимостью при нормальных условиях наблюдалась для двуокиси кремния, многих силикатов и различных органических веществ. Это увеличение растворимости используется для выращивания кристаллов.

Путем перекристаллизации поликристаллического или аморфного материала из гидротермальных растворов кристаллы выращивают двумя методами. Первый — метод температурного градиента, в котором один конец контейнера, где находится поликристаллический материал, поддерживается при несколько более высокой температуре, чем другой конец. Разница в растворимости при двух выбранных температурах и обуславливает кристаллизацию. При выращивании кристаллов по второму методу весь контейнер находится при одной температуре; кристаллизация вызывается различием свободной энергии большого кристалла и остальной среды из очень мелких кристаллических или аморфных материалов [199—200]. Оба метода использовали для выращивания кристаллов кварца [199—200]. Условия кристаллизации и соответствующая аппаратура описаны в работе [201].

1.4.6. Выращивание кристаллов с использованием реакций между веществами в твердом состоянии

Из твердой фазы кристаллы можно получить при рекристаллизации поликристаллического материала или при протекании твердофазных реакций (например, $2\text{AgI} + \text{HgI}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HgI}_4$). Метод рекристаллизации обычно используют для получения монокристаллов некоторых металлов. Поликристаллический материал деформируют холодной обработкой и затем отжигают

* Автор для обозначения гидротермальных растворов пользуется термином «надкритическая (флюидная) фаза»; однако этот термин менее употребителен. — *Прим. перев.*

для рекристаллизации в монокристалл [202]. Аналогично зонной плавке некоторые авторы использовали зонную рекристаллизацию [203]. Неметаллы деформировать холодной обработкой часто не удается, так как образуются трещины, и поэтому рекристаллизация должна выполняться без этого подготовительного этапа. Таким образом получены монокристаллы закиси меди [204]. Монокристаллы низкотемпературной модификации хлористого цезия были выращены следующим образом. Сначала получали кристаллический слиток высокотемпературной модификации, который затем подвергали направленной рекристаллизации, прогоняя его через зону с температурным градиентом, причем внутри этой зоны достигалась температура фазового перехода [205].

В другом методе [206] тонкоизмельченные частицы вещества, подлежащего рекристаллизации, подаются на подогреваемую монокристаллическую подложку из того же или изоморфного ему вещества. Так были получены монокристаллы сложных ферритов. Иногда вместо самого вещества используются твердые соединения, при химическом взаимодействии которых образуется нужное вещество. Неудобство обоих методов — очень малая скорость роста, например слои толщиной порядка 0,1 мм вырастают за 24 час.

В качестве примера выращивания с помощью реакций в твердой фазе, когда главной целью является не размер, а ориентировка кристаллов, может служить приготовление ориентированных магнитных кристаллов при химическом взаимодействии твердых ориентированных магнитных и неориентированных немагнитных соединений (топохимическая реакция, Лотгеринг [207]).

К промежуточной категории относятся реакции между веществами в кристаллическом и газообразном состояниях, например реакции окисления или сульфидирования. Именно таким способом при окислении монокристаллической меди были получены [208] монокристаллы закиси меди. В целом на реакциях, протекающих в твердых веществах, пока не основываются наиболее важные методы выращивания монокристаллов.

Однако следует подчеркнуть, что реакции в твердой фазе лежат в основе обычных методов приготовления поликристаллических соединений. Например, ферриты получают нагреванием смеси окислов компонентов, либо легко разлагающихся соединений — гидроокисей, карбонатов или нитратов, которые при разложении дают окислы [209]. Аналогичные методы используют для приготовления люминесцентных материалов [210].

Твердофазные реакции такого типа подробно исследованы Хедваллом, Яндером и Хюттигом. Более подробные сведения по этому вопросу можно найти в соответствующих обзорных статьях и книгах [211].

1.4.7. Сводка методов выращивания монокристаллов различных веществ

В табл. I.5 представлены вещества, полученные в виде монокристаллов, и указаны методы выращивания монокристаллов. Размеры и совершенство кристаллов значительно различаются. Самыми крупными, бесспорно, являются кристаллы ADP (аммоний дигидрофосфата) и EDT (этилендиаминтартрата), выращенные из водного раствора, а наиболее совершенными — кристаллы германия и кремния, вытянутые из расплава при соблюдении особых предосторожностей (разд. I.4.2.4).

Приводимая сводка данных далеко не полна, но тем не менее она показывает относительную роль различных методов кристаллизации и может быть полезной при выборе способа выращивания монокристалла в том или ином конкретном случае.

Рассмотрим критерии выбора метода. Следует отметить, что если вещество легко плавится без разложения или испарения, то предпочтение надо отда-

Таблица 1.5
Методы, применяемые для выращивания монокристаллов различных веществ

Вещество	Метод выращивания	Литература к таблице	Вещество	Метод выращивания	Литература к таблице
AgBr	Из расплава (по Бриджмену)	127	CdS	Гидротермальный	27
Галогениды серебра	Из расплава (по Киропулосу)	135		Из расплава (направленная кристаллизация при высоких давлениях)	28
AgCl	Из расплава (по Киропулосу)	135		Рекристаллизация	154
AgSbTe ₂	Из расплава (по Бриджмену)	2, 126	(Cd, Hg)S	Гидротермальный	162
Галогениды щелочных металлов	Из расплава (зонная плавка)	174	Cd(S, Se)	Из пара	29
Оксиды алюминия	Из расплава (по Киропулосу)	1, 3	CdSe	Реакция в пара	25
				Сублимация	29, 198
Al ₂ Be ₃ Si ₆ O ₁₃	Из раствора в расплавленной соли (PbO, PbF ₂)	217		Химический транспорт	178
AlN	Гидротермальный	121	CdSnAs ₂	Из расплава (направленная кристаллизация)	30
Al ₂ O ₃	Из раствора в расплавленной соли	231		Из расплава (направленная кристаллизация)	185
	Из пара (сублимация)	4	CdTe	Зонная плавка	31
	Термическое разложение	108		Из пара	229
	По Вернейлю	5	CdWO ₄	По Вернейлю	130
	Из раствора в расплавленной соли (PbO, PbF ₂)	217		Из раствора в расплавленной соли (Na ₂ WO ₄ + WO ₃)	200
	Из пара	6	CoO	По Вернейлю	34
3Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	Гидротермальный	7		Термическое разложение	162
AlSb	По Вернейлю	8	CoF ₂	Из расплава (вытягивание)	205
AsI ₃	Вытягивание из расплава	9, 81, 82	CoFe ₂ O ₄	Из раствора в расплавленной соли (PbO)	24
As ₂ O ₃	Из расплава (по Бриджмену)	2		Из расплава (вытягивание)	225
B	Из пара (сублимация)	184		По Вернейлю	34, 137
	Из расплава (вытягивание)	184		Из расплава (вытягивание под давлением)	209
	Из расплава (плавающая зона)	10	(Co, Zn)Fe ₂ O ₄	Из раствора в расплавленной соли (окись бора)	144
BN	Термическое разложение	108		По Вернейлю	34
BP	Термическое разложение	160	Cr ₂ O ₃	Из расплава (вытягивание)	134
	Из расплава	160	CsBr	Из расплава (по Бриджмену)	123
Ферриты бария	Из расплава	11	αCsCl	Из расплава (по Бриджмену)	201
BaFe ₁₂ O ₁₉	Топохимические реакции	146, 148	βCsCl	Из твердой фазы, направленной рекристаллизацией	201
	Из раствора в расплавленной соли (Na ₂ CO ₃)	192		Из расплава	210
BaTiO ₃	Из раствора в расплавленной соли (BaCl ₂ , KF)	12	Cs ₃ Eu(MoO ₄) ₂	Из расплава (по Бриджмену)	124
	Из расплава (вытягивание)	220	CsI		
BaO	Сублимация	13			

Продолжение табл. I.5.

Вещество	Метод выращивания	Литература к таблице	Вещество	Метод выращивания	Литература к таблице
BaO	Из расплава с избытком бария	14	CdO	Реакции в паре	227
BaF ₂	Из расплава (вытягивание)	205	CdSb	Из расплава (вытягивание)	139, 197
BaWO ₄	Из расплава	125	CdS	Реакция в паре	25
BeO	Из раствора в расплаве (Na ₂ WO ₄ + WO ₃)	200		Сублимация	26, 198
	Химический транспорт		Cu ₂ O	Химический транспорт	178
Bi	Из раствора расплавленной соли (Li ₂ MoO ₄)	233		Окисление меди	32
	Из расплава (направленная кристаллизация)		CuFe ₂ O ₄	Рекристаллизация	170
Bi ₂ Te ₃	Из расплава (вытягивание)	15	Cu ₂ WO ₃	Из расплава	155
	Из расплава (направленная кристаллизация)		EDT (этилендиамин-тарtrat)	Из расплавленной соли (окись бора)	145
С-графит	Из расплава (вытягивание)	158		Из расплавленной соли (электролиз)	171
	Термическое разложение	16		Из водных растворов	66
Салмаз	Частичное испарение	17			
	Сублимация в дуге	186	Er ₂ O ₃	По Вернейлю	232
	Из раствора в расплавленной соли при высоких давлениях	18	FeO	Термическое разложение	151
Ca ₁₀ C ₁₂ P ₃ O ₂₄	Из расплава	186	Fe ₂ O ₃	Химический транспорт	211
Ca ₁₀ F ₂ P ₃ O ₂₄	Из расплава	21	Fe ₃ O ₄	Из расплава (направленная кристаллизация)	148
CaF ₂	Из расплава (по Бриджмену)	195, 205		Из расплава (вытягивание)	218
CaTiO ₃	Из расплава (вытягивание)	221	(Fe, Co) ₃ O ₄	Из расплава (по Бриджмену)	33, 141
CaWO ₄	Из расплава (вытягивание)	22	(Fe, Mn) ₃ O ₄	Вытягивание (с пьедестала)	219
	По Вернейлю	22, 130	Fe ₃ Se ₄	По Вернейлю	34
	Из раствора в расплавленной соли	200	Fe ₇ Se ₈	Химический транспорт	212
	Гидротермальный	149	GaAs	Из расплава (по Бриджмену)	140
Cd ₃ As ₂	Из расплава (вытягивание в запаянной ампуле)	197		Из расплава (по Бриджмену)	35
CdAs ₂	Из расплава (вытягивание в запаянной ампуле)	197		Из расплава (направл. кристаллиз.)	36
CdF ₂	Из расплава	23		Из расплава (направл. кристаллиз.)	36
CdFe ₂ O ₄	Из раствора в расплавленной соли (PbO)	24		Реакция в паре	109
	Из расплава (по Бриджмену)	2		Химический транспорт	223
CdIn ₂ S ₄ (—Se ₄)	Химический транспорт	178		Из расплава (вытягивание)	37, 38
CdIn ₂ Te ₄	Зонная плавка	165		Зонная плавка	167
				Метод плавающей зоны	39
				Реакция в паре	109
				Термическое разложение	108
				Направленная кристаллизация расплава с избытком галлия	40

GaN	Реакция в паре	194	InSe	Из расплава (по Стокбаргеру)	55
GaP	Химический транспорт	223, 208	InTe	Зонная плавка	56
GaSb	Из расплава (вытягивание)	81, 82	I	Сублимация	
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	Из расплава (направленная кристаллизация)	147	KBr	Из расплава (по Киропулосу)	
Ge	Из расплава (вытягивание)	41	K ₃ Co(CN) ₆	Из водного раствора	1
	Из расплава (вытягивание дендритов)	161	MoO ₃	Гидротермальный	57, 159
	Зонная плавка	42	NaAlSiO ₄	Из расплава в расплавленной соли	64
	Вытягивание (с пьедестала)	168	NaBr	Из расплава (по Киропулосу)	57
	Вытягивание (из растворов в расплаве)	43	NaCl	Из водного раствора	132
	Зонная плавка с температурным градиентом	44		Из расплава (по Бриджмену)	119
	Испарением растворителя	175	NaClO ₃	Из пара	59
	Из раствора в расплавленной соли	46	NaF	Из водного раствора	153
(Ge, Si)	(электролиз)	45	NaI	Из расплава (по Бриджмену)	110, 120
	Термическое разложение	47	NaNO ₃	Из водного раствора	2
	Из расплава (направленная кристаллизация)	163, 180	NaNO ₂	Из расплава (по Штеберу)	122
	Зонная плавка	180	Na ₂ WO ₃	Из расплава (по Бриджмену)	113
	Обращенный метод Вернейля	48	(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	Электростатическая	65
	Из раствора в расплавленной соли	49	(NH ₂) ₂ H ₂ AsO ₄	Водный раствор	199
	Термическое разложение	111	NH ₄ Cl	Водный раствор	10, 66, 114, 115
HfO ₃	Из водного раствора	50	NiAl ₂ O ₄	Сублимация	66, 114
H ₂ O	Из расплава	51	NiO	По Вернейлю	67
HgO	Из раствора	52		По Вернейлю	34
HgS	Сублимация	52	NiFe ₂ O ₄	Термическое разложение хлорида	34, 68
HgSe	Сублимация	53		Из раствора в расплавленной соли (PbO, окись бора)	151
HgTe	Из расплава (направленная кристаллизация)	178	PbCl ₂	По Вернейлю	24, 142
HgIn ₂ I ₄	Химический транспорт	178	PbF ₂	Из расплава (по Стокбаргеру)	34, 137
HgIn ₂ Se ₄	Химический транспорт	37	PbI ₂	Из расплава	218
InAs	Из расплава (вытягивание)	109	PbS	Из расплава	69
InN	Реакция в паре	108	PbSe	Из расплава (по Бриджмену)	2
InP	Реакция в паре	109	PbTe	Из пара (вытягивание)	177
	Из расплава с избытком индия (направленная кристаллизация)	40		Из расплава (по Бриджмену)	70
InSb	Из расплава (вытягивание)	54	PbZrO ₃	Из пара (сублимация)	71
In ₂ S ₃	Из расплава (вытягивание)	81, 82	Фосфаты	Из расплава (по Бриджмену)	70
	Из пара	156	RbBr	Из расплава (вытягивание)	70
	Химический транспорт	178		Из раствора в распл. соли (PbF ₂)	73
				Гидротермальный	182
				Из расплава (по Киропулосу)	74
					133

Продолжение табл. I.5

Вещество	Метод выращивания	Литература к таблице	Вещество	Метод выращивания	Литература к таблице
KCl	Из расплава (по Киропулосу)	1	MnFeO ₄	По Вернейло	34, 137
KI	Из расплава (по Бриджмену)	58	(Mn, Fe) ₃ O ₄	Из расплава (по Бриджмену)	139
	Из расплава (по Киропулосу)	1	(MnZn)Fe ₃ O ₄	Из раствора в расплавленной соли (окись бора)	143
KH ₂ AsO ₄	Из водного раствора	2, 58	Mn ₃ O ₄	По Вернейло	34
KH ₂ PO ₄	Из водного раствора	66, 114	RbCl	Из расплава (по Киропулосу)	1
KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4aq	Из водного раствора	66, 116	RbI	Из расплава (по Киропулосу)	1
KMnF ₃	Из расплава (вытягивание)	118, 150	RbH ₂ PO ₄	Из водного раствора	117
LiCl	Из расплава (по Киропулосу)	205	(RE)FeO ₃	Из раствора в расплавленной соли *	24, 75
LiF	Из расплава	131	(RE)Fe ₃ O ₁₂	Из раствора в расплавленной соли *	76
LiFe ₅ O ₈	Из расплава (по Стокбергеру)	59	Sb	Из расплава	230
	Из раствора в расплавленной соли (PbO)	24	Se	Модификация метода Капицы	77
Li ₂ SO ₄ ·1aq	Из водного раствора	60		Зонная плавка	78
MFe ₂ O ₄	Из расплава (вытягивание)	213		Сублимация	78, 79
	Из раствора в расплавленной соли (Na ₂ O + Fe ₂ O ₃)	226	Si	Из расплава (вытягивание)	83
MgO	Из расплава, дуговая печь (Штёбер)	61		Из расплава (методом плавающей зоны)	84
Mg(Al, Fe) ₂ O ₄	Из раствора в расплавленной соли (PbO)	27		По Вернейло	86
MgFe ₂ O ₄	Из раствора в расплавленной соли (PbO, KCl)	24, 80		Вытягивание с пьедестала	168
MgSO ₄ ·7aq	Из водного раствора	110, 112, 113		Из раствора в расплаве (эвтектика Si + Au)	87
MgWO ₄	Из раствора в расплавленной соли	200		Термическое разложение	85
Слюда	Из расплава (по Штёберу)	62	SiC	Сублимация	88
MnAl ₂ O ₄	По Вернейло	34		Термическое разложение	89
MnBi	Из расплава (вытягивание)	205		Термическое разложение	90
MnF ₂	Из раствора в жидком висмуте	63	SiO ₂	Из раствора в расплаве (Si, Fe, Ni)	66, 91
MnS	Из расплава (по Стокбергеру)	129		Гидротермальный	92
MnO	Химический транспорт	178		Из раствора в расплавленной соли (Na ₂ SiO ₃)	67
MnFe ₂ O ₄	По Вернейло	190	Силикаты	Гидротермальный	93
	Из раствора в расплавленной соли (PbO)	24	Sn (серое)	Из раствора в ртути	
	Из расплава (направленная кристаллизация)	148			

* RE — редкоземельные элементы.

SnO ₂	Сублимация	94	Zn ₃ As ₂	Вытягивание из расплава (запаянный сосуд)	197
SnS	Из расплава (по Бриджмену)	176		Из расплава (вытягивание, запаянный сосуд)	197
SnS ₂	Из расплава (по Бриджмену); сублимация	196		Из раствора в расплавленной соли (PbO)	24
SnTe	Химический транспорт	178	ZnFe ₂ O ₄	По Вернейло	137
SrF ₂	Из расплава	206		Сублимация	99
SrTiO ₃	По Вернейло	125	ZnO	Из раствора в расплавленной соли (PbF ₂)	181
SrWO ₄	Из раствора в расплавленной соли (Na ₂ WO ₄ + WO ₃)	200		Из пара	52, 100, 169
Te	Из расплава (по Бриджмену)	96	ZnS	Сублимация	198, 202
TiO ₂	Из расплава (вытягивание)	207		Из пара (зонная сублимация)	101
TlBr	По Вернейло	97	ZnS	Реакция в паре	102
TlCl	Плавка в электрической дуге	127		Из расплава (направленная кристаллизация под давлением)	203
TlSe	Из расплава (по Бриджмену)	2, 127		Из раствора в расплавленной соли (NaCl)	154
Tl _x WO ₃	Зонная плавка	187		Рекристаллизация	103
	Из пара	172	(Zn, Cd)S	Сублимация	162
UO ₂	Реакция в твердом состоянии	172	(Zn, Hg)S	Гидротермальный	178
U ₃ O ₈	Электрокристаллизация	191	ZnInS ₂	Химический транспорт	178
V ₂ O ₃	Из расплава (по Бриджмену)	152	ZnInSe ₂	Химический транспорт	183
V ₂ S ₃	Сублимация	98	ZnSb	Зонная плавка	197
WO ₃	Сублимация	98		Из расплава (вытягивание)	198
WO ₃ + Ag	Из пара; электролиз; реакция в твердом состоянии	102	ZnSe	Из пара (зонная сублимация)	106
WO ₃ + Na	Электрокристаллизация	173		Реакция в паре	178
WO ₃ + Tl	Из пара	199		Химический транспорт	157
	Реакция в твердом состоянии	172	Zn(Se, Te)	Из расплава	198
WO ₃ + Cu	Электрокристаллизация	172	ZnTe	Из пара (зонная сублимация)	104, 105
Y ₂ O ₃	Электрокристаллизация	171		Из расплава (направленная кристаллизация)	105, 109
Yb ₂ O ₃	По Вернейло	232		Сублимация	188
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	По Вернейло	232	Zn ₂ SiO ₄	Химический транспорт	113
	Из раствора в расплавленной соли (PbO, PbF ₂)	214	ZnSO ₄ ·7aq	Из водного раствора	193
	Из раствора в расплавленной соли (PbO, Bi ₂ O ₃ , бораты бария)	215	(Zn, Cd, Hg)	Реакция в паре	200
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Из раствора в расплавленной соли (PbO, Bi ₂ O ₃ , бораты бария)	76, 228	(In, Ga) ₂	Из расплава (вытягивание)	224
	По Вернейло	136	(S, Se) ₃		
	Гидротермальный	189	ZnWO ₄		
	Из расплава (метод плавающей зоны)	216			

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ 1.5

- ¹⁾ Kyriopoulos S. Z. anorg. Chem., **154**, 308 (1926); Z. Physik, **63**, 849 (1930).
- ²⁾ Zerfoss S., Johnson L. R., Egli P. H., Disc. Faraday Soc., No. 5, 166 (1949).
- ³⁾ Menzies A. C., Skinner J., Disc. Faraday Soc., No. 5, 306 (1949).
- ⁴⁾ Kohn J. A., Cotter P. G., Potter R. A., Am. Miner., **41**, 355 (1956).
- ⁵⁾ Икорникова Н. И., Попова А. А., ДАН СССР, **106**, 460 (1956); Verneuil A., Compt. rend., **135**, 791 (1902); Ann. chim. et phys.; **3**, 20 (1904).
- ⁶⁾ Webb W. W., Forgeng W. D., J. Appl. Phys., **28**, 1449 (1957).
- ⁷⁾ Laudise R. A., Ballman A. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2655 (1958).
- ⁸⁾ Bauer W. H., Gordon I., Moore C. H., J. Am. Ceram. Soc., **33**, 140 (1950); Neuhaus A., Richards S., Ber. deutsch. keram. Ges., **35**, 108 (1958).
- ⁹⁾ Herczog A. et al., J. Electrochem. Soc., **105**, 533 (1958); Schell H. A., Z. Metallk., **49**, 140 (1958).
- ¹⁰⁾ Huibregtse E. J., Shinn A. G., cited by Shaw W. et al. Phys. Rev., **107**, 419 (1957).
- ¹¹⁾ Lotgering F. K., J. Inorg. and Nuclear Chem., **9**, 113 (1959).
- ¹²⁾ Matthias B. T., Phys. Rev., **73**, 808, 1378 (1948); Blattner H., Matthias B., Merz W., Helv. Phys. Acta, **20**, 225 (1947); Blattner H., Känzig W., Merz W., Helv. Phys. Acta, **22**, 35 (1949); Remeika J. P., J. Am. Chem. Soc., **76**, 940 (1954).
- ¹³⁾ Sproull R. L., Dash W. C., Tyler W. W., Moore A. R., Rev. Sci. Instr., **22**, 410 (1951); Libowitz G. G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1501 (1953).
- ¹⁴⁾ Schriell M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **231**, 313 (1937).
- ¹⁵⁾ Капица П., Proc. Roy. Soc. (London), **A119**, 358 (1928); Обреимов И., Шубников Л. В., Z. Physik, **25**, 31 (1924); Шубников В. Л., Proc. Kon. Ned. Ak. Wetensch., **33**, 327 (1930).
- ¹⁶⁾ Ainsworth L., Proc. Phys. Soc. (London), **B69**, 606 (1956).
- ¹⁷⁾ Satterthwaite C. B., Ure N. W., Phys. Rev., **108**, 1164 (1957).
- ¹⁸⁾ Meyer L., Z. Krist., **109**, 61 (1957).
- ¹⁹⁾ Foster L. M., Long G., Stumpf H. C., Am. Mineral., **43**, 285 (1958).
- ²⁰⁾ Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H., Nature, **176**, 51 (1955); Neuhaus A., Angew. Chem., **66**, 525 (1954); Neuhaus A., Meyer H. J., Angew. Chem., **69**, 551 (1957).
- ²¹⁾ Stockbarger D. C., Disc. Faraday Soc., No. 5, 294 (1949).
- ²²⁾ Zerfoss S., Johnson L. R., Imber O., Phys. Rev., **75**, 320 (1949).
- ²³⁾ Rubenstein M., Banks E., J. Electrochem. Soc., **106**, 404 (1959); Recker K., Liebertz J., Naturw., **49**, 391 (1962).
- ²⁴⁾ Sherwood R. C., Remeika J. P., Williams H. J., J. Appl. Phys., **30**, 217 (1959).
- ²⁵⁾ Frerichs R., Phys. Rev., **72**, 594 (1947); Kröger F. A., Vink H. J., van den Boomgaard J., Z. phys. Chem., **203**, 1 (1954); Miller R. J., Bachman C. H., J. Appl. Phys., **29**, 1277 (1958); Bishop M. E., Liebson S. H., J. Appl. Phys., **24**, 660 (1953); Woods J., Brit. J. Appl. Phys., **10**, 529 (1959).
- ²⁶⁾ Czyzak S. J., Craig D. J., McCain C. E., Reynolds D. C., J. Appl. Phys., **23**, 932 (1952); Greene L. C., Reynolds D. C., Czyzak S. J., Baker W. M., J. Chem. Phys., **29**, 1375 (1958); Yamashita M., Ibuki S., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 226 (1958); Peironet P., Fouché H., Martineau M., Compt. rend., **246**, 1572 (1958); Boyd D. R., Sihvonen Y. T., J. Appl. Phys., **30**, 176 (1959); Grillo E., Compt. rend., **230**, 1280 (1950); **242**, 779 (1956); Ibuki S., Awazu K., J. Phys. Soc. Japan, **11**, 1297 (1956); Stanley J. M., J. Chem. Phys., **24**, 1279 (1956); Ibuki S., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 1181 (1959); Fochs P. D., J. Appl. Phys., **31**, 1733 (1960).
- ²⁷⁾ Levine A. K., Sylvania Technologist, **10**, 67 (1957); Krehmeller A., J. Appl. Phys., **28**, 746 (1957).
- ²⁸⁾ Medcalf W. E., Fahrig R. H., J. Electrochem. Soc., **105**, 719 (1958); Беляев Л. Н., Лаховский Г. П., Смирнов С. П., Кузьмина И. П., Кристаллография, **6**, 641 (1961).
- ²⁹⁾ Мизецкая И. В., Трофименко А. П., Ж. неорг. хим., **10**, 2236 (1958); Витриховский Н. Ю., Мизецкая И. В., Физика твердого тела, **1**, 358 (1959).
- ³⁰⁾ Heinz D. M., J. Chem. Phys., **24**, 391 (1956); Wardzinski W., Proc. Roy. Soc. (London), **A260**, 370 (1961).

- ³¹⁾ Kröger F. A., de Nobel D., J. Electronics and Control, 1, 190 (1955); de Nobel D., Phillips Res. Rep., 14, 361 (1959).
- ³²⁾ Ebizusaki Y., J. Appl. Phys., 32, 2027 (1961).
- ³³⁾ Smiltens J., J. Chem. Phys., 20, 990 (1952); J. Am. Chem. Soc., 79, 4881 (1957).
- ³⁴⁾ Scott E. J., J. Chem. Phys., 23, 2459 (1955).
- ³⁵⁾ Schäfer M. W., I.B.M. J. Res. Dev., 2, 193 (1958).
- ³⁶⁾ Hirakawa K., J. Phys. Soc. Japan, 12, 929 (1956).
- ³⁷⁾ Gremmelmaier R., Z. Naturf., 11a, 511 (1956).
- ³⁸⁾ Richards J. L., J. Sci. Instr., 34, 289 (1957); Wickham R., J. Sci. Instr., 38, 396 (1961).
- ³⁹⁾ Whelan J. M., Wheatley G. H., J. Phys. Chem. Solids, 6, 169 (1958); Connell F. A., Wickham R., J. Sci. Instr., 37, 410 (1960).
- ⁴⁰⁾ Wolff G., Keck P. H., Broder J. D., Phys. Rev., 94, 753 (1954); Vieland L. G., Skalsky S., in Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors, Proc. Metall. Soc. Conf., 1960, Interscience Publ., 12, 303 (1961).
- ⁴¹⁾ Roth L., Taylor W. E., Proc. I.R.E., 40, 906 (1952); Teal G. K., Sparks M., Buehler E., Proc. I.R.E., 40, 906 (1952); Lehovec K., Soled J., Koch R., MacDonald A., Stairns C., Rev. Sci. Instr., 24, 652 (1953); Runyan W. R., J. Appl. Phys., 27, 1562 (1956); Rev. Sci. Instr., 30, 535 (1959); Dash W. C., J. Appl. Phys., 29, 736 (1959); Кокорич Е. Ю., Кристаллография, 5, 150 (1960).
- ⁴²⁾ Pfann W. G., Olsen K. M., Phys. Rev., 89, 322 (1953); Bell Lab. Rec., 33, 201 (1955); Cressell L. G., Powell J. A., in Progress in Semiconductors, Ed. A. F., Gibson, John Wiley and Sons, New York, 1957; 2, 137; Bennett D. C., Sawyer B., Bell. Syst. Tech. J., 35, 637 (1956).
- ⁴³⁾ John H. F., J. Electrochem. Soc., 105, 741 (1958); Trumbore F. A., J. Electrochem. Soc., 103, 597 (1956).
- ⁴⁴⁾ Pfann W. G., Dorsi D., see Pfann W. G., Zone Melting, John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London, 1958, p. 206.
- ⁴⁵⁾ Cronmeyer D. C., J. Appl. Phys., 29, 1730 (1958); Ruth R. P., Marinace J. C., Dunlap W. C., J. Appl. Phys., 31, 995 (1960); Marinace J. C., I.B.M. J. Res. Dev., 4, 248 (1960).
- ⁴⁶⁾ Andrieux J. L., Compt. rend., 240, 2104 (1955).
- ⁴⁷⁾ Hassion F. X., Goss A. J., Trumbore F. A., J. Phys. Chem., 59, 1118 (1955).
- ⁴⁸⁾ Barbier M. J., Andrieux J. L., Compt. rend., 242, 2352 (1956).
- ⁴⁹⁾ Klement R., Sandmann H., Naturwissenschaften, 44, 349 (1957).
- ⁵⁰⁾ Adams J. M., Lewis W., Rev. Sci. Instr., 5, 400 (1934); Jona F., Scherrer P., Helv. Phys. Acta, 25, 35 (1952); Jaccard C., Helv. Phys. Acta, 32, 89, 123 (1959).
- ⁵¹⁾ Aurivillius K., Carlson I. B. Acta Chem. Scand., 11, 1070 (1959).
- ⁵²⁾ Hamilton D. R., Brit. J. Appl. Phys., 9, 103 (1958); Kingston D. L., Reynolds D. C., Bull. Am. Phys. Soc., 5, 372 (1960).
- ⁵³⁾ Black J. et al., J. Electrochem. Soc., 105, 723 (1958).
- ⁵⁴⁾ Harman T. C. et al., J. Electrochem. Soc., 105, 731 (1958).
- ⁵⁵⁾ Damon R. W., Redington R. W., Phys. Rev., 96, 1498 (1954).
- ⁵⁶⁾ Fielding P., Fischer G., Mooser E., J. Phys. Chem. Solids, 8, 434 (1959).
- ⁵⁷⁾ Winkler H. G. F., Am. Mineral, 32, 131 (1947).
- ⁵⁸⁾ Strong J., Phys. Rev., 36, 1663 (1930); Franks J., Brit. J. Appl. Phys., 4, 377 (1953).
- ⁵⁹⁾ Ramsperger H. C., Melvin E. H., J. Opt. Am. Soc., 15, 359 (1927); Stockbarger D. C., Rev. Sci. Instr., 10, 205 (1939); Disc. Faraday Soc., No. 5, 299 (1949).
- ⁶⁰⁾ Robinson A. E., Disc. Faraday Soc., No. 5, 315 (1949).
- ⁶¹⁾ John H. F., cited by Eisenstein A. S., Phys. Rev., 93, 1017 (1954).[†]
- ⁶²⁾ Dietzel C. I. O. S., No. 22, File XXII, 11 (1945); FIAT Final Report No. 746 (1946).
- ⁶³⁾ Ellis W. C. et al., J. Appl. Phys., 29, 534 (1958).
- ⁶⁴⁾ Callahan J. L., Petrucci R. H., Brown C. A., Science, 128, 841 (1958).
- ⁶⁵⁾ Stöbber F., Z. Krist., 61, 299 (1925).
- ⁶⁶⁾ Walker A. C., J. Franklin Inst., 250, 481 (1950).
- ⁶⁷⁾ Barrer R. M., Disc. Faraday Soc., No. 5, 329 (1949).
- ⁶⁸⁾ Kondoh H. et al., J. Phys. Soc. Japan, 13, 579 (1958); Nakazumi Y., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 59, 1304 (1956).
- ⁶⁹⁾ Jones D. A., Proc. Phys. Soc. (London), B68, 148, 165 (1955).
- ⁷⁰⁾ Lawson W. D., J. Appl. Phys., 22, 1444 (1951); 23, 495 (1952).
- ⁷¹⁾ Pizzarello F., J. Appl. Phys., 25, 804 (1954).

- ⁷²⁾ Prior A. C., J. Electrochem. Soc., **108**, 82 (1961). (См. перевод в сб. «Процессы роста и выращивание монокристаллов», ИЛ, 1963, стр. 496).
- ⁷³⁾ Brady E. L., J. Electrochem. Soc., **101**, 466 (1954).
- ⁷⁴⁾ Jahn W., Kordes E., Chemie Erde, **16**, 75 (1953);
Stanley J. M., Ind. Eng. Chem., **46**, 1684 (1954).
- ⁷⁵⁾ Remeika J. P., J. Am. Chem. Soc., **78**, 4259 (1956).
- ⁷⁶⁾ Nielsen J. W., Dearborn E. F., J. Phys. Chem. Solids, **5**, 202 (1958);
Nielsen J. W., J. Appl. Phys., **29**, 390 (1958);
Porter C. S., Spencer E. G., Lescrow R. C., J. Appl. Phys., **29**, 495 (1958);
Doughty D. C., White E. A. D., Acta Cryst., **13**, 761 (1960);
Barry D., Roberts R. W., J. Appl. Phys., **32**, 1405 (1961).
- ⁷⁷⁾ Henkels H. W., J. Appl. Phys., **22**, 916 (1951).
- ⁷⁸⁾ Козырев О. Т., Физика твердого тела, **3**, 470 (1958).
- ⁷⁹⁾ Henkels H. W., Phys. Rev., **76**, 1737 (1949);
Brown F. C., Phys. Rev., **4**, 85 (1914);
de Boer F., Philips Res. Rep., **2**, 352 (1947).
- ⁸⁰⁾ Weyl W. A., Tonind. Ztg., **29**, 559 (1929).
- ⁸¹⁾ Gremmelmaier R., Madelung O., Z. Naturf., **8a**, 333 (1953).
- ⁸²⁾ Tanenbaum M., Pearson G. L., Feldmann W. L. Phys. Res., **93**, 912 (1954).
- ⁸³⁾ Runyan W. R., J. Appl. Phys., **27**, 1562 (1956);
von Kleinknecht H., Naturwissenschaft, **39**, 400 (1952); Z. Physik, **139**, 599 (1954);
Kanai Y., J. Phys. Soc. Japan, **7**, 534 (1952);
Billig E., Gasson D. B., J. Sci. Instr., **35**, 360 (1958);
Dash W. C., J. Appl. Phys., **30**, 459 (1959).
- ⁸⁴⁾ Keck P. H., Golay H. J. E., Phys. Rev., **19**, 1297 (1953); Physica, **20**, 1059 (1954);
Gooriszen J., Acta Electronica, Paris, **1**, 201 (1956); **4**, 479 (1960);
Birbeck F. E., Calverley A., S.E.R.L. Tech. J., **8**, 197 (1958);
Poplawsky R. B., Thomas J. E., Rev. Sci. Instr., **31**, 1303 (1960).
- ⁸⁵⁾ Sangster R. C., Maverick E. F., Croutch M. L., J. Electrochem. Soc., **104**, 317 (1957);
Mark A., J. Electrochem. Soc., **108**, 880 (1961);
Theuerer H. C., J. Electrochem. Soc., **108**, 649 (1961).
- ⁸⁶⁾ Keck P. H., Levin S. B., Broder J., Lieberman R., Rev. Sci. Instr., **25**, 298 (1954).
- ⁸⁷⁾ Carman J. N., Stello P. E., Bittman C. A., J. Appl. Phys., **25**, 543 (1954).
- ⁸⁸⁾ Reuter B., Knoll K., Naturwissenschaften, **34**, 372 (1947);
Lely J. A., Ber. deut. keram. Ges., **32**, 229 (1955);
Hamilton D. R., J. Electrochem. Soc., **105**, 735 (1958);
Hergenrother K. M., Mayer S. E., Mlavsky A. T., Report Conf. on SiC, Boston, 1959, Pergamon Press New York, 1960;
Smith A. H., J. Electrochem. Soc., **100**, 526 (1959).
- ⁸⁹⁾ Iley R., Riley H. L., Nature, **160**, 468 (1947);
Merz K. M., Adamsky R. F., J. Am. Chem. Soc., **81**, 250 (1959);
Kendall J. T., Report Conf. on SiC, Boston, 1959, Pergamon Press, New York, 1960;
Straughan V. E., Mayer E. F., *ibid.*;
Susman S., Weber H. S., Spriggs R. S., *ibid.*;
Brenner C., *ibid.*
- ⁹⁰⁾ Hall R. N., J. Appl. Phys., **29**, 914 (1958);
Halden F. A., Report Conf. of SiC, Boston, 1959, Pergamon Press, New York, 1960.
Ellis R. C., Jr., *ibid.*
- ⁹¹⁾ Stanley J. M., Theokritoff S., Am. Mineral., **41**, 537 (1956);
van Praagh G., Disc. Faraday Soc., No. 5, 338 (1949); Geol. Mag., **84**, 98 (1947);
Thomas L. A., Wooster N., Wooster W. A., Disc. Faraday Soc., No. 5, 341 (1949);
van Nieuwenburg C. J., van Zon P., Rev. Trav. Chim. Pays Bas., **54**, 129 (1935);
van Nieuwenburg C. J., Blumendal H. B., Rev. Trav. Chim. Pays Bas., **49**, 857, 962 (1930); **50**, 330 (1931); **53**, 476 (1954).
- ⁹²⁾ Morey G. W., J. Amer. Ceram. Soc., **17**, 145 (1934).
- ⁹³⁾ Tufte O. N., Ewald A. W., Bull. Am. Phys. Soc., (II), **3**, 128, (1958);
Ewald A. W., Tufte O. N., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 523 (1959).
- ⁹⁴⁾ Frankel, Mineral Mag., **28**, 111 (1947);
Reed T. B., Roden J. T., Mariano A. N., J. Appl. Phys., **33**, 1014 (1962).
- ⁹⁵⁾ Merker L., Trans. AIME, **202**, 645 (1955);
Levin S. B., Field N. J., Plock F. M., Merker L., J. Opt. Soc. Am., **45**, 737 (1955);
Горин Ю. И. и др., Кристаллография, **6**, 377 (1961).
- ⁹⁶⁾ Bottom V. E., Phys. Rev., **75**, 1310 (1949).

- ⁹⁷⁾ Moore C. H., Trans. AIME, 184, 194 (1949);
Moore C. H., Merker L., Lynd L. E., Am. Mineral, 35, 127 (1950); Sci. News Letters, National Lead Co., Ti Division, Oct. 1947.
- ⁹⁸⁾ Hahn H., de Lorent C. Angew. Chem., 68, 523 (1956).
- ⁹⁹⁾ Fritsch O., Ann. Phys., 22, 375 (1935);
Bogner G., Mollwo E., J. Phys. Chem. Solids, 6, 136 (1958).
- ¹⁰⁰⁾ Czyzak S. J., Reynolds D. C., Allen R. C., Reynolds C. C., J. Opt. Soc. Am., 44, 864 (1954);
Piper W. W., J. Chem. Phys., 20, 1343 (1952);
Reynolds D. C., Czyzak S. J., Phys. Rev., 79, 543 (1950);
Matsumura T., Fujisaki H., Tanabe Y., Sci. Repts. Tohoku Univ., 10, 459 (1958);
Creene L. C., Reynolds D. C., Czyzak S. J., Baker W. M., J. Chem. Phys., 29, 1375 (1958);
Samuelson H., Brophy V. A., J. Electrochem. Soc., 108, 150 (1961).
- ¹⁰¹⁾ Kremheller A., Sylvania Technol., 8, 11 (1955);
Krumbiegel J., Jost K. H., Z. Naturf., 10a, 526 (1955);
Durocher J., Compt. rend., 32, 823 (1951).
- ¹⁰²⁾ Addamiano A., Dell P. A., J. Phys. Chem., 61, 1020 (1957);
Addamiano A., Aven M., J. Appl. Phys., 31, 36 (1960).
- ¹⁰³⁾ Greene L. C., Kingston D. L., Bull. Am. Phys. Soc. (II), 4, 157 (1959);
Aven M., cited by W. W. Piper et al., J. Appl. Phys., 32, 1278 (1961).
- ¹⁰⁴⁾ Fabre C., Compt. rend., 105, 279 (1887).
Tubota H. et al., J. Phys. Soc. Japan, 16, 1038 (1961).
- ¹⁰⁵⁾ Lind E. L., Bube R. H., Bull. Am. Phys. Soc. (II), 1, 110 (1956); 2, 342 (1957).
- ¹⁰⁶⁾ Bube R. H., Lind E. L., Phys. Rev., 110, 1040 (1958).
- ¹⁰⁷⁾ Sawada S., Danielson G. C., Phys. Rev., 113, 1005 (1959).
- ¹⁰⁸⁾ Renner T., Z. anorg. allgem. Chem., 298, 22 (1959).
- ¹⁰⁹⁾ Antell G. R., Effer D., J. Electrochem. Soc., 106, 509 (1959).
- ¹¹⁰⁾ Hofstetter J. C., J. Wash. Acad. Sci., 9, 85 (1919).
- ¹¹¹⁾ Zerfoss S., Ceram. Age, 54, 293 (1949).
- ¹¹²⁾ Wetzlar K., Z. angew. Mineral., 1, 125 (1939).
- ¹¹³⁾ Bunn C. W., Emmett H., Disc. Faraday Soc., No. 5, 119 (1949).
- ¹¹⁴⁾ Busch G., Helv. Phys. Acta, 10, 261 (1937).
- ¹¹⁵⁾ Busch G., Helv. Phys. Acta, 11, 267 (1938).
- ¹¹⁶⁾ Busch G., Scherrer P., Naturw., 23, 737 (1935).
- ¹¹⁷⁾ Bärtschi P., Matthias B., Merz W., Scherrer P., Helv. Phys. Acta, 18, 240 (1945).
- ¹¹⁸⁾ Moore R. W., J. Am. Chem. Soc., 41, 1060 (1919);
McL. Nicolson A., Trans. Am. Inst. Electr. Engrs., 38, Part 2 1467 (1919).
- ¹¹⁹⁾ Gibbs W. E., Clayton W., Nature, 113, 492 (1924).
- ¹²⁰⁾ Mason W. P., Phys. Rev., 70, 529 (1946).
- ¹²¹⁾ Epsig H., Z. Krist., 92, 387 (1935).
- ¹²²⁾ Hofstadter R., Phys. Rev., 74, 100 (1948).
- ¹²³⁾ Plyler E. K., Phelps F. P., J. Opt. Soc. Am., 41, 209 (1951).
- ¹²⁴⁾ Plyler E. K., Phelps F. P., J. Opt. Soc. Am., 42, 432 (1952).
- ¹²⁵⁾ Stockbarger D. C., Early M., O.S.R.D. Report No. 4690 (1944).
- ¹²⁶⁾ Kremers H. C., J. Opt. Soc. Am., 37, 337 (1947);
Nail N. R., Moser F., Goddard P. E., Urbach F., Rev. Sci. Instr., 28, 275 (1957).
- ¹²⁷⁾ Koops R., Optik, 3, 298 (1948).
- ¹²⁸⁾ Ashcroft J. M., Smakula A., 108, 642 (1948).
- ¹²⁹⁾ Griffel M., Stout J. W., J. Am. Chem. Soc., 72, 4351 (1950).
- ¹³⁰⁾ Gillette R. H., Rev. Sci. Instr., 21, 294 (1950).
- ¹³¹⁾ Guylai Z., Z. Physik, 46, 80 (1928).
- ¹³²⁾ Ottmer R., Z. Physik, 46, 798 (1928).
- ¹³³⁾ Lehfelddt W., Z. Physik, 85, 717 (1933).
- ¹³⁴⁾ Menzies A. C. G., Proc. Phys. Soc. (London), B65, 576 (1952).
- ¹³⁵⁾ Schröter H., Z. Physik, 67, 24 (1931).
- ¹³⁶⁾ Rudness R. G., Kebler R. W., J. Am. Ceram. Soc., 43, 17 (1960).
- ¹³⁷⁾ Попова А. А., ДАН СССР, 3, 711 (1958).
- ¹³⁸⁾ Wickham D. G. Mass. Inst. Tech., Lab. Insulation Res. Tech. Rept. No. 89 (1959);
Smiltens J., J. Am. Chem. Soc., 79, 4881 (1957).
- ¹³⁹⁾ Penoyer R. F., Shafer M. W., J. Appl. Phys., 30, 315 S (1959).
- ¹⁴⁰⁾ Bickford L. R., Brownlow J. M., Penoyer R. F., Proc. Inst. Electr. Engrs. (London), 104, B Suppl., 238 (1957); J. Appl. Phys., 29, 441 (1958).
- ¹⁴¹⁾ Crumpton R., cited by Harrison F. W., Research, 12, 395 (1959).
- ¹⁴²⁾ Galt J. K., Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., 79, 391 (1950).
- ¹⁴³⁾ Galt J. K., Yager W. A., Merritt F. R., Remeika J. P., Phys. Rev., 81, 470 (1951);

- Okamura T., Kojima Y., Torizuka Y., Phys. Rev., 85, 693 (1952).
- ¹⁴⁴) Okamura T., Kojima Y., Phys. Rev., 85, 690 (1952).
 - ¹⁴⁵) Okamura T., Kojima Y., Phys. Rev., 86, 1040 (1952).
 - ¹⁴⁶) Stuyts H. cited by Кооу С., Philips Tech. Rev., 19, 286 (1958).
 - ¹⁴⁷) Smith W. V., Overmeyer J., Calhoun B. A., I.B.M.J. Res. Dev. 3, 153 (1959).
 - ¹⁴⁸) Wijn H. P. J., Nature, 170, 707 (1952).
 - ¹⁴⁹) Аникин И. Н., Кристаллография, 2, 195 (1957).
 - ¹⁵⁰) Алявдин Н. В., Шефталъ Н. Н., Федорова З. И., Кристаллография, 2, 193 (1957).
 - ¹⁵¹) Cech R. E., Alessandrini E. I., Trans. Am. Soc. Metals, 51, 150 (1959).
 - ¹⁵²) Chodura B., Landsperky H., Machacek V., Energie Nucl., 1, 101 (1959).
 - ¹⁵³) Yuan-Lung C., Sci. Sinica, 8, 629 (1959); Z. phys. Chem. (Leipzig), 212, 167 (1959).
 - ¹⁵⁴) Nishimura J., Tanabe Y., J. Phys. Soc. Japan, 14, 850 (1959).
 - ¹⁵⁵) Зуев К. П., Физика твердого тела, 1, 111 (1959).
 - ¹⁵⁶) Seirbe G., Kleint C., Z. Naturf., 14a, 754 (1959).
 - ¹⁵⁷) Fischer A. G., J. Electrochem. Soc., 106, 836 (1959).
 - ¹⁵⁸) Porbansky E. M., J. Appl. Phys., 30, 1455 (1959).
 - ¹⁵⁹) Rennie A. E., Nielsen S., Brit. J. Appl. Phys., 20, 429 (1959).
 - ¹⁶⁰) Stone B., Hill D., Bull. Am. Phys. Soc., 4, 408 (1959); Phys. Rev. Letters, 4, 282 (1960).
 - ¹⁶¹) Bennett A. I., Longini R. L., Phys. Rev., 116, 53 (1959); Billig E., Proc. Roy. Soc. (London), A229, 346 (1955); Acta Cryst., 3, 353 (1955); 5, 54 (1957); Seidensticker R. G., Hamilton D. R., Electrochem. Soc., 9, 152 (1960); Bennett A. I., Longini R. L., Smith W. J., Electrochem. Soc., 9, 163 (1960); Lever R. F. et al., Rev. Sci. Instr., 31, 1334 (1960).
 - ¹⁶²) Kremheller A. et al., J. Electrochem. Soc., 107, 12 (1960).
 - ¹⁶³) Morton G. A., Schultz M. L., Hardy W. E., R.C.A. Rev., 20, 599 (1959).
 - ¹⁶⁴) de la Rue R. E., Holden F. A., Rev. Sci. Instr., 31, 35 (1960).
 - ¹⁶⁵) Mason D. R., Cook J. S., Bull. Am. Phys. Soc., 5, 78 (1960); J. Appl. Phys., 32, 475 (1961).
 - ¹⁶⁶) Bacon R., J. Appl. Phys., 31, 283 (1960).
 - ¹⁶⁷) Richards J. L., J. Appl. Phys., 31, 600 (1960); Weisberg L. R. et al., J. Electrochem. Soc., 109, 642 (1962).
 - ¹⁶⁸) Horn F. H., J. Electrochem. Soc., 105, 393 (1958); Dash W. C., J. Appl. Phys., 31, 736 (1960).
 - ¹⁶⁹) Kremheller A., J. Electrochem. Soc., 107, 422 (1960).
 - ¹⁷⁰) Toth R. S., J. Appl. Phys., 31, 1117 (1960).
 - ¹⁷¹) Conroy L. E., Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., 79, 4048 (1957).
 - ¹⁷²) Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., 81, 5556 (1959).
 - ¹⁷³) Sienko M. J., Mazumder B. R., J. Am. Chem. Soc., 82, 3508 (1960).
 - ¹⁷⁴) Armstrong R. W., Faust J. W., Tiller W. A., J. Appl. Phys., 31, 1954 (1960).
 - ¹⁷⁵) Trumbore F. A., Porbansky E. M., J. Appl. Phys., 31, 2068 (1960).
 - ¹⁷⁶) Albers W., Haas C., van der Maesen F., J. Phys. Chem. Solids, 15, 306 (1960).
 - ¹⁷⁷) Nikitine S. et al., Compt. rend., 251, 935 (1960).
 - ¹⁷⁸) Beun J. A., Nitsche R., Lichtensteiger M., Physica, 26, 647 (1960); Nitsche R., J. Phys. Chem. Solids, 17, 163 (1960); Nitsche R. et al., J. Phys. Chem. Solids, 21, 199 (1961).
 - ¹⁷⁹) Smirous K., Vechouska U., Czech. J. Phys., 10, 674 (1960).
 - ¹⁸⁰) Busch G., Vogt O., Helv. Phys. Acta, 33, 437 (1960).
 - ¹⁸¹) Nielsen J. W., Dearborn E. F., J. Phys. Chem., 64, 1762 (1960).
 - ¹⁸²) Jona F., Shirane G., Перинский Р., Phys. Rev., 97, 1584 (1955).
 - ¹⁸³) Кот М. В., Крецу И. В., Физика твердого тела, 2, 1134 (1960); Eisner R. L. et al., J. Appl. Phys., 32, 1833 (1961).
 - ¹⁸⁴) Storks R. J., Medcalf W. E., in Boron, Eds. J. A. Kohn, W. F. Nije and G. K. Gaule, Plenum Press, New York, 1960, p. 59; Talley C. P., J. Appl. Phys., 32, 1787 (1961).
 - ¹⁸⁵) Strauss A. J., Rosenberg A. J., J. Phys. Chem. Solids, 17, 278 (1961).
 - ¹⁸⁶) Johnson F. D., J. Electrochem. Soc., 108, 159 (1961); J. Appl. Phys., 32, 127 (1961).
 - ¹⁸⁷) Ахундов Г. А., Абдулаев Г. Б., Гусейнов Г. Л., Физика твердого тела, 2, 1378 (1961).
 - ¹⁸⁸) Новосёлова А. В., Бабин В. Н., Соболев В. П., Ж. неорг. хим., 6, 113 (1961).

- 189) Laudise R. A. et al., J. Phys. Chem., 65, 359 (1961);
Laudise R. A., Kolb E. D., J. Am. Ceram. Soc., 45, 51 (1962).
- 190) Loh E., Newman R., J. Appl. Phys., 32, 470 (1961).
- 191) Robins R. G., J. Nucl. Mat., 3, 294 (1961).
- 192) Cambino R. J., Leonhard F., J. Am. Ceram. Soc., 44, 221 (1961).
- 193) Beun J. et al., Physica, 27, 448 (1961).
- 194) Gershenzon M., Mikulyak R. M., J. Electrochem. Soc., 108, 545 (1961).
- 195) Guggenheim H., J. Appl. Phys., 32, 1337 (1961).
- 196) Busch G. et al., Helv. Phys. Acta 34, 359 (1961).
- 197) Silvey G. A., Lyons V. A., Silvestri V. J., J. Electrochem. Soc., 108, 653 (1961).
- 198) Piper W. W., Polich S. J., J. Appl. Phys., 32, 1278 (1961).
- 199) Ellerbeck L. D., Snanks H. R., Sidles P. H., Danielson G. C., J. Chem. Phys., 35, 298 (1961).
- 200) van Uitert L. G., Soden R. R., J. Appl. Phys., 31, 328 (1960).
- 201) Aviakan P., Smakula A., J. Appl. Phys., 31, 1720 (1960).
- 202) Patek K., Czech. J. Phys., 11, 686 (1961).
- 203) Mita Y., J. Phys. Soc. Japan, 16, 1484 (1961).
- 204) Spear W. E., J. Phys. Chem. Solids, 21, 110 (1961).
- 205) Nassau K., J. Appl. Phys., 32, 1820 (1961).
- 206) Houston B. B. et al., Bull. Am. Phys. Soc., 6, 436 (1961).
- 207) Weidel J., Z. Naturf., 9a, 697 (1954).
Davies T. J., Bull. Am. Phys. Soc., 2, 301 (1957).
- 208) Maak I. cited by Grimmeiss H. G. et al., J. Appl. Phys., 32S 2123 (1961);
Roy A. S., J. Electrochem. Soc., 109, 750 (1962).
- 209) Ferretti A. et al., J. Appl. Phys., 32, 905 (1961); 34, 388 (1963).
- 210) van Uitert L. G., Swanekamp F. W., J. Appl. Phys., 32, 1176 (1961).
- 211) Schäfer H., Jacob H., Etzel K., Z. anorg. u. allgem., Chem. 286, 27 (1956).
- 212) Hauptmann Z., Czech. J. Phys. 12, 148 (1962).
- 213) Horn F. H., J. Appl. Phys., 32, 900 (1961).
- 214) Wickersheim K. A., White R. L., Phys. Rev. Letters, 4, 125 (1960).
- 215) Lefever R. A., Torpy J. W., Chase A. B., J. Appl. Phys., 32, 962 (1961).
- 216) Abernathy L. L. et al., J. Appl. Phys. Suppl., No. 3, 32S, 376 (1961).
- 217) Linares R. C., J. Appl. Phys., 33, 1747 (1962).
- 218) Horn F. H., J. Appl. Phys., 32, 900 (1961).
- 219) Poplanski R. P., J. Appl. Phys., 33, 1616 (1962).
- 220) Horn F. H., J. Appl. Phys., 33, 1615 (1962).
- 221) Merker L., J. Am. Ceram. Soc., 45, 366 (1962).
- 222) Nassau K., Broyer A. M., J. Appl. Phys., 33, 3064 (1962).
- 223) Ing S. W. Jr., Minden H. T., J. Electrochem. Soc., 109, 995 (1962);
Crocker A. J., J. Appl. Phys., 33, 2840 (1962).
- 224) van Uitert L. G., Preziosi S. J., J. Appl. Phys., 33, 2908 (1962).
- 225) Horn F. H., J. Appl. Phys., 33, 2832 (1962).
- 226) Kunnmann W., Woold A., Banks E., J. Appl. Phys., 33S, 1364 (1962).
- 227) van Houten S., Nature, 195, 484 (1962);
Haul R., Just D., J. Appl. Phys., 33S, 487 (1962).
- 228) Linares R. C., J. Am. Ceram. Soc., 45, 307 (1962).
- 229) Lynch R. T., J. Appl. Phys., 33, 1009 (1962).
- 230) Epstein S., J. Electrochem. Soc., 109, 738 (1962).
- 231) Linares R. C., Ballman A. A., van Uitert L. G., J. Appl. Phys., 33, 3209 (1961).
- 232) Lefever R. A., Rev. Sci. Instr., 33, 1470 (1962).
- 233) Austerman S. B., J. Am. Ceram. Soc., 46, 6 (1963).

вать методам получения кристаллов из расплава. Кристаллы тех веществ, которые обладают высоким давлением пара и не могут быть расплавлены, выращиваются из паровой фазы.

Кристаллизацию из растворов в расплавленной соли или в жидком растворителе (в нормальных или надкритических условиях) используют для веществ с незначительным давлением пара и с высокой точкой плавления. Кроме того, метод кристаллизации из растворов может быть принят и по другим причинам. Например, при выращивании из обычного раствора или из раствора в расплаве температура кристаллизации понижается. В связи с этим в процессе синтеза уменьшаются давление пара и концентрация собственных дефектов. Влияние давления оказывается существенным при кристаллизации веществ, склонных к разложению или испарению, например при синтезе

фосфида индия. Концентрация собственных дефектов определяет совершенство получаемых кристаллов. Поэтому кристаллы некоторых веществ выращивают из пара даже в тех случаях, когда их нетрудно расплавить. Так, выращенные из пара кристаллы селенида свинца оказались более совершенными и более стехиометрически строгими по составу, чем кристаллы, полученные из расплава [103]. Причины этого рассматриваются ниже.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Пфанн В. Г., Зонная плавка, Металлургиздат, 1960.
2. Hall R. N., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 63 (1957);
Романенко В. Н., Физика твердого тела, **2**, 793 (1960).
3. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P., J. Chem. Phys., **21**, 1987 (1953);
Кулик И. О., Зильберман Г. Е., Кристаллография, **4**, 572 (1959).
4. Thurmond C. D., in Semiconductors, Ed. N. B. Hannay, Reinhold Publ. Corp., 1959, p. 160 (см. перевод в кн: «Полупроводники, под ред. Хеннея, ИЛ, 1962, стр. 140).
5. Brice J. C., private communication.
6. Hall R. N., Phys. Rev., **88**, 139 (1952); J. Phys. Chem., **57**, 836 (1953).
7. Bennett A. I., Longini R. L., Phys. Rev., **116**, 53 (1959) (см. перевод в сб.: «Новое в получении монокристаллов полупроводников», ИЛ, 1962, стр. 169).
8. Чернов А. А., ДАН СССР, **5**, 470 (1960).
9. Trainor A., Bartlett B. E., Solid State Electronics, **2**, 106 (1961).
10. Read W. T., cited by Pfann W. G., Trans. AIME, **194**, 747 (1952).
11. Reiss H., Trans. AIME, **200**, 1053 (1954) (см. перевод в сб.: «Методы получения чистых металлов», ИЛ, 1957, стр. 207).
Lord N. W., Trans. AIME, **197**, 1531 (1953);
Birman J. C., J. Appl. Phys., **26**, 1195 (1955);
Braun J., Marshall S., Brit. J. Appl. Phys., **8**, 157 (1957);
Gold L., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 386 (1959);
Gold L., Johnson W., Franklin J. Inst., **270**, 367 (1960).
12. Burris L., Stockman C. H., Dillon I. G., Trans. AIME, **203**, 1017 (1955) (см. перевод в сб.: «Методы получения чистых металлов», ИЛ, 1957, стр. 225).
13. Grundig H., Z. Physik, **158**, 577 (1960).
14. Wernick J. H., Benson K. E., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 157 (1957).
15. Folberth O. G., Weiss H., Z. Naturf., **10a**, 615 (1955).
16. Moser F., Burnham D. C., Tippins H. H., J. Appl. Phys., **32**, 48 (1961);
Fohl T., Christy R. W., J. Sci. Instr., **36**, 98 (1959).
17. van den Boomgaard J., Kröger F. A., Vink H. J., J. Electronics, **1**, 212 (1955).
18. Bloem J., private communication.
19. Hulme K. F., Mullin J. B., J. Electronics and Control, **3**, 160 (1957);
Strauss A. J., J. Appl. Phys., **30**, 559 (1959).
20. Ultra Purification of Semiconductor Material, Eds. M. S. Brooks and J. K. Kennedy, McMillan and Comp., New York, 1962.
21. van den Boomgaard J., Philips Res. Rep., **11**, 27 (1956); **11**, 91 (1956).
22. Madelung G., Z. physik., **162**, 508 (1961).
23. Röck H., Naturwissenschaften, **43**, 81 (1956).
24. Weisberg L. R., Rosi F. D., Rev. Sci. Instr., **31**, 206 (1960).
25. Sterling H. F., Warren R. W., Nature, **192**, 745 (1961).
26. Keck P. H., Golay M. J. E., Phys. Rev., **89**, 1297 (1953);
Keck P. H., Physica, **20**, 1059 (1954);
Müller S., Z. Naturf., **9b**, 504 (1954);
Emsis R., Z. Naturf., **9a**, 67 (1954);
Theuerer H. C., Trans AIME, **206**, 1316 (1956);
Buehler E., Rev. Sci. Instr., **28**, 453 (1957).
27. Whelan J. M., Wheatley G. H., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 169 (1958).
28. Davis M., Calverley A., Lever R. F., J. Appl. Phys., **27**, 195 (1956);
Birbeck F. E., Calverley A., S.E.R.L. Tech. J., **8**, 197 (1958).
29. Pfann W. G., Benson K. E., Hagelbarger D. W., J. Appl. Phys., **30**, 454 (1959).
30. Silverman S. J., J. Electrochem. Soc., **108**, 585 (1961).
31. Pfann W. G., Hagelbarger D. W., J. Appl. Phys., **27**, 12 (1956).
32. Pfann W. G., Olsen K. M., Phys. Rev., **89**, 322 (1953).
33. Schuegraf K., Seiler K., Z. Naturf., **15a**, 368 (1960).
34. Hulme K. F., Mullin J. B., J. Electrochem. Soc., **3**, 160 (1957), Solid State Electronics, **5**, 211 (1962).

35. Theuerer H. C., *Trans. AIME*, **206**, 1316 (1956).
36. Rubin B., Montes G. H., Weiner J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 656 (1957);
Szekeley G., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 663 (1957).
37. Logan R. A., *Phys. Rev.*, **91**, 757 (1953);
Logan R. A., Schwartz M., *Phys. Rev.*, **96**, 46 (1954).
38. Wang Pei, *J. Phys. Chem.*, **60**, 45 (1956).
39. Esaki L., *Phys. Rev.*, **89**, 1026 (1953);
Fuller C. S., Struthers J. D., Ditzenberg J. A., Wolfstirn K. B., *Phys. Rev.*, **93**, 1182 (1954).
40. Bloem J., Kröger F. A., *Philips Res. Rep.*, **12**, 281 (1957).
- 40a. Weiss K., Fielding P., Kröger F. A., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **26**, 145 (1960);
Carlson R. O., *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 65 (1960).
41. Fuller C. S., cited by Logan R. A., Schwartz M., *J. Appl. Phys.*, **26**, 1287 (1955);
Thurmond C. D., Logan R. A., *J. Phys. Chem.*, **60**, 591 (1956).
42. Медников А. К., *Физика твердого тела*, **2**, 215 (1960); **1**, 1704 (1960).
43. Goetzberger A., Shockley W., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1821 (1960).
44. Gallagher C. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 82 (1957).
45. Bemski G., Struthers J. D., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 588 (1958);
Silverman S. J., Singleton J. B., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 591 (1958).
- 45a. Aven M., Woodbury H. H., *Appl. Phys. Letters*, **1**, 53 (1962).
46. Bloem J., Kröger F. A., *Philips Res. Rep.*, **12**, 303 (1957).
47. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., *Bell. System Tech. J.*, **35**, 535 (1956).
48. Obinata I., *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A 9**, 118 (1957).
49. Smales A. A., *J. Electronics and Control*, **1**, 327 (1955).
50. Luke C. L., Campbell M. E., *Anal. Chem.*, **25**, 1588 (1953); **27**, 1150 (1955);
28, 1340 (1956);
Rudolph J. S., Bacon M. L., *Anal. Chem.*, **27**, 322 (1955).
51. Milner G. W. C., Slee L. J., *Ind. Chemist*, **33**, 494 (1957).
52. Jennings V. J., *S.E.R.L. Tech. J.*, **9**, 163 (1959).
53. Burton J. A., Kolb E. O., Slichter W. P., Struthers J. D., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1991 (1953).
54. James J. A., Richards D. H., *J. Electronics and Control*, **3**, 500 (1957).
55. Mullin J. B., *J. Electronics and Control*, **4**, 358 (1958).
56. Morrison G. H., Cosgrove J. F., *Anal. Chem.*, **27**, 810 (1955).
57. Thompson B. A., Strauss B. M., Leboeuf M. B., *Anal. Chem.*, **30**, 1023 (1958).
Brooksbank W. A., Leddicote G. W., Mahlman H. A., *J. Phys. Chem.*, **57**, 815 (1953);
Kant A., Cali J. P., Thompson H. D., *Anal. Chem.*, **28**, 1867 (1956);
James J. A., Richards D. M., *J. Electronics and Control*, **3**, 500 (1957).
58. Anderson S. et al., *J. Chem. Phys.*, **32**, 949 (1960).
59. Williams A. I., *Analyst*, **86**, 172 (1961).
60. Inghram M. G., *J. Phys. Chem.*, **57**, 809 (1953).
61. Dempster A. J., *U. S. Atomic Energy Commission Report MDCC*, 370 (1951);
Gorman J. G., Jones E. J., Hipple J. A., *Anal. Chem.*, **23**, 438 (1951).
62. Hannay N. B., Ahearn A. J., *Anal. Chem.*, **26**, 1056 (1954).
63. Sloman H. A., Harvey C. A., *J. Inst. Metals*, **80**, 391 (1951/52);
Gregory J. N., Mapper D., Woodward J. A., *Analyst*, **78**, 414 (1953).
64. Thurmond C. D., Guldner W. G., Beach A. L., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 603 (1956).
65. Lely J. A., Kröger F. A., *Proc. Intern. Colloq. on Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen*, 1956, p. 525.
66. Parrish W., *Philips Tech. Rev.*, **17**, 269 (1956).
67. Dyroff C. V., Skiva P., *Anal. Chem.*, **26**, 1774 (1954).
68. Sinclair W. R., Loomis T. C., in *Kinetics of High-Temperature Processes*, Ed. W. D. Kingery, Technology Press, M.I.T., Cambridge, Mass., 1959, p. 58.
69. Castaing R., Descamps J., *J. de phys. et le radium*, **16**, 304 (1955).
70. Castaing R., Philibert J., Crussard C., *J. Metals*, **9**, 389 (1957);
Maringer R. E., Richard N. A., Austin A. E., *Trans. AIME*, **215**, 56 (1959).
71. McCaldin J. O., Witty D. B., *J. Appl. Phys.*, **32**, 65 (1961).
72. Witty D. B., Axelrod J. M., McCaldin J. O., in *Properties of Elemental and Compound Semiconductors*, Ed. H.C. Gatos, Interscience Publ., New York, 1959.
73. Lidowitz G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1501 (1953).
74. Berdennikova T. P., *Phys. Z. Sowjetunion*, **2**, 77 (1932).

75. Alsopp H. J., *Analyst*, **82**, 474 (1957);
Alsopp H. J., Roberts J. P., *Nature*, **180**, 603 (1957).
76. Engell H. J., *Z. Elektrochem.*, **60**, 905 (1956).
77. Kröger F. A., *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 277 (1958).
78. Wagener K., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **25**, 135 (1960).
79. Förland T., Förland K. S., Marshall P. A., cited by Hurlen T., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 365 (1959).
80. Kröger F. A., *Some Aspects of the Luminescence of Solids*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1940, p. 69;
Осико В. В., Максимова Г. В., *Оптика и спектроскопия*, **9**, 248 (1960).
81. Grillo E., *Compt. rend.*, **230**, 1280 (1950);
Avinor M., *Philips Res. Rep.*, **14**, 211 (1959).
82. Logan R. A., Schwartz M., *Phys. Rev.*, **96**, 46 (1954).
83. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., *Bell. System Tech. J.*, **35**, 535 (1956).
84. Coupland M. J., *Nature*, **181**, 1331 (1958).
85. Bloem J., Kröger F. A., *Philips Res. Rep.*, **12**, 303, 281 (1957).
86. Blanc J. et al., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1666 (1961).
87. Rögener H., *Ann. Phys.*, **29**, 386 (1937).
88. Mollwo E., *Ann. Phys.*, **29**, 394 (1937).
89. Kröger F. A., Vink H. J., vanden Boomgaard J., *Z. phys. Chem.*, **203**, 1 (1954).
90. de Nobel D., *Philips Res. Rep.*, **14**, 361, 430 (1959).
91. Bloem J., *Philips Res. Rep.*, **11**, 273 (1956).
- 91a. Brebrick R. F., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 27 (1963).
92. Kröger F. A., Vink H. J., in *Solid State Physics*, Eds. F. Seitz and D. Turnbull., Academic Press, New York, **3**, 307 (1956).
93. Veloric H. S., Greig W. J., *R.C.A. Rev.*, **21**, 437 (1960).
94. Fuller C. S., *Transistor Technology*, **3**, 64 (1958).
95. Rourke F. M., Sheffield J. C., White F. A., *Rev. Sci. Instr.* **33**, 455 (1961).
96. Horowitz K. L., in *Semiconducting Materials*, Ed. H. K. Henisch, Butterworths Scientific Publ., London 1951, p. 47.
97. Prener J. S., Williams F. E., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 342 (1956);
Potter R. M. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1154 (1962).
98. Tanenbaum M., Mills A. D., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 171 (1961).
99. *Growth and Perfection of Crystals*, Proc. Intern. Conf. on Crystal Growth, Cooperstown, N.Y. August, 1958, John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London, 1960.
100. *Crystal Growth*, Disc. Faraday Soc., No. 5 (1949).
101. Бокли Г., *Рост кристаллов*, ИЛ, 1954;
Lawson W. D., Nielsen S., *Preparation of Single Crystals* Butterworths Scientific Publ. London, 1958 (см. перевод в сб.: «Процессы роста и выращивание кристаллов», ИЛ, 1963);
Lawson W. D., *T.R.E.J.*, **60** (1952);
Zerfoss S., *Science*, **124**, 9 (1956);
Short M. A., *The Industrial Chemist*, **33**, 3 (1957);
Рост кристаллов, сб. изд. АН СССР и изд-во «Наука», **1** (1937), **2** (1939), **3** (1961), **4** (1963), **5** (1965), **6** (1967); van Hook A., *Crystallization, Theory and Practice*, A.C.S. Monograph No. 152; Reinhold Publ. Corp., New York, 1961.
102. Pizzarello F., *J. Appl. Phys.*, **25**, 804 (1954).
103. Prior A. C., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 82 (1961) (см. перевод в сб.: «Процессы роста и выращивание монокристаллов», ИЛ, 1963, стр. 496).
104. Fochs P. D., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1733 (1960).
105. Sproull R. L., Dash W. C., Tyler W. W., Moose A. R., *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 410 (1951).
106. Fritsch O., *Ann. Phys.*, **22**, 375 (1935).
107. Lely J. A., *Ber. deutsch. keram. Ges.*, **32**, 229 (1955).
108. Bogner G., Mollwo E., *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 136 (1958).
109. Avinor M., *Philips Res. Rep.*, **14**, 211 (1959).
110. Piper W. W., Polich S. J., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1278 (1961).
111. Patek K., *Czech. J. Phys.*, **11**, 686 (1961).
112. Lorenz R., *Ber.*, **24**, 1501 (1891);
Frerichs R., *Phys. Rev.*, **72**, 594 (1947).
113. Kröger F. A., Vink H. J., vanden Boomgaard J., *Z. phys. Chem.*, **203**, 1 (1954).
114. Schäfer et al., *Z. anorg. Chem.*, **286**, 27, 42 (1956); **290**, 279 (1957); **291**, 221, 294 (1957).
115. Powell C. F., Campbell I. E., Gonser B. W., *Vapor Plating*, (John Wiley and Sons, New York; Chapman and Hall, London, 1955).
116. Шефер Г., *Химические транспортные реакции*, изд-во «Мир», 1964.

117. Rolsten R. F., *Iodide Metals and Metal Iodides*, John Wiley and Sons, New York, 1962.
118. Koref F., *Z. Elektrochem.*, **28**, 511 (1922);
van Arkel A. E., *Physica*, **3**, 76 (1923).
119. Marinace J. C., *I.B.M. J. Res. Dev.*, **4**, 248 (1960);
Klement R., Sandmann H., *Naturwissenschaften*, **44**, 349 (1957).
120. Cronmeyer D. C., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1730 (1958).
121. Theuerer H. C., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 649 (1961).
122. Amberger E., Thesis, Ludwig-Maximilians University, Munich.
123. Nitsche R., *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 163 (1960);
Nitsche R. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 199 (1961).
124. Schäfer H., Dohmann K. D., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **300**, 1 (1959); **311**, 134 (1961).
125. Dorsi D., Larkin C. F., cited by Pfann W. G., *Zone Melting*, John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London 1958, p. 162.
126. da Andrade E. N. C., Roscoe R., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **49**, 152 (1937).
127. Pfann W. G., Olsen K. M., *Phys. Rev.*, **89**, 322 (1953); *Bell. Lab. Rec.*, **33**, 201 (1955).
128. Calverley A., *Research (London)*, **14**, 462 (1961).
129. Kooy C., Couwenberg H. J. M., *Philips Tech. Rev.*, **23**, No. 5 (1961).
130. Reed T. B., *J. Appl. Phys.*, **32**, 2534 (1961).
131. Green G. W., *J. Sci. Instr.*, **38**, 167 (1961).
132. Horn F., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 393 (1958) (см. перевод в сб.: «Новое в получении кристаллов полупроводников», ИЛ, 1962, стр. 55).
133. Dash W. G., *J. Appl. Phys.*, **31**, 736 (1960) (см. перевод в сб.: «Новое в получении монокристаллов полупроводников», ИЛ, 1962, стр. 63);
Poplanski R. P., Thomas J. E., Jr., *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 1303 (1960).
134. Poplanski R. P., *J. Appl. Phys.*, **33**, 1616 (1962).
- 134a. Keck P. H. et al., *Rev. Sci. Instr.*, **25**, 298 (1959).
135. de la Rue R. E., Halden F. A., *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 35 (1960).
136. Busch G., Vogt O., *Helv. Phys. Acta*, **33**, 437 (1960).
- 136a. Montforte F. R., Swanekamp F. W., van Uitert L. G., *J. Appl. Phys.*, **32**, 959 (1961).
1366. John H. F., cited by Eisenstein A. S., *Phys. Rev.*, **93**, 1017 (1954).
137. Косизев П. Т., *ЖТФ*, **3**, 470 (1958).
138. Gremelmaier R., *Z. Naturf.*, **11a**, 511 (1956).
139. Harman T. C., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 731 (1958).
140. Richards J. L., *J. Sci. Instr.*, **34**, 289 (1957).
141. Whelan J. M., Wheatley G. H., *J. Phys. Chem. Solides*, **6**, 169 (1958);
Cunnell F. A., Wickham R., *J. Sci. Instr.*, **37**, 410 (1960).
142. Busch G., Hulliger F., Winkler U., *Helv. Phys. Acta*, **27**, 74 (1954);
Feretti A. et al., *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 566 (1961).
143. Metz E. P. A. et al., *J. Appl. Phys.*, **33**, 2016 (1962).
144. Hirsch P. B., *Progress in Metal Phys.*, **6**, 236 (1956) (см. перевод в сб.: «Успехи физиков металлов», Гос. научно-техн. изд. литературы по черной и цветной металлургии, М., 1960, стр. 283—416);
Рид В. Т., *Дислокации в кристаллах*, ИЛ, 1957;
Ван Бюрен, *Дефекты в кристаллах*, ИЛ, 1962.
145. Billig E., *Proc. Roy. Soc. London*, **A235**, 37 (1956);
Bennett D. C., Sawyer B., *Bell. Syst. Tech. J.*, **35**, 637 (1956);
Penning P., *Philips Res. Rept.*, **13**, 79 (1958).
146. Rosi F. D., *R.C.A. Rev.*, **19**, 349 (1958);
Bennett D. C., Sawyer B., *Bell. Syst. Tech. J.*, **35**, 637 (1956);
Кокориш Е. Ю., Шефталъ Н. Н., *Кристаллография*, **5**, 156 (1960).
147. Wagner R. S., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1679 (1958).
148. Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, **29**, 736 (1959); **30**, 459 (1959); **31**, 736 (1960);
Okkerse B., *Philips Tech. Rev.*, **21**, 340 (1960);
Ziegler G., *Z. Naturf.*, **16a**, 219 (1961).
149. Frank F. C., *in Deformation and Flow of Solids*, Ed. R. Grammel, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Wien, 1956, p. 74.
150. Dash W. C., *Phys. Rev. Letters*, **1**, 400 (1958).
151. Tiller W. A., *J. Appl. Phys.*, **29**, 611 (1958).
152. Goss A. J., Benson K. F., Pfann W. G., *Acta Met.*, **4**, 332 (1956).
153. Херл Д. Т., Механизм роста металлических кристаллов из расплава, в сб.: «Процессы роста и выращивание монокристаллов», ИЛ, 1963, стр. 303);
Kodera H., *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**, 527 (1963).
154. Pond R. B., Kessler S. W., *Trans. AIME*, **191**, 1156 (1951);
Rutter J. W., Chalmers B., *Can. J. Phys.*, **31**, 15 (1953);
Walton R. F., *Trans. AIME*, **203**, 1023 (1955).
155. Satterthwaite C. B., Ure H. W., *Phys. Rev.*, **108**, 1167 (1957).

156. Smirous K., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 170 (1961).
157. Петров Д. А., ЖФХ, **30**, 50 (1956).
158. Leverton F. W., J. Appl. Phys., **29**, 1241 (1958).
159. Goorissen J., Karstensen F., Z. Metallk., **50**, 46 (1959).
160. Айрапетянц С. В., Шмелев Г. Н., Физика твердого тела, **2**, 747 (1960); Blackwell G. R., J. Electronics and Control, **10**, 459 (1961); Lambert L., Solid State Electronics, **3**, 316 (1961).
161. Bradshaw S. E., Mlavsky A. J., J. Electronics and Control, **2**, 134 (1956).
162. van den Boomgaard J., Philips Res. Rep., **10**, 319 (1955); **11**, 27, 91 (1956).
163. Волчок В. А., Физика твердого тела, **3**, 894 (1961); Braun I., Wang E. Y., Solid State Electronics, **3**, 79 (1961).
164. Mullin J. B., Hulme K. F., Phil. Mag., **47**, 1286 (1959); Mullin J. B., J. Electrochem. Soc., **9**, 176 (1960); Allred W. P., Williardson R. K., J. Electrochem. Soc., **9**, 178 (1960); Allred W. P., Bate R. T., J. Electrochem. Soc., **108**, 258 (1961).
165. Dikhoff J. A. M., Solid State Electronics, **1**, 202 (1960).
166. Mullin J. B., Hulme K. F., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 1 (1960).
167. Buckley H. E., Crystal Growth, John Wiley and Sons, New York, 1951, pp. 368, 416.
168. Trumbore F. A., Freeland P. E., Logan R. A., J. Electrochem. Soc., **108**, 458 (1961).
169. Ueda H., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 61 (1961).
170. Милевский Л. С., Кристаллография, **6**, 249 (1961).
171. Wolff G., Kock P. H., Broder J. D., Phys. Rev., **94**, 753 (1959).
172. Hall R. N., J. Appl. Phys., **29**, 914 (1958).
173. Tufte O. N., Ewald A., Bull. Am. Phys. Soc. (II), **3**, 128 (1958).
174. Lent P. H., Acta Met., **10**, 1089 (1962).
175. Vieland L. G., Skalsky S., in Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors, Proc. Metall. Soc. Conf., 1960, Ed. O. Strubel, Interscience Publ., New York, 1961, **12**, p. 303.
176. van den Boomgaard J., Schol K., Philips Res. Rep., **12**, 127 (1957) (см. перевод в сб. «Новые полупроводниковые материалы», Металлургиздат, М., 1964, стр. 35).
177. Trumbore E. A., Porbansky E. M., J. Appl. Phys., **31**, 2068 (1960).
178. Pfann W. G., Trans. AIME, **203**, 961 (1955).
179. Tuttle O. F., Egli P. H., J. Chem. Phys., **14**, 571 (1946).
180. Morton G. A., Schultz M. L., Hardy W. E. R. C. A. Rev., **20**, 599 (1959).
181. Rudness R. G., Kehler R. W. Am. Ceram. Soc. Bull., April, 1959, p. 169.
182. Mason D. R., Cook J. S., Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 78 (1960); J. Appl. Phys., **32**, 475 (1961); Eisner R. L. et al., J. Appl. Phys., **32**, 1833 (1961).
183. Neuhaus A., Richards S., Ber. deutsch. keram. Ges., **35**, 108 (1958); Bauer W. H., Gordon I., Moore C. H., J. Am. Ceram. Soc., **33**, 140 (1950).
184. Weyl W. A., Tonind. Ztg., **29**, 559 (1929).
185. Matthias B. T., Phys. Rev., **73**, 808 (1948).
186. Remeika J. P., J. Am. Chem. Soc., **76**, 940 (1954).
187. Sherwood R. C., Remeika J. P., Williams H. J., J. Appl. Phys., **30**, 217 (1959).
188. Nielsen J. W., J. Appl. Phys., **29**, 390 (1958); Nielsen J. W., Dearborn E. F., J. Phys. Chem. Solids, **5**, 202 (1958); Porter C. S., Spencer E. G., Lecraw R. C., J. Appl. Phys., **29**, 495 (1958).
189. Nielsen J. W., J. Appl. Phys., **29**, 390 (1958).
190. Andrieux J. L., Compt. rend., **240**, 2104 (1955); Barbier M. J., Andrieux J. L., Compt. rend., **242**, 2352 (1950).
191. Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5556 (1959); Conroy L. E., Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4048 (1957); Sienko M. J., Mazumder B. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3508 (1960).
192. Holden A. N., Disc. Faraday Soc., No. 5, 313 (1949).
193. Nitsche R., Helv. Phys. Acta, **31**, 306 (1958); Nacken R., Z. Instrumentenk., **36**, 12 (1916).
194. Kading H., Mumbrauer R., Riehl N., Z. phys. Chem., A101, 362 (1932).
195. Riehl N., Z. physik. Chem. (Frankfurt), **14**, 361 (1958).
196. Riehl N., Sitzmann R., Hidalgo P., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **25**, 351 (1960).
197. Rowlinson J. S., Richardson N. J., in Adv. Chem. Phys., Ed. I. Prigogine, Interscience Publ., New York, Vol. 2, 1959.
198. Hannay, Hogarth, Proc. Roy. Soc. (London), **30**, 178 (1879—1880).
199. Spezia G., Atti Accad. Sci. Torino, **44**, 95 (1908).

-
200. Nacken R., Fiat Report, No. 641, 11 (1945);
Wooster N., Wooster W. A., Nature, **157**, 297 (1946);
Brown C. S., Kell R. G., Thomas L. A., Wooster N., Wooster W. A., Min. Mag., **29**, 858 (1952);
Corwin J. F., J. Phys. Chem., **62**, 1086 (1958).
 201. Laudise R. A., Nielsen J. W., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, **12**, 149 (1961).
 202. Carpenter H. C. H., Inst. Metals, London, May Lecture, 1926;
Carpenter H. C. H., Elam C. F., Proc. Roy. Soc. (London), **A100**, 329 (1921).
 203. McKeehan L. W., Phys. Rev., **29**, 920 (1927).
 204. Toth R. S. et al., J. Appl. Phys., **31**, 1117 (1960).
 205. Aviakana P., Smakula A., J. Appl. Phys., **31**, 1720 (1960).
 206. Kooy C., private communication.
 207. Lotgering F. K., J. Inorg. Nuclear Chem., **9**, 113 (1959); **16**, 100 (1960).
 208. Ebisuzaki Y., J. Appl. Phys., **32**, 2027 (1961).
 209. Economos J., J. Am. Ceram. Soc., **28**, 241 (1955);
Ryshkewitch E., Oxide Ceramics, Physical Chemistry and Technology, Academic Press, New York, 1960.
 210. Ward R., Froelich H. C., in Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Cornell Symposium of the Am. Phys. Soc., John Wiley and Sons, New York; Chapman and Hall, London, 1948, p. 22, 44.
 211. Hedvall J. A., Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Verlag Barth J. A., Leipzig, 1938; Hüttig G. F., Handbuch der Katalyse, Springer Verlag, Vienna, vol. VI, 1943.
Hedvall J. A., Einführung in die Festkörperchemie, Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1952; Proc. Intern. Symposia on the Reactivity of Solids, Paris, 1948; Cothenburg, 1952; Madrid, 1956; Amsterdam, 1960.

ГЛАВА II

Фазовые равновесия. Диаграммы состояния

Многие вопросы химии несовершенных кристаллов связаны с равновесием фаз.

Теория фазовых равновесий основана на законах термодинамики. Она позволяет определить число фаз, которые могут сосуществовать в равновесных условиях (правило фаз Гиббса, 1876 г.), и устанавливает некоторые соотношения между составом, температурой и давлением (или объемом) в равновесных системах.

Для наглядного изображения фазовых равновесий удобно использовать диаграммы состояния [1]. Для однокомпонентной двухфазной системы соотношение между температурой T , давлением P или объемом равновесной системы выражается некоторой диаграммой на плоскости. В двухкомпонентной системе связь между температурой T , составом x и давлением P или объемом V передается трехмерной диаграммой. Для полного описания многокомпонентной системы требуется больше трех координат, поэтому графически можно исследовать только частные случаи, соответствующие проекциям или сечениям многомерной диаграммы.

Следует отметить, что такое ограничение встречается часто. Например, бинарное соединение, так же как и простое вещество, содержащее один тип примеси, относится к двухкомпонентным системам. При добавлении к бинарному соединению примеси система становится трехкомпонентной. При этом возникают соответствующие трудности графического изображения.

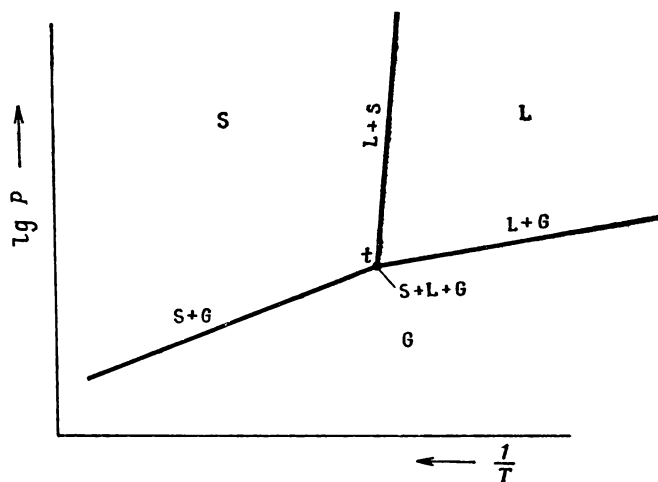
Теория фазовых равновесий рассмотрена достаточно подробно [1, 2], поэтому здесь разбираются лишь некоторые вопросы, относящиеся к диаграммам состояния и термодинамической теории фазовых равновесий (гл. III—V), причем основное внимание уделяется двухкомпонентным системам.

II.1. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

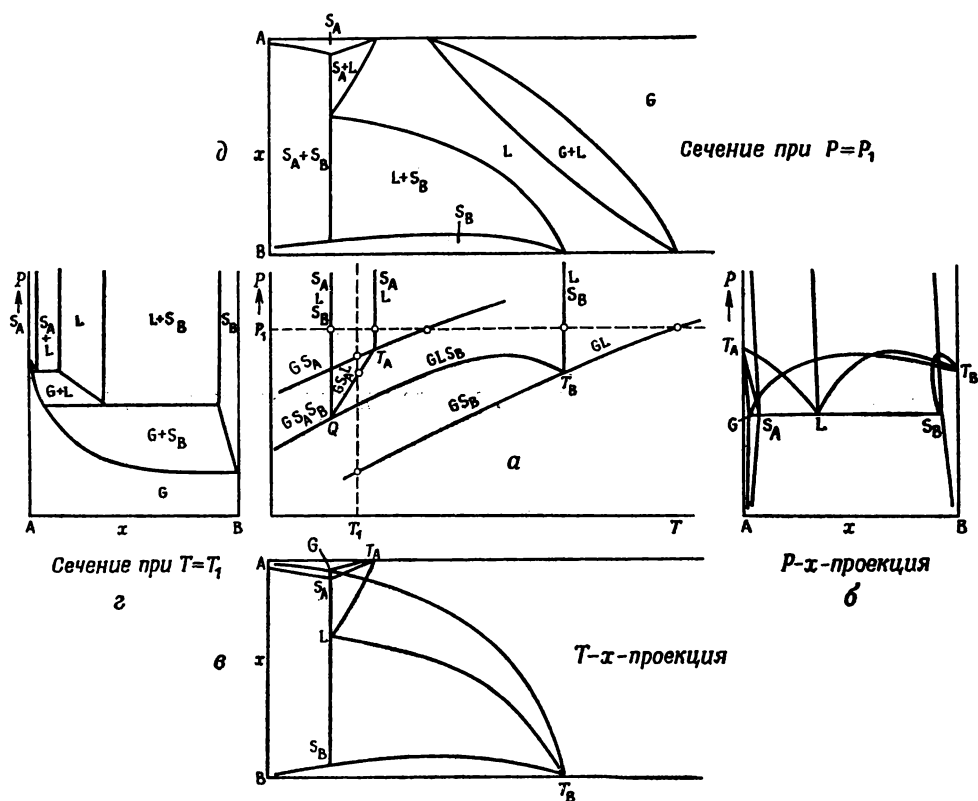
В однокомпонентной системе имеется много комбинаций значений давления и температуры, при которых система находится только в одном состоянии — твердом, жидком или газообразном. Равновесию двух фаз соответствуют вполне определенные соотношения между давлением P и температурой T , в то время как три фазы сосуществуют лишь при единственной комбинации этих величин (в тройной точке). На рис. II.1 двухфазные равновесия изображаются линиями, которые пересекаются в тройной точке t . Вид диаграммы состояния усложняется, когда появляется несколько тройных точек, т. е. когда твердая или жидкая фазы существуют в различных модификациях.

II.2. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ, НЕ ОБРАЗУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В случае двухкомпонентной системы диаграммы состояния для обоих чистых компонентов ($x = 0$ или 1) строятся так же, как и в случае однокомпонентных систем. Более сложными оказываются графики для промежуточных случаев, когда появляется новая переменная — состав x , а фазовые



Р и с. II.1. P - T -диаграмма однокомпонентной системы.



Р и с. II.2. P - T - x -диаграмма двухкомпонентной системы, не образующей химического соединения. Проекция трехфазных поверхностей: a — P - T -проекция; $б$ — P - x -проекция; $в$ — T - x -проекция; $г$ — сечение пространственной диаграммы при $T = T_1$; $д$ — сечение пространственной диаграммы при $P = P_1$.

равновесия изображаются с помощью объемной диаграммы P - T - x . При этом составы соответствующих фаз (твердой, жидкой или газообразной) указываются отдельно.

Анализ трехмерной диаграммы обычно проводится путем рассмотрения ее проекций на плоскости P - T , T - x , P - x и соответствующих сечений при $T = \text{const}$ или $P = \text{const}$ (P - x - и T - x -сечения).

Примеры таких проекций P - T - x -диаграммы для двухкомпонентной системы, не образующей промежуточных соединений, приведены на рис. II.2, a — $в$. Твердые компоненты, как правило, образуют твердые растворы, однако взаимная растворимость иногда может быть небольшой. На рис. II.2, $г$ и II.2, $д$ показаны сечения P - T - x -диаграммы соответственно при $T = T_1$ и $P = P_1$. Вид пространственной диаграммы можно понять, если построить ее из набора P - x -сечений (аналогичных тем, которые изображены на рис. II.2, $е$), помещенных одно за другим в положениях, которые отвечают различным температурам. Конденсированным фазам S_A , L , S_B соответствуют точки внутри некоторых областей, которые при высоких давлениях ограничены почти вертикальными поверхностями. Равновесию двух фаз отвечают поверхности, ограничивающие соседние однофазные области. При низких давлениях конденсированные фазы не существуют: стабильна только газовая фаза. Следовательно, при низких давлениях находится граница области существования конденсированных фаз. Нижняя часть пространственной диаграммы соответствует пару и двухфазным равновесиям конденсированная фаза — пар.

Точки, отвечающие равновесию трех фаз, лежат на поверхностях, называемых трехфазными полосами или трехфазными листами, которым на P - T -проекции соответствуют линии. Аналогичным образом четырехфазные равновесия на P - T -диаграмме проектируются как точки, в которых пересекаются линии трехфазного равновесия. На P - T -проекции обычно указывают двухфазные линии и тройные точки чистых компонентов, как это сделано на рис. II.2, $а$.

T - x - и P - x -проекции лучше всего использовать для того, чтобы наглядно представить положение трехфазных полос в пространстве,

II.3. ОБЫЧНЫЕ T - x -ДИАГРАММЫ. ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННЕГО ГАЗА

Обычные T - x -диаграммы, приводимые, например, в монографиях Хансена [3] и Левина [4], отличаются от рассмотренных проекций и сечений P - T - x -диаграмм в двух отношениях. Во-первых, часто не рассматривается газовая фаза, благодаря чему можно не указывать ее состав. Это оправдано в тех случаях, когда давление пара достаточно мало (или по крайней мере заметно меньше 1 атм) даже в точке плавления. Другими словами, максимальная температура плавления смесей должна лежать ниже самой низкой температуры кипения. Во-вторых, фазовые равновесия часто изучают в атмосфере постороннего газа (например, на воздухе), и таким образом общее давление определяется давлением этого газа, а не давлением пара компонент изучаемой системы.

Строго говоря, введение постороннего газа увеличивает число компонентов и, следовательно, значительно усложняет разбираемую картину. Рассмотрим четыре эффекта, которые могут при этом возникнуть.

1. Изменение общего давления изменяет свободную энергию Гиббса для компонентов конденсированной фазы.

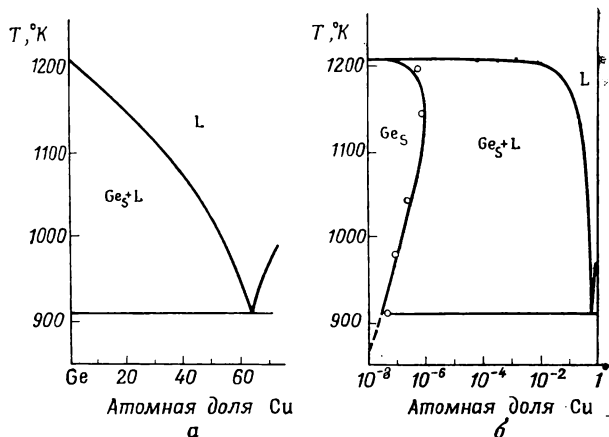
2. Применение постороннего газа замедляет испарение компонентов конденсированной фазы. Это кинетический, а не равновесный эффект.

3. Часть газа растворяется в конденсированных фазах и изменяет свободную энергию Гиббса этих фаз.

4. Если газовая фаза оказывается неидеальной (высокие давления), то посторонний газ изменяет активность компонентов системы в паре. Часто

эффектами 3 и 4 можно пренебречь. В таком случае остаются эффекты 1 и 2, которые оказываются причиной того, что посторонний газ действует более или менее аналогично поршню при обычном в термодинамике рассмотрении системы, помещенной в цилиндре с поршнем.

Следует различать открытые (с неограниченным расходом газа при данном давлении) и закрытые системы. В проточных или открытых системах давление постоянно и равно давлению P используемого газа. Поэтому T - x -диаграмма совпадает с сечением объемной P - T - x -диаграммы при $P = P_0$. Однако наличие постороннего газа не предотвращает испарения компонентов системы,



Р и с. 11.3. Диаграмма плавкости системы Cu — Ge по данным Фуллера и Стразерса [5]. a — линейная шкала; b — логарифмическая шкала.

и их парциальные давления почти совпадают с теми, которые имеются в отсутствие инертного газа. Газообразные компоненты системы замещают часть постороннего газа, и таким образом общее давление остается равным P_0 .

Так как в паре присутствуют компоненты системы, то можно достичь всех составов конденсированных фаз внутри области их устойчивости.

В закрытых системах давление пара системы ($\sum_i p_i$) складывается с давлением постороннего газа, и общее давление равно

$$P_{\text{tot}} = P_0 + \sum_i p_i.$$

С изменением состава x изменяется $\sum_i p_i$ и P_{tot} . Условия эксперимента не соответствуют постоянному давлению, а T - x -диаграмма не является точной проекцией P - T - x -диаграммы на плоскость T - x .

Введение постороннего газа фактически увеличивает число компонентов, и поэтому попытки установить соотношение между фазами, исходя из рассмотрения первоначального числа компонентов в системе, приводят к неоднозначности диаграмм состояния.

В тех случаях, когда эффектами 3 и 4 пренебречь нельзя, при интерпретации данных принимают во внимание увеличение числа компонентов. Особые сложности возникают при работе с проточными системами, когда давление поддерживается потоком инертного газа, смешанного с неинертными компонентами. Эти вопросы рассматриваются в гл. VI.

На рис. 11.3 изображена обычная T - x -диаграмма бинарной системы, не образующей химического соединения—диаграмма плавкости системы германий—медь по данным Фуллера и Стразерса [5]. Давление пара в системе очень мало, и газовую фазу можно не рассматривать. Так как растворимость меди в германии невелика, то в координатах T - x трудно описать свойства твердого раствора (рис. 11.3, a). При низких концентрациях растворенного

вещества лучше использовать логарифмическую шкалу, как это показано на рис. II.3, б. Из рис. II.3, б видно, что растворимость меди в германии проходит через максимум (ретроградная растворимость). Аналогичный эффект обнаружен и в других системах, например для большого числа примесей в германии и кремнии [6, 7], что обсуждается в разделах III.5 и XI.5.

Поскольку растворимость примесей в твердой фазе с понижением температуры уменьшается, то при определении состава кристаллов возникают трудности, если только система не охлаждается настолько быстро, что предотвращается осаждение примесей. И действительно, в ряде случаев скорость осаждения оказывается слишком высокой. Такое поведение характерно для лития в кремнии [8]. Поскольку литий осаждается внутри кристаллов, химическое определение общего содержания лития точно определяет его растворимость при высокой температуре. Однако физические измерения, например определение электропроводности, постоянной Холла, в разбираемом случае не пригодны, поскольку они позволяют оценить лишь долю лития в растворе после охлаждения. Следовательно, для определения исходной концентрации лития в твердом растворе необходимо выбирать такой метод анализа, который соответствует поставленной цели.

II.4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОДНИМ ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Рассмотрим двухкомпонентную систему $A - B$, в которой образуется одно соединение AB . В этом случае, помимо равновесий, включающих только чистые компоненты, появляются и такие, как твердое соединение AB — жидкость — газ ($S_{AB} + L + G$), твердое соединение AB — твердый компонент A — газ ($S_{AB} + S_A + G$), твердое соединение AB — твердый компонент B — газ ($S_{AB} + S_B + G$). На рис. II.4 (а, б, в) показаны возможные проекции P - T , P - x и T - x трехмерной диаграммы P - T - x . Предполагается, что твердые растворы образуются как на основе исходных компонентов, так и соединения AB . Более того, допускается, что соединение «диссоциирует». Точный смысл этого термина разъясняется позднее. Линии, отвечающие различным равновесиям, для простоты проведены достаточно далеко друг от друга. В реальных системах они располагаются гораздо ближе и часто сливаются, что затрудняет графический анализ процессов.

Сосредоточим внимание на соединении AB и, в частности, рассмотрим, что происходит при нагревании системы в запаянной трубке. В таких случаях конденсированные фазы обычно полностью не заполняют трубку, т. е. всегда присутствует некоторое количество пара. Поэтому представляет интерес рассмотреть двухфазные равновесия типа твердая фаза — пар, жидкость — пар и трехфазные равновесия: твердая фаза — жидкость — пар, твердая фаза I — твердая фаза II — пар и т. д.

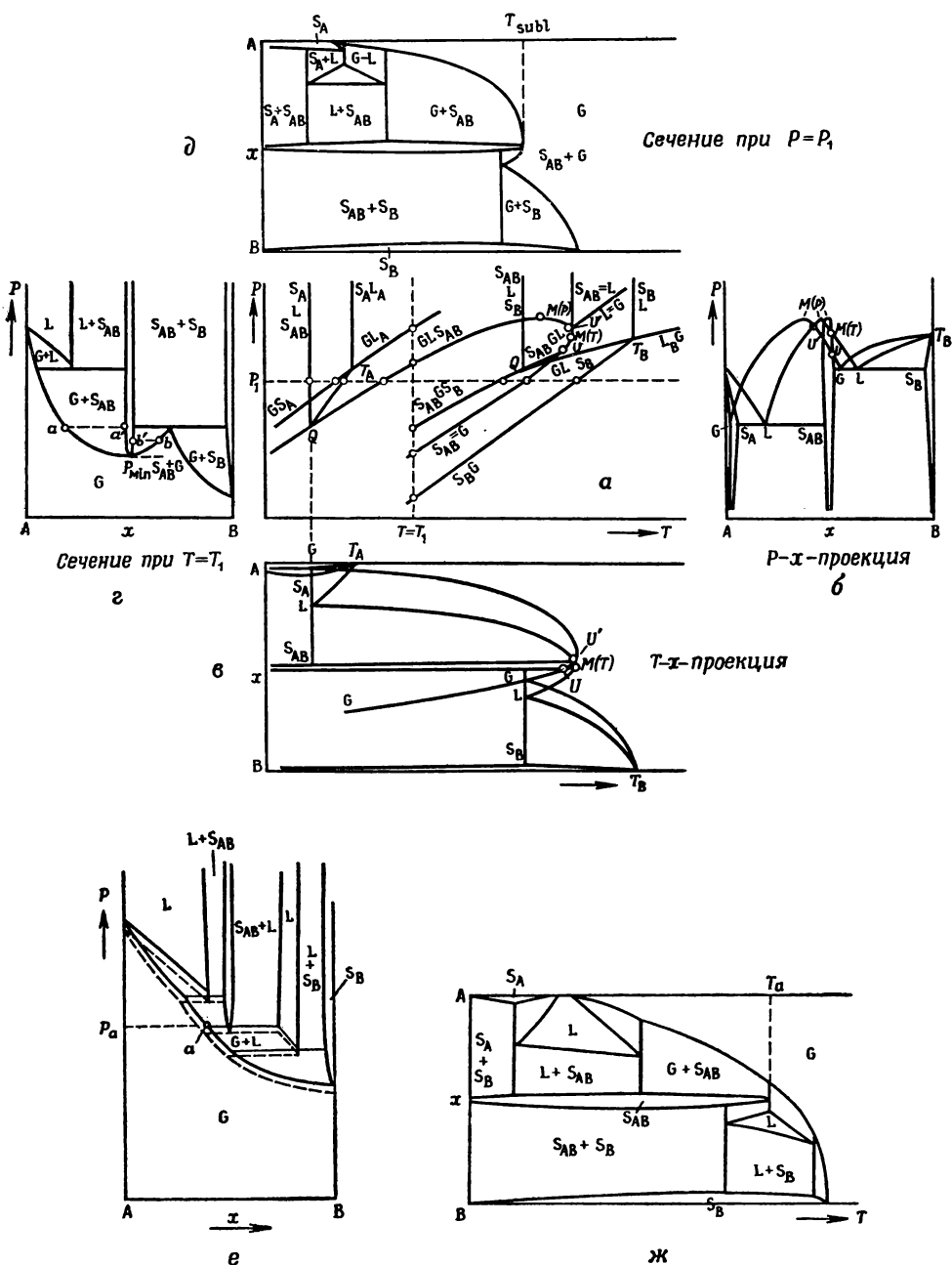
II.4.1. Равновесия твердая фаза — жидкость — газ.

Выращивание кристаллов из расплава

Нетрудно видеть, что равновесие твердая фаза — жидкость — газ ($S - L - G$) представляет интерес для выращивания кристаллов соединения AB из расплава. Это равновесие можно наблюдать в широком интервале температур и давлений, причем каждой величине P соответствует определенное значение T . Состав твердой, жидкой и газообразной фаз в общем случае неодинаков и изменяется при различных давлениях (P) и температуре (T) так, как это изображено на проекциях P - x и T - x , приведенных на рис. II.4, б, в. На рис. II.4 показаны три особые точки, где составы двух фаз совпадают.

1. Рассмотрим сначала точку $M(T)$. Это максимальная температура, при которой твердое соединение S_{AB} может находиться в равновесии с газом и жидкостью, причем состав жидкости такой же, как и твердой фазы ($S_{AB} = L$).

Это утверждение не вполне правильно. Можно показать, что составы жидкой и твердой фаз совпадают ($S_{AB} = L$) в точке, где линия двухфазного равновесия $S_{AB} = L$



Р и с. 11.4. P - T - x -диаграмма двухкомпонентной системы, образующей одно химическое соединение, плавящееся и сублимирующееся без разложения. а — P - T -проекция; б — P - x -проекция; в — T - x -проекция; г — сечение при $T = T_1$; д — сечение при $P = P_1$; е — P - x -сечение объемной диаграммы, изображенной на рис. 11.4 при T_1 ($T_U < T_1 < T_{M(T)}$, сплошные линии) и при T_2 ($T_1 > T_2 > T_U$, пунктирные линии); ж — T - x -сечение P - T - x -диаграммы при $P_U < P < P_{M(T)}$.

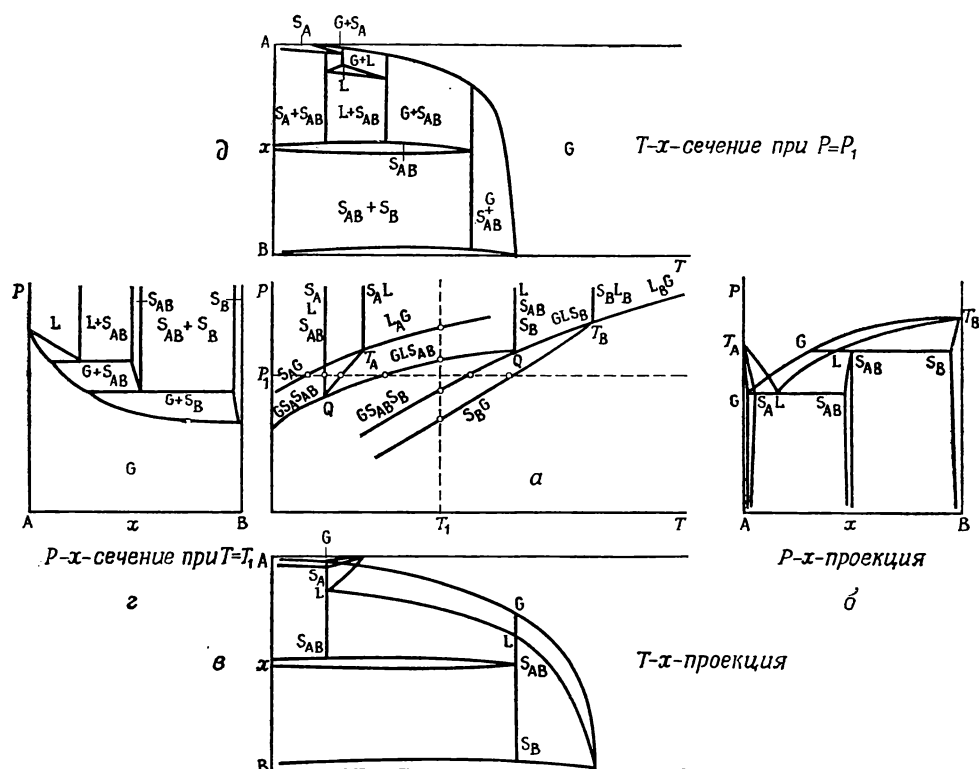
(рис. II,4,а) касается трехфазной линии. Так как линия $S_{AB} = L$ не строго вертикальна, то точка $M(T)$ может и не совпадать с максимальной температурой в трехфазной системе. Однако наклон линии $S_{AB} = L$ велик, и, следовательно, точка касания близка точке $M(T)$.

Точка $M(T)$ хорошо заметна на T -х- и P -х-проекциях (рис. II.4, б и в). Следует отметить, что обычно она не отвечает точному стехиометрическому составу [9].

2. В точке U составы твердой фазы и пара одинаковы ($S_{AB} = G$).

3. В точке U' составы жидкой фазы и пара одинаковы ($L = G$).

Точку, где $S_{AB} = L$, можно рассматривать как истинную температуру плавления соединения, хотя она и не соответствует стехиометрическому составу. Всегда, когда это возможно, кристаллы из расплава выращивают



Р и с. II.5. Проекция (а, б, в) и сечения (з, д) бинарной системы, образующей химическое соединение, плавящееся с разложением.

при температуре, совпадающей или близкой к ней. Однако не исключено, что температура и давление, соответствующие точке $M(T)$, окажутся слишком высокими и в обычных условиях недостижимыми. В этом случае работают в условиях, которые отвечают тем частям трехфазной линии на диаграмме состояния, где твердая фаза АВ находится в равновесии с другой твердой фазой (или расплавом) и паром при более низкой температуре и давлении. Например, кристаллы фосфида индия выращивали из расплавов, обогащенных индием, поскольку давление пара над ними значительно ниже, чем при максимальной температуре плавления, где оно составляет 60 атм [10, 11]*.

* По другим литературным источникам давление пара при температуре плавления фосфида индия не превышает 21—30 атм.— Прим. перев.

Нужно подчеркнуть, что в общем случае состав кристаллов, выращиваемых таким способом, будет отличаться от состава твердой фазы, получаемой из расплава при максимальной температуре плавления или вблизи нее.

Когда на трехфазной линии отсутствует максимум температуры, то твердое соединение и расплав того же состава не могут находиться в равновесии, и соединение, например карбид кремния SiC, при плавлении разлагается (рис. II.5).

Изменение состава твердой фазы, полученной в условиях, отвечающих различным точкам трехфазной линии, можно использовать для приготовления кристаллов разных составов. Это и было использовано для теллурида висмута [12] и теллурида свинца [13].

II.4.2. Равновесие твердая фаза — пар. Сублимация

Равновесие твердая фаза — пар ($S_{AB} + G$) удобно анализировать с помощью P - x -сечений диаграммы состояния. Из рис. II.4, *г*, на котором изображено такое сечение для $T = T_1$, следует, что трехфазные равновесия твердое соединение АВ — пар — твердый компонент В и твердое соединение АВ — расплав — пар осуществляются при двух различных давлениях, соответствующих на P - T -проекции двум точкам трехфазной линии. Кроме того, очевидно, что твердое соединение (S_{AB}) находится в равновесии с паром в некоторой области давлений, причем при любом фиксированном давлении равновесные фазы имеют разный состав. Только в одной точке (P_{min}) их составы одинаковы. Так же, как и для точки $M(T)$, ее положение обычно не отвечает точно стехиометрическому составу.

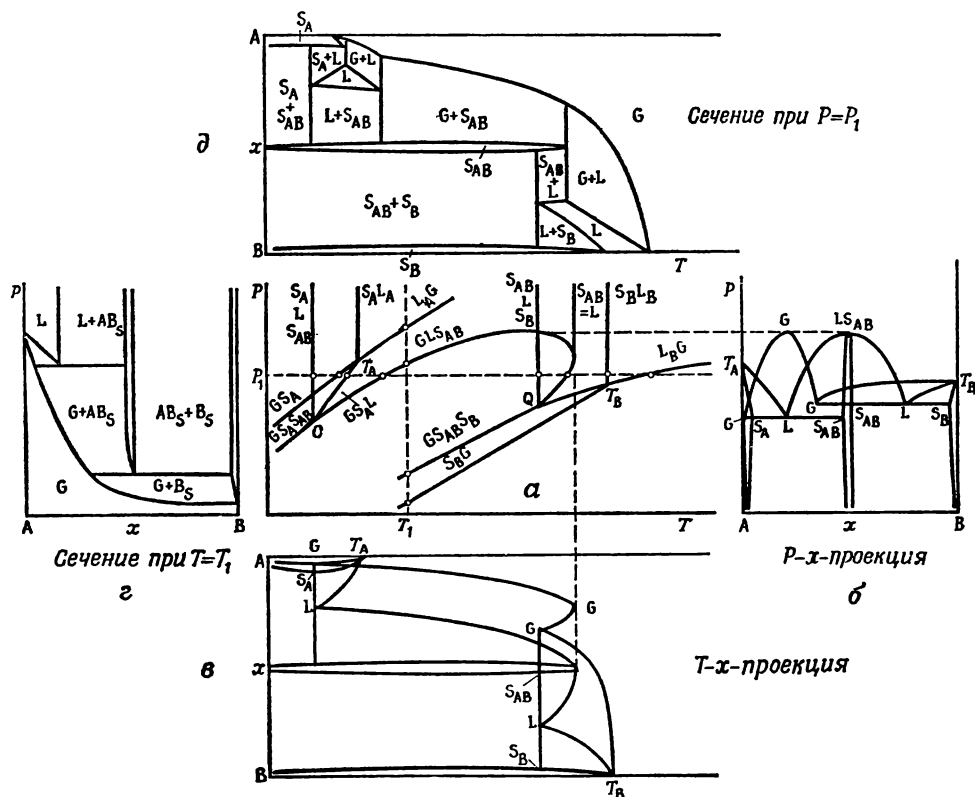
Существование этого минимума является важным для понимания процессов сублимации. Если нагревать соединение определенного состава, отвечающего, например, точке *a* на рис. II.4, *г*, в условиях, когда пар непрерывно удаляется, то соединение теряет компонент А в большей степени, чем В, и, следовательно, состав его изменяется, что соответствует сдвигу вправо по оси абсцисс. При этом изменяется также и равновесный состав пара. Таким образом, состав системы постепенно смещается от точки *a* в направлении точки, соответствующей минимуму давления P_{min} . Та же точка будет достигнута и с другой стороны, если нагревать в аналогичных условиях, начиная с состава в точке *b*. При минимальном давлении P_{min} твердая фаза и пар имеют одинаковый состав и, следовательно, испарение может продолжаться без дальнейших изменений в составе до полного испарения твердой фазы. В случае сульфида свинца, для которого найден указанный минимум давления, можно показать, что свободное испарение PbS приведет к отклонению от стехиометрического состава твердой фазы, что хорошо согласуется с данными о фазовой диаграмме, полученными другими методами [14] (см. гл. XV).

При более высоких температурах на P - x -сечениях имеются аналогичные точки P_{min} вплоть до некоторой температуры, отвечающей точке U , выше которой минимум исчезает (рис. II.4, *е*). Постепенное испарение соединения при давлении $P = P_a$ приводит к разложению соединения с образованием жидкости, обогащенной компонентом В. По этой причине точку U называют точкой максимальной сублимации.

Полезная информация извлекается и из анализа T - x -сечений для различных давлений P . На рис. II.4, *д* изображено сечение при $P = P_1$, которое ниже, чем давление в точке максимальной сублимации. Очевидно, что нагревание соединения при $P = P_1$ и удаление некоторой части пара приведет к сублимации соединения при температуре $T_{субл}$. Нагревание до температуры $T = T_a$ и повышение давления P до несколько более высокого, чем в точке U , но более низкого, чем в точке $M(T)$, приводит к образованию жидкости и пара (рис. II.4, *ж*). Если давление выше $P_{M(T)}$, то твердая фаза плавится при температуре, практически совпадающей с $T_{M(T)}$.

Диаграмма, изображенная на рис. II,4, несколько упрощена. На практике возникает ряд изменений, касающихся как относительной стабильности фаз, так и облика поверхностей, описывающих равновесие различных фаз. Например, может оказаться, что состояние, представленное на рис. II,4 при $T > T_U$, будет осуществляться во всей области, где присутствует твердое соединение АВ. Это соответствует смещению точки U в сторону низких температур. В данном случае минимума давления для равновесия твердое соединение АВ — пар не наблюдается, а свободное испарение приведет к разложению соединения (см. рис. II.6).

При низких температурах разложение сопровождается образованием пара и другой твердой фазы, а давление диссоциации соответствует трехфазной



Р и с. II.6. Проекция и сечения для бинарной системы, образующей химическое соединение, сублимирующееся с разложением.

линии типа твердая фаза I — твердая фаза II — пар. Зависимость $\lg P_{\text{разл}}$ от $1/T$ приблизительно описывается прямой линией. При более высоких температурах, когда при разложении соединения возникает жидкая фаза, давление диссоциации соответствует нижней части «петли», образованной трехфазной линией пар — твердое соединение АВ — жидкость ($GS_{AB}L$). Теперь кривая зависимости $\lg P_{\text{разл}}$ от обратной температуры оказывается прямой линией только при низких температурах, а при более высоких температурах она должна искривляться, что не всегда признавалось.

Отсутствие минимума давления на диаграмме состояния еще не означает, что соединение нельзя сублимировать. Это нетрудно показать, если рассмотреть P - x -сечения при двух слегка различающихся температурах (рис. II.4, e). Когда соединение, нагретое до температуры $T = T_1$, испаряется настолько, что достигается трехфазная линия, то при давлении $P = P_d$ образуется пар

состава a . При более низкой температуре ($T_2 = T_1 - \Delta$) он оказывается пересыщенным по отношению к твердому соединению АВ. Таким образом, если пар, имеющий состав, отвечающий точке a , образовавшийся при температуре T_1 , охлаждается при несколько более низкой температуре, то из него образуются кристаллы АВ. Очевидно, кристаллы будут расти тем быстрее, чем больше в паре будет содержаться молекул соединения АВ, т. е. чем ближе будет точка a к составу S_{AB} . Аналогичная картина, но с разложением по схеме $S_{AB} \rightarrow G + S_B$, а не по схеме $S_{AB} \rightarrow G + L$, как показано на рис. II.4, e , наблюдалась в случае карбида кремния SiC. При испарении SiC остается некоторое количество углерода, но тем не менее из пара удается вырастить хорошие кристаллы этого вещества.

II.4.3. Предотвращение сублимации

Как уже отмечалось, при свободном испарении система теряет летучий компонент и стремится достичь минимального давления (если такой минимум вообще имеется). В дальнейшем процесс испарения протекает без изменения состава. Потерю летучего компонента предотвращают, поддерживая над веществом соответствующее давление пара этого компонента. Например, систему, изображенную на рис. II.4, g , можно стабилизировать в точке a , если соединение состава a' привести в контакт с паром состава a .

Так как компонента В в паре мало, а для сублимации соединения необходимо, чтобы испарялись и транспортировались оба компонента, то указанная операция тормозит сублимацию. Она оказывается тем эффективнее, чем меньше компонента В содержится в газовой фазе (т. е. чем ближе точка a к оси А). Аналогичный эффект достигается и при выдерживании соединения в паре, обогащенном компонентом В (точки b и b'). Однако в первом случае предотвращение сублимации происходит более эффективно, так как пар, имеющий состав b , более обогащен компонентом А, чем пар в точке a компонентом В. Более того, эффективность предотвращения сублимации можно использовать как источник сведений о форме кривых давления пара $P(T)$ на фазовой диаграмме твердая фаза — пар.

Как показано в разделе V.2, форма кривых $P(T)$ тесно связана с молекулярным составом пара. Следовательно, с помощью рассмотренного способа можно сделать некоторые выводы и о составе пара. Например, таким образом было показано, что теллурид кадмия испаряется в диссоциированной форме, т. е. в виде атомов кадмия и теллура (или скорее в виде молекул Te_2) [15], что согласуется с результатами масс-спектрометрических измерений [16].

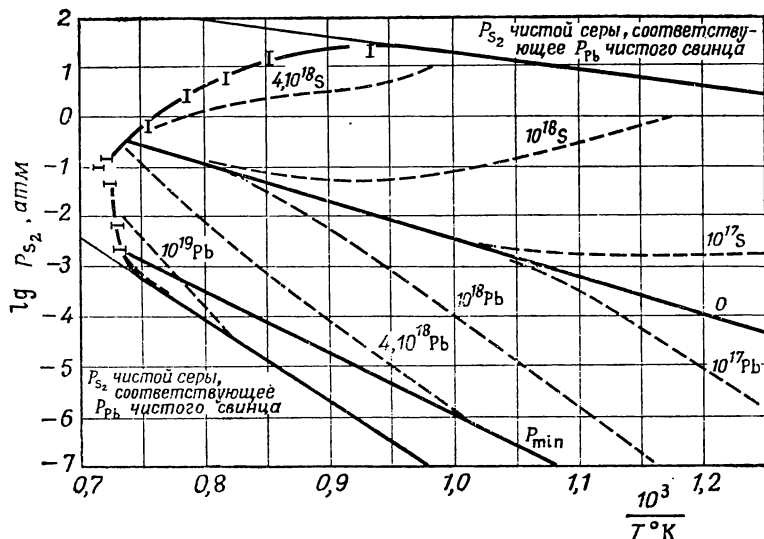
II.4.4. Использование равновесий твердая фаза — пар для регулирования состава твердой фазы

Равновесие твердая фаза — пар имеет большое значение не только для сублимации и роста кристаллов из газовой фазы, но и для регулирования их состава. Из рис. II.4 видно, что в каждой точке, где твердая фаза и пар находятся в равновесии, данному составу пара отвечает определенный состав твердой фазы. Используя равновесие твердая фаза — пар и изменяя температуру вплоть до температуры, отвечающей точке $M(T)$, можно приготовить кристаллы различного состава, определяемого видом фазовой диаграммы, конечно при условии, что равновесие достигается. Поскольку это связано с диффузией в твердой фазе, время установления равновесия иногда оказывается недопустимо большим.

Следует отметить, что все точки, отвечающие составам получаемых таким способом кристаллов, расположены на нижней поверхности «блока» — объема, соответствующего всем возможным состояниям твердой фазы. Точки внутри «блока» могут быть достигнуты только при давлениях более высоких, чем

давление насыщенного пара, когда газовая фаза исчезает. Однако, как правило, это заметно не влияет на состав: на поверхности «блока» всегда найдутся точки, отвечающие тому же составу (x) и температуре T , что и точки внутри него. Лишь при очень высоких давлениях достигаемые составы будут отличаться от тех, которые устойчивы при нормальных давлениях. Этот эффект, обусловленный влиянием давления на концентрацию дефектов в твердой фазе, рассматривается позднее.

Различным составам, которые можно получить с помощью отжига кристаллов в парах фиксированного состава, отвечает область устойчивости твердой фазы на T - x - и P - x -проекциях (рис. II.4, б и в), причем каждая точка



Р и с. II.7. Положение трехфазной линии твердая фаза — жидкость — пар сульфида свинца на проекции $\lg p_{S_2} - 1/T$. Контрольные линии отвечают изоконцентрациям (равному отклонению от стехиометрии, одинаковой концентрации доноров или акцепторов).

P_{\min} — линии минимального общего давления (по Блуму и Крэггеру [17]).

в этой области соответствует одному составу. На проекциях указаны и специальные составы, например стехиометрический состав или состав твердой фазы, отвечающий минимальному давлению пара (P_{\min}). При отсутствии минимума общего давления на диаграмме состояния (P_{\min}) то же самое окажется справедливым и для P - T -проекции: все реализуемые составы соединений изображаются точками внутри «петли», образованной трехфазной линией. Однако если минимум давления существует, то некоторые состояния, относящиеся к твердой фазе, находятся вне области однозначного изображения фазовых равновесий. В этой внешней области (она ограничена линией P_{\min}) каждая точка представляет два состава. Указанная трудность (связанная с двужаночностью) устраняется, если построить несколько иные диаграммы, в которых используется тот факт, что состав пара, находящегося в равновесии с твердой фазой, зависит от давления. Эта зависимость обусловлена изменением концентраций атомов (или молекул) компонентов А и В в паре.

Так как парциальные давления компонентов изменяются непрерывно при переходе от одного чистого компонента к другому, то P_A - T - или P_B - T -проекции однозначно характеризуют все поле устойчивости данной фазы без какого-либо перекрытия, которое наблюдается на P - T -проекции. На рис. II.7 показано такое поле для сульфида свинца [17]. Аналогичная диаграмма используется и для теллурида кадмия [15].

В тех случаях, когда имеется один летучий компонент (В) и газовая фаза преимущественно содержит этот компонент, оба типа диаграмм, очевидно, окажутся идентичными: $P = P_B$. В качестве примера на рис. II.12 показаны оба способа построения диаграмм состояния для системы железо — кислород (разд. II.4.7).

II.4.5. Методы регулирования состава пара

Рассмотрим некоторые методы поддержания постоянного состава пара. Обычно для этого достаточно в газовой фазе поддерживать определенную концентрацию (или парциальное давление) основного (преобладающего) компонента. Равновесное количество второстепенного (находящегося в меньшем количестве) компонента поступает в пар за счет испарения конденсированной фазы. В газовых системах без буфера регулирование состава пара с помощью подачи в газовую фазу второстепенного компонента осуществить не удастся. Это происходит потому, что основной компонент в этом случае должен поступать в газовую фазу благодаря испарению твердой фазы. При этом в паре второстепенного компонента оказывается больше, чем необходимо. Система фактически становится нерегулируемой и стремится достичь состояния, отвечающего минимальному давлению (если оно может быть достигнуто) или линии разложения (если минимум давления не существует).

В буферных газовых системах разбираемых ниже (пункт 6) постоянство активности удается поддерживать и с помощью второстепенного компонента.

Давление пара основного компонента можно регулировать как в закрытых, так и в открытых системах.

1. Если в закрытую систему добавляют такое количество основного компонента, что при температуре эксперимента он весь будет находиться в газовой фазе, то давление его оказывается прямо пропорциональным температуре (закон Гей-Люссака). Этот метод использован для предотвращения сублимации и разложения при выращивании кристаллов арсенида галлия.

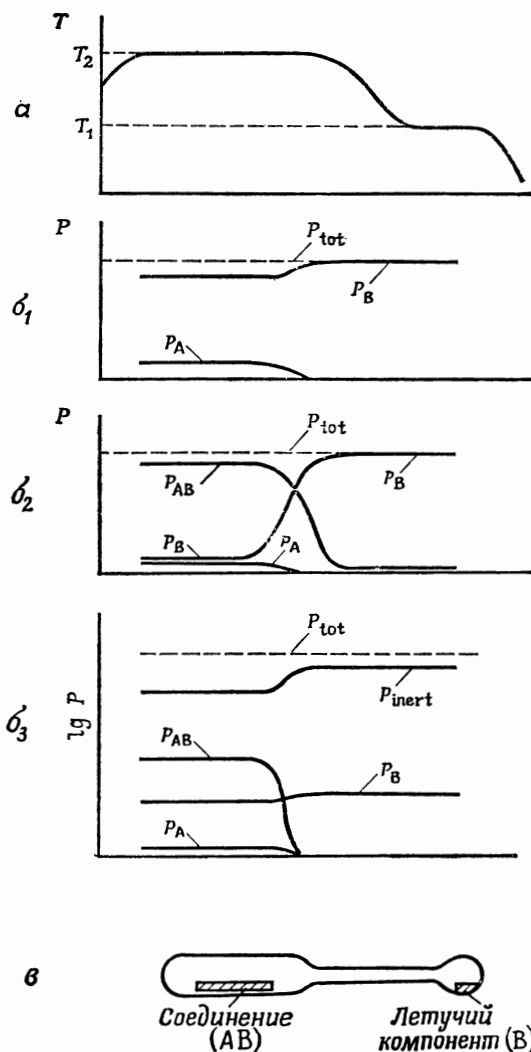
2. Если количество основного компонента, введенного в закрытую систему, таково, что при температуре эксперимента часть его остается в конденсированной фазе, то давление пара от температуры будет зависеть экспоненциально $p \sim \exp(-H_{исп}/kT)$. Указанный способ был использован Шаровским для приготовления кристаллов окиси цинка, содержащих различное количество избыточного цинка [18].

3. Очевидным способом избежать затруднений, связанных с температурной зависимостью давления пара основного компонента, является использование двухтемпературной установки (закрытые системы), в которой исследуемая твердая фаза находится при температуре T_2 , а некоторое количество чистого основного компонента — при температуре T_1 , причем $T_2 > T_1$ (рис. II.8). Подобная схема была уже описана в связи с зонной плавкой соединений с летучими компонентами. Если принять меры для того, чтобы температура T_1 была самой низкой в системе, то она однозначно будет определять постоянное давление до тех пор, пока оно не станет слишком малым.

Если инертного газа нет (или, в общем случае, если точка конденсации пара ниже температуры T_1) и соединение при испарении диссоциирует, например, для соединения АВ $p_{AB} \ll p_A$ или p_B , то давление в низкотемпературной части системы приближается к равновесному давлению чистого компонента (p_1), который там помещен. При этом давление одинаково во всех частях системы: $P_{tot} \approx (p_{maj})_{T=T_1}$. Однако в горячей и холодной частях установки состав пара может быть различным. Обычно в более нагретой части присутствует второстепенный компонент и поэтому парциальное давление пара основного компонента там несколько меньше

$$(p_{min})_{T=T_2} + (p_{maj})_{T=T_2} = P_{tot} \approx (p_{maj})_{T=T_1},$$

где p_{\min} — давление пара второстепенного компонента, p_{\max} — давление пара основного компонента. Благодаря этому возникает градиент давления пара второстепенного компонента, направленный от горячей к холодной части



Р и с. II.8. Распределение температуры (а) и величины парциальных давлений (б) в закрытой системе, помещенной в двухтемпературную печь. Соединение АВ находится при высокой, а летучий компонент В при низкой температуре (б). Дополнительные условия: b_1 — величины p_A и $p_B \gg p_{AB}$; b_2 — величины p_A или $p_B \leq (p_{AB})_{T=T_2}$; b_3 — система заполнена инертным газом, давление которого $p_{\text{inert}} \gg p_{AB} \gg p_A$ или p_B .

компонентом в горячей стороне системы, а холодная зона обогащается более легкими компонентами [22]. Коэффициент разделения (q) определяется выражением

$$q = \frac{(N_1/N_2)_{T_2}}{(N_1/N_2)_{T_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^\alpha,$$

системы и противоположно направленный градиент давления пара основного компонента (рис. II.8, b_1). В результате происходит диффузия молекул второстепенного компонента из горячей зоны в холодную (от T_2 к T_1). Поскольку молекулы основного компонента присутствуют повсюду, это приводит к перегонке соединения из горячей зоны в холодную. В стационарном состоянии соединение конденсируется при промежуточной температуре T_3 ($T_1 < T_3 < T_2$). В двухтемпературной системе сублимация в принципе происходит до конца, но она определяется величиной p_{\min} . Поэтому при низких значениях p_{\min} сублимацию можно не учитывать. При равновесии твердое соединение — пар низкие значения p_{\min} устанавливаются благодаря соотношению

$$p_{\max}^n p_{\min}^m = K,$$

что и обуславливает подавление сублимации, рассмотренное в общих чертах в разделе II.4.3.

Двухтемпературный метод регулирования состава пара, а следовательно, и состава кристалла впервые применил Рёгенер для системы $KCl + K$ [19]. Позднее этот метод использовали для систем $CdS + Cd$ (или S) [20], $PbS + S$ [21].

В предшествующем изложении не принималась во внимание термодиффузия. Это явление заключается в том, что газообразная смесь атомов или молекул разной массы в условиях температурного градиента после достижения стационарного состояния обогащается более тяжелым

где N_1 и N_2 — соответственно концентрации более легких и более тяжелых частиц бинарной смеси, а α — константа. Для примера можно привести следующие характерные значения α , зависящие от ряда факторов, в том числе и от относительного веса обоих компонентов:

$$\alpha = 0,17 \text{ для } \text{H}_2 + \text{D}_2;$$

$$\alpha = 0,2 \text{ для } \text{H}_2 + \text{O}_2, \text{H}_2 + \text{He}, \text{H}_2 + \text{CH}_4;$$

$$\alpha = 0,35 \text{ для } \text{H}_2 + \text{N}_2, \text{H}_2 + \text{CO}_2.$$

Таким образом, наблюдаемый эффект не очень велик при одностадийной работе. Однако эффективность разделения значительно (в 100—1000 раз) увеличивается, если термодиффузия сочетается с конвекцией (Клузиус, Диккель [23]). К счастью, эти осложнения не возникают в рассмотренной выше двухтемпературной установке, и термодиффузией в ней почти всегда можно пренебречь. Методы подавления термодиффузии в тех случаях, когда она значительна, обсуждаются в работе [24]. Другие осложнения возникают при низких общих давлениях, когда средняя длина свободного пробега в паре превышает размеры сосуда (газ Кнудсена). В таком случае давление, измеренное при низкой температуре (p_1), не равно давлению в горячей зоне (p_2), а связано с ним соотношением

$$\frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

Как впервые отмечено Дюнвальдом и Вагнером [25], в указанных условиях этот эффект нужно учитывать всегда*. Дополнительные затруднения встречаются, когда в газовой фазе присутствуют молекулы разных видов и равновесие между ними заметно сдвигается при изменении температуры. Так, например, при изучении диффузии мышьяка в германии обнаружено (Альберс [27]), что при низких температурах в газовой фазе преобладают молекулы As_4 , а при высоких — атомы As. Однако если давление очень мало и используется не слишком узкий сосуд, то высокотемпературное равновесие не достигается и основным компонентом пара во всех частях трубки оказываются молекулы As_4 . Это приводит к понижению растворимости мышьяка в германии.

Фактическое распределение компонентов в газовой фазе зависит от механизма установления равновесия $\text{As}_4 \rightleftharpoons 4\text{As}$. Если равновесие достигается за счет столкновения со стенками, то необходимо увеличивать поверхность стенок с высокой температурой за счет поверхности аппаратуры с низкой температурой стенок. Конечно, это не было бы эффективным, если бы к равновесию приводили только столкновения с твердым мышьяком. Альберс смог устранить рассматриваемый эффект благодаря тому, что он использовал сосуд, в котором зоны с высокой и низкой температурой были соединены капилляром. Если капилляр входил в горячую зону достаточно далеко, то в нем устанавливалось равновесие и, следовательно, в горячей части системы пар состоял главным образом из атомов мышьяка.

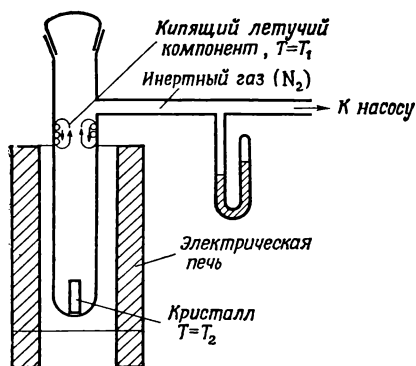
Эффекты, связанные со сложным составом пара и молекулярным режимом течения, устраняются, если уменьшить среднюю длину свободного пробега путем добавления в систему инертного газа.

4. Двухтемпературную установку, аналогичную описанной выше, можно применять и в проточных системах, если использовать инертный газ в качестве носителя паров основного компонента в потоке над кристаллом. Так как второстепенный компонент должен поступать в пар за счет испарения исследуе-

* Согласно работе [26], определяющий фактор — это число столкновений за единицу времени, а не давление. Так как для низкой и высокой температур число столкновений оказывается одинаковым, то поправка на изменение давления не нужна. Поскольку свободная энергия кнудсеновского и обычного газа определяется давлением, а условия равновесия определяются свободной энергией, то сообщение [26], по-видимому, неверно. В расчет принимается именно давление, поэтому поправка должна быть учтена.

мого соединения, то стационарное состояние достигается только после того, как поток газа пройдет над соединением. Следовательно, только те участки кристалла, которые находятся дальше по направлению потока газа, обрабатываются в строго определенных условиях. Поэтому целесообразно навеску исследуемого соединения разделить на две части, используя одну из них только для образования пара равновесного состава. Этот же метод можно использовать для регулирования состава пара с помощью химически взаимодействующих газов [28].

5. Ван Доорн [29] предложил изящный способ поддержания постоянного давления летучего компонента в полуоткрытой системе. Метод был успешно применен для регулирования состава кристаллов хлористого калия. Принцип его показан на рис. II. 9. Кристалл находится на дне вертикальной



Р и с. II.9. Установка для создания точно определенного давления одного из компонентов соединения, например пара К над KCl (по Ван Доорну) [29].

Поэтому, изменяя давление инертного газа, можно регулировать температуру кипения, а значит, и давление пара летучего компонента в реакционном сосуде: $P_{\text{летуч. комп}} = P$.

Поскольку давление насыщенного пара быстро изменяется с температурой, то нужно ожидать, что метод Ван Доорна окажется более точным, чем упомянутый выше метод двухтемпературной установки.

Как неоднократно указывалось, соображения, рассмотренные в пунктах 4 и 5, справедливы, если соединение при испарении диссоциирует. Когда исследуемое вещество испаряется главным образом в виде молекул, то происходит его значительная сублимация и поддержание парциальных давлений компонентов с помощью двухтемпературного метода или по Ван-Доорну оказывается невозможным (рис. II.8, б₂). То, что давление пара компонента превышает давление пара соединения, в некоторых случаях компенсируется значительными отклонениями от стехиометрии. Тогда можно использовать методы, указанные для регулирования состава пара. В области, где парциальные давления обоих компонентов меньше, чем давление соединения, состав газовой фазы поддерживают с помощью двухтемпературного метода, если общее давление в системе определяется инертным газом (рис. II.8, б₃). Другая возможность открывается при использовании газовых буферных смесей, (пункт 6).

6. Парциальное давление того или иного компонента можно регулировать с помощью одного из его газообразных соединений, которое при нагревании диссоциирует. Например, сероводород и смеси водорода с сероводородом использовались для создания необходимого парциального давления серы,

кварцевой трубки и нагревается печью до температуры T_2 . Во всей системе поддерживается давление инертного газа P , которое измеряется манометром и может быть уменьшено откачкой. Вначале некоторое количество летучего компонента, например калия, испаряется из кристалла и конденсируется в виде жидкости на холодных частях трубки, а затем стекает по стенкам в горячую зону и вновь испаряется. Таким образом сохраняется циркулирующий поток, который имеет следующие интересные свойства:

а) он действует как насос для инертного газа и удаляет его из сосуда, где находится кристалл;

б) в стационарном состоянии температура, при которой происходит конденсация летучего компонента, почти совпадает с его температурой кипения при давлении P .

а смеси водорода и паров воды, окиси и двуокиси углерода — для поддержания парциального давления кислорода.

Если необходимые давления оказываются настолько низкими, что количества используемых газов очень сильно различаются, то более целесообразно приготовить нужную смесь с помощью взаимодействия водорода (или окиси углерода) с соответствующим сульфидом или окислом. Учитывая, что давление пара многих соединений определено не очень точно и зависит от состава и температуры, желательно использовать смесь двух соответствующих конденсированных фаз. Вместе с газовой фазой они образуют трехфазную систему, в которой давление зависит только от температуры. Таким образом, Ченг и Алкок [30] готовили смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ точного состава пропусканием водорода над $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co}$ при фиксированной температуре. Газ циркулировал между исследуемым образцом и смесью $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co}$ с помощью стеклянного насоса. Указанный принцип можно применить и для окислов. Некоторые другие примеры приводятся в разд. VI.3.

7. Известно, что вдоль трехфазной линии давление зависит только от температуры, и это обстоятельство можно использовать для получения пара с хорошо определенным парциальным давлением какого-либо компонента и без помощи газового буфера. Например, твердые растворы в системе титан — кислород с известной активностью кислорода удавалось приготовить путем приведения титана в равновесие со смесью кальция и окиси кальция [31]. Вместо трехфазных равновесий в специально создаваемой буферной системе иногда используют и соответствующие равновесия в самой исследуемой системе. Например, образцы закиси меди с недостатком кислорода были получены путем нагревания закиси меди в контакте с медью [32]. Аналогичным образом пятиокись ниобия с недостатком кислорода была приготовлена нагреванием образца в закрытом контейнере в присутствии смеси $\text{Nb}_2\text{O}_4 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ [33]. Теллурид и селенид свинца, состав которых отвечал границе области гомогенности, получены отжигом монокристаллов с порошком такого состава, что при температуре опыта исследуемая смесь частично плавилась [34]. Во всех случаях температура образца и регулирующей системы была одинакова, что очень важно для легко сублимирующихся кристаллов. Если использовать двухтемпературный метод, то при этом состав кристаллов должен соответствовать двухфазной области, ограниченной трехфазной линией.

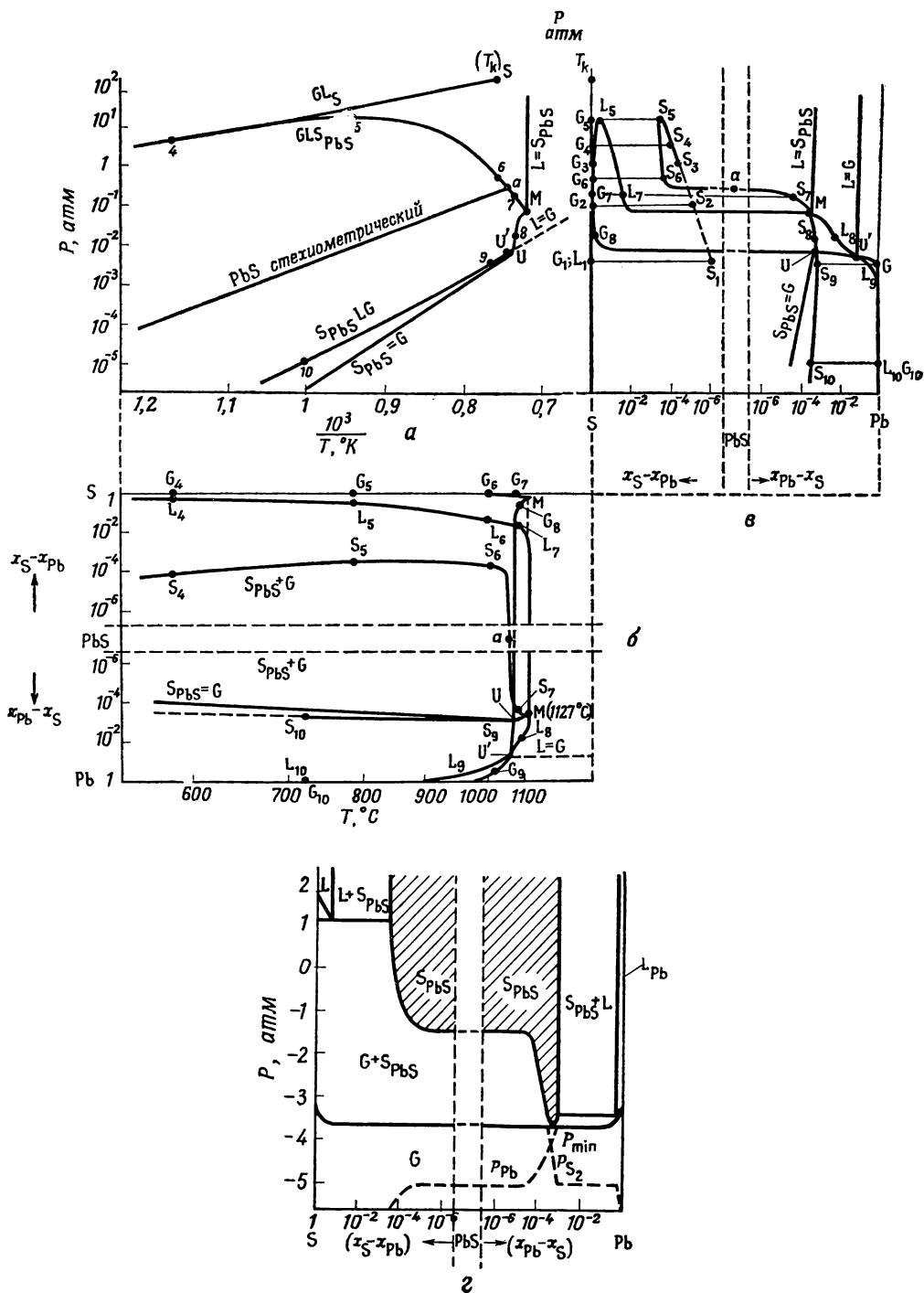
8. Кристаллы вполне определенного состава получают нагреванием их с однофазным порошком заданного состава. В принципе метод можно применить для соединений с определенным отклонением от стехиометрии, причем оно должно быть достаточно велико, поскольку лишь в этом случае удастся приготовить порошок точно известного состава. Указанный способ использовался для синтеза теллурида олова [35].

II.4.6. Системы, образующие несколько промежуточных химических соединений

Если изучаемые компоненты способны образовать несколько химических соединений, то для каждого из них будет существовать своя собственная трехфазная полоса на диаграмме состояния. Соответственно проекции и сечения объемной диаграммы сильно усложняются. Для детального обсуждения таких диаграмм следует обратиться к общей литературе по фазовым равновесиям. Некоторые характерные примеры рассматриваются в разделе II.4.7.

II.4.7. Системы свинец — сера, кадмий — теллур, железо — кислород, медь — кислород и кремний — углерод

На рис. II.10 (а, б и в) приведены по данным работы [17] P - T -, T - x - и P - x -проекции диаграммы состояния для системы свинец — сера вблизи состава PbS . Равновесия с участием соединения занимают большую часть простран-



Р и с. 11.10. P - T -проекция (а), T - x -проекция (б) и P - x -проекция (в) трехфазного равновесия твердый PbS — жидкость — пар в системе $Pb - S$; P - x -сечение фазовой диаграммы системы $Pb - S$ при $T = 900^\circ$ (г).

венной диаграммы, а чистые компоненты ограничены сечениями вблизи $x = 1$ и $x = 0$. Для выявления сравнительно небольших отклонений от стехиометрического состава PbS использована логарифмическая шкала с исходной точкой, отвечающей точной стехиометрии. Существующие фазы обозначены G, L и S с соответствующими индексами. Очевидно, что растворимость избыточных атомов серы и свинца, как и атомов меди в германии, носит ретроградный характер. Как и следовало ожидать, максимальная температура на трехфазной линии отвечает не стехиометрическому составу, а составу с избытком свинца 10^{-4} атом/моль. Пар, находящийся в равновесии с твердой и жидкой фазами при давлении $P > 0,01$ атм и $T = 1080^\circ$, состоит в основном из серы, а при более низких давлениях и температурах — из свинца. Переход между областями резкий. На рис. II.10, г для $T = 900^\circ$ показано P - x -сечение: минимум давления отвечает определенному составу твердой фазы. Для этой системы известны как концентрации атомов свинца (Pb), так и молекул серы (S_2) в газовой фазе.

На рис. II.10, г указаны равновесные величины парциальных давлений p_{Pb} и p_{S_2} над твердым сульфидом свинца (S_{PbS}). Нетрудно заметить, что минимум давления возникает в результате уменьшения парциального давления свинца p_{Pb} и увеличения парциального давления серы p_{S_2} .

Выяснить происхождение минимума давления не трудно [14]. Сульфид свинца при испарении диссоциирует на атомы Pb и молекулы S_2 . Можно показать, что для газовой фазы, которая находится в равновесии с твердым сульфидом свинца, справедливо следующее соотношение:

$$p_{Pb}p_{S_2}^{1/2} = K_{PbS}.$$

Минимум общего давления $P = p_{Pb} + p_{S_2}$ наблюдается, когда

$$\frac{dP}{dp_{Pb}} = \frac{dP}{dp_{S_2}} = 0,$$

т. е. когда

$$p_{Pb} = 2p_{S_2} = 2^{1/3}K_{PbS}^{2/3}.$$

Таким образом, в точке минимума $p_{Pb} = 2p_{S_2}$ и состав пара и твердой фазы одинаков.

P - T -проекции для селенида свинца [35] и селенида ртути [36] аналогичны соответствующей проекции для сульфида свинца.

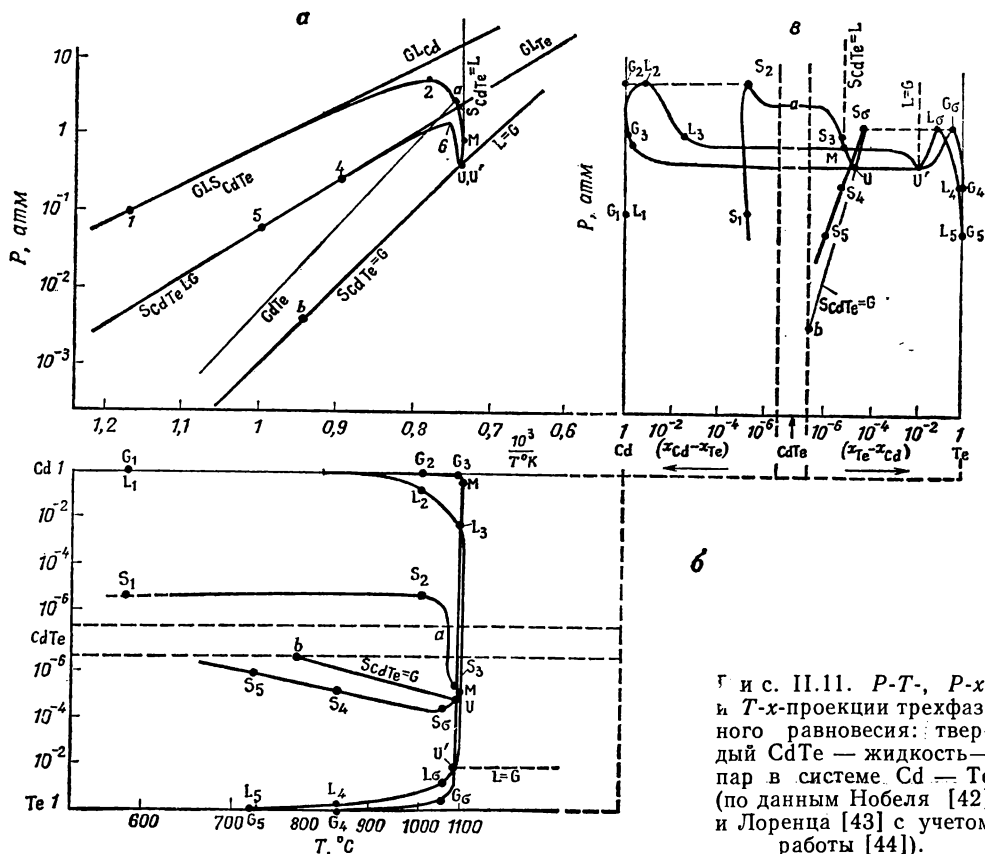
T - x -проекции без учета газовой фазы для селенида свинца [38], теллурида свинца [13, 34, 39], теллурида висмута [12, 40] также очень напоминают соответствующие проекции для сульфида свинца.

Интересно, что выше определенной температуры растворимость избыточного неметаллического компонента в селениде и теллуриде свинца, а также в сульфиде олова [41] не зависит от температуры приготовления, хотя имеются основания полагать, что это не соответствует состоянию истинного равновесия [41]. В дальнейшем будет показано, что логарифм отклонения от стехиометрии линейно зависит от активности рассматриваемого компонента. Изменения наклона могут быть вызваны какими-либо изменениями характера преобладающих дефектов в кристалле, что в данном случае маловероятно. Вдоль трехфазной линии твердая фаза — жидкость — пар указанных соединений активность неметалла в равновесных фазах одинакова. На кривой ликвидуса рассматриваемых систем не обнаружено заметного перегиба при температуре, выше которой растворимость, казалось бы, становится постоянной. Следовательно, с повышением температуры растворимость неметаллического компонента должна увеличиваться до точки перегиба линии ликвидуса. Кажущийся перегиб линии солидуса связан с тем, что растворимость была оценена по концентрации вакансий на закаленных образцах при условии, что эти концентрации обусловлены отклонением от стехиометрии. Практически же высоко-

температурное равновесие с достаточно большой скоростью заморозить не удастся. Ассоциация или осаждение (или то и другое) происходят быстро и приводят к исчезновению вакансий. Так как избыток неметалла остается в образце, то истинную растворимость можно определить только с помощью химического анализа.

Более подробно неравновесные эффекты такого типа обсуждаются в разделе XIII.4.2.

P - T -, T - x - и P - x -проекции диаграмм состояния для теллурида кадмия в системе кадмий — теллур по данным Нобеля [42] и Лоренца [43] с учетом



Г и с. II.11. P - T -, P - x - и T - x -проекции трехфазного равновесия: твердый CdTe — жидкость — пар в системе Cd — Te (по данным Нобеля [42] и Лоренца [43] с учетом работы [44]).

результатов работы [44] изображены на рис. II.11. Необходимо отметить, что трехфазная полоса имеет максимум давления с обеих сторон системы (точки 2 и 6). Точка М, где состав расплава и твердой фазы одинаков, не соответствует стехиометрическому составу. В противоположность тому что обнаружено для сульфида, селенида и теллурида свинца, максимальная температура плавления в данном случае отвечает избытку теллура ($1,45 \cdot 10^{17} \text{ атом} \cdot \text{см}^{-3} \approx 9,3 \times 10^{-6} \text{ атом/моль}$), а не избытку металла *. Ретроградная растворимость избыточных атомов хорошо заметна со стороны теллура.

Как указывает Лоренц, линии ликвидуса и трехфазного равновесия системы твердый теллурид кадмия — жидкость — пар достаточно хорошо подчиняются закону Рауля для сплавов, содержащих избыточные компоненты. Пока состав жидкости незначительно отличается от чистых компонентов, кривые давления

* По другим данным, максимальная температура плавления селенида свинца [36] и теллурида свинца [39] отвечает избытку соответственно селена и теллура. — Прим. перев.

пара являются почти прямыми линиями, близкими к соответствующим линиям для чистых веществ. При приближении к температуре плавления соединения состав расплава изменяется, а кривые давления пара искривляются и встречаются в точке U , отвечающей минимальному давлению. Нетрудно заметить, что точки, соответствующие максимальному давлению (точки 2 и 6), отделяют участки трехфазных линий, где давление P уменьшается, от тех участков, где оно увеличивается с ростом температуры. Указанный факт важен для выращивания кристаллов [45]. При постоянном давлении расплавы, соответствующие высокотемпературным участкам трехфазной линии, кристаллизуются при охлаждении (обычный метод приготовления кристаллов). Расплавы, отвечающие низкотемпературным участкам трехфазной линии, кристаллизуются при нагревании. Лоренц вырастил монокристаллы теллурида кадмия нагреванием расплава, обогащенного кадмием, когда температура кристаллизации соответствует состоянию системы, промежуточному между точками 1 и 2 при постоянном давлении паров кадмия. Отметим, что можно получать кристаллы и нагреванием расплавов, обогащенных теллуром. Температура кристаллизации таких расплавов находится между точками 5 и 6 при постоянном давлении пара Te . Кристаллизация при нагревании происходит потому, что из расплава с избытком кадмия испаряется кадмий, а из расплавов с избытком теллура — теллур. Поскольку кадмий и теллур можно рассматривать как растворители для теллурида кадмия, то данный метод по существу можно считать аналогичным методу выращивания с помощью испарения растворителя. Кристаллы можно выращивать и в изотермических условиях путем постепенного уменьшения давления; в этом случае трехфазная линия пересекается по вертикали.

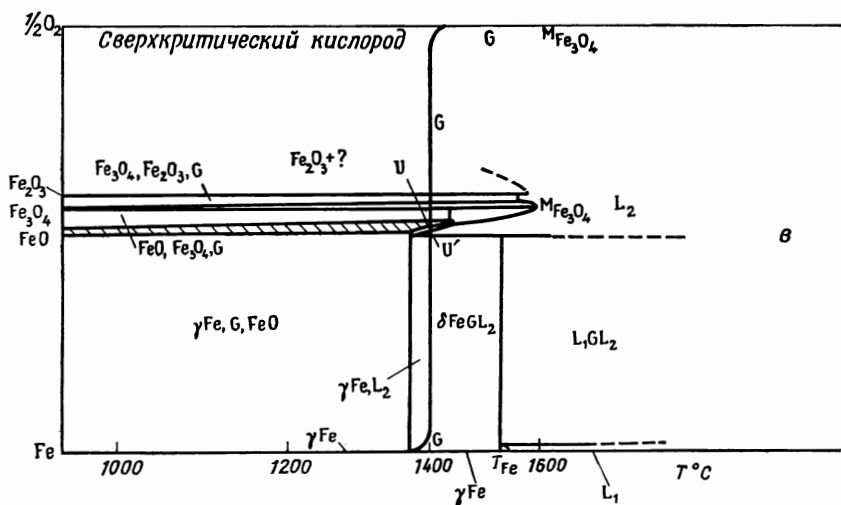
На рис. II.12 по данным Даркена и Гурри [46] изображены P - T - (рис. II.12, а) и T - x - (рис. II.12, б) проекции диаграммы состояния для системы железо — кислород. Расчетные сечения обозначены пунктирными линиями. Со стороны кислорода система не изучена. Она более сложна, чем рассмотренные ранее, поскольку в ней имеется несколько соединений, а именно закись железа (FeO), закись-окись железа (Fe_3O_4), окись железа (Fe_2O_3) и область расслаивания в жидкой фазе.

Ввиду существования нескольких соединений не удастся на одном рисунке использовать логарифмическую шкалу для указания точного состава всех соединений. Поэтому диаграмму приходится строить в линейных координатах, а составы указывать очень приближенно.

Довольно сложной является P - T -проекция. В этом случае известно также и парциальное давление кислорода p_{O_2} вдоль трехфазной линии. На рис. II.12, б показана p_{O_2} - T -проекция. На такой диаграмме отсутствуют сложные участки, связанные с появлением минимума давления и перекрыванием фазовых полей. Поэтому проекция p_{O_2} - T намного проще, и поля устойчивости соединений достаточно хорошо разделены.

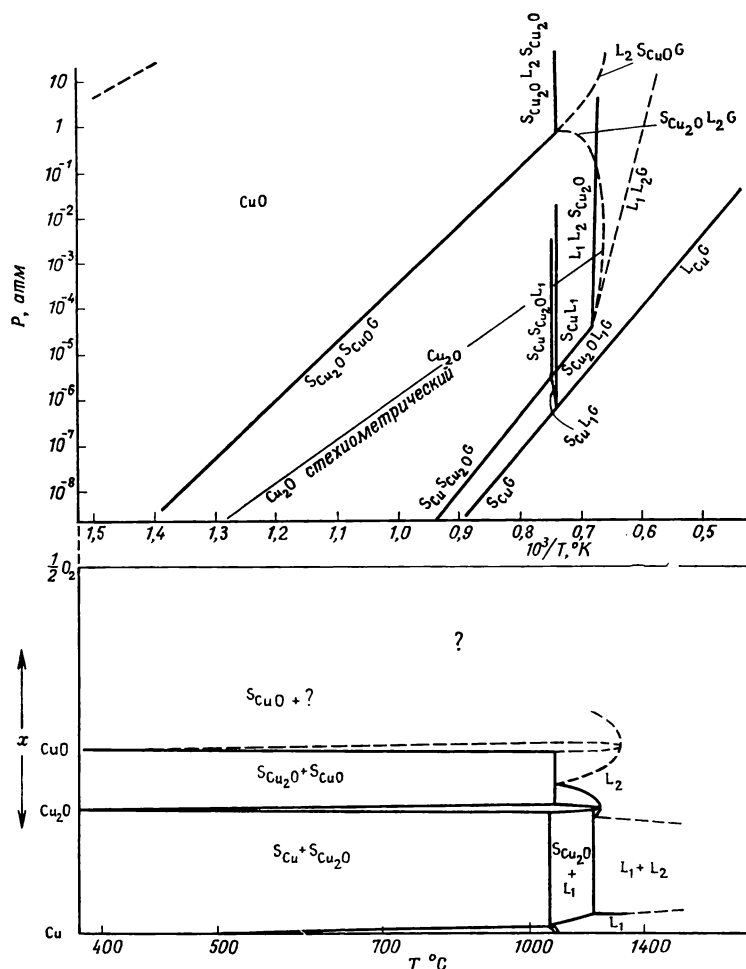
Линии постоянного отклонения от стехиометрии на рис. II.12, б показаны в поле закиси железа FeO и закись-окиси железа Fe_3O_4 . Закись железа всегда содержит сверхстехиометрический избыток кислорода, так как стехиометрическая закись железа FeO нестабильна [47], что следует из анализа T - x -проекции диаграммы состояния. Первоначально предполагали, что закись железа кристаллизуется в структуре каменной соли. Однако в этом случае оставалось непонятным, почему отсутствует стехиометрическое соединение. Позднее обнаружили [48], что закись железа кристаллизуется в сложной структуре типа шпинели, с которой, по-видимому, связана необычная область существования FeO .

Обычно считают, что закись-окись железа либо содержит избыток кислорода (верхняя часть поля, отвечающего этому соединению), либо является стехиометрическим окислом (нижняя часть поля). Тем не менее это никак не доказано и вполне возможно, что в нижней части фазового поля закись-окись



Р и с. II.12. P - T -, P_{O_2} - T - и T - x -проекции трехфазных линий различных соединений в системе Fe — O (по Даркену и Гурри [46]).

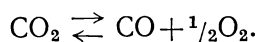
железа содержит избыток атомов кислорода или железа, концентрации которых очень малы и их трудно определить. Электрофизические методы для Fe_3O_4 также не очень чувствительны, поскольку концентрации двух валентных форм железа в закись-окиси железа одинаковы. Это приводит к полуметаллическому характеру проводимости, и, следовательно, небольшие отклонения



Р и с. 11.13. P - T - и T - x -проекция системы $\text{Cu} - \text{O}$ (по Фогелю и Почеру [3]).

от стехиометрии здесь установить нельзя. По той же причине химический анализ, основанный на определении отношения $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, оказывается не очень точным. Надежные данные о фазовых равновесиях для окиси железа отсутствуют*.

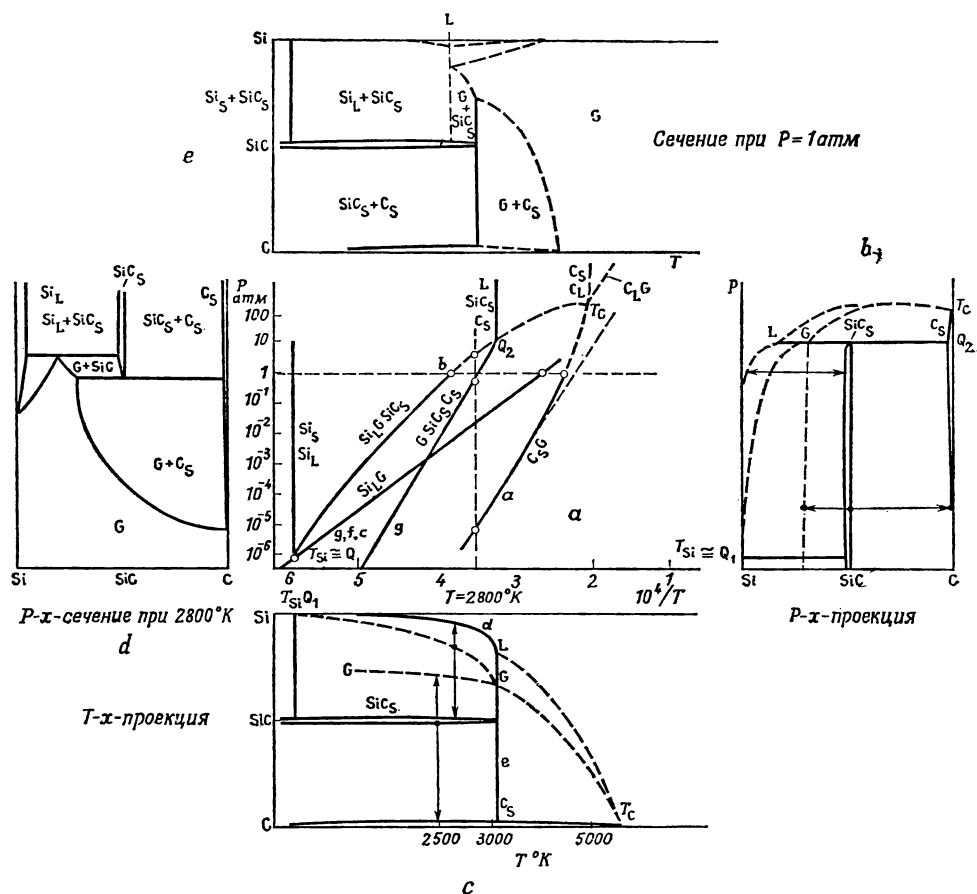
Смилтенс [49] использовал фазовую диаграмму для подбора условий при выращивании кристаллов закись-окиси железа из расплава. В этих экспериментах атмосфера с необходимым парциальным давлением кислорода создавалась за счет диссоциации двуокиси углерода



* Подробный обзор экспериментальных данных, относящихся к системе железо — кислород, содержится в монографии Ю. Д. Третьякова «Термодинамика ферритов», изд. «Химия», 1967.— Прим. перев.

Парциальное давление кислорода также указано на рис. II.12, б. При высоких температурах оно попадает в поле закись-окиси железа, а при температурах ниже 1100° — в поле окиси железа. Поэтому при охлаждении следует ожидать превращения закись-окиси железа в окись железа. Смиттенс предотвратил этот процесс, прибегнув к постепенному добавлению окиси углерода к двуокиси углерода во время охлаждения. В результате уменьшения величины p_{O_2} система не выходила за пределы поля устойчивости закись-окиси железа.

На рис. II.13 показаны P - T - и T - x -проекции диаграммы состояния для системы медь — кислород, построенные по данным Фогеля и Почера [3].



Р и с. II.14. P - T -, P - x - и T - x -проекция (a [62], b [3], c [63]) и сечение при $P = 1 atm$ (d [64]) и $T = 2800^\circ K$ (e [64]) для системы Si — C (f [65] и g [66]).

Газовая фаза состоит в основном из кислорода, и ее состав можно не рассматривать. Предполагаемые сечения указаны пунктирными линиями. Со стороны кислорода система не изучена. Отклонения от стехиометрии твердых окиси и закиси меди малы и составляют для закиси меди около $10^{-4} \text{ атом} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $1000^\circ C$ и $10^{-7} \text{ атом} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $400^\circ C$ [50, 51].

Границы фазовых полей окиси и закиси меди на T - x -проекции диаграмм состояний показаны схематически. На P - T -проекции линия стехиометрической закиси меди по данным работы [51] помещена в поле этого же соединения, но эта линия может быть и не точной (см. разд. XV. 5). P - T -проекция трехфазной линии арсенидов индия и галлия, фосфида индия определены Ван-ден-Боомгаардом и Шолом [10].

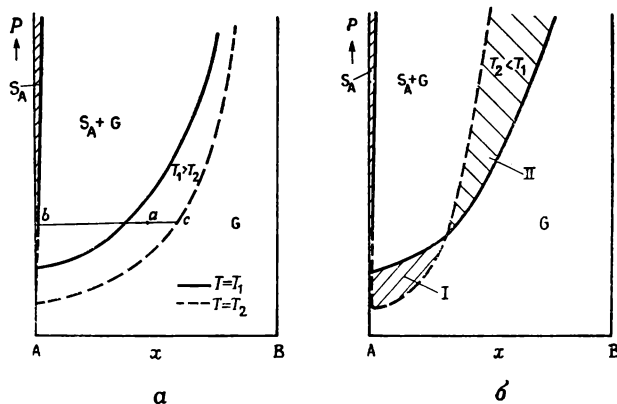
На рис. II.14 показаны P - T -, P - x - и T - x -проекции и сечения при $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 2800^\circ \text{ К}$ системы кремний — углерод *. Относительная стабильность двух кристаллических модификаций карбида кремния (гексагональной и кубической) не учитывалась. Из рисунка видно, что карбид кремния не плавится конгруэнтно, а разлагается на углерод и расплав, обогащенный кремнием. При сублимации соединение диссоциирует с образованием твердого углерода и пара, содержащего избыток кремния.

Соотношения между температурой и давлением определены также для трехфазных линий соединений в системах железо — сера, кобальт — сера, никель — сера [53], соединений MgSi_2 и Mg_2Si в системе медь — магний [54].

Рассмотренные примеры показывают целесообразность использования фазовых диаграмм для выяснения соотношений между различными фазами и характера их зависимости от температуры и давления.

II.5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРА

В разделе I.4.1.3 отмечались два способа выращивания кристаллов из пара с помощью химических реакций, происходящих как при понижении температуры газовой фазы (низкотемпературное диспропорционирование), так и при повышении температуры газа (термическое разложение).



Р и с. II.15. P - x -сечение бинарной системы, не образующей соединения. a — низкотемпературное диспропорционирование, b — термическое разложение.

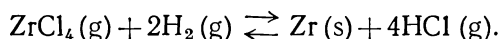
На рис. II.15 схематически изображено P - x -сечение системы, не образующей химического соединения. Рис. II.15, a относится к обычному случаю, когда более низкие давления соответствуют более низким температурам. Пар, состав которого отвечает точке a при температуре $T = T_1$, является ненасыщенным, а при температуре $T = T_2 < T_1$ — пересыщенным относительно твердой фазы. Поэтому при температуре T_2 выделяются кристаллы компонента А (состав их отвечает точке b), а пар обогащается компонентом В.

* Согласно предварительному сообщению Лели, прямое определение тройной точки углерода, выполненное Бассетом, а затем Беконом [52], дает правильную величину давления (около 100 атм) и заниженную температуру 3400° , поскольку оптическому измерению последней мешали пары углерода. Поэтому температура тройной точки $T_C = 5800^\circ$ была определена экстраполяцией данных Брюера по давлению паров углерода (до давления $P = 100 \text{ атм}$). Полученная таким образом величина $T_C = 5800^\circ$, вероятно, слишком завышена, так как результаты Брюера относятся к одноатомному пару, а фактически нужно ожидать, что при более высоких температурах наличие молекул C_n , где $n > 1$, существенно скажется на изменении давления. Это приводит к искривлению P - T -кривой и, следовательно, к более низкой температуре тройной точки.

(состав его представлен точкой *c*). Таким образом, твердая фаза А образуется из пара при охлаждении, что характерно для реакций низкотемпературного диспропорционирования.

В то же время на рис. II.15, *б* линии пара, относящиеся к температурам T_1 и T_2 , пересекаются. Заштрихованная область *I* аналогична области, рассмотренной на рис. II.15, *а*. Однако в области *II* наблюдается обратная картина — пересыщение пара и рост твердой фазы А происходят при увеличении температуры. Очевидно, это относится к реакциям термического разложения.

Причина такого аномального поведения, по-видимому, связана с изменением состава пара. Например, выделение циркония происходит в результате следующей реакции:

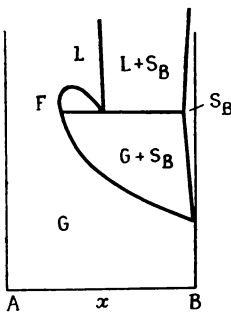
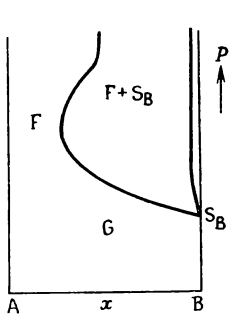
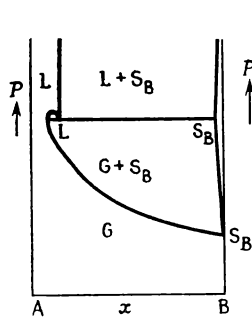
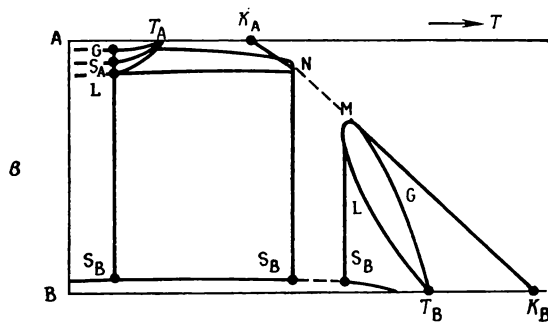
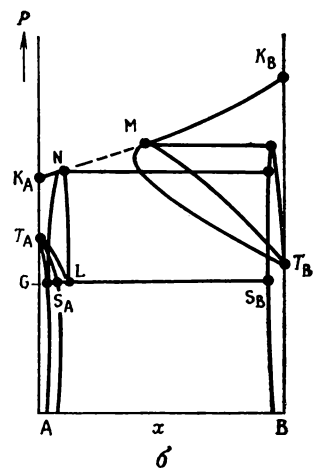
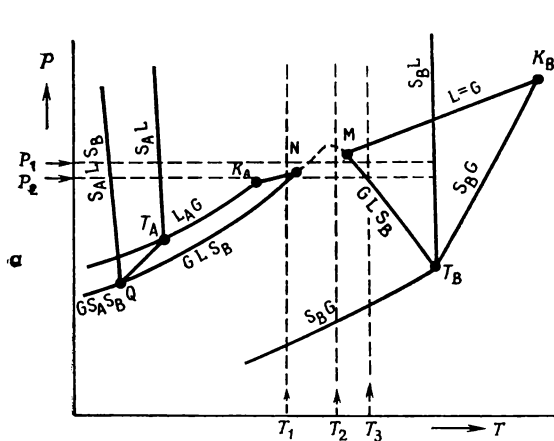


II.6. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ. НАДКРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

До сих пор не учитывались критические явления. Они заключаются в том, что при достаточно высоких температуре и давлении жидкость и пар сближаются по своим свойствам, а в критической точке образуют одну фазу, которую часто называют флюидной. На *P-T*-диаграмме однокомпонентной системы линии сосуществования пара и жидкости кончаются в критической точке. В двухкомпонентных системах аналогичные точки располагаются на так называемой критической кривой между чистыми компонентами. Благодаря критическим явлениям через флюидную фазу возможен непрерывный переход от паровой к жидкой фазе, причем в соответствии с этим изменяется и тип равновесий (см. *P-x*- и *T-x*-сечения на рис. II.16, *з*, *е* и *ж*). Некоторые осложнения возникают тогда, когда критическая кривая пересекает одну из трехфазных поверхностей. Это происходит в том случае, если давление пара одного из компонентов значительно больше, чем другого. Классическим примером может служить система эфир — антрахинон [55]. Возможно, что аналогичный эффект будет проявляться в области высоких концентраций кислорода в таких системах, как железо — кислород, медь — кислород, которые обсуждались выше.

На рис. II.16 (*а*, *б* и *в*) указанный эффект рассматривается для произвольной бинарной системы, не образующей химического соединения. В области, где этот эффект проявляется, трехфазное равновесие заменяется на равновесие между двумя фазами — твердой и флюидной. Здесь может наблюдаться заметная растворимость нелетучего компонента (В) во флюидной фазе, что представляет интерес для кристаллизации трудно летучих веществ. Наиболее изучен в этом отношении процесс кристаллизации двуокиси кремния из воды, находящейся в надкритическом состоянии [56]. Такой метод использовался также для получения силикатов [57], фосфатов [58], органических соединений [59]. Теория гидротермального синтеза рассмотрена в работах Дипена и Шеффера [60], а также Роулинсона и Ричардсона [61].

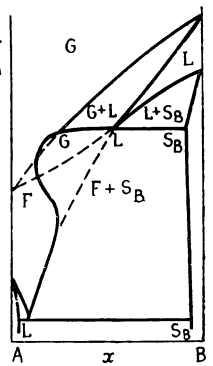
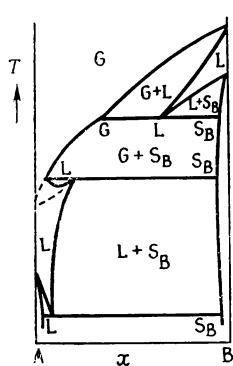
Из сопоставления рис. II.16, *з* — II.16, *е* следует, что увеличение растворимости компонента В во флюидной фазе при более высоких температурах связано с тем, что свойства этой фазы оказываются промежуточными между свойствами жидкости *L* в соседних «обычных» областях (рис. II.16, *з* и II.16, *е*). Следовательно, существенных преимуществ работа с веществами в надкритической области, по-видимому, не дает. Практическое положение дел часто таково, что точка *N* (рис. II.16, *а*) находится рядом с точкой K_A , и растворимость компонента В в жидкости при температурах $T < T_N$ очень мала. В то же время температура $T > T_M$, где появляется обычная жидкость, может быть очень высокой. Поэтому достаточная растворимость компонента В достигается при температурах $T_M > T > T_N$, т. е. в области, где появляется флюидная фаза. Помимо этого, флюидная фаза имеет и то преимущество, что из нее легко вырастить крупные и более совершенные кристаллы.



г Сечение при $T=T_1$

д Сечение при $T=T_2$

е Сечение при $T=T_3$



ж Сечение при $P=P_1$

з Сечение при $P=P_2$

Р и с. II.16. P - T -, P - x - и T - x -проекции (а — в) бинарной системы А — В, в которой при определенной температуре и давлении твердое В находится в равновесии с флюидной фазой. P - x -сечения при $T = T_1$ (г), $T = T_2$ (д), $T = T_3$ (е) и T - x -сечения при $P = P_1$ (ж) и $P = P_2$ (з) объемных диаграмм (а — в), изображенной выше.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bakhuys W. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Vieweg, Brunswick, 1901—1913.
2. Vogel R., Die heterogenen Gleichgewichte, Leipzig, 1937;
Ricci J. E., The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium, Nostrand D., van, Toronto, New York, London, 1951;
Zernike J., Chemical Phase Theory, Uitgevers Maatschappij AE. Kluwer, Deventer, Antwerp, Djakarta, 1955;
Scheffer F. E. C., Heterogene Evenwichten Waltman, Delft;
Findlay A., The Phase Rule, Eds. A. N. Campbell and N. O. Smith Dover Publications Inc., New York, 1951;
Masing G., Ternary Systems, Dover Publications Inc., New York, 1960.
3. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, Metallurgizdat, 1962.
4. Levin E. M., McMurdie H. F., Hall F. P., Phase Diagrams for Ceramists, the American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 1956, 1959.
5. Fuller C. S., Struthers J. D., Phys. Rev., **87**, 526 (1952).
6. Tyler W., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 59 (1959).
7. Trumbore F. A., Bell. Syst. Tech. J., **39**, 205 (1960).
8. Pell E. M., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 77 (1957).
9. Kruyt H. R., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **42**, 697 (1923);
Schottky W., Ulich H., Wagner C., Thermodynamik (Berlin), 1929;
Zernike F., ref. [2], p. 229;
Hodgkinson R. J., J. Electronics and Control, **1**, 612 (1956).
10. van den Boomgaard J., Schol K., Philips Res. Rep., **12**, 127 (1957); (см. перевод в сб. «Новые полупроводниковые материалы», Metallurgizdat, 1964, стр. 35).
11. Wolff G., Keck P. H., Broder J. D., Phys. Rev., **94**, 753 (1954);
Harman T. C. et al., J. Electrochem. Soc., **105**, 731 (1958).
12. Satterthwaite C. B., Ure H. W., Phys. Rev., **108**, 1164 (1957).
13. Brebrick R. F., Allgaier R. S., J. Chem. Phys., **32**, 1826 (1960).
14. Bloem J., Kröger F. A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **7**, 15 (1956).
15. de Nobel D., Philips Res. Rep., **14**, 361, 430 (1959).
16. Drowart J., Goldfinger P., J. Chim. phys., **55**, 721 (1958).
17. Bloem J., Kröger F. A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **7**, 1 (1956).
18. Scharowsky E., Z. Physik, **135**, 318 (1953).
19. Rögner H., Ann. Phys., **29**, 386 (1937).
20. Kröger F. A., Vink H. J., van den Boomgaard J., Z. physik. Chem., **203** 1 (1954).
21. Bloem J., Philips Res. Rep., **11**, 273 (1956).
22. Jost W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases Academic Press, New York, 1960, p. 492—514.
23. Clusius K., Dickel G., Naturwissenschaften, **26**, 546 (1938); Z. phys. Chem., **B 44**, 397, 451 (1939).
24. Kubaschewski O., Evans E. L., Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London, 1955 (см. перевод первого издания: Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954).
25. Dünwald H., Wagner C., Z. phys. Chem., **B 22**, 212 (1933).
26. Stecker K., Ann. Phys., **7**, 70 (1959).
27. Albers W., Solid State Electronics, **2**, 85 (1961).
28. Kröger F. A., Hellingman J. E., Smit N. W., Physica, **15**, 990 (1949);
van Gool W., Cleiren A. O., Philips Res. Rep., **15**, 238 (1960).
29. Doorn C. Z., van, Rev. Sci. Instr., **32**, 755 (1961).
30. Cheng L. L., Alcock C. B., Trans. AIME, **221**, 295 (1961).
31. Kubaschewski O., Dench W. A., J. Inst. Metals, **82**, 87 (1953).
32. Greenwood N. N., Anderson J. S., Nature, **164**, 346 (1949).
33. Jannick R. F., Whitmore D. H., J. Chem. Phys., **37**, 2750 (1962).
34. Brebrick R. F., Gubner E., J. Chem. Phys., **36**, 170, 1283 (1962).
35. Brebrick R. F., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 27 (1963).
36. Igaki K., Ohashi N., Bull. Univ. of Osaka Prefecture, **A11**, 89 (1962).
37. Blue M. D., Kruse P. W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 577 (1962).
38. Goldberg A. E., Mitchell G. N., J. Chem. Phys., **22**, 220 (1954).
39. Miller E. et al., Trans. AIME, **215**, 882 (1959); **218**, 382 (1960).
40. Kröger F. A., J. Phys. Chem. Solids, **7**, 277 (1958).
41. Albers W., Haas C., Vink H. J., Phil. Res. Reps., **18**, 372 (1963).
42. de Nobel D., Philips Res. Rep., **14**, 361, 430 (1959).
43. Lorenz M. R., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 939 (1962).
44. Корнеева И. В., Беляев А. В., Новоселова А. В., Ж. неорг. хим., **5**, 1 (1960).
45. Lorenz M. R., J. Appl. Phys., **33**, 3304 (1962).
46. Darken L. S., Gurry R. W., J. Am. Chem. Soc., **68**, 798 (1946).

47. Jette E. R., Foote F., J. Chem. Phys., **1**, 29 (1933).
48. Roth W. L., J. Appl. Phys., **30**, 303S (1959); Acta Cryst., **13**, 140 (1960).
49. Smiltens J., J. Chem. Phys., **20**, 990 (1952).
50. Wagner C., Hammen H., Z. phys. Chem., B **40**, 197 (1938).
51. Bloem J., Philips Res. Rep., **13**, 167 (1958).
52. Bacon R., Bull. Am. Phys. Soc., **3**, 108 (1958).
53. Rosenqvist T. J., Iron Steel Inst., **176**, 37 (1954).
54. Schmal N. G., Sieben P., Paper 2K, Symposium No. 9 at the National Physical Laboratory, Teddington, England; The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds, Vol. 1, Her Majesty's Stationary Office, London, 1959.
55. Smits A., Versl. Kon. Ned. Akad. Wetensch., **12**, 335 (1905); **20**, 142, 148 (1911); Z. phys. Chem., **51**, 193 (1905); **52**, 587 (1905).
56. van Nieuwenburg C. J., Blumendal H. B., Rec. trav. chim. Pays Bas, **49**, 857 (1930); **50**, 330 (1931); **53**, 476 (1934).
57. Barrer R. M., Disc. Faraday Soc., Nr. 5, 327 (1949).
58. Stanley J. M., Ind. Eng. Chem., **46**, 1684 (1954).
59. Jahn W., Kordes E., Chemie der Erde., **16**, 75 (1953).
60. Diepen G. A. M., Scheffer F. E. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 4085 (1948); van Gunst C. A., Scheffer F. E. C., Diepen G. A. M., J. Phys. Chem., **57**, 578 (1953).
61. Diepen G. A. M., Scheffer F. E. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 4081 (1948).
62. Rowlinson J. S., Richardson A. J., Solubility of Solids in Compressed Gases, Adv. Chem. Phys., Ed. Prigogine, Interscience Publ., New York, Vol. 2, 1959.
63. Brewer, J. Chem. Phys., **16**, 797 (1948).
64. Honig, J. Chem. Phys., **22**, 1610 (1954).
65. Scace, Slack, J. Chem. Phys., **30**, 1551 (1959).
66. Drowart et al., J. Chem. Phys., **29**, 1015 (1958).
67. Davis et al., J. Chem. Phys., **34**, 659 (1961).

ГЛАВА III

Термодинамика фазовых равновесий

В термодинамической теории свойства фаз определяют через их макроскопические термодинамические функции (свободную энергию, энтальпию, энтропию), а в случае смесей — с помощью производных от этих функций по количеству компонентов, и не рассматривают молекулярное строение отдельных фаз. Производные от свободной энергии Гиббса (G) по числу молей данного типа являются химическими потенциалами (μ). Для компонента А

$$\mu(A) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} \quad (\text{III.1})$$

Если зависимость свободной энергии от концентрации выражается функциями типа $x_A \ln x_A$ или $x_B \ln x_B$, то химические потенциалы равны

$$\mu(A) = \mu(A)^0 + RT \ln x_A. \quad (\text{III.2})$$

Смеси, для которых выполняется соотношение (III.2), называют идеальными. Однако в общем случае такие простые соотношения не выполняются. Для удовлетворительного описания зависимости свободной энергии G от состава приходится использовать весьма сложные выражения. Льюис сохранил простую запись уравнения (III.2), введя понятие активности (a):

$$\mu(A) = \mu(A)^0 + RT \ln a, \quad (\text{III.3})$$

причем по определению

$$a = f x, \quad (\text{III.4})$$

где f — коэффициент активности, являющийся более или менее сложной функцией состава [1, 2].

Для практических целей отклонение свойств от соответствующих свойств идеальных растворов полезно описывать с помощью избыточных функций, представляющих разницу между реальными значениями (G , F , S , H и т. д.) и их значениями для идеальных растворов [3]. Более детальные сведения по этому вопросу содержатся в учебниках по термодинамике (см., например, Гуггенгейм [4]).

Подтвердить применимость уравнения (III.2) или проанализировать условия, при которых оно выполняется, а также выяснить причины, приводящие к более сложным выражениям для химического потенциала (или появлению коэффициентов активности, значительно отличающихся от единицы), можно только на основе молекулярных представлений.

Практически описание оказывается промежуточным между микро- и макроскопическими приближениями. Обычно желательно, чтобы оно было возможно более точным. Однако необходимые для этого детальные сведения чаще всего отсутствуют. Тогда приходится применять макроскопический подход, а полученные таким путем результаты (например, величины $a = f(x)$) использовать при построении молекулярной модели системы.

Ниже рассматриваются некоторые примеры термодинамической теории, к числу которых относится уравнение Клаузиуса — Клапейрона, устанавливающее соотношение между давлением и температурой для двух равновесных

фаз в однокомпонентной системе, аналогичные выражения для двухкомпонентной системы — уравнение Ван-дер-Ваальса и полученные из него законы разбавленных растворов, а также уравнение линии ликвидуса в системах, не образующих химических соединений.

Далее с точки зрения молекулярных представлений рассматриваются отдельные частные случаи, например линии ликвидуса в системах, образующих химические соединения, кривые давления пара.

III.1. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Давление, температура и состав системы при равновесии связаны определенными термодинамическими соотношениями.

В однокомпонентной системе зависимость между давлением и температурой двух фаз, находящихся в равновесии, описывается уравнением, выведенным Клаузиусом и Клапейроном:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} = \frac{\Delta s_{21}}{\Delta v_{21}} = \frac{\Delta h_{21}}{T\Delta v_{21}}, \quad (\text{III.5})$$

здесь Δs_{21} , Δh_{21} , Δv_{21} — соответственно изменение энтропии, энтальпии и объема при переходе одного моля вещества из фазы 1 в фазу 2. Если, например, фаза 2 — газ, то

$$\Delta v_{21} = v_2 - v_1 \approx v_2 = RT/P \quad (\text{III.6})$$

и уравнение (III.5) принимает вид:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{21}}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h_{21}}{R}. \quad (\text{III.7})$$

Таким образом, давление пара — экспоненциальная функция от обратной температуры, а график зависимости $\ln P$ от $1/T$ при $\Delta h_{21} = \text{const}$ — прямая линия с наклоном $-\Delta h_{21}/R$.

В случае равновесия твердая фаза — жидкость величина Δv_{21} очень мала, и, чтобы добиться заметного изменения температуры плавления, необходимо приложить высокое давление. На P - T -диаграммах линии, отвечающие равновесию жидкости и твердой фазы, оказываются почти вертикальными.

III.2. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

В двухкомпонентной системе (А, В) равновесию двух фаз отвечает следующее соотношение между давлением P , температурой T и составом x :

$$v_{21} dP = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{P, T} dx + s_{21} dT, \quad (\text{III.8a})$$

где

$$v_{21} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)_{P, T}, \quad (\text{III.8б})$$

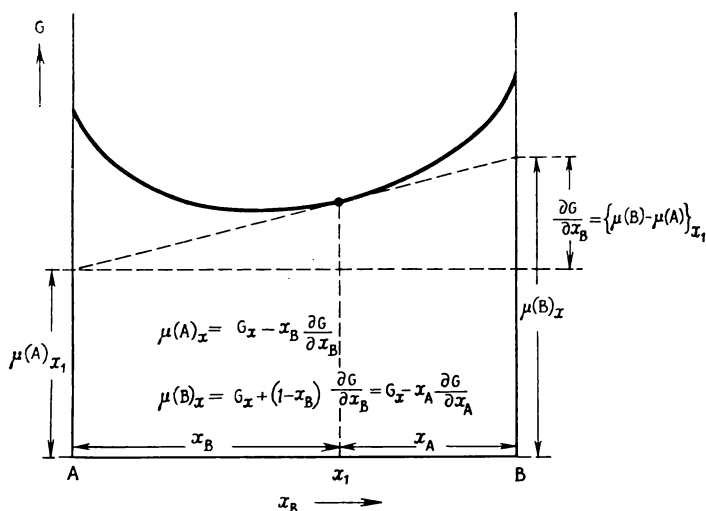
$$s_{21} = s_2 - s_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial s}{\partial x_1}\right)_{P, T}, \quad (\text{III.8в})$$

а x_2 и x_1 — составы фаз. Вторая производная от свободной энергии Гиббса (G) по составу записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{P, T} = \frac{\partial}{\partial x_1} \{\mu(B) - \mu(A)\}_1 = \frac{\partial}{\partial x_1} \{\mu(B) - \mu(A)\}_2, \quad (\text{III.9})$$

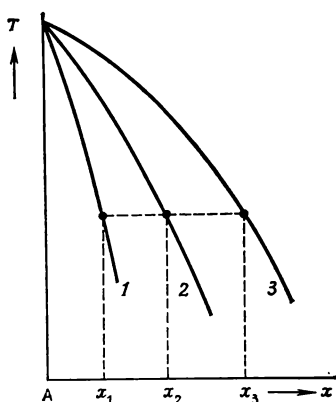
где $\mu(B)$ и $\mu(A)$ — химические потенциалы компонентов В и А в смеси заданного состава x (рис. III.1).

В уравнениях (III.8a) — (III.8в) v_{21} и s_{21} — изменение молярного объема v и энтропии s при смешении моля фазы 2 с бесконечно большим количеством фазы 1.



Р и с. III.1. Свободная энергия Гиббса смеси А + В и ее связь с химическими потенциалами $\mu(A)$ и $\mu(B)$ для состава x .

Условие равновесия трех фаз выводится из двух соотношений типа (III.8a). Исключая $\partial^2 G / \partial x^2$ и перегруппировывая члены, можно получить соотношение



Р и с. III.2. Температурная зависимость состава (x) трех фаз (1, 2 и 3), находящихся в равновесии.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{3,2,1} &= \frac{(x_2 - x_1) s_{31} - (x_3 - x_1) s_{21}}{(x_2 - x_1) v_{31} - (x_3 - x_1) v_{21}} = \\ &= \frac{(x_2 - x_1) (s_3 - s_1) - (x_3 - x_1) (s_2 - s_1)}{(x_2 - x_1) (v_3 - v_1) - (x_3 - x_1) (v_2 - v_1)} = \\ &= \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & s_1 \\ 1 & x_2 & s_2 \\ 1 & x_3 & s_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & v_1 \\ 1 & x_2 & v_2 \\ 1 & x_3 & v_3 \end{vmatrix}} \equiv \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}. \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

Величины Δs , Δv и Δh — изменение энтропии, объема и энтальпии при образовании моля фазы 2 из фаз 1 и 3. Состав фазы 2 является промежуточным между составами фаз 1 и 3. Указанные величины Δh и Δv относятся к равновесию фаз, которое можно представить себе как символическую реакцию, происходящую в условиях, определяемых трехфазной линией.

В случае диаграммы, изображенной на рис. III.2, эта реакция записывается следующим образом:

$\frac{x_3 - x_2}{x_3 - x_1}$ молей фазы 1 (состава x_1) + $\frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_1}$ молей фазы 3 (состава x_3) \rightarrow 1 моль фазы 2 (состава x_2).

Соотношение (III.10) аналогично уравнению Клаузиуса — Клапейрона для однокомпонентной системы.

С помощью уравнения (III.10) можно полуколичественно рассмотреть зависимость давления P от температуры T вдоль трехфазной поверхности [5], а в сочетании с выражениями типа (III.8а) описать состав фаз, находящихся в равновесии, как функцию температуры и давления. Уравнения (III.8а) и (III.10) справедливы как для разбавленных, так и для концентрированных растворов. Однако практически использовать их трудно, так как в общем случае неизвестна связь между характеристическими функциями и составом, т. е. нельзя вычислить вторую производную свободной энергии Гиббса по составу $\partial^2 G / \partial x^2$, если не сделать некоторых частных допущений.

Для разбавленных растворов можно записать

$$G = ax + RT \{ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x \}. \quad (\text{III.11})$$

Тогда

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = \frac{RT}{x(1-x)}$$

и из уравнения (III.8а) получаем выражение

$$v_{21} dP = \frac{(x_2 - x_1) RT}{x_1(1-x_1)} dx_1 + s_{21} dT, \quad (\text{III.12})$$

из которого нетрудно вывести законы разбавленных растворов.

III.3. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

III.3.1. Равновесие твердая фаза — жидкость.

Понижение температуры затвердевания растворов

Рассмотрим жидкую смесь (А, В), из которой кристаллизуется почти чистый компонент А (рис. III.3), причем $P = \text{const}$, т. е. $dP = 0$.

Пусть x обозначает молярную концентрацию растворенного вещества, индекс 1 — жидкую фазу, а индекс 2 — твердую фазу, т. е.

$$x_1 = x_{B, l}, \quad x_2 = x_{B, s}.$$

Тогда

$$x_{B, l} \gg x_{B, s} \text{ и } s_{s, l} = s_s - s_l = -H_f/T_f,$$

где H_f и T_f — теплота и температура плавления растворителя (А). Учитывая сделанные предположения, можно упростить уравнение (III.12), записав

$$d \ln(1 - x_{B, l}) = \frac{H_f}{RT_f^2} \frac{dT}{T}$$

или для $x_{B, l} \ll 1$

$$-dx_{B, l} = \frac{H_f}{RT_f^2} \frac{dT}{T}$$

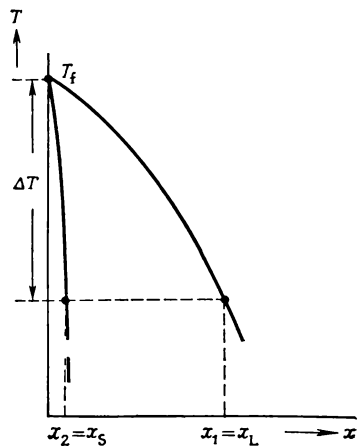
и

$$-x_{B, l} = \frac{H_f}{RT_f^2} \Delta T \approx \frac{H_f}{RT_f^2} \Delta T. \quad (\text{III.13})$$

Если принять во внимание возможность образования твердого раствора (рис. III.3), то необходимо написать

$$x_{B, s} - x_{B, l} \approx \frac{H_f}{RT_f^2} \Delta T. \quad (\text{III.14})$$

Введя коэффициент распределения $k = \frac{x_{B, s}}{x_{B, l}}$,



Р и с. III.3. Влияние растворенного вещества на точку плавления и состав жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии.

уравнение (III.14) перепишем в виде

$$x_{B,l}(k-1) \approx \frac{H_f}{RT_f^2} \Delta T. \quad (\text{III.15})$$

Это уравнение использовалось для определения коэффициента распределения k [6].

III.3.2. Равновесие жидкость — пар. Повышение температуры кипения растворов. Законы Рауля и Генри

Уравнение (III.12) можно использовать для описания равновесий жидкость — пар, например в случае, когда из бинарного раствора компонентов А и В испаряется только растворитель А.

При постоянном давлении ($P = P_0$) $dP = 0$. Если x — концентрация нелетучего компонента В, то

$$x_2 = x_g = 0; \quad x_1 = x_l; \quad s_{lg} = s_l - s_g = -\frac{h_{\text{evap}}}{T_b},$$

где T_b — температура кипения компонента А.

Из уравнения (III.12) следует

$$d \ln(1 - x_{B,l}) \approx -dx_{B,l} = \frac{h_{\text{evap}}}{RT_b} \frac{dT}{T}, \quad (\text{III.16})$$

или

$$x_{B,l} = \frac{h_{\text{evap}}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right),$$

т. е. температура кипения раствора увеличивается при растворении нелетучего компонента.

Из выражения (III.12) можно получить соотношения, описывающие зависимость давления пара раствора от его состава как в случае, когда летучий компонент А является растворенным веществом (закон Генри), так и в случае, когда он оказывается растворителем (закон Рауля). В обоих случаях

$$P = qx_{A,l}, \quad (\text{III.17})$$

где q — некоторый коэффициент пропорциональности. Обычно такие простые уравнения не выполняются. Даже для сильно разбавленных растворов соотношения между параметрами, описывающими равновесные фазы, оказываются сложными функциями состава. Ниже это показано на примере линий ликвидуса.

III.4. ОБЩИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ЛИНИЙ ЛИКВИДУСА. АКТИВНОСТИ

По Ван-Лаару [7] для бинарной системы (А, В), компоненты которой смешиваются как в жидком, так и в твердом состоянии (рис. III.3), одно из двух уравнений кривой ликвидуса записывается в виде

$$T = T_f \frac{1 + \beta_l(1 - x_{A,l})^2 - \beta_s(1 - x_{A,s})^2}{1 - \frac{RT_f}{H_f} \ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}}}, \quad (\text{III.18})$$

где T_f и H_f — температура и теплота плавления чистого компонента А; $x_{A,l}$ и $x_{A,s}$ — молярные концентрации компонента А соответственно в жидкой и твердой фазах; β_l и β_s — функции состава (x), которые можно получить из общего уравнения состояния.

Аналогичное выражение, в которое входит температура и теплота плавления чистого компонента В, описывает состав жидкости, находящейся в рав-

новесии с твердым раствором компонента А в компоненте В, как функцию температуры. Вместе с уравнением (III.18) оно определяет температурную зависимость состава твердой (x_s) и жидкой (x_l) фаз, которые находятся в равновесии.

Формула (III.18) переходит в соответствующее выражение для идеального раствора, если числитель равен единице, т. е. когда слагаемые $\beta(1-x)^2$ малы

$$\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right). \quad (\text{III.19})$$

Это уравнение совпадает с выражением (III.14), если принять во внимание, что в формуле (III.19) x относится к растворителю (А), а в формуле (III.14) — к растворенному веществу (В).

При $x_{A,s} \approx 1$ соотношение (III.18) упрощается до

$$T = T_f \frac{1 + \beta_l (1 - x_{A,l})^2}{1 - \frac{RT_f}{H_f} \ln x_{A,l}} \quad (\text{III.19}')$$

и определяет наклон кривой ликвидуса, причем неидеальность раствора учитывается слагаемым $\beta_l (1 - x_{A,l})^2$.

Можно принять во внимание отклонение свойств данной системы от свойств идеальных растворов и в то же время сохранить простую форму выражения (III.19), если вместо концентрации (x) пользоваться активностями (a):

$$a = fx,$$

где f — коэффициент активности, зависящий от концентрации. Тогда получим уравнение

$$\ln \frac{a_{A,l}}{a_{A,s}} = \frac{H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right), \quad (\text{III.20})$$

которое при $a_{A,s} \approx x_{A,s} \approx 1$ приобретает вид

$$\ln a_{A,l} = \ln f_{A,l} x_{A,l} = \frac{H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right). \quad (\text{III.20}')$$

Это выражение связывает температуру и активность компонента А в жидкости, находящейся в равновесии с твердой фазой А. Из анализа фазовых диаграмм и термодинамических данных (теплоты плавления и растворения) можно найти зависимость активностей от состава растворов, а следовательно, оценить и концентрационную зависимость свободной энергии Гиббса (G), энтропии (S) и химического потенциала $\mu = dG/dn$ [8]. В некоторых случаях можно получить удовлетворительное описание свойств растворов, если свободную энергию (G) выразить через активности и принять, что энтропия идеально зависит от концентрации (x) (см. Гильдебранд [9]). Это соответствует уравнению Ван-Лаара (III.18), где $\beta_l = \text{const}$, и не зависит от состава (x). Было обнаружено, что такое поведение определяет ход кривой ликвидуса в системах, образованных германием и кремнием с многими растворенными веществами [10]. Другой пример достаточно простого поведения («простые» смеси) приводится в монографии Гуггенгейма [11]. Кривые ликвидуса для систем, образующих химическое соединение, рассматриваются в разд. V.1.

В случае фазовой диаграммы бинарной системы, не образующей химического соединения, существует простое соотношение между наклонами (α , β) линий ликвидуса в эвтектической точке и теплотами плавления компонентов. Оно справедливо, если кристаллы не образуют твердых растворов, а энтропия расплава описывается функцией типа $R \ln x$, т. е. избыточная энтропия равна нулю ($S_{\text{excess}} = 0$) [12]:

$$\frac{\alpha x_{A,l} T_{f,B}}{\beta (1 - x_{A,l}) T_{f,A}} = \frac{H_{f,B} - RT_{f,B} \ln (1 - x_{A,l})}{H_{f,A} - RT_{f,A} \ln x_{A,l}}. \quad (\text{III.21})$$

Поэтому теплоту плавления одного из компонентов можно получить, если при известной теплоте плавления другого компонента измерить наклоны линий ликвидуса вблизи эвтектической точки.

Методы определения теплоты плавления соединений обсуждаются в работе [13]. Расчет линий ликвидуса и солидуса в системах с полной несмешиваемостью, а также линий «солидус — солидус» в системах с упорядочиванием в твердой фазе приводится в работе [14].

III.5. РЕТРОГРАДНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

На возможность ретроградной растворимости в твердой фазе впервые указал Ван-Лаар [15]. Мейеринг [16] проанализировал это явление в общем виде, исходя из уравнения Ван-дер-Ваальса [уравнение (III.8)]. Он показал, что ретроградная растворимость должна наблюдаться в тех случаях, когда эвтектическая точка намного ниже температуры плавления и растворимость в твердой фазе мала. Позднее это было подтверждено определением растворимости примесей в германии и кремнии [17].

Причина ретроградной растворимости становится более понятной при определении положения линии солидуса по известной кривой ликвидуса [18].

Форма линии ликвидуса рассмотрена в разделе III.4. Она заметно зависит от концентрации вещества, растворенного в твердой фазе, если растворимость достаточно велика. Если же растворимость мала, — а так обстоит дело в большинстве исследованных систем, — то кривая ликвидуса практически не зависит от точного состава твердой фазы и для идеальной системы она описывается выражением

$$\ln x_{A, l} = \ln (1 - x_{B, l}) = \frac{H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right), \quad (\text{III.22})$$

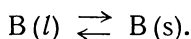
а для неидеальной системы

$$\ln x_{A, l} = \ln (1 - x_{B, l}) = \frac{H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) - \ln f_{A, l}, \quad (\text{III.23})$$

где

$$f_{A, l} = \frac{a_{A, l}}{x_{A, l}}.$$

Концентрация компонента В в твердой фазе и жидкости определяется равновесием



При равновесии $\mu(B)_l = \mu(B)_s$, где $\mu = \mu^0 + RT \ln a$. Если компонент В в обеих фазах находится в одной и той же молекулярной форме, то $a \approx x$ при $x \ll 1$. Исходя из этого, получим следующее выражение для коэффициента распределения.:

$$\ln \frac{x_{B, s}}{x_{B, l}} \equiv \ln k = \frac{\mu^0(B)_l - \mu^0(B)_s}{RT} = -\frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta s}{R} \quad (\text{III.24})$$

или

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}. \quad (\text{III.25})$$

Величины $\Delta h = h_{B, s} - h_{B, l}$ и $\Delta s = s_{B, s} - s_{B, l}$ — это функции от парциальных теплот и энтропии растворения. Они не совпадают с теплотой и энтропией затвердевания, хотя и близки к ним. Эти величины относятся к идеализированным состояниям, в которых, по предположению, компонент В присутствует в чистом виде, но в условиях, аналогичных тем, которые имеются в растворах. Однако обычно межатомные расстояния и взаимодействия между

атомами в растворе отличаются от тех, которые имеются в чистом компоненте В. Поэтому приходится рассматривать молярные объемы, теплоты и энтропии (в частности, колебательные энтропии), отличающиеся от соответствующих величин для чистого компонента В [19].

В некоторых случаях используют теплоты и энтропии затвердевания, а различия между ними и парциальными величинами учитывают с помощью «избыточных» величин

$$\begin{aligned}\Delta s &= \Delta s_{tr} + \Delta s_{excess}, \\ \Delta h &= \Delta h_{tr} + \Delta h_{excess}.\end{aligned}$$

Очевидно, это имеет смысл, если поправочные члены малы по сравнению с Δh_{tr} и Δs_{tr} , что не всегда оказывается справедливым. Для неидеальных растворов в уравнение (III.24) войдут слагаемые, связанные с коэффициентами активности $f_{B,l}$ и $f_{B,s}$. Комбинация выражения (III.22) или (III.23), описывающих температурную зависимость величины $x_{B,l}$, с коэффициентом распределения $k = x_s/x_l$, который растет с температурой, согласно уравнению (III.24), позволяет предсказать ретроградную растворимость, если коэффициент распределения достаточно быстро увеличивается с температурой. Так обстоит дело всегда, если величина k мала (Δh велико).

Вместо уравнения (III.24) используем соотношение, содержащее k_m , где k_m — коэффициент распределения вблизи температуры плавления чистого компонента А, т. е. используем величину k , определяемую экспериментально с помощью зонной плавки. Для этого исключим Δh , воспользовавшись выражением

$$\ln k_m = -\frac{\Delta h}{RT_{fA}} + \frac{\Delta s}{R}. \quad (\text{III.26})$$

Тогда получим следующую формулу [20]:

$$\ln k = \frac{T_{fA}}{T} \ln k_m - \frac{\Delta s}{R} \left(\frac{T_{fA}}{T} - 1 \right). \quad (\text{III.27})$$

На рис. III.4 представлено несколько кривых солидуса, рассчитанных для германия с помощью уравнения (III.27) при допущении, что $\Delta s/R = 3/2$ и $T_{f,A} = T_{f,Ge} = 1209^\circ \text{K}$; $\Delta h_{f,A} = 8100 \text{ кал/моль}$. Из рисунка видно, что чем меньше величина k , тем более ярко выражена ретроградная растворимость, причем максимум растворимости в твердой фазе с увеличением k сдвигается к более низким температурам. Холл [20] проанализировал экспериментальные данные, характеризующие ретроградную растворимость примесей в германии и кремнии вдоль линий, указанных на рис. III.4. Им было обнаружено, что энтропийный член, определенный экстраполяцией графика зависимости $\ln k$ от $1/T$ к $T \rightarrow \infty$, оказался положительной величиной. Это указывает на то, что парциальная энтропия примесей в твердой фазе была на $2R - 8R$ больше, чем в жидкой, тогда как должна была бы быть на $1R$ меньше, если исходить из теплоты плавления чистых примесей. Ранее Мейеринг [16] получил подобные результаты для сплавов серебра, меди, золота и алюминия. Оба автора относят избыточную энтропию твердой фазы к эффектам изменения объема и колебательного спектра, обусловленным разрыхлением кристаллической решетки при введении атомов, которые ей не соответствуют. В случае металлических сплавов эти представления подтверждаются фактом значительного уменьшения температуры Дебая при образовании твердых растворов. Рассчитанная отсюда избыточная энтропия количественно согласуется с величиной, полученной из кривой ликвидуса. Вероятно, что и в случае германия и кремния по крайней мере некоторая часть эффекта имеет то же происхождение. Дополнительные изменения могут быть обусловлены тем, что примеси, изученные Холлом и сотрудниками, действуют в германии и кремнии как доноры и акцепторы и приводят к образованию одинаковой концентрации

свободных электронов и дырок и соответствующему увеличению энтропии. Более детально это обсуждается в разделе XI.5.

Ретроградная растворимость наблюдается и в интерметаллических соединениях. В этом случае сверхстехиометрические атомы можно рассматривать как примеси.

Уменьшение максимальной растворимости с ростом величины k , показанное на рис. III.4, можно получить и аналитически, а это имеет преимущество, поскольку таким образом можно оценить главный параметр, определяющий величину k , и связать найденное на опыте значение максимальной растворимости примеси в твердой фазе $(x_{B,s})_{\max}$ со значением коэффициента распределения при температуре плавления растворителя k_m . Для кремния и германия указанное соотношение записывается в следующем виде [20a]:

$$(x_{B,s})_{\max} = 0,1 k_m. \quad (\text{III.28})$$

Оно выполняется удивительно точно в пределах шести порядков величины.

В разделе III.3.1 уже отмечалось, что для идеального раствора компонента В в растворителе А в случае, когда растворимость компонента В в твердом компоненте А мала, можно записать

$$\begin{aligned} d \ln \frac{(1-x_{B,l})}{(1-x_{B,s})} &\approx d \ln (1-x_{B,l}) \approx \\ &\approx -dx_{B,l} = \frac{H_{fA}}{RT_{fA}} d \ln T. \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

По определению

$$x_{B,s} = k x_{B,l}, \quad (\text{III.30})$$

откуда следует, что

$$dx_{B,s} = x_{B,l} dk + k dx_{B,l}. \quad (\text{III.31})$$

Комбинируя эти уравнения с выражением (III.24) и допуская, что Δh

Р и с. III.4. Кривые ликвидуса и солидуса (сплошные линии) и теоретические кривые $k = f(T)$ (пунктирные линии) для системы германий — примесь, рассчитанные Тёрмондом и Стразерсом [18]. Приблизительное положение точек максимальной растворимости в твердой фазе указано тонкой пунктирной линией.

и Δs не зависят от температуры, из условия $dx_{B,s}/dT = 0$ находим соотношение, позволяющее определить температуру (T_{\max}), при которой растворимость максимальна

$$\ln T_{f,A} - \ln T_{\max} = RT_{\max}/\Delta h. \quad (\text{III.32})$$

Отметим, что T_{\max} проявляет зависимость от свойств растворенного вещества только через Δh , а энтропийный фактор на величину k не влияет. Для разных примесей в германии и кремнии с коэффициентом распределения $k \ll 1$ величина Δh изменяется от 10 до 100 ккал/моль. Поэтому значения T_{\max} не слишком отличаются от $T_{f,A}$, причем их отношение составляет около $T_{\max}/T_{f,A} = 0,88 \pm 0,1$. Приблизительно тот же результат получается, если использовать экспериментальные данные Трамбора [17] для значений T_{\max} . Следовательно, уравнение (III.32) можно аппроксимировать выражением

$$\Delta \ln T = \Delta T/T = \frac{T_{f,A} - T_{\max}}{(0,94 \pm 0,04) T_{f,A}} = RT_{\max}/\Delta h,$$

из которого следует, что

$$\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{f,A}} = (0,94 \pm 0,04) \frac{R}{\Delta h}. \quad (\text{III.33})$$

Соотношения (III.32) и (III.33) показывают, что T_{\max} увеличивается с ростом Δh . Подставляя в равенство (III.30) выражение для $x_{B,l}$, полученное интегрированием уравнения (III.29), и заменяя T_{\max} на T , находим величину максимальной растворимости

$$(x_{B,s})_{\max} = \frac{k_{\max} H_{f,A}}{RT_{f,A}} \ln \frac{T_{f,A}}{T_{\max}}. \quad (\text{III.34})$$

Величину коэффициента распределения при T_{\max} (k_{\max}) можно выразить как функцию k_m , если исключить Δs

$$k_{\max} = k_m \exp \left\{ -\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{f,A}} \right) \right\}.$$

Принимая во внимание формулу (III.33), получаем, что $k_{\max} = (0,39 \pm \pm 0,02) k_m$, причем отношение k_{\max}/k_m почти постоянно. Для германия и кремния $H_{f,A}/RT_{f,A} = 3,3$; используя указанные выше пределы отношения $T_{\max}/T_{f,A}$

$$\ln T_{f,A}/T_{\max} = 0,13 \pm 0,08,$$

получим

$$(x_{B,s})_{\max} = (0,17 \pm 0,11) k_m. \quad (\text{III.35})$$

Эта формула аналогична экспериментально найденному соотношению (III.28). Изменение в коэффициенте пропорциональности систематическое: знак плюс относится к большим, а минус — к малым величинам k_m . Следовательно, более правильно вместо выражения (III.35) использовать уравнение

$$(x_{B,s})_{\max} = 0,28 k_m^{1,1}. \quad (\text{III.36})$$

Оно описывает экспериментальные данные так же, как и выражение (III.28). Следует предполагать, что соответствие улучшится, если анализ данных проводить в приближении регулярных, а не идеальных растворов.

Следует ожидать, что соотношения типа (III.35) или (III.36) справедливы также для других систем. Расчет показывает, что отношение $T_{f,A}/T_{\max}$ сравнительно слабо зависит от специфических свойств системы. По-видимому, основное влияние оказывает $H_{f,A}/RT_{f,A} = \Delta s_{f,A}/R$. Для многих веществ величина Δs_f раза в три меньше, чем для германия и кремния. В системах, где такие вещества являются растворителями, коэффициент пропорциональности соответственно уменьшится.

Рассмотренная теория предсказывает линейную зависимость величины $\ln k$ от $1/T$. При достижении истинного равновесия любое наблюдаемое отклонение от линейности свидетельствует о неидеальном поведении твердой и (или) жидкой фаз. В этом случае наблюдается линейное соотношение между величиной

$$\ln k' = \frac{a_s}{a_l} = \frac{f_s x_s}{f_l x_l}$$

и обратной температурой, причем коэффициенты активности f_s и f_l не равны единице и зависят от температуры и концентрации.

Нелинейная зависимость $\ln k$ от $1/T$ наблюдалась в системах германий — олово и кремний — олово. Трамбор [21] показал, что нелинейность в этом случае связана с неидеальными свойствами расплава, а $f_s \approx 1$. При низкой температуре расплав состоит главным образом из олова, поэтому $(f_{Sn})_l = \text{const} = 1$. Однако при более высокой температуре расплав, который находится в равновесии с твердым германием или кремнием, обогащается германием или кремнием, и активность олова уменьшается. Увеличение коэффициента распределения указывает на рост коэффициента активности $(f_{Sn})_l$ до 1,5 в случае германия и до 11 в случае кремния. Анализ кривой ликвидуса дает значения $(f_{Ge})_l$ и $(f_{Si})_l$, из которых с помощью уравнения Гиббса —

Дюгема рассчитывают значения $(f_{\text{Sn}})_i$. Полученные таким образом величины $f_{\text{Sn}})_i$ близки к тем, которые найдены по распределению олова между расплавом и твердым германием или кремнием (табл. III.1).

Таблица III.1

Коэффициенты активности олова в расплавах германия и кремния

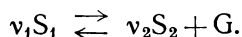
Из кривой ликвидуса		Из изучения распределения олова между расплавом и твердой фазой
Ge	1,2	$1,5 \pm 0,2$
Si	5	11 ± 2

Аналогичные эффекты могут быть причиной некоторой части аномальной температурной зависимости величины k для систем германий — алюминий, галлий, индий [22]. Кроме того, в данном случае следует учитывать и отклонение свойств твердой фазы от идеальных. Эта возможность и ее причины обсуждаются в разделе XI.5.

III.6. ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ. ДИАГРАММЫ ЭЛЛИНГХЕМА

Как уже указывалось в разделе III.3 и отражено в уравнении (III.10), зависимость давления (P) от температуры (T) вдоль трехфазной линии является довольно сложной функцией от величин Δs , Δv и Δh . Главным образом это обусловлено изменением состава трех фаз с температурой. В результате P - T -график трехфазной линии SLG бинарной системы, не образующей химических соединений, искривляется. В системах, образующих химическое соединение, трехфазная линия SLG имеет характерную форму петли (см. гл. II).

Положение намного упрощается, когда составы равновесных фаз не изменяются с температурой. Это справедливо в том случае, когда при разложении соединения почти постоянного состава образуется пар и другая твердая фаза постоянного состава. Последняя часто оказывается либо новым соединением, либо компонентом исходного соединения. Это означает, что достигается трехфазная линия твердая фаза 1 (S_1) — твердая фаза 2 (S_2) — пар, вдоль которой равновесие поддерживается за счет символической реакции



При равновесии изменение свободной энергии Гиббса минимально:

$$\sum v_i \mu_i = v_2 \mu(S_2) + \mu(G) - v_1 \mu(S_1) = 0.$$

Для не слишком высоких давлений (когда влияние давления на химические потенциалы твердых фаз S_1 и S_2 можно не учитывать) химические потенциалы твердых фаз S_1 и S_2 зависят только от температуры (состав фаз постоянный):

$$\mu(S_1) = \mu^0(S_1)_T,$$

$$\mu(S_2) = \mu^0(S_2)_T.$$

Однако для пара

$$\mu(G) = \mu^0(G)_T + RT \ln P.$$

Поэтому

$$-RT \ln P = \sum v_i (\mu_i)_T = \sum v_i (h_i)_T - T \sum v_i (s_i)_T \equiv \Delta G_T^0.$$

Если удельные теплоемкости не принимать во внимание, то величины h_i^0 и s_i^0 окажутся постоянными, а график зависимости $\ln P$ от $1/T$ будет представ-

лять прямую линию с наклоном $(\sum v_i h_i^0)/R$ и отрезком на оси ординат $-(\sum v_i s_i^0)/R$. Такой же результат получается и из уравнения (III.10), если

$$\Delta h = \text{const} = \sum v_i h_i^0,$$

а изменение объема Δv равно мольному объему пара: $\Delta v \approx RT/P$.

График зависимости $RT \ln P = -\Delta G_T^0$ от T также является прямой линией с наклоном $\sum v_i s_i$ и отрезком, отсекаемым на оси ординат $-\sum v_i h_i^0$. Диаграммы такого рода впервые предложил использовать Эллингхем. Они полезны при исследовании давлений диссоциации, в частности если данные по давлению диссоциации ряда соединений размещаются на одном графике (диаграммы Эллингхема) [23]. Такие диаграммы составлены для окислов [24], сульфидов [25], карбидов [26], нитридов [27].

III.7. РАСЧЕТ P - T - x -ДИАГРАММ

Комбинируя соотношения, относящиеся к линиям ликвидуса и кривым давления пара, можно полностью описать P - T - x -диаграмму. Виланд [28] рассчитал общее фазовое равновесие P - T - x для системы галлий — мышьяк, применяя теорию регулярных растворов и используя в качестве параметров энергию взаимодействия w , теплоту плавления соединения H_f и давление пара мышьяка (P_{As_4}) над расплавом. Энергия взаимодействия w определялась выражением $G_{\text{excess}} = x(1-x)w$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prigogine I., Defay R., (Everett D. H., transl.), Chemical Thermodynamics I, Longmans Green, 1954.
2. Lewis G. N., J. Amer. Chem. Soc., **35**, 17 (1913).
Brönsted J. N., J. Chem. Soc., **119**, 574 (1921).
3. Scatchard G., Raymond C. L., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1283 (1938).
4. Guggenheim E. A., Thermodynamics, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957, p. 241.
5. van der Waals J. D., Kohnstamm Ph., Thermodynamik, Joh. Ambrosius Barth, Leipzig, 1912.
6. Hayer A., Chipman J., Trans. AIME, **135**, 85 (1939).
7. van Laar J. J., Z. phys. Chem., **63**, 216 (1908).
8. Scheil E., Z. Electrochem., **49**, 242 (1943);
Chipman J., Discussion Faraday Soc., **4**, 23 (1948);
Kleppa O. J., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 6047 (1952);
Wagner C., Hauffe K., Z. Elektrochem., **46**, 160 (1940);
Kubaschewski O., Evans E. Ll., Metallurgical Thermochimistry, Pergamon Press, London, 1955 (см. перевод первого издания: Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954).
9. Hildebrand J. H., Scott R. L., Solubility of Non-Electrolytes, Reinhold Publ. Co., New York, 1950.
10. Thurmond C. D., Kowalchik M., Bell. Syst. Tech. J., **39**, 169 (1960).
11. Guggenheim E. A., Thermodynamics, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957, p. 250.
12. Dodé M., Hagege R., Compt. rend., **248**, 2339 (1959);
Bousquet J., Dodé M., Compt. rend., **238**, 890 (1954) (see also [1]).
13. Wagner C., Acta Met., **6**, 309 (1958).
14. Kubaschewski O., Trans. Brit. Ceram. Soc., **60**, 67 (1961);
Meijering J. L., in The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Symposium No. 9 of the National Physical Laboratory, paper 5A (1959).
15. van Laar J. J., Z. phys. Chem., **63**, 216 (1908); **64**, 257 (1908).
16. Meijering J. L., Philips Res. Rep., **3**, 281 (1948).
17. Trumbore F. A., Bell Syst. Tech. J., **39**, 205 (1960).
18. Thurmond C. D., Struthers J. D., J. Phys. Chem., **57**, 831 (1953);
Козловская В. М., Рубинштейн Р. Н., Физика твердого тела, **3**, 2434 (1962).
19. Denbigh K. G., The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge University Press, 1957, p. 251.

20. Hall R. H., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 63 (1957);
Oriani R. A., Hall R. H., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 97 (1958).
- 20a. Fischler S., J. Appl. Phys., **33**, 1615 (1962).
21. Trumbore F. A., Isenberg C. R., Porbansky E. M., J. Phys. Chem. Solids, **9**, 60 (1959).
22. Thurmond C. D., Trumbore F. A., Kowalchik B., J. Chem. Phys., **25**, 799 (1956).
23. Ellingham H. J. T., J. Soc. Chem. Ind., **63**, 125 (1944).
24. Richardson F. D., Jeffes J. H. E., J. Iron and Steel Inst., **160**, 261 (1948).
25. Richardson F. D., Jeffes J. H. E., J. Iron and Steel Inst., **171**, 165 (1952).
26. Richardson F. D., J. Iron and Steel Inst., **175**, 33 (1953).
27. Pearson J., Ende U. J. C., J. Iron and Steel Inst., **175**, 52 (1953).
28. Vieland L. J., Acta Met., **11**, 237 (1963).

ГЛАВА IV

Свойства и строение кристаллов, жидкостей и газов

Обратимся теперь к более подробному описанию состояния вещества в различных агрегатных состояниях и попытаемся выяснить, почему в некоторых случаях концентрации приходится заменять активностями. В этой главе наряду со свойствами твердых тел описываются также свойства газообразных и жидких фаз.

Представляется целесообразным объяснить, почему в этой книге, рассматривающей в основном свойства твердых тел, уделяется такое внимание свойствам газов и жидкостей. Дело заключается в том, что состав твердых тел определяется равновесием между твердой и другими фазами, на которое значительное влияние оказывают свойства жидкой и газообразной фаз. Поэтому изучение равновесных процессов, протекающих в этих фазах, помогает правильно понять свойства веществ в твердом состоянии. Кроме того, многие явления, наблюдаемые в жидкостях и газах, в принципе являются общими для всех фаз, хотя в каждом конкретном случае особое внимание уделяется их отдельным аспектам. Поэтому, прежде чем приступить к описанию свойств твердых тел и равновесий с их участием, полезно вначале кратко рассмотреть соответствующие явления в газах и жидкостях.

В последующих разделах описывается строение газов и жидкостей, а также те методы, с помощью которых можно изучать молекулярную структуру этих фаз; обсуждается образование газовой фазы и ее равновесие с твердой фазой и, наконец, рассматривается строение твердых тел и то влияние на их состав и свойства, которое оказывают реакции, протекающие внутри твердых фаз, а также между твердыми телами и жидкостями.

IV.1. РАВНОВЕСИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Если между компонентами газовой смеси отсутствуют силы взаимодействия и все молекулы распределены хаотически, то между химическим потенциалом и концентрацией x существует простая зависимость

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x, \quad (IV.1)$$

или, выражая концентрацию через парциальное давление p ,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p. \quad (IV.1')$$

Это соотношение описывает идеальное поведение системы.

Неидеальное поведение системы, когда вместо концентрации используют активности (или летучести вместо парциальных давлений), объясняется существованием сил взаимодействия между атомами и молекулами. Наиболее просто обстоит дело с газами, поскольку при не слишком высоких давлениях дальнедействующими силами можно пренебречь из-за их малости. Силы, действующие на коротких расстояниях, приводят к образованию различных молекулярных групп, обладающих довольно большим временем жизни, так что их можно рассматривать как отдельные частицы. Они распределены в пространстве более или менее беспорядочно, и поэтому химический потенциал

(μ_i) совокупности подобных частиц можно выразить в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (\text{IV.2})$$

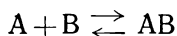
Полная свободная энергия Гиббса для газа получается путем суммирования этих выражений:

$$G = \sum_i v_i \mu_i, \quad (\text{IV.3})$$

где v_i — концентрация i -тых молекулярных частиц.

Концентрация различных молекул в газовой фазе определяется реакциями, протекающими между ними, причем равновесие достигается в том случае когда равны химические потенциалы веществ, образующихся и исчезающих в результате этих реакций [1—2].

Например, для реакции



при равновесии

$$\mu(AB) = \mu(A) + \mu(B).$$

Подставляя в это выражение значения μ как функции парциального давления A , B и AB согласно уравнению (IV.1'), получаем

$$RT \ln \left(\frac{p_{AB}}{p_A p_B} \right) = -\{\mu(AB)^0 - [\mu(A)^0 + \mu(B)^0]\}. \quad (\text{IV.4})$$

Это выражение представляет собой математическую формулировку закона действующих масс:

$$\frac{p_{AB}}{p_A p_B} = K_p = f(T), \quad (\text{IV.5})$$

где

$$\ln K_p = -\frac{\sum v \mu^0}{RT}. \quad (\text{IV.6})$$

Поскольку

$$\mu = u + pv - Ts = h - Ts, \quad (\text{IV.7})$$

то

$$\mu^0 = h^0 - Ts^0. \quad (\text{IV.8})$$

Поэтому

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{d(\sum v \mu^0/T)}{R dT} = \frac{\sum v h^0}{RT^2} = \frac{\Delta h^0}{RT^2}, \quad (\text{IV.9})$$

где Δh^0 представляет собой энтальпию реакции при стандартных условиях. Таким образом,

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h^0}{R} \quad (\text{IV.10})$$

или

$$K_p = K_p^0 \exp \left(-\frac{\Delta h^0}{RT} \right),$$

где

$$K_p^0 = \exp \left(\frac{\sum v s^0}{R} \right) = \exp \left(\frac{\Delta s^0}{R} \right). \quad (\text{IV.11})$$

Величина Δs^0 — изменение энтропии реакции для стандартных условий.

Если в газовой фазе присутствуют различные частицы, то их концентрации или парциальные давления связаны друг с другом соотношениями, выте-

кающими из закона действующих масс для тех реакций, по которым они образуются, например

$$nA \rightleftharpoons A_n, \quad \frac{p_{A_n}}{p_A^n} = K_{A_n}. \quad (\text{IV.12})$$

При наличии соответствующих термодинамических данных [3] концентрации образующихся в газовой фазе атомов и молекул можно рассчитать с помощью закона действующих масс с учетом уравнений материального баланса. Если, например, в газе, содержащем частицы A_n и B_m , образуется некоторое число атомов A и B (N_A и N_B), то уравнения материального баланса можно записать в виде

$$N_A = v_A + nv_{A_n} + v_{AB} \propto p_A + np_{A_n} + p_{AB}, \quad (\text{IV.13})$$

$$N_B = v_B + mv_{B_m} + v_{AB} \propto p_B + mp_{B_m} + p_{AB}. \quad (\text{IV.14})$$

Свободную энергию газа можно выразить как аддитивную величину, например

$$G = v_A \mu(A) + v_{A_n} \mu(A_n) + v_{AB} \mu(AB) + v_B \mu(B) + v_{B_m} \mu(B_m) + \dots = \sum_i (v_{A_i} \mu_{A_i} + v_{B_i} \mu_{B_i}), \quad (\text{IV.15})$$

где A_i и B_i обозначают различные молекулярные формы, в виде которых могут существовать A и B^* . Подставляя значение μ согласно уравнению (IV.1'), получаем

$$G = \sum_i v_{A_i} \mu(A_i)^0 + RT \sum_i v_{A_i} \ln p_{A_i} + \sum_i v_{B_i} \mu(B_i)^0 + RT \sum_i v_{B_i} \ln p_{B_i}. \quad (\text{IV.16})$$

В то же время выражение для G можно записать через N_A и N_B

$$G = N_A \{\mu(A)\}_M + N_B \{\mu(B)\}_M, \quad (\text{IV.17})$$

где выражения

$$\{\mu(A)\}_M = \{\mu(A)^0\}_M + RT \ln (a_A)_M \quad (\text{IV.18})$$

и

$$\{\mu(B)\}_M = \{\mu(B)^0\}_M + RT \ln (a_B)_M$$

являются химическим потенциалом A и B в расчете на молекулу. Приравняв члены, относящиеся к атомам A , в двух выражениях для G , получим

$$\{\mu(A)^0\}_M + RT \ln (a_A)_M = \sum_i v_{A_i} \mu(A_i)^0 + RT \sum_i v_{A_i} \ln p_{A_i}. \quad (\text{IV.19})$$

Из выражения (IV.19) видно, что значение $(a_A)_M$ является довольно сложной функцией парциального давления и будет в общем значительно отличаться от концентрации A в газовой фазе [4]. В таких случаях применение молекулярных значений μ вместо макроскопических μ больше соответствует физическому смыслу проблемы, и поэтому по возможности следует избегать использования макроскопических значений μ .

В том случае когда строение газов не удастся полностью рассмотреть на основе представлений о силах взаимодействия, для объяснения остаточного взаимодействия вместо парциальных давлений можно воспользоваться активностями или, как их обычно называют в этом случае, летучестями (f) [5].

* Для молекул AB в принципе можно выбрать любые значения $\mu(A)_{AB}$ и $\mu(B)_{AB}$ при условии, что они в сумме должны давать $\mu(AB)$. Например, можно предположить, что $\mu(A)_{AB} = \mu(B)_{AB} = 1/2 \mu(AB)$.

Слабые силы взаимодействия дают, как правило, незначительный вклад, и в этих случаях

$$\bar{f} = \gamma p \approx p,$$

где коэффициент γ примерно равен единице *.

При достаточно высоких температурах, помимо диссоциации, может происходить ионизация молекул. Возникающие при этом ионы и свободные электроны участвуют в равновесии точно так же, как и незаряженные частицы, а их концентрации могут быть найдены теми же методами. Уравнения материального баланса в этом случае должны быть дополнены условием электро-нейтральности, поскольку фаза в целом обычно остается незаряженной.

IV.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ГАЗОВ

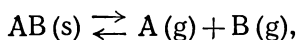
Для расчета равновесий с участием твердых тел и газов необходимо знать для каждого компонента свободную энергию F° , если система находится при постоянном объеме, или свободную энергию Гиббса G° , если система находится при постоянном давлении, при соответствующей температуре. Надстрочный индекс ($^\circ$) обозначает, что эти функции относятся к стандартным условиям (чистое вещество, $P = 1 \text{ атм}$). Если U° — стандартная внутренняя энергия, S° — стандартная энтропия и H° — стандартная энтальпия, то

$$F^\circ = U^\circ - TS^\circ$$

и

$$G^\circ = U^\circ + pV - TS^\circ = H^\circ - TS^\circ.$$

Для конденсированных фаз значения F° , G° и H° часто находят путем изучения равновесий «твердое тело—пар» при высоких температурах. Например, для реакции



$$\Delta G_T^\circ = G_A^\circ + G_B^\circ - G_{AB}^\circ$$

и

$$K_P = p_A p_B.$$

Для этой реакции значение K_P связано с ΔG_T° , ΔH_T° и ΔS_T° известными термодинамическими соотношениями

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln (K_P)_T,$$

$$\Delta H_T^\circ = RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}$$

и

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_T^\circ - \Delta G_T^\circ}{T}.$$

Полученные при различных температурах значения K_P позволяют выразить величины ΔG_T° , ΔH_T° и ΔS_T° в виде некоторой функции от температуры.

Если известны теплоемкости всех веществ, участвующих в реакции, как функции от температуры, например если они заданы в виде

$$C_p = a + 10^3 bT + 10^{-5} cT^{-2},$$

* Общие выражения для летучести в чистых неидеальных газах и смесях этих газов см. в работе [1].

то значения термодинамических функций при стандартной температуре 25°С можно найти с помощью уравнений

$$\begin{aligned} H_{298}^{\circ} &= H_T^{\circ} - \int_{298}^T C_p dT, \\ S_{298}^{\circ} &= S_T^{\circ} - \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT, \\ G_{298}^{\circ} &= G_T^{\circ} + (T - 298) S_{298}^{\circ} - \int_{298}^T C_p dT + T \int_{298}^T C_p d \ln T. \end{aligned}$$

Значения H_{298}° , S_{298}° и G_{298}° обычно приводят в таблицах [3, 6]. Как правило, в расчетах часто бывают необходимые значения термодинамических функций не при 25°С, а для более высоких температур; поэтому приходится, используя табличные величины для 25°С, пересчитывать их для более высоких температур. Такой расчет, конечно, можно провести с помощью приведенных выше соотношений. Однако в некоторых таблицах значения различных термодинамических функций приводятся непосредственно в виде функций $f(T)$, что намного ускоряет пересчет*. Следует, однако, отметить, что эти функции не зависят линейно от температуры, поэтому их экстраполяция к высоким температурам связана с погрешностями в значениях C_p . В связи с этим удобно ввести вспомогательную функцию, слабее зависящую от температуры. Эта функция** является функцией свободной энергии (f_{ef}) и определяется соотношением

$$(f_{ef})_T = \frac{G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}}{T}.$$

Во многих таблицах вместо основных термодинамических функций приводятся значения (f_{ef}) [9, 12—15]. С помощью функции $(f_{ef})_T$ легко определить свободную энергию Гиббса

$$G_T^{\circ} = H_{298}^{\circ} + T (f_{ef})_T$$

или

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + T \Delta (f_{ef})_T.$$

Для газов наиболее точные значения, содержащиеся в стандартных таблицах [3, 6, 9]***, обычно рассчитываются из спектроскопических данных на основе статистической механики.

Как показано в разделе XV.2, при рассмотрении термодинамических параметров кристалла в качестве стандартного состояния обычно выбирают систему невзаимодействующих атомов, находящихся в состоянии покоя. В то же время экспериментальные данные, из которых определяются эти параметры, относятся к равновесию между кристаллом и реальным газом, то есть к системе невзаимодействующих атомов, обладающих кинетической энергией. Поэтому представляет интерес установить связь между термодинамическими функциями этого реального газа и гипотетическим стандартным состоянием изолированных атомов, а также определить входящие сюда величины. С этой целью в этом разделе дается краткое описание методов, используемых для расчетов термодинамических функций газов.

* См., например, [3], табл. 6, стр. 331.

** Такую функцию часто называют термодинамическим потенциалом Планка или приведенным изобарным потенциалом. См., например, [7, 8].— *Прим. перев.*

*** См. также основные советские справочные издания по термодинамике [10].— *Прим. перев.*

Согласно статистической механике [11], значения всех термодинамических функций (в том числе и значение термодинамического потенциала, представляющего для нас особый интерес) можно получить из одной функции — суммы по состояниям

$$Z = \sum_i e^{-U_i/kT}, \quad (\text{IV.20})$$

где U_i соответствует значению энергии, которой обладает система как целое в i -м состоянии.

Для газа, состоящего из N одинаковых молекул, значение Z можно выразить как функцию молекулярных сумм по состояниям z :

$$Z = \frac{1}{N!} z^N, \quad (\text{IV.21})$$

где

$$z = \sum_i e^{-u_i/kT}. \quad (\text{IV.22})$$

В этом случае u_i соответствует значению энергии (связанной как с поступательными, так и с колебательными и вращательными степенями свободы) отдельных молекул в i -м состоянии. Если u_0 — энергия молекул в состоянии покоя, то

$$u_i = u_{\text{trans}} + u_{\text{vibr}} + u_{\text{rot}} + u_0, \quad (\text{IV.23})$$

откуда

$$z = z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{vibr}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_0. \quad (\text{IV.24})$$

Для одноатомного газа $z_{\text{vibr}} = z_{\text{rot}} = 1$.

Если N атомов массой m занимают объем V , то

$$z_{\text{trans}} = \frac{1}{N!} z_{\text{trans}}^N = \frac{1}{N!} V^{-N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2 N}. \quad (\text{IV.25})$$

Число частиц, равное N , можно представить как произведение числа молей n на число частиц в одном моле N_{Av} (N_{Av} — число Авогадро), т. е.

$$nN_{\text{Av}} = N.$$

Используя известные соотношения

$$kN_{\text{Av}} = R$$

(R — газовая постоянная),

$$mN_{\text{Av}} = M$$

и

$$V = nRT/p,$$

получим

$$F = -kT \ln Z = nu_0 - nRT \left\{ \ln \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p} + \ln \left(\frac{2\pi}{N_{\text{Av}}} \right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3} + 1 \right\}, \quad (\text{IV.26})$$

$$G = F + nRT = nu_0 - nRT \left\{ \ln \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p} + \ln \left(\frac{2\pi}{N_{\text{Av}}} \right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3} \right\}, \quad (\text{IV.27})$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} = u_0 - RT \left\{ \ln \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p} + \ln \left(\frac{2\pi}{N_{\text{Av}}} \right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3} \right\} = \mu^\circ + RT \ln p, \quad (\text{IV.28})$$

где μ° равно

$$\begin{aligned} \mu^\circ &= u_0 - RT \ln \left\{ M^{3/2} T^{5/2} \left(\frac{2\pi}{N_{\text{av}}} \right)^{3/2} k^{5/2} h^{-3} \right\} = \\ &= u_0 - RT \{ -3,66 + \ln M^{3/2} T^{5/2} \}, \end{aligned} \quad (\text{IV.29})$$

если величина M выражена в граммах, T — в градусах Кельвина и p — в атмосферах.

Из выражения (IV.29) легко получить выражение для мольной энтропии

$$\begin{aligned} \frac{S}{n} = s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{n, p} &= R \left\{ \ln \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p} \left(\frac{2\pi}{N_{av}} \right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right\} = \\ &= R \left(\ln \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p} - 1,16 \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.30a})$$

Это выражение известно под названием уравнения Сакур—Тетроде.

Далее находим

$$h = \mu^0 - T \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_{n, p} = u_0 + 5/2 RT. \quad (\text{IV.30б})$$

Для многоатомного газа необходимо также учитывать z_{rot} и z_{vibr} , и выражение для μ^0 приобретает вид

$$\mu^0 = u^0 - RT \{ -3,66 + \ln M^{3/2} T^{5/2} + \ln z_{\text{vibr}} z_{\text{rot}} \}. \quad (\text{IV.31})$$

Это выражение позволяет рассчитать μ^0 , если z_{vibr} и z_{rot} известны из спектроскопических данных.

Для двухатомных молекул

$$z_{\text{vibr}} = 1 - e^{-\theta_v/T}. \quad (\text{IV.32a})$$

Здесь θ_v — характеристическая «колебательная» температура, определяемая соотношением

$$\theta_v = h\nu/k,$$

где ν — характеристическая колебательная частота молекулы.

Значение z_{rot} определяется выражением

$$z_{\text{rot}} = \frac{\sigma \theta_r}{T} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \frac{\theta_r^2}{T^2} \right\}^{-1}, \quad (\text{IV.32б})$$

где σ — число симметрии, равное 2 для симметричных молекул (типа S_2) и единице — для асимметрических молекул (типа CO). Значение θ_r представляет собой характеристическую «вращательную» температуру, определяемую выражением

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}, \quad (\text{IV.33})$$

где I — момент инерции молекулы. Подставляя эти соотношения в выражение для μ^0 , получаем [1, стр. 181]

$$\mu^0 = u_0 - RT \left\{ -3,66 + \ln M^{3/2} T^{5/2} + \ln \left(\frac{T}{\theta_r \sigma} \right) - \ln (1 - e^{-\theta_v/T}) \right\}. \quad (\text{IV.34a})$$

И, наконец,

$$s^0 = R \left\{ -0,16 + \ln M^{3/2} T^{5/2} + \ln \left(\frac{T}{\theta_r \sigma} \right) - \ln (1 - e^{-\theta_v/T}) + \frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} \right\} \quad (\text{IV.34б})$$

и

$$h = u_0 + 7/2 RT + R \frac{\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1}. \quad (\text{IV.34в})$$

Характеристические температуры для некоторых обычных газовых молекул приведены в табл. IV.1.

Таблица IV.1

Вращательные (θ_r) и колебательные (θ_v) характеристические температуры для некоторых симметричных двухатомных молекул ($\sigma=2$)

Молекула	θ_r , град	θ_v , град	Молекула	θ_r , град	θ_v , град
H ₂	85,3	5980	Te	—	300
N ₂	2,88	3350	Cl ₂	0,344	796
O ₂	2,07	2240	Br ₂	0,116	462
S ₂	0,424	1040	I ₂	0,0537	307
Se	0,13	564			

IV.3. СТРУКТУРА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

IV.3.1. Эффективные взаимодействия между компонентами в жидких смесях

В жидких смесях благодаря малым межатомным расстояниям всегда возникают силы взаимодействия между атомами или молекулами и термодинамические свойства в значительной степени зависят от относительной величины сил, действующих между частицами на близком расстоянии, или соответствующих им потенциальных энергий [3,12]. В смеси A + B такими силами являются силы взаимодействия между частицами A — A, B — B и A — B, а потенциальными энергиями, определяемыми этими взаимодействиями, — соответственно значения w_{AA} , w_{BB} и w_{AB} . Если атомы A и B обладают одинаковым объемом и координационным числом, то идеальное поведение смеси, связанное с полным хаотическим распределением атомов A и B, будет наблюдаться при условии

$$\Delta w = 2w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB}) = 0. \quad (\text{IV.35})$$

Величину Δw обычно называют эффективной энергией взаимодействия. Для хаотического распределения атомов в смеси достаточно, чтобы эффективное взаимодействие между ними было равно нулю, энергии же взаимодействия A — A, B — B и A — B (т. е. величины w_{AB} , w_{AA} , w_{BB}) при этом могут значительно отличаться от нуля.

Если силы взаимодействия между атомами A — A и B — B больше, чем между атомами A — B ($\Delta w > 0$), то в этом случае в смеси предпочтительнее будут образовываться связи A — A и B — B, а не связи A — B. Это в конечном счете приводит к образованию ассоциатов A_n и B_m различных размеров, концентрация которых будет больше, чем при хаотическом распределении. Образование ассоциатов такого типа заметно скажется на термодинамических свойствах растворов, когда в растворе атомы A и B присутствуют в небольшом количестве. В этом случае образование группы атомов можно сравнить с образованием молекулы в газовой фазе. Как и в случае газовой фазы, концентрация групп будет определяться общими статистическими законами; она будет тем меньше, чем выше температура. При высоких температурах группы атомов распадаются и в системе наблюдается обычное статистическое распределение частиц A, B и AB. Такая картина наблюдается в растворах полярных молекул в неполярных растворителях, например спиртов в CCl₄ или кислот в бензоле, где образуются группы, содержащие от двух до четырех молекул *. Предпочтительное образование связей A — A и B — B в жидкой смеси представляет собой явление, противоположное образованию идеального раствора.

* Более подробно этот вопрос изложен в работе [2, гл. 26, стр. 409].

Поэтому описанная выше картина должна иметь место в случае ограниченной смешиваемости А и В.

Если силы взаимодействия А — В больше сил взаимодействия А — А или В — В, то значение $\Delta\omega < 0$ соответствует упорядочению, приводящему к образованию связи между атомами А и В с большей вероятностью, чем это следует для хаотического распределения. В разбавленных системах (например, В в А) концентрация пар В — В будет мала, поэтому различие между фактическим и хаотическим распределением будет также мало, и конфигурационная часть энтропии будет определяться только слагаемым, описывающим смешение компонентов $S_{\text{conf}} = a \ln a$, где $a \approx x$. Однако в выражение для энергии смешения входят члены, учитывающие избыточное взаимодействие атомов А и В, т. е. условие $\Delta H_{\text{mix}} \neq 0$. Очевидно, описанная выше картина соответствует той, которую мы наблюдали ранее (разд. III.4) при рассмотрении регулярных растворов. В этом случае необходимо учитывать некоторый вклад в энтропию смешения, относящийся к $\Delta H \neq 0$. Эта величина представляет собой колебательную часть энтропии, а не конфигурационную, поскольку колебания соседних атомов или молекул вблизи связи А — В отличаются от колебаний атомов у А — А- и В — В-связей. При более высоких концентрациях В отклонения от хаотического распределения становятся значительнее и S_{conf} уже не определяется одним эффектом смешения. Ближний порядок такого типа наблюдался методом дифракции рентгеновских лучей в жидких сплавах Sn — Au [13]. В работе [12] Клеппа определил уменьшение энтропии, соответствующее процессу упорядочения. Аналогичные явления наблюдались во многих других системах, например Zn — Sb и Cd — Sb [14].

При диссоциации растворенного вещества появляются дополнительные силы взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Поэтому сильное притяжение между молекулами растворителя и растворенного вещества ($\Delta\omega < 0$) может вызвать диссоциацию растворенного вещества *. Вещество, состоящее из атомов, в растворе может переходить в ионизированное состояние, например атомы натрия в жидком аммиаке отдают электроны и превращаются в ионы Na^+ [16]. Если растворяемое вещество состоит из молекул, оно может диссоциировать частично или полностью на нейтральные частицы (например, $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$) или на ионы (NaCl в воде: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$).

При образовании незаряженных продуктов диссоциации каждую частицу можно рассматривать как самостоятельное образование, которое распределяется в объеме раствора более или менее независимо от других частиц и дает свой вклад в конфигурационную энтропию системы. В случае ионов электростатические силы взаимодействия вызывают значительное отклонение от идеальности, при этом ионы одного заряда отталкиваются, а ионы с противоположным зарядом притягиваются друг к другу.

IV.3.2. Ионные растворы;

*эффект Дебая — Хюккеля и образование пар ***

Если ионизация протекает практически полностью (например, для сильных электролитов) и в то же время взаимодействие между ионами невелико, то положительные ионы будут стремиться окружить себя атмосферой с большим числом отрицательных ионов. В случае отрицательных ионов возникает обрат-

* В некоторых случаях процесс диссоциации сопровождается фактическими выигрышами в энтальпии. Это имеет место, например, для HF , HCl , HBr и HI в водных растворах [15]. Как правило, однако, диссоциация происходит не потому, что она дает выигрыш в энергии, а потому, что при этом происходит уменьшение свободной энергии системы вследствие роста конфигурационной энтропии. Тем не менее даже в этих случаях большие силы взаимодействия между растворителем и растворенным веществом способствуют диссоциации, поскольку они снижают энергию диссоциации.

** Общая трактовка этого вопроса дана в работе [17].

ная картина. Влияние, которое оказывает ионная атмосфера на активность растворенного вещества, было рассмотрено количественно Дебаем и Хюккелем [18]. В дальнейшем теория была улучшена рядом авторов [19]. Согласно этой теории, радиус сферы вокруг рассматриваемого иона, в которой находится один избыточный ион противоположного заряда, определяется выражением *

$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi q^2 I}}. \quad (IV.36)$$

Здесь ε — диэлектрическая постоянная, q — заряд электрона, а I — ионная сила раствора, определяемая выражением

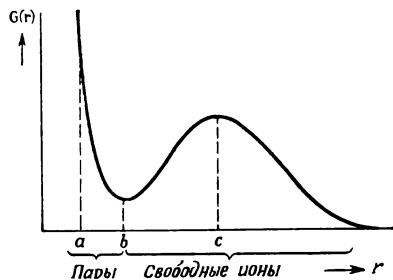
$$I = 1/2 \sum_i n_i z_i^2, \quad (IV.37)$$

где n_i — концентрация ионов i -го типа (в см^3), а z_i — валентность i -го иона.

Для коэффициента активности одного типа ионов получено выражение

$$f_i = \frac{a_i}{n_i} = \exp \left(-\frac{z_i z_- q^2}{2kT\varepsilon l_D} \right) \approx 1 - \frac{z_i z_- q^2}{2kT\varepsilon l_D}. \quad (IV.38)$$

При не очень малых концентрациях эта теория не применима. Она должна быть улучшена путем учета более специфических взаимодействий ближнего порядка между противоположно заряженными ионами.



Р и с. IV.1. Схематическая кривая распределения ионов вокруг данного иона согласно Фуоссу [21].

Формально это можно сделать, рассматривая дополнительные слагаемые, содержащие в качестве параметра расстояние максимального сближения ионов противоположного заряда [18, 19]. Самый простой способ объяснения этих явлений следующий: при низких концентрациях значение l_D велико; это соответствует наличию большого числа ионов обоих знаков в сфере Дебая, поэтому среднестатистическое рассмотрение, использованное в теории Дебая — Хюккеля, является справедливым. Вследствие малой концентрации $f_i \approx 1$ и $a_i \approx$

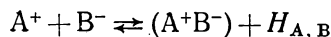
$\approx n_i$. При высоких концентрациях реализуется такое состояние, когда внутри сферы Дебая содержится только один ион, обладающий противоположным зарядом по сравнению с «центральным» ионом. В этом случае образование пары будет более вероятным, чем образование центрального иона с атмосферой [20].

Казалось бы, можно было ожидать непрерывного перехода от большой атмосферы Дебая (при низких концентрациях) к парам ионов при высоких концентрациях. Однако Бьеррум [20], а позже Фуосс [21] и Рейс [22] показали, что это не так. С помощью статистических методов они рассчитали распределение ионов вокруг данного иона и определили вероятность нахождения этих ионов на определенном расстоянии от рассматриваемого иона. Оказалось, что на кривой распределения возникают два максимума: один при $r = a$, соответствующий расстоянию максимального сближения, и другой при $r = c$, вблизи $r = r_r$, отвечающий тому расстоянию, на котором возникал бы второй максимум, если бы ионы, не ответственные за образование первого максимума, распределялись хаотически (рис. IV.1). Два максимума разделены друг от друга минимумом, расположенным примерно в точке b , где $H_{A,B} = 2kT$.

* Этот радиус нельзя определять как радиус сферы, за которой действие поля центрального иона становится равным нулю. Физическая величина радиуса ионной атмосферы, строго говоря, неограничена. Радиус ионной атмосферы по Дебаю указывает на то, что ионная атмосфера создает в точке, где находится центральный ион, такой потенциал, который возник бы, если бы заряд этой атмосферы был распределен на поверхности сферы радиусом l_D . — Прим. перев.

Наличие минимума на кривой распределения оправдывает разделение ионов на две группы — ионы, связанные с образованием максимума «ближнего порядка», образуют ионные пары, остальные ионы, находящиеся на больших расстояниях, можно рассматривать как фактически свободные. Согласно эффекту упорядочения Дебая — Хюккеля, эти ионы будут значительно слабее ориентироваться друг относительно друга, а также относительно присутствующих вблизи них ионных пар. При увеличении концентрации все большее число ионов будет переходить из второй группы в первую, что соответствует возрастанию максимума «ближнего порядка» по сравнению с максимумом «дальнего порядка». Таким образом, согласно Дебаю — Хюккелю, увеличение концентрации будет приводить к уменьшению взаимодействия «свободных» ионов.

Существующие отдельные группы ионов, так называемые ионные пары, можно рассматривать как новые образования и их концентрацию вычислить на основании закона действующих масс



или

$$\frac{[(A^+B^-)]}{[A^+][B^-]} = K = K^0 \exp(-H_{A,B}/RT), \quad (IV.39)$$

где $H_{A,B}$ — энергия образования пары, определяемая из заряда ионов (z), диэлектрической проницаемости (ϵ) и расстояния максимального сближения (a) по уравнению

$$H_{A,B} = \frac{z_+ z_- q^2}{\epsilon a}. \quad (IV.40)$$

Следует отметить, что это выражение справедливо только для ближайших к центральному иону пар, т. е. пар, образующихся на расстоянии a . Бьеррум, Фуосс и Рейс в своих работах рассмотрели в качестве пар все возможные конфигурации, возникающие на расстоянии $a < r < c$, и определили их концентрацию путем интегрирования.

Образование ассоциатов в растворах электролитов было доказано экспериментально с помощью различных методов: криоскопических [23] и кондуктометрических [17, 24], путем измерения скоростей реакций [25], определения коэффициента распределения между несмешивающимися жидкостями [26], электрохимических (потенциометрическое титрование [27]), а также непосредственно с помощью измерения оптического поглощения (ультрафиолетовый [28] и [29] видимый свет), комбинационного рассеяния [30], поглощения звука [31] и ядерного магнитного резонанса [32]. Обзор этих методов дан в работе [33].

В результате проведенных исследований оказалось, что концентрация ионных пар увеличивается с увеличением общей концентрации, как это следует из закона действующих масс. Опыты в растворителях с различной диэлектрической постоянной ϵ показали, что K и $H_{A,B}$ возрастают при уменьшении ϵ по обычному закону электростатического взаимодействия, о котором говорилось выше [24].

При рассмотрении ионных пар следует учитывать два возможных случая [34].

а) Если между ионами и молекулами растворителя возникают большие силы взаимодействия, то происходит сольватация ионов, и оболочка из молекул растворителя не будет разрушаться при образовании ионных пар. В этом случае расстояние при максимальном сближении ионов будет больше, чем сумма ионных радиусов в кристаллах. Однако такое положение реализуется сравнительно редко.

б) Ионы могут сольватироваться и в том случае, когда взаимодействие между ними практически отсутствует. Тем не менее при образовании ионных пар они могут терять свои сольватные оболочки (или по крайней мере ту часть,

которая расположена между двумя ионами). В этом случае пара ионов аналогична недиссоциированной молекуле, и энергия притяжения ионов при образовании этой пары не всегда будет удовлетворительно описываться кулоновским взаимодействием, как это предполагалось выше, поскольку образующаяся связь может обладать долей ковалентности [25]. В данном случае процесс, связанный с разрушением пар, скорее можно рассматривать как частичную диссоциацию, а не как состояние полной ионизации вещества, нейтрализуемое образованием ионных пар. Упомянутые выше опыты с растворителями, обладающими различными диэлектрическими постоянными, показывают, что для одного и того же вещества наблюдается переход от низкой степени диссоциации (которая, как полагают, характеризует слабый электролит) при небольшом значении ϵ к высокой степени диссоциации (соответствующей сильному электролиту), когда ϵ велико. При статистическом рассмотрении безразлично, будем ли мы считать ассоциаты ионными парами или молекулами, поскольку они ведут себя аналогично. Поэтому их можно принимать за отдельные частицы, а их концентрацию связать с концентрацией свободных ионов с помощью закона действующих масс. Как будет видно из дальнейшего изложения, многие из рассмотренных представлений применимы и к твердым телам.

Следует подчеркнуть, что аналогия между жидким и твердым веществом используется двояко. При создании теории процессов взаимодействия и распада в твердых телах в значительной степени используются существующие представления о растворах электролитов, тогда как для объяснения строения жидкостей применяются кристаллоподобные модели и делаются попытки истолковать физические свойства жидких фаз (сжимаемость, вязкое течение и др.) в рамках представлений о дефектах (вакансиях), впервые постулированных для кристаллов [35]. Тем не менее энтропии жидких веществ не удается объяснить на основе кристаллоподобной модели. Обзор работ, в которых рассматриваются различные модели, предложенные для объяснения свойств жидкостей, был дан Турнбуллом [36]. В одной из таких моделей жидкость рассматривалась как кристалл с очень большим числом дислокаций [37]. Ссылки на другую литературу по этому вопросу, в частности о расплавах солей, можно найти в работах [38].

IV.3.3. Химический потенциал; молекулы и ионы

В предыдущей главе было показано, что при рассмотрении как жидкостей, так и газов полезно ввести модели на атомном уровне с учетом молекул (или ионных пар) и атомных или ионных продуктов диссоциации.

Известно, что каждой частице может быть приписан химический потенциал, который можно определить как изменение свободной энергии Гиббса системы при изменении числа частиц определенного сорта на бесконечно малую величину при постоянных давлении (P), температуре (T) и числе частиц всех других типов:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n \neq n_i}.$$

Такое определение потенциала не представляет никакой трудности в тех случаях, когда удастся экспериментально заметить такое изменение. Это имеет место для нейтральных частиц. В случае заряженных частиц (ионов) возникает трудность, связанная с тем, что добавление даже очень небольшого количества ионов одного заряда вызывает недопустимо большое увеличение электростатического потенциала. Поэтому такой процесс практически неосуществим и химический потенциал определить не удастся, поскольку последний содержит неопределенную константу.

Введение в систему нейтральных комбинаций ионов можно осуществить довольно просто, и в этом случае μ определяется легко. В реальных

условиях растворы всегда электронейтральны, и неопределенность в значении μ для каждого иона не играет никакой роли [1]. Как будет показано ниже, аналогичные трудности возникают при определении μ для дефектов в твердых телах.

Таким образом, простые термодинамические соотношения связывают как концентрации различных частиц в жидкой фазе, так и концентрации этих частиц в жидкой фазе с соответствующими концентрациями в соседней фазе (например, в газовой). Это объясняется тем, что в идеальных разбавленных системах химический потенциал компонента зависит от концентрации

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x,$$

или в случае большего отклонения от идеальности

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a,$$

где

$$a = fx,$$

причем значение f не сильно отличается от единицы.

На практике трудность заключается в определении типа частиц, которые необходимо ввести в систему для получения простых соотношений, учитывающих отклонение системы от идеальности. В качестве примера рассмотрим распределение HCl между газовой фазой и водой.

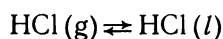
Так как

$$\mu(\text{HCl})_l = \mu(\text{HCl})_l^0 + RT \ln [\text{HCl}]$$

и

$$\mu(\text{HCl})_g = \mu(\text{HCl})_g^0 + RT \ln p_{\text{HCl}},$$

то для реакции



получим

$$[\text{HCl}]_l = K p_{\text{HCl}}.$$

Из экспериментальных данных известно, что общая концентрация HCl в растворе пропорциональна не p_{HCl} , а $\sqrt{p_{\text{HCl}}}$. Если ввести активность с помощью выражения

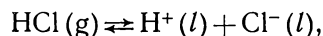
$$\mu(\text{HCl})_l = \mu(\text{HCl})_l^0 + RT \ln a_{\text{HCl}},$$

получаем

$$a_{\text{HCl}} \propto [\text{HCl}]_{\text{tot}, l}^2.$$

Следует отметить, что здесь символ $[\text{HCl}]$ обозначает всю концентрацию HCl, а не концентрацию молекул HCl.

Кажущееся противоречие легко устранить, если ввести представление об ионизации молекул, записав реакцию растворения в виде



для которой

$$[\text{H}^+]_l [\text{Cl}^-]_l = K' p_{\text{HCl}}.$$

Поскольку

$$[\text{H}^+]_l = [\text{Cl}^-]_l,$$

$$[\text{Cl}^-]_l \approx [\text{HCl}]_{\text{tot}, l} = K'^{1/2} p_{\text{HCl}}^{1/2}.$$

что и наблюдается на опыте.

Приведенный пример иллюстрирует возможность определения атомной структуры из анализа термодинамических данных, относящихся к тем или иным равновесиям. Это составляет одну из основных задач физической химии.

IV.4. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ

Так как в каждой фазе частицы находятся в равновесии друг с другом, то состояние равновесия между фазами можно описать полностью, если известны константы равновесия для каждой фазы и уравнение материального баланса, учитывающее перенос каждой частицы из одной фазы в другую.

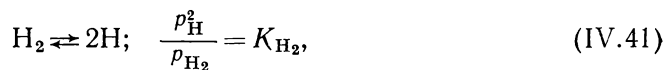
Прежде чем обсуждать равновесия фаз и их роль в изучении фазовых диаграмм, рассмотрим кратко равновесие, устанавливающееся в газообразной и жидкой фазах.

При изучении равновесий мы воспользуемся так называемым методом приближения и графическим построением, которые оказались полезными при рассмотрении равновесий в твердых телах. Мы будем пользоваться этими методами не только потому, что они являются полезными и в данном случае, а главным образом для того, чтобы выявить сходство в явлениях, происходящих в трех различных фазах.

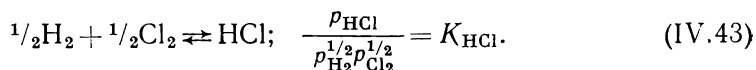
IV.4.1. Равновесие $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$

В качестве примера равновесия в газовой фазе рассмотрим влияние добавок различных количеств водорода на свойства газовой фазы, содержащей определенное количество Cl_2 .

Процессы, приводящие к равновесию в газовой фазе с участием H_2 и Cl_2 , и константы равновесия этих процессов можно записать с помощью следующих реакций и соответствующих им выражений для закона действующих масс (см. разд. IV.1):



и



Если газовая фаза образуется смешением определенных количеств Cl_2 и H_2 ($p_{\text{Cl}_2}^0$ и $p_{\text{H}_2}^0$) таким образом, что объем системы остается постоянным, т. е. путем сжатия определенного объема H_2 ($p_{\text{H}_2}^0$) в том же самом объеме хлора, находящимся под давлением $p_{\text{Cl}_2}^0$, то материальный баланс атомов H и Cl будет описываться следующими уравнениями:

$$p_{\text{H}} + 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} = 2p_{\text{H}_2}^0, \quad (\text{IV.44})$$

$$p_{\text{Cl}} + 2p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{HCl}} = 2p_{\text{Cl}_2}^0. \quad (\text{IV.45})$$

Если объем системы изменяется, то необходимо ввести соответствующие поправки на расширение. Из этих пяти уравнений можно рассчитывать пять неизвестных парциальных давлений p_{H} , p_{H_2} , p_{Cl} , p_{Cl_2} и p_{HCl} . Явные выражения для неизвестных, полученные решением этих уравнений, довольно громоздки, поскольку соотношения (IV.44) и (IV.45) содержат суммы парциальных давлений в отличие от простых соотношений (IV.41) — (IV.43).

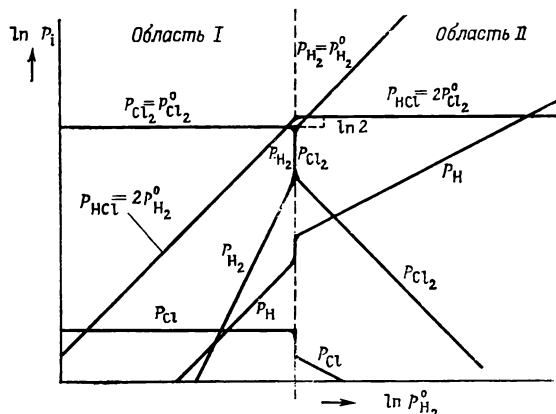
Достаточно точное приближенное решение системы уравнений, которое при использовании графического изображения позволяет понять происходящее в системе изменения, можно получить, заменяя соотношения (IV.44) и (IV.45) простым равенством типа

$$p_{\text{HCl}} = 2p_{\text{H}_2}^0.$$

Это соответствует тому, что не учитываются все члены суммы в уравнении материального баланса, за исключением самого большого члена в выражениях типа (IV.44), (IV.45), и приближение такого типа часто бывает вполне оправданным.

Этот приближенный метод впервые был предложен Броуэром [39] для определения равновесия в твердом состоянии. Однако, когда несколько слагаемых являются величинами одного и того же порядка, такой метод, очевидно, применять нельзя; в этом случае необходимо проводить точные расчеты.

Пусть система находится при сравнительно невысоких температурах, когда



Р и с. IV.2. Схематическая диаграмма изменения парциальных давлений в газовой фазе при добавлении водорода к постоянному объему Cl_2 .

величины K_{H_2} и K_{Cl_2} малы, а значение K_{HCl} велико. В таком случае, если в системе отсутствует водород ($p_{\text{H}_2} = 0$), хлор будет присутствовать главным образом в виде Cl_2 , т. е. уравнение (IV.45) может быть приближенно записано в виде

$$p_{\text{Cl}_2} \approx p_{\text{Cl}_2}^0 \quad (\text{IV.45}')$$

и, как следует из соотношения (IV.42),

$$p_{\text{Cl}} = K_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{Cl}_2}^{0\ 1/2}. \quad (\text{IV.42}')$$

Если в систему вводится некоторое количество H_2 , то HCl будет образовываться согласно уравнению (IV.43), а водород будет практически полностью поглощаться. Поэтому уравнение (IV.44) можно приближенно заменить соотношением

$$p_{\text{HCl}} = 2p_{\text{H}_2}^0 \quad (\text{IV.44}')$$

и, поскольку $p_{\text{HCl}} < 2p_{\text{Cl}_2}$, выражение (IV.45) заменить на (IV.45').

Следовательно, p_{Cl} задается уравнением (IV.42') и практически является постоянным.

Парциальное давление H_2 определяется из уравнения (IV.43)

$$p_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{K_{\text{HCl}}^2 p_{\text{Cl}_2}} = \frac{4p_{\text{H}_2}^{0\ 2}}{K_{\text{HCl}}^2 p_{\text{Cl}_2}^0} \propto p_{\text{H}_2}^0, \quad (\text{IV.43}')$$

а значение p_{H} из уравнения (IV.41)

$$p_{\text{H}} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} = \frac{2K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^0}{K_{\text{HCl}} p_{\text{Cl}_2}^{0\ 1/2}} \propto p_{\text{H}_2}^0. \quad (\text{IV.41}')$$

На логарифмическом графике (рис. IV.2, область I) все концентрации изменяются линейно, причем тангенсы углов наклона этих прямых равны простым

числам, значения p_{Cl_2} и p_{Cl} являются постоянными (прямая линия имеет наклон, равный 0); прямая для p_{H_2} обладает наклоном, равным 2, и для p_{H} — наклоном, равным 1.

Так как $p_{\text{Cl}_2} = \text{const}$ и p_{HCl} увеличивается пропорционально $p_{\text{H}_2}^0$, то, начиная с некоторой точки, уравнение (IV.45') не является справедливым. Выше этой точки уравнение (IV.45) необходимо заменить выражением

$$p_{\text{HCl}} = 2p_{\text{Cl}_2}^0. \quad (\text{IV.45''})$$

По той же причине давление (p_{HCl}) в уравнении (IV.44) заменяется величиной p_{H_2}

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}^0. \quad (\text{IV.44''})$$

Эти два приближения вместе определяют область II на рис. IV.2.

Из уравнений (IV.42) и (IV.43) следует, что

$$p_{\text{Cl}} = K_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{Cl}_2}^{1/2} = \frac{2K_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{Cl}_2}^0}{K_{\text{HCl}} p_{\text{H}_2}^{0\,1/2}},$$

т. е.

$$p_{\text{Cl}} \propto p_{\text{H}_2}^{0\,-1/2} \quad \text{и} \quad p_{\text{Cl}_2} \propto p_{\text{H}_2}^{0\,-1},$$

$$p_{\text{H}} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{0\,1/2}.$$

Если рассчитать величины парциальных давлений на границе областей I и II, где

$$p_{\text{H}_2}^0 = p_{\text{Cl}_2}^0,$$

то значения, определенные для областей I и II, будут отличаться на множитель $^{1/2}K_{\text{HCl}}$ для p_{H} и p_{Cl} и на $^{1/4}K_{\text{HCl}}^2$ для p_{H_2} и p_{Cl_2} . На границе этих областей имеет место разрыв линий со скачкообразным переходом от одного значения к другому (см. рис. IV.2). Отсутствие непрерывности на границе областей связано с приближенностью решения. При точном решении уравнений острые углы сглаживаются, однако значительные скачки давлений в пределах узкой области остаются.

Аналогичная картина возникает при рассмотрении кривых титрования (см. разд. IV.4.2). Фактически происхождение этих кривых совершенно одинаково, причем тип уравнений, используемых для описания кривых титрования, идентичен тем, которые были использованы при описании равновесия процессов диссоциации и ассоциации. В рассмотренном случае хлор «титровался» водородом.

Аналогичный подход может быть также использован при анализе концентрационных кривых как функции от температуры. Рассмотрим, например, диссоциацию HCl. При этом ради простоты не будем учитывать диссоциацию H_2 и Cl_2 . Если в системе находится только HCl, то уравнение материального баланса можно записать в виде

$$2p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} = p_{\text{HCl}}^0,$$

$$2p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{HCl}} = p_{\text{HCl}}^0$$

и

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2}.$$

При умеренных температурах K_{HCl} имеет большое значение, и поэтому уравнение баланса можно заменить приближенным выражением

$$p_{\text{HCl}} \approx p_{\text{HCl}}^0,$$

откуда

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} = K_{\text{HCl}} p_{\text{HCl}}^0.$$

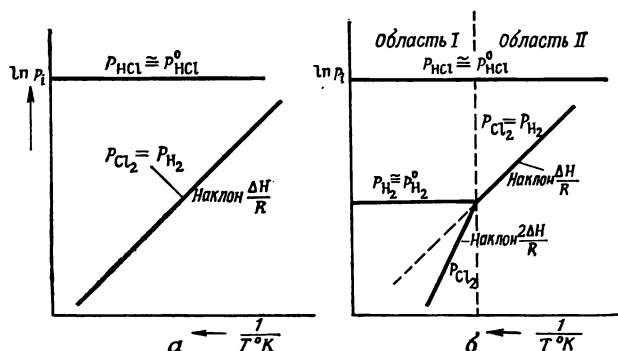
Так как

$$K_{\text{HCl}} = K_{\text{HCl}}^0 \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right),$$

$$\ln p_{\text{H}_2} = \ln p_{\text{Cl}_2} = \ln K_{\text{HCl}}^0 - \frac{\Delta H}{RT},$$

т. е. на графике в координатах $\ln p_i - 1/T$ давление p_{H_2} и p_{Cl_2} будут изменяться линейно с наклоном, равным $-\Delta H/R$ (рис. IV.3, а).

Некоторое количество газов в исходной системе, например $p_{\text{H}_2}^0$ и p_{HCl}^0 , будет влиять на диссоциацию HCl. С математической точки зрения это влия-



Р и с. IV.3. Схематическая зависимость диссоциации HCl от температуры. а — чистый HCl; б — HCl + H₂.

ние будет проявляться через уравнение материального баланса, которое остается тем же самым для Cl, но изменяется для H:

$$2p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{HCl}} = p_{\text{HCl}}^0,$$

$$2p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} = p_{\text{HCl}}^0 + 2p_{\text{H}_2}^0.$$

В том случае, когда $p_{\text{HCl}} \approx p_{\text{HCl}}^0$, это приводит к соотношению $p_{\text{H}_2} \approx p_{\text{H}_2}^0$ и

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{p_{\text{HCl}}^0{}^2}{K_{\text{HCl}}^2 p_{\text{H}_2}^0},$$

причем тангенс угла наклона образующейся прямой в координатах $\ln p_{\text{Cl}_2} - 1/T$ равен $\frac{2\Delta H}{R}$ (см. рис. IV.3, б).

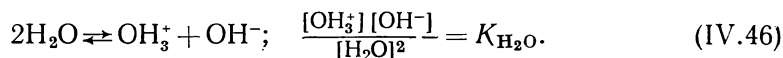
Добавленный водород будет подавлять диссоциацию HCl до тех пор, пока $p_{\text{Cl}_2} < p_{\text{H}_2}$, т. е. пока количества Cl₂ (и H₂), образующиеся в результате диссоциации, будут малы по сравнению с количеством введенного водорода. Однако, когда устанавливающиеся в результате диссоциации давления H₂ и Cl₂ превосходят давление добавленного водорода, этот эффект практически не наблюдается. Поскольку диссоциация HCl увеличивается с ростом температуры, описанная выше картина будет иметь место при высоких температурах (рис. IV.3, б, область II).

Рассмотренные в этом параграфе явления аналогичны тем, которые наблюдаются для ионов в растворах и обычно называются влиянием общего иона. Поскольку в нашем случае ионы не играют никакой роли, удобнее говорить о влиянии общего реагента.

IV.4.2. Равновесие в жидкой фазе; слабые и сильные кислоты в водных растворах

Концентрацию различных молекул и ионов в жидкой фазе можно рассчитать так же, как это делалось для газов. Как уже говорилось выше, метод расчета заключается в составлении полного набора уравнений реакций, согласно которым происходит образование частиц, с использованием соответствующих выражений по закону действующих масс и добавления к ним уравнений материального баланса атомов и зарядов (электронейтральность). Приближенные методы, изложенные в предыдущем параграфе, полезны и в данном случае.

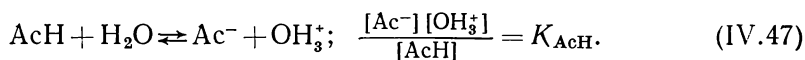
Для примера определим концентрации различных ионов в воде и их изменения при добавлении различных количеств слабой кислоты типа уксусной *. В чистой воде ионы возникают по реакции



Последнее выражение связывает концентрацию различных ионов и молекул на основании закона действующих масс. Поскольку $[\text{H}_2\text{O}] \approx 1$, это выражение превращается в

$$[\text{OH}_3^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (\text{IV.46}')$$

При растворении в воде слабой кислоты AcH последняя частично диссоциирует согласно уравнению



В этом случае можно написать два уравнения баланса, а именно

$$[\text{AcH}]_{\text{tot}} = [\text{Ac}^-] + [\text{AcH}] \quad (\text{IV.48})$$

и уравнение нейтральности

$$[\text{OH}_3^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (\text{IV.49})$$

При достаточно низких концентрациях AcH концентрация Ac^- мала по сравнению с концентрацией OH^- , поэтому уравнение (IV.49) можно заменить приближенным соотношением

$$[\text{OH}_3^+] = [\text{OH}^-], \quad (\text{IV.49}')$$

которое справедливо для чистой воды. Поскольку значение K_{AcH} мало, AcH будет диссоциировать только в незначительной степени, и уравнение (IV.48) можно заменить приближенным соотношением

$$[\text{AcH}]_{\text{tot}} = [\text{AcH}]. \quad (\text{IV.48}')$$

Постепенное увеличение концентрации AcH приводит к зависимости, изображенной на рис. IV.4, а (область I), где концентрации ионов OH_3^+ и OH^- будут равны друг другу и фактически постоянны, в то время как концентрации AcH и Ac^- будут линейно возрастать **. В случае равенства концентрации Ac^- и OH^- уравнение (IV.49) следует заменить приближенным выражением

$$[\text{OH}_3^+] = [\text{Ac}^-], \quad (\text{IV.49}'')$$

а уравнение (IV.48) сохранится.

Это приводит к картине, изображенной на рис. IV.4, а (область II). В области II концентрации Ac^- и OH_3^+ пропорциональны квадратному корню

* Равновесия такого типа детально рассмотрены Рикки [40], см. также [1, 15а, 41].

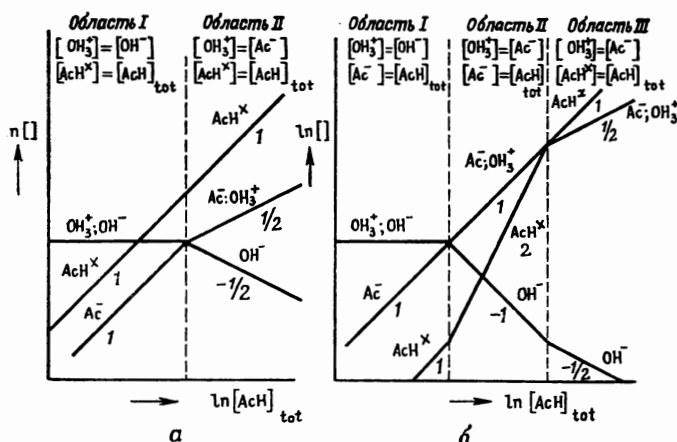
** На рис. IV.4—IV.6 верхний индекс в виде косо́го крестика или x у формулы AcH показывает, что AcH является нейтральной молекулой.

из $[\text{AcH}]_{\text{total}}$ (наклон $1/2$); при этом концентрация OH^- уменьшается в той же степени (наклон $-1/2$), а концентрация недиссоциированных незаряженных молекул AcH будет возрастать, как и в предыдущем случае.

Если прибавленная кислота является более сильной, наблюдаемая в области I картина будет аналогична полученной для области I в предыдущем случае с той лишь разницей, что прямые, отвечающие концентрациям Ac^- и AcH , поменяются местами (рис. IV.4, б) и

$$[\text{Ac}^-] = [\text{AcH}]_{\text{tot.}}$$

Последнее равенство, очевидно, должно быть справедливо и для области II, где условие нейтральности определяется выражением (IV.49"). Из-за увеличения концентрации ионов OH_3^+ концентрация ионов OH^- должна уменьшаться в одинаковой степени (наклон графика -1). Концентрация же AcH ,



Р и с. IV. 4. Зависимость концентрации ионов в водном растворе от концентрации слабой кислоты. а — очень слабая кислота; б — более сильная кислота.

пропорциональная произведению $[\text{Ac}^-] [\text{OH}_3^+]$, увеличивается (наклон графика равен 2), образуя в конце концов третью область (область III), для которой выражение (IV.48) заменяется приближенным соотношением (IV.48'). Таким образом, каждая область характеризуется определенным набором упрощенных уравнений материального баланса, приведенных на графиках. Более сложные случаи диссоциации, сопровождающиеся большим числом ступеней ионизации, могут быть рассмотрены аналогичным образом.

Если в растворе присутствуют основания, то образующиеся из них ионы также влияют на равновесие ионизации. В качестве иллюстрации можно привести пример кислотно-основного титрования. Если титровать сильное основание (например, KOH) слабой кислотой (AcH), то концентрация различных частиц в растворе будет определяться:

- а) диссоциацией воды, уравнением (IV.46');
- б) диссоциацией слабой кислоты, уравнением (IV.47);
- в) диссоциацией сильного основания, уравнением

$$[\text{K}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{кон}} \approx \infty; \quad (\text{IV.50})$$

- г) уравнением материального баланса для кислоты (IV.48);
- д) уравнением материального баланса для сильного основания, которое в случае полной диссоциации можно записать в виде

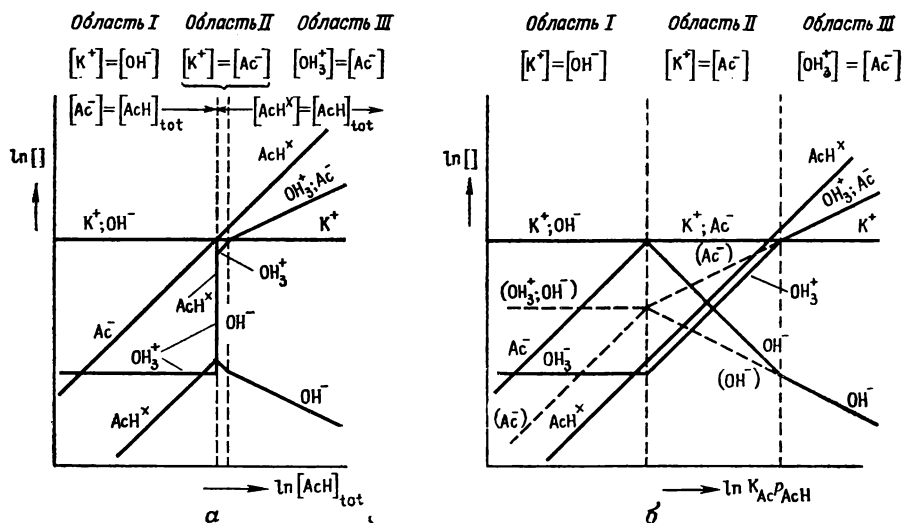
$$[\text{K}^+] = [\text{KOH}]_{\text{tot}}; \quad (\text{IV.51})$$

е) условием электронейтральности

$$[K^+] + [OH_3^+] = [Ac^-] + [OH^-]. \quad (IV.52)$$

На рис. IV.5, *a* представлены данные, полученные на основании анализа линейных зависимостей изменения концентрации различных ионов. На границе областей I и II в точке, где $[KOH] = [AcH]_{tot}$, видны резкие изменения концентраций, характерные для кривых титрования.

Эти примеры, хотя и представляют интерес для объяснения (с помощью уравнений материального баланса) взаимного влияния концентраций ионов,

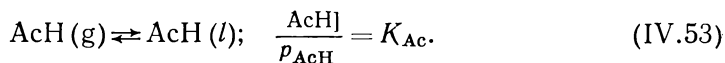


Р и с. IV.5. Изменение концентрации ионов при титровании сильного основания (KOH) слабой кислотой (AcH). *a* — зависимость концентрации ионов от количества добавляемой кислоты; *б* — зависимость концентрации ионов от активности кислоты (парциального давления в газовой фазе). Пунктирные линии соответствуют концентрациям в отсутствие KOH.

образующихся по различным реакциям ионизации, тем не менее не отражают полностью этого влияния на активности. Такие сведения могут быть получены при рассмотрении равновесия между различными фазами, и в частности между газом и жидкостью.

IV.4.3. Равновесие между газом и жидкостью; активности и соотношения растворимости

Если жидкая фаза (например, вода) находится в равновесии с паром, содержащем молекулы вещества, которое ведет себя в растворе как слабая кислота, то это вещество будет распределяться между газовой фазой и жидкостью



В этом случае концентрации различных молекулярных и ионных частиц в жидкости будут определяться константами равновесия (IV.46') и (IV.47) и, как и раньше, условием электронейтральности (IV.49). Единственное отличие от рассмотренного в предыдущем разделе случая будет заключаться в том, что уравнение «кислотного» баланса (IV.48) необходимо заменить уравнением для коэффициента распределения (IV.53). Другими словами, вместо решения

в виде функции от $[\text{AcH}]_{\text{total}}$ мы его получим в виде функции от p_{AcH} или, как это чаще бывает удобнее, в виде функции от $K_{\text{Ac}}p_{\text{AcH}}$.

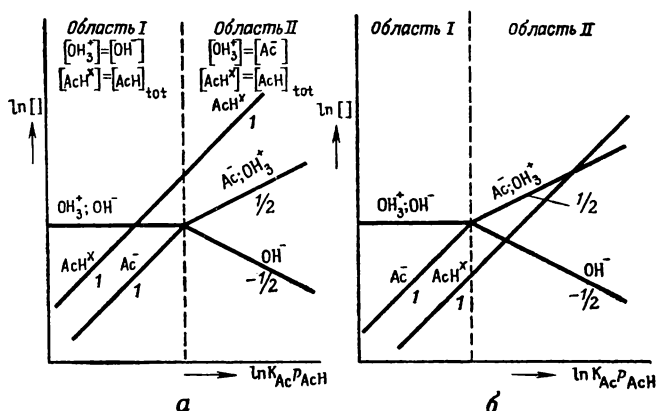
В случае очень слабой кислоты, для которой

$$[\text{AcH}]_{\text{tot}} \approx [\text{AcH}],$$

концентрации различных частиц изменяются точно таким же образом, как и в предыдущем случае (рис. IV.6, а).

Положение с сильными кислотами несколько отличается от рассмотренных случаев, так как, согласно соотношению (IV.53), концентрация AcH всегда является линейной функцией от p_{AcH} независимо от путей достижения условия нейтральности.

В связи с этим наклоны кривых для различных продуктов ионизации, определяемые реакциями диссоциации и зависящие от наклона прямой для



Р и с. IV.6. Растворимость кислоты в воде как функция активности самой кислоты (парциального давления в газовой фазе). а — слабая кислота; б — кислота средней силы.

диссоциированной кислоты, будут другими (рис. IV.6, б; ср. с рис. IV.4, б). Фактически этот график аналогичен графику для случая ионизации слабой кислоты, и наклоны прямых здесь не зависят от степени ионизации кислоты.

Если принять p_{AcH} за меру активности кислоты в жидкости, то в случае слабой кислоты активность будет близка к концентрации (рис. IV.6, а). Однако для сильной кислоты между концентрацией и активностью имеется заметное различие, поскольку в области I и в большей части области II концентрация кислоты определяется главным образом ионами (рис. IV.6, б).

Постоянная концентрация щелочи в растворе окажет влияние на концентрацию ионов кислоты, выражаемое уравнением нейтральности раствора [например, для КОН посредством уравнения (IV.52)]. На рис. IV.5, б представлены изменения концентраций различных ионов как функция $K_{\text{Ac}}p_{\text{AcH}}$. Там также указаны значения концентраций в отсутствии КОН (пунктирные линии). Из рисунка видно, что КОН увеличивает концентрацию ионов Ac^- в области I и III и не влияет на концентрацию недиссоциированных молекул кислоты. Таким образом, если кислота присутствует в основном в виде ионов (как это имеет место в случае сильных кислот), то КОН будет вызывать заметное увеличение растворимости.

В области I увеличение растворимости будет равно

$$\Delta \lg [\text{Ac}^-] = \lg [\text{K}^+] - \lg K_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$$

или

$$\frac{[\text{Ac}^-]_{\text{H}_2\text{O}+\text{KOH}}}{[\text{Ac}^-]_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{K}^+]}{K_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}} \approx \frac{[\text{KOH}]_{\text{tot}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}.$$

Если $K_{H_2O} = 10^{-14}$, то концентрация КОН, равная 10^{-4} , увеличит растворимость кислоты в 10^3 раз. В области III растворимость кислоты не увеличивается, поскольку увеличение растворимости определяется исключительно условием нейтральности и имеет место только тогда, когда в уравнении нейтральности учитываются концентрации ионов основания. Особый интерес представляет положение, возникающее в области II, где $[K^+] = [Ac^-] = \text{const}$ несмотря на то, что p_{AcH} (и, таким образом, активность кислоты) значительно изменяется. Концентрации, а следовательно, и активности других частиц в этой области также заметно изменяются.

Из сравнения рисунков IV.5, а и б видно, что с помощью использованного метода графического построения, приведенного на рис. IV.5, а, все состояния, отвечающие части области II на рис. IV.5, б, где

$$[AcH] < [K^+],$$

можно изобразить на границе областей I и II в виде большого числа бесконечно малых крутых ступенек на кривых. На рис. IV.5, а область II будет полностью отсутствовать, если $[AcH]$ в этой области на рис. IV.5, б будет меньше, чем $[Ac^-]$, т. е. когда AcH является сильной кислотой. Это иллюстрирует хорошо известный факт прямой зависимости крутизны кривых титрования от силы кислоты (или основания).

Скачки концентрации такого типа встречаются также при взаимодействии различных частиц в газовой фазе (например, для $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, см. разд. IV.4.1).

В этом случае концентрационные скачки также исчезнут, если построить график зависимости концентрации как функцию активности одной из частиц, а не как функцию количества добавляемого газа ($p_{H_2}^0$). Если теперь учесть количество водорода, имеющегося при определенном значении активности H_2 (p_{H_2}), то присутствие Cl_2 при образовании HCl будет увеличивать растворимость водорода в газовой фазе или, другими словами, понижать общую активность водорода в этой же фазе.

В области III (рис. IV.5, б) влияние КОН сказывается очень слабо, поскольку условие электронейтральности главным образом будут определять ионы, возникающие при ионизации кислоты. В этом случае наблюдаемая картина будет примерно такой же, как и при отсутствии КОН.

Вопрос о растворимости можно также связать с изменением коэффициента распределения. Известно, что простым и постоянным коэффициентом распределения обладают только те частицы, которые присутствуют в обоих фазах (см. рис. IV.5, в):

$$\frac{[AcH]_{(g)}}{[AcH]_{(l)}} = \frac{p_{AcH}}{[AcH]} = \text{const.}$$

Однако общий коэффициент распределения кислоты, растворенной в жидкости, изменяется значительно: являясь постоянным в области I, он уменьшается в большей части области II и становится снова постоянным, когда $[AcH] > [K^+]$.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в области I калий присутствует в форме КОН, а в области II и III — в форме KAc, т. е. в виде соли. Однако картина, наблюдаемая в области III (рис. IV.5, б), может показаться не совсем очевидной. Причина этого заключается в том, что при построении графика условие нейтральности было заменено приближенным соотношением

$$[OH_3^+] = [Ac^-].$$

В действительности правильным является соотношение

$$[OH_3^+] + [K^+] = [Ac^-] + [OH^-].$$

Другими словами, концентрация ионов Ac^- будет значительно превышать концентрацию ионов OH_3^+ , что дает возможность иону калия присутствовать

в форме КАс (и иону OH^- в форме H_2O). При изучении влияния нелетучей кислоты на растворимость летучей кислоты выявляется аналогичный, но обратный эффект, связанный с уменьшением растворимости летучей кислоты в той области, где ионы нелетучей кислоты играют основную роль в условии электронейтральности. Подобным образом растворимость летучего основания будет увеличиваться при добавлении нелетучей кислоты и уменьшаться при добавлении нелетучего основания.

Таким образом, вещества, образующие ионы одного и того же вида («общие ионы»), как правило, уменьшают растворимость друг друга. И, наоборот, вещества, поставляющие ионы, которые в дальнейшем исчезают в результате реакции (например, $\text{OH}^- + \text{OH}_3^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$), как правило, увеличивают свою взаимную растворимость.

При рассмотрении незаряженных молекулярных частиц, способных реагировать между собой с образованием соединений, можно прийти к аналогичным выводам. В качестве примера образования соединения в жидкой фазе приведем растворение кислорода в расплавленном железе, содержащем небольшие количества кремния [42]. Если сравнить растворимость кислорода в железе в присутствии кремния и без него при одинаковой температуре и давлении кислорода, то растворимость кислорода в присутствии кремния будет значительно увеличиваться, поскольку кремний понижает активность кислорода (и наоборот). Причина этого заключается в образовании химического соединения SiO . Образование молекул (SiO) способствует внедрению кислорода в расплав, в то время как концентрация «свободного» кислорода в расплаве зависит от p_{O_2} точно так же, как и в случае чистого железа без кремния. В результате этого общая концентрация кислорода в расплаве будет возрастать, вызывая кажущееся уменьшение активности кислорода, если последняя определяется относительно его общей концентрации.

Эффекты такого же типа наблюдались для алюминия и кислорода в железе [43]. Аналогичный подход можно использовать для объяснения свойств концентрированных жидких сплавов [44].

Различие между влиянием общего иона на концентрацию и активность тех или иных частиц и образования соединения заключается в том, что в первом случае, когда влияние осуществляется через условие электронейтральности, взаимодействие ионов сказывается на больших расстояниях. Другими словами, ионы, определяющие условие электронейтральности, должны только присутствовать в отношении, необходимом для образования соединения, а образования молекул может фактически не происходить. Если же присутствуют незаряженные частицы, то для того, чтобы взаимодействие между ними сказалось на их концентрации, должны образоваться химические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. G u g g e n h e i m E. A., Thermodynamics, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957;
D e n b i g h K. G., Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge Univ. Press, 1957;
U l i c h H., Chemische Thermodynamik, Th. Steinkopf Verlag, Dresden — Leipzig, 1930.
2. P r i g o g i n e I., D e f a y R., D. H. Everett transl., Chemical Thermodynamics, Longmans Green, London, 1954.
3. K u b a s h e w s k i O., E v a n s E. L., Metallurgical Thermochemistry Pergamon Press, London, New York, 1955: Table A., p. 228 a.f. (см. перевод первого издания: Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954);
E l l i o t J. F., G l e i s e r M., Thermochemistry for Steelmaking, Addison — Wesley Publ. Comp. Reading, Mass., 1962.
4. S c h o t t k y W., U l i c h H., W a g n e r C., Thermodynamik, Springer Verlag., Berlin, 1929, p. 421.
5. L e w i s G. N. Z. Phys. Chem., 38, 205 (1901); Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., 37, 49 (1901).

6. Selected Values of Thermodynamic Functions, Circular 500, National Bureau of Standards, Washington, 1952.
7. Грязнов В. М., Фрост А. В., Статистические методы расчета термодинамических величин, М., 1949.
8. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И., Курс физической химии, т. I, изд. «Химия», 1964.
9. Bockris J. O. M., White J. L., Mackenzie J. D., Physico-chemical Measurements at High Temperatures, Butterworths Sci. Publ., London, 1959.
Evans W. H., Wagman D., Nat. Bureau of Standards J. Res., **49**, 141 (1952);
Stull D. R., Sinke G. C., Thermodynamic Properties of the Elements, American Chemical Society, Adv. of Chem., New York, **18**, 1956;
Quill L., The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1950.
10. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К., Черенцова Л. Г., Анвар Б. И., Термодинамические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949;
Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Силецкий В. С., Тимофеев В. Н., Термодинамические свойства газов, Гос. изд.-судостроительной промышленности, 1953;
Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. В., Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 1—4, Металлургиздат, 1960—1966;
Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Справочник под ред. В. П. Глушко, Изд-во АН СССР, 1962;
Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. П., Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 34, 1961.
11. Fowler R. H., Guggenheim E., Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press., 1949 (см. перевод первого издания: Фаулер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, Иноиздат, М., 1949);
Майер Дж., Геллер-Майер М., Статистическая механика, ИЛ, 1952.
12. Guggenheim E. A., Proc. Roy. Soc. (London), A **148**, 304 (1935);
Rushbrooke G. S., Proc. Roy. Soc. (London), A **166**, 296 (1938);
Клерра О. J., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3346 (1950).
13. Hendus H., Z. Naturf., **2a**, 505 (1947).
14. Seltz H., de Witt B. J., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1305 (1938); **61**, 3170 (1939).
15. McCoubrey J. C., Trans. Faraday Soc., **51**, 743 (1955);
a) Bell R. P., The Proton in Chemistry, Cornell University Press, 1959, pp. 90—91.
16. Ogg R. A., Jr., Prys. Rev., **69**, 668 (1946);
Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., **21**, 52 (1953);
Russell J. B., Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4051, (1957);
Jortner J., J. Chem. Phys., **34**, 678 (1961).
17. Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, ИЛ, 1963.
18. Debye P., Hückel E., Physik. Z., **24**, 185 (1923);
Debye P., Falkenhagen H., Physik. Z., **29**, 121, 401 (1928);
Onsager L., Physik. Z., **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927);
Kirkwood J. G., Z. Chem. Phys., **2**, 767 (1934).
19. Hückel E., Physik. Z., **26**, 93 (1925);
Brönsted J. N., J. Am. Chem. Soc., **44**, 897, 938 (1922);
45, 2898 (1923).
20. Bjerrum N., Kgl. Danske Vidensk. Selskab Skr. Naturv. Math-Fysiks Afdel., **7**, 3 (1926/27); Ergebn. exact. Naturw., **6**, 125 (1926);
Fowler R. H., Guggenheim E. A., Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1952, p. 384;
21. Fuoss R. M., Trans. Faraday Soc., **30**, 967 (1934); J. Am. Chem. Soc., **80**, 5059 (1958).
22. Reiss H., J. Chem. Phys., **25**, 400 (1956).
23. Brown P. G. M., Price J. E., Proc. Roy. Soc. (London), A **232**, 320 (1955).
24. Davies C. W., James J. C., Proc. Roy. Soc., A **195**, 116 (1948);
James J. C., J. Chem. Soc., **1950**, 5059;
Dunsmore H. S., James J. C., J. Chem. Soc., **1951**, 2925;
Krauss C. A., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **55**, 21, 1019 (1933).
25. Bell R. P., Price J. E. J. Chem. Soc., **1949**, 362.
26. Shedlovsky T., Uhlig H. H., J. Gen. Physiol., **17**, 549, 563 (1934).
27. Sillen L. G., Acta Chem. Scand., **3**, 539 (1949).
28. Foley R. T., Anderson R. C. J. Am. Chem. Soc., **71**, 909 (1940);
Halban H. von, Eisenbrand J., Z. phys. Chem., **132**, 401, 433 (1928);
Hershenson H. M., Smith M. E., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **75**, 507 (1953);
Davies W. G., Otter R. J., Price J. E., Disc. Faraday Soc., **24**, 103 (1957).

29. Bale W. D., Davis E. W., Morgans D. B., Monk C. B., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 94 (1957).
30. Redlich O., Bigeleisen J., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1883 (1943); Young, *Record Chem. Progress*, Kresge — Hooker Press Sc. Libr., **12**, 81 (1951); Young, Krawetz, *Am. Chem. Soc.*, Miami (1957).
31. Eigen M., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 25 (1957).
32. Redlich O., Hood G. C., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 87 (1957); Hertz H. G., *Z. Elektrochem.*, **65**, 20 (1961).
33. Davies C. W., *Ion Association*, Butterworths Sci. Publ., London, 1962.
34. Winstein S., Clippinger E., Feinberg A. H., Robinson G. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2597 (1954).
35. Новые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса (*Butterworths Sci. Publ. London*, 1959), *Physical Chemistry of Melts* (Hedley Brothers, London, 1953); ИЛ, 1962.
Frenkel J., *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, Clarendon Press, 1946;
Altar W., *J. Chem. Phys.*, **5**, 577 (1937);
Furth R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **37**, 252 (1941);
Borucka A. Z., Bockris J. O' M., Kitchenner J. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **241**, 554 (1957);
Bockris J. O., M. et al., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **255**, 558 (1960); *J. Phys. Chem.*, **64**, 507 (1960);
Abraham M., Brenet J., *Compt. rend.*, **251**, 2921 (1960);
Abraham M., Dupuy Z., Brenet J., *Compt. rend.*, **252**, 4148 (1961).
36. Turnbull D., *Trans. AIME*, **221**, 422 (1961).
37. Mizushima S. J., *Phys. Soc. Japan*, **15**, 70 (1960).
38. Blomgren G. E., van Artsdalen E. R., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 273 (1960);
Блум Г. в кн. «Новые проблемы современной электрохимии», под ред. Дж. Бокриса, ИЛ, 1962, *Butterworths. Sci. Publ. London*, Academic Press, New York, 1959, vol. II, p. 160; *Disc. Faraday Soc.* (Sept. 1961); *Annals New York, Acad. Sci.*, **79**, 761; *The Structure of Electrolytic Solutions*. Ed. W. J. Hamer, John Wiley and Sons, New York, 1959.
39. Brouwer G., *Philips Res. Rep.*, **9**, 366 (1954).
40. Ricci J. E., *Hydrogen Ion Concentration*, Princeton University Press., 1952.
41. Harned H. S., Owen B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publ. Corp., N.Y., 1958 (см. перевод первого издания: Харнед Г., Оуэн Б., *Физическая химия растворов электролитов*, Издательство, 1952).
42. Zaffre C. A., Sims C. E., *Metals Techn. Tech. Publ.*, Nr. 1498 1, (1942); Fast J. D., *Philips Res. Rep.*, **3**, 271 (1948).
43. Richardson F. D., *J. Iron and Steel Inst.*, **166**, 137 (1950).
44. Wriedt H. A., Chipman J., *J. Metals*, **8**, 195 (1956);
Cheng L. L., Alcock C. B., *Trans. AIME*, **221**, 295 (1961).

ГЛАВА V

Фазовые равновесия. Молекулярная теория

Все уравнения для фазовых равновесий, вытекающие из рассмотрения макроскопических свойств веществ, могут быть получены (и поняты гораздо глубже), исходя из молекулярных представлений.

Неидеальное поведение системы в молекулярной теории часто можно в значительной степени объяснить взаимодействием различных частиц, образующих эту систему.

В качестве примера рассмотрим давление пара чистой жидкости, которое описывается уравнением Клаузиуса — Клайперона

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R}. \quad (V.1)$$

В этом уравнении $\ln P$ линейно зависит от $1/T$ при условии, что ΔH — постоянная величина. Такое условие выполняется тогда, когда в газовой и жидкой фазах присутствует только один тип атомов или молекул.

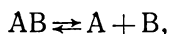
Если при равновесии в каждой фазе участвуют несколько типов частиц, то для каждого типа частиц будет справедливо соотношение (V.1) с собственным значением ΔH . В результате общее давление $P = \sum_i p_i$ не будет подчиняться простой экспоненциальной зависимости от $1/T$, а сумма этих функций, т. е. $\ln P \cdot 1/T \equiv \ln P = f(T)$, не будет выражаться прямой линией. Такая сложная зависимость наблюдается, например, для серы, селена и теллура, когда газовая фаза содержит молекулы типа S_2 , S_4 , S_6 , S_8 в отношениях, зависящем от температуры.

В качестве второго примера можно привести уравнение Ван-дер-Ваальса для равновесия фаз в двухкомпонентной системе (см. разд. III.2). При некоторых довольно простых допущениях из него вытекают законы разбавленных растворов. Однако эти допущения справедливы в том случае, когда учитываются только не взаимодействующие друг с другом частицы. При наличии в системе различных взаимодействий (например, при диссоциации) получаемые простые соотношения не выполняются.

Один из способов объяснения неидеального поведения и расчет активностей исходя из молекулярных представлений указан в предыдущем разделе. В настоящей главе рассматривается применение этого метода к фазовым равновесиям.

V.1. ЛИНИИ ЛИКВИДУСА

Уже в первые годы применения теории фаз стало ясно, что нельзя удовлетворительно объяснить равновесие между соединениями в твердой и жидкой фазах без детальной модели обеих фаз. Рассмотрение этих процессов обычно проводили, используя представления о диссоциации соединений, например для соединений АВ, по реакции



а также представления о недиссоциированных молекулах и продуктах диссоциации, образующих одну фазу. В свете современных представлений это соответствует различной степени упорядочения (ассоциации) и разупорядочения (диссоциации).

Шоттки с сотрудниками [1] рассмотрели следующие пять типов систем:

1) упорядоченная твердая фаза в равновесии с молекулярной недиссоциированной жидкостью;

2) упорядоченная твердая фаза в равновесии с молекулярной частично диссоциированной жидкостью;

3) упорядоченная твердая фаза в равновесии с полностью диссоциированной жидкостью (хаотическое распределение А и В);

4) частично диссоциированная (частично разупорядоченная) твердая фаза в равновесии с частично диссоциированной жидкостью;

5) частично диссоциированная (частично разупорядоченная) твердая фаза в равновесии с полностью диссоциированной жидкостью.

Кривые плавления для систем этих типов представлены на рис. V.1 *.

Первый тип кривых плавления наблюдается у органических молекулярных кристаллов; при этом система состоит из двух областей существования А — АВ и АВ — В, которые не связаны друг с другом, за исключением точки плавления чистого вещества АВ. Если жидкость разупорядочена, то линия ликвидуса соединения превращается в кривую линию с горизонтальной касательной в точке, отвечающей составу соединения. Для частично диссоциированной жидкости эта кривая является гиперболой; если жидкость диссоциирована полностью, кривая представляет собой параболу.

Гиперболу можно описать уравнением типа

$$4(V\alpha_l^2 + \Delta x_l^2 - \alpha_l) = \frac{H_f}{RT_f} \frac{\Delta T}{T},$$

где Δx_l соответствует изменению состава жидкости относительно состава соединения ($\Delta x = x_B - 1/2$), а α_l — степень диссоциации жидкости.

Для случая когда $\Delta x_l \ll \alpha_l$,

$$\Delta T = \frac{4RT_f^2}{H_f} (|\Delta x_l| - \alpha_l).$$

Это выражение определяет асимптоты гиперболы,[†] которые пересекаются на оси соединения АВ в точке, в которой выражение

$$\Delta T_m = -4\alpha_l \frac{RT_f^2}{H_f}$$

равно нулю при $\alpha_l = 0$. В этом случае кривая плавления 2 на рис. V.1 будет идентична кривой плавления 1. Другими словами, кривизна линии ликвидуса будет определяться степенью диссоциации жидкости. Парабола (случай 3) описывается уравнением

$$\Delta x_l^2 = \frac{1}{2\varphi} \frac{H_f}{RT_f} \frac{\Delta T}{T},$$

где

$$\varphi = \frac{1}{RT_f} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right)_{l, \Delta x=0}.$$

* При построении кривых солидуса предполагалось, что существует определенная взаимосвязь между степенью диссоциации (разупорядоченностью) и возможностью отклонений соединений от стехиометрии; при этом растворимость избытка А или В в АВ при отсутствии разупорядоченности считалась равной нулю. Такая взаимосвязь в действительности может и не быть столь очевидной. Разупорядоченность (или «диссоциацию») можно рассматривать как непрерывное растворение А или В в АВ, что приводит к образованию двух типов дефектов. Разупорядоченность равна нулю при отсутствии любого из этих типов дефектов, т. е. в тех случаях, когда их образование связано с большим количеством энергии. В таком случае соответствующий компонент не будет растворяться при добавлении его к АВ, в то же время компонент с низкой энергией образования дефекта может растворяться в соединении АВ. Однако в общем энергия образования двух типов дефектов обычно бывает одного и того же порядка, и в этом случае отсутствие разупорядоченности сопровождается отсутствием растворимости обоих компонентов в твердом состоянии.

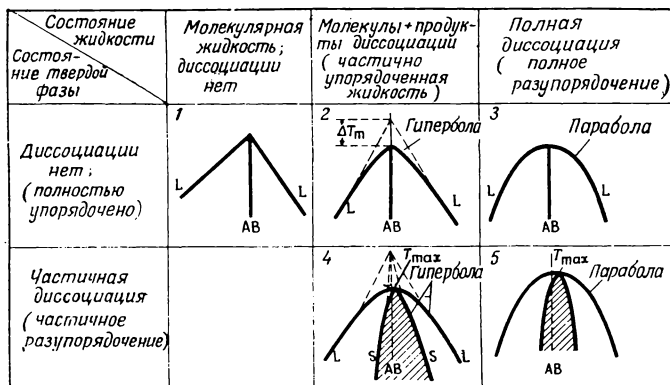
Если жидкость близка по своим свойствам к идеальной $\mu(B) = \mu(B)^0 + RT \ln x_B$, то $\phi = 2$, поэтому

$$\Delta x_B^2 = 1/4 \frac{H_f}{RT_f} \frac{\Delta T}{T_f}.$$

В работе [2] Вагнер получил выражение

$$T = \frac{T_f}{1 - \frac{RT_f}{H_f} \ln 2x_B (1 - x_B)},$$

которое при x_B , равном $x_B = 1/2 \pm \Delta x \approx 1/2$ (т. е. когда Δx мало), эквивалентно приведенному выше. Для GaSb полученная формула хорошо описывает экспериментальные линии ликвидуса на всем ее протяжении [3].



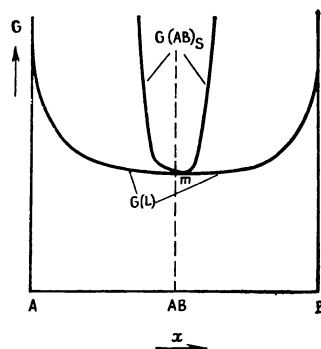
Р и с. V.1. Различные типы кривых плавления химического соединения.

Если твердая фаза частично диссоциирует, то линия солидуса претерпевает аналогичный изгиб вблизи вершины кривой плавления; при этом кривизна линии солидуса определяется степенью разупорядочения твердой фазы так же, как и в случае линии ликвидуса (случаи 4 и 5). В случае 4 линии солидуса и ликвидуса являются гиперболами с асимптотами, пересекающимися в одной точке на оси соединения. Рассматриваемые диаграммы могут быть и не симметричными, поэтому максимумы, при которых состав жидкой и твердой фаз совпадают, в общем могут не совпадать с точками, отвечающими стехиометрическому составу. Доказательство этого на основе модели «диссоциации» с использованием теории понижения точки замерзания дано Зернике [4]. В работе Ходкинсона [5] приведено аналогичное объяснение этого явления на основе молекулярной модели разупорядочения.

Известно, что в сосуществующих фазах химические потенциалы компонентов равны. Как видно из раздела III.2 (рис. III.1), химические потенциалы компонентов смеси определяются точками, в которых касательная к кривой $G = f(x)$ пересекает вертикальную ось при $x = 0$ и $x = 1$. Если кривые $G = f(x)$ для двух фаз, например твердой и жидкой, известны, то по общим касательным к этим кривым можно определить условия равновесия фаз. Поскольку относительное положение кривых изменяется с температурой, точки пересечения, описывающие фазовые равновесия, также будут изменять свое положение.

Полный набор подобных точек в виде функции от температуры образует диаграмму состояния в координатах $T - x$. Максимум на этой диаграмме возникает тогда, когда кривые свободных энергий жидкой и твердой фаз соприкасаются [6]. Форма кривой, связывающей свободную энергию системы

с концентрацией одного из компонентов, зависит от степени разупорядоченности. При этом кривизна линии будет больше в случае малой степени разупорядоченности. Поскольку степень разупорядоченности в жидкости обычно значительно больше, чем степень разупорядоченности в твердом теле, то кривизна линии $G_L = f(x)$ будет относительно мала и значение x в месте касания кривых G будет в основном определяться формой кривой $G_S = f(x)$. Так, например, Ходкинсон находил точку касания путем обычного определения минимума на кривой G_S : если в системе возникает разупорядочение и энергия образования одного типа дефектов (например, такого, который преобладает при избытке А) точно равна энергии образования другого типа дефектов (связанных с избытком В), то кривая зависимости $G = f(x)$ окажется симметричной, а минимум этой кривой будет соответствовать точке стехиометрического состава. Незначительная разница в энергиях образования дефектов смещает минимум в сторону тех дефектных фаз, образование которых связано с затратой меньшей энергии. В этом случае смещение от точки стехиометрического состава пропорционально степени внутренней разупорядоченности. Рассмотренная картина представлена на рис. V.2. Как было показано в разделе II.4.7, она наблюдалась для PbS, PbSe и GaTe. В разделе XI.2 подробно рассматривается решение аналогичной задачи, а именно определение минимумов давления (т. е. точки сублимации и отвечающего ей состава) из кривых $G_s = f(x)$ и $G_g = f(x)$.

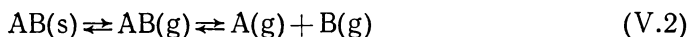


Р и с. V.2. Определение состава (m), отвечающего максимуму точки плавления, по касанию кривых свободной энергии для химического соединения в твердом и жидком состояниях (по Кройту [6]).

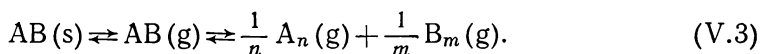
V.2. ФОРМА КРИВЫХ ДАВЛЕНИЯ ПАРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

При рассмотрении кривых давления пара целесообразно использовать данные об атомном строении особенно в том случае, когда соединение находится в равновесии с собственным паром.

Если твердое вещество АВ находится в равновесии с газовой фазой, то газ может состоять из молекул АВ и продуктов диссоциации, таких, как А, В или В₂. В более общем случае газовая фаза может состоять из молекул, содержащих одновременно как А, так и В, и атомов или молекул, содержащих только А и В. Парциальные давления любых из этих газообразных частиц определяются реакциями типа



или



При диссоциации в газовой фазе по реакции (V.2) применение закона действующих масс дает

$$\frac{p_A p_B}{p_{AB}} = K,$$

где

$$K = f(T).$$

В то же время из равенства химического потенциала АВ в твердой и жидкой фазах следует, что

$$p_{AB} = K',$$

поэтому

$$p_A p_B = K K' = C.$$

В этом случае общее давление в системе будет равно

$$P = p_A + p_B + p_{AB},$$

а состав газовой фазы будет определяться соотношением

$$x_{B(g)} = \frac{\text{Общее число атомов В}}{\text{Общее число атомов А} + \text{общее число атомов В}} = \frac{p_B + p_{AB}}{p_B + 2p_{AB} + C/p_B}.$$

В случае когда АВ диссоциирует с разложением, то

$$p_{AB} \ll \sqrt{p_A p_B} = \sqrt{C}$$

и

$$P \approx p_A + p_B = \sqrt{C} \left\{ \sqrt{\frac{x}{1-x}} + \sqrt{\frac{1-x}{x}} \right\}.$$

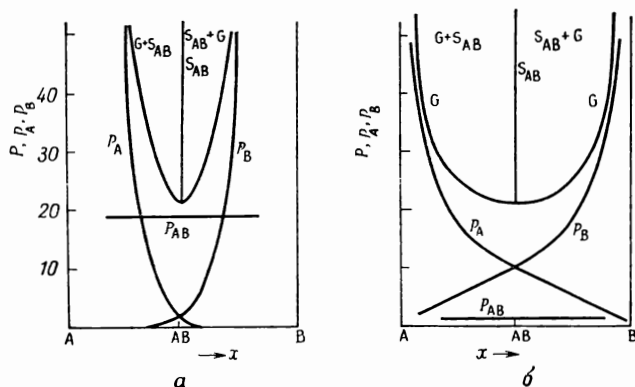
Если АВ испаряется без разложения, то $p_{AB} \gg C$. В случае когда $x > 1/2$, величины $P \sim p_B$ можно выразить приближенными соотношениями

$$P = p_{AB} \frac{x}{1-x},$$

$$p_B = p_{AB} \frac{1-2x}{x-1}.$$

Аналогичные выражения можно получить для случая $x < 1/2$.

Типичные кривые зависимости P от x при постоянной температуре представлены для двух случаев на рис. V.3*.



Р и с. V.3. Кривые давления пара соединения АВ, построенные на основании парциальных давлений А, В и АВ. а — степень диссоциации АВ в газовой фазе мала; б — молекула АВ в газовой фазе сильно диссоциирована.

Из рисунка видно, что обе кривые давления пара (G), описываемые зависимостью $P = f(x)$, обладают минимумом при $x = 1/2$, однако при диссоциации этот минимум будет более пологим, чем в случае ассоциации. Аналогичная картина имеет место для концентрации: значение x при добавлении

* На этой диаграмме парциальные давления представлены как функции состава газовой фазы, а не как функции состава конденсированной фазы, с которой газ находится в равновесии, как это изображено на рис. II.10, г. Такое построение имеет практическое преимущество, поскольку кривые давления пара становятся более пологими, а сама диаграмма — более понятной. Кроме того, нагляднее выявляется взаимосвязь между общим и парциальными давлениями компонент системы.

к пару избытка атомов А или В может изменяться в гораздо более широких пределах, когда происходит диссоциация, нежели в случае ассоциации. Причина этого понятна и состоит в том, что при ассоциации постоянное значение p_{AB} обуславливает сохранение состава соединения вблизи значения $1/2$, чего не наблюдается в первом случае.

Аналогичные явления имеют место при рассмотрении более общего случая диссоциации по реакции (V.3), для которой

$$p_A^{1/n} p_B^{1/m} = K_{AB}.$$

Легко видеть, что суммарное давление в системе $P = p_{AB} + p_A + p_B$ характеризуется минимумом при

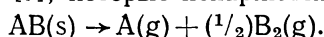
$$p_A = \frac{m}{n} p_B = \left(\frac{m}{n} \right)^{n/(m+n)} K_{AB}^{mn/(m+n)},$$

т. е. когда состав газовой фазы совпадает с составом химического соединения. В этом случае диссоциация также способствует более пологому ходу кривой давления пара.

Следует отметить, что влияние диссоциации в газовой фазе на форму кривой давления пара аналогично влиянию диссоциации жидкости на форму линии ликвидуса и влиянию диссоциации в твердой фазе на форму линии солидуса; тем не менее во всех случаях диссоциация приводит к более пологому ходу этих кривых.

Кривые парциальных давлений помогают также понять явление уменьшения скорости сублимации при добавлении избытка вещества А или В. Для сублимации вещества АВ необходим подвод компонентов А и В в одинаковых количествах. При испарении соединения в недиссоциированной форме в газовой фазе устанавливается постоянное значение p_{AB} и вследствие этого практически постоянная скорость сублимации. Тормозящее действие избыточных атомов А или В будет заметно только при больших давлениях. Однако при диссоциации соединения АВ избыточные атомы А будут понижать парциальное давление атомов В.

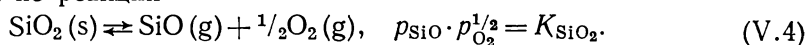
Миграция атомов А и В, необходимая для переноса вещества АВ, приводит к уменьшению скорости сублимации АВ до величины, пропорциональной парциальному давлению атомов В. Уменьшение скорости сублимации наблюдалось для CdS * и CdTe [7], которые испаряются, диссоциируя по реакции



Уменьшение или увеличение скорости сублимации путем изменения парциального давления компонентов можно использовать для изучения состава сублимирующихся частиц. В исследованиях такого типа следует отдавать предпочтение более прецизионным методам типа масс-спектрометрии, которые позволяют точно определять состав частиц, присутствующих в газовой фазе [8].

Минимумы на кривых $P = f(x)$ могут возникать также в том случае, когда газовая фаза содержит молекулы, в которых оба компонента твердой фазы присутствуют в пропорции, отличающейся от состава молекул в твердой фазе.

Примером может служить двуокись кремния SiO_2 , которая испаряется с разложением по реакции



Для этой реакции минимум общего давления

$$P = p_{SiO} + p_{O_2}$$

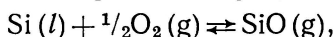
возникает при

$$p_{SiO} = 2p_{O_2} = 2^{1/3} K_{SiO_2}^{2/3},$$

т. е. и в данном случае, когда составы твердой и газообразной фаз совпадают.

* Наблюдения автора.

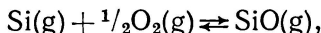
На рис. V.4 представлена диаграмма состояния Si — O в координатах $P - x$ при $T = 1410^\circ$, несколько выше тройной точки кремния. Кривая давления пара SiO_2 описывается соотношением (V.4). Кривая давления пара Si определяется давлением окиси кремния, образующегося по реакции



для которой

$$\frac{p_{\text{SiO}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_{\text{SiO}}.$$

И наконец, в газовой фазе устанавливается равновесие по реакции



для которой

$$\frac{p_{\text{SiO}}}{p_{\text{Si}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K'_{\text{SiO}}.$$

Диаграмма, изображенная на рис. V.4, построена на основании значений констант равновесия, полученных в работе Брюера с сотр. [9], а именно

$$K_{\text{SiO}_2} = 1,35 \cdot 10^{-11} \text{ атм}^{3/2}, K_{\text{SiO}} = 1,26 \cdot 10^7 \text{ атм}^{1/2} \text{ и } K'_{\text{SiO}} = 1,28 \times 10^{10} \text{ атм}^{-1/2}.$$

На рис. V.4 для большей наглядности условий фазовых равновесий «ширина» областей существования Si_L и $\text{SiO}_2(S)$ несколько завышена. Анагично ведет себя система Ge — O [11].

Диаграмма состояния, приведенная на рис. V.4, интересна тем, что она иллюстрирует заметное влияние устойчивости соединения SiO на форму кривых давления пара. Резкое увеличение давления пара вблизи состава SiO соответствует узкой области существования твердой фазы. Фактически этот пик аналогичен пикам, образующимся на диаграммах состояния в области существования конденсированных фаз. В обоих случаях резкое увеличение давления соответствует большой устойчивости соединения. Это легко понять, построив кривую зависимости P от x по кривым зависимости свободной энергии от состава (рис. V.5). Функция G от x для твердой фазы характеризуется

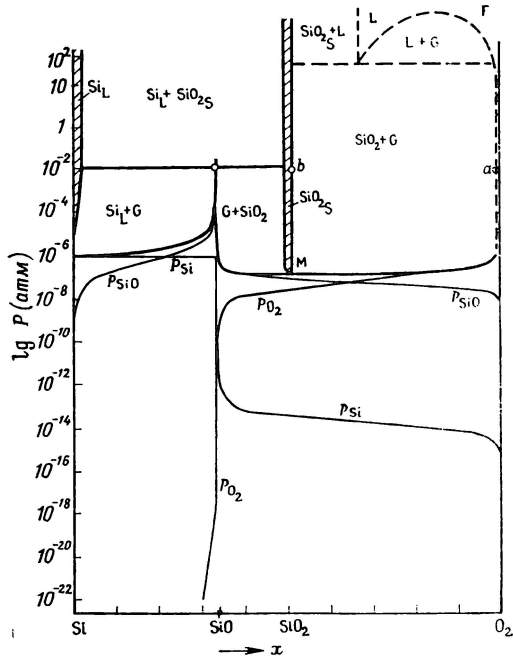


Рис. V.4. Диаграмма состояния системы Si — O₂ при 1410° С по данным Брюера с сотр. [9]. «Ширина» областей существования Si_L и $\text{SiO}_2(S)$ для наглядности несколько увеличена.

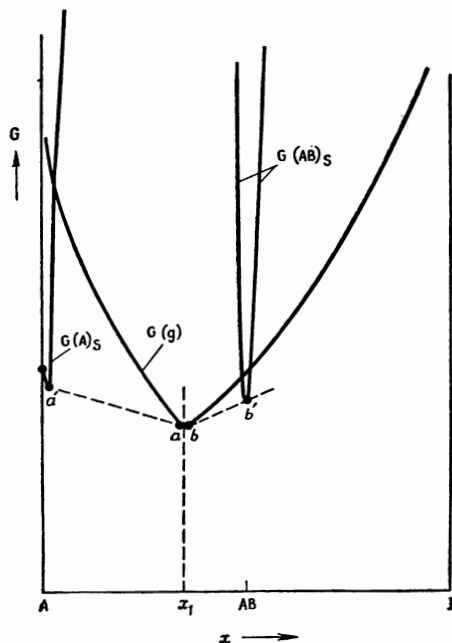
острыми пиками. В этом случае кривая зависимости G от x для газовой фазы образует излом вблизи состава устойчивых молекул. Благодаря полной

* После окончания работы над книгой нам стали известны новые данные по термодинамическим свойствам SiO [10]. Поскольку нас больше интересовало общее поведение системы, а не точные значения используемых величин, мы не изменили использованные цифры. В работе [10] приведены также данные для равновесия $\text{SiO}(g)$ при очень высоких температурах.

смешиваемости газов * энтропия смешения будет влиять на характер зависимости $G = f(x)$, и в случае газовой фазы кривая $G = f(x)$ будет более пологой, чем аналогичная кривая для твердой фазы.

На рис. V.5 сосуществование твердых и газообразных фаз отвечает точкам, через которые можно провести общие касательные к соответствующим кривым; при этом для любой фазы такие точки располагаются вблизи стехиометрического состава соединений. Эта тенденция будет тем сильнее, чем «острее» кривые зависимости G от x , т. е. чем устойчивее эти соединения.

Максимумы давления такого типа всегда связаны с образованием в газовой фазе таких молекул, состав которых отличается от состава молекул в других фазах, причем максимум будет возникать именно при этом составе молекул. Однако максимумы могут возникнуть и при отсутствии таких молекул, и тогда максимумы будут



Р и с. V.5. Построение линий, отвечающих равновесию твердое вещество — газовая фаза, на основании кривых свободной энергии Гиббса для твердой и газообразной фаз в случае, когда пар содержит устойчивое соединение состава x_1 (показано схематически). Состав сосуществующих фаз соответствует точкам, в которых две кривые имеют общую касательную.

гораздо меньше, а отношение P_{\max} к давлению вблизи соседних минимумов не будет превосходить величины 1,5. Применение молекулярной теории для описания как газовой, так и твердой фазы в случае равновесия твердая фаза — газ рассматривается в разделе XV.2 для частного случая (PbS).

ЛИТЕРАТУРА

1. Schottky W., Ulich H., Wagner C., Thermodynamik, J. Springer, Berlin, 1949, p. 400—409.
2. Wagner C., Acta Met., 6 (1958), 309.
3. Schottky W. F., Bever M. A., Acta Met., 6, 320 (1958); Köster W., Thoma B., Z. Metallk., 46, 291 (1955).
4. Zernike J., Chemical Phase Theory, Uitg. Mij. A.E.E. Kluwer, Deventer, 1955, p. 229.
5. Hodgkinson R. J., J. Electronics, 1, 612 (1956); 2, 201 (1957).
6. Kruyt H. R., Rec. trav. chim. Pays Bas., 42, 697 (1923).
7. de Nobel D., Philips Res. Rep., 14, 361, 430 (1959).
8. Drowart J., Goldfinger, J. Chem. Phys., 55, 721; 29, 1015 (1958).
9. Brewer L., Edwards R. K., J. Phys. Chem., 58, 351 (1954); Brewer L., Mastick D., J. Chem. Phys., 19, 834 (1951); Wagner C., J. Appl. Phys., 29, 1295 (1958).
10. Schick H. L., Chem. Rev., 60, 331 (1960).
11. Бергманн Г. А., Ж. неорг. хим., 3, 2422 (1958).
12. Кричевский И. Р., Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, 1952.

* Необходимо учитывать, что при высоких давлениях и низких температурах смеси газов обладают неполной смешиваемостью и способны образовывать газообразные фазы, находящиеся в равновесии выше критических температур компонентов. Впервые ограниченная растворимость газов была экспериментально доказана советскими учеными И. Р. Кричевским, П. Е. Большаковым и Д. С. Циклисом для смеси аммиак — азот. См., например, [12].— *Прим. перев.*

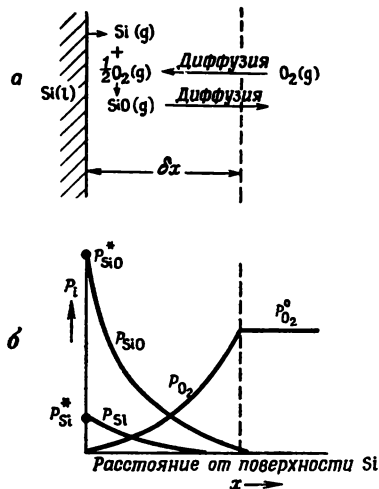
ГЛАВА VI

Реакции между конденсированными фазами и газовой фазой в открытых системах

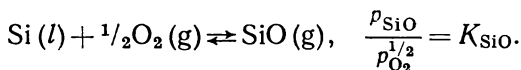
Рассмотренные выше фазовые диаграммы отвечают равновесным системам, находящимся в замкнутом сосуде при произвольном давлении. Влияние инертного газа, как бы играющего роль поршня при установлении равновесия, уже обсуждалось в разделе II.3. Теперь мы обратимся к такой системе (часто реализуемой на практике), в которой поток инертного газа, смешанный с «неинертным» компонентом, проходит над конденсированной фазой. В качестве первого примера рассмотрим поведение расплавленного германия или кремния, нагреваемого в потоке аргона, содержащем кислород; в качестве второго примера — поведение сульфидов, нагреваемых в атмосфере, содержащей H_2S , H_2 и O_2 .

VI.1. КРЕМНИЙ И ГЕРМАНИЙ, НАГРЕТЫЕ В ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО КИСЛОРОД [1, 2]. ПАССИВНОСТЬ [1]

Если нагреть кремний при 1410° в потоке инертного газа, смешанного с кислородом, то кислород будет реагировать на поверхности кремния с образованием SiO по реакции



Р и с. VI.1. Процессы, протекающие при нагревании кремния в потоке газа, содержащего O_2 (а), и схематические кривые распределения частиц, присутствующих в газовой фазе (б).



Поскольку при 1410°C $K_{\text{SiO}} = 1,26 \cdot 10^7 \text{ атм}^{-1/2*}$, эта реакция протекает почти полностью; при этом доля непрореагировавшего кислорода оказывается очень небольшой. В результате в системе должен наблюдаться градиент концентрации как SiO , так и O_2 , причем p_{SiO} должно уменьшаться от поверхности к объему газа, а p_{O_2} — в противоположном направлении (рис. VI.1). Благодаря градиенту концентрации возникает диффузия и устанавливается некоторое стационарное состояние, в котором количество кислорода, диффундирующего в виде O_2 по направлению к поверхности, равно количеству кислорода, диффундирующего в виде SiO от поверхности в газовую фазу [1]. Аналогичная картина имеет место в случае германия [2].

Если δx — толщина слоя, в котором устанавливается градиент концентрации (не обязательно одинаковый для SiO и O_2), то поток частиц SiO будет определяться выражением

$$j_{\text{SiO}} = D_{\text{SiO}} \frac{\Delta C_{\text{SiO}}}{\delta x_{\text{SiO}}} ,$$

* Это значение получено Брюером и Эдвардсом [3]. См., однако, примечание на стр. 138.

где D_{SiO} — коэффициент диффузии SiO, а C_{SiO} — концентрация SiO в газовой фазе.

Поскольку

$$C_{\text{SiO}} = \frac{1}{v} = \frac{p_{\text{SiO}}}{RT},$$

полученное выше выражение можно записать в виде

$$j_{\text{SiO}} = D_{\text{SiO}} \frac{\Delta p_{\text{SiO}}}{RT \delta x_{\text{SiO}}}.$$

Если обозначить звездочками и кружками соответственно парциальные давления на поверхности и в газе-носителе

$$\Delta p_{\text{SiO}} = p_{\text{SiO}}^* - p_{\text{SiO}}^0 \approx p_{\text{SiO}}^*,$$

то окончательно получим

$$j_{\text{SiO}} \approx D_{\text{SiO}} \frac{p_{\text{SiO}}^*}{RT \delta x_{\text{SiO}}}.$$

Аналогичное выражение можно написать и для потока кислорода (учитывая, что молекула O_2 содержит два атома кислорода)

$$j_{\text{O}} = 2D_{\text{O}_2} \frac{(p_{\text{O}_2}^0 - p_{\text{O}_2}^*)}{RT \delta x_{\text{O}_2}} \approx 2D_{\text{O}_2} \frac{p_{\text{O}_2}^0}{RT \delta x_{\text{O}_2}}.$$

В стандартном состоянии

$$j_{\text{O}}^* = j_{\text{SiO}}.$$

Отсюда

$$p_{\text{SiO}}^* = 2p_{\text{O}_2}^0 \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{SiO}}} \frac{\delta x_{\text{SiO}}}{\delta x_{\text{O}_2}}.$$

Согласно теории диффузии в тонких слоях

$$\frac{\delta_{\text{SiO}}}{\delta_{\text{O}_2}} = \left(\frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}} \right)^m,$$

где m зависит от степени турбулентности или ламинарности потока газа.

Приняв $m = 1/2$ и определив из значений молекулярных весов и диаметров молекул SiO и O_2 отношение

$$\frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}} \approx 0,64,$$

окончательно получим, что

$$p_{\text{SiO}}^* = 2,5 \cdot p_{\text{O}_2}^0.$$

Таким образом, давление p_{SiO}^* оказывается близким к значению

$$p_{\text{SiO}}^* = 2p_{\text{O}_2}^0,$$

которое устанавливалось бы в системе, если бы кремний находился в истинном равновесии с большим объемом инертного газа *, содержащего O_2 при давлении $p_{\text{O}_2}^0$.

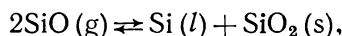
* Объем системы должен быть достаточно мал для того, чтобы после превращения O_2 в SiO в системе оставался жидкий кремний, и в то же время достаточно велик, чтобы можно было пренебречь понижением парциального давления кислорода (или SiO), растворяющегося в жидком кремнии.

Известно, что парциальное давление остаточного кислорода на поверхности равно

$$p_{O_2}^* = \frac{p_{SiO}^{*2}}{K_{SiO}^2} \approx \frac{4p_{O_2}^0{}^2}{K_{SiO}^2},$$

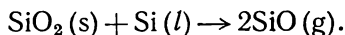
т. е. $p_{O_2}^*$ пропорционально квадрату первоначального давления кислорода в системе.

При увеличении давления кислорода в газе парциальное давление p_{SiO} вблизи поверхности будет увеличиваться до тех пор, пока не наступит равновесие, отвечающее, согласно диаграмме состояния, сосуществованию трех фаз: Si + газ + SiO₂ (см. рис. V.4). Дальнейшее увеличение давления кислорода приводит к образованию SiO₂, когда SiO, существовавший при низких давлениях, будет превращаться в SiO₂ по реакции



Образовавшаяся на поверхности расплава кремния двуокись SiO₂ будет препятствовать дальнейшему взаимодействию, т. е., другими словами, начиная с этого момента кислород будет находиться в системе под своим первоначальным давлением. На рис. V.4 двуокись кремния состава «b» находится в равновесии с газовой фазой состава «с». Следует отметить, что если SiO₂ образует плотный непроницаемый слой, как это предполагалось выше, то последующее уменьшение парциального давления в газе-носителе не приведет к исчезновению SiO до тех пор, пока $p_{O_2}^0 \geq p_M$, т. е. того значения, которое соответствует минимальному давлению SiO₂. Это приведет в конечном счете к изменению состава SiO₂ вдоль богатой кислородом границы области его устойчивости.

Положение изменится, когда слой SiO₂ будет нарушен, например, за счет механических повреждений. В этом случае возможно взаимодействие между газовой фазой и жидким кремнием, приводящее к установлению равновесия Si(l) + G и исчезновению SiO₂ по реакции

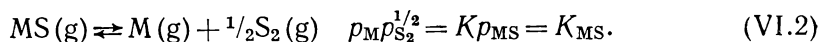
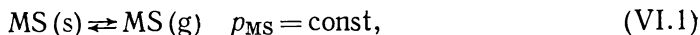


Рассмотренная картина определяет явление пассивности по отношению к воздействию газовой фазы, аналогичное по своей природе пассивности металлов, погруженных в окислительные растворы.

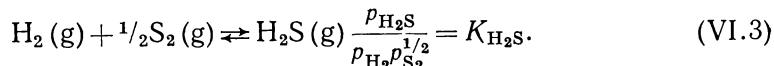
VI.2. СУЛЬФИДЫ, НАГРЕВАЕМЫЕ В ТОКЕ H₂ + H₂S

В качестве второго примера рассмотрим реакции, протекающие при нагревании сульфидов типа PbS, CdS, ZnS (общей формулы MS) в потоке газа, содержащего H₂S, H₂ или их смеси (рис. VI.2).

Пусть сульфиды MS испаряются по реакциям



Введенный в систему водород будет реагировать с серой с образованием сероводорода:



Образовавшиеся в результате этих реакций сера, пар металла и H₂S будут непрерывно удаляться потоком газа. Решение этой задачи требует, как и в предыдущем примере, рассмотрения тонкого диффузионного слоя вблизи поверхности и детального механизма диффузии через этот слой.

Однако в данном случае такой подход является затруднительным, поскольку коэффициенты диффузии различных частиц заметно отличаются друг от друга.

Тем не менее эту задачу можно решить для частного случая, когда очень медленный поток газа проходит через узкую трубу. В этом случае состав газа по диаметру трубы можно считать однородным.

Согласно уравнениям (VI.3) и (VI.2), водород стремится понизить давление пара серы и увеличить давление пара металла. Если давление пара металла имеет при этом тенденцию превысить давление пара чистого металла (или расплава, богатого металлом), то соединение будет разлагаться с образованием новой фазы, обогащенной металлом. Такая картина наблюдается для PbS [4]. Очевидно, в этом случае водород нельзя использовать в качестве газовой фазы для нагрева соединения. Однако если давление пара металла будет меньше давления пара металла над новой фазой, богатой металлом, то соединение будет устойчиво, т. е. оно будет испаряться без разложения. В этом случае устанавливается стационарное состояние, в котором состав пара в системе (поскольку речь идет об общих количествах М и S) будет совпадать с составом пара над твердой фазой. Для соединений типа MS пар будет содержать одинаковое количество атомов М и S. Это приводит к определенному соотношению между парциальными давлениями молекул различного типа в газовой фазе. Отсюда с учетом выражений (VI.2) и (VI.3) можно рассчитать парциальные давления различных молекул в паре.

Если над системой пропускать только водород, то уравнение материального баланса принимает вид

$$p_M = 2p_{S_2} + p_{H_2S}. \quad (\text{VI.4a})$$

В случае H_2S или смеси $H_2 + H_2S$ соответственно имеем

$$p_M + p_{H_2} = 2p_{S_2} \quad (\text{VI.4б})$$

и

$$p_M + p_{H_2} - p_{H_2}^0 = 2p_{S_2}, \quad (\text{VI.4в})$$

где $p_{H_2} - p_{H_2}^0$ — доля H_2 , образующегося при диссоциации H_2S , $p_{H_2}^0$ — начальное давление H_2 , исправленное на расширение газа в результате диссоциации H_2S

$$p_{H_2}^0 = \alpha p_{H_2}. \quad (\text{VI.4г})$$

Аналогично

$$p_{H_2S}^0 = \alpha p_{H_2S}. \quad (\text{VI.4д})$$

Если Δ — доля продиссоциировавшего H_2S , то

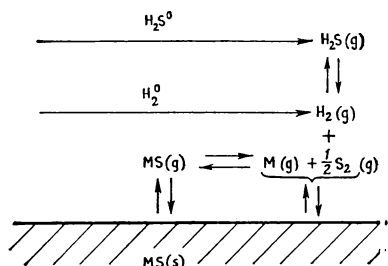
$$\Delta = \frac{p_{H_2S}^0 - p_{H_2S}}{p_{H_2S}^0} = \frac{2p_{S_2}}{p_{H_2S}^0}$$

и

$$\alpha = \frac{1}{1 + 1/2\Delta} = 1 - \frac{p_{S_2}}{p_{H_2S}^0}. \quad (\text{VI.4е})$$

И наконец,

$$p_M + p_{H_2} + p_{S_2} + p_{H_2S} = P = 1 \text{ атм.} \quad (\text{VI.5})$$



Р и с. VI.2. Реакции, протекающие на поверхности сульфида MS, находящегося в контакте с потоком газа, содержащего H_2 и H_2S .

В более общем случае, когда над твердой фазой пропускается газовая фаза, для которой в первый момент $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 + p_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ атм}$, комбинирование выражений (VI.4в), (VI.2) и (VI.3) дает

$$2K_{\text{H}_2\text{S}}p_{\text{S}_2}^2 + 2p_{\text{S}_2}^{3/2} + K_{\text{H}_2\text{S}}p_{\text{H}_2}^0p_{\text{S}_2} - (p_{\text{H}_2\text{S}}^0 + K_{\text{MS}}K_{\text{H}_2\text{S}})p_{\text{S}_2}^{1/2} - K_{\text{MS}} = 0. \quad (\text{VI.6})$$

Из этого выражения и соотношений (VI.4г) — (VI.4е) можно рассчитать p_{S_2} , если известны значения K_{MS} и $K_{\text{H}_2\text{S}}$; в таком случае значение p_{M} легко определяется из выражения (VI.2). Если над системой пропускаются чистые H_2 или H_2S , выражения для p_{S_2} и p_{M} можно получить из уравнения (VI.6), положив $p_{\text{H}_2\text{S}}^0$ или $p_{\text{H}_2}^0$ равным нулю*.

VI.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ СУЛЬФИДАМИ И ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ КИСЛОРОД

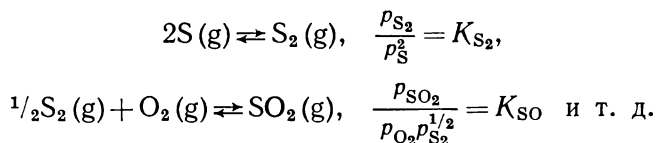
Выяснение влияния кислорода на сульфиды имеет важное значение в связи с получением сульфидных люминофоров и фотополупроводников (например, ZnS , CdS). Детальное рассмотрение этого вопроса было дано Ван Гулом [6]**.

Ниже рассматриваются конкретные случаи, причем особое внимание уделяется выяснению влияния состава газовой фазы в следующих системах:

- а) сульфидах, нагреваемых в токе инертного газа, содержащего кислород или кислородное соединение;
- б) окисульфидных смесях, нагреваемых в токе газа, содержащего кислород или серу;
- в) окисульфидных смесях, нагреваемых в токе инертного газа;
- г) сульфидах, нагреваемых в смеси сероводорода с кислородом или в атмосфере паров воды.

Если известен состав газовой фазы, то ее влияние на твердую фазу можно определить с помощью детального рассмотрения равновесия газ — твердое тело; это будет сделано позднее.

А в начале рассмотрим ненасыщенный пар, содержащий серу, кислород и металл, например цинк. В таком случае пар может содержать различные частицы, например: S , S_2 , S_4 , S_6 , S_8 , O_2 , SO , SO_2 , SO_3 , Zn , ZnS , ZnSO_4 ***. Если известно число образовавшихся атомов серы, кислорода и цинка (или же парциальные давления p_{S}^0 , p_{O}^0 и p_{Zn}^0), то парциальное давление всех частиц можно рассчитать из соотношений, полученных на основе закона действующих масс для реакции типа



В этих расчетах необходимо также учитывать уравнения материального баланса для серы, кислорода и цинка, показывающих, что число атомов данного типа, присутствующих в различных частицах в какой-то момент реакции, равняется первоначальному.

Например, для серы

$$p_{\text{S}}^0 = p_{\text{S}} + 2p_{\text{S}_2} + 4p_{\text{S}_4} + 6p_{\text{S}_6} + p_{\text{ZnS}} + p_{\text{ZnSO}_4} + p_{\text{SO}} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3}.$$

* Формула для H_2S приводится без вывода Пренером и Вейлом в работе [5]. Их выражение для чистого H_2 приближенно и несколько отличается от нашего.

** См. также работы [6а].

*** Строго говоря, все эти частицы необходимо было учитывать и в предыдущем разделе.

Если опыты проводятся при контролируемом общем давлении, то в конечном состоянии сумма всех парциальных давлений должна равняться первоначальному общему давлению.

Если давления превосходят некоторые предельные значения, то будут возникать конденсированные фазы. Так, жидкий или твердый цинк образуется тогда, когда $p_{\text{Zn}} > (p_{\text{Zn}})_{\text{Zinc}}$. Аналогичным образом будет возникать сульфид цинка, когда p_{Zn} и p_{S_2} будут больше, чем это следует из соотношения

$$p_{\text{Zn}} p_{\text{S}_2}^{1/2} = K_{\text{ZnS}}, \quad (\text{VI.7})$$

где K_{ZnS} определяется свободной энергией образования ZnS

$$\Delta G_{\text{ZnS}}^\circ = -RT \ln K_{\text{ZnS}}.$$

И наоборот, если в системе уже имеется твердый ZnS , то равновесное испарение требует выполнения соотношения (VI.7). В этом случае величины p_{Zn} и p_{S_2} будут зависеть друг от друга. Одновременно изменятся и уравнения баланса, так как теперь только часть атомов будет присутствовать в газовой фазе. Аналогичные соотношения справедливы и для других конденсированных фаз, например для ZnO

$$p_{\text{Zn}} p_{\text{O}_2}^{1/2} = K_{\text{ZnO}}, \quad (\text{VI.8})$$

для чистой серы

$$p_{\text{S}_2} = K_{\text{S}} \quad (\text{VI.9})$$

и для ZnSO_4

$$p_{\text{Zn}} p_{\text{S}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^2 = K_{\text{ZnSO}_4}. \quad (\text{VI.10})$$

Если одновременно присутствует несколько конденсированных фаз, то будет выполняться и несколько таких соотношений. Например, если присутствуют ZnO и ZnS , то должны удовлетворяться как уравнение (VI.7), так и (VI.8), и поэтому

$$\frac{p_{\text{S}_2}^{1/2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{K_{\text{ZnS}}}{K_{\text{ZnO}}} = \text{const}. \quad (\text{VI.11})$$

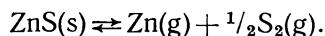
Аналогичные соотношения справедливы и для других сосуществующих твердых фаз.

Следует отметить, что хотя отношение p_{S_2} к p_{O_2} , согласно уравнению (VI.11), есть величина постоянная, тем не менее оба значения p_{S_2} и p_{O_2} могут изменяться.

Рассмотрим теперь некоторые конкретные системы.

а) Сульфиды, нагреваемые в токе инертного газа, содержащего кислород.

Если нагреть сульфид в потоке инертного газа, содержащего кислород при парциальном давлении $p_{\text{O}_2}^0$, то продукты его испарения будут взаимодействовать с кислородом. Если сульфид обладает минимальным давлением пара, то он будет испаряться без разложения и, таким образом, давать газовую фазу, содержащую его компоненты в том же отношении. Например,



Газообразные молекулы будут взаимодействовать с O_2 и друг с другом с образованием уже упомянутых выше газообразных частиц ZnS , S_2 , S_4 , S_6 , S_8 , SO , SO_2 , SO_3 .

Конечные парциальные давления продуктов реакции определяются константами равновесия реакций образования этих соединений и уравнениями материального баланса, которые можно записать следующим образом:

1) число атомов цинка равно числу атомов серы или

$$p_{\text{Zn}} + (p_{\text{ZnS}}) = 2p_{\text{S}_2} + p_{\text{SO}} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3} + (p_{\text{ZnS}}); \quad (\text{VI.12a})$$

2) весь необходимый кислород вносится газовым потоком

$$2p_{O_2}^0 = 2p_{O_2} + p_{SO} + 2p_{SO_2} + 3p_{SO_3} + p_{ZnO}, \quad (VI.126)$$

где $p_{O_2}^0 = \alpha p_{O_2}^0$. Множитель α появляется вследствие расширения газа в результате различных реакций. Этот множитель довольно трудно выразить в общем виде. Однако приближенный расчет, проведенный для $\alpha = 1$, показывает, что часто количество частиц одного вида значительно превосходит число других и соотношения материального баланса можно записать в более простом приближенном виде; например, соотношение (VI.12a) можно заменить на

$$p_{Zn} = p_{SO_2},$$

а соотношение (VI.126) — на

$$p_{O_2}^0 = p_{SO_2}.$$

Здесь $\alpha = 1$ и, таким образом, $p_{O_2}^0 = p_{O_2}^0$. Следует отметить, что кислород при удалении S_2 способствует увеличению давления цинка и в данном случае он выступает в качестве восстановителя.

Увеличение давления кислорода в инертном газе в конце концов приводит к тому, что будет выполняться соотношение

$$p_{Zn}p_{O_2}^{1/2} > K_{ZnO}.$$

В этом случае образуется фаза ZnO , т. е. создаются условия, рассматриваемые ниже.

б) Нагревание смеси $ZnS + ZnO$ в потоке инертного газа, содержащего кислород.

В данном случае давления пара цинка и кислорода связаны соотношением

$$p_{Zn}p_{O_2}^{1/2} = K_{ZnO}, \quad (VI.8)$$

в то время как

$$p_{Zn}p_{S_2}^{1/2} = K_{ZnS}. \quad (VI.7)$$

Уравнения баланса здесь более сложны и не связаны, как раньше, только с парциальными давлениями компонент в газовой фазе.

в) Нагревание смеси $ZnS + ZnO$ в инертном газе.

Простая картина возникает в том случае, если над смесью ZnS и ZnO пропускать поток инертного газа. Теперь все атомы Zn , S и O , присутствующие в паре, переходят в газовую фазу в результате испарения ZnS или ZnO , т. е. число атомов цинка становится равным сумме атомов серы и атомов кислорода, или

$$p_{Zn} + (p_{ZnS}) + (p_{ZnO}) = 2p_{S_2} + 4p_{S_4} + 6p_{S_6} + 2p_{SO} + 3p_{SO_2} + 4p_{SO_3} + (p_{ZnS}) + (p_{ZnO}). \quad (VI.13)$$

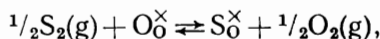
Самым простым решением этой задачи является расчет как функций от p_{S_2} (или p_{O_2}) парциальных давлений всех газообразных частиц, равновесных с $ZnS + ZnO$, и, таким образом, подчиняющихся соотношениям (VI.7) и (VI.8). В этом решении выражение (VI.13) нужно использовать только в крайнем случае. Решение первой половины задачи для $ZnS + ZnO$, нагретых до 1200 и 1500° К, приведено на рис. VI.3 по данным Ван Гула [6]. При этом соотношение (VI.13) будет выполняться только при условии

$$p_{Zn} = 3p_{SO_2}.$$

Следует отметить, что если обычно у сосуществующих фаз ZnS и ZnO фиксируется только отношение p_{S_2} к p_{O_2} , то в данном случае необходимо фиксировать парциальные давления всех газообразных частиц.

Более детальное рассмотрение равновесия газ — твердое тело с использованием представлений, смысл которых будет выяснен ниже, показывает, что газовая фаза может влиять на твердые фазы двояко.

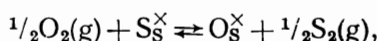
1) Сера может внедряться в окисел, а кислород — в сульфид по обменной реакции



для которой

$$\frac{[\text{S}_\text{O}^\times]}{[\text{O}_\text{O}^\times]} = K_1 \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (\text{VI.14})$$

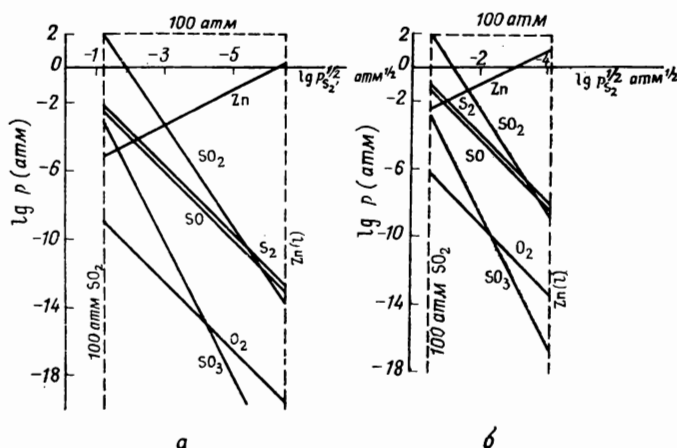
и по реакции



для которой

$$\frac{[\text{O}_\text{S}^\times]}{[\text{S}_\text{S}^\times]} = K_2 \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{S}_2}^{1/2}}. \quad (\text{VI.15})$$

В этом случае обозначения S_O , O_O , S_S и O_S соответствуют атомам серы и кислорода, занимающим места кислорода и серы в ZnO и ZnS . Косые крестики



Р и с. VI.3. Парциальные давления различных молекул, присутствующих в газовой фазе при нагревании смеси $\text{ZnS} + \text{ZnO}$ в потоке инертного газа при $T = 1200^\circ \text{K}$ (а) и $T = 1500^\circ \text{K}$ (б). Пунктирные линии указывают пределы, когда общее давление ($\approx p_{\text{SO}_2}$) становится более 100 атм и когда p_{Zn} возрастает настолько, что образуется жидкий цинк.

в верхнем индексе указывают на то, что эффективный заряд равен нулю. Квадратные скобки обозначают концентрации.

Для сульфида цинка, сосуществующего с ZnO ,

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{S}_2}} = \text{const.}$$

Далее

$$[\text{O}_\text{O}^\times] = 1 - [\text{S}_\text{O}^\times] \approx 1$$

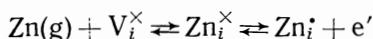
и

$$[\text{S}_\text{S}^\times] = 1 - [\text{O}_\text{S}^\times] \approx 1.$$

Таким образом, концентрации $[\text{O}_\text{S}^\times]$ в ZnS и $[\text{S}_\text{O}^\times]$ в ZnO будут постоянными.

Определение пределов растворимости этих соединений показало, что сульфид цинка растворяет около 1% ZnO, а окись цинка — около 0,3% ZnS [7]. Поскольку парциальные давления кислорода и серы известны, то приведенные выше величины позволяют определить значения K_1 и K_2 .

2) Вторым возможным процессом является внедрение атомов цинка, серы или кислорода в сульфид или окисел с образованием соответствующих дефектов, что приводит к отклонению соединений от стехиометрии. Поскольку $p_{Zn} = 3p_{SO_2}$ и $p_{SO_2} \gg p_{S_2}$ и p_{O_2} , то парциальное давление цинка в паре свободно испаряющихся ZnS и ZnO будет больше, чем в парах ZnS или ZnO, когда эти соединения испаряются по отдельности. В результате образуется избыток Zn, который может взаимодействовать как с ZnS, так и с ZnO по реакции



при условии, что Zn будет занимать междоузлия (V_i).

Зеленое свечение, приписываемое Zn_i и обнаруженное у ZnS и ZnO в этих условиях, подтверждает предложенный механизм разупорядочения [7].

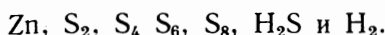
В рассмотренных выше расчетах предполагалось, что постоянные значения K_{ZnS} и K_{ZnO} в выражения (VI.7) и (VI.8) являются действительно константами. Строго говоря, это условие не выполняется при образовании твердых растворов

$$(p_{Zn}p_{S_2}^{1/2})_{Zn(S,O)} < (p_{Zn}p_{S_2}^{1/2})_{ZnS}.$$

Однако концентрации серы в окиси цинка и кислорода в сульфиде цинка так малы, что изменениями, связанными с образованием твердых растворов, можно пренебречь*.

г) Сульфиды в атмосфере $H_2S + O_2$.

При нагревании сульфидов, например ZnS, в атмосфере H_2S газовая фаза может содержать следующие частицы:



При этом парциальные давления частиц связаны соотношениями типа

$$p_{Zn}p_{S_2}^{1/2} = K_{ZnS}; \quad \frac{p_{H_2}p_{S_2}^{1/2}}{p_{H_2S}} = K_{H_2S} \text{ и т. д.}$$

Введение кислорода в систему способствует образованию новых молекул: O_2 , SO, SO_2 , SO_3 , H_2O и ZnO.

Парциальные давления всех этих частиц можно рассчитать, если учесть, что в газовой фазе половина суммы чисел атомов водорода и цинка равна числу атомов серы вследствие того, что атомы серы образуются или из H_2S , или из ZnS, т. е.

$$p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{Zn} + p_{ZnO} = 2p_{S_2} + 4p_{S_4} + 6p_{S_6} + 8p_{S_8} + p_{SO} + p_{SO_2} + p_{SO_3}. \quad (VI.16)$$

Далее, можно воспользоваться уравнением материального баланса по кислороду:

$$2p_{O_2} = 2p_{O_2'} + p_{H_2O} + p_{SO} + 2p_{SO_2} + 3p_{SO_3} + p_{ZnO}. \quad (VI.17)$$

И наконец, если давление в системе фиксировано, можно использовать условие

$$\sum_i p_i = 1 \text{ атм.} \quad (VI.18)$$

* Влияние дефектов, аналогичное в принципе описанному случаю, является еще менее значительным.

В отсутствие кислорода, когда $p_{O_2}^0$ намного меньше p_{H_2} , точные соотношения (VI.16), (VI.17) и (VI.18) можно заменить приближенными выражениями:

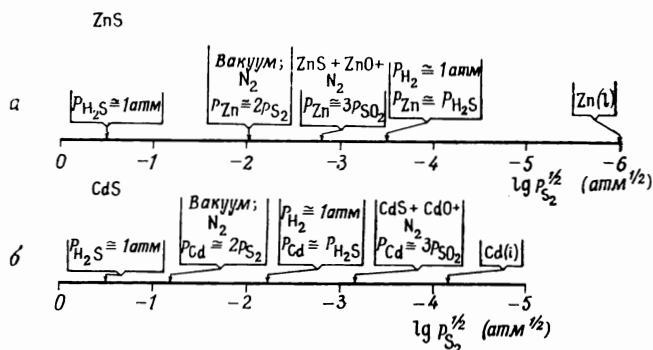
$$p_{H_2} = 2p_{S_2}, \quad (VI.16')$$

$$2p_{O_2}^0 = p_{H_2O}, \quad (VI.17')$$

$$p_{H_2S} + p_{H_2} + p_{S_2} = 1 \text{ атм.} \quad (VI.18')$$

Из этих выражений следует, что весь кислород расходуется на образование H_2O , а количество поглощенного H_2 пренебрежимо мало и не влияет на другие равновесия.

Для больших концентраций кислорода соотношение (VI.17') остается справедливым, тогда как остальные приближенные соотношения не выполняются.



Р и с. VI.4. Способы создания различных парциальных давлений S_2 над ZnS (а) и CdS (б) при $T = 1250^\circ K$ в открытой системе, согласно расчетам Ван Гула [6].

В этом случае термодинамический анализ облегчается тем, что в выражении (VI.16) величинами p_{Zn} , p_{ZnO} , p_{SO} , p_{SO_2} и p_{SO_3} можно пренебречь.

При низких температурах, когда диссоциация H_2S протекает незначительно и $p_{Zn} \ll 1 \text{ атм.}$,

$$\sum_i p_i \approx p_{H_2S} \approx 1 \text{ атм.}$$

Ван Гул рассчитал парциальные давления компонент газовой фазы для ZnS как функцию p_{O_2} при 700° . На рис. VI.4 показано, каким образом для соединений ZnS и CdS можно создать газовую атмосферу с различными парциальными давлениями серы при $1250^\circ K$. Значения необходимых для расчета констант приведены в работе [6]. Применение же этих величин к CdS дано в работе [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., J. Appl. Phys., **29**, 1295 (1958).
2. Law J. T., Meigs P. S., J. Electrochem. Soc., **104**, 154 (1957).
3. Brewer L., Edwards R. K., J. Phys. Chem., **58**, 351 (1954).
4. Jellinek K., Deubel A. Z., Elektrochem., **35**, 451 (1929), Bloem J., Philips Res. Rep., **11**, 273 (1956); Stubbles J. R., Brichenall C. E., Trans. AIME, **215**, 535 (1959).
5. Prener J. S., Weil D. J., J. Electrochem. Soc., **100**, 409 (1959).
6. Van Gool W., Philips Res. Rep., 1961, suppl. nr. 3.
- 6a. Schleede A., Chem. Ber., **661** (1942); Kröger F. A., Ergebn. Exact Naturw., **29**, 108 (1956).
7. Kröger F. A., Dikhoff J. A. M., J. Electrochem. Soc., **99**, 144 (1952).
8. Kröger F. A., Vink H. J., van den Boomgaard J., Z. Phys. Chem. (Leipzig), **203**, 1 (1954).

Дефекты кристаллической решетки

При рассмотрении фазовых равновесий необходимо было учитывать особенности строения газов, жидкостей и твердых тел. Однако знание строения кристаллов важно не только с этой точки зрения — изучение свойств кристаллических тел, их атомной структуры во многих случаях представляет независимый интерес.

В твердых телах, так же как и в жидкостях, силы взаимодействия между атомами велики. В кристаллических твердых телах эти силы обуславливают упорядоченное расположение атомов по строго определенным местам решетки, характерное для кристаллического состояния. Полностью упорядоченное состояние отвечает наиболее низкой энергии и поэтому устойчиво при абсолютном нуле. Отклонение от полного порядка связано с увеличением энергии и энтропии, вследствие чего при $T \neq 0$ нужно ожидать появления некоторой степени разупорядочения.

В дальнейшем мы будем считать, что кристаллы построены из атомов. Употребление этого термина не накладывает никаких ограничений на тип связи. Имеется в виду только то, что выделяемые элементы кристалла электрически нейтральны. Выбирая подходящим образом границы между элементами кристалла [1, 2], можно рассматривать как построенные из атомов даже кристаллы, которые обычно считают построенными из ионов. Преимущество указанного метода состоит в возможности обсуждения строения твердого тела независимо от типа связи. В результате он позволяет рассматривать с единой точки зрения такие простые кристаллические вещества, как Ge и Si, такие соединения, как NaCl, Cu_2O , InSb и др., и выявить при этом некоторые общие черты, которые в противном случае легко могли бы остаться незамеченными.

Более того, данный метод не требует точного определения типа связи, что часто сделать нелегко, особенно в тех довольно распространенных случаях, когда в кристалле осуществляется связь некоторого промежуточного типа — частично ковалентная и частично ионная.

Хотя мы будем иметь дело с кристаллами вообще, преобладающую роль в последующем обсуждении играют чистые вещества и кристаллы с небольшим содержанием примесных элементов (т. е. разбавленные твердые растворы). В связи с этим полезно различать разупорядочение в основном кристалле (так называемое собственное разупорядочение) и разупорядочение, связанное с присутствием примесных элементов.

Принципиально можно считать, что любое отклонение от полностью упорядоченного расположения частиц в кристалле создает собственное разупорядочение. Наиболее важными типами собственного разупорядочения являются *атомные* и *электронные* дефекты. Однако существуют и другие типы собственного разупорядочения. Например, известны разупорядочение *движения* и *ориентационное* разупорядочение.

Разупорядочение движения обнаруживается, например, в галогенидах аммония. При низких температурах все группы аммония вращаются синхронно, что соответствует упорядоченному состоянию. При повышении температуры все большее количество групп начинает вращаться не в фазе с остальными. Такие группы можно считать дефектами.

Ориентационное разупорядочение проявляется в ферромагнетиках. При низкой температуре все магнитные моменты определенным образом ориентированы в магнитном поле, причем все моменты оказываются параллельными (или антипараллельными). При повышении температуры наблюдается стремление к разориентированию моментов, что в конце концов приводит к появлению парамагнитных свойств. Первые отклонения моментов от параллельности могут рассматриваться как дефекты. Сходное положение наблюдается в случаях, когда около отдельных частиц изменяется строение окружающего участка решетки. Примером может служить Mn^{3+} в шпинелях типа $MnFe_2O_4$, где 6 атомов кислорода, расположенных вокруг Mn^{3+} , образуют группу с тетрагональной симметрией. При низких температурах все группы ориентированы параллельно друг другу и кристалл в целом имеет тетрагональную симметрию. При повышении температуры группы стремятся разориентироваться, что в конечном счете приводит к псевдокубической симметрии кристалла. И в этом случае первые разориентированные группы можно считать дефектами решетки.

В ходе дальнейшего изложения основное внимание уделяется дефектам первых двух типов (атомным и электронным).

VII.1. НЕЙТРАЛЬНЫЕ АТОМНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Существуют три основных типа атомных дефектов:

1. Остаются свободными узлы решетки, которые в идеальном упорядоченном кристалле должны быть занятыми. Такие дефекты называют *вакансиями*.

2. Атомы занимают положения, которые в идеальном упорядоченном кристалле должны быть свободными; такие положения называют *междоузельными* и занимающие их атомы соответственно *междоузельными* атомами.

3. Атомы находятся в местах, предназначенных в идеальном кристалле для атомов другого сорта. Так, например, в кристалле АВ некоторое число атомов А может занимать узлы, где должны быть атомы В, и наоборот. Мы будем называть такие атомы *атомами в чужих узлах*.

Следуя Крёгеру и Винку [2], мы будем использовать для обозначения различных дефектов заглавные буквы, указывающие тип рассматриваемых дефектов, с индексами, указывающими положение дефектов. Так, A_1 обозначает атом А в междоузлии, V_B — вакансию в узле атома В. Таким образом могут быть описаны и элементы нормальной структуры кристалла. Например, A_A обозначает атом А в узле А, а V_A — незанятое междоузлие.

Точное определение этих символов приводится в разделе VII.8.

VII.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ ДЕФЕКТЫ; СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ И ДЫРКИ

Прежде чем рассматривать свойства электронных дефектов, необходимо вкратце изложить вопрос о природе основных электронных состояний в идеальном кристалле.

Неметаллические кристаллы, которые здесь рассматриваются, не имеют свободных электронов. Внутренние электроны атомов закреплены на орбитах вокруг различных ядер (K -, L -, M -оболочки). Свойства этих электронов обычно не рассматриваются, за исключением тех случаев, когда обсуждаются рентгеновские спектры. Распределение внешних, или валентных, электронов зависит от типа химической связи. В ионных кристаллах они сконцентрированы вокруг электроотрицательного компонента, а в кристаллах с ковалентной связью — концентрируются в области между атомами разного типа.

В обоих случаях низшие электронные состояния заняты полностью; валентные электроны «упорядочены», и перегруппировка электронов (или их движение в электрическом поле) невозможно.

Это утверждение является очевидным для ковалентных кристаллов и для ионов с целиком заполненными электронными оболочками. Однако свойства кристаллов, в которых имеются ионы с частично заполненными оболочками (например, соединения переходных элементов), требуют дополнительного рассмотрения [3—5]. На первый взгляд в этом случае можно ожидать появления металлических свойств. Однако обычно они не наблюдаются. Это связано с тем, что электронные уровни частично заполненных оболочек расщепляются в электрическом поле окружающих анионов на ряд подуровней. Магнитное взаимодействие, как между электронами одного иона, так и между электронами соседних катионов, вызывает дальнейшее расщепление, создавая разницу в энергии электронов для одной и той же орбиты с разным направлением спина. В результате каждый подуровень может содержать только один электрон, и поэтому, пока имеется этот электрон, подуровень целиком заполнен. Таким образом, при условии, что занятые подуровни достаточно отделены друг от друга по энергии, одно состояние, а именно то, в котором все более низкие уровни заняты, а высокие пусты, является основным. Для одинаковых ионов такое состояние вполне упорядоченно и проводимость невозможна.

Роль магнитного взаимодействия подтверждается наблюдениями Морины [6], который обнаружил, что при температуре Нееля, когда происходит магнитное упорядочение, свойства окислов некоторых переходных металлов изменяются от металлических к полупроводниковым. Позже Дудкин [7] установил взаимосвязь между свойствами кристаллов соединений переходных металлов и величиной межатомного расстояния в кристалле. Он нашел, что появление полупроводниковых свойств определяется разностью между суммой атомных радиусов металла и межатомным расстоянием в решетке. Однако, хотя подобные правила и могут быть иногда полезны при создании определенной классификации, не следует упускать из виду ограниченность их применения [8].

Если количество электронов превышает число, необходимое для заполнения основного электронного уровня, или меньше этого числа, то возникает

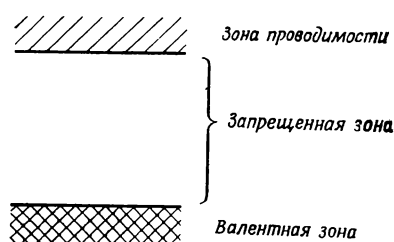


Рис. VII.1. Зонная схема для идеального кристалла неметалла.

более сложная картина. Квантовая механика показывает, что в неметаллическом кристалле, так же как и в изолированном атоме, занятые и пустые состояния отделены областью запрещенных энергий. При наличии избыточных электронов, которые не могут быть размещены на уровнях основного состояния, им приходится занимать более высокие уровни. Такие электроны могут хаотически распределяться по любым эквивалентным точкам решетки. Механизм, с помощью которого устанавливается это распределение, и фактическое состояние избы-

точных электронов зависят от конкретных особенностей кристалла и, в частности, от природы химических связей в кристалле.

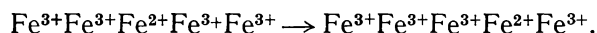
Энергетическое состояние некоторых кристаллов, особенно ковалентных, где волновые функции избыточного электрона на различных атомах обычно сильно перекрываются, лучше описывается с помощью волн Блоха. Избыточный электрон ведет себя до некоторой степени так же, как электрон в свободном пространстве; его поведение очень сходно с поведением атома в газе. Уровни, на которых могут располагаться избыточные электроны, образуют более или менее широкую зону. Поскольку электроны, находящиеся в этой зоне, обуславливают проводимость, то она называется *зоной проводимости*. Отсюда происходит и название модели — *зонная модель* (рис. VII.1). Электроны в зоне проводимости характеризуются определенной подвижностью, которая при комнатной температуре может изменяться в реальных случаях от ± 30 до $\pm 10\,000$ см²/(в·сек). В общем случае подвижность уменьшается при повышении температуры вследствие рассеяния на областях кристалла, где благодаря термическим колебаниям нарушается строгая периодичность кристаллической решетки (фононное рассеяние). В других кристаллах перекрытие волновых функций избыточных электронов на соседних атомах настолько мало, что скорость их движения оказывается крайне ограниченной. В этом случае зонная теория плохо описывает состояние кристалла. К лучшим результатам приводит модель, основанная на рассмотрении скачкообразных

переходов индивидуального электрона от одного атома к другому [3, 4, 9]. Дальнейшее развитие она получила в работах [10, 11].

В результате присоединения электрона атом превращается в отрицательно заряженный ион, поэтому с химической точки зрения скачкообразно перемещающийся электрон удобно описывать, рассматривая совокупность эквивалентных атомов (А), среди которых имеется один отрицательный ион (А'). При этом перемещение электрона изображается следующим образом:



Для ионного кристалла это означает, что ион, имеющий дополнительный электрон, несет на единицу больший отрицательный заряд. Например, ион двухвалентного железа в подрешетке ионов трехвалентного железа



Для перескока электрона необходима определенная энергия активации, и его подвижность экспоненциально увеличивается с температурой. Следует подчеркнуть, что, хотя механизм, с помощью которого устанавливается хаотическое распределение избыточных электронов, может изменяться от случая к случаю, само по себе хаотическое распределение от этого не зависит и, таким образом, справедливо как при использовании зонной модели, так и при использовании модели скачкообразно перемещающегося электрона.

Недостающие электроны («дырки») точно так же, как и избыточные электроны, распределяются по всему кристаллу хаотически. Причем механизм, с помощью которого устанавливается это распределение, тот же, что и для электронов. Если применяется зонная модель, то говорят, что дырки перемещаются в валентной зоне. При использовании модели скачкообразно перемещающегося электрона считают, что они перескакивают от атома к атому.

Хотя с теоретической точки зрения такая терминология может вызвать возражения, мы независимо от того, какая из моделей используется в данном случае, для удобства будем называть уровни, по которым двигаются электроны и дырки, зоной проводимости и валентной зоной. Однако нужно помнить, что ширина «зон» в этих двух случаях заметно отличается, причем широкая зона соответствует зонной модели, а узкая зона, иногда даже сходящаяся в тонкий уровень, отвечает модели скачкообразно перемещающегося электрона.

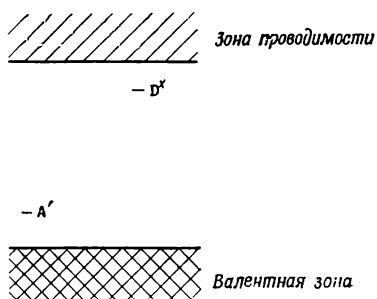
Свободные электроны и дырки обычно обозначаются как e' и h' ; причем e и h обозначают соответственно электрон и дырку, а индексы штрих и точка указывают соответственно на эффективный отрицательный и положительный заряды.

В случаях когда применяется модель перескакивающего электрона и когда есть полная уверенность относительно типа атомов (или ионов), на которых находятся избыточные заряды, свободные электроны и дырки можно также изображать ионными символами. Например, если известно, что электроны двигаются по атомам A_A , а дырки — по атомам B_B , то свободный электрон можно записать как A'_A , а дырку — как B_B . Эта система обозначения уже использовалась выше.

В физике полупроводников принято рассматривать энергию электронов в кристалле с помощью схем, на которых по вертикали откладывается энергия, а по горизонтали — расстояние вдоль некоторого направления в кристалле (рис. VII.1). Валентная зона и зона проводимости изображаются на этой схеме сплошными полосами, отделенными друг от друга областью энергий, запрещенных для электронов в чистом кристалле (запрещенная зона). Горизонтальное направление символизирует нелокализованный характер электрона, находящегося в одной из разрешенных зон. Схемы такого рода полезны также для наглядного изображения влияния дефектов на электронные состояния в кристалле (см. следующий раздел).

VII.3. ЗАРЯЖЕННЫЕ АТОМНЫЕ ДЕФЕКТЫ; ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ДЕФЕКТОВ

Рассмотренные выше атомные дефекты в кристалле часто оказываются ионизированными. При захвате атомным дефектом одного или более электронов образуются отрицательно заряженные центры, которые удобно обозначать такими символами, как $V_A^{\cdot\cdot}$, $V_A^{\cdot\cdot\cdot}$ и т. д., где штрихи указывают на эффективный отрицательный заряд. При отрыве электронов от дефекта или связывании им дырок возникают такие центры, как A_i^{\cdot} , V_B^{\cdot} , $V_B^{\cdot\cdot}$ и т. д. Дефекты первого типа называются *акцепторами* (электронов), а второго — *донорами*. Когда наряду с заряженными дефектами имеются и нейтральные, полезно указать



Р и с. VII.2. Зонная схема кристалла неметалла с дефектами, действующими как доноры электронов (D) или как электронные акцепторы (A).

на их нейтральность. Шоттки и Штокманн [12] предложили для обозначения нейтральных дефектов специальный индекс (косой крестик), например V_B^{\times} . Такое обозначение и используется в ходе дальнейшего изложения.

Донорные и акцепторные свойства дефектов обычно описываются с помощью энергетической схемы, приведенной в конце предыдущего раздела. В таких схемах доноры изображаются занятыми, а акцепторы — пустыми уровнями внутри запрещенной зоны. Локализованный характер донорных и акцепторных состояний символизируется изображением их в виде коротких черточек в противоположность полосам зонных состояний, которые простираются по всей ширине диаграммы (рис. VII.2).

Каждому заряду, который может быть захвачен дефектом, отвечает один уровень энергии. Поэтому общее число валентных состояний, в которых может находиться дефект (включая нейтральное), на единицу больше количества создаваемых им уровней.

Применяя введенные выше символы, указывающие величину эффективных зарядов, мы не делаем никаких предположений относительно точного местоположения заряда, за исключением того, что он принадлежит дефекту. Иногда заряд располагается непосредственно на дефекте, в других случаях он концентрируется на соседних атомах.

Энергетические уровни дефектов удобно обозначать таким образом, чтобы можно было быстро определить их атомную природу и характер ионизации. При этом возникают некоторые трудности. Дело в том, что положение энергетического уровня определяется энергиями присоединения или отрыва электронов от данного центра. Однако переход электрона на вакантный уровень или удаление электрона при освобождении занятого уровня изменяет состояние ионизации дефекта. Поэтому, строго говоря, один и тот же уровень энергии электрона в занятом и вакантном состояниях следует обозначать различным образом. Например, если занятым уровнем нейтрального дефекта A^{\times} обозначен A^{\times} , то тот же вакантный уровень следует обозначить A^{\cdot} , где точка указывает на положительный заряд. Если энергетический уровень вновь образовавшегося центра A^{\cdot} занят, этот уровень также нужно обозначить A^{\cdot} . Необходимость использования различных обозначений для одного и того же уровня (в зависимости от его заполнения электроном) и одного и того же обозначения для разных уровней (а именно для пустого и занятого уровней дефекта в разных состояниях ионизации) вносит определенную путаницу.

Шоттки и Штокманн [12] предложили обойти это затруднение, обозначив каждый уровень символами дефекта в двух состояниях ионизации, соответствующих вакантному и занятому уровням. В этой системе обозначений вакант-

ный уровень дефекта A^\times обозначается $A^{\times'}$, а занятый уровень — $A^{\times\cdot}$, причем крестики, точки и штрихи указывают соответственно на нейтральность, положительный и отрицательный заряд дефекта.

Автор этой книги использует систему обозначения уровней, в которой за основу принимается дефект, захвативший электрон. Так, например, занятый уровень, обусловленный дефектом A^\times , обозначается $A^{\times\cdot}$, в то время как вакантный уровень для того же дефекта решетки обозначается A' .

На энергетической схеме занятые уровни изображаются сплошными линиями, а незанятые — пунктирными.

Если у дефекта имеются возбужденные состояния, то последние также иногда указываются на энергетической схеме. При этом следует иметь в виду фундаментальную разницу между возбужденным состоянием и вакантным уровнем. При возникновении возбужденного состояния изменяется энергия дефекта, но характер его ионизации остается тем же самым, тогда как при заполнении вакантного уровня к дефекту добавляется электрон, и, следовательно, состояние ионизации дефекта изменяется.

Для практических целей желательно знать заранее, каким образом будет себя вести данный дефект, т. е. будет ли он действовать как донор, или как акцептор, или вообще не будет активным в этом отношении. Хотя для получения точного ответа на этот вопрос необходимо детальное рассмотрение электронной структуры (т. е. особенностей зонной структуры твердого тела), некоторые общие правила, подтверждающиеся экспериментальными данными, можно сформулировать следующим образом:

1. Атомы, занимающие несвойственные им узлы, действуют как доноры, если число их валентных электронов больше числа валентных электронов замещаемого атома, и как акцепторы в противном случае. При этом количество электронов, которое может быть отдано или принято, равно разности чисел валентных электронов.

2. Атомы в междоузлиях действуют как доноры, если их внешняя электронная оболочка заполнена меньше чем наполовину (как это имеет место в случае электроположительных атомов); в противном случае они могут играть роль акцепторов.

3. Вакансии действуют как акцепторы, если число неспаренных электронов вблизи вакансии меньше половины числа валентных электронов, имеющих в аналогичном месте совершенного кристалла; количество электронов, которое может быть принято, равно числу электронов, необходимому для того, чтобы целиком заполнить «оболочку» вакансии.

В промежуточных случаях, т. е. при одинаковом числе валентных электронов (1) или когда оболочки заполнены точно наполовину (2 и 3), положение становится неопределенным, и вопрос приходится решать экспериментально. Например, вакансия в решетке германия, содержащая четыре из восьми электронов, имеющих в этом положении у совершенного кристалла, действует как акцептор.

VII.4. АССОЦИАТЫ ДЕФЕКТОВ

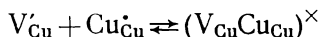
Если заряженные или нейтральные дефекты распределены по всем доступным для них местам решетки, то возникнет такое положение, когда некоторые дефекты окажутся в соседних узлах решетки и образуют так называемые ассоциаты. Как правило, физические свойства ассоциатов отличны от суммы свойств образующих их простых дефектов. Поэтому ассоциаты целесообразно рассматривать как новую разновидность дефектов решетки. В дальнейшем они обозначаются заключенными в круглые скобки комбинированными символами, использованными для простых дефектов. Эффективные заряды ассоциатов можно указывать точно так же, как и простых дефектов, например $(V_A A_i)^\times$ или $(V_A V_B)^\cdot$. В принципе один и тот же ассоциат может возникать при сочетании дефектов с разными зарядами; например, из V_A^\times и A_i^\times или $V_A' + A_i'$ полу-

чается $(V_A A_i)^\times$. Так как результат в любом случае одинаков, то в общем нет необходимости указывать внутри скобок эффективные заряды составляющих простых дефектов. Однако в некоторых случаях, там, где такая информация полезна, их можно приводить.

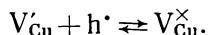
Изменение заряда дефектов при отдаче или захвате электронов или дырок можно рассматривать как образование или разрушение ассоциатов между атомными дефектами и электронами или дырками [13].

Аналогия между этим типом ассоциатов и ионизированными атомными дефектами наиболее ясна в тех случаях, когда применяется модель скачкообразного перемещения электрона. В этой модели свободные носители тока изображаются атомами с валентностью, отличной от валентности остальных атомов, и, таким образом, ассоциация электронов (или дырок) и определенного дефекта, например вакансии, идентична ассоциации вакансии и компонента решетки с измененной валентностью. Так, Дюнвальд и Вагнер [14] рассматривали ионизацию акцепторных центров в Cu_2O как диссоциацию ассоциата, состоящего из вакансии в подрешетке ионов меди и иона двухвалентной меди в соседнем узле, соответствующем дырке.

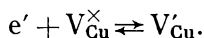
Интересно отметить, что как нейтральные, так и ионизированные дефекты можно представить в виде ассоциатов и в том случае, когда используются понятия «электрон» и «дырка». При употреблении нашей «атомной» системы обозначения вакансии иона меди (т. е. ион Cu^+ отсутствует) записывается как V_{Cu} . Сходным образом, ион Cu^{2+} в узле, обычно занимаемом Cu^+ , обозначается как $\text{Cu}_{\text{Cu}}^\times$; это эквивалентно h^\cdot . Следовательно, ассоциация в смысле, употребляемом Дюнвальдом и Вагнером, изображается реакцией



или в других обозначениях



Очевидно, что нейтральный дефект представляет собой ассоциат. С другой стороны, ионизацию можно также описать реакцией



В этом случае ассоциатом является V_{Cu}^\times . Ясно, что, пока рассуждения проводятся последовательно, неважно, какую точку зрения принять и как обозначать тот или иной дефект решетки.

Особый тип ассоциатов — электронные пары, обуславливающие сверхпроводимость [15]. До сих пор это явление было обнаружено только при крайне низких температурах в веществах, имеющих металлическую проводимость. В химии твердых тел такие электронные пары не играют роли, и поэтому они не рассматриваются в настоящей книге.

Между понятиями «ассоциаты дефектов в кристаллах», «молекулы» в случае реагирующих паров и «недиссоциированные молекулы и ионные пары» в случае жидких электролитов имеется определенная аналогия. Как будет показано в дальнейшем, эта аналогия проявляется также при рассмотрении статистического поведения ассоциатов и в методах расчета реакций с их участием.

Так же как и простые дефекты, ассоциаты могут создавать внутри запрещенной зоны занятые или свободные энергетические уровни и, таким образом, находиться в нейтральной или ионизированной форме. Расположение энергетических уровней ассоциатов относительно энергетических уровней простых дефектов описывается в разделах IX.2.6 и IX.2.7.

VII.5. ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ И ИОНЫ. ПРОСТЫЕ И АССОЦИИРОВАННЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ

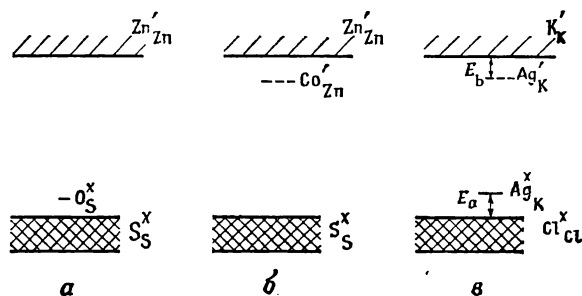
Примесные атомы (F) принципиально могут размещаться в любом месте решетки, доступном нормальным компонентам решетки, т. е. в узлах и междоузлиях. Конкретное местонахождение примесных атомов определяется главным образом энергией их внедрения, которая в свою очередь зависит от соотношения сил притяжения и отталкивания (стерический фактор). В соединениях, компоненты которых заметно отличаются по электроотрицательностям, решающим, по-видимому, является первый фактор, по крайней мере для примесных атомов в узлах решетки. Атомы примеси стремятся занять узлы более близких к ним по химической природе (электроотрицательности) атомов основной решетки: атомы металла занимают «металлические» узлы, атомы неметаллов — узлы металлоидов. Роль стерического фактора при этом чисто негативная: он может уменьшить растворимость примеси до малой величины, но не может быть причиной размещения примесного атома в неестественной для него подрешетке. Однако если разность электроотрицательностей компонентов очень мала или электроотрицательность примесного атома приблизительно равна средней величине между электроотрицательностями компонентов, то местонахождение примесного атома сильно зависит от размеров атомов, хотя и в этих случаях нельзя полностью пренебречь электроотрицательностью [16—18]. Так, было обнаружено, что Si занимает узлы Sb в InSb [16], в то время как в GaAs он может занимать узлы как Ga, так и As [19—21]; Ge занимает в InSb и GaSb узлы Sb, но в InAs [17] — узлы In; Sb занимает узлы Ga в GaSb, но узлы In в InAs и InSb [17].

В междоузлиях силы притяжения относительно слабы, и поэтому энергия внедрения атомов примеси в междоузлия определяется главным образом стерическим фактором. Распологающиеся в междоузлиях атомы обычно малы (Cu, Li). Вопрос об энергиях вхождения примесного атома в междоузлия и узлы решетки Ge и Si подробно рассматривается в работе Вейзера [22].

Примесные дефекты, так же как и собственные, могут в результате присоединения или отдачи электрона переходить в ионизированное состояние. Другими словами, они могут действовать как доноры или как акцепторы электронов, создавая в запрещенной зоне пустые или занятые локальные энергетические уровни.

Закономерности, наблюдающиеся в проявлении донорных и акцепторных свойств примесями «замещения», такие же, как для случая собственных атомов решетки в чужих узлах. Поведение дефектов определяется разностью чисел валентных электронов примесного атома F и замещаемого атома. Если число валентных электронов F больше, то он является донором и создает занятые уровни в верхней части запрещенной зоны, а если оно меньше, то F является акцептором и создает пустые уровни в нижней части запрещенной зоны. При этом количество электронов, которое может быть отдано или принято, и тем самым количество уровней в запрещенной зоне, равно разности чисел валентных электронов. Когда атом примеси и замещаемый атом имеют одинаковые количества валентных электронов, атом примеси может создавать как пустой уровень выше середины запрещенной зоны, так и заполненный уровень ниже середины запрещенной зоны или оба эти уровня одновременно. Уровни, расположенные вне запрещенной зоны, в общем могут не наблюдаться. Уровни в пределах запрещенной зоны можно обнаружить либо по оптическим свойствам (поглощение, люминесценция), либо по изменению электрических свойств (пустой уровень является ловушкой электронов, занятый — ловушкой дырок). После добавления кадмия к ZnS (или цинка к CdS) локальных уровней примеси не наблюдалось. Очевидно, в этом случае состояния Zn и Cd полностью «смешиваются», давая одну общую зону [23].

Однако после введения в ZnS кислорода или Se и Co или Ni локальные уровни были обнаружены. Два первых элемента создают занятые уровни [24, 25], а два последних — пустые [25—27] (рис. VII.3а, б). Примером случая, когда один элемент создает как пустой, так и занятый уровень, может служить



Р и с. VII.3. Схема энергетических уровней, создаваемых атомами замещения нормальной валентности. а — кислород в ZnS; б — Co в ZnS; в — Ag в KCl.

серебро в KCl [28]. Заполнение пустого уровня приводит к образованию Ag_K' (т. е. нейтральный атом серебра в узле K^+); освобождение занятого уровня (захват дырки) дает Ag_K^x (т. е. Ag^{2+} в узле K^+).

Положение уровней иногда можно оценить путем сопоставления энергии ионизации или сродства к электрону свободных примесных атомов (ионов) и ионов основного кристалла, которые определяют энергии валентной зоны и зоны проводимости, с учетом энергии кристаллической решетки (энергии Маделунга, $E_M = Aq^2/r$, в случае ионных твердых тел) и действия сил отталкивания. Последнее зависит от способа, по которому атомы в разных валентных состояниях встраиваются в основной кристалл: чем больше относительный размер примесных атомов, тем больше несоответствие в размерах и выше расположен энергетический уровень.

Нужно ожидать, что примесные атомы в междоузлиях будут вести себя аналогично собственным междоузельным атомам, действуя как доноры, если они электроположительны, и как акцепторы, если они электроотрицательны. Известно довольно много примеров междоузельных доноров (например, Cu в PbS [29], Li в Si [30], GaSb [31] и ZnO [32], H в ZnO [33]), тогда как междоузельные акцепторы пока были обнаружены только в кристаллах UO_2 (см. табл. XIV.1). По-видимому, электроотрицательные атомы, как правило, слишком велики для того, чтобы разместиться в междоузлиях.

Исходя из приведенных выше критериев донорной и акцепторной активности, можно ожидать, что определенный примесный атом будет в одном положении действовать как донор, а в другом как акцептор, проявляя таким образом амфотерные свойства. Такие случаи действительно известны: междоузельная медь в PbS действует как донор, тогда как атом меди, замещающий Pb, действует как акцептор [29]. Обнаружено также, что подобным образом ведет себя Li в ZnO [32]. Si (с четырьмя валентными электронами), замещая Ga (с 3-мя валентными электронами), в GaAs действует как донор, но при замещении As (с пятью валентными электронами) действует как акцептор [21].

Как между различными примесными атомами, так и между примесными атомами одного типа в разных положениях или между примесными атомами и собственными дефектами возможно образование ассоциатов.

Различные примесные дефекты можно обозначить символами, сходными с принятыми для обозначения собственных дефектов. Так, например, F_A^x обозначает эффективно нейтральный центр, состоящий из атома F, находящегося

в узле А; F_i^+ обозначает положительный ион F в междоузлии; $(F_A V_B)^+$ обозначает эффективно отрицательно заряженный ассоциат примесного иона F, расположенного в узле А, и вакансии в узле В. Точно так же, как и в случае собственных дефектов, символы указывают только знак и величину заряда дефекта, но не место локализации электрона.

VII.6. ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ДИСЛОКАЦИИ

В реальных кристаллах часто наблюдаются небольшие смещения блоков кристалла (мозаичная структура). На границах смещенных областей располагаются линейные дефекты, обычно называемые дислокациями.

Дислокации оказывают большое влияние как на процессы роста кристаллов, так и на их механические свойства. В полупроводниках они влияют, кроме того, и на электрические свойства. Дислокации сказываются также на процессах образования и исчезновения собственных точечных дефектов (атомы в междоузлиях, вакансии), давая возможность этим процессам проходить внутри кристалла и исключая необходимость диффузии к внешней поверхности кристалла. Даже в том случае, когда образование и исчезновение дефектов происходят внутри кристалла (дефекты по Френкелю), дислокации часто способствуют этому [34]. Поскольку дислокации не относятся к числу равновесных конфигураций кристалла, в настоящей книге они не рассматриваются. По этим вопросам имеется специальная литература [35—39].

VII.7. СТРУКТУРЫ СДВИГА

В этом разделе рассматриваются необычные структурные конфигурации, описанные Магнели при объяснении строения таких нестехиометрических соединений, как, например, $\beta\text{WO}_3 = \text{W}_{20}\text{O}_{58}$ [40]. Магнели считает, что найденную экспериментально высокую растворимость вольфрама в WO_3 ($\approx 4\%$) нельзя объяснить только внедрением избытка W в положения, соответствующие междоузлиям в нормальной структуре WO_3 , так как этот процесс требует слишком большой затраты энергии. При встраивании избыточных атомов в особые междоузельные положения, когда соседние атомы кислорода раздвинуты и образуется дополнительное пространство для атомов W, требуется меньшая затрата энергии. Магнели сумел построить структуру, состоящую из блоков нормального строения, соединенных скрещивающимися плоскостями таким образом, что узлы металла в одном блоке играют роль междоузлий по отношению к соседним блокам. В соприкасающихся участках блоков содержится больше атомов металла, чем требуется для построения нормальной структуры, что и приводит к суммарной структуре с избытком металла. Если блоки располагаются в пространстве регулярно, то можно говорить о новом типе структуры, для которого Уодсли [41] ввел название *структура сдвига*. Хотя «нормальная» часть структуры и «сдвинутые» плоскости отличаются по конфигурации и составу и, таким образом, должны различаться по своим свойствам (оптическое поглощение), подобные нарушения решетки кристалла не могут считаться дефектами в применявшемся до сих пор смысле этого слова. Магнели рассматривает их как периодические дислокации. Интересно отметить, что в этих очень сложных структурах могут, кроме того, возникать обычные точечные дефекты — избыточные атомы или вакансии в нормальных частях структуры. На существование точечных дефектов указывает то, что восстановление βWO_3 сопровождается изменением цвета образца от желтого до зеленого, хотя по данным рентгенофазового анализа состав и кристаллическая структура при этом заметно не меняются [42].

VII.8. БОЛЕЕ ТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

До сих пор мы рассматривали дефекты и их обозначения, не предлагая точного определения. Сейчас можно уточнить некоторые представления. Как было показано [43], кристаллы могут быть описаны двумя разными способами: исходя из *структурных элементов* или через *составляющие единицы*.

Структурный элемент — это то, что находится в данном месте решетки. Структурными элементами могут быть нормальные компоненты, занимающие свои обычные узлы (например, A_A и B_B), нормальные компоненты, находящиеся в необычных для них местах (например, A_B , B_A , A_i и т. д.), незанятые узлы нормальной решетки или пустые междоузлия (V_A , V_B , V_i) или, наконец, примесные атомы в различных положениях (F_A , F_B , F_i). Используемые здесь символы показывают, что рассмотренные в предыдущем разделе дефекты и нормальные компоненты решетки являются структурными элементами. Структурные элементы очень удобны при описании кристалла. Однако для них характерно одно свойство, которое нуждается в некоторых комментариях. Так как количества различных положений в кристаллической решетке для данного соединения находятся в определенном отношении друг к другу, то невозможно добавить структурный элемент решетки без того, чтобы одновременно соответственно не изменилось количество других структурных элементов. Например, добавление в соединение АВ атома А в узел А обязательно сопровождается образованием вакансии в узле В (V_B).

Поскольку химический потенциал любого компонента системы дается производной свободной энергии Гиббса по числу частиц этого компонента при постоянных количествах других компонентов, а также P и T

$$\mu_x = \left(\frac{\partial G}{\partial n_x} \right)_{P, T, n_i \neq n_x},$$

то отсюда вытекает, что отдельным структурным элементам, строго говоря, не может быть приписан определенный химический потенциал.

Это неудобство отпадает, если кристалл описывается с помощью элементарных единиц такого типа, что добавление новых единиц не сопровождается изменением соотношения между числом различных положений в решетке. Такие единицы были названы *составляющими единицами*.

Для соединения АВ составляющими единицами являются:

а) подходящие сочетания, представляющие собой такие суммы структурных элементов, как

$$(A_A + B_B), (A_A + V_B), (V_A + V_B) \text{ и } (F_A + B_B);$$

б) сочетания в виде разностей типа $(V_A - V_B)$ и $(F_B - B_B)$.

Для описания любого кристалла требуется только ограниченное количество составляющих единиц. Обычной системой составляющих единиц является такая, когда кристалл описывается с использованием одной комбинации в виде суммы, например $(A_A + B_B)$, называемой «молекулой» кристалла, и «разностной» комбинации, такой, как $(V_A - A_A)$ или $(F_B - B_B)$ (система относительных составляющих единиц, Шоттки [44]). «Разностная» комбинация указывает на замещение нормальных компонентов решетки, например вакансией ($V_A - A_A$) или примесным атомом ($F_B - B_B$).

До сих пор составляющие единицы выражались через структурные элементы, причем использовались обозначения последних. Фактически используют другие обозначения. «Молекулы» решетки обозначают соответствующей комбинацией общепринятых химических символов (АВ), в то время как для «разностных» комбинаций используют отдельные знаки. Шоттки [44] предлагает для обозначения вакансии атома А знак $|A|$. Из его определения, а также из тождества $|A| = V_A - A_A$ следует, что $|A|$ является символом разности

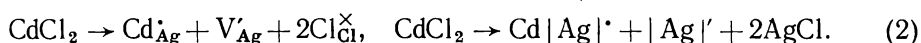
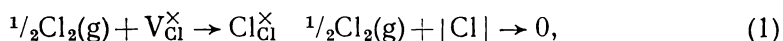
между совершенным кристаллом и кристаллом с вакансией и тем самым служит эквивалентом отрицательного атома.

Подобным образом составляющая единица примесного атома $F|B|$ обозначает замену нормального атома B на атом F :

$$F|B| \equiv F_B - B_B.$$

К сожалению, различные обозначения применяются в периодической литературе непоследовательно; иногда те символы, которые мы используем для обозначения структурных элементов, другими авторами применяются для обозначения относительных составляющих единиц (например, F_B вместо $F|B|$). Все это вносит большую путаницу.

Различие в определениях понятий «структурный элемент» и «составляющая единица» можно легко выявить, записав химическую реакцию между дефектами. Это видно из следующих примеров, где реакции с левой стороны написаны на основе структурных элементов, а те же реакции с правой стороны записаны через составляющие единицы:



Реакция (1) описывает переход атома хлора из газовой фазы в решетку AgCl . Реакция (2) описывает внедрение CdCl_2 в AgCl .

Как было показано в цитированной выше работе [43], структурным элементам, хотя они и не характеризуются истинным химическим потенциалом, можно приписать эффективный химический потенциал, который отличается от истинного лишь постоянным множителем. При решении реальных задач структурные элементы выступают всегда в таких комбинациях, при которых неопределенный множитель исчезает, и поэтому использование структурных элементов не приводит к реальной неопределенности в окончательном результате. В этом отношении существует аналогия со свойствами ионов в водных растворах. В последнем случае условие электронейтральности также делает добавление ионов по отдельности практически невозможным, но тем не менее с успехом можно оперировать с отдельными ионами и приписывать им химические потенциалы [45].

Автор настоящей книги отдает предпочтение системе структурных элементов как в связи с тем, что она оказалась более гибкой, чем система составляющих единиц, так и потому, что она более близка к общепринятой химической системе. Однако эта система не очень удобна для описания заряженных частиц. Поэтому заряды будут определяться по отношению к совершенному кристаллу. В соответствии с этим они являются *эффективными зарядами* и будут обозначаться точками (положительный заряд) и штрихами (отрицательный заряд) (знаки плюс и минус остаются для обозначения фактических зарядов). Как уже упоминалось, иногда полезно ввести представление об ассоциатах как отдельных компонентах системы. Мы всегда будем использовать обозначения, определенно указывающие на имеющиеся в ассоциате структурные элементы, поскольку при этом легко проверить соотношение между числами разных положений в кристаллической решетке.

VII.9. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК

Статистическая механика позволяет вычислить значения химического потенциала электронов и дырок. В модели скачкообразно перемещающегося электрона структурные элементы можно рассматривать скорее как атомные, а не как электронные дефекты (разд. VII.2). В таком случае, очевидно, оправдано применение обычной статистики и простых выражений для термодинамических функций смещения [46, 47]. При применении зонной модели необ-

ходим дальнейший анализ, но и здесь концентрационная зависимость задается простым выражением для термодинамических функций смещения [47, 48].

Выражения для химического потенциала в этих двух случаях различны. Для модели скачкообразно перемещающегося электрона

$$\xi = \xi^0 + kT \ln x, \quad (\text{VII.1})$$

где x — доля мест решетки, в которых находятся электроны (или дырки). Вводя вместо доли мест (x) концентрацию (n) в числе частиц на 1 см^3 , получаем

$$\xi = \xi_c^0 + kT \ln n, \quad (\text{VII.2})$$

причем

$$\xi_c^0 = \xi^0 - kT \ln N,$$

где N — число мест этого типа в 1 см^3 .

При использовании зонной модели в простейшем случае сферической зонной структуры (E пропорциональна k^2) при низких концентрациях электронов, когда справедлива статистика Больцмана, свободная энергия n' электронов в объеме V выражается следующим образом [49]:

$$F = n' \epsilon^0 - n' kT \left\{ \ln \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} - \ln \frac{n'}{V} + \ln 2 + 1 \right\}, \quad (\text{VII.3})$$

где ϵ^0 — энергия, соответствующая дну зоны проводимости (или для дырок — потолку валентной зоны), а m^* — эффективная масса электронов (или дырок). В соответствии с этим химический потенциал

$$\xi = \left(\frac{\partial F}{\partial n'} \right)_T = \epsilon^0 - kT \left\{ \ln \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} - \ln \frac{n'}{V} + \ln 2 \right\}. \quad (\text{VII.4})$$

Так как $n'/V = n$ — концентрация, выраженная в числе частиц на 1 см^3 , то это выражение можно записать в виде

$$\xi = \xi^0 + kT \ln n, \quad (\text{VII.5})$$

где

$$\xi^0 = \epsilon^0 - kT \left\{ \ln \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} + \ln 2 \right\}.$$

Полученные формулы очень похожи на соответствующие выражения для химического потенциала идеального одноатомного газа (разд. IV.2); это свидетельствует о том, что в зонной модели электроны ведут себя подобно газу.

Если уровни или зоны вырождены и степень вырождения равна g , то необходимо добавить член $kT \ln g$.

При более высоких концентрациях электронов вместо статистики Больцмана приходится применять статистику Ферми — Дирака [50—52]. О критерии применимости той или другой статистики можно судить на основании количества электронов или дырок по сравнению с плотностью состояний λ , равной $2 (2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ в зонной модели и N в модели скачкообразно перемещающегося электрона. Согласно статистике Ферми — Дирака, соотношение между n и ξ задается в виде

$$n = \frac{2}{V\pi} \lambda F_{1/2}(\eta), \quad (\text{VII.6})$$

где

$$\eta = \xi/kT$$

и

$$F_{1/2}(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{1 + \exp(x - \eta)} dx. \quad (\text{VII.7})$$

Это более сложное соотношение между n и ξ можно вычислить, заменив в уравнении (VII.5) концентрации на активности или введя коэффициент активности γ с помощью соотношения

$$\xi = \varepsilon^0 - kT \ln \lambda + kT \ln n + kT \ln \gamma, \quad (\text{VII.8})$$

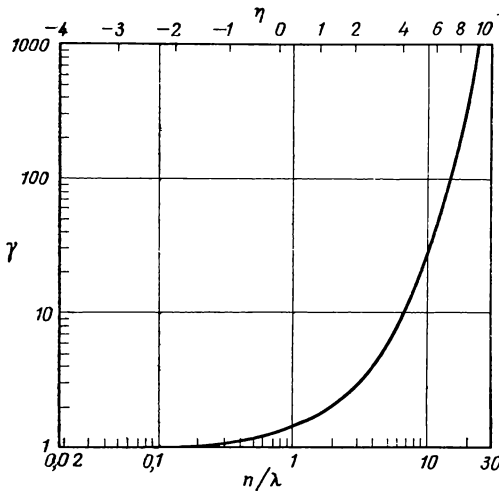
где

$$\gamma = {}^{1/2} \sqrt{\pi} \{ \exp \eta / F_{1/2}(\eta) \}. \quad (\text{VII.9})$$

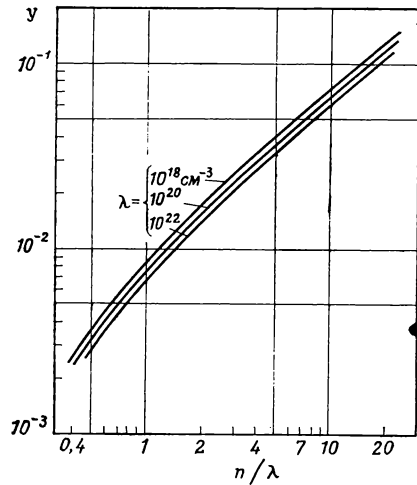
На рис. VI.4 приведены вычисленные Розенбергом [52] значения γ как функция n/λ . Отметим, что γ становится заметно больше единицы при $n > 1/10\lambda$.

Последствия такого отклонения от идеальности в равновесиях с участием электронов рассматриваются в разделе IX.1.7.

В зонной модели, когда эффективная масса носителей тока равна массе покоящегося электрона ($m^* = m$), при комнатной температуре $\lambda = 4,83$.



Р и с. VII.4. Коэффициент активности квазисвободных электронов и дырок как функция от n/λ (по Розенбергу [52]).



Р и с. VII.5. Параметр $y = \ln \gamma / \ln n$ как функция n/λ (n и λ — количество частиц в 1 см³).

$\cdot 10^{15} T^{3/2} = 2,53 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, и при концентрациях $\geq 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ необходимо при расчетах пользоваться активностями. В модели перескакивающего электрона $\lambda = N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, следовательно, в этом случае поведение системы мало отличается от идеального вплоть до гораздо более высоких концентраций носителей тока.

Для рассмотрения реакций с участием частично вырожденных электронов и дырок удобно ввести параметр y , который описывает изменение γ с n :

$$\gamma = n^y \quad (\text{VII.10})$$

и

$$y = \frac{\ln \gamma}{\ln n}. \quad (\text{VII.11})$$

В табл. VII.1 и на рис. VII.5 приведены значения y как функции от n/λ для различных значений λ . Видно, что зависимость между y и n/λ почти линейная и y мало изменяется с изменением λ *. Очевидно, что численные значения y зависят от единиц, в которых выражается n ; в табл. VII.1 и на рис. VII.5

* Розенберг рассчитывал y по уравнению $y = \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n}$, а это неправильно.

Таблица VII.1

n/λ	γ	$y = \ln \gamma / \ln n$		
		$\lambda = 1018 \text{ см}^{-3}$	$\lambda = 1020 \text{ см}^{-3}$	$\lambda = 1022 \text{ см}^{-3}$
0,5	1,14	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
1	1,41	$8,28 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$6,77 \cdot 10^{-3}$
2	2,07	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$
4	4,04	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$2,94 \cdot 10^{-2}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$
7	10,5	$5,42 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$4,47 \cdot 10^{-2}$
10	25,5	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$6,12 \cdot 10^{-2}$
20	327	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-1}$

такой единицей является число частиц в 1 см^3 . Как отмечал Харвей [53], высокая концентрация электронов и дырок (и других дефектов) может влиять на химический потенциал электронов и дырок еще и другим путем, а именно через экранирование по Дебаю и Хюккелю. При этом изменяется ϵ^0 , что исключает возможность использования краев зон в качестве стандартных уровней и обуславливает выбор другого стандартного состояния. В работе [53] описано, каким образом это может быть сделано. Однако следует заметить, что во многих случаях экспериментальные данные удается удовлетворительно проанализировать без учета смещения стандартных уровней.

Вопрос о том, когда применять модель перескакивающего электрона, а когда зонную модель, наилучшим образом может быть решен исследованием полупроводниковых свойств кристалла: экспоненциальное увеличение подвижности с температурой является определенным указанием на возможность использования модели перескакивающего электрона. Согласно Енкеру и др. [54], выбор можно сделать на основе приведенного выше статистического выражения, из анализа зависимости термоэлектродвижущей силы от определенной по эффекту Холла концентрации носителей тока. В случае TiO_2 Бьессем и др. [55] на основании анализа равновесия кристалл — пар решили этот вопрос в пользу модели перескакивающего электрона. По-видимому, это довольно длинный путь, но он представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. G u g g e n h e i m E. A., Mixtures, Oxford, Clarendon Press, 1952, p. 95.
2. K r ö g e r F. A., V i n k H. J., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Trunbull, Academic Press Inc., New York, 3, 307 (1956).
3. D e B o e r J. H., V e r w e y E. J. W., Proc. Phys. Soc., London, 49, 66 (1937).
4. M o t t N. F., Proc. Phys. Soc., London, 62A, 416 (1949); Advances Metal Physics, 3, 76 (1952).
5. Z e n e r C., J. Phys. Chem. Solids, 8, 26 (1959).
6. M o r i n F. J., Phys. Rev. Letters, 3, 34 (1959); H e i k e s R. R., Phys. Rev., 99, 1232 (1955); G o o d e n o u g h J. B., Phys. Rev., 117, 1442 (1960).
7. Д у д к и н Л. Д., Физика твердого тела, 2, 371 (1960).
8. G r i m m e i s s H. G., R a b e n a u A., H a h n H., N e s s P., Z. Elektrochem., 65, 776 (1961).
9. И о ф ф е А. Ф., Физика твердого тела, 1, 139 (1959).
10. M i l l e r R. C., H e i k e s R. R., M a z e l s k y R., J. Appl. Phys., 32, 2202 (1961).
11. Y a m a s h i t a J., J. Appl. Phys., 32, 2215 (1961).
12. S c h o t t k y W., S t ö c k m a n n F., in Halbleiterprobleme, Ed. W. Schottky, Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1, 80 (1954).
13. K r ö g e r F. A., V i n k H. J., Proc. Intern. Colloquium on Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen, 1956, Eds. M. Schön and H. Welker, Vieweg Fr., Braunschweig, 1958, p. 17.
14. D ü n w a l d H., W a g n e r C., Z. Physik. Chem., (B) 17, 467 (1933).
15. M a y R. M., Progr. Theoret. Phys., 22, 12 (1959); B l a t t J. M., Progr. Theoret. Phys., 23, 447 (1960).
16. W e l k e r H., Z. Naturf., 7a, 744 (1952).
17. F o l b e r t h O. G., S c h i l l m a n n E., Z. Naturf., 12a, 943 (1957).

18. Edmond J. T., Proc. Phys. Soc., **73**, 622 (1959).
19. Rhoderick E. M., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 498 (1959).
20. Kolm C., Kulin S. A., Averbach B. A., Phys. Rev., **108**, 965 (1957).
21. Whelan J. M., Struthers J. D., Ditzemberger J. A., Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 162 (1960); Proc. Intern. Conf. Semiconductor Phys., Prague, 1960, Czechoslovak Ac. Sci., Prague, 1961, p. 943.
22. Weiser K., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 149 (1960).
23. Kröger F. A., Physica, **7**, 1 (1940); Thesis Amsterdam (1940).
24. Kröger F. A., Dikhooff J. A. M., J. Electrochem. Soc., **99**, 144 (1952).
25. Klasens H. A., J. Electrochem. Soc., **100**, 72 (1953).
26. Arpiarian N., Curie D., Compt. rend., **234**, 75 (1952).
27. Hoogenstraaten W., Philips Res. Rep., **13**, 515 (1958).
28. Yuster P. H., Delbecq C. J., Smaller B., Phys. Rev., **111**, 1235 (1958).
29. Bloem J., Kröger F. A., Philips Res. Rep., **12**, 281 (1957).
30. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell. Syst. Tech. J., **35**, 535 (1956).
31. Hrostowski H. J., Fuller C. S., J. Phys. Chem. Solids, **4**, 155 (1958).
32. Lander J. J., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 324 (1960).
33. Thomas D. G., Lander J. J., J. Chem. Phys., **25**, 1136 (1956).
34. Stasiw O., Teltow J., Abh. d. Deutsche Ak. Wiss. Kl. f. Math., Phys. u. Techn., Akadem. Verlag, Berlin, № 7, 1960, p. 295.
35. Van Bueren H. G., Imperfections in Crystals, North-Holland Publ. Company, Amsterdam, 1960) (См. перевод: первого издания Ван Бюрен Г., Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1957).
36. Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Eds. W. Shockley et al., John Wiley, New York, Chapman and Hall, London, 1952.
37. Рид В., Дислокации в кристаллах, ИЛ, 1957.
38. Dislocations and the Mechanical Properties of Crystals, Lake Placid Conference, 1956, Eds. J. C. Fisher et al., John Wiley and Son, New York, 1957 (см. перевод: Дислокации и механические свойства кристаллов, сборник статей, ИЛ, 1961).
39. Growth and Perfection of Crystals, Cooperstown Conference, 1957. Eds. R. M. Doremus et al., John Wiley, New York, 1958.
40. Magnéli A., Arkiv. Kemi, **1**, 513 (1950); Acta Cryst., **6**, 495 (1953); Final Technical Report, **1** (1959); DA-91-591-EUC-935-01-1052-59, p. 40 a.f.
41. Wadsley A. D., Rev. Pure Appl. Chem., **5**, 165 (1955).
42. Hägg G., Magnéli A., Arkiv Kemi Mineral Geol., **19A**, № 2 (1949).
43. Kröger F. A., Stieltjes F., Vink H. J., Philips Res. Rep., **14**, 557 (1959).
44. Schottky W., Halbleiterprobleme, Ed. W. Schottky, Vieweg and Sohn, Braunschweig, **4**, 235 (1959).
45. Guggenheim E. A., Thermodynamics, North-Holland Publ. Company, Amsterdam, 1957, p. 339; Overbeek J. Th. G., Colloid Science, Ed. H. R. Kruyt, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, **1**, 119 (1952); Lange E., Koenig F. O., Handb. Exp. Phys., **12** (2), 263 (1933).
46. Wagner C., Z. Electrochem., **39**, 543 (1933).
47. Schottky W., Z. Electrochem., **45**, 33 (1939).
48. Reiss H., J. Chem. Phys., **21**, 1209 (1953).
49. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
50. Fowler R. H., Statistical Mechanics, Cambridge, 1936, p. 397.
51. Rose F. W. G., Proc. Phys. Soc., London, **71**, 699 (1958).
52. Rosenberg A. J., J. Chem. Phys., **33**, 665 (1960).
53. Harvey W. W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1545 (1962).
54. Jonker G. H., van Houten S., Halbleiterprobleme, Ed. F. Sauter, Fr. Vieweg, Braunschweig, **4**, 118 (1960).
55. Buessem W. R., Butler S. R., in Kinetics of High-Temperature Processes, Ed. W. D. Kingery, Technology Press, M.I.T., Cambridge, Mass., 1959, p. 13 (см. перевод: Кинетика высокотемпературных процессов, сборник статей, М., Металлургия, 1965).

Влияние дефектов на физические свойства кристаллов

В предыдущей главе были рассмотрены разнообразные дефекты, свойственные твердому телу. Но как установить сам факт образования дефектов и определить их тип? Ответы на эти вопросы дает рассмотрение влияния дефектов на физические свойства кристаллов.

Принципиально все физические свойства кристалла определяются его атомной структурой и, таким образом, зависят от наличия или отсутствия дефектов или, более точно, от концентрации дефектов [1]. Однако одни свойства оказываются более чувствительными к дефектам, чем другие.

Примерами структурно-чувствительных свойств могут служить все свойства, связанные с движением атомов или электронов, неосновное оптическое поглощение и люминесценция, а также магнитные свойства кристаллов.

Свойства, нечувствительные к структурным изменениям, слабо зависят от наличия дефектов. Это, например, такие свойства, как плотность вещества, параметры кристаллической решетки, основное оптическое поглощение, теплоемкость.

Очевидно, что при изучении свойств первой группы можно получить больше сведений о типе дефектов. Свойства второй группы требуют тщательного анализа, причем дефекты могут быть обнаружены только при сравнении свойств совершенного и менее совершенного кристаллов.

В табл. VIII.1 приведены различные эффекты, дающие возможность получить сведения о дефектах кристаллической решетки. В дальнейшем мы остановимся на каждом из них более подробно и приведем основные литературные источники и типичные примеры.

Таблица VIII.1

Методы изучения дефектов решетки

Основы метода	Эффекты	Исследуемый тип дефектов
1) Эффекты, связанные с перемещением атомов	Самодиффузия Диффузия примесных атомов Ионная проводимость Термоэлектродвижущая сила Диэлектрические потери	Вакансии, атомы в междоузлиях Атомы в междоузлиях, пары вакансия—атом примеси Заряженные атомные дефекты Заряженные атомные дефекты Миграция заряженных атомных дефектов; переориентация ассоциатов (диполей) Миграция атомных дефектов, переориентация ассоциатов
2) Эффекты, связанные с тепловым движением электронов	Механические потери (внутреннее трение) Электронная проводимость Эффект Холла как $f(T)$ Термоэлектродвижущая сила как $f(T)$ Диэлектрические потери	Свободные электроны, дырки Концентрация электронов или дырок; энергетические уровни доноров или акцепторов Концентрация электронов или дырок; энергетические уровни доноров или акцепторов Свободные электроны и дырки; электронная поляризация атомных дефектов

Основы метода	Эффекты	Исследуемый тип дефектов
3) Оптические эффекты	Механические потери (внутреннее трение) Температурная зависимость подвижности (механизм рассеяния) Оптическое поглощение	Поляризация атомных дефектов Атомные дефекты, особенно заряженные Свободные электроны и дырки (зонная структура); атомные дефекты (тип и валентность атомов; окружение, энергетические уровни) Анизотропия центров
	Оптическое поглощение (дихроизм) Фотопроводимость Флуоресценция (спектр, поляризация) Спектр возбуждения флуоресценции, фотопроводимость, фотоэдс	Электроны, дырки Атомные дефекты (тип, энергетические уровни) Те же, что и оптическая адсорбция, но с большей чувствительностью
4) Эффекты захвата	Наращение и затухание люминесценции и фотопроводимости Фосфоресценция Кривые свечения флуоресценции и фотопроводимости	Электроны, дырки, атомные дефекты Освобождение электронов и дырок из атомных дефектов Освобождение электронов и дырок из атомных дефектов (захватывающие уровни) Освобождение захваченных электронов или дырок из атомных дефектов
5) Магнитные эффекты	Оптическая стимуляция или затухание	Захват электронов или дырок на атомных дефектах
	Носители тока, ограниченные пространственным зарядом Статическая магнитная восприимчивость	Электроны, дырки, атомные дефекты с неспаренными спинами; магнитное упорядочение в магнитных веществах
	Парамагнитный резонанс	Электроны, дырки, атомные дефекты с неспаренными спинами, как простые, так и ассоциаты (тонкая структура, обусловленная ядерным спином) Точное изображение волновых функций электрона вокруг атомного дефекта с неспаренным спином
6) Теплопроводность	Двойной электронно-ядерный резонанс	Свободные электроны и дырки Свободные электроны и дырки Атомные дефекты
	Циклотронный резонанс Плазменный резонанс Ядерный резонанс Электронная теплопроводность	Электроны и дырки; собственные электроны и дырки Атомные дефекты, электроны Атомные дефекты
7) Параметры кристаллической решетки и плотность	Рассеяние фононов Измерение абсолютных величин или коэффициент расширения	
8) Теплоемкость	Зависимость теплоемкости от температуры	Образование атомных дефектов
9) Межфазовые равновесия	Изменение свойств как функция концентраций (или парциальных давлений) компонентов в смежных фазах во время приготовления образцов	Электронные и атомные дефекты
10) Химический анализ	Взаимная растворимость Отклонения от стехиометрии	Атомные и электронные дефекты Собственные дефекты; тип и валентность примесных дефектов
11) Эмиссия ионов	Ионный проектор	Вакансии, атомы в междоузлиях

Однако предварительно необходимо сделать одно общее замечание. Во всех случаях, когда для получения сведений о дефектах используются физические методы, приходится во многом полагаться на теорию, особенно если делаются количественные выводы. Трудность заключается в том, что часто мы не имеем полной уверенности ни в природе изучаемых дефектов, ни в правильности теории. Лучший способ получить надежные результаты — использование нескольких разных методов для изучения одного и того же дефекта, а также применение одного метода для исследования разных дефектов. Если при этом достигается взаимное согласие данных, то можно быть уверенным и в использованной модели дефектов, и в применяемых теоретических соотношениях.

Перейдем теперь к обсуждению различных методов получения информации о дефектах и в первую очередь обратимся к структурно-чувствительным свойствам.

VIII.1. СВОЙСТВА, СВЯЗАННЫЕ С ПЕРЕМЕЩЕНИЕМ АТОМОВ

В идеальном кристалле, где каждый атом занимает положение в соответствии со структурой кристалла и свободных положений нет, миграция атомов возможна только в результате прямого обмена атомов местами или в результате аналогичного процесса с участием большего количества атомов (кольцевой обмен атомов). Как оказалось, процессы такого типа встречаются очень редко. Заметное перемещение атомов всегда связано с наличием дефектов, либо простых, таких, как атомы в междоузлиях и вакансии, либо ассоциатов [2—4].

Известны два явления, связанные с перемещениями атомов на большие расстояния:

- 1) миграция, обусловленная концентрационным градиентом, т. е. диффузия;
- 2) миграция в электрическом поле — ионная проводимость.

Простейшая теория этих явлений состоит в описании перемещения атомов как движения дефектов разных типов [5].

Диффузия принципиально может происходить с участием как нейтральных, так и заряженных дефектов. Для появления ионной проводимости необходим перенос заряда, и поэтому она возможна только при перемещении заряженных дефектов*.

Следует подчеркнуть, что речь идет только об эффективных зарядах. Можно ожидать, что «ионная» проводимость является общим явлением как для ионных, так и для неионных (ковалентных) кристаллов, так как имеющие эффективный заряд дефекты могут присутствовать в любом твердом теле независимо от типа химической связи и тем самым независимо от того, состоит ли кристалл из ионов или нет. Однако вполне возможно, что подвижность заряженных дефектов в ионных кристаллах гораздо больше, чем в ковалентных. Так что в случаях, когда наблюдается значительный «ионный» ток, вывод о наличии в кристалле ионов может быть все же правильным.

Диффузионный поток (j), возникающий при градиенте концентрации дефекта dc_1/dx , описывается уравнением диффузии

$$j_1 = -D_1 \frac{dc_1}{dx},$$

где D_1 — коэффициент диффузии дефекта.

Ионная проводимость (σ_1) описывается выражением

$$\sigma_1 = c_1 z_1 q v_1,$$

где $z_1 q$ — эффективный заряд, и v_1 — подвижность дефекта i .

* Роль атомных дефектов в связи с ионной проводимостью впервые была выяснена Френкелем [6]. Эта работа легла в основу представлений об атомном разупорядочении, развитых впоследствии Шоттки и Вагнером (см. гл. XIII).

Коэффициент диффузии (D_i) и подвижность (v_i) дефекта связаны между собой соотношением Эйнштейна

$$\frac{v_i}{D_i} = \frac{z_i q}{kT}.$$

При решении реальных задач возникают некоторые осложнения. Первое из них связано с трудностью интерпретации механизма проводимости. При наличии проводимости передвижение носителей тока может осуществляться разными типами заряженных дефектов, как атомными, так и электронными. Следовательно, проводимость можно выразить в виде суммы вкладов, обусловленных разными механизмами проводимости,

$$\sigma = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}} = \sum_i c_i z_i q v_i.$$

Часто доля участия одного механизма гораздо больше, чем другого, но встречаются случаи, когда величины вкладов одного порядка и для установления соотношения между ними требуются дополнительные эксперименты (определение чисел переноса).

Поскольку ионная проводимость сопровождается транспортом атомов, то числа переноса могут быть определены из изменения массы анодной и катодной секций кристалла (или поликристаллического образца). Большинство исследований такого рода было выполнено по методу, предложенному Тубандтом и др. [7, 8]. Метод основан на пропускании постоянного тока через образец, состоящий из нескольких спрессованных таблеток, расположенных между инертными электродами. После окончания опыта отдельные таблетки взвешиваются, и разность в весе до и после опыта дает массу перенесенного вещества. Средняя секция, вес которой не должен изменяться, используется для учета возможных потерь в результате испарения. Зная массу перенесенного вещества, можно рассчитать, какая доля в электропроводности обусловлена движением положительных и отрицательных атомных дефектов. Если измеряется общее количество электричества, прошедшее через систему (кулонометром), то нетрудно определить долю электронной проводимости. При успешном преодолении экспериментальных трудностей, связанных с образованием дендритов и срастанием таблеток между собой, этот метод может быть использован во всех случаях, где относительное участие ионной проводимости колеблется в широких пределах — от очень малой величины примерно до 99%. Когда таблетки проявляют тенденцию к сращиванию, ионный перенос можно изучать с помощью инертных меток; таким способом изучали также взаимную диффузию металлов и окисление металлов [9, 10].

В соединениях небольшие числа переноса можно определить электрохимическим методом — сравнением свободной энергии образования и потенциала ячейки с разомкнутой цепью, в которой соединение находится в равновесии со своими чистыми компонентами [11, 12]. При использовании подходящих электродов (электроды с ионной проводимостью) этот метод можно использовать и для определения небольших значений чисел переноса электронов. Небольшие числа переноса как ионов, так и электронов можно рассчитать по скорости роста кристаллов соединения при образовании его из элементов [13] (см. разд. XX.2).

Второе осложнение возникает при истолковании результатов опытов по изучению диффузии. Хотя диффузию и удобно рассматривать исходя из представлений о мигрирующих дефектах, однако наблюдаемые на опыте количественные характеристики часто относятся не к имеющимся дефектам, а к некоторому типу атомов. Например, экспериментально можно измерить изменение концентрации атомов того или иного вида. В таких случаях необходимо различать микроскопический коэффициент диффузии D_i и фактически наблюдающуюся суммарную величину (D_M).

Например, в NaCl, содержащем CaCl₂, имеются дефекты трех разных типов: простые дефекты Ca_{Na}⁺ и V_{Na}⁻ и нейтральные ассоциаты (Ca_{Na}V_{Na})^x. Кальций может диффундировать только в виде нейтрального комплекса, но изменение концентрации ассоциата вызывает изменение концентрации Ca_{Na}, поскольку во время диффузии поддерживается равновесие реакции ассоциации — диссоциации:



Диффузионный поток ассоциата выражается как

$$j_{Ca} = -D_{ass} \frac{\partial c_{ass}}{\partial x} = -D_{ass} \frac{\partial c_{ass}}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x}$$

и поэтому

$$D_M = D_{ass} \frac{\partial c_{ass}}{\partial c},$$

где c — общая концентрация кальция. Нелинейная зависимость между концентрацией ассоциата и концентрацией кальция приводит к тому, что D_M изменяется с концентрацией, тогда как D_{ass} с хорошей точностью остается постоянным.

Третье осложнение возникает при молекулярно-кинетическом определении коэффициента диффузии. Так как диффузия (и проводимость) осуществляются посредством скачкообразных перемещений атомов, то величины v_i и D_i нужно интерпретировать на основе таких перескоков.

Передвижению дефектов, включающему перескоки атомов одного типа, отвечает простое соотношение, содержащее только одну частоту: $\omega_i = v_i e^{-\Delta H/kT}$, где v_i — основная частота колебаний перескакивающего атома, а ΔH — необходимая для этого энергия активации*. Если a — расстояние, на которое перемещается дефект (или тем самым атом) в результате одного перескока, то

$$D_i = \omega_i a^2.$$

Такая простая зависимость обнаруживается при диффузии по междоузлиям, когда перемещаемый атом и дефект тождественны, а также при диффузии по простым вакансиям.

Когда перемещение дефектов включает движение двух (или более) разных атомов, выполняется более сложное соотношение, так как в этом случае константа скорости диффузии дефекта является функцией частот колебаний нескольких разных перескакивающих атомов. В связи с тем что перескоки разных атомов нельзя рассматривать как независимые события (корреляционные эффекты) [14—18], теоретический анализ в этом случае оказывается довольно сложным. Он приводит к обобщенному соотношению Эйнштейна:

$$\frac{v_i}{D_i} = \frac{1}{f} \frac{z_i q}{kT},$$

где f — корреляционный множитель, близкий к единице. Типичные значения этого множителя для диффузии радиоактивного индикатора по вакансиям в различных структурах: 0,5 — решетка алмаза, 0,653 — примитивная кубическая решетка, 0,721 — объемноцентрированная кубическая решетка, 0,78 — гексагональная плотнейшая упаковка и гранецентрированная кубическая решетка. Именно так обстоит дело с диффузией кальция в NaCl, когда образуется ассоциат ($Ca_{Na}V_{Na}$) \times . Движение этого дефекта включает перескок атома кальция из своего узла в соседнюю вакансию (частота перехода ω_2) и перемещение соседнего атома натрия (частота перехода ω_1), требующееся для того, чтобы около атома кальция появилась вакансия и он мог осуществить следующий перескок.

Если ассоциат прочный, нужно учитывать только перескок атома натрия вблизи атома кальция. В этом случае

$$\omega_{ass} = \frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2}.$$

* Строго говоря, вместо энергии (или скорее энтальпии) следует использовать свободную энергию активации $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. При $\Delta S \neq 0$ в предэкспоненциальном выражении появляется дополнительный множитель.

При $\omega_1 \gg \omega_2$, $\omega_{\text{асс}} \approx \omega_2$; при $\omega_1 \ll \omega_2$, $\omega_{\text{асс}} \approx \omega_1$, т. е. подтверждается очевидный вывод — скорость диффузии определяется наиболее медленным из рассматриваемых процессов.

Когда ассоциат неустойчив, приходится, кроме того, принимать во внимание перескок вакансий от атома кальция. Это приводит к возбужденному состоянию ассоциата и в конце концов даже к его диссоциации. Такие случаи рассмотрены в работах Лидьярда [15, 19].

Особый случай неустойчивых ассоциатов встречается при использовании радиоактивных индикаторов для изучения самодиффузии. Если диффузия происходит по узлам решетки, то атомы в кристалле хлористого натрия могут перемещаться только тогда, когда рядом с ними имеется вакансия. Поэтому для осуществления диффузии необходимо наличие ассоциатов «атом радиоактивного индикатора — вакансия». Но такой ассоциат очень непрочен. Фактически $\Delta H_{\text{асс}} = 0$, и ассоциаты образуются только в результате случайного распределения атомов индикатора и вакансий. Приближение «неустойчивого ассоциата» ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$) дает удовлетворительное решение диффузионной задачи при заметном корреляционном эффекте, изменяющемся в зависимости от кристаллической структуры от $\omega_{\text{асс}} = 0,5\omega$ до $\omega_{\text{асс}} = 0,8\omega$.

Если атомы индикатора диффундируют по чисто междоузельному механизму, скачкообразно перемещаясь из одного междоузлия в соседнее, то корреляционные эффекты отсутствуют. Однако они появляются при диффузии атомов индикатора по смешанному междоузельно-вакансионному механизму. В этом случае диффузия осуществляется следующим образом: атом нормальной решетки, находящийся в соседнем с междоузельным атомом индикатора узле, перемещается в пустое междоузлие; одновременно атом индикатора скоординированным скачком занимает возникшую вакансию. За один скачок атом индикатора проходит половину пути от одного междоузлия до другого. Диффузия по такому механизму наблюдалась в AgCl и AgBr [20] *.

Крайним случаем неустойчивых ассоциатов является комбинация простых дефектов, имеющих одинаковые заряды. Энергия образования такого ассоциата, несущего двойной заряд, представляет собой энергию отталкивания, и поэтому концентрация ассоциата меньше той, которая соответствовала бы случайному распределению. Полной уверенности в том, служит ли представление об ассоциатах хорошей основой для вычисления константы диффузии через частоты индивидуальных перескоков, пока нет. Тем не менее представление об ассоциатах полезно для оценки ожидаемого порядка величины коэффициента диффузии. Таким образом, например, было объяснено большое различие между скоростями диффузии донорных и акцепторных атомов в германии [21]. Вакансии в германии представляют собой акцепторы и, следовательно, несут эффективный отрицательный заряд. Примесные доноры несут положительный заряд; они притягиваются вакансиями и стремятся образовывать с ними устойчивые ассоциаты в относительно большой концентрации. Примесные акцепторы, так же как и вакансии, несут отрицательный заряд, и поэтому концентрация ассоциатов, образованных этими двумя дефектами, будет очень незначительна. Соответственно скорость диффузии примесных доноров по узлам решетки должна быть гораздо больше скорости диффузии акцепторов, что действительно и наблюдается на опыте.

Осложнения возникают также при интерпретации диффузии заряженных дефектов. Даже тогда, когда кажется, что дефекты могут двигаться свободно, как, например, в случае центров V_{Na} в $\text{NaCl} + \delta\text{CaCl}_2$, координированное движение в одном направлении приводит к возникновению электрического поля (диффузионный потенциал). Это поле стремится приостановить диффузию и будет действовать таким образом до тех пор, пока увеличение потенциала не прекратится в результате перемещения некоторого количества других заряженных дефектов. Но тогда диффузия будет представлять собой спаренное

* Фриауф [20] показал, что в этих веществах наблюдаются два разных типа диффузии по смешанному механизму.

перемещение дефектов двух типов, и в целом ее скорость будет определяться скоростью перемещения более медленных из участвующих в процессе дефектов.

В приведенном выше примере единственными заряженными дефектами являются $\text{Ca}\dot{\text{N}}_{\text{a}}$ и V'_{Na} , и поэтому движение V'_{Na} должно сопровождаться движением $\text{Ca}\dot{\text{N}}_{\text{a}}$. Но так как $\text{Ca}\dot{\text{N}}_{\text{a}}$ не может диффундировать, то и V'_{Na} не будет участвовать в диффузии — диффундируют только нейтральные ассоциаты $(\text{Ca}\dot{\text{N}}_{\text{a}}\text{V}'_{\text{Na}})^{\times}$.

Спаренная диффузия заряженных дефектов играет важную роль в окислительных процессах. Подробнее этот вопрос рассматривается в разделе XX.3.

Взаимодействие между заряженными дефектами противоположного знака сказывается также на ионной проводимости, хотя далеко не так сильно, как на диффузии.

При отсутствии такого взаимодействия проводимость должна быть связана с концентрацией (c) простого носителя тока — подвижного заряженного дефекта (V'_{Na}) несложным соотношением: $\sigma = cqv$. При наличии взаимодействия величину c нужно заменить на fc , где f — коэффициент активности, который может быть вычислен на основании теории Дебая — Хюккеля, точно так же как и для случая ионов в водных растворах [22, 23].

Принимая во внимание, что вакансия, находящаяся в пределах расстояния r_1 от свободного $\text{Ca}\dot{\text{N}}_{\text{a}}$, является частью нейтрального ассоциата и поэтому способна двигаться в электрическом поле (случай прочного ассоциата), выражение для коэффициента активности f можно записать в виде

$$f = 1 - \frac{q^2 R}{3\epsilon kT (\sqrt{2} + 1) (1 + Rr_1) (\sqrt{2} + Rr_1)},$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная, а R — обратный радиус сферы Дебая, связанный с концентрацией (c) соотношением

$$R = \frac{1}{l_D} = \sqrt{\frac{8\pi c q^2}{\epsilon kT}}.$$

В случае неустойчивого ассоциата коэффициент активности близок к единице [19].

Поскольку простые центры кальция $\text{Ca}\dot{\text{N}}_{\text{a}}$ имеют эффективный заряд, но не могут передвигаться, тогда как ассоциаты, которые способны двигаться, нейтральны и не подвержены влиянию электрического поля, то отсюда, казалось бы, следует вывод о том, что миграция кальция под действием электрического поля невозможна. Действительно, так и обстоит дело в случае устойчивых ассоциатов. Однако при образовании непрочных ассоциатов поле может вызывать перемещение атомов кальция. Это обусловлено тем, что поле способствует перескокам атомов натрия, приводящим к диссоциации ассоциата, когда они происходят у положительной стороны ассоциата. Если же перескоки атомов натрия происходят у отрицательной стороны этих центров, то поле способствует переходам, приводящим к ассоциации вакансии с простым центром кальция. Как только образовалась новая пара с вакансией на отрицательной стороне, кальций, двигаясь по полю, может занять эту вакансию. Таким образом, каждый раз, когда образуется новый ассоциат, ион кальция может совершать перескок в направлении поля. Если τ_p — среднее время жизни ассоциата, а τ_D — время релаксации для диффузии, то эффективность миграции кальция в поле задается выражением $\eta = \tau_D / \tau_p$. В подтверждение сказанному выше эта формула показывает, что для прочных ассоциатов, имеющих большое время жизни, величина η мала [23а].

Дополнительные сведения о миграции атомов могут быть получены при изучении ионной проводимости и диффузии в зависимости от давления [24—27]. Такие опыты позволяют определить так называемый активационный объем диффузии, который в общем включает как объемные эффекты, сопровождающие образование дефектов, так и эффекты, связанные с действительными процес-

сами миграции [28]. Эти две составляющие можно разделить дополнительным изучением указанной зависимости при сохранении постоянной концентрации дефектов.

Проводимость, осуществляемая движением заряженных атомных дефектов, может быть также измерена посредством определения диэлектрических потерь; эффект обратно пропорционален частоте наложенного электрического поля. Характеристические пики потерь возникают благодаря поляризации диполей, роль которых играют ассоциаты заряженных дефектов. Впервые это явление наблюдал Брекенридж [29, 30]. Поляризацию ассоциатов можно также количественно изучать, анализируя кратковременные поляризационные токи при измерениях на постоянном токе [31]. В случае $\text{NaCl} + \delta\text{CaCl}_2$, например, диполь представляет собой $(\text{Ca}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^\times$. Переориентация диполя возможна либо в результате перескока Ca в вакансию (при этом Ca_{Na} и V_{Na} меняются местами), либо при появлении V_{Na} с другой стороны иона Ca вследствие перемещения ионов натрия.

Теоретическое рассмотрение показывает, что этот эффект имеет отдельное время релаксации, связанное с частотами перескоков ω_1 и ω_2 примесного атома и нормального компонента решетки простым соотношением

$$\tau = \frac{1}{2(\omega_1 + \omega_2)}.$$

Коэффициент диффузии ассоциата содержит те же величины в другом сочетании. Например, для устойчивого ассоциата

$$\omega_{\text{ass}} = \frac{\omega_1\omega_2}{\omega_1 + \omega_2}.$$

Поэтому, комбинируя результаты измерения диэлектрических потерь и скоростей диффузии для одного и того же ассоциата, можно определить по отдельности ω_1 и ω_2 [15, 19].

Перемещение как заряженных, так и незаряженных дефектов может быть иногда вызвано механическим напряжением. В результате этого при определенных сочетаниях частоты и температуры появляются пики механических потерь [32, 33]. Такие эффекты были обнаружены для кислорода в кремнии и германии [34]. Анализ этого явления, проведенный таким же образом, как и в случае диэлектрических потерь, показывает, что в результате исследования механических потерь можно определить основные параметры, описывающие миграцию дефектов (частота перескока, энергия активации) [35]. Наблюдались также аналогичные эффекты с участием электронов (см. след. разд.).

Информацию о концентрации подвижных заряженных дефектов можно также получить из измерений термоэлектродвижущей силы ионных проводников, связанной с передвижением заряженных дефектов. Помимо этого, возможно использование явления возникновения градиента концентраций при наличии градиента температуры (эффект Людвига — Соре) [36]. Однако анализ в этих случаях довольно сложен, поскольку происходит наложение вкладов, обусловленных объемом твердого тела и контактами.

Была доказана также возможность измерения эффекта Холла в образцах с ионной проводимостью, например в NaCl [37].

VIII.2. СВОЙСТВА, СВЯЗАННЫЕ С ДВИЖЕНИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕОСВЕЩАЕМОМ КРИСТАЛЛЕ

Как уже указывалось в разделе VII.2, если кристалл находится в своем низшем энергетическом состоянии, электронная проводимость невозможна. Она может появиться, когда в результате собственного возбуждения, или при

ионизации дефектов, возникают свободные электроны и дырки. Методы исследования электронной проводимости включают измерение темновой проводимости, эффекта Холла и термоэлектродвижущей силы. Описание методов измерения и теоретическое рассмотрение разных явлений можно найти в литературе по полупроводникам [38].

Для кристаллов, в которых имеются носители тока только одного типа (т. е. либо свободные электроны, либо дырки), эффект Холла и термоэлектродвижущая сила однозначно связаны с концентрацией носителей тока. Более того, по знаку этих эффектов можно определить, какие носители тока, электроны или дырки, участвуют в электропроводности. Величина проводимости (σ) зависит как от концентрации, так и от подвижности (μ) носителей. Поэтому, комбинируя результаты измерений проводимости и эффекта Холла или термоэлектродвижущей силы, можно вычислить значения подвижностей. Величина подвижности лимитируется разного рода процессами рассеяния: рассеянием на акустических и оптических колебаниях кристалла (решеточное рассеяние) и рассеянием на дефектах (примесное рассеяние). Рассеяние каждого типа поразному зависит от температуры. Следовательно, анализируя температурную зависимость подвижности, можно найти доли рассеяния по разным механизмам и, что особенно интересно для нас, вклад примесного рассеяния. Примесное рассеяние наиболее сильно на заряженных дефектах, причем чем больше заряд, тем оно сильнее. Таким образом, тщательный анализ этого явления дает возможность получить информацию не только о наличии примесных дефектов, но и об их заряде.

Этим методом, используя теорию примесного рассеяния, проверенную на большом количестве случаев, когда точно было известно, что имеются однократно заряженные примеси, удалось доказать существование в легированном цинком германии дефектов с двойным зарядом (Zn_{Ge}^{2+}) [39]. Аналогичный метод был применен для количественного изучения процесса образования нейтральных пар ($Ag_{Ge}Li$) \times в германии, содержащем акцепторы ($A = B, Ga, Al, In$) и междоузельный литий [40]. Было установлено, что при равенстве подвижностей носителей в образце с акцепторами и литием и в контрольном образце с тем же самым количеством акцепторов, но без лития, в первом образце ассоциировано 50% лития.

Изучение концентрации носителей тока как функции температуры дает сведения об энергии, требующейся для освобождения носителей, т. е. о ширине запрещенной зоны в случае собственной проводимости и о положении энергетических уровней доноров и акцепторов в том случае, когда источником носителей тока являются дефекты.

Если концентрация свободных носителей мала, то проводимость удобно измерять через диэлектрические потери. Однако регистрируемые в этом случае потери обусловлены не только движением свободных носителей, но и ограниченным движением зарядов, связанных около дефекта, т. е. электрической поляризацией дефекта. Разделить эти составляющие (и, кроме того, вклад атомной поляризации, см. ниже) можно изучением частотной зависимости диэлектрических потерь. Роль свободных носителей тем больше, чем ниже частота поля.

Связанные носители показывают типично резонансное поведение — отвечающий им пик находится при определенной частоте (и температуре) [41]. Это наблюдалось, например, в TiO_2 [42].

Электронные переходы могут происходить, кроме того, под влиянием механического напряжения и вызывают в этом случае механические потери (размягчение, внутреннее трение). Такое явление было обнаружено в ферритах [43], в которых обычно рассматриваются перескоки электронов от атомов (ионов) в одном месте к атомам того же типа в другом месте. Механические эффекты, связанные с генерацией и аннигиляцией собственных носителей, наблюдались в германии и кремнии [44].

VIII.3. ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ *

Падающий на твердое тело световой поток частично поглощается. При изучении дефектов важны как характер самого поглощения, так и вызываемые им явления.

В чистом идеальном твердом теле поглощение света может сопровождаться следующими эффектами:

- a₁) характеристическим возбуждением компонентов кристалла;
- a₂) образованием свободных носителей тока при возбуждении через запрещенную зону;
- a₃) образованием взаимодействующих электронов и дырок (экситоны).

Явления первого типа (a₁) встречаются только в случае соединений, содержащих атомы с частично заполненными электронными оболочками (редкоземельные элементы, переходные металлы). Последние два явления (a₂, a₃) наблюдаются во всех случаях. При наличии в кристалле дефектов возможно появление дополнительных полос поглощения, вызываемых

- b₁) возбуждением атомных дефектов,
- b₂) ионизацией атомных дефектов,
- b₃) поглощением свободными носителями.

Явления (b₁) могут быть двух видов. Если дефекты представляют собой примесные атомы переходного металла или редкоземельного элемента, характеризующиеся частично заполненными электронными оболочками, то наблюдается специфичное для этих элементов поглощение. Получающиеся спектры зависят как от вида атомов, так и от их валентности и ближайшего окружения (кристаллическое поле) и поэтому могут служить дополнительным источником информации [46]. Для атомных дефектов любого сорта (как примесных атомов, так и собственных дефектов), имеющих возбужденные состояния ниже границы ионизации, возбуждение менее специфично.

С возбуждением такого типа связаны хорошо известные F- и V-полосы поглощения галогенидов щелочных металлов [47]; аналогичные явления были совсем недавно обнаружены для доноров и акцепторов в кремнии и германии [48].

Поглощение, обусловленное ионизацией дефектов, наблюдалось для большого числа веществ: галогенидов щелочных металлов, соединений типа ZnS, твердых простых веществ, таких, как германий и кремний, и т. д. Оно обычно используется для получения сведений о положении энергетических уровней дефектов. Обзор систем, в которых обнаружено дополнительное поглощение, связанное с присутствием примесных атомов, сделан в работе [49] (см. также табл. XVI.1).

Во всех случаях источником дополнительной информации служит применение поляризованного света. Анизотропия (дихроизм) указывает на присутствие ассиметричных центров, которые могут быть либо ассоциатами [50], либо искаженными простыми дефектами (эффект Яна — Теллера) [51].

Наконец, поглощение свободными носителями тока обусловлено возбуждением электронов (или дырок) при их переходе от дна зоны проводимости (или потолка валентной зоны) на более высокие (или более низкие) состояния в той же зоне. Величина поглощения пропорциональна концентрации носителей и поэтому может быть использована для определения последней. В то же время поглощение свободными носителями дает информацию, касающуюся таких свойств, как зонная структура, эффективная масса носителей тока и особенно процессы рассеяния.

Поглощение света может вызывать ряд вторичных эффектов, с помощью которых в свою очередь также можно изучать свойства дефектов. Если погло-

* Более подробное изложение см. в работе [45].

щение приводит к ионизации дефектов, то благодаря образовавшимся свободным носителям возникает проводимость (фотопроводимость) [52].

Рекомбинация возбужденных носителей тока происходит главным образом через локальные уровни внутри запрещенной зоны. При этом скорость рекомбинации определяется поперечным сечением захвата электронов и дырок, которое имеют создающие эти уровни центры. Поэтому изучение рекомбинации дает сведения об этих центрах. Следует ожидать (в целом это подтверждается экспериментальными данными), что положительно заряженные дефекты имеют малое сечение захвата для дырок и большое для электронов, и наоборот. Таким образом, определение поперечного сечения захвата отдельных центров для электронов и дырок дает представление о заряде этих центров. Однако для определения поперечного сечения захвата индивидуальных центров требуется довольно сложный анализ процессов затухания. В качестве примера может служить изучение рекомбинации на центрах Ni в германии [53]. Аналогичные вопросы для случая фотопроводящих соединений рассмотрены в работе [54]. Рекомбинация свободных носителей тока с ионизированными дефектами, а также возвращение неионизированных возбужденных центров в основное состояние может сопровождаться эмиссией излучения (люминесценция) [55]. В этих случаях как из спектрального распределения возбуждения люминесценции, так и из характера самой люминесценции можно получить данные по энергетическим уровням системы. Поляризационное изучение люминесценции, как и в случае поглощения, может дать дополнительную информацию о симметрии дефектов [56].

VIII.4. ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ЗАХВАТОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Когда электроны (или дырки) возникают в результате освещения твердого тела, в котором концентрация носителей при термическом равновесии мала (фотопроводимость), возможен захват носителей тока атомными дефектами. При этом дефекты, имеющие незаполненный уровень, захватывают электроны, а дефекты с заполненным уровнем захватывают дырки. Как указывалось выше, проводимость обеспечивают только свободные носители. Захват уменьшает количество свободных носителей и вызывает поэтому замедление нарастания фототока. Вместе с тем после выключения возбуждающего источника носители, освобождаясь из ловушек, замедляют падение тока фотопроводимости.

Если рекомбинация сопровождается излучением, то тот же эффект проявляется при формировании и затухании флуоресценции (фосфоресценция). Из анализа температурной зависимости этого явления можно определить положения захватывающих уровней (глубину залегания ловушек) [52].

В процессе возбуждения устанавливается стационарное состояние, когда ловушки как электронов, так и дырок частично заполнены *. Это состояние может быть нарушено, если систему дополнительно облучить светом, длина волны которого подходит для возбуждения электронов или дырок из ловушек. Влияние дополнительного облучения может быть разным. Например, в фотопроводниках при этом возможно увеличение или уменьшение фототока. В фосфорах оно может увеличивать люминесценцию (стимуляция) или уменьшать ее (тушение). В любом случае спектральное распределение активности дополнительного излучения дает сведения о положении захватывающих уровней.

Другим методом, используемым для определения глубины залегания ловушек, является метод «кривых свечения», разработанный первоначально для фосфоров, но применимый и к фотопроводникам. По этому методу электроны, захваченные в условиях низких температур, когда случаи освобождения крайне редки, освобождаются при повышении температуры после выключения воз-

* Факторы, определяющие такое стационарное состояние и его зависимость от интенсивности возбуждения и температуры, рассматриваются в работе [57].

буждающего излучения [58]. Характер температурной зависимости освобождения электронов связан с глубиной залегания ловушек. В фосфорах высвободившиеся электроны, рекомбинируя с ионизированными центрами активаторов, из которых они первоначально были возбуждены, дают вспышку света (свечение). В люминесцентных и нелюминесцентных веществах освободившиеся электроны вызывают временное увеличение электропроводности и могут таким образом быть обнаружены (термостимулированный ток).

Ловушки, заполненные при низких температурах, можно освободить также оптически, как уже описывалось выше для случая нарушения стационарного состояния во время возбуждения. Захват носителей тока возможен и тогда, когда они поставляются электрическим полем. В этом случае могут захватываться инжектируемые неосновные носители. В экспериментах такого рода твердое тело, как правило, остается нейтральным. Если твердое тело является изолятором и накладываются достаточно сильные поля, то иногда возможна инжекция носителей и без поддержания электронейтральности. При этом создается пространственный заряд, стремящийся нейтрализовать накладываемое электрическое поле; носители, перемещающиеся в таких условиях, называются носителями, ограниченными пространственным зарядом. Ловушки оказывают влияние также и на эти носители, поэтому анализ свойств последних в зависимости от напряжения и температуры может дать сведения о концентрации и глубине залегания ловушек [59].

VIII.5. МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ; ПАРАМАГНИТНЫЙ, ЯДЕРНЫЙ И ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНСЫ

Магнитные свойства кристаллов с дефектами в целом отличаются от магнитных свойств идеальных кристаллов.

Сначала рассмотрим диамагнитные вещества. Электроны и дырки обуславливают как диамагнитную, так и парамагнитную составляющие. Атомные дефекты, если они содержат неспаренные электроны, обуславливают парамагнетизм и в противном случае—диамагнетизм. Однако связанные с дефектами магнитные эффекты обычно очень малы и их трудно обнаружить, если не удастся, используя специфические отличия, выделить их из суммарных эффектов, связанных со свойствами основной массы вещества (как в случае оптических свойств).

При статических измерениях такое разделение может быть достигнуто исходя из различий в температурной зависимости магнитных свойств вещества. Если чистый кристалл является диамагнетиком (как многие полупроводники и изоляторы), то при достаточной точности эксперимента таким путем можно обнаружить вносимый дефектами парамагнетизм. Когда количество дефектов изменяется с температурой, как, например, для собственных носителей тока, или электронов и дырок, освобождаемых с глубоких донорных или акцепторных уровней, возможно выделение и диамагнитного вклада дефектов. Подробнее эти вопросы рассмотрены в работах Буша [60], Бауэrsa [61] и Крумхансла [62].

В качестве типичного примера можно указать на магнитные свойства галогенидов щелочных металлов, содержащих F-центры [63], ZnS-фосфоров, содержащих марганец [64], и германия, содержащего доноры [65].

Широкие перспективы для изучения дефектов через исследование магнитных свойств открывает применение более чувствительных резонансных методов: парамагнитного резонанса, ядерного резонанса и циклотронного резонанса [66—68].

Парамагнитный резонанс обусловлен прецессией вокруг магнитного поля спина электронов в дефектах, имеющих неспаренные электроны. Он наблюдался как для свободных электронов и дырок [69], так и в случае атомных

дефектов. Взаимодействие между спином резонирующего электрона и ядерным спином атомов в дефекте (или окружающем его пространстве) обуславливает тонкую структуру спектра, которая облегчает установление точной природы дефекта. Так, например, донорному центру, образованному фосфором в кремнии, соответствуют в спектре две линии, отвечающие взаимодействию спина единственного неспаренного электрона P_{Si}^{\times} с ядерным спином ($1/2$) атома фосфора, тогда как центр As_{Si}^{\times} с электронным спином $1/2$ и ядерным спином $3/2$ дает четыре линии. При добавлении к рассматриваемым образцам акцепторов (В) центры переходят в P_{Si} и As_{Si} , и сигналы в спектре ЭПР исчезают [70]. Недавно метод парамагнитного резонанса был применен для определения местонахождения и величины заряда атомов переходных металлов (Mn, Cr) в кремнии [71].

Ассоциаты проявляются в усложнении тонкой структуры спектра и анизотропии фактора расщепления (g -фактора) или в обоих этих явлениях. Примерами могут служить V_K и H-центры в галогенидах щелочных металлов, созданные облучением рентгеновскими лучами при низкой температуре. Тонкая структура спектра ЭПР в сочетании с анизотропией g -фактора показывает, что в образовании центров участвуют два атома хлора. Полагают, что центры являются соответственно молекулярным ионом Cl_2^- в двух нормальных узлах Cl^- и междоузельным атомом Cl , т. е. ионом Cl_2^- в узле одного иона Cl^- [72].

Анизотропия g -фактора в $CaF_2 + U$ указывает на присутствие пар $(U_{Ca}F_i)^{\times}$, образованных ураном в нормальных узлах решетки и междоузельным фтором [73]. Этим же методом было доказано образование пар (Au_GMn_i) в германии, легированном золотом и марганцем [74]. Кроме того, таким образом изучались ассоциаты Mn^{2+} и вакансий в NaCl и KCl [75], ассоциаты двух ионов марганца в $ZnF_2 + Mn$ [76] и ассоциаты с участием различных ионов переходных металлов в MgO [77].

Детальное рассмотрение спектров ЭПР дает сведения не только об атомной структуре дефекта, но и о распределении в пространстве резонирующего электрона (электронов). Впервые такое исследование было выполнено Кипом и др. [78]. Изучая F-центры, они показали, что ширина линии, приписываемой взаимодействиям спинов электрона и ядра, может быть удовлетворительно объяснена в предположении, что неспаренный электрон располагается не внутри вакансии, а на соседних ионах металла, перескакивая от одного иона к другому *.

Взаимодействие между неспаренным электроном и спинами ядер окружающих атомов может быть изучено еще более детально методом электронно-ядерного двойного резонанса, разработанного Феером [79]. В этом методе взаимодействия между спинами электрона и ядер, находящихся от него на разных расстояниях, разделяются в спектре, что дает возможность с большой точностью изобразить волновую функцию электрона на дефекте. Метод был с успехом применен к F-центрам в KCl [80], к донорам [81] и акцепторам [82] в кремнии.

Парамагнитный резонанс и двойной резонанс являются, вероятно, наиболее мощными из имеющихся сейчас орудий исследования дефектов. Единственные недостатки этих методов — это, во-первых, применимость только к дефектам с неспаренными спинами и, во-вторых, то, что не все центры с неспаренными спинами создают наблюдаемый резонансный эффект. Поэтому отсутствие спектров ЭПР не может считаться доказательством отсутствия дефектов с неспаренными спинами. Первое ограничение может быть преодолено изучением оптически возбужденных кристаллов, в которых рассматриваемые центры ионизированы. Так было сделано, например, для изучения природы электронных ловушек [83] и дырок [84].

* Выводы теоретической работы [78а] показывают, что нельзя исключить более симметричного распределения с частичным нахождением электрона в вакансии.

Ядерный резонанс, рассмотренный выше в связи с парамагнитным резонансом, может быть сам по себе использован для получения сведений о дефектах [65, 85, 86]. Во многих случаях ширина линий спектра ядерного резонанса зависит от дипольного взаимодействия спинов ядер, и если ядро обладает также электрическим квадрупольным моментом, то и от градиентов потенциала электрического поля кристалла. Эти градиенты, отсутствующие в узлах решетки идеального кристалла, могут быть вызваны дефектами. Рассматриваемый метод недостаточно чувствителен для того, чтобы сделать возможным наблюдение резонансных пиков, обусловленных самими дефектами. Однако с его помощью можно наблюдать влияние дефектов на сигналы, связанные с компонентами основной решетки. Пока этот метод успешно применялся только в сравнительно небольшом числе случаев, например для AgBr , содержащего некоторое количество CdBr_2 [87], и для InSb и GaAs , содержащих доноры или акцепторы (Te , Zn , Si [88]). В последнем случае комбинированное использование этого и других методов (определение параметра решетки) показало, что только небольшая часть Si ($\approx 1\%$) присутствует в GaAs в заряженной форме, тогда как остальная часть — в виде нейтральных пар $(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}})^{\times}$.

Наконец, нужно упомянуть циклотронный резонанс — резонансный эффект, связанный с диамагнетизмом свободных электронов и дырок. В тех случаях когда этот метод может быть применен (а это возможно только при соблюдении очень строгих условий), он дает подробные сведения об эффективных массах носителей тока. Циклотронный резонанс был уже с успехом использован для уточнения зонных структур некоторых веществ [89].

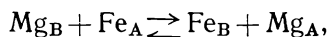
Дефекты оказывают также влияние и на свойства веществ, содержащих магнитные ионы в качестве основных компонентов, хотя это влияние выражается иначе, чем в рассмотренном до сих пор случае диамагнитных веществ. При достаточно низкой температуре магнитное взаимодействие между ионами в таких веществах создает упорядочение магнитных моментов ионов [90]. Если все магнитные ионы в основном находятся в однотипных местах решетки, то можно выделить две взаимопроникающие подрешетки, каждая из которых содержит ионы с одним направлением спина, причем направления спинов ионов разных подрешеток противоположны. Так как число спинов в каждой из подрешеток одинаково, то результирующий магнитный момент отсутствует (компенсированный антиферромагнетизм). Имеющиеся вакансии металла также могут быть упорядочены. При преимущественном расположении вакансий в одной из подрешеток число спинов в подрешетках становится неравным и возникает результирующий магнитный момент. Это явление, называемое некомпенсированным антиферромагнетизмом, непосредственно связано, таким образом, с числом вакансий. Явления такого типа наблюдались в FeS [91] и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [92].

Если в кристаллической структуре имеется два (или более) разных типа мест (A, B), которые могут быть заняты магнитными ионами, то возможно положение, когда спины всех ионов в местах первого типа (A) антипараллельны спинам ионов в местах второго типа (B), в то время как спины всех ионов в однотипных местах параллельны. Такое положение осуществляется в различных ферритах (шпинелях) и гранатах. При неравенстве общего момента ионов в местах A общему моменту ионов в местах B возникает результирующий магнитный момент, и вещество становится ферромагнетиком.

Дефекты могут влиять на свойства таких веществ двояко. Во многих веществах этого типа отсутствует заметная анизотропия намагничивания, так как структуры симметричны и, по-видимому, намагничивание для большинства ионов фактически не зависит от направления поля. Однако известны некоторые ионы, например Co^{2+} , для которых намагничивание сильно зависит от направления поля. Введение небольшого количества таких ионов (порядка 0,1—1%) в изотропный магнитный материал вызывает заметную анизотропию. Если имеются вакансии, то эффект в значительной степени может усиливаться

при выдерживании образца в магнитном поле при низкой температуре [93]. Это явление объясняется упорядоченным расположением ионов кобальта, а необходимая для этого миграция ионов становится возможной из-за наличия вакансий [94] *.

Эффекты другого типа обусловлены изменениями в распределении ионов по разным местам. Например, в MgFe_2O_4 наиболее низкой энергии отвечает, по-видимому, такая конфигурация, когда один ион Fe^{3+} занимает узел А, а Mg^{2+} и другой ион Fe^{3+} занимают узлы В. Соответственно при этом не должно возникать результирующего момента. При нагревании и закалке материала часть атомов Mg меняется местами с атомами железа в узлах А:



в результате чего возникает разупорядочение, нарушается баланс магнитных моментов в узлах двух типов и материал становится ферромагнитным [96, 97]. Аналогичное явление наблюдалось в CuFe_2O_4 [97, 98] и ZnFe_2O_4 [99]. Более подробно этот вопрос рассмотрен в разделе XVIII.1.

VIII.6. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Дефекты кристалла оказывают на теплопроводность двоякое влияние. Прежде всего они могут способствовать увеличению теплопроводности. Это происходит в том случае, когда дефекты, перемещаясь в температурном градиенте, в той или иной форме переносят энергию. Эффекты такого типа наблюдались как в металлах, так и в полупроводниках, где свободные электроны и дырки переносят избыточную кинетическую энергию. Так, например, было обнаружено, что теплопроводность PbS и PbTe растет с увеличением концентрации свободных электронов [100]. Очень большой эффект наблюдается, если электроны и дырки возникают в результате собственного возбуждения, двигаясь вместе в температурном градиенте. В этом случае переносится не только кинетическая энергия, но и энергия собственного возбуждения [101]. Вместе с тем часть тепла, переносимая колебаниями решетки (фононы), может уменьшаться вследствие рассеяния фононов на дефектах. Этот эффект преобладает при низких температурах, причем рассеяние на каждом виде дефектов имеет типичную температурную зависимость. Поэтому изучение температурной зависимости теплопроводности может дать ценные сведения, касающиеся как атомных, так и электронных дефектов [102].

Хорошим примером того, какие данные могут быть получены этим способом, является исследование теплопроводности InSb , где таким образом оказалось возможным определить концентрацию точечных дефектов [103].

VIII.7. ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И ПЛОТНОСТЬ

Наличие дефектов незначительно сказывается как на параметрах решетки, так и на плотности кристалла. Наблюдающиеся при этом количественные изменения параметров основного кристалла очень малы, и поэтому для обнаружения таких изменений необходимы прецизионные измерения.

Эффект, обусловленный дефектами, легче отделить от главной величины, связанной с основной массой вещества, тогда, когда концентрация дефектов и связанное с ними изменение параметров решетки или плотности (или обеих этих величин) заметно изменяются с температурой. Так, например, аномальное

* Первоначально Иида [93] предложил другое объяснение, по которому вакансии играют более существенную роль, так как эффект приписывался ориентированным парам кобальт — вакансия. Новые результаты Иноуэ [95] показывают, что величина анизотропии не зависит от концентрации вакансий. Поэтому модель Иида, очевидно, непра-
вильна.

увеличение параметров решетки AgBr, AgCl и AgI при повышении температуры было объяснено образованием дефектов по Френкелю, по Шоттки и тех и других одновременно [104]. Исследования при одной температуре более трудны, но тем не менее они возможны.

Точное определение параметров кристаллических решеток ZnO и CdO показало, что имеющийся избыточный металл находится в междоузлиях [105]. В результате аналогичного исследования SiC после введения в него азота было установлено, что азот размещается в узлах углерода [106]. С помощью точных определений плотности (точность $\approx 1 \cdot 10^{-5}$) было доказано, что бор в кремнии замещает атомы Si [107]. Определение плотности использовалось также для установления природы дефектов в образцах KCl + CaCl₂ или SrCl₂ [108], AgBr + CdBr₂ [109], AgCl [110], TiO [111], CrS [112], FeS [113], FeO [114], ZnFe₂O₄ [115]. Интерпретация результатов облегчается, если имеется возможность проводить измерения на кристаллах, содержащих дефекты, и без них. Именно так обстоит дело при изучении радиационных повреждений. Например, Лин [116] и Рабин [117] дилатометрическим методом доказали, что после облучения рентгеновскими лучами в галогенидах щелочных металлов образуются и анионные и катионные вакансии. Ранее вывод об образовании этих дефектов в результате облучения был сделан на основании определений плотности [118].

VIII.8. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Учитывая, что образование дефектов требует затраты энергии, можно ожидать увеличения удельной теплоемкости при температурах, отвечающих заметному повышению концентрации дефектов. Такие явления действительно наблюдались в случае AgBr [119] и AgCl [120].

Если для изучения дефектов используются измерения удельной теплоемкости (c_p) и коэффициента расширения (α_{vol}), то полезно проверить надежность данных, применив термодинамическое соотношение [121]

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) \Delta K = -TV\Delta^2 \left(\frac{\alpha_{vol}}{c_p} \right),$$

где Δ обозначает разницу между идеальным и реальным кристаллом, K — адиабатическая сжимаемость, T — температура и V — молярный объем [121].

VIII.9. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Вывод о наличии в кристалле определенных дефектов может быть сделан на основании количественной оценки фазовых равновесий, т. е. из характера изменения различных свойств кристалла (связанных с дефектами) с изменением парциального давления одного из компонентов во время приготовления образца.

Так, на основании того, что интенсивность определенной полосы поглощения (V-полоса) в галогенидах щелочных металлов пропорциональна давлению хлора при приготовлении образца нагреванием в парах хлора, можно сделать вывод о связи этой полосы поглощения с ассоциатом двух вакансий металла [122]. Аналогично усиление люминесценции фосфора ZnS, содержащего небольшое количество серебра, при добавлении к нему в таком же количестве, как и серебро, алюминия свидетельствует о том, что Ag (а также и Al) находятся в нормальных узлах решетки и имеют обычные валентности, образуя твердые растворы Zn₂S₂ — AgAlS₂. Кроме того, указанный экспериментальный результат позволяет сделать вывод о том, что люминесценция связана с серебром в этих положениях.

Вес образца также является одним из свойств, которое меняется с изменением парциального давления компонента. Вагнер и Хэмман провели эксперимент такого типа на Cu₂O [123]. Фёрланд и др. [124] изучали изменение веса

образца TiO_2 как функцию давления кислорода и установили соотношение

$$W = W_0 - c p_{\text{O}_2}^{-1/6},$$

которое согласуется с предположением о том, что при удалении атомов кислорода образуются вакансии кислорода (см. также работу Харлена [125]). Аналогичные исследования проводились на Nb_2O_5 [126].

VIII.10. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ; ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ И ВАЛЕНТНОСТИ ИОНОВ

В качестве источника информации о дефектах можно указать на данные химического анализа. Ясно, что при любых обстоятельствах следует знать тип и приблизительную концентрацию различных атомов, имеющих в кристалле. В случае соединения точное определение состава может показать, отклоняется ли состав соединения от строго стехиометрического, и если да, то в каком направлении. Например, с помощью химического анализа было установлено, что Fe_3O_4 обычно содержит больше кислорода, чем соответствует формуле [127]; в восстановленной ZnO имеется избыток цинка [128], а нагретые в паре щелочного металла галогениды щелочных металлов содержат избыток металла [129]. Химический анализ может быть также использован для определения валентности примесных атомов. Так, этим методом было показано, что марганец, введенный в окислительных условиях в Mg_2TiO_4 , четырехвалентен [130].

VIII.11. ИОННЫЙ ПРОЕКТОР

Ионный проектор позволяет непосредственно наблюдать атомные дефекты [131]. В этом методе из кристалла травлением получают острую, тонкую иглу. Между иглой и окружающим ее противозлектродом создается мощное электрическое поле, причем на иглу подается отрицательный заряд. Имеющиеся при низком давлении атомы газа ионизируются на кончике иглы стекающими с нее электронами. Ионы ускоряются полем и направляются на люминесцентный экран, где они создают увеличенное изображение поверхности кристалла на кончике иглы, детали которого соответствуют эмиссионным характеристикам. Для создания достаточной эмиссии кристалл должен быть горячим, и он медленно испаряется. При этом один за другим обнажаются атомные слои, имеющие типичную для каждого слоя дефектную структуру. Таким образом можно наблюдать дислокации, а также точечные дефекты. Пока метод применялся главным образом для металлов. Однако сравнительно недавно [132] эмиссионные картины были получены также для германия и кремния, и это позволяет надеяться, что метод будет усовершенствован и позволит непосредственно наблюдать дефекты при изучении и указанных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Bueren H. G., Imperfections in Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960 (см. перевод первого издания: Ван Бюрен Г., Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1957).
2. Jost W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press, New York, 1960.
3. Barrer R. M., Diffusion in and through Solids, Cambridge University Press, 1951 (см. перевод первого издания: Баррер Р., Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948); Шьюмон П., Диффузия в твердых телах, М., 1966; Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
4. de Boer J. H., Verweg E. J. W., Proc. Phys. Soc., London, **49**, 66 (1937).
5. Lidiard A. B., Phys. Rev., **94**, 29 (1954); Phil. Mag., **46**, 815, 1218 (1955).
6. Frenkel J., Z. Physik, **35**, 652 (1926).
7. Tubandt C., Eggert S., Z. anorg. Chem., **110**, 196 (1920); **115**, 105 (1921); Tubandt C., Wien Harms Handb. Exp. Physik (Leipzig), **12** (1), 381, 1932.
8. Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1962.
9. Jost W., Schweitzer H., Z. phys. Chem., **B10**, 159 (1930); **20**, 118 (1933).

10. Jagitsch R., Perlström G., Ark. Kemi (Stockholm), **22A**, Nr. 5 (1946).
11. Wagner C., Z. phys. Chem., **B21**, 42 (1933).
12. Dravnieks A., McDonald J. M., Trans. Electrochem. Soc., **93**, 177 (1948).
13. Wagner C., Z. phys. Chem., **B22**, 447 (1936).
14. Bardeen J., Herring C., Imperfections in Nerly Perfect Crystals, John Wiley and Sons, New York, 1952.
15. Leclair A. D., Lidiard A. B., Phil. Mag., **46**, 518 (1956).
16. Lidiard A. B., Phys. Rev., **94**, 29 (1954).
17. McComby C. W., Lidiard A. B., Phys. Rev., **101**, 1210 (1956).
18. Compaen C., Haven Y., Trans. Faraday Soc., **52**, 786 (1956); **54**, 1498 (1958); Disc. Faraday Soc., **23**, 105 (1957).
19. Lidiard A. B., Phil. Mag., **46**, 1218 (1955).
20. Compton W. D., Maurer R. J., J. Phys. Chem. Solids, **1**, 191 (1956).
Miller A. S., Maurer R. J., J. Phys. Chem. Solids, **4**, 196 (1958); Friauf R. J., J. Phys. Chem., **66**, 2380 (1962).
21. Swalin R. A., J. Appl. Phys., **29**, 670 (1958).
22. Lidiard A. B., Phys. Rev., **94**, 29 (1954).
23. Teltow J., Ann. Phys., **5**, 71 (1949).
- 23a. Мурын А. Н., Банасевич С. Н., Гришко Ю. С., Физика твердого тела, **3**, 1762 (1962).
24. Jost W., Nehlep G., Z. phys. Chem., **B34**, 250 (1956);
Jost W., Mennenö S., Z. phys. Chem., **196**, 188 (1950).
25. Kurnick S. W., J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952).
26. Lieser K. H., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **9**, 302 (1956).
27. Keyes R. W., J. Chem. Phys., **29**, 467 (1958).
28. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
29. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., **16**, 959 (1948); **18**, 913 (1950).
30. Volger J., Progress in Semiconductors, Heywood and Co., London, **4**, 204 (1959);
Watkins G. D., Phys. Rev., **113**, 91 (1959).
31. Dreyfus R. W., Phys. Rev., **121**, 1675 (1961).
32. Mason W. P., Internal Friction, Strain and Fatigue in Metals and Semiconductors, Bell Syst. Tech. Publ. Monograph 3326, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1958.
33. Hutchison T. S., Science, **132**, 643 (1960).
34. Southgate P. D., Proc. Phys. Soc., **B70**, 804 (1957); **76**, 398 (1960); Phys. Rev., **110**, 855 (1958).
35. Haas C., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 108 (1960).
36. Howard R. E., Lidiard A. B., Disc. Faraday Soc., **23**, 113 (1957); Allnatt A. R., Jacobs P. W. M., Proc. Roy. Soc., London, **A260**, 350 (1961).
37. Read P. L., Katz E., Phys. Rev. Letters, **5**, 466 (1960).
38. Полупроводники, под ред. Н. Б. Хеннея, ИЛ, 1962; Шокли В., Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953; Busch G., Winkler U., Ergebn. Exakt. Naturw., **29**, 145 (1956); Данлэп В., Введение в физику полупроводников, ИЛ, 1959; Смит Р., Полупроводники, ИЛ, 1962;
Putley E. H., The Hall Effect and Related Phenomena, Butterworths Sci. Publ., London, 1960.
39. Tyler W. W., Woodbury H. J., Phys. Rev., **102**, 647 (1956).
40. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell. Syst. Tech. J., **35**, 536 (1956);
Reiss H., Fuller C. S., J. Phys. Chem. Solids, **4**, 58 (1958).
41. Volger J., Progress in Semiconductors, Heywood and Co., London, **4**, 207 (1959).
42. Реймеров Л. И., Физика твердого тела, **4**, 229 (1959).
43. Fine M. E., Kenney N. T., Phys. Rev., **96**, 1487 (1954);
Fine M. E., Chieu C., Phys. Rev., **105**, 121 (1956);
Gibbons D. F., J. Appl. Phys., **28**, 810 (1957);
Gibbons D. F., Chirba V. G., Phys. Rev., **110**, 770 (1958).
44. Southgate P. D., Proc. Phys. Soc., **76**, 385 (1960).
45. Schulman J. H., Compton W. D., Color Centres in Solids, Pergamon Press, 1961.
46. Runciman W. A., Rep. Progr. Phys., **21**, 30 (1958);
Jorgensen C. K., Proc. 10th Solvay Conf. Brussels, 1956, p. 355;
Schawlow A. L., J. Appl. Phys., **33S**, 395 (1962).
47. Kleinschrod F. G., Ann. Phys., (5) **27**, 97 (1936);
Mollwo E., Z. Physik, **85**, 56 (1933); Ann. Phys., (5) **29**, 394 (1937);
Rögener H., Ann. Phys., (5) **29**, 386 (1937).
48. Kohn W., Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, **5**, 257 (1957);
Burstein E., Picus G., Sclar N., in Photoconductivity Conference, Eds. R. G. Breckenridge, B. R. Russel, and E. E. Hahn, John Wiley and Sons., New York, 1956.
49. Kröger F. A., Vink H. J., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, **3**, 402 (1956).

50. van Doorn C. Z., Haven Y., Phys. Rev., **100**, 753 (1955); Philips Res. Rep., **11**, 479 (1956);
Ishii T., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1411 (1958);
Kuwabara G., Misu A., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1038 (1958);
Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Phys. Rev., **111**, 1235 (1958).
51. Klick C. C., Compton W. D., J. Phys. Chem. Solids, **7**, 170 (1958).
52. Photoconductivity Conference, Eds. R. G. Breckenridge, B. R. Russel and E. E. Hahn, John Wiley and Sons, New York, 1958.
53. Wertheim G. K., Phys. Rev., **115**, 37 (1959).
54. Bude R. H., J. Appl. Phys., **32**, 1707 (1961);
Бьюб Р., Фотопроводимость твердых тел, ИЛ, 1962.
55. Kröger F. A., Ergebn. Exakt. Naturw., **29**, 61 (1956);
Klick C. C., Schulman J. H., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, **5**, 97 (1957).
56. Феофилов П. П., ДАН СССР, **92**, 743 (1953).
57. Klasens H. A., J. Phys. Chem. Solids, **7**, 175 (1958).
58. Hoogenstraaten W., Philips. Res. Rep., **13**, 515 (1958);
Halperin A., Braner A. A., Phys. Rev., **117**, 408 (1960).
59. Lampert M. A., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 464 (1959); Proc. IRE, **50**, 1781 (1962);
Muller R. S., Solid State Electr., **6**, 25 (1963).
60. Busch G. A., Semiconductors and Phosphors, Proc. International Colloquium Garmisch-Partenkirchen, 1956, Eds. M. Schön and H. Welker Fr. Vieweg, Braunschweig, 1958, p. 158.
61. Bowers R., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 206 (1959).
62. Krumhansl J. A., J. Appl. Phys., **30**, 1183 (1959).
63. Scott A. B., Hrostowski H. J., Bupp L. P., Phys. Rev., **79**, 346 (1950).
64. Larach S., Turkewich J., J. Phys. Chem., **60**, 1598 (1956).
65. Bowers R., Phys. Rev., **108**, 683 (1957).
66. Bloembergen N., Report of the Conference on Defect Crystalline Solids, The Physical Soc., London, 1955, p. 1;
Bagguley D. M. S., Owen J., Rep. Progress Phys., **20**, 304 (1957);
O'Reilly D. E., Adv. Catalysis, **12**, 31 (1960).
67. van Wieringen J. S., in Progress in Semiconductors, Heywood and Co., London, **6**, 199 (1961);
Symons M. C. R., Ann. Rep. Progr. Chem., **1961** p. 68,
Ludwig G. W., Woodbury H. H., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York and London, **13**, 223 (1962).
68. Kamper R. A., Amer. J. Phys., **28**, 249 (1960).
69. Portis A. M., Kip A. F., Kittel C., Brattain W. H., Phys. Rev., **90**, 988 (1953).
70. Fletcher R. C., Yager W. A., Person G. L., Holden A. N., Read W. T., Merrit F. R., Phys. Rev., **94**, 1393 (1958).
71. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Phys. Rev. Letters, **5**, 96 (1960).
72. Känzig W., Phys. Rev., **99**, 1890 (1955);
Castner T. G., Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957).
73. Bleaney B., Llewellyn P. M., Jones D. A., Proc. Phys. Soc., **B69**, 858 (1956);
Bleaney B., J. Appl. Phys., **33**, S, 358 (1962).
74. Woodbury H. H. et al., Bull. Am. Phys. Soc. (II), **4**, 22 (1959).
75. Watkins G. D., Walker R. M., Bull. Am. Phys. Soc. (II), **1**, 324 (1956);
Watkins G. D., Phys. Rev., **113**, 79 (1959);
Bansigir K. G., Schneider E. E., J. Appl. Phys., **33**, S, 383 (1962).
76. Owen J., J. Appl. Phys., **33S**, 355 (1962).
77. Wertz J. E., Auzins P., Phys. Rev., **106**, 484 (1957);
Wertz E. J., Orton J. W., Auzins P., J. Appl. Phys., **33S**, 322 (1962).
78. Kip A. F., Kittel C., Levy R. A., Portis A. M., Phys. Rev., **91**, 1066 (1953).
- 78a. Gourary B. S., Adrian F. J., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, **10**, 191 (1960).
79. Feher G., Phys. Rev., **103**, 834 (1956).
80. Feher G., Phys. Rev., **105**, 1122 (1957);
Seidel H., Z. Physik, **165**, 218, 239 (1961).
81. Feher G., Phys. Rev., **114**, 1219 (1959).
82. Feher G., Hensel J. C., Gere E. A., Phys. Rev. Letters, **5**, 309 (1960).
83. Lambe J. et al., Phys. Rev. Letters, **3**, 270 (1959);
Tittle R. S., Phys. Rev. Letters, **3**, 273 (1959); Bull. Am. Phys. Soc., **6**, 481 (1961);
Kasai P. H., Otomo Y., Phys. Rev. Letters, **7**, 17 (1961).
84. Castner T. G., Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957);
Castner T. G., Phys. Rev., **115**, 1506 (1959);
Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Phys. Rev., **111**, 1235 (1958).

85. Andrew E. A., Brit. J. Appl. Phys., **10**, 431 (1959); J. Phys. Chem. Solids, **18**, 9 (1961);
Cohen M. H., Reif F., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York **3**, 321, (1957).
86. Kroon D. J., Philips Tech. Rev., **21**, 286 (1960).
87. Cohen M. H., Reif F., Rep. Conf. Defects in Crystalline Solids, The Physical Soc., London, 1955, p. 44; Reif F., Phys. Rev., **100**, 1597 (1955).
88. Rhoderick E. H., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 498 (1959).
89. Lax B., Mavroides Y. G., in solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, **11**, 261 (1960).
90. Néel L., Ann. de Phys. Paris, **3**, 137 (1948);
Gorter E. W., Philips Res. Rep., **9**, 295 (1954).
91. Bertaut F., Acta Crystallogr., **6**, 557 (1953);
Lotgering F. K., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **4**, 238 (1955).
92. Tasaki A. et. al., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1535 (1960).
93. Iida S., Sekizawa H., Aiyama Y., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 907 (1955);
13, 58 (1958).
94. Penoyer R. F., Bickford L. R., Phys. Rev., **108**, 271 (1957); Proc. Inst. Electr. Engrs, London, **104B**, 238 (1957);
Bickford L. R., Brownlow J. M., Penoyer R. F., J. Appl. Phys., **29**, 441 (1958); Palmer W., Phys. Rev., **120**, 342 (1960).
95. Inoue T., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1899 (1960).
96. Kriessman C. J., Harrison S. E., Phys. Rev., **103**, 857 (1956).
97. Pauthenet R., Bochirol L., J. Phys. Radium, **12**, 249 (1951).
98. Weil L., Bochirol L., cited by Neel L., Compt. rend., **230**, 190, (1950).
99. Brockman F. G., Phys. Rev., **77**, 841 (1950).
100. Доенаев И. А., Ж. техн. физ., **16**, 1101 (1946);
Девяткова Е. Д., Ж. техн. физ., **2**, 414 (1957).
101. Fröhlich H., Kittel C., Physica, **20**, 1086 (1954);
Price P. J., Phil. Mag., **46**, 1252 (1955).
102. Berman R., Adv. in Phys., **2**, 103 (1953); Z. phys. Chem. (Frankf.), **16**, 145 (1958);
Klemens P., Proc. Phys. Soc. (L.), **A68**, 1113 (1955); J. Phys. Chem. Solids, **8**, 343 (1959); Krumhansl J., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 343 (1959).
103. Mielczarek E. V., Frederikse H. P. R., Phys. Rev., **115**, 888 (1959).
104. Berry C. R., Phys. Rev., **82**, 422 (1951);
Lieser K. H., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **5**, 125 (1955); **9**, 216, 302 (1955);
Zieten W., Z. Physik, **145**, 125 (1956); **146** 451 (1956).
105. Faivre R., Ann. de Chimie, **19**, 58 (1944).
106. Lely J. A., Ber. Deutsch. Keram. Ges., **32**, 229 (1955).
107. Horn F. H., Phys. Rev., **97**, 1521 (1955).
108. Pick H., Weber H., Z. Physik, **128**, 409 (1950).
109. Junghans H., Staude H., Z. Elektrochem., **57**, 391 (1953).
110. Kurnick S. W., J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952);
Lawson A. W., Phys. Rev., **78**, 185 (1950).
111. Ehrlich P., Z. Elektrochem., **45**, 361 (1939).
112. Haraldsen H., Z. anorg. Chem., **234**, 372 (1937).
113. Hägg G., Sucksdorf H., Z. phys. Chem., **B22**, 444 (1933).
114. Jette E. R., Foote F., J. Chem. Phys., **1**, 29 (1933).
115. Berger S. V., Hedvall Festschrift, Göteborg, 1948, p. 31.
116. Lin L. Y., Phys. Rev., **102**, 968 (1956).
117. Rabin H., Phys. Rev., **116**, 1381 (1961).
118. Esterman I., Leivo W. J., Stern O., Phys. Rev., **75**, 627 (1949);
Witt H., Nachr. Göttingen, Nr. 4, 17 (1952).
119. Kanzaki H., Phys. Rev., **81**, 884 (1951);
Pochopski T. E., J. Chem. Phys., **21**, 1539 (1953).
120. Kobayashi K., Phys. Rev., **85**, 150 (1952).
121. Lawson A. W., J. Chem. Phys., **27**, 598 (1957).
122. Seitz F., Phys. Rev., **79**, 529 (1950).
123. Wagner C., Hammen H. Z., Z. phys. Chem., **B40**, 197 (1938).
124. Förland T., Förland K., Marshall P., частное сообщение [125].
125. Hurlen T., Acta Chem. Scand., **13**, 365 (1959).
126. Kofstad P., Anderson P. B., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 280 (1961).
127. Darken L. S., Gurry R. W., J. Am. Chem. Soc., **68**, 798 (1946).
128. Engell H. J., Z. Elektrochem., **60**, 905 (1956).
129. Kleinschrod F. J., Ann. Phys., **27**, 97 (1936);
Hrostowski H. J., Smith W. A., Phys. Rev., **83**, 982 (1952).
130. Kröger F. A., Luminescence of Solids, Elsevier Co., Amsterdam, 1948, p. 69.
131. Müller E. W., Proc. 4th Internal. Symp. Reactivity of Solids, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1961, p. 682; Mehmed A. J., J. Phys. Chem., **38**, 607 (1963).
132. Allen F. G., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 87 (1961).

Взаимодействие дефектов в кристаллах

Реальное состояние изучаемых твердых тел часто является промежуточным между двумя крайними случаями: а) истинным равновесием как внутри самого твердого тела, так и по отношению к другим фазам и б) полным отсутствием равновесия. Равновесное состояние обычно достигается в процессе образования кристалла или в результате отжига кристалла при достаточно высокой температуре. Полностью неравновесное состояние встречается очень редко. Наиболее часто наблюдаются промежуточные случаи — состояния частичного равновесия. Например, если кристаллы, находящиеся в равновесии при высокой температуре, более или менее быстро охлаждаются, то при этом некоторые равновесия в кристаллах «замораживаются» в высокотемпературном состоянии, в то время как другие процессы достигают состояния, отвечающего равновесию при низкой температуре.

Сначала будут рассмотрены состояния полного, а затем частичного равновесия.

Результаты статистической механики показывают, что атомы в кристаллах, находящиеся в состоянии теплового равновесия, упорядочены не полностью. Кристаллическая решетка содержит дефекты рассмотренных выше типов, причем оказывается, что концентрации различных дефектов связаны между собой количественными соотношениями [1—3]. Или, употребляя понятие «структурный элемент», можно сказать, что существует количественная связь между концентрациями разных структурных элементов [4].

К выводам, полученным на основании статистической механики, можно прийти также с помощью простого квазихимического метода. В последнем случае структурные элементы рассматриваются как некоторые частицы, способные принимать участие в химических реакциях и тем самым находиться в различных состояниях равновесия [4, 5]. Такая аналогия оправдывает применение квазихимического приближения, которое часто оказывается более удобным, чем соответствующий фундаментальный статистический подход.

В дальнейшем повсюду используется квазихимический метод. К статистической механике мы будем обращаться только тогда, когда это действительно необходимо (например, для расчета констант равновесия).

IX.1. ВНУТРЕННИЕ РАВНОВЕСИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Как уже указывалось в разделе VII.8, каждому структурному элементу кристалла можно приписать эффективный химический потенциал.

Если данный структурный элемент распределяется по «своим» местам кристаллической решетки хаотическим образом, то его эффективный химический потенциал описывается уравнением

$$\xi = \xi^0 + kT \ln x,$$

где x обозначает долю мест данного типа, занятых рассматриваемым структурным элементом.

При распределении, отклоняющемся от случайного, можно ввести активности, и тогда

$$\xi = \xi^0 + kT \ln a.$$

Это становится необходимым, когда концентрации электронов и дырок выше определенных значений (см. разд. VII.9 и IX.1.7). Кроме того, введение активностей может оказаться необходимым при рассмотрении атомных дефектов с зарядами разного знака, которые, подобно ионам в растворе, стремятся окружить себя дефектами противоположного заряда. Разработанная для взаимодействия ионов в растворе, теория Дебая — Хюккеля фактически может быть и в этом случае использована для вычисления активностей [6]. Сильное взаимодействие удобно также объяснить, вводя представление об ассоциатах заряженных дефектов (аналогично ионным парам в растворах электролитов), которые статистически ведут себя подобно отдельным частицам.

Как указывалось Телтовым и Шоттки [7], а также Рейсом и др. [8], образование ассоциатов в твердых телах играет, возможно, даже большую роль, чем образование ионных пар в водных растворах. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, величина диэлектрической проницаемости твердых тел обычно близка к 10, т. е. значительно меньше, чем диэлектрическая проницаемость воды (80). Во-вторых, в твердых телах кратчайшее расстояние, на которое сближаются ионы, меньше, чем в водных растворах, — по крайней мере в тех случаях, когда ионы, образующие пары в растворе, не теряют сольватной оболочки (сильные электролиты).

Если такая потеря происходит, то и в жидких растворах ионы сильно сближаются, образуя прочный ассоциат. Такой комплекс весьма стабилен, и его правильнее рассматривать не как ионную пару, а как молекулу (слабые электролиты; см. разд. IV.3.2).

Часть заряженных дефектов всегда будет оставаться в неассоциированном состоянии. Неассоциированные дефекты, значительно удаленные друг от друга, также могут взаимодействовать между собой. Именно поэтому наиболее правильным является сочетание двух приближений: введение представления об ассоциатах для учета мощных сил, действующих на коротких расстояниях, и учет сил, действующих на больших расстояниях между простыми заряженными дефектами, на основании теории Дебая — Хюккеля. Такой подход, аналогичный предложенному Бьеррумом [9] и Фуоссом [10] для электролитов, был распространен на твердые вещества Лидьярдом [11].

Следует отметить, что приводимые здесь доводы в пользу введения представления об ассоциатах (удобство объяснения отклонений поведения системы от идеального) отличаются от выдвинутых в гл. VIII, где особое внимание обращалось на новые физические свойства ассоциатов. Ясно, что одно не противоречит другому. Действительно, ведь представление об ассоциатах можно использовать и в случаях, когда они не оказывают заметного влияния на активность, т. е. когда их концентрация очень мала.

IX.1.1. Квазихимические реакции с участием дефектов

Введение структурных элементов создает большую свободу при записи квазихимических реакций. Уравнения таких реакций должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к обычным уравнениям химических реакций, и должны отражать сохранение массы и заряда во время процесса.

Кристаллическая природа твердых тел обуславливает одно дополнительное требование. В кристаллах, в разных местах решетки которых находятся различные атомы, соотношение между количествами мест каждого типа фиксировано в соответствии с кристаллической структурой. Квазихимические реакции дефектов необходимо записывать таким образом, чтобы это соотношение не изменялось в процессе реакции. Очевидно, что указанное ограничение

имеет силу только для реакций в кристаллах соединений. Поскольку в простых твердых телах сохранение строгого соотношения между количествами мест необязательно, то на них это требование не распространяется.

IX.1.2. Закон действия масс и эффективные параметры констант равновесия

Если различные структурные элементы (A, B, C, D) с эффективными химическими потенциалами ξ_i принимают участие в реакции общего типа $\nu_1 A + \nu_2 B \rightleftharpoons \nu_3 C + \nu_4 D$, то при равновесии

$$\sum_i \nu_i \xi_i = 0. \quad (\text{IX.1})$$

Следует учитывать, что для реагентов, записанных в уравнении с правой стороны, нужно брать положительные значения ν_i , а для записанных слева — отрицательные. Если химический потенциал каждого структурного элемента связан с долей мест (x) данного типа, занятых этим структурным элементом, соотношением

$$\xi = \xi^0 + kT \ln x \quad (\text{IX.2})$$

(которое справедливо при достаточно низких концентрациях дефектов), то получим

$$\ln \prod_i x_i^{\nu_i} = - \sum_i \nu_i \xi_i^0 / kT, \quad (\text{IX.3})$$

где $\prod_i x_i^{\nu_i}$ обозначает произведение членов $x_i^{\nu_i}$. Уравнение (IX.3), описывающее закон действия масс, иногда представляется также в виде

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K, \quad (\text{IX.4})$$

где

$$K = \exp \left(- \sum_i \nu_i \xi_i^0 / kT \right). \quad (\text{IX.5})$$

Когда концентрации дефектов слишком велики для того, чтобы можно было применять законы разбавленных растворов, концентрации нужно заменить активностями a . Легко видеть, что из условия равновесия (IX.1) следует

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K \quad (\text{IX.4}')$$

или, вводя коэффициент активности γ ($a = \gamma x$),

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K \prod_i \gamma_i^{-\nu_i}, \quad (\text{IX.4}'')$$

где K также дается уравнением (IX.5).

Как и истинные химические потенциалы, эффективные химические потенциалы можно выразить через энергии (u) и энтропии (s). Единственное различие между этими двумя потенциалами заключается в том, что выражение для эффективного потенциала содержит неопределенную постоянную (t)

$$\mu_i = u_i + pV - Ts_i, \quad (\text{IX.6a})$$

$$\xi_i = u_i + pV - Ts_i + t \quad (\text{IX.6б})$$

и

$$\xi_i^0 = u_i^0 + pV - Ts_i^0 + t. \quad (\text{IX.6в})$$

При решении реальных задач структурные элементы всегда используются в таких сочетаниях, что неопределенная постоянная t исчезает.

Таким образом, константа равновесия реакции, определяемая выражением (IX.5), может быть переписана в виде

$$\ln K = - \sum_i \nu_i \xi_i^0 / kT = - \sum_i \nu_i (u_i^0 + pV) / kT + \sum_i \nu_i s_i^0 / k,$$

где слагаемое, содержащее t , отсутствует, поскольку $\sum_i \nu_i t = 0$. Из этого уравнения нетрудно получить выражение для температурной зависимости K

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{d \sum_i \nu_i \xi_i^0 / T}{k dT} = \frac{\sum_i \nu_i (u_i^0 + pV)}{kT^2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (\text{IX.7})$$

где ΔH^0 — энтальпия реакции при стандартных условиях.

Или

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^0}{R} \quad (\text{IX.8})$$

и

$$K = K^0 \exp \left(- \frac{\Delta H^0}{RT} \right). \quad (\text{IX.9})$$

В этом выражении

$$K^0 = \frac{\sum_i \nu_i s_i^0}{k} = \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (\text{IX.10})$$

где ΔS^0 — стандартное изменение энтропии при реакции.

Величины ΔH^0 и ΔS^0 , и тем самым K^0 , как правило, все же зависят от температуры. По причинам, которые будут разъяснены в ходе дальнейшего изложения, константу равновесия реакции удобно записать в виде

$$K = K^0 * \exp (-\Delta H^0 * / RT), \quad (\text{IX.11})$$

где $K^0 *$ и $\Delta H^0 *$ не зависят от температуры. Это выражение описывает изменение K в довольно широкой области температур. Такие *эффективные* величины и будут главным образом использоваться при рассмотрении равновесий в кристаллах и с участием кристаллов; они отмечены звездочками. Переход к истинным величинам ΔH^0 и K^0 осуществляется введением соответствующей температурной зависимости предэкспоненциального множителя

$$K^0 = K^0 * T^n.$$

Построив график в координатах $\ln (K/T^n) - 1/T$, по наклону прямой и точке ее пересечения с осью ординат при $1/T = 0$ можно найти соответственно истинные значения ΔH^0 и K^0 .

Разница между фактической и эффективной величинами весьма заметна в случаях равновесий с участием свободных электронов или дырок или с участием газовой фазы. В обоих случаях предэкспоненциальное выражение должно содержать множители вида

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2},$$

связанные с поступательной составляющей энтропии.

Соответствующее выражение для энтальпии

$$H^0 * = H^0 + \frac{3}{2} RT$$

или

$$h^0 * = h^0 + \frac{3}{2} kT.$$

Для одноатомного пара

$$H^0 = U^0 + pV = U^0 + RT$$

и, таким образом,

$$H^0 * = U^0 + \frac{5}{2} RT \quad (\text{см. разд. IV.2}).$$

IX.1.3. Различные единицы для выражения концентраций и констант

Вопрос о том, каким способом следует выражать концентрации, кажется довольно тривиальным, но тем не менее он заслуживает некоторого внимания. Причина этого заключается в наличии нескольких противоречащих друг другу требований. Пока рассматриваются атомы и атомные дефекты, очевидной единицей концентрации является число дефектов или атомов в местах данного типа, деленное на общее число мест этого типа, т. е. *доля мест*. Эта единица применима и для выражения концентрации электронов и дырок в модели перескакивающего электрона.

Однако в зонной модели концентрации электронов и дырок естественно выражать числом частиц в единице объема, т. е. в виде истинных концентраций.

Ясно, что в случаях, когда имеются структурные элементы обеих групп и когда приходится сравнивать их концентрации, желательно выражать все концентрации в одинаковых единицах. Обычно такой единицей в физике полупроводников служит число частиц в 1 см^3 .

Химику удобнее пользоваться *атомными долями* — числом дефектов, деленным на общее число имеющихся атомов, или *мольными долями* — количеством дефектов, приходящихся на один моль вещества. Каждая из этих единиц имеет свои преимущества. Преимущество атомных долей состоит в том, что они обычно употребляются при описании фазовых диаграмм. Молярные доли, по-видимому, предпочтительнее в тех случаях, когда имеют дело с небольшими концентрациями; кроме того, для важного класса соединений АВ молярные доли тождественны долям мест (см. табл. IX.1). Учитывая эти обстоятельства, мы будем выражать концентрации как в молярных долях, так и в количестве частиц на 1 см^3 .

В табл. IX.1 показана связь различных единиц между собой для соединения A_xB_y , в котором имеется z междоузлий, — $A_xB_y(V_i)_z$.

Таблица IX.1

Переходные множители между различными единицами концентрации дефектов в соединении $A_xB_y(V_i)_z$

	Концентрация, см^{-3}	Атомная доля (отношение числа дефектов к об- щему числу атомов)	Молярная доля (число дефектов на моль)	Доля мест		
				$\frac{n}{n_A}$	$\frac{n}{n_B}$	$\frac{n}{n_{V_i}}$
Концентрация (число дефектов в 1 см^3)	1	$\frac{dL}{M}(x+y)$	$\frac{dL}{M}$	$\frac{dLx}{M}$	$\frac{dLy}{M}$	$\frac{dLz}{M}$
Атомная доля (отно- шение числа дефек- тов к общему числу атомов)	$\frac{M}{dL(x+y)}$	1	$\frac{1}{(x+y)}$	$\frac{x}{x+y}$	$\frac{y}{x+y}$	$\frac{z}{x+y}$
Молярная доля (число дефектов на моль)	$\frac{M}{dL}$	$(x+y)$	1	x	y	z
Доля мест						
$\frac{n}{n_A}$	$\frac{M}{dLx}$	$\frac{(x+y)}{x}$	$\frac{1}{x}$	1	$\frac{y}{x}$	$\frac{z}{x}$
$\frac{n}{n_B}$	$\frac{M}{dLy}$	$\frac{(x+y)}{y}$	$\frac{1}{y}$	$\frac{x}{y}$	1	$\frac{z}{y}$
$\frac{n}{n_{V_i}}$	$\frac{M}{dLz}$	$\frac{(x+y)}{z}$	$\frac{1}{z}$	$\frac{x}{z}$	$\frac{y}{z}$	1

d — плотность; L — число Авогадро; M — молекулярный вес «молекулы решетки» A_xB_y .

При переходе от одной единицы к другой ($c = fc'$) переходные множители (f) всегда включаются в независимую от концентрации часть химического потенциала

$$\xi_c = \xi_c^0 + kT \ln c = \xi_c^0 + kT \ln c',$$

где

$$\xi_{c'}^0 = \xi_c^0 + kT \ln f.$$

Отсюда они входят в значения констант равновесия реакций $kT \ln K = = \sum \nu_i \xi_i^0$. Соответствующие соотношения между константами в различных системах единиц легко вывести для любого конкретного случая.

IX.1.4. Последовательность изложения

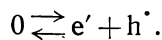
В ходе дальнейшего изложения рассматриваются вопросы, касающиеся образования в твердых телах собственных дефектов разных типов и соотношений между их концентрациями. Затем обсуждаются процессы, происходящие при одновременном присутствии различных собственных дефектов, т. е. взаимодействие дефектов между собой, влияние этого взаимодействия на их концентрации и на фазовые равновесия.

Наконец, разбираются явления, связанные с наличием примесных дефектов одного или более типов; при этом особое внимание уделяется таким вопросам, как механизм внедрения примесей, влияние их на физические свойства, соотношения растворимости и т. д. Общий характер изложения материала во многом напоминает работы Винка и автора [12—16].

Прежде чем переходить к анализу положения дел в конкретных случаях, мы сначала рассмотрим гипотетические случаи, т. е. системы, для которых предполагается, что тип и свойства присутствующих дефектов известны. Такой подход позволяет выделить основные факторы, определяющие поведение кристаллических твердых тел, которые затем можно использовать при обсуждении реальных систем.

IX.1.5. Равновесие электронов и дырок

В кристалле, находящемся в состоянии теплового равновесия, свободные носители тока (электроны и дырки) возникают в результате термического возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этот процесс, по существу, одинаковый и для простых твердых тел и для соединений, можно записать в виде реакции



Равновесные концентрации электронов (n) и дырок (p) определяются законом действия масс

$$np = K_i,$$

где

$$K_i = \exp \left[- \sum \nu_i \xi_i^0 / kT \right] = \exp \left[- \frac{\xi^0(e') + \xi^0(h^{\cdot})}{kT} \right].$$

Подстановка приведенных в разделе VII.9 выражений для ξ^0 дырок и электронов в случае зонной модели при простой невырожденной сферической зоне приводит к соотношению

$$K_i = 4g_c g_v \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^3 \left(\frac{m_c^* m_v^*}{m^2} \right)^{3/2} \exp(-E_i/kT) \text{ см}^{-6} \quad (\text{IX.12})$$

и в случае модели перескакивающего электрона

$$K_i = N_c N_v g_c g_v \exp(-E_i/kT) \text{ см}^{-6}. \quad (\text{IX.13})$$

Здесь N_c и N_v — количество атомов, образующих соответственно «зону» проводимости и валентную «зону», приходящихся на 1 см^3 ; g_c и g_v — вырожденность рассматриваемых состояний.

В обоих выражениях

$$E_i = \epsilon_e^0 + \epsilon_h^0$$

равно ширине запрещенной зоны. Численное различие величин K_i для этих случаев значительно. В зонной модели предэкспоненциальный член имеет величину порядка 10^{38} см^{-6} при комнатной температуре, а в модели перескакивающего электрона эта величина имеет порядок 10^{44} см^{-6} , т. е. она в 10^6 раз больше.

Если зависимость ширины запрещенной зоны от температуры выражается соотношением

$$E_i = E_i^0 + \beta T,$$

то в предэкспоненциальном члене появляется дополнительный множитель $f_T = \exp(-\beta/k)$ (см. разд. XIII.2.3). Для германия

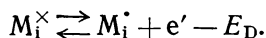
$$\beta = -4,4 \cdot 10^{-4} \text{ эв/град}$$

и $f = 164$ [17].

IX.1.6. Ионизация

Две использованные модели электронной проводимости дают также разные выражения для констант равновесия процессов ионизации.

Рассмотрим некоторый дефект, например атом M в междоузлии (M_i), который может играть роль донора. Ионизация происходит по схеме



Тогда равновесные концентрации электронов и ионизированных и неионизированных центров будут определяться соотношением

$$\frac{n [M_i^\cdot]}{[M_i^\times]} = K.$$

Константа равновесия равна

$$K = \exp[-\{\xi^0(e') + \xi^0(M_i^\cdot) - \xi^0(M_i^\times)\}/kT].$$

Если пренебречь вызванными ионизацией изменениями колебательной энтропии, то можно считать, что разница между членами, относящимися к M_i^\cdot и M_i^\times , целиком связана с изменением степени вырожденности электронного состояния в этих дефектах.

Если M_i^\times содержит спаренные электроны (вырожденность 1), то возникший в результате ионизации центр M_i^\cdot будет иметь неспаренные электроны (вырожденность 2), и тогда

$$\xi^0(M_i^\cdot) - \xi^0(M_i^\times) = kT \ln 2.$$

В противоположном случае, когда M_i^\times имеет неспаренные электроны, а M_i^\cdot — спаренные, эта разница равна $-kT \ln 2$. Подставляя приведенное в разделе VII.9 выражение для $\xi^0(e')$, нетрудно убедиться, что в зонной модели

$$K_i = (4) \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-E_D/kT), \quad (\text{IX.14})$$

тогда как в модели перескакивающего электрона

$$K_1 = \frac{(4)}{2} N_c \exp(-E_D/kT). \quad (\text{IX.15})$$

Когда неионизированный дефект содержит спаренные электроны, в обоих выражениях следует учитывать множитель (4); в противоположном случае его необходимо опустить.

Используя эти соотношения, из экспериментальных данных по температурной зависимости равновесных концентраций можно рассчитать энергию ионизации (E_D). Часто полученные таким образом экспериментальные величины полезно сравнить с вычисленными теоретически. При этом следует выделять два существенно разных метода расчета. В первом случае пренебрегают специфическим взаимодействием между удаляющимися при ионизации валентными электронами и основным атомом центра (например, атомом или ионом примеси). Это оправдано, если электрон связан около дефекта на орбите с большим радиусом. Тогда для неполярных веществ E_D в первом приближении дается в виде (так называемая водородо(гелиево)-подобная модель [18])

$$E_D^* = 13,6 \left(\frac{z}{\epsilon} \right)^2 \frac{m^*}{m} \text{ эв}, \quad (\text{IX.16})$$

где z — эффективный заряд ионизированного центра, ϵ — диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = n^2$) и m^*/m — отношение эффективной массы электрона к массе покоящегося электрона. Если a — расстояние до ближайшего соседа и E_1 — ширина запрещенной зоны, то это соотношение справедливо только при $E_D \ll E_1$ и

$$\frac{a}{0,529} \ll \frac{\epsilon}{z} \frac{m}{m^*}.$$

В полярных веществах зазоры между локальным уровнем и краем зоны для оптических переходов (поглощение, люминесценция) и для переходов в условиях термического равновесия различаются [19].

Для учета этого обстоятельства в расчеты можно ввести фактор C :

$$C = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon},$$

где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость, а ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость (равная n^2 , где n — показатель преломления). Тогда

$$\left. \begin{aligned} (E_D)_{\text{therm}} &= 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{z}{\epsilon} + \frac{5}{16} C \right)^2, \\ (E_D)_{\text{abs}} &= 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{z}{\epsilon} + \frac{15}{16} C \right) \left(\frac{z}{\epsilon} + \frac{5}{16} C \right), \\ (E_D)_{\text{fl}} &= 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{z}{\epsilon} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.17})$$

Заметим, что все три величины становятся одинаковыми при $C = 0$, т. е. при $\epsilon = \epsilon_\infty$.

Кроме того, следует отметить, что эти выражения не содержат параметров, зависящих от природы атома, образующего центр.

Во втором методе расчета специфическое взаимодействие между валентным электроном и центральным атомом является решающим, поскольку принимается, что радиус орбиты электрона мал и он находится фактически в пределах центрального атома (внутренняя связь) [20]. Энергия ионизации центра определяется в этом случае такими характерными величинами, как энергия ионизации центрального атома (для донора) или сродство к электрону (для акцептора). Кроме того, в выражение для энергии ионизации входят слагае-

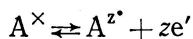
мые, отражающие участие кристалла: локальный электростатический потенциал (потенциал Маделунга, Mq^2/r), поляризационное слагаемое и слагаемое, учитывающее отталкивание, появление которых обусловлено разным зарядом и размером центрального атома в начальном и конечном состояниях

$$(E_D)_{\text{therm}} = I + M \frac{q^2}{r} + \Delta E_{\text{pol}} + \Delta E_{\text{rep}}.$$

Обычно априори трудно решить, какой из двух методов следует использовать. Тогда приходится вычислять по обоим способам, причем один дает более низкие положения уровней, отвечающих фактически реализуемому основному состоянию. Такие расчеты для центров, образованных O, S, Se и Te в AgCl, приводятся в работе [20]. Ранее, исходя из аналогичных соображений, оценивались положения уровней акцепторных центров Li_{Ni} в $\text{NiO} + \text{Li}$ [21] и активаторов Cu_{Zn} и Ag_{Zn} в $\text{ZnS} + \text{Ag}$ или Cu [22]. Кроме того, второй метод расчета был применен для нахождения положения энергетических уровней однотипных ионов, являющихся не дефектами, а нормальными компонентами ионного кристалла [23].

IX.1.7. Электронные равновесия с участием вырожденных состояний электронов

Когда концентрация электронов или дырок настолько велика, что статистика Больцмана становится неприменимой, в полученные в предыдущих разделах выражения для закона действия масс приходится вносить поправки. По Розенбергу [24] это можно сделать введением коэффициента активности. Тогда для процесса ионизации



получим

$$\frac{[\text{A}^{z*}] n^z \gamma^z}{[\text{A}^\times]} = K.$$

В разделе VII.9 уже указывалось, что γ можно выразить в виде

$$\gamma = n^y,$$

причем оказывается, что $y = \ln \gamma / \ln n$ является почти линейной функцией n (см. рис. VII.5).

Поэтому выражение для закона действия масс можно переписать следующим образом:

$$\frac{[\text{A}^{z*}] n^{z(1+y)}}{[\text{A}^\times]} = K.$$

Из этого соотношения видно, что показатель степени y концентрации электронов оказывается в $(1+y)$ раз большим, чем следовало бы ожидать по уравнению реакции.

При

$$[\text{A}^{z*}] = n \quad n = (K [\text{A}^\times])^{\frac{1}{z(1+y)+1}}.$$

Следовательно, при $y > 0$ наклон кривой в координатах $\ln n - \ln [\text{A}^\times]$ уменьшается с увеличением y . Очевидно, что указанное обстоятельство следует принимать во внимание всякий раз, когда по наклону такой кривой определяется число участвующих в реакции электронов (z). Если n (и λ) известны из опыта, то это может быть сделано введением для y значений, взятых в соответствии с рис. VII.5. Более подробно этот вопрос рассматривается в разделе XIII.4.9.

IX.2. АССОЦИАЦИЯ *

Если дефекты в кристалле распределяются хаотически, то имеется определенная вероятность того, что они займут соседние места решетки, т. е. образуют ассоциаты (пары, триплеты и т. д.). Когда дефекты взаимодействуют друг с другом, концентрация ассоциатов зависит от характера взаимодействия; при взаимном притяжении дефектов она будет больше, чем при хаотическом распределении, а при взаимном отталкивании — меньше. Как показано в гл. XIII, концентрацию ассоциатов собственных атомных дефектов можно вычислить непосредственно, не обращаясь к свойствам простых дефектов. Однако, если в ассоциации участвуют примесные структурные элементы, образование ассоциатов лучше рассматривать, исходя из простых дефектов. Такой же подход можно применить и к ассоциатам собственных дефектов.

Рассмотрим общий случай. В соответствии с квазихимической реакцией [25, 26]



из простых дефектов А и В образуется ассоциат; прирост энтальпии при этом составляет ΔH . Если предполагается, что и простые дефекты, и ассоциаты распределяются хаотически, то концентрации ассоциированных и свободных дефектов связаны законом действия масс

$$\frac{[(A_nB_m)]}{[A]^n [B]^m} = K_{AB}. \quad (\text{IX.19})$$

При этом

$$K_{AB} = \exp(-\Delta G^\circ/kT), \quad (\text{IX.20})$$

где ΔG° — стандартное изменение свободной энергии Гиббса, равное

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S. \quad (\text{IX.21})$$

Изменение энтальпии (ΔH) может быть обусловлено кулоновским взаимодействием с поляризационными эффектами или без них, образованием ковалентной связи или отталкиванием, упругим взаимодействием [27, 28] или колебательными эффектами [29]. Несомненно, наиболее важными являются кулоновское взаимодействие и образование химической связи; упругим взаимодействием и колебательными эффектами, как правило, можно пренебречь, хотя они могут иметь значение при низких температурах в случаях, когда отсутствуют более сильные эффекты **.

Обусловленное ассоциацией изменение энтропии можно разделить на конфигурационную и колебательную части. Конфигурационная часть выражается в виде

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln(Z/\sigma), \quad (\text{IX.22a})$$

где Z — число способов, которыми может быть осуществлен ассоциат, и σ — фактор симметрии.

Для ассоциата (AB) Z равно числу эквивалентных мест на кратчайшем расстоянии от А, которые могут быть заняты В (или мест, занятых А, на кратчайшем расстоянии от В); в этом случае $\sigma = 1$. Для ассоциата (AA) Z имеет

* Ассоциация рассматривается в этом месте книги, поскольку она является общим явлением для дефектов во всех твердых телах независимо от того, представляют ли собой твердые тела элементы или соединения, чистые или легированные. Читатель может обнаружить, что для него полезнее сначала пропустить этот раздел, перейдя к гл. X, и возвратиться к нему после лучшего ознакомления с квазихимическим подходом к описанию равновесий дефектов.

** Еще Своллин обнаружил, что стерические эффекты, т. е. упругое взаимодействие, играют заметную роль при образовании пар «примесный атом — вакансия» в кремнии [30].

то же самое значение, но $\sigma = 2$. Для треугольного триплета (AAA) Z определяется более сложно и $\sigma = 3$ и т. д.

Колебательная часть изменения энтропии

$$\Delta S_{\text{vibr}} = k \ln f \quad (\text{IX.226})$$

возникает в результате изменения колебательного спектра кристалла вблизи дефекта при ассоциации [31]*.

В первом приближении

$$f = \prod_i \frac{\nu_i}{\nu'_i}, \quad (\text{IX.23})$$

где ν_i и ν'_i — частоты, относящиеся к свободным и ассоциированным дефектам. Таким образом, если при ассоциации частоты колебаний ν уменьшаются (т. е. $\nu'_i < \nu_i$), то $f > 1$.

Комбинируя уравнения (IX.20) — (IX.226), получим

$$K_{AB} = \frac{Z}{\sigma} f \exp(-\Delta H/kT). \quad (\text{IX.24})$$

В случае простого ассоциата (AB) $\sigma = 1$, и поэтому

$$K_{AB} = \frac{[(AB)]}{[A][B]} = Zf \exp(-\Delta H/kT).$$

Когда имеются ассоциаты только одного типа (например, образованные атомами А и В, расположенными на кратчайшем расстоянии друг от друга), справедливы равенства

$$\begin{aligned} [(AB)] + [A] &= [A]_{\text{tot}}, \\ [(AB)] + [B] &= [B]_{\text{tot}}. \end{aligned}$$

Введя доли

$$\beta_{AB} = \frac{[(AB)]}{[A]_{\text{tot}}}, \quad \beta_A = \frac{[A]}{[A]_{\text{tot}}}, \quad \beta_B = \frac{[B]}{[B]_{\text{tot}}},$$

найдем, что

$$\frac{\beta_{AB}}{\beta_A \beta_B} = [A]_{\text{tot}} Zf \exp(-\Delta H/kT).$$

Для случая $[A]_{\text{tot}} = [B]_{\text{tot}} = C$ условие, соответствующее состоянию, в котором ассоциирована половина дефектов, выражается соотношением

$$\left(\frac{\Delta H}{kT}\right)_{0,5} = \ln C + \ln Zf,$$

т. е. при уменьшении C такое равновесие осуществляется при более низких значениях $\Delta H/kT$ (при меньших значениях ΔH , или больших величинах T), и наоборот. Характер зависимости концентрации свободных и ассоциированных дефектов от $\Delta H/kT$ легко установить следующим образом. При низких значениях $\Delta H/kT$ (малое ΔH , высокие температуры и низкие концентрации или и то и другое вместе) практически все дефекты свободны:

$$[A] = [B] \approx [A]_{\text{tot}} = [B]_{\text{tot}} = C,$$

так что

$$[(AB)] = C^2 Zf \exp(-\Delta H/kT)$$

или

$$\ln [(AB)] = 2 \ln C + \ln Zf - \Delta H/kT,$$

т. е. логарифм концентрации ассоциата линейно увеличивается с $-\Delta H/kT$.

* См. также раздел XIII.2.3.

При больших значениях $\Delta H/kT$ (большое ΔH , низкие T и большие концентрации или и то, и другое вместе) ассоциация осуществляется практически полностью. Следовательно,

$$[(AB)] \approx [A]_{\text{tot}} = [B]_{\text{tot}} = C$$

и

$$[A]^2 = \frac{C}{Zf} \exp(\Delta H/kT)$$

или

$$\ln [A] = 1/2 \{ \ln C - \ln Zf + \Delta H/kT \}.$$

Таким образом, опять получается линейная зависимость $\ln [A]$ от $\Delta H/kT$, но с вдвое меньшим наклоном. Прямые, изображающие $\ln [(AB)]$ и $\ln [A] = \ln [B]$ как функции $\Delta H/kT$, пересекаются при концентрациях

$$[(AB)] = [A] = C,$$

отвечающих

$$\Delta H/kT = \ln C + \ln Zf.$$

Очевидно, что в этой точке приближенное рассмотрение становится уже неверным. Однако интересно отметить, что точка пересечения линий при приближенном решении соответствует точке, где при строгом решении

$$[(AB)] = [A] = 1/2 C.$$

Такой метод приближения можно использовать и при рассмотрении ассоциации как функции концентрации. Выражения для долей свободных и ассоциированных дефектов выглядят тогда следующим образом:

а) $\Delta H/kT$ и C , или оба вместе, малы, $\beta_A = \beta_B \approx 1$

$$\ln \beta_{AB} = \ln C + \ln Zf - \Delta H/kT,$$

б) $\Delta H/kT$ и C , или оба вместе, велики, $\beta_{AB} \approx 1$

$$\ln \beta_A = \ln \beta_B = -1/2 \{ \ln C + \ln Zf - \Delta H/kT \}.$$

При замене натурального логарифма на десятичный в этих выражениях вместо $\Delta H/kT$ появится $(\Delta H/2,3 kT)$.

На рис. IX.1, а показаны точное и приближенное решения относительно концентраций (мольных долей) свободных и спаренных дефектов как функций $\Delta H/kT$ в случае, когда

$$Z = 4, \quad f = 1.$$

На рис. IX.1, б для определенных значений $\Delta H/kT$ показана зависимость концентрации пар и свободных дефектов от общей концентрации. На рис. IX.1, в и г концентрации выражены в мольных долях.

До сих пор рассматривались только ассоциаты, образованные дефектами, находящимися в соседних узлах решетки.

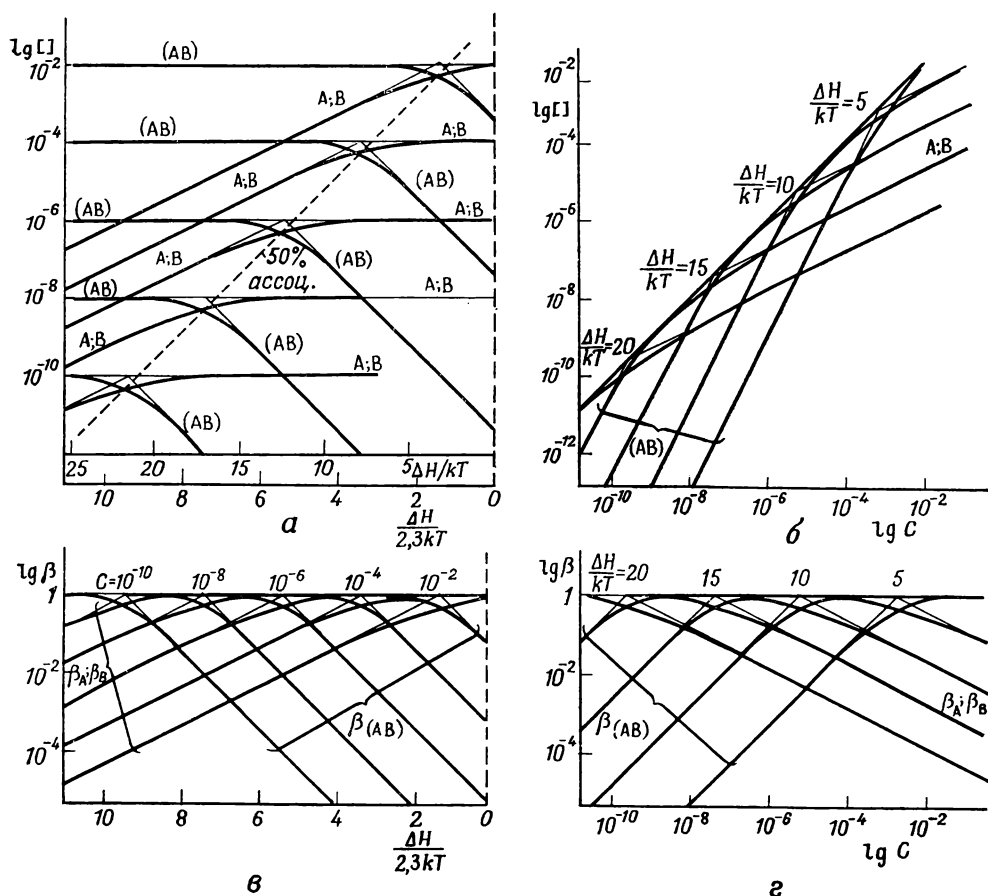
Однако когда взаимодействие А и В приводит к возникновению значительной концентрации «плотных» пар, могут появляться также пары, в которых А и В находятся на несколько большем расстоянии, например порядка двух или трех атомных расстояний (возбужденные ассоциаты) [32]. Каждый такой ассоциат (j) будет иметь различную энтальпию образования (ΔH_j). Процесс ассоциации описывается уравнением типа



Концентрация ассоциата по-прежнему определяется соотношением

$$\frac{[(AB)_j]}{[A][B]} = K_{(AB)_j} = Z_j f_j \exp(-\Delta H_j/kT). \quad (\text{IX.26})$$

Отметим, что величины $[A]$ и $[B]$ в уравнениях (IX.19) и (IX.26) представляют собой концентрации свободных А и В. Таким образом, если рассматриваются различные ассоциаты $(AB)_1$, $(AB)_2$, $(AB)_3 \dots (AB)_n$, где цифры



Р и с. IX.1. Концентрации (атомные доли) ассоциированных и свободных дефектов (А, В) как функция $\Delta H/kT$; случай, когда $[A]_{\text{tot}} = [B]_{\text{tot}} = C$ и $Zf = 4$. а — концентрация дефектов как $f(\Delta H/kT)$; б — концентрация дефектов как $f(C)$; в — доля ассоциированных дефектов как $f(\Delta H/kT)$; г — доля ассоциированных дефектов как $f(C)$. В каждом случае одна из двух переменных используется как параметр.

1, 2, 3, ... характеризуют расстояния между А и В в ассоциате, то концентрация свободных дефектов А равна

$$[A] = [A]_{\text{tot}} - [(AB)_1] - [(AB)_2] - [(AB)_3] - \dots - [(AB)_n] =$$

$$= [A]_{\text{tot}} - \sum_{j=1}^{j=n} [(AB)_j]. \quad (\text{IX.27})$$

Откуда следует [33]

$$\frac{[(AB)_j]}{[A]_{\text{tot}} - \sum_j [(AB)_j] \{ [B]_{\text{tot}} - \sum_j [(AB)_j] \}} = K_{(AB)_j}. \quad (\text{IX.28})$$

Теперь появляется необходимость выбора критерия для решения вопроса о том, являются ли дефекты А и В частью комплекса или они свободны.

По-видимому, целесообразно говорить об ассоциатах, пока

$$|\Delta H_j| \geq 2kT,$$

т. е. энергия ассоциации должна быть больше энергии, связанной с тепловым движением [8].

Таким образом, при определении концентраций А и В, для которых можно применить закон действия масс, необходимо учитывать все конфигурации с $\Delta H_j \geq 2kT$. Наиболее просто это осуществить вычислением суммы концентраций всех ассоциатов $\sum_j [(AB)_j]$ при помощи выражения, полученного сложением уравнений типа (IX.28) для различных значений j :

$$\frac{\sum_j [(AB)_j]}{\{[A]_{\text{tot}} - \sum_j [(AB)_j]\} \{[B]_{\text{tot}} - \sum_j [(AB)_j]\}} = K_{\Sigma}, \quad (\text{IX.29a})$$

где

$$K_{\Sigma} = \sum_{j=1}^{j=n} Z_j f_j \exp(-\Delta H_j/kT). \quad (\text{IX.29b})$$

Если концентрации А и В равны, то уравнение (IX.29a) принимает вид

$$\frac{\sum_j [(AB)_j]}{\{[A]_{\text{tot}} - \sum_j [(AB)_j]\}^2} = K_{\Sigma}. \quad (\text{IX.30})$$

Вводя долю спаренных дефектов

$$\beta_{\Sigma} = \frac{\sum [(AB)_j]}{[A]_{\text{tot}}}, \quad (\text{IX.31})$$

можно написать

$$\frac{\beta_{\Sigma}}{(1-\beta_{\Sigma})^2} = [A]_{\text{tot}} K_{\Sigma}, \quad (\text{IX.32})$$

причем доля пар одного типа дается соотношением

$$\frac{\beta_j}{(1-\beta_{\Sigma})^2} = [A]_{\text{tot}} K_j. \quad (\text{IX.33})$$

К счастью, во многих случаях, когда происходит ассоциация, концентрация ассоциатов с кратчайшим расстоянием между простыми дефектами гораздо больше (примерно в 10 раз) концентрации возбужденных ассоциатов, и поэтому последними можно пренебречь. Степень ассоциации можно определить с помощью рис. IX.1, или, наоборот, анализируя экспериментальные данные на основании закона действия масс, можно получить приблизительные величины ΔH и Zf .

Константу K_{Σ} в выражении (IX.29a) можно оценить прямым суммированием констант различных процессов ассоциации. Некоторые авторы [8] предпочитают заменять суммирование интегрированием, используя метод, аналогичный примененному Бьеррумом и Фуоссом при расчете образования пар в жидких электролитах [10]. По существу они основываются на предположении о том, что кристалл проявляет скорее свойства непрерывной среды, а не точечной решетки.

В этом случае вычисляют вероятность $g(r) dr$ нахождения дефекта одного типа на расстоянии r от дефекта другого типа. Эта величина равна вероятности обнаружить дефект II внутри сферического слоя объемом $4\pi r^2 dr$ при отсутствии между ними других дефектов, и находится из двух условий:

1) объем $4/3\pi r^3$, заключенный внутри сферической оболочки, должен быть свободен от дефекта II;

2) дефект II должен находиться внутри оболочки с объемом $4\pi r^2 dr$.

Если кристалл рассматривается как непрерывная среда, то вероятность первого события

$$P_1 = 1 - \int_a^r g(r) dr, \quad (\text{IX.34})$$

где a — расстояние максимального сближения.

Вероятность второго события

$$P_2 = 4\pi r^2 dr \cdot F(r)$$

при

$$F(r) = C \exp(-\Delta H_r/kT), \quad (\text{IX.35})$$

где C — число дефектов на 1 см^3 и ΔH_r — энергия взаимодействия между I и II дефектами на расстоянии r . Вероятность того, что дефект II является ближайшим соседом дефекта I и находится в сфере радиуса r с центром в I, дается произведением P_1 и P_2 . Таким образом, получаем интегральное уравнение

$$g(r) = \left\{ 1 - \int_a^r g(r) dr \right\} 4\pi r^2 F(r). \quad (\text{IX.36})$$

При отсутствии взаимодействия ($\Delta H = 0$) это выражение упрощается

$$g(r) = 4\pi r^2 C \exp(-4/3\pi r^3 C).$$

Откуда следует, что функция распределения имеет максимум вблизи $r = (3/4\pi C)^{1/3}$, т. е. радиуса среднего объема, приходящегося на один дефект, как и следует ожидать при случайном распределении. Для энергии взаимодействия

$$\Delta H = -t/r,$$

как, например, в случае электростатического взаимодействия между противоположно заряженными дефектами (кулоновское взаимодействие), кривая распределения имеет два пика: один, соответствующий ассоциатам, при малых расстояниях и другой, соответствующий свободным дефектам, при больших расстояниях (рис. IV.1).

Точка минимума между двумя максимумами находится при $r = b$, где

$$\Delta H = -t/b = 2kT.$$

При $r > b$ энергия взаимодействия становится меньше тепловой энергии, и ею можно пренебречь.

При таком подходе выражение (IX.29б) в виде суммы заменяется интегралом

$$K_\Sigma = 4\pi \int_a^b r^2 \exp(t/rkT) dr. \quad (\text{IX.37})$$

Интегрирование проводится от расстояния максимального сближения дефектов a до расстояния b , дальше которого взаимодействие между дефектами пренебрежимо мало. Этот интеграл равен

$$K_\Sigma = 4\pi \left(\frac{t}{kT} \right)^3 Q(\alpha), \quad (\text{IX.38})$$

где $\alpha = t/akT$, а значения функции $Q(\alpha)$ приведены в табл. IX.2.

Если K_Σ определяется из опыта, то при условии, что известно t (см. разд. IX.2.1), можно найти $Q(\alpha)$ и, следовательно, α и a .

Заметим, что закон действия масс (IX.3) в этом методе все же используется, причем ассоциатами считаются все конфигурации с расстояниями $r < b$.

Таблица IX.2

α	$\lg Q(\alpha)$	α	$\lg Q(\alpha)$
2,0	$-\infty$	20	3,59
2,5	-0,728	25	5,35
3,0	-0,489	30	7,19
4,0	-0,260	35	9,08
5,0	-0,124	40	11,01
6,0	0,016	45	12,99
7,0	0,152	50	14,96
8,0	0,300	55	16,95
9,0	0,470	60	18,98
10	0,655	65	21,02
12	1,125	70	23,05
14	1,680	75	25,01
16	2,275	80	27,15
18	2,92		

Пренер [34] внес сюда два изменения. Во-первых, он предложил рассматривать кристалл не как непрерывную среду, а как обычную кристаллическую решетку с расположенными в определенных точках атомами или ионами. При этом взаимодействия рассчитываются отдельно с помощью выражений типа

$$\sum Z_j \exp(-\Delta H_j/kT),$$

а не через интеграл, как это делали Фуосс и Рейс.

Во-вторых, Пренер отказался от использования закона действия масс. Выражения для долей ассоциатов на расстоянии r_j получаются непосредственно из рассмотрения вероятностей

$$\begin{aligned} \beta_j &= A \exp\left(\frac{t}{r_j kT}\right) \exp\left(-C \sum_{k=1}^{k=j} Z_k\right) [\exp(CZ_j) - 1] \approx \\ &\approx ACZ_j \exp\left(\frac{t}{r_j kT}\right) \exp\left(-C \sum_{k=1}^{k=j} Z_k\right), \end{aligned} \quad (\text{IX.39})$$

где Z_j — число мест решетки на расстоянии r_j и A — нормировочная постоянная, вычисляемая из условия $\sum_j \beta_j = 1$. Необходимость введения нормировочной постоянной возникает в связи с вычислением абсолютной вероятности (по существу это плата за отказ от учета закона действия масс). Отсутствие этой постоянной в методе, использующем закон действия масс, объясняется тем, что при сопоставлении вероятностей различных конфигураций она исключается.

Как будет видно из дальнейшего, различные подходы дают почти одинаковые результаты.

IX.2.1. Ассоциация противоположно заряженных дефектов в неполярных кристаллах

Энергия взаимодействия (ΔH) противоположно заряженных дефектов в элементарных веществах, таких, как германий, может быть приближенно записана в виде

$$\Delta H = -q^2/\epsilon r,$$

т. е.

$$t = q^2/\epsilon,$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная, а q — заряд.

При более тщательном рассмотрении следует также учитывать энергию, обусловленную силами отталкивания, удерживающими дефекты в ассоциате на расстоянии максимального сближения, и невозможность использования для малых расстояний макроскопическую диэлектрическую проницаемость.

Если потенциал отталкивания выражается как $V_{\text{rep}} \approx r^{-n}$, то отталкивание приводит к уменьшению энергии связи в $(1-1/n)$ раз. Для $n \approx 8-9$ (как во многих веществах) уменьшение составляет 10—15%. Однако второй фактор вызывает увеличение энергии связи, причем, по оценке Рейса и др. [8], также на 10—15%. Таким образом, эти поправки приблизительно компенсируют друг друга.

Рассмотрим германий, содержащий отрицательно заряженные атомы акцептора ($A = B, Al, Ga, In$), располагающиеся в узлах решетки, и положительно заряженные междоузельные атомы донора (Li_i). По Рейсу и др. эти дефекты ассоциируют с образованием нейтральных пар [8]. Процесс ассоциации можно записать в виде реакции



Концентрация ассоциатов определяется законом действия масс

$$\frac{[(A_{Ge}Li_i)_j^{\times}]}{[A'_{Ge}][Li_i]} = K_{P,j} \quad (IX.40)$$

при

$$K_{P,j} = Z_j f \exp(-\Delta H_j/kT), \quad (IX.41)$$

где Z_j — количество междоузлий на расстоянии r_j от определенного места в решетке (положение, которое считается занятым акцептором) и f — множитель, обусловленный изменениями колебательной энтропии (см. разд. IX.2).

Отметим, что, как указано в разделе IX.2, выражение IX.40 справедливо для любого ассоциата, характеризующегося данным j , если некоторая часть атомов, образующих ассоциаты, не включена в концентрацию свободных дефектов A'_{Ge} и Li_i .

В табл. IX.3 приведены значения Z_j и r_j для междоузлий, находящихся на расстоянии r_j от атома в данном узле решетки, и величины ΔH_j для каждого расстояния.

Таблица IX.3

Ассоциация акцепторов (A) в узлах решетки и междоузельных доноров (D) в германии

Количество (Z_j) междоузлий (V_i) на расстоянии r_j от данного узла решетки			$\Delta H_j = -\frac{q^2}{\epsilon r_j}$ ($\epsilon = 16$)	Расстояние r'_j при смещении D_i^{\times} по направлению к другому участнику пары	$\Delta H'_j = -\frac{q^2}{\epsilon r'_j}$	Доля пар (β_j) при 600° К для $[A_{Ge}]_{\text{tot}} = [D_i]_{\text{tot}}$		
j	Z_j	r_j (Å)	$-\Delta H_j$ (эВ)	r'_j (Å)	$-\Delta H'_j$ (эВ)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
1	4	2,44	0,363	1,70	0,52	0,343	0,66	0,82
2	6	2,83	0,313	2,40	0,37	0,03	0,057	0,07
3	12 } 20	4,73 } 4,80	0,187 } 0,184	4,73 } 4,80	0,184	0,003	0,005	0,006
4	8 } 36	4,90 } 6,25	0,18 } 0,143	4,90 } 6,33	0,143	0,002	0,004	0,005
Общая доля ассоциатов						0,38	0,73	0,90

Сумма ковалентного радиуса акцептора $r_{A(c)}$ и ионного радиуса лития значительно меньше кратчайшего расстояния $A - V_i$ (2,44 Å).

Например, для бора и галлия соответствующие суммы радиусов равны:

$$r_{B(c)} + r_{Li^+} = 0,88 + 0,60 = 1,48 \text{ \AA},$$

$$r_{Ga(c)} + r_{Li^+} = 1,26 + 0,60 = 1,86 \text{ \AA}.$$

Поэтому можно ожидать, что литий смещен от центра междоузлия ближе к акцептору. Это, конечно, приводит к более сильной связи в первой сфере и для расстояния $r_1 = 1,7 \text{ \AA}^*$ дало бы увеличение ΔH_1 до 0,52 эв.

Аналогичное смещение Li_i может происходить и в сферах, расположенных дальше от атома акцептора. Но в этих случаях смещение зависит не от $r_{A(c)}$, как ранее, а от $r_{Ge(c)}$. Причем эта зависимость оказывается довольно сложной, так как литий сдвигается не навстречу атомам германия, а может частично проникать между ними.

Можно предполагать, что уменьшение радиуса второй сферы несколько меньше, чем первой, так что r_2 уменьшается до 2,40 \AA. Это приводит к увеличению ΔH_2 до 0,37 эв.

Как будет показано позже, основное участие в ассоциации принимают две первые сферы, поэтому более дальние допустимо не учитывать.

Этот же довод может служить оправданием пренебрежению не приведенными в таблице сферами с большими радиусами, несмотря на то что соответствующие энергии связи все же больше $2kT$ (критерий наличия тенденции к ассоциации).

Для того чтобы показать относительную важность образования ассоциатов, принимая $f = 1$, мы вычислили концентрацию пар как функцию температуры и концентрации для того случая, когда концентрации А и В равны. Полученные при использовании соотношения (IX.33) результаты приведены на рис. IX.2 и в табл. IX.3, откуда видно, что образование пар заметно зависит от температуры и концентрации участников реакции.

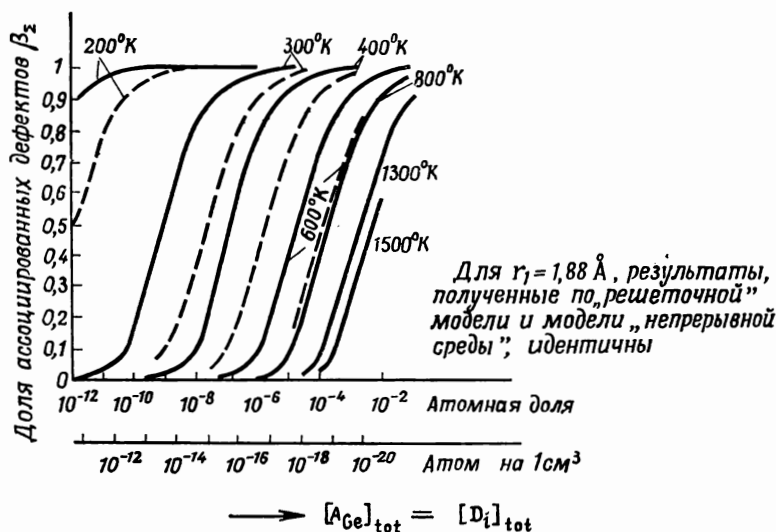
Следует подчеркнуть, что с помощью расчетов можно ответить только на вопрос о стабильности пар. Образуются же они в действительности или нет, зависит от подвижности дефектов при температуре существования устойчивых пар. Оказывается, что при малых концентрациях дефектов ассоциаты устойчивы только при сравнительно низких температурах. В таких условиях могут возникать ассоциаты, одним из компонентов которых являются подвижные междоузельные атомы. Для ассоциации дефектов в узлах решетки (например, ионизированных доноров D_{Ge}^+ и акцепторов A_{Ge}^-), подвижность которых крайне мала, также требовались бы низкие температуры, но, так как оба участника неподвижны, ассоциация невозможна (или по крайней мере происходит в течение чрезвычайно длительного времени). Можно ожидать, что такие ассоциаты будут образовываться только при высоких концентрациях дефектов, когда температура существования устойчивых ассоциатов и соответственно подвижность дефектов также более высока **.

Из таблицы IX.3 ясно видно, что основная часть ассоциатов образована ближайшими соседями, причем на долю одной первой сферы приходится около 90% ассоциатов. Тот же результат получен Пренером на основании его метода вычисления абсолютных вероятностей для несколько иного случая (ассоциация в ZnS) [34]. Поэтому в большинстве случаев ассоциатами, участники которых не являются ближайшими соседями, можно пренебречь. При этом вносится небольшая ошибка, но она, вероятно, меньше ошибки, связанной с использованием для ΔH простого кулоновского выражения.

* Такая величина r_1 выбрана для облегчения сравнения с результатами, полученными несколько отличающимся методом, описанным ниже.

** Это положение использовалось в экспериментальном исследовании, проведенном в работе [35].

На рис. IX.2 нанесены также линии, рассчитанные по методу Рейса (кристалл — непрерывная среда). Результаты, полученные двумя методами, очень близки и становятся идентичными при небольших исправлениях расстояния минимального сближения, если принять $a = 1,88 \text{ \AA}$ для «решеточной» модели и $a = 1,7 \text{ \AA}$ для модели «непрерывной среды». Это соответствует уменьшению ΔH в «решеточной» модели от 0,52 до 0,47 эв (приблизительно на 10%).



Р и с. IX.2. Общая доля ассоциатов для равных концентраций акцепторов в узлах решетки и междоузельных доноров в германии при разных температурах. Сплошные линии: «решеточная» модель, $r_1 = 1,7 \text{ \AA}$, подход на основании закона действия масс; пунктирные линии: модель «непрерывной среды», $a = 1,7 \text{ \AA}$ (Рейс и др. [8]).

Рейс и др. [8] и Мейта [36] экспериментально изучали процесс образования пар междоузельного лития с акцепторами в узлах решетки в германии и кремнии.

Эти опыты основаны на том факте, что в присутствии примесных атомов происходит уменьшение подвижности электронов и дырок, особенно если атомы примеси создают центры, имеющие эффективный заряд, обуславливающий рассеяние носителей тока на ионизированных примесях; рассеяние на образованных донорами и акцепторами нейтральных ассоциатах гораздо меньше.

Если к содержащим атомы акцептора германию или кремнию добавляется определенное количество атомов донора и при этом не происходит ассоциации, то рассеяние носителей тока увеличивается, и их подвижности уменьшаются. Однако при образовании ассоциатов доноры удаляют рассеивающие акцепторы, вызывая увеличение подвижности. Так, подвижности в образцах с добавкой атомов донора и без них будут равны, когда действие свободных доноров и действие ассоциированных донорно-акцепторных пар взаимно компенсируются, т. е. когда в ассоциированной форме будет находиться 50% атомов донора.

Значения констант ассоциации, вычисленные на основании полученных в этих работах экспериментальных данных с помощью соотношения

$$K_P = \frac{[(Li_1A)^{\times}]}{[Li_1^{\cdot}][A^{\cdot}]} = \frac{1/2 [Li]_{tot}}{1/2 [Li]_{tot} \{ [A]_{tot} - 1/2 [Li]_{tot} \}} = \frac{1}{[A]_{tot} - 1/2 [Li]_{tot}},$$

представлены в табл. IX.4.

Рейс и др. отождествили эту константу с K_{Σ} в их модели «непрерывной среды», что привело к указанным в табл. IX.5 расстояниям максимального сближения.

Таблица IX.4

Константы ассоциации междоузельного лития и акцепторов в узлах решетки для германия и кремния

Веще- ство	Ак- цеп- тор	Концентрация акцептора		Концентрация лития		Температура (°K), при которой ас- социировано 50% Li	K_p , атомная доля
		см-3	атомная доля	см-3	атомная доля		
Ge	B	$7,0 \cdot 10^{16}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{16}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	338	$1,09 \cdot 10^6$
	B	$7,0 \cdot 10^{16}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$5,54 \cdot 10^{16}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$	320	$1,04 \cdot 10^6$
	B	$7,0 \cdot 10^{16}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$5,85 \cdot 10^{16}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	330	$1,08 \cdot 10^6$
	Al	$9,5 \cdot 10^{15}$	$2,16 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{15}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$	350	$8,8 \cdot 10^5$
	Ga	$3,0 \cdot 10^{17}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{17}$	$6,35 \cdot 10^{-6}$	440	$2,75 \cdot 10^5$
	Ga	$9,0 \cdot 10^{15}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{15}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$	348	$7,33 \cdot 10^5$
	In	$3,3 \cdot 10^{17}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{17}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	476	$1,86 \cdot 10^5$
Si	In	$3,3 \cdot 10^{17}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{17}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	426	$2,24 \cdot 10^5$
	Al	$7,7 \cdot 10^{17}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$6,24 \cdot 10^{16}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	470 ± 50	$1,13 \cdot 10^6$

Пелл [37], используя метод, заключающийся в изучении дрейфа ионов Li_i^+ в кристалл кремния, легированного бором (дрейф наблюдался по движению p - n -переходов [38]), получил данные по образованию пар между бором и междоузельным литием в кремнии.

На основании скорости движения p - n -перехода определяется подвижность свободного Li_i^+ и отсюда суммарный коэффициент диффузии D_M , который меньше истинного, микроскопического коэффициента диффузии D_{Li} , определяемого в образцах без бора.

Это обусловлено тем, что мигрирует только неассоциированный литий.

В p - n -переходе выполняется равенство $[Li]_{tot} = [B]_{tot}$ или, поскольку имеются и свободные, и спаренные литий и бор,

$$[(Li B)^{\times}] = [B]_{tot} - [B_{Si}'] = [Li]_{tot} - [Li_i^+] = [B]_{tot} (1 - \alpha),$$

где α — доля неспаренного лития.

Далее,

$$[Li_i^+] = [B_{Si}'].$$

Поэтому

$$K_p = \frac{[(Li B)^{\times}]}{[Li_i^+] [B_{Si}']} = \frac{1}{[B]_{tot} \alpha^2 (1 - \alpha)}.$$

Отметим, что для $\alpha \ll 1$

$$D_{Li}/D_M = 1/\alpha \approx \sqrt{[B]_{tot}}.$$

Такая зависимость наблюдается на опыте.

Полученные на основании теории Рейса расстояния максимального сближения приведены в табл. IX.5.

Таблица IX.5

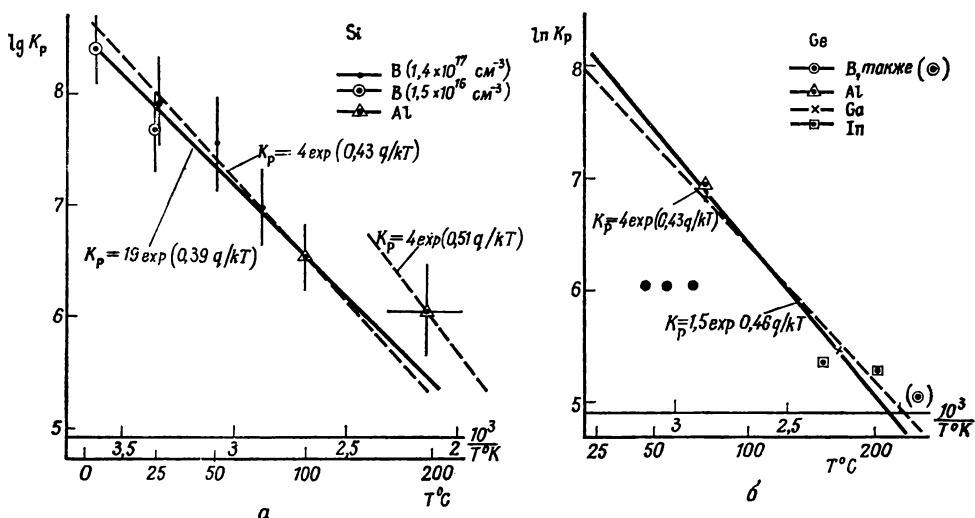
Расстояния максимального сближения a для различных акцепторов, занимающих узлы решетки, и междоузельного лития Li_i^+ в германии и кремнии, полученные на основе модели «непрерывной среды» (Рейс и др. [8], Пелл [37])

Акцептор	Сумма ради- усов $r_A(c) + r_{Li}$ Å	a , Å		Акцептор	Сумма ради- усов $r_A(c) + r_{Li}$ Å	a , Å	
		Ge	Si ^{a)}			Ge	Si ^{a)}
B	1,48	2,16	2,2—2,4 [42]	Ga	1,86	1,72	
Al	1,86	1,68	1,9±0,3	In	2,04	1,83	

a) При $\epsilon = 13,7$ (по данным Уотсона и др. [39]).

Из таблицы видно, что эти величины в случае Al, Ga и In близки к сумме ионного радиуса лития и ковалентных радиусов акцепторов. Для бора это расстояние значительно больше суммы указанных радиусов.

Полученные результаты можно интерпретировать также на основе «решеточной» модели, отождествляя K_p с константой, определяющей образование пар, построенных из ближайших соседей. Тогда графическое изображение в координатах $\lg K_p - 1/T$ позволяет найти значения Zf и ΔH (рис. IX.3). Поскольку анализ по методу Рейса указывает на существование небольших различий в расстояниях максимального сближения для разных акцепторов,



Р и с. IX.3. Температурная зависимость констант ассоциации для ассоциации в германии и кремнии междоузельного лития (Li_i) и различных акцепторов, замещающих атомы основного вещества (данные для кремния — по результатам Мейта [36] и Пелла [37]; данные для германия — по результатам Рейса и др. [8]).

то можно предположить заранее, что определение Zf и ΔH указанным выше способом пригодно только для точек, полученных при разных температурах в случае одинаковых атомов.

Данные Пелла для системы Si + B + Li удовлетворяют этому требованию (рис. IX.3, a). Опытным данным лучше всего соответствует уравнение

$$K_p = 19 \exp(0,39 q/kT), \quad (\text{IX.42a})$$

откуда при $Z = 4$, $f \approx 5$. Однако зависимость

$$K_p = 4 \exp(0,43 q/kT), \quad (\text{IX.42b})$$

приводящая к значению $f = 1$, почти столь же хорошо описывает экспериментальные данные. Для найденной Уотсоном и др. [39] диэлектрической проницаемости $\epsilon = 13,7$ энергия образования пар равна $-0,39 \text{ эв}$ (или $-0,43 \text{ эв}$), что дает расстояние максимального сближения $2,64 \text{ \AA}$ (или $2,4 \text{ \AA}$), близкое к значениям, определенным методом Рейса, и значительно большее суммы ионного радиуса Li^+ и атомного радиуса бора. Для алюминия в кремнии имеется только одна экспериментальная точка; принимая $f = 1$, получим $H_p = -0,51 \text{ эв}$ и $a = 2,02 \text{ \AA}$, что мало отличается от суммы радиусов.

В германии единственной примесью, для которой приводятся данные при разных температурах, является галлий. Проходящая через экспериментальные точки прямая, выражающая зависимость $\ln K_p$ от $1/T$, соответствует уравнению

$$K_p = 1,5 \exp(0,46 q/kT), \quad (\text{IX.43a})$$

откуда $K^0 = Zf = 1,5$ и, следовательно, $f \approx 4$ (рис. IX.3, б). Однако точки для алюминия и индия расположены очень близко к этой прямой. По-видимому, различия между алюминием, индием и галлием очень малы. Как и в случае кремния, линия, отвечающая $f = 1$,

$$K_P = 4 \exp(0,43q/kT) \quad (\text{IX.436})$$

почти удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Энергия образования $H_P = -0,46$ эв (или $-0,43$ эв) соответствует парам с расстоянием максимального сближения между простыми дефектами $1,92 \text{ \AA}$ (или $2,05 \text{ \AA}$) близким к сумме радиусов.

Три точки для бора лежат гораздо ниже прямой для алюминия, галлия и индия, что указывает на меньшую энергию связи и тем самым на большее расстояние максимального сближения, аналогично тому как было обнаружено для бора в кремнии.

Однако, как будет видно из дальнейшего (разд. XII.2.4), в других опытах, связанных с ассоциацией лития и бора в германии, бор ведет себя почти так же, как галлий. На рисунке нанесена одна точка, рассчитанная на основании этих данных (точка в круглых скобках); видно, что она лежит недалеко от общей прямой.

Очевидно, что для окончательного выяснения вопроса о том, действительно ли бор ведет себя иначе, чем алюминий, галлий и индий (как показывает большинство имеющихся сейчас данных), требуются дополнительные исследования. На первый взгляд кажется странным, что маленький атом бора должен образовывать пары с наибольшим межатомным расстоянием. Возможно, причина этого заключается в одновременном смещении соседних атомов кремния по направлению к маленькому атому бора, тогда как в случае больших по размеру атомов алюминия, галлия и индия такое смещение отсутствует. В результате междоузлия первой сферы становятся недоступными для атома лития, и он вынужден размещаться дальше от атома бора.

Образование пар наблюдалось также между бором в узлах решетки и междоузельным железом (доноры) в кремнии [40]. Однако полученные результаты по данным, характеризующим температурную зависимость K_P , недостаточно точны для того, чтобы можно было рассчитать надежные значения K_P^0 и H_P . Если предположить, что K_P дается выражением, аналогичным (IX.41), с $Zf = 4$, то вычисленная на основании работы [40] $H_P = -0,52$ эв. Считая эту величину кулоновской энергией связи, найдем $r_{Fe, B} = 1,99 \text{ \AA}$. Отсюда, полагая, что $r_{Fe, B} = r_{Fe^+} + r_{B(c)}$, получим $r_{Fe^+} = 1,11 \text{ \AA}$ — значение вполне приемлемое, хотя и немного большее, чем можно было бы ожидать, исходя из величины радиусов $r_{Fe^{3+}} = 0,67 \text{ \AA}$ и $r_{Fe^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$.

Таким же образом, как это было сделано выше, можно рассмотреть ассоциацию дефектов, имеющих заряды $z_1 z_2$ с z больше единицы. Энергия связи в этом случае увеличивается в $z_1 z_2$ раз. Кроме того, возможно образование более сложных ассоциатов. При наличии одного типа дефектов с двойным отрицательным зарядом и дефектов другого типа с одинарным положительным зарядом могут возникать как однократно заряженные пары, так и нейтральные триплеты. В разд. XII.2.5 рассмотрен пример такого рода — исследованная Морином, Рейсом и Фуллером ассоциация цинка и лития в германии. Уже здесь можно отметить, что образование триплетов также может быть объяснено простым кулоновским взаимодействием с $f \approx 1$, т. е., как и в рассмотренных выше случаях образования пар, изменение колебательной энтропии пренебрежимо мало.

Возникновение пар между акцептором с двойным зарядом и однократно заряженным донором происходит также в $ZnS - V_{Zn}^{\prime\prime}, Al_{Zn}^{\prime}$, когда образуется ассоциат $(V_{Zn}Al_{Zn})^{\prime}$. Предполагают, что этот ассоциат ответствен за голубую люминесценцию, так называемую полосу самоактивации (см. разд. XVI.10) [41].

IX.2.2. Ассоциация противоположно заряженных дефектов в полярных твердых телах (соединениях)

Подход, аналогичный изложенному выше, пригоден и для ассоциации заряженных атомных дефектов в полярных твердых телах (соединениях). Однако существует и различие. В кристаллах простых тел необходимо учитывать только электронную поляризацию. Вследствие этого энергия образования ассоциата дается законом Кулона

$$\Delta H_{\text{Coul.}} = -\frac{q^2}{\epsilon r}, \quad (\text{IX.44})$$

где $\epsilon = n^2$. В соединениях имеет значение еще и атомная поляризация, обусловленная смещением заряженных атомов. При этом атомная поляризация заметна не только в случае ионных, но и в случае ковалентных соединений, где, как правило, различные компоненты решетки несут противоположные заряды *. Для взаимодействия на больших расстояниях эффект атомной поляризации можно учесть, используя в уравнении (IX.44) вместо высокочастотной диэлектрической проницаемости (равной n^2) статическую диэлектрическую проницаемость. Чтобы правильно оценить взаимодействие на малых расстояниях (а оно главным образом влияет на энергию образования ассоциата), следует принимать во внимание как силы отталкивания, так и перегруппировку атомов вблизи дефектов при образовании ассоциата. Фактически это те же факторы, которые приходится учитывать при вычислении энергии образования отдельных дефектов в таких соединениях (см. разд. XIII.2.1). Кроме того, следует выяснить, находятся ли какие-нибудь атомы между участниками пары, и если да, то какова их поляризуемость. Если поляризуемость этих атомов выше средней поляризуемости соединения (которая определяет ϵ_{stat}), то величина H_r будет меньше рассчитанной по закону Кулона при $\epsilon = \epsilon_{\text{stat}}$.

Действуя таким образом, Рейтц и Гаммель и Бассани, Фуми и Тоси вычислили энергию ассоциации противоположно заряженных дефектов в NaCl и KCl; Асано и Томисима выполнили аналогичные расчеты для ZnS. Их результаты приведены в табл. IX.6.

Для сравнения в таблице даны также значения $\Delta H_{\text{Coul.}}$, рассчитанные по (IX.44) при $\epsilon = \epsilon_{\text{stat}}$. Из табл. IX.6 видно, что строгое теоретическое рассмотрение приводит к значительно меньшим величинам энергии связи и тем самым к значительному уменьшению степени ассоциации по сравнению с ожидаемой. Вычисленные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными по ионной проводимости и фотохимическим эффектам.

В таблице приведены, кроме того, значения ΔH , рассчитанные для возбужденных ассоциатов, т. е. ассоциатов, компоненты которых располагаются не на кратчайшем расстоянии друг от друга, например $(\text{Sr}'_{\text{Na}} - \text{V}'_{\text{Na}}) \times$. Энергии их образования почти такие же, как и ассоциатов, образованных ближайшими соседями. В NaCl последние ассоциаты несколько устойчивее, чем соответствующие ассоциаты со следующим по величине расстоянием между простыми дефектами, тогда как в KCl наблюдается противоположная зависимость. Энергии образования $(\text{Sr}_{\text{Na}} - \text{V}_{\text{Na}}) \times$ и $(\text{Sr}_{\text{K}} - \text{V}_{\text{K}}) \times$ в NaCl и KCl почти равны рассчитанным по закону Кулона. По мере дальнейшего увеличения расстояния между дефектами энергия образования ассоциатов уменьшается как обычно. Экспериментальные исследования методом парамагнитного резонанса ассоциатов $\text{Mn}_{\text{Na}} - \text{V}_{\text{Na}}$ и $\text{Mn}_{\text{K}} - \text{V}_{\text{K}}$ в NaCl и KCl [42, 43] подтвердили рассчитанные для ассоциатов $\text{Sr}_{\text{M}} - \text{V}_{\text{M}}$ в тех же кристаллах порядок и знак разности между энергиями образования ассоциатов, где дефекты

* Отметим, что здесь имеются в виду не эффективные, а фактические заряды. Первые в чистом, идеальном кристалле соединения по определению равны нулю.

Таблица IX.6

Параметры, входящие в выражения констант равновесия для ассоциации
противоположно заряженных дефектов в некоторых кристаллах,
 $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$

Веще- ство	Реакция ассоциации	$-\Delta H_{\text{Coul}}$ эВ	$-\Delta H, \text{эВ}$		K^0
			теоретически рассчитанные значения	эксперимен- тальные данные	
AgBr	$\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Ag}}' \rightarrow (\text{Cd}_{\text{Ag}}\text{V}_{\text{Ag}})^{\times}$	0,22 ⁸⁾		0,16 ⁸⁾ ; 0,22 ²⁰⁾ ; 0,1 ²¹⁾	
AgCl	$\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Ag}}' \rightarrow (\text{Cd}_{\text{Ag}}\text{V}_{\text{Ag}})^{\times}$ $\text{V}_{\text{Ag}}' + \text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet} \rightarrow (\text{V}_{\text{Ag}}\text{V}_{\text{Cl}})^{\times}$	0,12 ⁹⁾		0,18 ⁹⁾ 0,43 ¹⁹⁾	
CaF ₂	$\text{V}_{\text{Ca}}^{\bullet} + \text{F}_i' \rightarrow (\text{V}_{\text{Ca}}\text{F}_i)^{\times}$ $\text{Na}_{\text{Ca}}' + \text{V}_{\text{F}}^{\bullet} \rightarrow (\text{Na}_{\text{Ca}}\text{V}_{\text{F}})^{\times}$			1,43 ¹²⁾ 0,07 ¹²⁾	
KBr	$\text{Ca}_{\text{K}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{K}}' \rightarrow (\text{Ca}_{\text{K}}\text{V}_{\text{K}})^{\times}$			0,56 ¹³⁾	
KCl	$\text{Ca}_{\text{K}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{K}}' \rightarrow (\text{Ca}_{\text{K}}\text{V}_{\text{K}})^{\times}$ $\text{Cd}_{\text{K}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{K}}' \rightarrow (\text{Cd}_{\text{K}}\text{V}_{\text{K}})^{\times}$ $\text{Sr}_{\text{K}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{K}}' \rightarrow (\text{Sr}_{\text{K}}\text{V}_{\text{K}})^{\times}$	0,69 ¹⁾ 0,69 ¹⁾ 0,69 ¹⁾	0,32 ³⁾ 0,32 ³⁾ 0,39 ³⁾	0,52 ¹³⁾ 0,3 ⁶⁾ ; 0,21—0,42 ¹⁶⁾	0,6 ¹³⁾
	$\text{Sr}_{\text{K}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{K}}' \rightarrow (\text{Sr}_{\text{K}}\text{V}_{\text{K}})^{\times}$ $\text{V}_{\text{K}}' + \text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet} \rightarrow (\text{V}_{\text{K}}\text{V}_{\text{Cl}})^{\times}$ $\text{V}_{\text{K}}' + \text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet} \rightarrow (\text{V}_{\text{K}}\text{V}_{\text{Cl}})^{\times}$	0,49 ¹⁰⁾ 0,98 ¹⁾ 0,57 ¹⁰⁾	0,49 ¹⁰⁾ 0,72 ¹⁾ ; 0,58 ¹¹⁾ 0,38 ¹⁰⁾		
LiF	$\text{Mg}_{\text{Li}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Li}}' \rightarrow (\text{Mg}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}})^{\times}$			0,7 ¹⁴⁾	
NaCl	$\text{Ca}_{\text{Na}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Na}}' \rightarrow (\text{Ca}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^{\times}$ $\text{Cd}_{\text{Na}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Na}}' \rightarrow (\text{Cd}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^{\times}$ $\text{Sr}_{\text{Na}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Na}}' \rightarrow (\text{Sr}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^{\times}$ $\text{Sr}_{\text{Na}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Na}}' \rightarrow (\text{Sr}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^{\times}$ $\text{Mn}_{\text{Na}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Na}}' \rightarrow (\text{Mn}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^{\times}$ $\text{Mn}_{\text{Na}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Na}}' \rightarrow (\text{Mn}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^{\times}$ $\text{V}_{\text{Na}}' + \text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet} \rightarrow (\text{V}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Cl}})^{\times}$ $\text{V}_{\text{Na}}' + \text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet} \rightarrow (\text{V}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Cl}})^{\times}$	0,6 ⁷⁾ 0,6 ⁴⁾ 0,6 ⁷⁾ 0,46 ¹⁰⁾ 0,91 ¹⁾ 0,53 ¹⁰⁾	0,38 ³⁾ 0,44 ²⁾ ; 0,38 ³⁾ 0,45 ³⁾ 0,41 ¹⁰⁾ 0,60 ¹⁾ ; 0,44 ¹¹⁾ 0,28 ¹⁰⁾	0,67 ¹⁸⁾ 0,3 ⁵⁾ ; 0,34 ⁴⁾ 0,39 ¹⁵⁾ ; 0,7 ¹⁷⁾ 0,356 ¹⁵⁾	0,04 ¹⁸⁾ 1,3 ¹⁷⁾
ZnS	$\text{V}_{\text{Zn}}' + \text{V}_{\text{S}}^{\bullet} \rightarrow (\text{V}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{S}})^{\times}$		0,3—1 ⁷⁾		

¹⁾ Fumi F. G., Tosi M. P., Disc. Faraday Soc., **23**, 92 (1957); Nuovo Cim., **7**, 95 (1958).

²⁾ Reitz J. R., Gammel J. L., J. Chem. Phys., **19**, 894 (1951).

³⁾ Bassani F., Fumi F. G., Phil. Mag., **45**, 228 (1954); Nuovo Cim., **11**, 274 (1954); Suppl. Nuovo Cim., **1**, 114 (1955).

⁴⁾ Lidiard A. B., Phys. Rev., **94**, 29 (1954).

⁵⁾ Etzel H., Maurer R. J., J. Chem. Phys., **18**, 1003 (1950).

⁶⁾ Camagni P., Chiarotti G., Nuovo Cim., **11**, 1 (1954).

⁷⁾ Asano S., Tomishima Y., J. Phys. Soc. Japan., **13**, 1126 (1958).

⁸⁾ Teltow J., Ann. d. Phys., (6)**5**, 6, 71 (1949).

⁹⁾ Ebert I., Teltow J., Ann. d. Phys., (6)**15**, 268 (1955).

¹⁰⁾ Airolidi G., Tosi M. P., Nuovo Cim., **8**, 584 (1958).

¹¹⁾ Kurosawa T., J. Appl. Phys., **33S**, 320 (1962).

¹²⁾ Ure R. W., J. Chem. Phys., **26**, 1363 (1957).

¹³⁾ Gründig H., Z. Physik, **158**, 577 (1960).

¹⁴⁾ Bergé P., Bull. Soc. Franc. de Min. et de Cristallogr., **83**, 57 (1960); Buboïs M., Bergé P., Blanc G., Disc. Faraday Soc. **31**, 76 (1962).

¹⁵⁾ Watkins G. D., Phys. Rev., **113**, 79 (1959).

¹⁶⁾ Allnatt A. R., Jacobs P. W. M., Trans. Faraday Soc., **58**, 116 (1962).

¹⁷⁾ Лурье Б. Г., Мушин А. Н., Бригевич Р. ФТТ, **4**, 1432 (1963).

¹⁸⁾ Мушин А. Н., Банасевич С. Н., Гришко Ю. С., ФТТ, **3**, 1762 (1962).

¹⁹⁾ Layer H., Slifkin L., J. Phys. Chem., **66**, 2396 (1962).

²⁰⁾ Hanlon J. E., J. Chem. Phys., **23**, 1492 (1950).

²¹⁾ Cohen M., Reif F., Proc. Conference Defects in Solids, Bristol, The Physical Society, London, 1954, p. 44.

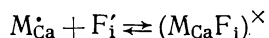
являются ближайшими соседями, и ассоциатов со следующим по величине расстоянием между дефектами. При ассоциации вакансий в NaCl и KCl пары, образованные ближайшими вакансиями, гораздо устойчивее, чем те, в которых вакансии разделены одним занятым узлом решетки *.

Грюндиг [44] изучил процесс образования пар между кальцием и вакансией калия в KCl и определил не только энтальпию образования, но и предэкспоненциальный множитель $K_p^0 = 0,6$. При $K_p^0 = (Z/\sigma) f = 12f$ это соответствует $f = \exp(\Delta s/k) = 1/20$, т. е. колебательная энтропия в результате образования пар увеличивается. Значения $f < 1$ были также найдены при образовании пар V_{Na} и Mn_{Na} или Ca_{Na} в NaCl: для марганца $f = 0,11$ [45], а для кальция $f = 3 \cdot 10^{-3}$ [46].

Образование пар между вакансиями изучалось как экспериментально, так и теоретически (см. табл. IX.6). В галогенидах щелочных металлов такие пары нейтральны. Заряженные пары $(V_{Pb}V_{Cl})'$, возникающие в результате ассоциации V_{Pb}'' и V_{Cl}' , были обнаружены в $PbCl_2$. Благодаря сильному притяжению между V_{Pb}'' и V_{Cl}' эти ассоциаты остаются устойчивыми вплоть до высоких температур [47].

Как показано в разделе XIII.2.4, концентрация собственных дефектов изменяется при приложении к кристаллу высокого давления, причем она уменьшается, если образование дефектов вызывает расширение кристалла. Кроме того, нужно ожидать, что давление будет влиять на процесс ассоциации тогда, когда объемы, занимаемые ассоциатом и свободными дефектами, отличаются. Такое явление действительно наблюдалось при образовании пар между вакансиями катиона и двухвалентными примесными атомами в $NaCl + Ca$ и $KCl + Sr$ [48]. При этом увеличение концентрации пар с давлением показывает, что пары в этих случаях занимают меньший объем, чем образующие их простые дефекты.

Указания на образование пар между противоположно заряженными дефектами были получены также во многих других работах. Например, Ван Гул и др. [49] обнаружили, что спектр флуоресценции $ZnS + Ag + Sc$ изменяется с изменением концентрации легирующих добавок. Это было приписано возникновению пар $Ag'_{Zn} + Sc'_{Zn} \rightarrow (Ag_{Zn}Sc_{Zn})^\times$. Крёгер и др. [50] наблюдали аналогичное изменение характеристической флуоресценции празеодима в $ZnS + Cu$ (или Ag) + Pr и связали это явление с протеканием процесса $Cu'_{Zn} + Pr'_{Zn} \rightarrow (Cu_{Zn}Pr_{Zn})^\times$. Шавлов [51] и Вертц и др. [52] отметили влияние образования пар между Cr_{Mg}^\bullet и V_O^\bullet на энергетические уровни хрома в MgO . Аналогичные явления ассоциации, вероятно, ответственные за изменчивость оптических спектров редкоземельных элементов в CaO , SrO и MgO [50]. С помощью парамагнитного резонанса было показано наличие в $CaF_2 + Nd^{3+}$, U^{3+} или Ce^{3+} пар типа $(Nd_{Ca}F_i)^\times$ [53, 54]. Количественные исследования при этом не проводились. Методом парамагнитного резонанса были получены также качественные указания на то, что в содержащем трехвалентные ионы фтористом кальции [55, 56] и во фторидах щелочных металлов, содержащих двухвалентный марганец [57], при понижении температуры происходит ассоциация дефектов. Процессы, вероятно, описываются уравнениями



и



* Такое различие связано не столько со специфической природой участвующих дефектов, сколько с занимаемыми ими местами. В случае $V_{Na} - V_{Cl}$ между вакансиями нет промежуточных атомов, тогда как в $Sr_{Na} - V_{Na}$ между дефектами находятся ионы галогена. Высокая поляризуемость этих ионов и уменьшает энергию образования — это эквивалентно введению в выражение $\Delta H = -q^2/\epsilon r$ не среднего значения ϵ , а большего значения ϵ , обусловленного свойствами ионов галогена.

IX.2.3. Поправки Дебая — Хюккеля

Можно предположить, что нейтральные ассоциаты, образованные заряженными дефектами, распределяются хаотическим образом. Однако для простых заряженных дефектов такое распределение неприемлемо, поскольку благодаря действующим на больших расстояниях кулоновским силам положительно заряженные дефекты стремятся окружить себя преимущественно отрицательными дефектами, и наоборот. Поэтому приведенные выше рассуждения, основанные на случайном распределении простых дефектов, были не совсем правильными.

При применении к процессам ассоциации закона действия масс следует использовать активности простых дефектов, а не их концентрации, тогда как для ассоциатов, как и раньше, можно брать концентрации [58]

$$\frac{[(AB)^{\times}]}{a_A a_B} = K, \quad (IX.45)$$

где

$$a_A = f_A [A^*], \quad a_B = f_B [B^*] \quad \text{и} \quad K = Zf \exp(-\Delta H/kT).$$

Следовательно,

$$\frac{[(AB)^{\times}]}{[A^*][B^*]} = f_A f_B K = K_P,$$

где

$$K_P = f_A f_B Z \exp(-\Delta H/kT). \quad (IX.46)$$

Коэффициенты активности f_A и f_B можно найти способом, аналогичным примененному Дебаем и Хюккелем для расчета коэффициентов активности в жидких электролитах.

Вследствие того что активности вводятся только для заряженных свободных дефектов, метод Дебая — Хюккеля приходится модифицировать. Дефекты, сблизившиеся больше чем на определенное минимальное расстояние b , следует рассматривать как эффективно нейтральные ассоциаты, для которых в уравнения типа (IX.45) можно подставлять концентрации [9, 58]. Необходимые поправки к используемым в теории Дебая — Хюккеля коэффициентам активности вносятся при замене l_D в выражении для f_i (разд. IV.3.2) на

$$l_D + b = l_D (1 + b/l_D).$$

Это дает

$$f_i = \exp \left\{ -\frac{q^2 z_i^2}{2\epsilon k T l_D (1 + b/l_D)} \right\} \quad (IX.47)$$

при

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{4\pi q^2 \sum c_i z_i^2}}. \quad (IX.48)$$

Для случая ассоциации присутствующих в равных концентрациях однократно заряженных дефектов ($z_1 = z_2 = 1$)

$$\frac{[(AB)^{\times}]}{[A^*][B^*]} = \frac{[(AB)^{\times}]}{[A^*]^2} = K_P \quad (IX.49a)$$

или при введении доли спаренных дефектов (β)

$$\frac{\beta}{(1-\beta)^2} = [A^*] K_P. \quad (IX.49b)$$

После подстановки в уравнение (IX.46) сначала (IX.47), а затем (IX.48) можно получить для этого случая следующее выражение:

$$K_P = Zf \exp \left[\frac{1}{kT} \left\{ -\Delta H - \frac{q^2}{\epsilon} \left(\frac{4\pi q^2 v}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \frac{2[A^*]^{1/2}}{1 + b/l_D} \right\} \right], \quad (IX.50)$$

где v — молекулярный объем ($1/c$).

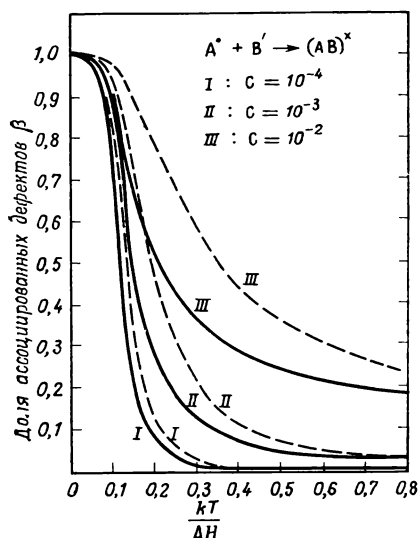
Ясно, что взаимодействие на больших расстояниях, стабилизируя свободные дефекты, вызывает заметное уменьшение энергии ассоциации. В соответствии с этим нужно ожидать, что степень ассоциации, рассчитанная без учета дальнедействующих сил, будет несколько завышена.

На рис. IX.4 показана вычисленная Лидьярдом при

$$c_{\text{tot}} = [A]_{\text{tot}} = [B]_{\text{tot}} = 10^{-4}, 10^{-3} \text{ и } 10^{-2}$$

поправка для случая, когда $\varepsilon = 6$ и $b = 5,6 \text{ \AA}$ (соответствующего ассоциации Cd_{Na}^+ и V_{Na}^- в NaCl).

Из рисунка видно, что при концентрации $\leq 10^{-4}$ поправка очень мала. Для более высоких концентраций она значительна только в области умеренной ассоциации. При больших величинах $\Delta H/kT$ (большие значения ΔH , низкие температуры) ассоциация и с учетом поправки остается практически полной. При малых значениях $\Delta H/kT$ (малые величины ΔH , высокие температуры) степень ассоциации низка, и при внесении поправки она заметно не изменяется. В промежуточной области поправка максимальна, но она нигде не достигает 30%. Поэтому, пока речь идет об активностях A и B , взаимодействие на коротких расстояниях (образование пар) гораздо важнее, чем влияние дальнедействующих сил. В большинстве случаев поправками Дебая — Хюккеля можно пренебречь.



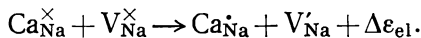
Р и с. IX.4. Доля ассоциированных дефектов ($\beta = [(AB)^{\times}]/c_{\text{tot}}$) при равных концентрациях (c) противоположно заряженных дефектов, занимающих узлы металла в соединениях типа NaCl (Лидьярд [58]). Сплошные линии — значения, вычисленные с учетом поправки Дебая — Хюккеля; пунктирные линии — значения, вычисленные при помощи простой теории ассоциации без введения поправки Дебая — Хюккеля.

это было показано выше для образования пар между атомными дефектами. Харви рассмотрел с этой точки зрения процесс ионизации доноров в германии и смог объяснить уменьшение эффективной энергии ионизации с увеличением концентрации [60]. Кроме того, этот эффект проявляется также в уменьшении ширины запрещенной зоны.

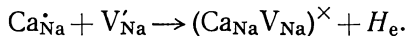
IX.2.4. Ассоциация нейтральных дефектов; образование пар

Ассоциаты могут возникать не только в результате взаимодействия противоположно заряженных дефектов. Предположим, например, что в рассмотренном выше случае мы исходили бы не из заряженных, а из нейтральных дефектов, например $\text{Ca}_{\text{Na}}^{\times}$ и $\text{V}_{\text{Na}}^{\times}$ в системе $\text{NaCl} - \text{Ca}$. Благодаря тому что занятый энергетический уровень $\text{Ca}_{\text{Na}}^{\times}$ лежит выше пустого уровня $\text{V}_{\text{Na}}^{\times}$, элек-

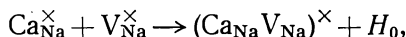
трон переходит от кальциевого центра к вакансии; при этом выделяется энергия, равная расстоянию между уровнями



Затем возникшие заряженные дефекты образуют пары; этот процесс, как указывалось в предыдущем разделе, сопровождается уменьшением энергии системы



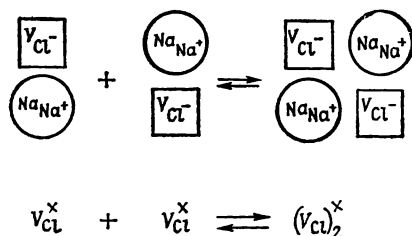
Сложив эти две реакции, получим



где

$$H_0 = H_{\text{e}} + \Delta\epsilon_{\text{el}}.$$

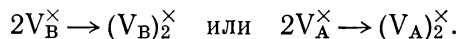
Следовательно, ассоциация нейтральных дефектов возможна, поскольку энергия связи в этом случае даже больше, чем при взаимодействии заряженных дефектов. Хотя данный пример и показывает, что нейтральные дефекты



Р и с. IX.5. Ассоциация двух F-центров в NaCl.

могут образовывать пары, он не совсем корректен: в реальных системах переход электрона осуществляется в любом случае независимо от того, имеет место ассоциация или нет. Поэтому, как и полагалось ранее, равновесие процессов ассоциации определяется энергией образования пар заряженных дефектов.

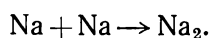
Однако во многих случаях образование пар между нейтральными дефектами может играть важную роль; при этом в общем появление ассоциатов обусловлено возникновением химической связи между дефектами. В качестве примера рассмотрим ассоциацию одинаковых дефектов, возникающую при избытке в соединении одного из компонентов. Как будет показано несколько позднее, избыток компонента А в соединении АВ может создавать нейтральные вакансии V_{B}^{\times} , а избыток компонента В — нейтральные вакансии V_{A}^{\times} . Такие дефекты могут ассоциировать по схеме



Остановимся на конкретном случае, например NaCl. При избытке натрия возникают вакансии хлора — хорошо известные F-центры. В ионной модели такой центр можно также представить в виде $(V_{\text{Cl}}^{-})^{\times}$, т. е. как вакансию иона хлора с дополнительным электроном. По де Буру [61] этот дополнительный электрон связан ионом щелочного металла, расположенным рядом с вакансией Cl^{-} . Или, другими словами, центр V_{Cl}^{\times} эквивалентен примыкающему к вакансии иона галогена атому щелочного металла. Такая модель подтверждена недавно методом парамагнитного резонанса [62].

Если два рассматриваемых центра находятся в соседних местах решетки, то возникает такая ситуация, когда как вакансии, так и атомы щелочного металла занимают расположенные рядом узлы (рис. IX.5). Можно предполагать, что эта конфигурация стабилизируется образованием химической связи

между двумя атомами щелочного металла, т. е. спаривание двух F-центров в кристалле аналогично ассоциации двух атомов щелочного металла в газовой фазе:



Энергию связи этого типа можно оценить по энергии ассоциации атомов в газе, которая равна энергии диссоциации (с обратным знаком), получающейся из анализа полосатых спектров. В табл. IX.7 приведены значения энергий

Таблица IX.7

Энергии диссоциации (D_0) и равновесные расстояния (r_e) двухатомных молекул по (Герцбергу^{а)}) и величины D , рассчитанные для межатомного расстояния r_{MM} в различных галогенидах щелочных металлов и халькогенидах^{б)}

Молекула	D_0 , эв	r_e , Å	Кристалл	r_{MM} , Å	$D = D_0 \frac{r_e}{r_{\text{MM}}}$
H ₂	4,476	0,74	KBr	4,65	0,71
Li ₂	1,03	2,672	LiBr	3,84	0,72
Na ₂	0,73	3,079	NaBr	4,2	0,54
K ₂	0,514	3,923	KBr	4,65	0,43
Cu ₂	2,2 ^{в)}	?	KCl	4,45	1,11
Ag ₂	1,78 ^{в)}		KBr	4,65	0,965
Au ₂	2,3 ^{в)}		KI	5	0,82
Cl ₂	2,475	1,99	BaO	3,9	1,58
Br ₂	1,971	2,28	ZnO	3,22	1,9
I ₂	1,542	2,666	PbS	4,19	≤ 1,63
O ₂	5,08	1,21	ZnS	3,82	≤ 1,78
S ₂	≤ 3,6 ^{г)}	1,89	PbSe	4,34	≤ 1,7
Se ₂	≤ 3,55	2,16	PbTe	4,48	≤ 1,77
Te ₂	≤ 3,18	2,59	CdTe	4,53	≤ 1,75

а) Herzberg E., Molecular Spectra, Van Nostrand, New York, Diatomic Molecules, Vol. 1, 1950, p. 567 (см. перевод первого издания: Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949).

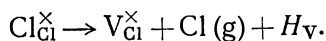
б) Данные для Mg₂, Sr₂, Ca₂, Ba₂ отсутствуют.

в) Inghram M. G., Chupka W. A., Berkowitz J., Mém. Soc. Roy. Sci. Liege, 18, 513 (1957).

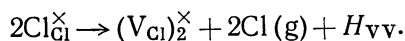
г) Согласно масс-спектроскопическому исследованию Голдфингера и др. $D_{S_2} = 4,4 \pm 0,2$ эв.

диссоциации для различных двухатомных молекул рассматриваемого типа; эти энергии колеблются приблизительно от 0,5 эв для калия до 1 эв для лития.

Однако указанные значения нельзя отождествлять с энергиями образования пар вакансий, поскольку в неассоциированных вакансиях атомы щелочных металлов не являются полностью свободными. Энергию образования пар можно определить, сравнивая энергию образования отдельных вакансий



с энергией реакции



Тогда энергия образования пары равна

$$H_{\text{P}} = H_{\text{VV}} - 2H_{\text{V}}.$$

H_{V} можно рассматривать как суммарный прирост энтальпии в результате прохождения следующих последовательных процессов:

1. Удаление из решетки Cl^{\times} , причем электрон остается в узле хлора; энергия H_{Cl} .

2. Передвижение электрона из узла хлора, где он имеет энергию Маделунга — M ($q^2/\epsilon a$), к соседнему узлу иона металла, где энергия Маделунга

равна $+(M-1)(q^2/\epsilon a)$. Здесь M — константа Маделунга, q — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость и a — расстояние между ионами металла и галогена. Введением ϵ учитывается поляризация окружающего кристалла при удалении заряда.

3. Присоединение электрона к находящемуся в своем узле атому металла, которое сопровождается выигрышем энергии $-I_{Na}$.

4. Дополнительный выигрыш энергии достигается в результате обмена электрона между шестью эквивалентными ионами щелочного металла, расположенными рядом с вакансией. Изучение кристаллов, содержащих F-центры, методом парамагнитного резонанса показало, что такой обмен действительно происходит [62]. Выигрыш энергии при этом составляет $h\nu$, если ν — частота перехода электрона от одного иона к другому. К сожалению, эта частота неизвестна. Оценить указанную энергию можно, рассматривая сначала обмен только между двумя ионами, т. е. процесс образования молекулярного иона. Для водорода $D(H_2) = 4,48$ эв, $D(H_2^+) = 2,64$ эв, и, таким образом, $D(H_2^+)/D(H_2) = 0,59$. По Полингу [63], анализ колебательных уровней молекулярных ионов Li_2^+ , Na_2^+ и K_2^+ свидетельствует о том, что в этих случаях отношение приблизительно такое же. Обмен с участием всех ионов, расположенных вокруг вакансии, будет происходить только тогда, когда это энергетически более выгодно; поэтому фактическая энергия обмена, вероятно, больше, чем энергия образования молекулярного иона. Предварительно предположим, что

$$-H_{\text{обмен}} \approx (0,7-0,8) D(M_2).$$

5. Наконец, вклад в общий прирост энтальпии даст осуществляемая силами Ван-дер-Ваальса связь между атомом металла и соседними ионами неметалла. По Мотту и Герни [64] для NaCl энергия Ван-дер-Ваальса составляет $-0,12$ эв на ионную пару. Это отвечает 6 связям — одной между двумя ионами и $10/2 = 5$ между рассматриваемыми ионами и их соседями. Поэтому энергия Ван-дер-Ваальса на одну связь

$$\bar{H}_{v.d.w} = 1/6 H_{v.d.w} = -0,02 \text{ эв}.$$

Если предположить, что для связей $Na-Cl^-$ и Na^+-Cl^- энергии одинаковы, то вклад связи между атомом металла и соседним ионом неметалла составит

$$5\bar{H}_{v.d.w} = 5H_{Na-Cl^-} = -0,1 \text{ эв}.$$

Сложив вместе все члены обуславливающие суммарный прирост энтальпии образования простой вакансии хлора, получим

$$H_V = H_{Cl} + (2M-1) \frac{q^2}{\epsilon a} - I_{Na} - (0,7-0,8) D(Na_2) + 5\bar{H}_{v.d.w}.$$

Рассматривая аналогичным образом процесс образования спаренных вакансий, находим

$$H_{VV} = 2H_{Cl} + (4M-4+V\sqrt{2}) \frac{q^2}{\epsilon a} - 2I_{Na} - D(Na_2) + 8\bar{H}_{v.d.w},$$

откуда

$$H_P = H_{VV} - 2H_V = (0,4-0,6) D(Na_2) - 0,58 \frac{q^2}{\epsilon a} - 2\bar{H}_{v.d.w}. \quad (IX.51)$$

Приведенные в табл. IX.7 энергии диссоциации двухатомных молекул относятся к равновесным межатомным расстояниям (r_e). Расстояние же между соседними атомами щелочных металлов в кристаллах галогенидов щелочных металлов (r_{MM}) обычно больше и поэтому энергия образования связи пар вакансий может быть соответственно меньше. В табл. IX.7 приведены также величины, полученные исходя из предположения об уменьшении энергии диссо-

циации молекул пропорционально межатомному расстоянию [65, 66]

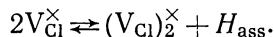
$$D = D_0 \frac{r_e}{r_{MM}}.$$

Из таблицы видно, что поправка мала только для калия; для лития она значительна. Фактически величина поправки, которую нужно ввести, зависит от того, остаются ли атомы щелочных металлов при образовании пары в положении, соответствующих кристаллической структуре, или они сдвигаются до такого же расстояния, как и в свободной молекуле. В дальнейшем будем предполагать, что расстояние между атомами в ассоциате не очень сильно отличается от расстояния между соседними узлами этих атомов в решетке кристалла. Уменьшение этого расстояния до величин, характерных для свободных молекул, привело бы к более положительным значениям H_p .

Для образования пар вакансий хлора в NaCl, используя $D(\text{Na}_2) = 0,6$ эв; $\epsilon = 5,62$; $a = 2,81$ Å и $\bar{H}_{v.d.w.} = -0,02$, найдем $H_p = -(0,12 - 0,24)$ эв. Аналогично при $D(\text{K}_2) = 0,48$ эв, $\epsilon = 4,68$, $a = 3,14$ Å, для случая KCl $H_p = -(0,2 - 0,3)$ эв и для LiCl ($D(\text{Li}_2) = 0,8$ эв, $\epsilon = 11,05$, $a = 2,57$ Å), $H_p = +(0,07 - 0,23)$ эв. Таким образом, в то время как между F-центрами в KCl и NaCl действуют силы притяжения, в LiCl связь между ними, по-видимому, отсутствует или даже имеется небольшое отталкивание. Заметим, что наибольшей энергии образования двухатомных молекул M_2 отвечает самая слабая связь между F-центрами. Это объясняется относительно высокой прочностью молекулярных ионов, которые при $2D(M_2^+) > D(M_2)$ стабилизируют свободные вакансии. Таким образом, отрицательная энергия ассоциации обязана своим появлением только кулоновскому слагаемому.

Ван Доорн [67], изучая ассоциацию F-центров в KCl, установил, что два F-центра участвуют в образовании одного нового центра (M-центр). Как результаты этой работы, так и оптические и магнитные свойства указанного центра [68, 69] с большой вероятностью свидетельствуют о том, что M-центр представляет собой пару рассмотренного выше типа.

Применяя наши обозначения, запишем



При равновесии

$$\frac{[(V_{Cl})_2^{\times}]}{[V_{Cl}^{\times}]^2} = K_{ass} = Zf \exp(-H_{ass}/kT).$$

Хотя Ван Доорн и не определил фактическую концентрацию M-центров, а нашел лишь интенсивность поглощения, все же, используя формулу Смакулы, из данных работы [67] можно оценить и концентрации ассоциированных и неассоциированных вакансий. Для ионного кристалла, где полосы поглощения имеют Гауссову форму, формула Смакулы выглядит следующим образом [70]:

$$C = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{1}{f_{osc}} k_{max} W_{1/2} \text{ см}^{-3},$$

где n — показатель преломления, f_{osc} — поглощение для осциллятора, k_{max} — коэффициент поглощения в максимуме полосы (в см^{-1}) и $W_{1/2}$ — половина ширины полосы поглощения (в эв).

Для F-центров в KCl при -180° $f_{osc} = 0,53$ [71] и $W_{1/2} = 0,194$ эв. Для M-центров в тех же кристаллах $f_{osc} = 0,36$ [72] и $W_{1/2} = 0,066$ эв.

Используя значение $n = 1,490$, получим

$$K_{ass} = 366.$$

Для $Z = 12/2 = 6$ и $f = 1$ (т. е. при образовании пар не происходит заметного изменения колебательного спектра) это дает

$$\exp(-H_{ass}/kT) = \exp(+4,11).$$

В опытах Ван Доорна равновесие устанавливалось при высокой температуре (697°C), а оптические измерения проводились при 77°K . Если считать, что в результате быстрой закалки было заморожено равновесие при 697°C , то получим величину $H_{\text{ass}} = 0,34 \text{ эв}$. Однако Томики [72], изучая релаксацию, установил следующее соотношение для времени релаксации (τ): $\tau^{-1} = 2 \times 10^{12} \exp(-1,31 q/kT)$, из которого следует малая вероятность того, что скорость закалки была достаточно большой, чтобы заморозить равновесие даже при $T > 280^\circ\text{C}$. Действительно, Ван Доорн обнаружил, что при закалке от всех температур между $700\text{—}450^\circ\text{C}$ получаются практически одинаковые результаты*. Если предположить, что закаливается равновесие при более низкой температуре, например 260°C , то получим соответственно более низкое значение: $H_{\text{ass}} = -0,19 \text{ эв}$. Эта величина близка к рассчитанной нами: $-(0,2 - 0,3) \text{ эв}$.

Аналогичным способом Фарадей и др. [71], используя экспериментальные данные Мэдора и др. [73] по образованию F- и M-центров при облучении кристаллов рентгеновскими лучами, определили значения K_{ass} для NaCl и LiF, равные соответственно 3500 и 2200. Это дает $(H_{\text{ass}})_{\text{NaCl}} = -0,165 \text{ эв}$ и $(H_{\text{ass}})_{\text{LiF}} = -0,15 \text{ эв}$. Таким образом, H_{ass} отрицательны и немного уменьшаются при переходе от соли калия к соли натрия и далее к соли лития. Заметим, что энергия ассоциации для LiF не равна нулю и не положительна, как следовало из наших оценочных расчетов. Однако недавние исследования Сибли и др. [74] указывают на то, что, хотя в любом кристалле интенсивность M-полосы пропорциональна квадрату интенсивности F-полосы, константы пропорциональности для чистого идеального кристалла и для кристалла, содержащего дислокации и двухвалентные катионы, оказались различными. Это доказывает, что рассматриваемое равновесие скорее радиационное, а не термическое; поэтому расчет H_{ass} из данных работы [73], по-видимому, не оправдан. Дополнительные указания на присутствие в галогенидах лития ассоциатов F-центров с отрицательной величиной H_{ass} имеются в работах Феофилова [75] и Прингсгейма [76]. Однако результаты этих исследований не были интерпретированы количественно.

Аналогичным образом можно рассматривать и ассоциацию нейтральных вакансий металла, эквивалентных нейтральным атомам галогена [77]. Различие состоит в том, что в одинарных вакансиях металла дырка не распределяется по всем расположенным рядом с вакансией ионам галогена, а ограничивается только двумя из них, т. е. образуется молекулярный ион. Такой вывод подтверждается изучением содержащего V-центры кристалла LiF методом парамагнитного резонанса, которое показало наличие молекулярных ионов FF^- вблизи одинарной вакансии лития [78]. В результате энергия образования пар в рассматриваемом случае дается в виде

$$H_{\text{P}} = H_{\text{VV}} - 2H_{\text{V}} = H_{\text{XX}} - 2H_{\text{XX}} - 2\bar{H}_{\text{V.d.w}} - 0,58q^2/\epsilon a. \quad (\text{IX.52})$$

Энергию связи молекулярного иона можно найти из соотношения, связывающего энергию образования двухатомных молекул и сродство к электрону (A) атомов и молекул (разд. IX.2.7):

$$H_{\text{XX}} - H_{\text{XX}} = A_{\text{X}} - A_{\text{X}_2}.$$

Для Cl_2 находим (см. табл. IX.8)

$$H_{\text{Cl}_2} - H_{\text{Cl}_2} = -3,72 + \leq 1,7 = - \geq 2 \text{ эв}$$

или так как

$$H_{\text{Cl}_2} = -D(\text{Cl}_2) = -2,475 \text{ эв},$$

$$H_{\text{Cl}_2} = - < 0,5 \text{ эв}.$$

* Ван Доорн на этом основании сделал вывод о том, что $H_{\text{ass}} \approx 0,01 \text{ эв}$. Однако это привело бы к необычно большому значению предэкспоненциального множителя ($Zf = 350$), что, вероятно, неправильно.

Таблица IX.8

Сродство к электрону атомов и молекул^{а)} и энергии образования молекул и молекулярных ионов (эв)

Элемент (X)	$X + e^- \rightarrow X^-$	$X_2 + e^- \rightarrow X_2^-$	$\Delta\epsilon$	H_{X_2}	$H_{X_2^-}$
Cl	- 3,72	$-\leq 1,7$	≥ 2	- 2,475	$-\leq 0,475$
O	- 2,33	- 0,867	1,46	- 5,08	- 3,62

а) Заметим, что эти реакции написаны через электроны, а не через дырки, как следовало бы сделать в соответствующем случае для кристалла.

Таким образом, энергия образования молекулярного иона в случае галогенов может быть больше, чем для металла. Это, вероятно, и является причиной образования в первом случае локализованных молекулярных ионов.

Однако энергия образования нейтральных молекул галогенов также больше, чем для щелочных металлов, и изменяется от $\sim 2,5$ эв для Cl_2 до $\sim 1,5$ эв для I_2 (табл. IX.7). Поэтому для галогенов

$$|H_{XX}| > 2|H_{XX^-}|.$$

В результате как энергия образования молекул, так и слагаемое, учитывающее кулоновское взаимодействие, дают отрицательные составляющие в энергию образования пар.

Рассчитанная на основании вышеизложенного приблизительная величина H_P составляет:
для хлоридов (NaCl)

$$H_P = -2,475 + 0,04 + 2(< 0,5) - 0,9 = - > 2,3 \text{ эв}, \quad (IX.53)$$

для бромидов (KBr)

$$H_P = -2 + 0,04 + 0,8 - 0,96 \approx -2,1 \text{ эв} \quad (IX.54)$$

и для иодидов (KI);

$$H_P = -1,54 + 0,04 + 0,6 - 0,8 \approx -1,7 \text{ эв}. \quad (IX.55)$$

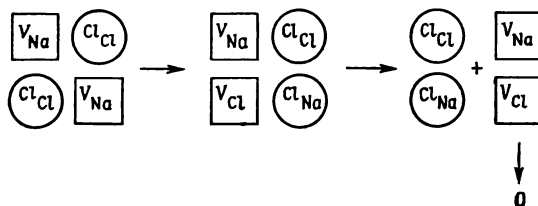
Эти величины имеют лишь оценочный характер, но полученные большие отрицательные значения H_P не оставляют сомнения в том, что ассоциация вакансий металла должна происходить в гораздо большей степени, чем ассоциация вакансий галогенов. Это действительно подтверждается экспериментально: в KBr с избытком калия имеются преимущественно свободные вакансии брома, но кристаллы KBr с избытком брома содержат главным образом спаренные вакансии калия [79—81].

Как показано в разделе XV.3, детальное рассмотрение равновесий твердое тело — пар для KBr и KI при использовании значений H_P , немного меньших, чем полученные выше, приводит к согласующемуся между собой набору параметров констант равновесия.

По Моллво, наличие «адсорбированных» молекул Br_2 в KBr с избытком брома и I_2 в KI с избытком иода подтверждается заметным сходством между спектрами оптического поглощения, обусловленного спаренными вакансиями, и поглощения, связанного с адсорбированными на кристалле CaF_2 молекулами галогена [82].

Поскольку между молекулярным ионом I_2^- и соседними ионами галогена происходит электронный обмен, то возможно образование таких центров, как, например, I_3^- , аналогичных соответствующим комплексным ионам в водных растворах (которые образуются, в частности, при растворении иода в водном растворе KI). Спектры поглощения в этих двух случаях действительно очень похожи [82, 83].

До сих пор молчаливо полагалось, что атомы металла и галогена неизменно занимают места ионов металла и галогена. Однако это не обязательно так. В ионных кристаллах упорядоченное расположение частиц разных типов вызвано главным образом наличием у них противоположных зарядов. Поэтому у нейтральных атомов тенденция к упорядочению может отсутствовать, по крайней мере если позволяют пространственные соотношения. Если допустить, что атом хлора займет узел металла, то такие центры, как $(V_{Na}V_{Na})^{\times}$, могут превратиться в центры $(Cl_{Cl}Cl_{Na}V_{Cl}V_{Na})^{\times}$ или, поскольку вакансии теперь можно не рассматривать, в $(Cl_{Cl}Cl_{Na})^{\times}$ (рис. IX.6). Так как в этой паре нормальному кристаллу не соответствует только Cl_{Na} , то такой центр можно также обозначить



Р и с. IX.6. Возможная перегруппировка атомов в кристаллах NaCl с избытком хлора в предположении, что хлор может занимать места атомов металла.

как Cl_{Na}^{\times} . Таким образом, этот дефект — один из основных дефектов антиструктурного разупорядочения. Ассоциацию по такому механизму можно изобразить в виде реакции

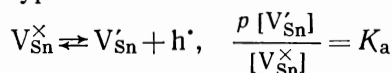


В пользу этого механизма свидетельствует то, что возможное исчезновение двух вакансий сопровождается изменением энергии $H(V_{Na}V_{Cl}) \approx -1,3$ эв (см. табл. XIII.3). Следует ожидать, что Cl_{Na}^{\times} действует как донор и поэтому при наложении электрического поля должен двигаться к аноду, что опытным путем, кажется, еще не подтверждено и противоречит имеющимся экспериментальным данным (см. разд. XV.3).

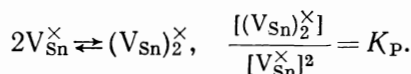
Аналогичный подход можно применить и к другим соединениям, например окислам, сульфидам, селенидам, теллуридам. Данных по энергиям диссоциации молекул двухвалентных металлов Mg, Ca, Sr и Ba в газе не имеется. Это может служить надежным указанием на небольшую прочность двухатомных молекул рассматриваемых элементов и, таким образом, на то, что ассоциация вакансий халькогена (в кристаллических халькогенидах этих металлов) или вакансий галогена (в галогенидах) не должна играть важной роли. Энергии диссоциации O_2 , S_2 , Se_2 и Te_2 приведены в табл. IX.7. Величины энергий ассоциации атомов для этих элементов даже большие, чем для галогенов, и колеблются от 5 эв для O_2 до 2—3 эв для Te_2 . В связи с этим в халькогенидах ассоциация между нейтральными вакансиями металла может иметь большее значение, чем в галогенидах. Так, имеются данные, свидетельствующие о наличии ассоциатов вакансий металла в Ag_2S , который при довольно большом избытке серы имеет проводимость n-типа [84]. Позже такие ассоциаты были обнаружены, по-видимому, также в SnS и $SnSe$ [85]. Однако исследователи не всегда учитывают возможность образования подобных ассоциатов. Например, Блум и др. [86, 87], рассматривая равновесие дефектов в PbS , не принимали во внимание возможность присутствия ассоциатов $(V_{Pb})_2^{\times}$, соответствующих молекулам S_2 . Конечно, особые возражения это вызывает в тех случаях, когда в работе устанавливается количественная связь между отклонением от стехиометрии и концентрацией дефектов [88].

Упомянутые выше примеры SnS и $SnSe$ весьма интересны в одном отношении — простые вакансии металла действуют в этих веществах как акцепторы с уровнем, расположенным настолько близко к валентной зоне, что большая часть центров ионизирована даже при комнатной температуре. Ионизированные центры не могут непосредственно образовывать ассоциаты, поскольку

они имеют заряды одинакового знака. В связи с этим ассоциация осуществляется только через имеющиеся в небольшом количестве нейтральные дефекты. Процессы описываются уравнениями:



и



Условие нейтральности: $p = [V_{Sn}']$.

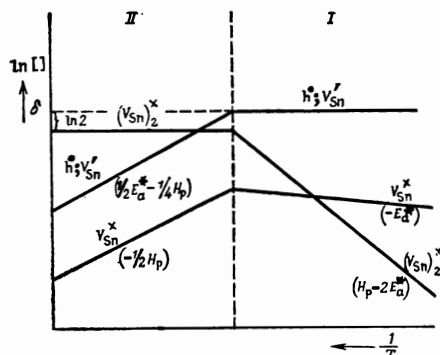
Отклонение от стехиометрии (δ) записывается в следующем виде:

$$\delta = [V_{Sn}^{\times}] + [V_{Sn}'] + 2[(V_{Sn})_2^{\times}].$$

При высоких температурах, когда ассоциация играет относительно небольшую роль, последнее выражение может быть упрощено до

$$\delta \approx [V_{Sn}^{\times}].$$

Нетрудно видеть, что при этом условии $[V_{Sn}^{\times}]$ и $[(V_{Sn})_2^{\times}]$ увеличиваются с уменьшением температуры, причем наклоны графиков зависимости логарифма концентрации от обратной температуры соответственно равны $-E_a^*$ и $H_p - 2E_a^*$, где H_p — энтальпия реакции образования пары, а E_a^* — эффективная энергия ионизации акцептора (рис. IX.7, область I).



Р и с. IX.7. Зависимость между концентрациями дефектов в кристаллах $\text{SnS} + \delta\text{S}$ и температурой (по экспериментальным данным Альберса и Хааза [85]).

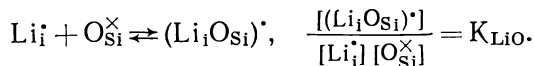
Так как концентрация пар растет гораздо быстрее концентрации простых дефектов, то при низких температурах нужно выделить новую область, где $\delta \approx 2[(V_{Sn})_2^{\times}]$. В этой области $p = [V_{Sn}']$, и $[V_{Sn}^{\times}]$ уменьшается с уменьшением температуры; наклоны прямых при этом равны соответственно $1/2 E_a^* - 1/4 H_p$ и $-1/2 H_p$ (рис. IX.7, область II); при измерении проводимости эта область обнаруживается первой. Для $E_a^* = 0,09$ эв (обусловленной преимущественно вкладом $T^{3/2}$) результаты, полученные Альберсом и др. [85], дают значение $H_p =$

$= -1,22$ эв. Если бы V_{Sn}^{\times} действовала как дважды ионизирующийся акцептор с энергиями ионизации E_a и E_{a2} , то наклон прямой логарифма концентрации дырок как функции $1/T$ в области III стал бы $1/3 (E_a^* + E_{a2}^*) - 1/6 H_p$. Исходя из этого и принимая $E_{a2}^* = 0,12$ эв, находим $H_p = -1,68$ эв. Рассуждая так же, как в рассмотренном выше случае образования пар вакансий металла в галогенидах щелочных металлов, можно прийти к выводу, что $|H_p| < D(S_2)$. Поскольку в соответствии с табл. IX.7 $D(S_2)$ равна $\sim 1,7$ эв, можно сделать вывод, что правильной является первая величина H_p .

Типичный ассоциат, молекулярный ион O_2^- , наблюдался экспериментально в различных галогенидах щелочных металлов [89]. Он занимает места галогена, причем его ось параллельна направлению $[110]$ в кристалле. Формально этот ион можно рассматривать как ассоциат O_i^{\times} и O_{Cl}^{\times} , однако следует отметить, что в реальном дефекте оба кислорода эквивалентны. Равновесие между этим центром и образующими его простыми дефектами еще не изучено.

Пелл [90] и Тайлер [91] изучили образование пар в кремнии и германии между междоузельным литием и кислородом в узлах решетки. Ими было уста-

новлено, что ассоциация происходит в соответствии с уравнением

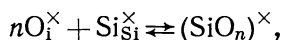


Этот случай является промежуточным между образованием пар противоположно заряженных дефектов (разд. IX.2.1) и образованием пар при ассоциации нейтральных дефектов. Так как энергии ионизации двух участвующих в ассоциации доноров очень малы, то энергия образования пар имеет величину того же порядка, как и для нейтральных частиц. Пелл нашел, что

$$K_{\text{LiO}} = (0,7 - 10) \exp \{ (0,42 \pm 0,03) q/kT \},$$

т. е. энергия образования ассоциатов приблизительно равна энергии образования, найденной для ионных пар, и величина предэкспоненциального члена (Zf) дает значение Z , близкое к 4, которое следует ожидать исходя только из изменения конфигурационной энтропии. Это указывает на малое изменение колебательной энтропии.

Ассоциация нейтральных дефектов, приводящая к большим, но все же хорошо идентифицируемым молекулярным образованиям, обнаружена для кислорода в кремнии [92] и германии [93]. Заключение о типе образующейся молекулы делается в этих случаях на основании изучения зависимости концентрации ассоциата (измеряемой по его донорной активности) от концентрации свободного кислорода (предположительно атомов кислорода в междоузлиях, изучаемых по их инфракрасному поглощению). Если процесс образования ассоциата написать в виде реакции



то применение закона действия масс дает

$$\frac{[(\text{SiO}_n)^\times]}{[\text{O}_i^\times]^n [\text{Si}_{\text{Si}}^\times]} \approx \frac{[(\text{SiO}_n)^\times]}{[\text{O}_i^\times]^n} = K.$$

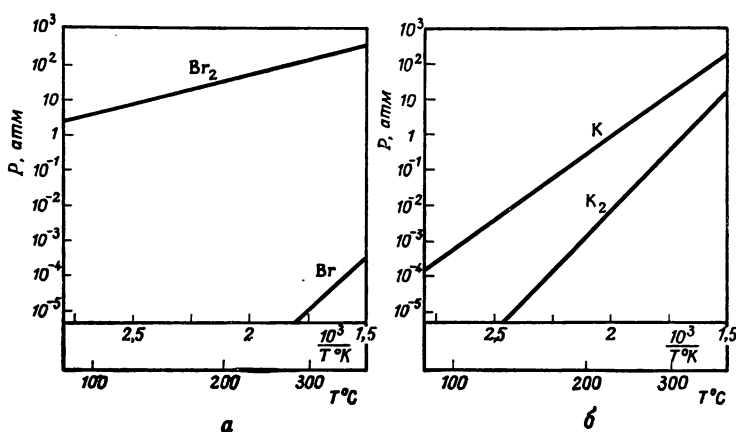
Экспериментальные данные показывают, что $n = 4$. Подробнее этот вопрос обсуждается в разделе XI.4. При наличии таких акцепторов, как В, Al, Ga или In, образуются более сложные ассоциаты, содержащие группы SiO_4 и GeO_4 [94]. В связи с тем что эти группы действуют как доноры, дальнейшую ассоциацию можно рассматривать как взаимодействие противоположно заряженных дефектов (см. разд. IX.2.1), например $\text{SiO}_4^\bullet + \text{Al}_{\text{Si}}' \rightarrow (\text{SiO}_4\text{Al}_{\text{Si}})^\times$. В работе Фуллера [95] рассмотрен вопрос об ассоциации меди и кислорода в германии.

IX.2.5. Образование более крупных ассоциатов; осаждение

Тесное соответствие, имеющееся, по-видимому, между энергиями диссоциации газообразных молекул и энергиями разрыва ассоциатов нейтральных дефектов в кристалле, позволяет в определенной степени предсказать поведение дефектов в кристалле, исходя из рассмотрения свойств молекул в газовой фазе. Действительно, преобладание в кристалле КВг с избытком брома ассоциатов $(\text{V}_{\text{K}})_2$ по сравнению с V_{K} можно предвидеть, зная, что в насыщенном паре брома гораздо больше молекул Br_2 , чем атомов Br (рис. IX.8, а). Аналогично преобладание одинарных вакансий брома в кристалле соответствует гораздо большему количеству атомов калия по сравнению с молекулами K_2 в насыщенном паре калия (рис. IX.8, б).

До сих пор речь шла только о простых дефектах и парах. Однако известно, что в газовой фазе могут существовать более сложные молекулы. Невольно напрашивается желание развить аналогию кристалл — пар дальше и посмотреть, не указывает ли существование в газе сложных молекул на наличие

соответствующих ассоциатов нейтральных дефектов и в кристалле. В качестве примера рассмотрим серу. При всех условиях молекул S_2 в ненасыщенном паре серы значительно больше, чем атомов S , как и следовало ожидать исходя из большой энергии диссоциации S_2 . Однако, кроме того, в газовой фазе имеются более крупные молекулы, такие, как S_4 , S_6 и S_8 , которые в насыщенном паре



Р и с. IX.8. Парциальные давления свободных атомов и молекул в парах брома (а) и калия (б), находящихся в равновесии с жидкими элементами.

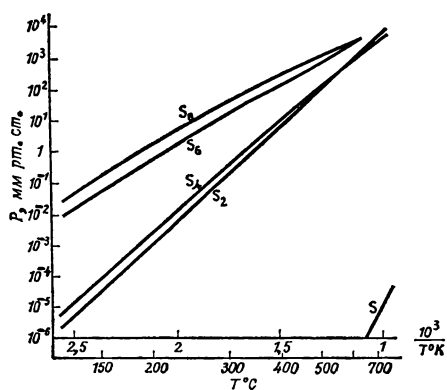
даже преобладают над двухатомными молекулами (рис. IX.9). На этом основании, по-видимому, уместно предположить, что в сульфидах образуются не только спаренные вакансии металла (соответствующие S_2), но и более сложные ассоциаты, соответствующие S_4 , S_6 и S_8 .

Следует ожидать, что подобным образом обстоит дело и в случае селенидов и теллуридов. Вместе с тем, поскольку выигрыш энергии при реакции $2O_2 \rightarrow O_4$ очень мал и молекулы O_4 в газе отсутствуют, трудно рассчитывать, чтобы соответствующие этим молекулам сложные ассоциаты дефектов имелись в кристаллах окислов.

Конечно, аналогия между кристаллом и паром требует очень осторожного обращения, тем более что мы рассматривали насыщенный пар, тогда как условия, при которых дефекты находятся в кристалле, почти всегда соответствуют скорее ненасыщенному пару. Все же в первом приближении эту аналогию можно использовать, поскольку фактическая ситуация в обеих фазах определяется энергиями связи.

На рис. IX.10 для брома, калия, меди и серы приведены энергии связи (на атом) как функции количества атомов в молекуле.

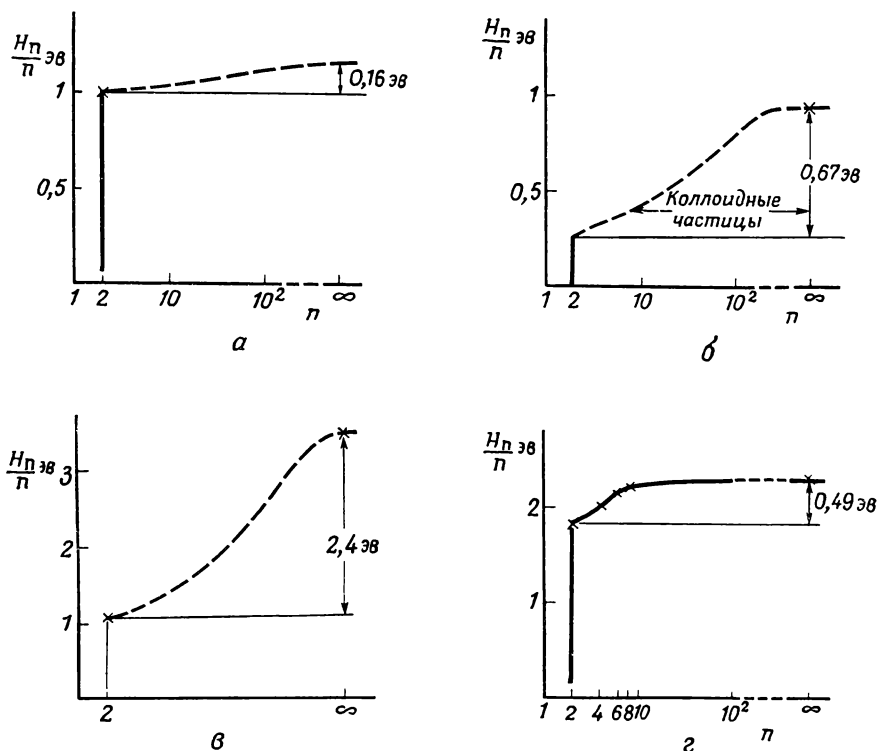
Для брома (как и в случае кислорода) энергия связи двухатомной молекулы велика, но дополнительный выигрыш энергии при возникновении связей между этими молекулами (образование твердого или жидкого брома) мал. Поэтому и вероятность возникновения ассоциатов промежуточного размера невелика. Если они вообще и образуются, то только при относительно низкой температуре.



Р и с. IX.9. Парциальные давления различных молекул в насыщенном паре серы [126]. Значения p_S вычислены из спектроскопических данных по S_2 .

В случае калия положение дел совершенно другое — энергия связи K_2 относительно мала. Однако при конденсации металлического калия выделяется существенно большая энергия ($\approx 0,92$ эв). Поэтому велика вероятность возникновения ассоциатов среднего размера, предположительно имеющих промежуточные значения энергий образования.

Для меди энергия образования двухатомных молекул составляет 1,1 эв на атом, но энергия, выделяющаяся при конденсации, еще больше (3,5 эв



Р и с. IX.10. Энергия образования (в электронвольтах на атом) частиц X_n разных размеров: а — бром; б — калий; в — медь; г — сера.

на атом); в результате можно предполагать, что в этом случае должны возникнуть большие ассоциаты. Аналогичным образом обстоит дело для серебра и золота.

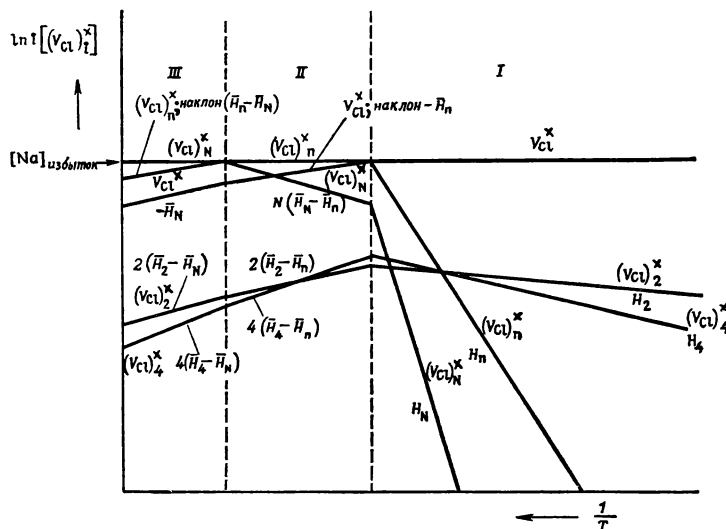
В случае серы (рис. IX.10, г) энергия связи в S_2 велика. Однако энергия связи (на атом) более крупных молекул значительно выше, и поэтому, так же как и для калия, следует ожидать образования промежуточных ассоциатов.

Исследования Скотта и др. [96], проведенные на различных галогенидах калия, показали присутствие ассоциатов F-центров (K-коллоид) с 10—100 атомами на ассоциат. Энергии связей на атом (0,35 эв для KCl, 0,50 эв для KBr и 0,39 эв для KI) лежат в пределах области энергий, показанной на рис. IX.10, б. Энергия связи для NaCl (0,39 эв) того же порядка. Кроме того, в этих веществах обнаружены меньшие по размеру ассоциаты: $(V_{Cl})_3$ (R-центры) и $(V_{Cl})_4$ (N-центры) (см. табл. XV.3).

С помощью такого подхода можно показать лишь возможность или невозможность возникновения ассоциатов определенного сорта. Фактическое распределение кластеров разных размеров определяется статистикой, где важную роль играют как энтропия, так и энергия, и небольшие различия в энергиях

или энтропии (или обоих вместе) могут иметь решающее значение для образования конкретных ассоциатов в заметных концентрациях *.

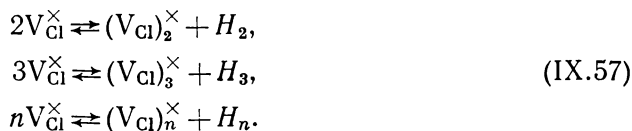
Сначала рассмотрим галогениды щелочных металлов с избытком металла (например, $\text{NaCl} + \text{Na}$). Предположим, что имеется определенная концентра-



Р и с. IX.11 Температурная зависимость концентрации ассоциатов $(V_{\text{Cl}})_n^x$ в кристалле типа NaCl с данным избытком натрия (схема).

ция избыточного металла, установившаяся в результате растворения натрия при высокой температуре.

При высоких температурах практически весь избыточный металл присутствует в форме простых вакансий галогена ($V_{\text{Cl}}^x \equiv \text{F-центр}$). При охлаждении будет происходить ассоциация



Концентрации всех дефектов определяются выражениями типа

$$\frac{[(V_{\text{Cl}})_i^x]}{[V_{\text{Cl}}^x]^i} = K_i = K_i^0 \exp(-H_i/kT), \quad (\text{IX.58})$$

где i изменяется от 2 до n , с граничным условием

$$[V_{\text{Cl}}^x] + 2[(V_{\text{Cl}})_2^x] + \dots + n[(V_{\text{Cl}})_n^x] = [\text{Na}]_{\text{exc}}. \quad (\text{IX.59})$$

При высоких температурах, когда практически весь избыточный натрий присутствует в виде V_{Cl}^x , можно принять

$$[V_{\text{Cl}}^x] = \text{const} = [\text{Na}]_{\text{exc}},$$

и поэтому концентрация кластеров всех размеров увеличивается с уменьшением температуры в соответствии с выражением

$$[(V_{\text{Cl}})_i^x] = K_i [V_{\text{Cl}}^x]^i = K_i [\text{Na}]_{\text{exc}}^i. \quad (\text{IX.60})$$

* Сама постановка проблемы и приводимый ниже способ ее рассмотрения имеют некоторое сходство с задачами, связанными с образованием мицелл в растворах мыла (см. [97]).

Наклон прямой на графике в координатах $\lg[(V_{Cl})_i^{\times}] - 1/T$ задается величиной H_i (рис. IX.11, область I).

H_i можно записать в виде $H_i = i\bar{H}_i$,

где \bar{H}_i — величина H на атом в кластере $(V_{Cl})_i^{\times}$. Отсюда следует, что с увеличением i прямые пойдут более круто; причем это связано также с увеличением \bar{H} по мере роста i .

Если ситуация в кристалле отвечает схеме, изображенной на рисунке, то при понижении температуры $n[(V_{Cl})_n^{\times}]$ сначала принимает значения того же порядка, что и общая концентрация избыточного натрия (конец области I). При дальнейшем уменьшении температуры баланс натрия должен приблизительно отвечать соотношению (область II)

$$n[(V_{Cl})_n^{\times}] = [Na]_{\text{exc.}}$$

Комбинируя это выражение с

$$\frac{[(V_{Cl})_n^{\times}]}{[(V_{Cl})_1^{\times}]^n} = K_n,$$

получим

$$[(V_{Cl})_1^{\times}] = \left(\frac{[Na]_{\text{exc.}}}{n} \right)^{1/n} K_n^{-1/n}. \quad (\text{IX.61})$$

Следовательно, в области II $[(V_{Cl})_1^{\times}]$ уменьшается с уменьшением температуры, причем наклон соответствующей прямой равен $-H_n/n = -\bar{H}_n$, т. е. энергии связи на атом.

Аналогичным образом можно показать, что концентрация пар в области II описывается уравнением

$$[(V_{Cl})_2^{\times}] = K_2 [(V_{Cl})_1^{\times}]^2 = K_2 \left(\frac{[Na]_{\text{exc.}}}{n} \right)^{2/n} K_n^{-2/n} \quad (\text{IX.62})$$

и, таким образом, уменьшается при понижении температуры; при этом наклон прямой составляет $H_2 - (2/n) H_n$. Или в общем если преобладающим кластером является $(V_{Cl})_n^{\times}$, то концентрация ассоциата $(V_{Cl})_i^{\times}$ выражается уравнением

$$[(V_{Cl})_i^{\times}] = K_i \left(\frac{[Na]_{\text{exc.}}}{n} \right)^{i/n} K_n^{-i/n}, \quad (\text{IX.63a})$$

ричем наклон прямой равен

$$H_i - i \frac{H_n}{n} = H_i - i\bar{H}_n = i(\bar{H}_i - \bar{H}_n). \quad (\text{IX.63б})$$

Эти соотношения справедливы как при $i > n$, так и при $i < n$.

Поскольку для $n > i$ имеем $\bar{H}_n > \bar{H}_i$, то концентрации всех кластеров, меньших по размеру, чем кластер, определяющий баланс натрия, падают с уменьшением температуры. Наклон прямых, соответствующих отдельным дефектам, может увеличиваться или уменьшаться с увеличением i в зависимости от характера изменения \bar{H}_i как функции i (см. рис. IX.10). Вместе с тем так как $\bar{H}_n < \bar{H}_i$ при $n < i$, то концентрация кластеров, которые больше ассоциата, определяющего баланс натрия, будет увеличиваться. В результате по мере охлаждения главенствующую роль в балансе натрия будут играть более сложные кластеры и возникнут новые области, где концентрация $(V_{Cl})_n$ также уменьшается. Таким образом, концентрация каждого ассоциата проходит через максимум.

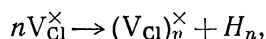
На рис. IX.11 показан один переход такого типа (граница областей II \rightarrow III). В реальных случаях таких переходов может быть много. Целый ряд ассоциатов, размеры которых увеличивались с уменьшением температуры, наблюдался в случае аддитивно окрашенных галогенидов щелочных металлов

(например, $KCl + K$). Оказывается, что простые дефекты V_{Cl}^{\times} (F-центры) доминируют при высоких температурах (выше $500^{\circ}C$), тогда как димеры $(V_{Cl})_2^{\times}$ образуются при средних температурах ($\sim 100^{\circ}$), а тримеры $(V_{Cl})_3^{\times}$ (R-центры) и квадимеры $(V_{Cl})_4^{\times}$ (N-центры) начинают играть заметную роль только при низких температурах.

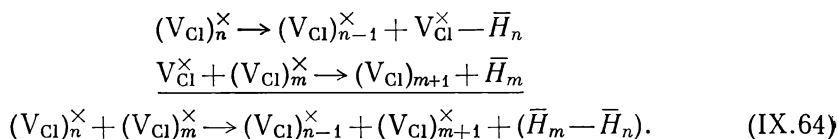
Оптимальную концентрацию определенного ассоциата можно получить подбором соответствующей температуры [98] *. Разница между \bar{H}_n и \bar{H}_{n+1} становится по мере увеличения размеров кластеров все меньше, и в результате изменение в распределении концентрации разных кластеров с температурой делается все более и более постепенным. Поскольку «движущей силой» для образования больших кластеров служит разница между \bar{H}_n и \bar{H}_{n+1} , то стремление к образованию таких ассоциатов падает по мере увеличения размеров уже возникших кластеров.

Далее, так как концентрация простых дефектов определяется величиной \bar{H} , то наклон логарифмической прямой, соответствующей $[V_{Cl}^{\times}]$, приближается к постоянному значению независимо от размера кластера, преобладающего в балансе натрия. Это действительно наблюдалось Скоттом и др. [96] для $KCl + K$.

Существуют два пути, по которым могут образоваться большие кластеры. При относительно высоких температурах, когда размеры кластеров еще невелики, а простые дефекты присутствуют в значительных количествах (область I), кластеры растут за счет простых дефектов:



В этой области концентрации ассоциатов любых размеров увеличиваются с уменьшением температуры. При более низких температурах, когда все простые дефекты фактически уже исчезли (области III и II), рост больших кластеров происходит за счет меньших. Простые дефекты все же участвуют в процессе роста, но только на промежуточной стадии. Концентрация таких дефектов очень мала, поскольку они отщепляются от одного сложного ассоциата (меньшего) и присоединяются к другому (большему):



Для отщепления дефектов требуется довольно большая энергия, которая играет роль энергии активации процесса образования кластера. Так как выигрыш энергии в результате суммарной реакции исключительно мал (он дается разностью свободных энергий Гиббса на атом для двух кластеров), то во многих случаях реакция может вообще не пойти или будет проходить с очень небольшой скоростью.

Поэтому можно предполагать, что при разной температурной обработке будут достигаться следующие состояния системы:

1. При закалке от высокой температуры получатся образцы с простыми дефектами или, если простые дефекты при охлаждении проявляют тенденцию к образованию кластеров, с большим количеством маленьких кластеров.

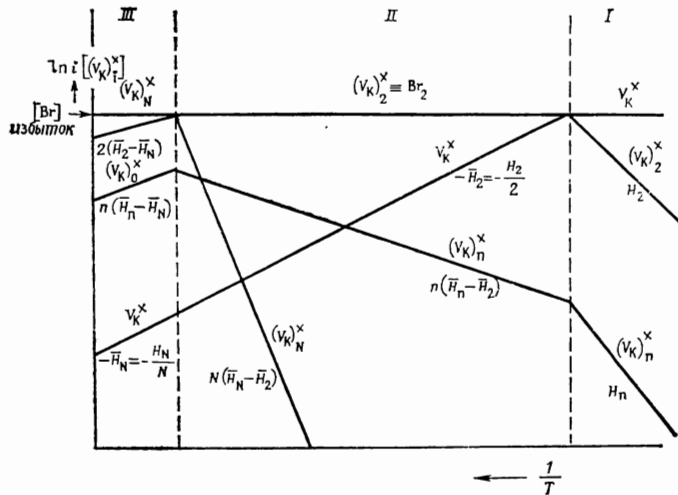
2. В результате отжига закаленных образцов при средних температурах, когда равновесие может быть достигнуто, устанавливается равновесное распределение ассоциатов разных размеров. При этом в относительно малом количестве могут появиться и большие кластеры (коллоидные частицы). Образование таких частиц действительно наблюдалось в $NaCl$ [99]. О размере частиц

* О идентификации разных центров по спектру оптического поглощения см. табл. XV.3.

можно судить на основании спектрального распределения рассеянного света [98].

3. Отжиг предварительно закаленных от высокой температуры образцов при более низкой температуре, когда равновесие не может быть достигнуто, приведет к образованию большого числа кластеров среднего размера.

Отметим, что максимальные по размеру кластеры получаются после отжига при средней температуре. Это явление невозможно объяснить, если предполагать, что равновесие устанавливается при всех температурах. Моллво [101] обнаружил, что чем выше температура, при которой происходит отжиг, тем больше образующиеся частицы. Несомненно, что «высокие» температуры



Р и с. IX.12. Температурная зависимость концентрации ассоциатов $(V_K)_i^X$ в кристалле типа КВг с данным избытком брома (схема).

Моллво соответствуют температурам, которые мы называем средними, ибо при достаточно высоких температурах (соответствующих случаю I) должны возникать простые дефекты или небольшие ассоциаты.

Большие кластеры металла наблюдались также в галогенидах серебра [102]. Фактически тенденция к ассоциации в этом случае настолько сильна, что простые дефекты до сих пор не обнаружены. Это легко объяснить большой энергией связи в металлическом серебре (2,9 эв на атом) в сочетании с высокой подвижностью междоузельного серебра.

Рассмотрим КВг с избытком брома, где при образовании пар выделяется большое количество энергии, но при дальнейшей ассоциации выигрыш в энергии незначителен (рис. IX.10, а). Описывающее ассоциацию уравнение в основном то же самое, что и в предыдущем случае. Однако величины H_i и K_i^0 имеют теперь такие значения, что свободные вакансии металла V_K появляются только при крайне высоких температурах (если вообще появляются). Благодаря своей высокой стабильности преобладают пары $(V_K)_2$, а новые ассоциаты промежуточных размеров не появляются. Образуются только большие кластеры, для которых величина $H_N - H_2$ становится значительной; причем, поскольку энергия образования $(Vg_2)_n$ из Vg_2 очень мала, это может произойти только при низких температурах (рис. IX.12). Появление больших кластеров можно рассматривать как выделение брома в отдельную фазу (осаждение).

Следует ожидать, что аналогичная картина будет наблюдаться и в кристаллах иодидов. Новая фаза в обоих случаях будет конденсированной. Однако образование конденсированной фазы в хлоридах будет, по-видимому, происходить только при крайне низкой температуре. Новая фаза, возникающая

при повышенных температурах, должна быть газообразной. Так же будет обстоять дело и в случае брома, если концентрация избыточного брома достаточно велика для того, чтобы вызвать пересыщение (т. е. образование больших кластеров) при температурах выше точки кипения жидкого Br_2 .

Заметим, что, начав с образования пар индивидуальных дефектов, мы закончили описанием образования больших кластеров дефектов. Большие ассоциаты вакансий фактически тождественны второй фазе. Критической точке, в которой появляется новая фаза, соответствует тот момент, когда атомы кластера покидают предписанные им кристаллической структурой основного вещества места в решетке и перегруппировываются в соответствии со своей собственной кристаллической структурой. Кластер $(V_{\text{Cl}})_n$ в NaCl превращается таким образом во вкрапление металлического натрия, которое является зародышем новой фазы *. В других случаях переход от кластера к новой фазе не так прост. Например, растворяясь в германии и кремнии, литий может занимать междоузлия. Ассоциация междоузельных атомов лития между собой приводит к возникновению сетки, межатомные расстояния в которой очень близки к межатомным расстояниям в металлическом литии. Однако, какой бы размер ни имел этот кластер, он сильно отличается от металлического лития, так как включает в себя атомы Ge (или Si). Поэтому, хотя кластер в некоторых отношениях и ведет себя подобно металлическому литию (например, он обладает металлическими свойствами), его свободная энергия и свободная энергия металла будут разными. Если уж говорить о новой фазе, то ее скорее можно представить как Li_nGe или Li_nSi , а не как металлический литий [104, 105]. Образование фазы чистого лития возможно только в тех случаях, когда атомы Li передвигаются к месту, где имеется достаточное пространство для построения отдельной фазы, не содержащей Ge или Si, например к внешней поверхности либо к дислокациям. Вопрос об идентификации осажденных частиц методом электронной дифракции рассмотрен в работе Ньюмена [106].

Предшествующие осаждению ассоциаты промежуточного размера наблюдались также в кристаллах NaCl и KCl , легированных CaCl_2 , BaCl_2 или MnCl_2 . В этих случаях возникают кластеры типа $(\text{Ca}_K\text{V}_K)_n^\times$ с n , увеличивающимся от 1 при высокой температуре до 3 при низкой температуре [107].

Интересно отметить, что наличие таких ассоциатов вызывает задержку начала действительного осаждения, несмотря на то что они являются предвестниками осаждения. Это обусловлено увеличением растворимости участвующих в ассоциации атомов (см. разд. XVI.8). Ассоциация и осаждение играют также важную роль в фотографических процессах.

IX.2.6. Электронные энергетические уровни ассоциатов противоположно заряженных дефектов

Ассоциаты, так же как и простые дефекты, могут создавать в запрещенной зоне занятые или пустые электронные энергетические уровни. Положение уровня ассоциата, образованного из противоположно заряженных дефектов, нетрудно оценить (по крайней мере в первом приближении), если известны положения уровней простых дефектов.

При образовании пары между однократно заряженными положительным и отрицательным дефектами энергетические уровни этих дефектов смещаются в противоположные стороны. Уровень положительного компонента пары повышается, так как близость отрицательного заряда другого компонента

* Такой подход к зародышеобразованию не нов (см., например, обзорную статью Турбулла [103]. Следует отметить, что в этой статье уравнение VIII.2 (стр. 257), описывающее образование кластеров из i отдельных частиц, имеет вид $n_i = n \exp(-\Delta G_i/kT)$, тогда как соответствующее наше выражение $n_i = n^i \exp(-\Delta G_i/kT)$. Последнее сводится к первому при $n = 1$. Поскольку, как правило, $n \neq 1$, целесообразно пользоваться более общим выражением, предложенным нами.

затрудняет присоединение электрона к этому центру. Аналогично затруднение присоединения дырки вызывает понижение уровня отрицательного компонента пары. В любом случае изменение в положении уровня приблизительно равно

$$\Delta E = \frac{q^2}{\epsilon r},$$

где q — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость материала и r — расстояние между дефектами в ассоциате.

Положительно заряженный дефект представляет собой донор, потерявший электрон; он имеет пустой уровень на расстоянии

$$\Delta E_D = \frac{q^2}{\epsilon r_D}$$

от дна зоны проводимости, если r_D — радиус пустой орбиты электрона.

Подобным образом, отрицательно заряженный дефект является акцептором, присоединившим один электрон (т. е. потерявшим одну дырку). Он имеет уровень, расположенный на расстоянии

$$\Delta E_A = \frac{q^2}{\epsilon r_A}$$

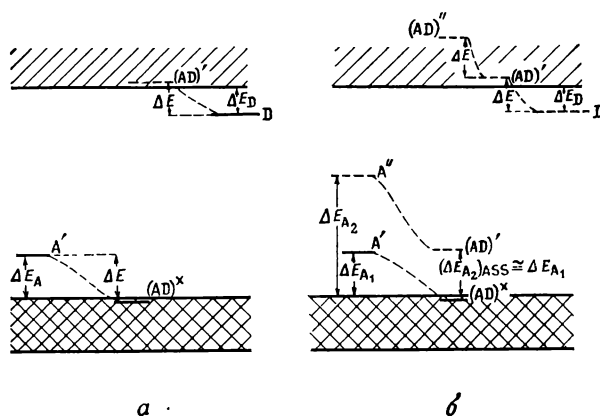
выше потолка валентной зоны, если r_A — радиус орбиты дырки.

Если, как это часто имеет место,

$$r \leq r_D \approx r_A,$$

то ассоциация приводит к полному удалению локальных энергетических уровней из запрещенной зоны [108, 109]. Схематически это явление показано на рис. IX.13, *a*.

Когда один из простых дефектов, составляющих пару, например акцептор, имеет два уровня (рис. IX.13, *б*), первый уровень, как и раньше, переходит



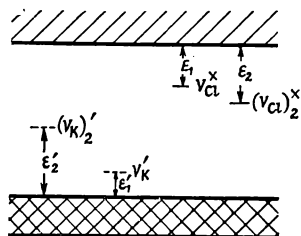
Р и с. IX.13. Изменение положений электронных уровней заряженных дефектов при образовании пар: *a* — каждый простой дефект имеет только один уровень; *б* — один из простых дефектов имеет два уровня.

в валентную зону. Второй уровень опускается настолько, что приблизительно занимает первоначальное положение первого уровня. Это объясняется тем, что ассоциат дважды отрицательно заряженного акцептора и однократно положительно заряженного донора сам имеет эффективный единичный отрицательный заряд. Энергия связи дырки с этим зарядом равна $q^2/\epsilon r_A$, т. е. будет такой же, как и энергия связи дырки с однократно отрицательно заряженным простым дефектом. В работах [41, 109, 110] показано, что именно таким образом обстоит дело в ZnS.

Влияние ассоциации на положение энергетических уровней не ограничивается уровнями внутри запрещенной зоны. При ассоциации могут также изменяться положения уровней, расположенных за пределами запрещенной зоны. При этом пустые уровни, первоначально находящиеся в зоне проводимости или над ней, и занятые уровни, расположенные в валентной зоне или под ней, смещаются внутрь запрещенной зоны. Примеры таких эффектов приводятся в разделе XVI.4*.

IX.2.7. Электронные уровни ассоциатов нейтральных дефектов и их связь с энергиями образования

В предыдущем разделе было показано, что положение электронных уровней пар противоположно заряженных дефектов можно оценить, если известны положения уровней простых дефектов. Аналогичную оценку, правда несколько более сложным способом, можно произвести и для ассоциатов нейтральных дефектов.



Р и с. IX.14. Предполагаемое расположение электронных энергетических уровней простых и спаренных нейтральных дефектов в галогенидах щелочных металлов (положения термических уровней).

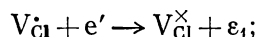
В качестве примера рассмотрим образование пар F-центров (V_{Cl}^x) в окрашенном кристалле KCl. Эти центры обладают донорными свойствами, т. е. они создают занятые уровни на расстоянии ϵ_1 ниже дна зоны проводимости (рис. IX.14). Предположим, что двойной F-центр [M-центр или $(V_{Cl})_2^x$] является донором с уровнем, отстоящим от дна зоны проводимости на ϵ_2 . Возникает вопрос: какова величина ϵ_2 или по крайней мере что больше, ϵ_1 или ϵ_2 ?

Нетрудно видеть, что различие в положении уровней связано с разницей между энергией ассоциации двух нейтральных дефектов и энергией ассоциации заряженного и нейтрального дефектов**. Это вытекает из рассмотрения следующих процессов:

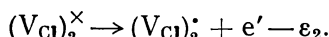
- 1) образование пары нейтральных вакансий



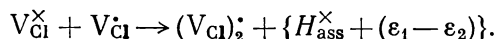
- 2) захват электрона одной вакансией



- 3) ионизация пары



Процесс образования заряженной пары можно записать в виде суммы указанных реакций



Но, по определению, энергетический эффект последней реакции есть не что иное, как H_{ass}^\bullet . Поэтому

$$\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1 = H_{ass}^x - H_{ass}^\bullet \quad (IX.65)$$

и задача сводится к оценке величин H_{ass}^x и H_{ass}^\bullet . В разделе IX.2.4 уже было показано, что H_{ass}^x можно грубо рассчитать, исходя из приближения инди-

* В работе [41] приводятся также более тщательные расчеты энергии связи между ассоциатом и второй дыркой.

** Знак энергетического эффекта включен в обозначение; H_{ass}^x , ϵ_1 и ϵ_2 — отрицательные величины.

видуальной связи, причем для ассоциации V_X в кристалле MX она дается выражением (уравнение IX.51)

$$H_{ass}^{\times} = H_{VV} - 2H_V = H_{MM} - 2H_{MM+} - 2H_{MX-} - 0,58q^2/\epsilon a,$$

где

$$H_{MX-} = \bar{H}_{V. d. w},$$

Оказывается, что для KCl , где $\epsilon = 4,68$ и $a = 3,14 \text{ \AA}$, H_{ass}^{\times} приблизительно равно $-0,25 \text{ эв}$.

При расчете H_{ass}^{\bullet} аналогичный подход дает

$$H_{ass}^{\bullet} = H_{VV^{\bullet}} - H_V - H_{V^{\bullet}} = (1/2 \sqrt{2} - 1) \frac{q^2}{\epsilon a} - H_{MX-}.$$

Отметим, что H_{MM+} , наиболее важный на первый взгляд член при образовании ассоциата, исчезает из-за возникновения аналогичной связи в ионизированной простой вакансии.

Для KCl находим: $H_{ass}^{\bullet} = -0,28 + 0,02 = -0,26 \text{ эв}$. Следовательно, в случае KCl $\Delta\epsilon \approx 0$, т. е. нужно ожидать, что положение энергетических уровней F - и M -центров окажется приблизительно одинаковым. По Ван Доорну и Хейвену [68] M -уровень лежит ниже F -уровня, однако этот вывод основан на не очень строгих доказательствах. Если бы это было правильно, то H_{ass}^{\bullet} должна была бы быть менее отрицательной, чем H_{ass}^{\times} .

По Томики [98] положение уровня M -центра можно также оценить из температурной зависимости скорости термического разрушения M -центров:

$$\tau^{-1} = 2 \cdot 10^{12} \exp(-1,31q/kT).$$

Поскольку разрушение может быть вызвано также оптической ионизацией M -центра, то имеются достаточные основания для того, чтобы интерпретировать энергию активации процесса как энергию ионизации, т. е. как энергетический зазор между валентной зоной и основным электронным состоянием M -центра. Так как для F -центров соответствующее расстояние составляет $\approx 1,6 \text{ эв}$ (см. разд. XV.3), то из данных Томики следует, что M -уровень располагается приблизительно на $0,3 \text{ эв}$ выше F -уровня и тем самым H_{ass}^{\bullet} приблизительно на $0,3 \text{ эв}$ более отрицательна, чем H_{ass}^{\times} .

Рассуждения, сходные с изложенными выше, применимы к рассмотрению акцепторных уровней вакансий металла. При этом H_{ass}^{\bullet} в выражении (IX.65) заменяется на H_{ass}' . Как уже указывалось в разделе IX.2.4, величина H_{ass}^{\times} в этом случае гораздо больше, тогда как H_{ass}' почти такая же, как H_{ass}^{\times} для вакансий галогенов. Поэтому теперь $\Delta\epsilon \ll 0$, и акцепторный уровень ассоциата находится значительно дальше от валентной зоны, чем уровень простых дефектов.

Нужно подчеркнуть, что в проведенном подробном рассмотрении равновесий в KBr (разд. XV.3.1) удовлетворительное согласие между экспериментом и теорией могло быть получено только в предположении, что H_{ass}' имеет не отрицательное значение, полученное выше, а положительное, $H_{ass}' = +0,3 \text{ эв}$. По-видимому, вопрос о величине H_{ass}' имеет смысл проверить с помощью более тщательного расчета.

В результате изменения положения энергетического уровня акцепторная активность центров в значительной степени подавляется. В общем можно утверждать, что прочные ассоциаты доноров или акцепторов должны быть сравнительно неактивны. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными, полученными для ассоциатов $(V_K)_{\frac{1}{2}}^{\times}$ в KBr и KI [80] (разд. XV.3); $(V_{Ag})_{\frac{1}{2}}^{\times}$ в Ag_2S [84] и $(V_{Sn})_{\frac{1}{2}}^{\times}$ в SnS и $SnSe$ [85] *. Уменьшение концентрации

* Фактически ассоциация в этом случае контролировалась по уменьшению в кристалле концентрации акцепторов.

свободных электронов в результате образования ассоциатов наблюдалось также при изучении Ti_3O [111]; этот процесс является обратимым и происходит в определенной области температур, обнаруживаемой по внезапному изменению парамагнитной восприимчивости.

Подавление донорной или акцепторной активности центров объясняется тем, что при возникновении ассоциата для образования связи используются те же электроны, которые обуславливают донорное действие свободного дефекта. Таким образом, в результате образования ассоциата связь электрона с центром становится более прочной, и поэтому удаление электрона происходит с большим трудом. Почти такой же механизм был предложен для объяснения полупроводниковых, а не металлических (как можно было ожидать исходя из имеющих неспаренных валентностей) свойств таких веществ, как $CdSb$ [111, 112]. Рентгеноструктурное изучение показывает, что расстояние между атомами Sb в кристаллической решетке $CdSb$ сравнительно небольшое ($2,81 \text{ \AA}$). Этот факт связывается с образованием между атомами сурьмы ковалентной связи за счет валентных электронов, не использованных для связи $Cd - Sb$. Музер и Пирсон ввели для такой связи термин «полупроводниковая» связь. Хотя предположительно возникновение дополнительной связи и способствует появлению у вещества полупроводниковых свойств, предлагаемое название неудачно, поскольку оно подразумевает существование совершенно нового типа химической связи. Однако подобная связь совершенно не отличается от обычных химических связей [113]. Тем не менее вопрос о соотношении между характером связи и полупроводниковыми свойствами веществ до конца еще не выяснен*.

Следует отметить, что использованное выше уравнение (IX.65), связывающее положения уровней и энергии связи, справедливо независимо от механизма образования ассоциатов, и поэтому оно может быть применено и для описания ассоциации противоположно заряженных дефектов. Занятый уровень (обусловленный дефектом с отрицательным эффективным зарядом) в этом случае также понижается, а свободный уровень (обусловленный участником ассоциата, имеющим положительный эффективный заряд) повышается, как было уже показано в разделе IX.2.6, на энергию взаимодействия

$$\Delta E = q^2/\epsilon r.$$

Уравнение (IX.65) справедливо также и для газовой фазы. Посмотрим, например, к какому результату приведет применение этого соотношения для таких молекулярных ионов, как K_2^+ , Cl_2^- и O_2^- . Хотя энергия ионизации K_2 неизвестна, $\Delta \epsilon$ можно оценить на основании данных для H_2 . Энергии ионизации атомов H и молекулы H_2 равны соответственно 13,53 и 15,6 эв. Следовательно, для H_2 $|\epsilon_2| > |\epsilon_1|$, причем $\Delta \epsilon = |\epsilon_2 - \epsilon_1| = 2,07 \text{ эв}$. Это справедливо при равновесном расстоянии $r_e = 0,74 \text{ \AA}$ в молекуле H_2 .

Соответствующую оценочную величину для K_2 можно получить уменьшением $\Delta \epsilon$ пропорционально $(r_e)_{K_2} : (r_e)_{H_2}$:

$$(\Delta \epsilon)_{K_2} = 2,07 \cdot \frac{0,74}{3,92} \approx 0,4 \text{ эв}.$$

Так как $H_{K_2} \approx -0,5 \text{ эв}$, то расчет по уравнению (IX.65) дает энергию связи $H_{K_2^+} = -0,1 \text{ эв}$; таким образом, K_2^+ все же стабилен.

Энергии ионизации (сродства к электрону) для Cl , Cl_2 , O и O_2 по Притчарду [117], теплоты образования X_2 ($H_{X_2} = -D_{X_2}$) и X_2^- ($H_{X_2^-}$), полученные с помощью уравнения (IX.65), приведены в табл. IX.8.

Из таблицы видно, что Cl_2^- , несмотря на сравнительно малую энергию связи, относительно устойчив. С другой стороны, прочность O_2^- значительна. Как будет показано в дальнейшем (разд. XV.3), такое рассмотрение полезно при оценке энергий связи samozахватывающихся дырок.

* Более подробно эта проблема освещена в обзорных работах [114—116].

IX.2.8. Ассоциация примесных дефектов и дислокаций

В кристаллах возможна также ассоциация между атомами примеси и дислокациями, сходная по природе с рассмотренной выше ассоциацией между точечными дефектами. Впервые такое явление наблюдалось в металлах; подробно этот вопрос обсужден в работе Ван Бюрена [118]. В случае неметаллов ассоциация указанного типа встречается как в ионных, так и в ковалентных кристаллах. Примером ассоциации в ионном кристалле может служить взаимодействие между атомами донора и линейными дислокациями в германии [119]. При этом доноры препятствуют движению дислокаций [119, 120] и уменьшают необычно высокую скорость травления кристалла вблизи дислокаций [121].

Склонность к образованию таких ассоциатов легко объяснить. На дислокациях некоторая часть связей германия не насыщена. Вместе с тем атомы донора имеют больше электронов, чем им требуется для насыщения четырех собственных связей. При ассоциации доноров и дислокаций электроны доноров насыщают свободные связи дислокаций, что вызывает уменьшение общей энергии системы.

Это явление можно также описать, используя терминологию физики полупроводников. Благодаря наличию свободных связей дислокация действует как многократно ионизирующийся акцептор и стремится захватить электроны, которые поставляются атомами донора [122—124]. В результате дислокация приобретает отрицательный, а атом донора положительный заряды. Так же, как и в случае точечных дефектов (и ионов в растворе), это может вызывать два явления:

- 1) возникновение вокруг дислокации ионной атмосферы (по Дебаю и Хюккелю), состоящей из ионизированных доноров, и
- 2) образование ассоциатов дислокация — донор, т. е. упомянутое выше явление.

Если пренебречь многоточечными взаимодействиями, то можно считать, что энергия ассоциации равна выигрышу энергии при переходе электрона от донора к дислокации (приблизительно равная ширине запрещенной зоны E_i) плюс электростатическая энергия образования пары

$$H_e = -q^2/\epsilon r.$$

Принимая r равным половине расстояния Ge—Ge ($\approx 1,2 \text{ \AA}$) и $E_i = 0,7 \text{ эв}$, получим

$$H_p = H_e + E_i \approx 1,5 \text{ эв}.$$

При более точном рассмотрении следует учесть влияние друг на друга разных ионизированных доноров, взаимодействие электронов, находящихся на дислокации (благодаря которому энергия переноса зависит от степени занятости дислокации электронами [125]), и взаимодействие между ионизированными донорами и различными зарядами на дислокации (вследствие чего H_e зависит от числа зарядов на дислокации). Поправки к энергии переноса и к H_e противоположны по знаку, и в результате конечная величина будет близка к полученному выше приближенному значению.

Экспериментальные данные по энергии образования таких пар пока отсутствуют, однако результаты имеющихся исследований, связанных с рассматриваемым вопросом, указывают на то, что энергия ассоциации велика.

При изучении ионных кристаллов было обнаружено, что дислокации взаимодействуют с заряженными собственными атомными дефектами. Дислокации приобретают таким образом заряд, который компенсируется ионной атмосферой по Дебаю и Хюккелю, состоящей из дефектов, имеющих заряд противоположного знака; см. гл. XIX.

Литература

1. Wagner C., Schottky W., Z. phys. Chem., B11, 163 (1931).
2. Wagner C., Z. phys. Chem., Bodenstein Festband, 1931, p. 177; Z. phys. Chem., B22, 181 (1933).
3. Фаулер Р., Гугенгейм Э. А., Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.
4. Kröger F. A., Stieltjes F., Vink H. J., Philips Res. Rep., 14, 557 (1959).
5. Schottky W., Z. phys. Chem., B29, 335 (1935); Z. Elektrochem., 45, 33 (1939).
6. Teltow J., Ann. Phys., 5, 63, 71 (1949);
Ebert J., Teltow J., Ann. Phys., 15, 268 (1955).
7. Teltow J., Schottky W., Halbleiterprobleme, Ed. W. Schottky, Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 3, 26, (1956).
8. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell Syst. Tech. J., 35, 535, 605 (1956).
9. Bjerrum N., Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Natw. Math. Fysik Afdel., 7, 3 (1926—1927); Ergebn. exakt. Naturw., 6, 125 (1926).
10. Fuoss R. M., Trans. Faraday Soc., 30, 967 (1934).
11. Lidiard A. B., Phys. Rev., 94, 29 (1954); Phil. Mag., 46, 1218 (1955); Phys. Rev., 112, 56 (1958).
12. Kröger F. A., Vink H. J., van den Boomgaard J., Z. phys. Chem., 203, 1 (1954).
13. Kröger F. A., Vink H. J., Physica, 20, 950 (1954).
14. Kröger F. A., Vink H. J., Proc. Internal. Conf. Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen, Eds. M. Schön and H. Welker, Fr. Vieweg, Braunschweig, 1956, p. 17.
15. Kröger F. A., Vink H. J., Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press New York, 3, 307 (1956).
16. Kröger F. A., Vink H. J., J. Phys. Chem. Solids., 5, 208 (1958).
17. Morin F. J., Maita J. P., Phys. Rev., 94, 1525 (1954);
Fan H. Y., Shepherd M. L., Spitzer W., Photoconductivity Conference, 1954, p. 190—197.
18. Hoogenstraaten W., Philips Res. Rep., 13, 515 (1958) (особенно гл. III, разд. 5).
19. Schön M., Z. Naturf., 6a, 287 (1951); ссылка [18], гл. III, разд. 6.
20. Schottky W., in Halbleiterprobleme, Ed. W. Schottky, Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1, 100 (1954); 3, 32 (1956); 4, 132 (1958).
21. Verwey E. J. W., Haaijman P. W., Romeijn F. C., van Oosterhout G. W., Philips Res. Rep., 5, 173 (1950); Chem. Weekblad, 44, 705 (1948).
22. Klasens H. A., J. Electrochem. Soc., 100, 72 (1953).
23. Jonker G. H., van Houten S., in Halbleiterprobleme, Ed. F. Sauter Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 6, 139 (1961).
24. Rosenberg A. J., J. Chem. Phys., 33, 665 (1960).
25. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
26. Stasiw O., Teltow J., Ann. Phys. (Leipzig), 1, 261 (1947).
27. Eshelby J. D., Acta Met., 3, 487 (1955).
28. Teltow J., Halbleiterprobleme, Ed. W. Schottky, Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 3, 28 (1956).
29. Stripp K. F., Kirkwood J. S., J. Chem. Phys., 22, 1579 (1954);
Montroll E. W., Potts R. B., Phys. Rev., 100, 525 (1955); 102, 72 (1956).
30. Swalin R. A., J. Appl. Phys., 29, 670 (1958).
31. Vineyard G. H., Dienes G. J., Phys. Rev., 93, 265 (1954);
Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).
32. Lidiard A. B., Phil. Mag., 46, 1218 (1955).
33. Prener J. S., Williams F. E., Phys. Rev., 101, 1427 (1956); J. Electrochem. Soc., 103, 342 (1956).
34. Prener J. S., J. Chem. Phys., 25, 1294 (1956).
35. McCaldin J. O., J. Appl. Phys., 31, 89 (1960).
36. Maita J. P., J. Phys. Chem. Solids, 4, 68 (1958).
37. Pell E. M., J. Appl. Phys., 31, 1675 (1960).
38. Pell E. M., J. Appl. Phys., 31, 291 (1960).
39. Watson R. B. et al., Bull. Am. Phys. Soc., (II), 4, 9 (1959).
40. Shepherd W. H., Turner J. A., J. Phys. Chem. Solids, 23, 1697 (1962).
41. Prener J. S., Weil D. J., J. Electrochem. Soc., 106, 409 (1959).
42. Watkins G. D., Walker A. M., Bull. Am. Phys. Soc., (II), 1, 32 (1956).
43. Watkins G. D., Phys. Rev., 113, 79 (1959).
44. Gründig H., Z. Physik, 158, 577 (1960).
45. Лурье Б. Г., Мурин А. Н., Бригевич Р. Ф., Физика твердого тела, 4, 1432 (1963).
46. Мурин А. Н., Банасевич С. Н., Гришко Ю. С., Физика твердого тела, 3, 1762 (1962).

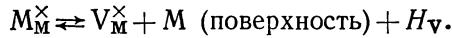
47. Simkovich G., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 213 (1963).
48. Pierce C. B., Phys. Rev., **123**, 744 (1960).
49. Van Gool W., Cleiren A. P., Heyligers H. J. M., Philips Res. Rep., **15**, 254 (1960).
50. Kröger F. A., Dikhoﬀ J. A. M., Physica, **16**, 297 (1950).
51. Shawlow A. L., J. Appl. Phys., **33S**, 395 (1962).
52. Wertz J. E., Orton J. W., Auzins P., J. Appl. Phys., **33S**, 322 (1962).
53. Bleaney B., Llewellyn P. M., Jones D. A., Proc. Phys. Soc., London, **B69**, 858 (1956).
54. Bleaney B., J. Appl. Phys., **33S**, 358 (1962).
55. Vincow G., Low W., Phys. Rev., **122**, 1390 (1961).
56. Friedman E., Low W., J. Chem. Phys., **33**, 1275 (1960).
57. Hayes W., J. Appl. Phys., **33S**, 330 (1962).
58. Lidiard A. B., Phys. Rev., **94**, 29 (1954); **112**, 54 (1959).
59. Everett G., Lawson A. W., Smith G. E., Phys. Rev., **123**, 1589 (1961).
60. Harvey W. W., Phys. Rev., **123**, 1666 (1961).
61. De Boer J. H., Rec. trav Chim. Pays Bas, **56**, 301 (1937).
62. Kip A. G., Kittel C., Levy R. A., Porter A. M., Phys. Rev., **91**, 1066 (1953).
63. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press Ithaca, New York, 1960, p. 340. (Есть перевод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, М — Л, Госхимиздат, 1947.)
64. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
65. Wrinn D., Harker D., J. Chem. Phys., **8**, 502 (1940).
66. Barrow R. F., Trans. Faraday Soc., **36**, 1053 (1940).
67. Van Doorn C. Z., Phys. Rev. Letters, **4**, 236 (1960).
68. van Doorn C. Z., Haven Y., Philips Res. Rep., **11**, 479 (1956); **12**, 309 (1957).
69. Blum H., Phys. Rev., **128**, 627 (1962).
70. Dexter D. L., Phys. Rev., **101**, 48 (1956), уравнение (27).
71. Faraday B. J., Rabin H., Compton W. D., Phys. Rev. Letters, **7**, 57, 433 (1961).
72. Tomiki T., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 1114, 1243 (1959); **15**, 488 (1960).
73. Mador I. L., Wallis R. F., Williams M. C., Herman R. C., Phys. Rev., **96**, 617 (1954), рис. 7 и 9.
74. Sibley W. A., Sonder E., Phys. Rev., **128**, 540 (1962); **129**, 1578 (1963).
75. Феофилов П. П., Оптика и спектроскопия, **6**, 268 (1959); ДАН СССР, **92**, 743 (1953).
76. Pringsheim P., Z. Physik, **136**, 573 (1954).
77. Nagamiya T., J. Phys. Soc. Japan, **7**, 358 (1952).
78. Känzig W., Phys. Rev. Letters, **4**, 117 (1960); J. Phys. Chem. Solids, **17**, 80 (1960).
79. Rögner H., Ann. Phys. (Leipzig), **29**, 386 (1937).
80. Möllwo E., Ann. Phys. (Leipzig), **29**, 394 (1937).
81. Pohl R. W., Proc. Phys. Soc. (London), **49**, (extra part) 1 (1937).
82. De Boer J. H., Custers J. F. H., Z. phys. Chem., **B21**, 208 (1933).
83. Hersch H. N., Phys. Rev., **105**, 1410 (1957).
84. Wagner C., Z. phys. Chem., **B22**, 181 (1933);
Hebb M. H., J. Chem. Phys., **20**, 189 (1952).
85. Albers W., Haas C., Vink H. J., Wasscher J. D., J. Appl. Phys., **32S**, 2220 (1961).
86. Bloem J., Philips Res. Rep., **11**, 273 (1956).
87. Bloem J., Kröger F. A., Vink H. J., Report on the Bristol Conference on Defects in Crystalline Solids, The Phys. Soc., London, 1954, p. 273.
88. Bloem J., Kröger F. A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **7**, 1 (1956).
89. Rolfe J., Lipsett F. R., King W. J., Phys. Rev., **123**, 447 (1961);
Känzig W., Cohen M. H., Phys. Rev. Letters, **3**, 509 (1959).
90. Pell E. M., Proc. Symposium Solid State Physics and Telecommunication, Brussels, 1958 Academic Press, 1960, **1**, 261; J. Appl. Phys., **32**, 1048 (1961).
91. Tyler W. W., Bull. Am. Phys. Soc., (II), **4**, 145 (1959).
92. Kaiser W., Phys. Rev., **105**, 1751 (1957); **112**, 1546 (1958);
Kaiser W., Keck P. H., J. Appl. Phys., **28**, 882 (1957).
93. Schwuttke G. H., J. Electrochem. Soc., **105**, 706 (1958);
Bloem J., Haas C., Penning P., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 22 (1959);
Fuller C. S., Kaiser W., Thurmond C. D., J. Phys. Chem. Solids, **16**, 161 (1961);
Fuller C. S., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 18 (1961).
94. Fuller C. S., Doleiden F. H., Wolfstirn K., J. Phys. Chem. Solids, **13**, 187 (1960).
95. Fuller C. S., Wolfstirn K. B., J. Appl. Phys., **33S**, 438 (1962).
96. Scott A. B., Smith W. A., Thompson M. A., J. Phys. Chem., **57**, 757 (1953).

97. Debye P., J. Phys. and Colloid Chem., **53**, 1 (1949);
Stigter D., Overbeek J. Th. G., Rec. Trav. Chim., Pays Bas, **75**, 1263 (1956).
98. Tomiki T., J. Phys. Soc., Japan, **15**, 488 (1960).
99. Siedentopf H., Physik. Z., **6**, 855 (1905);
Guylai Z., Z. Physik, **35**, 411 (1925); **37**, 889 (1926).
100. Savostianova M., Z. Physik, **64**, 262 (1930).
101. Mollwo E., Nachr. Ak. Wiss. Göttingen, 254 (1932).
102. Hilsch R., Pohl R. W., Z. Physik, **64**, 606 (1930);
Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
103. Turnbull D., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, **3**, 225 (1956).
104. Prener J. S., Williams F. E., J. Chem. Phys., **35**, 1803 (1961).
105. Ferman J. W., Swalin R. A., Proc. 4th Intern. Symp. Reactivity of Solids, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 264.
106. Newman R. C., Proc. Phys. Soc. (London), **76**, 993 (1960).
107. Cook J. S., Dryden J. S., Australian J. Phys., **13**, 260 (1960);
Dryden J. S., частное сообщение Лидьярду А. Б. (J. Appl. Phys., **33S**, 414 (1962);
Cook J. S., Dryden J. S., Proc. Phys. Soc. (London), **80**, 479 (1962).
108. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell Syst. Tech. J., **35**, 535, 577, 611 (1956).
109. Prener J. S., Williams F. E., Proc. 3rd International Conf. on Semiconductors, Rochester, 1959, p. 461.
110. Schleede A., Chem. Ber., **90**, 1162 (1957).
111. Asbrink G., Asbrink S., in Magnéli et al., Final Technical Report **1**, (1959) DA-91-591-EUC-935 01-1052-59, p. 18.
112. Mooser E., Pearson W. B., J. Electronics and Control **1**, 629 (1956); **2**, 406 (1957).
113. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. (Есть перевод первого издания: Паулинг Л., Природа Химической связи, М — Л, Госхимиздат, 1947.)
114. Mooser E., Pearson W. B., In Progress in Semiconductors **5**, 103 (1960).
115. Suchet J. P., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 74 (1959).
116. Hulliger F., Mooser E., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 283 (1963).
117. Pritchard H. O., Chem. Rev., **2**, 529 (1953).
118. van Bueren H. G., Imperfections in Crystals, North-Holland Publ. Company, Amsterdam, 1960, p. 182 a.f. (см. перевод первого издания: Ван Бюрен Г., Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1957).
119. Allen J. W., J. Electron. and Contr., **1**, 580 (1956).
120. Cummerow R. L., Cherry A. R., Phys. Rev. Letters, **3**, 367 (1959).
121. Allen J. W., Smith K. C. A., J. Electron. Contr., **1**, 439 (1956).
122. Ellis W. C., Greiner E. S., Phys. Rev., **92**, 1061 (1953).
123. Pearson G. L., Read W. T., Jr., Morin F. J., Phys. Rev., **93**, 666 (1954).
124. Gallagher C. J., Phys. Rev., **88**, 721 (1952).
125. Broudy R. M., McClure J. W., J. Appl. Phys., **31**, 1511 (1960).
126. Braun H., Peter S., Neveling V., Z. Naturf., **6a**, 32 (1951).

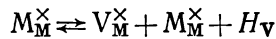
Дефекты в кристаллах чистых простых веществ

Х.1. СОБСТВЕННЫЕ АТОМНЫЕ ДЕФЕКТЫ

В твердых простых веществах вакансии создаются в результате перемещения атомов из узлов в объеме во вновь образующиеся узлы на поверхности кристалла



При такой достройке атомы, бывшие на поверхности, становятся атомами в объеме, число узлов в объеме увеличивается, а на поверхности не изменяется [1]. Поэтому реакцию образования вакансий лучше записать в виде



или

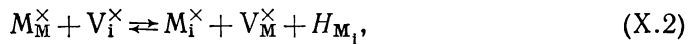
$$0 \rightleftharpoons V_M^{\times} + H_V. \quad (X.1)$$

Это уравнение можно интерпретировать как растворение вакуума в кристалле, которое приводит к увеличению числа узлов.

Применяя закон действия масс к реакции (X.1), получаем

$$[V_M^{\times}] = K_V = K_V^0 \exp(-H_V/kT). \quad (X.1')$$

Образование междоузельных атомов описывается уравнением



где V_i^{\times} обозначает свободное междоузлие. Используем закон действия масс для процесса (X.2):

$$\frac{[M_i^{\times}][V_M^{\times}]}{[M_M^{\times}][V_i^{\times}]} = K_{M,i}. \quad (X.2')$$

При низких концентрациях дефектов $[M_M^{\times}] = 1 - [V_M] \approx 1$; $[V_i^{\times}] = 1 - [M_i] \approx 1$. Учитывая соотношение (X.1), получаем

$$[M_i^{\times}] = \frac{K_{M,i}}{K_V} = K_{M_i}. \quad (X.2'')$$

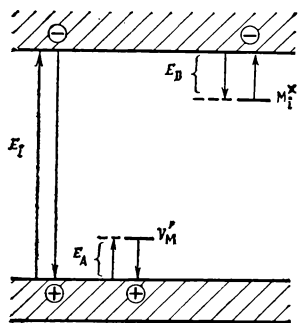
Таким образом, концентрации нейтральных дефектов оказываются константами, а их температурная зависимость выражается экспоненциальным уравнением типа (X.1').

При выводе выражений (X.1) и (X.2) принималось, что вероятность заполнения узлов не зависит от того, заняты соседние узлы или нет. Вносить соответствующую поправку не обязательно. Например, вполне возможно, что энергии введения атома в междоузлие будут различными в случаях, когда соседние междоузлия пусты и когда они заполнены. Если в последнем случае энергия значительно больше, то занятое междоузлие препятствует заполнению определенного числа S соседних узлов. При статистическом рассмотрении это можно учесть, записав

$$[V_i^{\times}] = 1 - (1 + S)[M_i],$$

поэтому условие, отвечающее $[V_i^{\times}] < 1$, достигается более быстро. Хотя рассматривается $S + 1$ узлов, они не составляют $S + 1$ независимых единиц.

Следовательно, общий вид уравнения (X.2') не изменяется. Отметим, в частности, что экспоненциальные множители остаются теми же (и равными 1). Со статистической точки зрения конфигурация, образованная междоузельным атомом и соседними незанятыми междоузлиями, напоминает гидратированный ион в водном растворе, причем молекулы воды в оболочке иона статистически отличаются от свободных молекул воды [2].



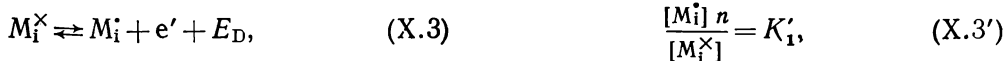
Р и с. X.1. Энергетическая диаграмма для кристалла простого вещества, содержащего атомы в междоузлиях (M_i) и вакансии (V_M); M_i действуют как доноры, а V_M — как акцепторы.

Если соседние узлы блокированы не полностью и энергия их заполнения больше или меньше, чем для изолированных дефектов, то полезно рассмотреть конфигурации, отвечающие двум или более атомам, занимающим соседние узлы (пары, триплеты и т. д.) с соответствующими энергиями образования.

Концентрацию ассоциатов рассчитывают так же, как и для одиночных дефектов. Общее число междоузельных образований находится как сумма концентраций одиночных дефектов, пар, триплетов и т. д. Подобные соображения применимы и к вакансиям.

Обычно концентрации собственных дефектов не настолько велики, чтобы использовать указанные уточнения. Однако такие же проблемы возникают в связи с растворимостью примесных атомов в междоузлиях и, вероятно, при достижении некоторого уровня концентраций такая обработка становится необходимой. Например, при исследовании твердых растворов углерода в железе учитывался как эффект блокирования [3], так и образование пар, триплетов [4].

Если междоузельные атомы действуют как доноры, а вакансии — как акцепторы, то протекают следующие процессы, к которым применим закон действия масс:



где K'_1 и K'_2 описываются выражениями, выведенными в разделе IX.1.6.

Аналогичные равновесия характерны для полупроводников. На рис. X.1 показана соответствующая электронная энергетическая диаграмма. Комбинируя выражения (X.3') и (X.4') с (X.1') и (X.2'), получаем

$$[M_i^*] n = K'_1 K_{M_i} \equiv K_1, \quad (X.5)$$

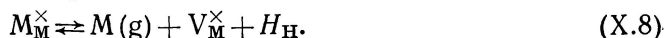
$$[V_M^*] p = K'_2 K_V \equiv K_2. \quad (X.6)$$

Равновесие между дырками и электронами рассмотрено в разделе IX.1.5 и описывается уравнением

$$np = K_i. \quad (X.7)$$

Таким образом, в противоположность нейтральным дефектам M_i^x и V_M^x концентрации заряженных дефектов не являются константами и зависят от присутствия других дефектов. Константами оказываются произведения концентраций заряженных дефектов (при $T = \text{const}$), которые аналогичны известному понятию «произведение растворимости». Так же, как и в случае насыщенного раствора малорастворимой соли, это соответствует взаимосвязи между концентрациями заряженных дефектов: концентрация одних дефектов изменяется при изменении концентрации других.

Энергия образования нейтральных вакансий связана с энергией кристаллической решетки. Фактически если бы не происходила перегруппировка, то они были бы равны [5]. Это можно показать следующим образом. Пусть H_H — изменение энтальпии при удалении атома металла из объема кристалла во внешнюю фазу (газ) с образованием вакансии



Если расположение атомов вблизи вакансии такое же, как в идеальном кристалле, то величина H_H равна удвоенной энергии кристаллической решетки:

$$H_H = 2H_L.$$

Сублимация атомов M описывается уравнением



где H_{Subl} равно энергии кристаллической решетки

$$H_{\text{Subl}} = H_L.$$

Вычитая уравнение (X.9) из (X.8) и выражая H_H и H_{Subl} через H_L находим

$$0 \rightleftharpoons V_M^{\times} + H_L, \quad (X.10)$$

которое совпадает с выражением (X.1) при $H_V = H_L$.

Вполне возможно, что такая конфигурация, при которой атомы вокруг вакансии расположены так же, как и в ее отсутствие, не соответствует самой низкой энергии [6]. Тогда эти атомы перегруппируются с некоторым выигрышем в энергии (ΔH). В результате

$$H_H = 2H_L + \Delta H$$

или

$$H_V = H_L + \Delta H = H_L(1 + \Delta H/H_L). \quad (X.11)$$

По данным Твита, концентрация нейтральных вакансий в германии описывается выражением (разд. X.2)

$$[V_{\text{Ge}}^{\times}] = 13,5 \exp(-2,18q/kT),$$

т. е.

$$H_V = 2,18 \text{ эв.}$$

В то же время теплота сублимации равна [7]

$$[H_{\text{Subl}} = H_L = 90 \text{ ккал/моль} = 3,9 \text{ эв.}]$$

Таким образом, ΔH равно $-1,72$ эв, $H_H \approx 1,56H_L$, $H_V = 0,56H_L$ и $\Delta H/H_L = 0,44$.

Предэкспоненциальный множитель $K^0 = \exp(\Delta S/k)$ в выражении для равновесной концентрации дефектов равен произведению числа узлов (если концентрация выражена в числе узлов на 1 см^3) или доли узлов данного типа (она тождественна единице, если расчет вести в долях узлов) на фактор f , связанный с изменением колебательного спектра кристалла.

В первом приближении фактор f записывается в виде [8]

$$f = \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^n,$$

где ν и ν' — частоты колебаний совершенного и несовершенного кристалла, а n — число рассматриваемых типов колебаний.

Для вакансии в германии n — число окружающих ее атомов, равное 4. Из экспериментального значения $f = 13,5$ находим, что $\nu/\nu' = 1,9$, т. е. частоты колебаний атомов вблизи вакансии уменьшаются почти вдвое.

Концентрация вакансий в теллуре описывается уравнением (см. разд. X.2)

$$[V_{Te}^{\times}] = 23 \exp(-0,8q/kT).$$

Теплота сублимации теллура с образованием молекул Te_2 составляет приблизительно $39 \text{ ккал/моль} \approx 0,17 \text{ эв}$. Чтобы получить теплоту сублимации в расчете на 1 атом, к этой величине надо добавить энергию диссоциации $\leq 3,18 \text{ эв}$ [9], или $2,3 \pm 0,2 \text{ эв}$ [10], и сумму разделить на два: $H_{\text{subl}} = H_L \leq \leq 1,68 \text{ эв} \approx 1,25 \text{ эв}$. Соответственно энтальпия образования вакансии $H_V = = 0,8 \text{ эв} = (0,64 - 0,47) \times H_L$, а изменение энтальпии для реакции (X.8) $H_H = (1,48 - 1,65) \times H_L$, т. е. меньше, чем $2 H_L$, как и в германии. Для металлов отношение H_V/H_L еще меньше (табл. XIII.5). Величина предэкспоненциального множителя равна 23 и отвечает отношению колебательных частот $\nu/\nu' \approx 1,7$, т. е., как и в германии, вблизи вакансии они уменьшаются приблизительно в два раза по сравнению с идеальным кристаллом.

Х.2. ПОЛНОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ. МЕТОД БРОУЭРА

Концентрации различных дефектов в кристаллах простых веществ взаимосвязаны. Рассмотрим кристалл, построенный из атомов M и содержащий электроны, дырки, а также нейтральные и ионизированные вакансии и междоузельные атомы. Образование дефектов описывается следующими уравнениями реакций, к которым применим закон действия масс:

$$0 \rightleftharpoons e' + h' + E_i, \quad np = K_1, \quad (X.12)$$

$$0 \rightleftharpoons V_M^{\times} + H_V, \quad [V_M^{\times}] = K_V, \quad (X.13)$$

$$M_M^{\times} + V_i^{\times} \rightleftharpoons M_i^{\times} + V_M^{\times} + H_{M,i}, \quad [M_i^{\times}] = K_{M,i}, \quad (X.14)$$

$$M_i^{\times} \rightleftharpoons M_i + e' + E_D, \quad \frac{[M_i]_n}{[M_i^{\times}]} = K'_1,$$

или

$$[M_i]_n = K_1 \equiv K'_1 K_{M,i}, \quad (X.15)$$

$$V_M^{\times} \rightleftharpoons V_M + h' + E_A, \quad \frac{[V_M]_p}{[V_M^{\times}]} = K'_2,$$

или

$$[V_M]_p = K_2 \equiv K'_2 K_V. \quad (X.16)$$

Кристалл должен быть электрически нейтральным, поэтому

$$n + [V_M] = p + [M_i]. \quad (X.17)$$

Поскольку константы равновесия K зависят только от температуры, то из шести уравнений можно вычислить шесть неизвестных концентраций

$$n, p, [V_M^{\times}], [M_i^{\times}], [V_M], [M_i].$$

При любой температуре задача полностью определена. Точное решение для n имеет вид

$$n = \sqrt{K_1 \frac{K_1 + K_2}{K_1 + K_2}}.$$

Подставляя это значение в уравнения (X.12) — (X.16), получаем выражения для p , $[V_M^{\times}]$ и т. д. Вычисления выполняются более просто, если условие нейтральности аппроксимировать двумя его наибольшими слагаемыми, например

одним из четырех уравнений

$$n = p, [V_M] = p, n = [M_i], [V_M] = [M_i].$$

Тогда соответствующие решения для n записывают в виде

$$n = K_1^{1/2}, n = K_1 K_2^{-1/2}, n = K_1^{1/2}, n = (K_1 K_1 K_2^{-1})^{1/2},$$

т. е. оказываются простыми функциями рассматриваемых констант равновесия.

Легко показать, что каждое из них при некоторых приближениях получается как частный случай из точного решения для n . Так, решение для приближения $n = p$ отвечает случаям $K_1 \gg K_1$ и $K_1 \gg K_2$. Последние неравенства фактически определяют условия, при которых справедливы сделанные упрощения в уравнении электронейтральности.

Рассмотренный метод предложен Броуэром [11]. Преимущества его очевидны при решении сложных задач со многими переменными, когда оказывается возможным использовать графические методы (логарифмические диаграммы) и легко выделить области, где выполняются те или иные приближенные условия нейтральности.

В качестве примера рассмотрим применение метода Броуэра для расчета температурной зависимости концентрации различных дефектов. Предположим, что вакансии — единственные атомные дефекты (электронная энергетическая диаграмма изображена на рис. X.2). В этом случае должны выполняться соотношения

$$np = K_1, [V_M^{\times}] = K_V, [V_M'] p = K_2$$

и условие нейтральности

$$n + [V_M'] = p.$$

Последнее уравнение аппроксимируем двумя способами: $n = p$, если $K_1 \gg K_2$, и $[V_M'] = p$, если $K_2 \gg K_1$. Первому приближению соответствуют решения

$$n = p = K_1^{1/2}, [V_M'] = K_2 K_1^{-1/2},$$

второму —

$$[V_M'] = p = K_2^{1/2}, n = K_1 K_2^{-1/2}.$$

В обоих случаях $[V_M^{\times}] = K_V$.

Таким образом, концентрации являются простыми функциями констант, причем наблюдается линейная зависимость логарифма концентраций от логарифма констант.

Константы равновесия запишем в виде

$$K = K^0 \exp(-E/kT),$$

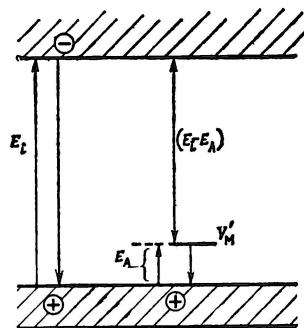
поэтому

$$\ln K = \ln K^0 - E/kT.$$

Можно записать аналогичные выражения, которые включают энтальпию H , а не энергию реакции E , и в которых K^0 — константа, не зависящая от температуры*.

Когда истинный предэкспоненциальный множитель и энергия реакции зависят от температуры, то K^0 и E (или H) обозначаются как K^{0*} и $E^*(H^*)$

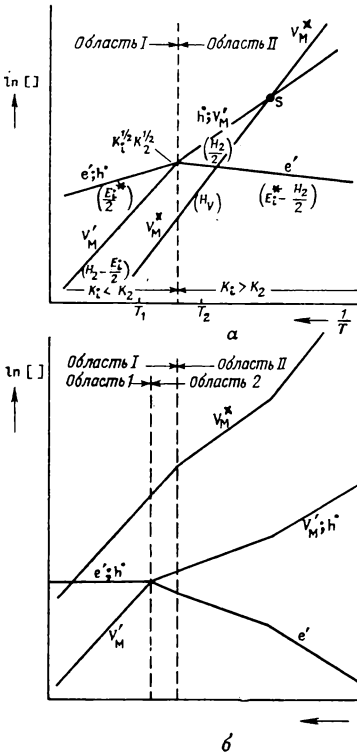
* В книге H обозначает изменение энтальпии для реакций с участием атомов или атомных дефектов, E — изменение энергии при реакции с участием дырок и электронов.



Р и с. X.2. Энергетическая диаграмма для кристалла простого вещества, содержащего вакансии V_M , которые действуют как акцепторы.

и представляют эффективные величины, которые не зависят от температуры (см. разд. IX.1.2).

Из линейного соотношения между логарифмами концентраций и логарифмами констант, а также линейной зависимости логарифма констант от $1/T$ следует, что графики типа «логарифм концентрации — обратная температура»



Р и с. X.3. Температурная зависимость концентрации дефектов для кристалла простого вещества с вакансиями, действующими как акцепторы: а — полное равновесие, б — частичное равновесие при постоянной температуре наблюдения $T_{\text{obs}} \ll T_{\text{преп}}$.

или нет, определяется энергиями и значениями предэкспоненциальных множителей в выражениях для констант равновесия K_2 и K_1 .

На рис. X.3 показано пересечение линий, описывающих температурную зависимость концентраций дефектов. При температурах, лежащих за точкой пересечения, упрощенное условие нейтральности $n = p$ не выполняется. Оно должно быть заменено выражением $[V_M'] = p$, для которого получаем следующие решения

$$\begin{aligned} \ln [V_M'] &= \ln p = \frac{1}{2} \ln K_2^0 - E_2^*/2kT, \\ \ln n &= \ln K_1^0 - \frac{1}{2} \ln K_2^0 - (E_1^* - \frac{1}{2}E_2^*)/kT, \\ \ln [V_M^{\times}] &= \ln K_V^0 - H_V/kT. \end{aligned}$$

Таким образом, при изменении температуры наблюдается заметное изменение в наклоне линий, относящихся к заряженным дефектам. Однако наклоны линий, относящихся к нейтральным дефектам, в этом случае не изменяются,

являются прямыми линиями до тех пор, пока условие нейтральности аппроксимируется одним способом. Наклоны линий отвечают простые линейные комбинации изменений энергии для рассматриваемых процессов.

Например, для области, где $n = p$,

$$\ln n = \ln p = \frac{1}{2} \ln K_1 = \frac{1}{2} \ln K_1^0 - E_1^*/2kT,$$

$$\ln [V_M'] = \ln K_2 - \frac{1}{2} \ln K_1 =$$

$$= \ln K_2^0 - \frac{1}{2} \ln K_1^0 - (E_2^* - \frac{1}{2}E_1^*)/kT,$$

$$\ln [V_M^{\times}] = \ln K_V = \ln K_V^0 - H_V/kT.$$

График зависимости логарифмов концентрации от $1/T$ приведен на рис. X.3, когда приближенное равенство $n = p$ выполняется при низких температурах.

Наклоны линий, описывающих температурную зависимость концентраций заряженных дефектов, описываются различными выражениями и содержат, например, $\frac{1}{2}E_1^*$ и $(E_2^* - \frac{1}{2}E_1^*)$, величины которых неодинаковы. Следовательно, указанные линии могут пересекаться при высоких температурах, если $E_2^* > \frac{1}{2}E_1^*$, и при низких, если $E_2^* < \frac{1}{2}E_1^*$. Пересечению отвечает температура, при которой $K_1 = K_2$, т. е.

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{I, II} = \frac{k}{(E_2^* - E_1^*)} \ln \left(\frac{K_2^0}{K_1^0}\right).$$

В этой точке концентрации преобладающих дефектов равны $K_1^{1/2} = K_2^{1/2}$.

Очевидно, пересечение имеет физический смысл, если оно происходит ниже температуры плавления соединения. Произойдет оно

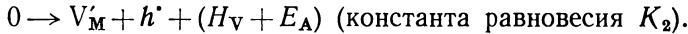
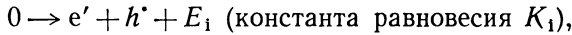
так как уравнение электронейтральности на них не распространяется. Это справедливо всегда, когда нейтральные и ионизированные дефекты присутствуют вместе. Отметим, что концентрация электронов может даже уменьшаться с повышением температуры. Так, наклон линий, относящихся к концентрациям электронов, определяется разностью $E_i^* - \frac{1}{2}E_2^*$ и уменьшается, если $\frac{1}{2}E_2^* > E_i^*$, как это показано на рис. X.3. Физически такое положение не удивительно: вакансии — акцепторы, и увеличение их концентрации может вызвать уменьшение концентрации электронов. То, что доноры или акцепторы, образующиеся при собственном атомном разупорядочивании, влияют на полупроводниковые свойства кристалла, впервые отмечено Шоттки, который предложил для этого термин «самоактивированная полупроводимость» (Eigenstörhalbleitung).

При точном решении задачи разрыв на границе области I, где $n \approx p$, и области II, где $[V_M'] \approx p$ (рис. X.3, а), очевидно, не наблюдается и ломаные прямые заменяются плавными кривыми. Однако основные особенности остаются теми же. При качественном обсуждении следует предпочесть приближенные решения, потому что как раз факт разрыва и указывает на переход от одного упрощенного условия нейтральности к другому.

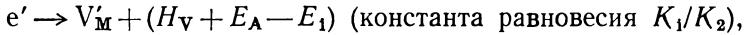
Рассмотрим физический смысл неравенств

$$K_1 \geq K_2 \text{ или } K_1/K_2 \geq 1,$$

определяющих переход от области I к области II, где выполняется то или иное приближение. K_1 — константа реакции образования электронов и дырок, и при данной температуре она зависит от свободной энергии процесса (E_i). K_2 — константа реакции образования ионизированной вакансии и дырки, зависящая от суммы $H_V + E_A$:



Из этого следует, что отношение K_1/K_2 соответствует разности написанных реакций



т. е. захватыванию свободного электрона вновь образовавшейся нейтральной вакансией. Изменение энергии для такого процесса включает энергию образования нейтральной вакансии (H_V) и захватывания ею электрона ($E_i - E_A$) (рис. X.2). Таким образом, критерий $K_1/K_2 \geq 1$ зависит от величин H_V и $E_i - E_A$. Если для образования вакансии требуется больше энергии, чем ее выделяется при захватывании электрона, то последний остается свободным, что отвечает собственной проводимости: $n = p$. В противном случае выполняется условие $[V_M'] = p$.

Разность $E_i - E_A$ в общем пропорциональна ширине запрещенной зоны. В то же время Руппель [13] и Манка [14] указывают на линейную зависимость между шириной запрещенной зоны и энергией кристаллической решетки [13] или энергией связи [14]

$$E_i = a(H_L - b),$$

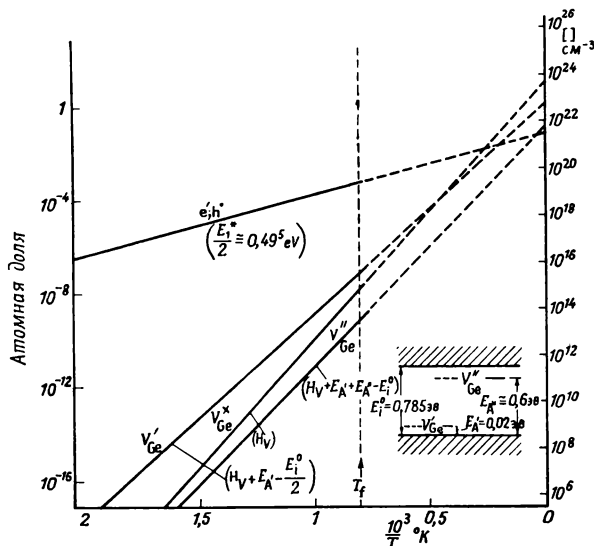
где a и b — константы [14]. Как уже отмечалось,

$$H_V = (0,5 - 1) \cdot H_L,$$

поэтому между E_i и H_V справедливо аналогичное соотношение. Так как $E_i = 0$ при H_L (или H_V), приблизительно равных b и $a > 1$, то в материалах с узкой запрещенной зоной следует ожидать собственной, а в материалах с широкой запрещенной зоной — примесной проводимости. У веществ с промежуточной величиной E наблюдается и примесная и собственная проводимость (рис. X.3, а).

Область I на рис. X.3, а характерна для германия. Из экспериментальных данных, показанных на рис. X.4, видно, что линии, описывающие температурную зависимость концентраций V'_{Ge} и V''_{Ge} , и электронов и дырок, не пересекаются, хотя наклоны их и неодинаковы. Германий плавится до того, как достигается точка пересечения.

Равновесную концентрацию вакансий в германии изучали Майбург [15], Логан [16] и Твит [17—18]. Так как вакансии в германии ведут себя как дважды ионизованные акцепторы, причем один уровень расположен близко к краю запрещенной зоны, а другой — к краю зоны проводимости, то основное влияние на концентрацию вакансий в чистом германии



Р и с. X.4. Температурная зависимость концентрации дефектов в германии: электроны и дырки по Морину и Мейта [20]; концентрации вакансий рассчитаны из экспериментальных данных Твита [18]. В правой нижней части рисунка показана энергетическая диаграмма.

оказывают однократно заряженные вакансии V'_{Ge} [19]. Поэтому экспериментальные данные указанных авторов относятся к центрам V'_{Ge} . Например, результаты Логана описываются выражением

$$[V'_{Ge}] = 10 \exp(-2,26q/kT),$$

откуда концентрация V''_{Ge} рассчитывается из константы равновесия ионизации

$$\frac{p[V'_{Ge}]}{[V''_{Ge}]} = K'_2.$$

Принимая во внимание, что в области I $n = p = K_1^{1/2}$, получаем

$$K_1 = 4f_T g_v g_c \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^3 \left(\frac{m_e^* m_h^*}{m^2} \right)^{3/2} \exp(-E_1^0/kT),$$

где g_v и g_c — факторы вырождения валентной зоны и зоны проводимости, m_e^* и m_h^* — эффективные массы электронов и дырок, E_1^0 — ширина запрещенной зоны при 0° K, f_T — коэффициент, связанный с температурной зависимостью E_1 . Для

$$E_1 = E_1^0 + \beta T, \quad f_T = \exp(-\beta/k),$$

$$K'_2 = 4g_v \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_h^*}{m} \right)^{3/2} \exp(-E_A/kT).$$

Следовательно,

$$[V''_{Ge}] = 1/2 [V'_{Ge}] f_T^{1/2} \left(\frac{g_c}{g_v} \right)^{1/2} \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)^{3/4} \exp \left(-\frac{1/2 E_1^0 - E_A}{kT} \right).$$

Принимая

$$f_T = 164, \quad E_1^0 = 0,785 \text{ эв [20]}, \quad E_A = 0,02 \text{ эв [21]},$$

$$g_c = 4, \quad g_v = 1, \quad \frac{m_e^*}{m} = 0,11, \quad \frac{m_h^*}{m} = 0,33 \text{ [22—24]}$$

и экспериментальное уравнение для $[V_{Ge}']$, получаем соотношение

$$[V_{Ge}^{\times}] = 107 \exp(-2,65q/kT).$$

Константу равновесия реакции для дважды ионизированных вакансий V_{Ge}'' запишем в виде

$$\frac{\rho [V_{Ge}']}{[V_{Ge}']} = K_2'',$$

где

$$K_2'' = g_v \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_h^*}{m} \right)^{3/2} \exp(-E_A''/kT),$$

откуда следует, что

$$[V_{Ge}'] = 1/2 [V_{Ge}'] (f_T g_v g_c)^{-1/2} \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{3/4} \exp \left(-\frac{E_A'' - 1/2 E_1^0}{kT} \right),$$

или, используя значение K_2'' при $E_A'' = 0,6 \text{ эв [16]}$,

$$[V_{Ge}'] = 1,0 \exp(-2,48q/kT).$$

Твит показал, что данные Логана занижены из-за эффекта осаждения при охлаждении. В работе [18], в которой были приняты меры для предотвращения осаждения (без-дислокационные кристаллы, использование меди как индикатора для вакансий), обнаружено, что концентрация вакансий при температуре плавления германия ($T = 959^\circ$) описывается уравнением

$$[V_{Ge}'] = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

При 715° концентрация вакансий, определенная из экспериментов по осаждению меди [17], составляет

$$[V_{Ge}'] = 4,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} = 10^{-9}.$$

Из данных работ [17, 18] находим температурную зависимость концентрации однократно заряженных вакансий

$$[V_{Ge}'] = 1,3 \exp(-1,79q/kT),$$

а также нейтральных и дважды ионизированных дефектов

$$[V_{Ge}^{\times}] = 13,5 \exp(-2,18q/kT),$$

$$[V_{Ge}''] = 0,13 \exp(-2,01q/kT).$$

Полученные результаты графически представлены на рис. X.4. Сволин [24] рассчитал энтропию и энтропию образования нейтральных вакансий в германии: $H_V = 2,07 \text{ эв}$ и $S_V = S_{\text{config}} + S_{\text{vibr}} = 2k \ln 3 + S_{\text{vibr}}$, откуда предэкспоненциальный множитель $\exp(S_V/k) = 8,94 \exp(S_{\text{vibr}}/k)$. Из сравнения этой величины с экспериментальной (13,5) вытекает, что $S_{\text{vibr}} = 0,4k$.

Состояние, показанное на рис. X.3, а, включая переход от области I к области II, предложено (Фрицше [25]) для объяснения аномалий в электрических свойствах теллура — инверсии знака коэффициента Холла при высоких температурах.

Анализируя на основе этой модели экспериментальные данные, Танума [26] следующим образом оценил концентрации вакансий при двух температурах: $9,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = 3,3 \cdot 10^{-6}$ при $T_a = 450^\circ \text{ К}$ и $6,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} = 2,03 \cdot 10^{-5}$ при $T_b = 520^\circ \text{ К}$. Поэтому в интервале $450\text{—}520^\circ \text{ К}$ концентрация ионизированных вакансий описывается уравнением

$$[V_{Te}] = 6,8 \cdot 10^{22} \exp(-0,52q/kT) = 2,3 \exp(-0,52q/kT).$$

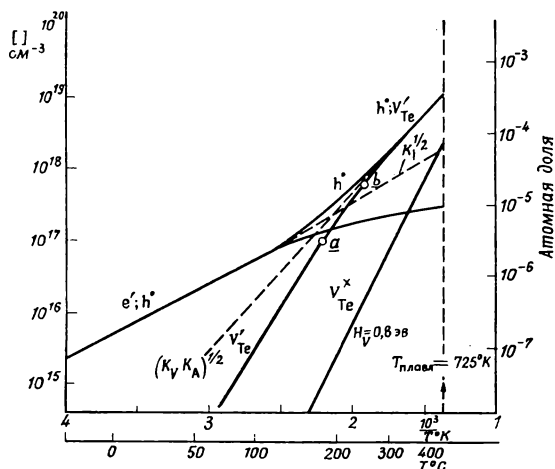
Поскольку температуры 450 и 520° К близки к границе между областями I и II, то найденная энергия активации не равна энергии образования вакансий, а имеет промежуточное значение между $1/2 (H_V + E_A)$ и $H_V + E_A - 1/2 E_1$.

Используя результаты Танума и параметры теллура как полупроводника, для величин $p[V'_{Te}]$ и $[V'_{Te}]$ получаем

$$p[V'_{Te}] = K_V K_A = 1,59 \cdot 10^{44} \exp(-0,88q/kT) \text{ см}^{-6} = 0,176 \exp(-0,88q/kT),$$

$$[V'_{Te}] = K_V = 7,1 \cdot 10^{23} \exp(-0,80q/kT) \text{ см}^{-3} = 23 \exp(-0,80q/kT).$$

На рис. X.5 изображена температурная зависимость концентраций дефектов. Точки *a* и *b* — это те два значения $[V'_{Te}]$, на которых основан анализ.



Р и с. X.5. Концентрации собственных дефектов в чистом теллура, рассчитанные по экспериментальным данным Танума [26].

Энергии образования вакансий (0,8 эв) и предэкспоненциальный множитель [23] вполне приемлемы.

Анализ проводится следующим образом. Вакансии, концентрацию которых рассчитывал Танума, должны быть V'_{Te} -центрами. Эти центры, электроны и дырки подчиняются условию электронейтральности

$$[V'_{Te}] + n = p.$$

Из значений $[V'_{Te}]$ и

$$K_1^{1/2} = \sqrt{np} = 1,12 \cdot 10^{15} T^{3/2} \exp(-0,16q/kT)$$

находим величины n и p при температурах T_a и T_b , а также произведение $p[V'_{Te}] \equiv K_V K_A$.

Концентрация ненонизированных вакансий определяется формулой

$$\frac{p[V'_{Te}]}{[V'_{Te}]} = K_A = 2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_h^*}{m} \right)^{3/2} \exp(-E_A/kT).$$

Для $m_h^* = 0,91m$ (Танума) и $E_A \approx 0,02$ эв (оценка) получаем уравнение

$$K_A = 0,87 \cdot 4,84 \cdot 10^{15} T^{3/2} \exp(-0,02q/kT),$$

которое в интервале 400—600° K можно представить в виде

$$K_A = 2,24 \cdot 10^{20} \exp(-0,08q/kT) \text{ см}^{-3}.$$

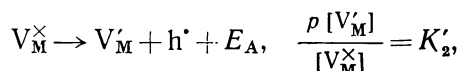
Значение $[V'_{Te}]$ нетрудно найти из соотношения

$$[V'_{Te}] = K_V = \frac{p[V'_{Te}]}{K_A}.$$

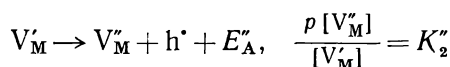
Предлагается и другое объяснение аномалий электрических свойств теллура [27]. Аномалии в активности донорных или акцепторных примесных атомов, по-видимому, соответствуют различиям в механизме внедрения, которые

нужно ожидать в области, где $[V'_M] = p$ (см. разд. XI.2.3) [28]. Кроме того, экспериментальные данные Дюстерхёфта [29] указывают на уменьшение концентрации акцепторных центров при отжиге до 350° , чего и следовало ожидать, исходя из представлений о замороженных вакансиях теллура как об акцепторных центрах. Поэтому, видимо, модель Фришпе правильна.

Рассмотрим общий случай равновесий собственных дефектов. Положение усложняется, если вакансии захватывают два электрона. К первой ступени ионизации в германии



добавляется вторая



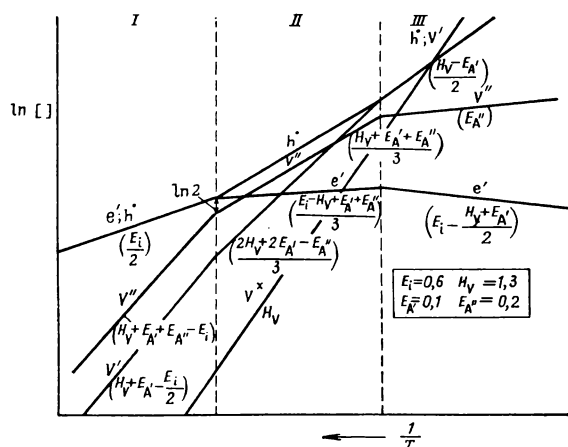
или

$$\frac{p^2[V''_M]}{[V_M^\times]} = K'_2 K''_2,$$

а условие электронейтральности записывается в виде

$$n + [V'_M] + 2[V''_M] = p.$$

Возможное решение показано на рис. X.6. При низких температурах, как и прежде, область I определяется условием $n = p$, но дополнительно к ней-



Р и с. X.6. Температурная зависимость концентрации дефектов в кристалле чистого простого вещества, в котором вакансии могут захватывать по два электрона.

тральным и однократно ионизированным вакансиям V_M^\times и V'_M появляются и дважды ионизированные вакансии V''_M . Область I кончается, когда концентрация дважды ионизированных вакансий возрастает до величины

$$2[V''_M] = p,$$

множитель 2 связан с двукратной ионизацией.

Тем же способом можно рассмотреть свойства кристалла, в котором одновременно присутствуют вакансии и междоузельные атомы. Вместо двух приближенных условий получим четыре

$$n = p, \quad [V'_M] = p, \quad n = [M_i], \quad [V'_M] = [M_i].$$

Последнее, очевидно, наиболее интересно. Концентрации нейтральных атомных дефектов независимы, однако концентрации заряженных дефектов могут

быть связаны между собой, и в этом случае они фактически равны. Такие примеры в кристаллах простых веществ не наблюдались. Поскольку они характерны для соединений, то этот вопрос обсуждается в гл. XIII и XV.

Х.3. ЧАСТИЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЗАКАЛКА

Рассмотрим на обсуждавшихся конкретных примерах эффект частичного равновесия. Будем считать, что вакансии V_M — однократно ионизированные акцепторы (рис. X.2 и X.3). Если кристаллы, приготовленные при различных температурах, быстро охладить, то концентрация атомных дефектов может сохраниться при условии, что атомы не мигрируют. Поскольку миграция требует сравнительно высокой энергии активации, то заморозить ее можно. Однако движению электронов и дырок охлаждение не препятствует, поэтому электронные равновесия поддерживаются. При достаточно низкой температуре ($T \approx 0$) все собственные электроны и дырки рекомбинируют, а оставшиеся дырки захватываются V'_M -центрами, которые и превращаются в V_M^\times -центры.

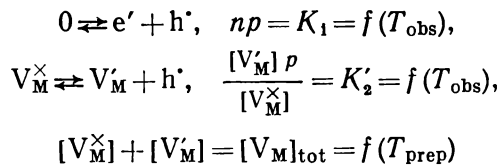
В соответствии с условием электронейтральности

$$n + [V'_M] = p$$

все электроны и дырки исчезают, а все V'_M -центры становятся нейтральными. Поэтому в кристалле остаются только неионизированные вакансии (V_M^\times). При более высоких температурах, но ниже точки, когда вакансии оказываются подвижными, часть дырок остается свободной. В результате система ведет себя как полупроводник p -типа, причем V_M -центры действуют как акцепторы.

Концентрации дефектов в таких условиях, а именно при $T_{\text{obs}} \ll T_{\text{prep}}$, нетрудно найти ранее рассмотренными методами [30]. Единственное различие заключается в том, что общая концентрация вакансий атомов M оказывается постоянной и определяется температурой приготовления.

Необходимо учитывать следующие процессы:



и условие электронейтральности

$$n + [V'_M] = p.$$

Отличие от полного равновесия заключается в появлении двух суммарных уравнений: условия нейтральности и выражения, характеризующего постоянство суммы концентраций заряженных и нейтральных вакансий. Следовательно, приходится делать два приближения. Такое положение характерно для всех замороженных равновесий: вместо соотношения в виде произведения появляется соотношение в виде суммы, для которого необходимо вводить новое приближение. Поэтому всегда легче рассматривать полное, а не частичное равновесие. Допустим, что температура наблюдения мала, так что ионизирована только небольшая доля акцепторных центров и

$$[V_M^\times] \approx [V_M]_{\text{tot}}.$$

При достаточно низкой концентрации V_M , соответствующей низкой температуре приготовления, за счет процесса собственной проводимости образуется дырок больше, чем при ионизации акцепторов. Значит, условие нейтральности должно аппроксимироваться равенством

$$n = p.$$

Соответственно $n = p = K_i^{1/2}$ и

$$[V_M] = K_2' K_i^{-1/2} [V_M]_{\text{tot}},$$

т. е. концентрация электронов и дырок не зависит от температуры приготовления образца и определяется через величину K_i только температурой опыта. Концентрация V_M' пропорциональна $[V_M]_{\text{tot}}$ и таким образом зависит от температуры приготовления. При некотором значении $[V_M]_{\text{tot}}$ концентрация V_M' становится больше чем n . Следовательно, в этих условиях приближение $n = p$ уже несправедливо и должно быть заменено на

$$[V_M'] = p.$$

Таким образом, область 1 характеризуется условиями $n = p$ и $[V_M] = [V_M]_{\text{tot}}$, а область 2 определяется другими приближенными соотношениями $[V_M'] = p$, $[V_M^\times] = [V_M]_{\text{tot}}$. В этой новой области выполняются уравнения

$$\begin{aligned} [V_M'] &= p = (K_2')^{1/2} [V_M]_{\text{tot}}^{1/2}, \\ n = \frac{K_i}{p} &= K_i (K_2')^{-1/2} [V_M]_{\text{tot}}^{-1/2}, \end{aligned}$$

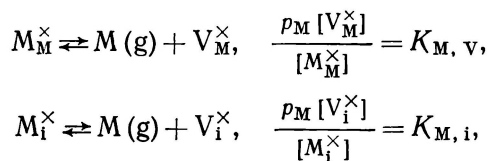
т. е. концентрации дырок и V_M' увеличиваются, а концентрация электронов уменьшается пропорционально корню квадратному из $[V_M]_{\text{tot}}$. На рис. X.3, б показана зависимость концентраций дефектов от температуры приготовления образца, характеризующаяся следующими аномалиями:

- 1) в точке, где при высокотемпературном равновесии нейтральных вакансий становится больше, чем ионизированных (рис. X.3, а, точка S);
- 2) на границе областей I и II высокотемпературного равновесия;
- 3) на границе областей 1 и 2, характеризующих низкотемпературное (частичное) равновесие.

Координаты границ легко выразить в виде функции констант равновесия соответствующих процессов. Используя тот же метод, можно получить решение и в зависимости от T_{obs} при постоянной температуре приготовления (T_{prep}) [30]. Оно характеризует поведение данного кристалла как полупроводника и здесь не рассматривается. Таким образом, использованный метод анализа полного равновесия применим и для частичного, при условии четкого различия между замораживаемыми и незамораживаемыми процессами. Практически разграничить их трудно. Не исключено, что в рассмотренных примерах предположение о сохранении вакансии при охлаждении от T_{prep} до T_{obs} может оказаться неверным. Часть вакансий исчезает. Поэтому экспериментальное значение концентрации соответствует более низкой эффективной температуре приготовления, при которой миграция атомов становится невозможной.

Х.4. РАВНОВЕСИЕ С ПАРОМ

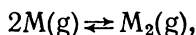
Применим рассмотренные соображения к равновесию кристалл — пар. Переход атомов М между кристаллом и паром описывается уравнениями



где p_M — парциальное давление атомов М в газовой фазе.

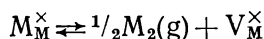
Если в паре присутствуют одно- и многоатомные молекулы, между ними устанавливается равновесие. Например, для двухатомных молекул оно записы-

вается в виде



$$\frac{p_{M_2}}{p_M^2} = K_{\text{diss}}.$$

В этом случае переход атомов из кристалла в пар описывается уравнением



с константой равновесия

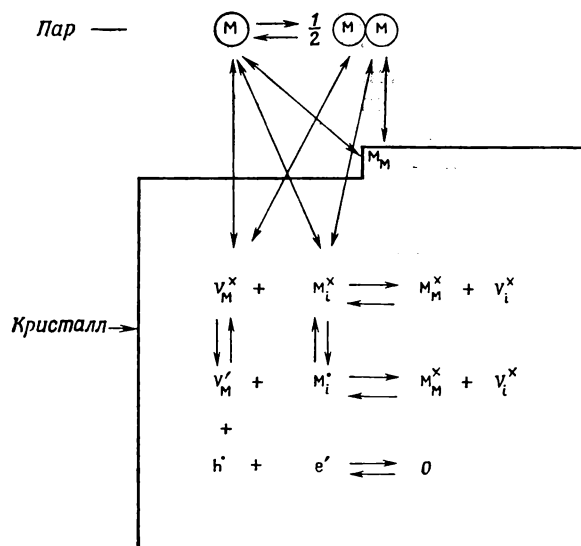
$$\frac{p_{M_2}^{1/2} [V_M^{\times}]}{[M_M^{\times}]} = K_{M_2, v}$$

и соответствующим выражением для реакции с участием M_i .

Все формулировки эквивалентны. Константы взаимосвязаны, например $K_{M, v}$ и $K_{M_2, v}$ — через равновесие ассоциация — диссоциация

$$K_{M_2, v} = K_{M, v} K_{\text{diss}}^{1/2},$$

а $K_{M, v}$ и $K_{M, i}$ — через равновесия дефектов внутри кристалла. Поскольку в каждой фазе учитываются все возможные процессы, то для описания равновесия двух фаз достаточно только одного межфазового соотношения. Наоборот,



Р и с. X.7. Процессы, описывающие равновесие между кристаллом простого вещества и паром.

для полного описания равновесия в кристалле или паре достаточно принять во внимание весь набор реакций в одной фазе и одну межфазовую реакцию для каждого типа молекул в паре.

Реакции, протекающие внутри двух фаз и при переходах между ними, схематически показаны на рис. X.7. Рассмотрим более подробно межфазовые соотношения.

Для небольших концентраций дефектов

$$[M_M^{\times}] \approx 1,$$

кроме того,

$$[V_M^{\times}] = K_v,$$

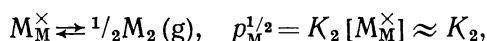
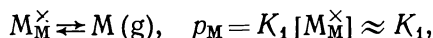
поэтому первая межфазовая реакция записывается в виде

$$p_M = \frac{K_{M,v}}{K_v},$$

а если пар состоит из молекул M_2 , то

$$p_{M_2} = \left(\frac{K_{M_2,v}}{K_v} \right)^2.$$

Эти же выражения получаются, если применить закон действия масс к реакциям, описывающим переход атомов с поверхности кристалла в пар (рис. X.7):



где $K_1 = K_{M,v}/K_v$ и $K_2 = K_{M_2,v}/K_v$. В любом случае давление постоянно, хотя оно и зависит от температуры. Результат согласуется с правилом фаз. В однокомпонентной системе при равновесии двух фаз имеется только одна степень свободы — давление (P) или температура (T):

$$F = C + 2 - P = 1 + 2 - 2 = 1,$$

т. е. в качестве независимой переменной можно выбрать либо T , либо P .

При не слишком малых концентрациях дефектов приближенное условие $[M_M^{\times}] \approx 1$ не оправдывается. Тогда приходится использовать более точное выражение

$$[M_M^{\times}] = 1 - \sum [V_M],$$

а если соседние дефекты взаимодействуют — еще более сложное уравнение

$$[M_M^{\times}] = 1 - (1 + S') \sum [V_M].$$

Последнее получено на основе аргументов, приведенных в разделе X.1. В результате давление пара p_M оказывается зависящим от концентрации вакансий, и хотя оно еще является однозначной функцией температуры, график зависимости $\ln p_M$ от $1/T$ не будет больше прямой линией [31]. Подобные эффекты наблюдались для кристаллов инертных газов.

Парциальное давление простого вещества M представляет интерес при вычислении химического потенциала M кристалла. В рассмотренном случае p_M и химический потенциал зависят только от температуры. Если же в кристалле присутствуют примесные атомы, то более целесообразно рассматривать соотношения кристалл — пар. То же самое справедливо и для систем с большим числом компонентов (гл. XIII).

ЛИТЕРАТУРА

1. Schottky W., in Halbleiterprobleme, Ed. W. Schottky, Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1958, 4, p. 247.
2. Bell R. P., The Proton in Chemistry, Cornell University Press Ithaca, New York, 1959, p. 81;
Bell R. P., Bascombe K. N., Disc. Faraday Soc., 24, 158 (1957);
Paul M. A., Long M. A., Chem. Rev., 57, 1 (1957).
3. Dunwald H., Wagner C., Z. anorg. Chem., 199, 321 (1931); Stahl und Eisen, 52, 394 (1932);
Johannson C. H., Arch. Eisenhüttenwesen, 22, 37 (1951); 30, 315 (1959);
Speiser R., Spretnak J. W., Trans. AIME, 47, 493 (1955).
4. Darken L. S. in an appendix to a paper by Smith R. P., J. Am. Chem. Soc., 68, 1163 (1946).
5. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
6. Swalin R. A., in Kinetics of High-Temperature Processes, Ed. W. D. Kingery, Technology Press, MIT Cambridge, Mass., 1959, p. 75; J. Phys. Chem. Solids, 18, 290 (1961).

7. Searcy A. W., Freeman R. D., J. Chem. Phys., **23**, 88 (1955);
Honig R. E., J. Chem. Phys., **22**, 1610 (1954).
8. См. ссылку [5], гл. I.
9. Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.
10. Гейлон А., Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1950.
11. Brouwer G., Philips Res. Rep., **9**, 366 (1954).
12. Schottky W., unpublished; Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. II, ИЛ, 1963.
13. Ruppel W., Rose A., Gerritsen H. J., Helv. Phys. Acta, **30**, 238 (1957).
14. Манса Р., J. Phys. Chem. Solids, **20**, 268 (1961).
15. Mayburg S., Phys. Rev., **95**, 38 (1954).
16. Logan R. A., Phys. Rev., **101**, 1455 (1958).
17. Tweet A. G., Phys. Rev., **106**, 221 (1957).
18. Tweet A. G., J. Appl. Phys., **30**, 2002 (1959).
19. Morin F. J., Reiss H., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 196 (1957).
20. Morin F. J., Maita J. P., Phys. Rev., **94**, 1525 (1954).
21. Penning P., Phys. Rev., **102**, 1414 (1956); Philips Res. Rep., **13**, 17 (1958).
22. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Phys. Rev., **92**, 827 (1953).
23. Полупроводники, под ред. Хеннея, ИЛ, 1962.
24. Swalin R. A., J. Phys. Chem. Solids, **18**, 290 (1961).
25. Fritzsche H., Science, **115**, 571 (1952).
26. Tanuma S., Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **6A**, 159 (1954).
27. Fan H. Y., Rep. Progr. Physics, Phys. Soc., London, **19**, 107 (1956);
Caldwell R. S., Fan H. Y., Phys. Rev., **114**, 664 (1959);
Rigaux C., J. Phys. and Solids, **23**, 805 (1962).
28. Kronmüller M., Jaumann J., Seiler K., Z. Naturf., **11a**, 243 (1956).
29. Düsterhöft H., Fritze G., Link R., Phys. Stat. Solidi, **1**, K12 (1961).
30. Brouwer G., Philips Res. Rep., **12**, 415 (1957).
31. Salter L. S. Trans. Faraday Soc., **59**, 657 (1963).

ГЛАВА XI

Дефекты в кристаллах простых веществ, содержащих примесные атомы одного типа

При рассмотрении системы с примесными атомами возникают два общих вопроса:

1. Влияют ли примесные атомы на концентрацию собственных дефектов кристалла, и если да, то каким образом?

2. Влияют ли собственные дефекты на поведение примесных атомов, например на их растворимость и механизм внедрения?

Если подобные явления наблюдаются, то они обусловлены взаимодействием между примесными атомами и собственными дефектами. При этом нужно различать два типа такого взаимодействия: образование ассоциатов примесных атомов и собственных дефектов, а также взаимодействие, связанное с изменением условия нейтральности системы.

Первый случай аналогичен образованию молекул в газах и жидкостях, второй — влиянию общего иона в растворах электролитов.

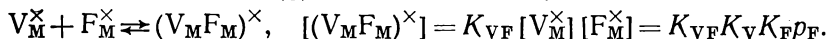
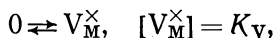
В образовании ассоциатов могут участвовать как заряженные, так и нейтральные примесные атомы (см. разд. IX.1.7). Взаимодействие по второму типу возможно только для заряженных дефектов и ограничивается поэтому примесными атомами, способными создавать ионизированные центры.

XI.1. ОБРАЗОВАНИЕ АССОЦИАТОВ МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ И СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

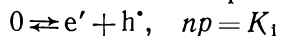
Взаимное влияние собственных и примесных дефектов путем образования ассоциатов и в связи с изменением условия нейтральности часто наблюдается одновременно. Однако для простоты рассмотрим сначала гипотетический случай ассоциации, когда предполагается, что все дефекты электронейтральны и поэтому взаимодействие по второму типу невозможно. Рассмотрим кристалл простого вещества, состоящий из атомов M и содержащий вакансии V_M^\times . Пусть этот кристалл находится в равновесии с паром, в котором имеются атомы примеси F , причем парциальное давление примеси равно p_F . Примесные атомы размещаются в узлах решетки кристалла.

В рассматриваемом случае возникающие центры не создают локальных уровней в запрещенной зоне, и поэтому в системе присутствуют только нейтральные F_M^\times -центры. Между F_M^\times и V_M^\times возможна ассоциация с образованием $(F_M V_M)^\times$.

В данном случае нужно принимать во внимание следующие реакции и соответствующие им выражения закона действия масс:



Кроме того, нужно учесть собственное электронное возбуждение



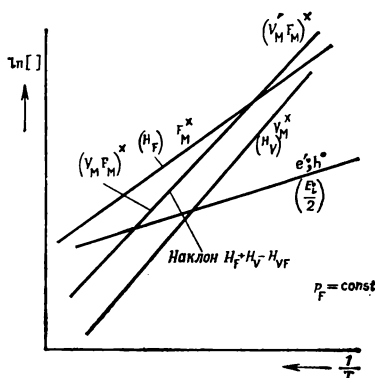
и условие электронейтральности $n = p$.

Решение этой системы уравнений в виде графиков в координатах $\ln []$ — $1/T$ при постоянном p_F представлено на рис. XI.1. Концентрации как F_M^\times ,

так и $(F_M V_M)^\times$ экспоненциально зависят от T . Вследствие этого общая концентрация примесных атомов

$$[F]_{\text{tot}} = [F_M^\times] + [(F_M V_M)^\times]$$

изменяется с температурой сложным образом. Наличие собственных дефектов (V_M) влияет на растворимость примеси в кристалле из-за образования нейтральных ассоциатов. По этой же причине примесные атомы увеличивают общую

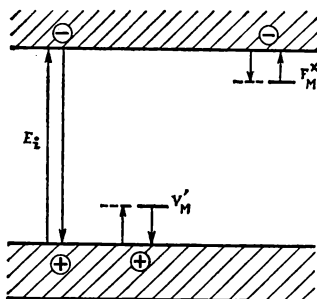


Р и с. XI.1. Зависимость между концентрацией дефектов и температурой в простом твердом веществе, M , находящемся в равновесии с паром, активность примесного элемента F в котором постоянна. Случай, когда вакансии и примесные атомы ассоциируют.

концентрацию вакансий в кристалле. Для той области, где в ассоциаты связана большая часть вошедших в кристалл примесных атомов, на каждый примесный атом приходится одна вакансия.

ХИ.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ И СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ, СВЯЗАННОЕ С ИЗМЕНЕНИЕМ УСЛОВИЯ НЕЙТРАЛЬНОСТИ

В качестве примера взаимодействия между заряженными примесными и собственными дефектами, связанного с изменением условия нейтральности,



Р и с. XI.2. Схема энергетических уровней для кристалла простого вещества M , в котором имеются вакансии V_M , обладающие акцепторными свойствами, и атомы примеси F_M , обладающие донорными свойствами.

рассмотрим кристалл простого вещества (M) с вакансиями V_M , действующими как акцепторы, и примесными атомами в нормальных узлах решетки (F_M), действующими как доноры. Соответствующая схема энергетических уровней изображена на рис. XI.2.

Х1.2.1. Случай, когда концентрация примесных атомов постоянна

Сначала обсудим тот случай, когда концентрация примесных атомов остается постоянной. Это соответствует частичному равновесию в предположении, что переход F из кристалла в другие фазы прекращается, но все другие реакции протекают без изменения.

Нужно рассмотреть перечисленные раньше соотношения, которые связывают концентрации электронов, дырок и вакансий

$$np = K_1, \quad [V_M^\times] = K_V, \quad p[V_M'] = K_2. \quad (X1.1)$$

К ним добавляется реакция ионизации F_M

$$F_M^\times \rightleftharpoons F_M' + e', \quad \frac{n[F_M']}{[F_M^\times]} = K_f. \quad (X1.2)$$

Так как общая концентрация F остается постоянной, то

$$[F_M]_{\text{tot}} = [F_M'] + [F_M^\times], \quad (X1.3)$$

а условие электронейтральности принимает вид

$$n + [V_M'] = p + [F_M'], \quad (X1.4)$$

При известных константах равновесия из этих шести уравнений можно вычислить концентрации различных дефектов. Если, кроме того, известны и температурные зависимости констант, то можно найти концентрации как функции от температуры. При этом использование различных приближений условия электронейтральности и соотношения (X1.3) приводит к линейной зависимости логарифмов концентраций от обратной температуры.

Соотношение (X1.3) должно быть аппроксимировано следующим образом:

$$[F_M]_{\text{tot}} = [F_M^\times] \quad \text{или} \quad [F_M]_{\text{tot}} = [F_M']. \quad (X1.3')$$

Необходимые приближения условия электронейтральности:

$$n = p; \quad n = [F_M']; \quad [V_M'] = p; \quad [V_M'] = [F_M']. \quad (X1.4')$$

Одновременное использование двух приближенных уравнений, по одному из уравнений (X1.3') и (X1.4'), определяет некоторую «область». В результате возникает восемь различных областей.

На рис. X1.3 показано возможное решение системы уравнений относительно концентраций дефектов как функций температуры при произвольном выборе констант (и соответствующих энергий активации). Из восьми возможных областей на рисунке изображено пять:

$$\text{область I} \quad [F_M]_{\text{tot}} = [F_M'] = [V_M'],$$

$$\text{область II} \quad [F_M]_{\text{tot}} = [F_M^\times], \quad [F_M'] = [V_M'],$$

$$\text{область III} \quad [F_M]_{\text{tot}} = [F_M^\times], \quad [F_M'] = n,$$

$$\text{область IV} \quad [F_M]_{\text{tot}} = [F_M'] = n,$$

$$\text{область V} \quad [F_M]_{\text{tot}} = [F_M'], \quad n = p.$$

Наклоны различных прямых, определяющиеся энергиями соответствующих реакций, указаны под каждой линией.

Поскольку направление каждого отрезка прямой линии дается простым линейным уравнением, включающим константы K^0 , то координаты характеристических точек, в которых изменяется наклон прямых, легко выразить через эти константы.

Например, границе между областями I и II соответствует точка, где концентрация F_M^\times , определяемая в области I соотношением

$$[F_M^\times] = [F_M]_{\text{tot}}^2 \frac{K_1}{K_1 K_2},$$

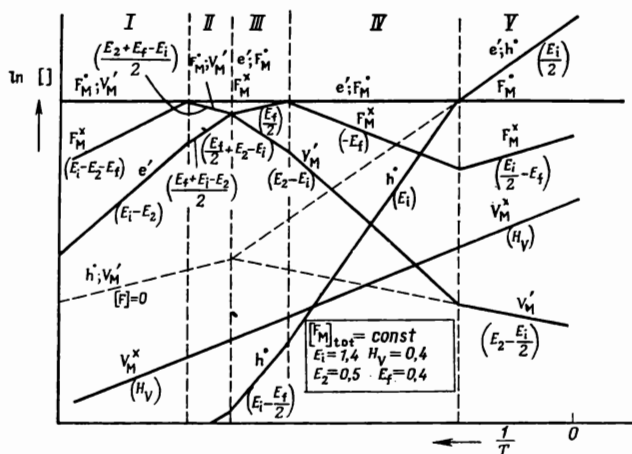
становится равной $[F_M]_{\text{tot}}$. Следовательно, в этой точке

$$[F_M]_{\text{tot}} K_1 = K_1 K_2.$$

А так как каждая константа может быть представлена в виде $K = K^0 \exp(-E/kT)$, то граница находится при температуре, определяемой из уравнения

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{E_1 + E_2 - E_1} \ln \frac{K_1^0 K_2^0}{K_1^0 [F_M]_{\text{tot}}}.$$

Аналогичные выражения можно получить и для других границ, а также для концентраций различных дефектов на этих границах.



Р и с. XI.3. Температурная зависимость концентрации дефектов в кристалле простого вещества, содержащем фиксированную концентрацию примесных доноров F_M . Пунктирные линии обозначают концентрацию собственных дефектов при отсутствии примеси.

Наоборот, с помощью найденных соотношений можно рассчитать значения констант K^0 и энергий E , если координаты характеристических точек и наклоны прямых определены экспериментально.

Состояние, отвечающее равновесию дефектов в основном кристалле, не содержащем примесей, изображено на рисунке пунктирными линиями. Нетрудно заметить, что выбор констант, описывающих равновесие собственных дефектов, соответствует области, определяющейся условиями: $[V_M] = p$ при низких температурах и $n = p$ при высоких температурах. Таким образом, этот случай отличается от приведенного в разделе X.2 (рис. X.3).

Рис. XI.3 может служить хорошим примером того, что эффект взаимодействия между примесными атомами и собственными дефектами играет заметную роль. Кроме того, он ясно показывает, насколько сложной может стать в результате такого взаимодействия температурная зависимость концентрации дефектов. Например, сравнивая концентрации заряженных вакансий в области I и в чистом кристалле, нетрудно убедиться, что наличие примесных атомов вызывает существенное увеличение концентраций этих дефектов. Аналогичным образом концентрация свободных электронов в присутствии примесных атомов заметно повышается, а концентрация дырок соответственно понижается.

дефектами можно пренебречь. Концентрация нейтральных вакансий вообще не зависит от примеси. Анализ с помощью изложенного выше метода показывает, что наклон прямой однократно заряженных дефектов увеличивается на $1/2 E_i^*$ при наличии примесных акцепторов и уменьшается на ту же величину в случае доноров *; разность между наклонами прямых в этих двух случаях составляет E_i^* .

Влияние примесных доноров и акцепторов на концентрацию вакансий было предсказано Лонжини и Грин [1] путем рассуждений, аналогичных изложенным в настоящем разделе. Валента и Рамасастри [2] действительно наблюдали этот эффект при экспериментальном изучении самодиффузии в германии. Они обнаружили, что самодиффузия через нормальные узлы решетки, для которой требуется наличие вакансий, увеличивается в присутствии доноров и уменьшается в присутствии акцепторов, концентрации которых сравнимы по величине или превышают концентрации собственных носителей тока. Как и следовало ожидать исходя из рис. XI.4, при данной концентрации примесных атомов по мере повышения температуры рассматриваемый эффект становится все меньше, полностью исчезая в области II, где концентрация доноров или акцепторов становится меньше концентрации собственных носителей. Было обнаружено, что прямые, изображающие скорость самодиффузии в зависимости от температуры, имеют следующие наклоны: $\approx 3,1$ эв для чистого германия (значение, довольно близкое к найденной Пеннингом и др. [3] более точной величине 2,94 эв); $\approx 2,6$ эв в присутствии доноров и $\approx 3,7$ эв в присутствии акцепторов. Таким образом, две последние величины отличаются от наклона прямой для чистого германия на 0,5 и 0,6 эв и на 1 эв друг от друга. Учитывая разброс экспериментальных точек, можно считать, что эти разности удовлетворительно соответствуют величинам $1/2 E_i^* = 0,5$ и $E_i^* = 1$.

Отметим, что при наличии примесных акцепторов наклон прямой $[V_{Ge}]$ немного больше наклона прямой концентрации нейтральных вакансий. По мере понижения температуры концентрация однократно заряженных вакансий приближается к концентрации нейтральных вакансий и, в конце концов, может стать даже меньше последней. Это особенно заметно при большой концентрации примесных акцепторов, когда граница между областями I и II лежит при высокой температуре (вполне возможно, что она лежит даже выше точки плавления!). Тот факт, что нейтральные вакансии должны принимать участие в процессе самодиффузии наравне с заряженными вакансиями (а может быть, даже и большее), ограничивает уменьшение скорости самодиффузии под влиянием добавок акцептора. Такое явление действительно наблюдалось. Авторы объяснили его частичным испарением примесного акцептора (галлий). Однако если учесть, что гораздо более летучий донор (мышьяк) вел себя нормально, то такое объяснение выглядит мало правдоподобным. При правильности предложенного выше объяснения открываются возможности для непосредственного определения температурной зависимости концентрации нейтральных вакансий.

XI.2.2. Случай, когда активность примесного компонента постоянна

Теперь рассмотрим кристалл, в котором постоянна не концентрация примесных атомов (частичное равновесие), а их активность. Это, например, кристалл, находящийся в равновесии с паром, в котором поддерживается постоянное парциальное давление примеси (p_F).

В рассматриваемом случае соотношение (XI.3), согласно которому $[F_M]_{tot} = \text{const}$, приходится заменить на уравнение, описывающее равновесие атомов

* Напомним, что символ E_i^* обозначает эффективную энергию собственного возбуждения с учетом температурной зависимости предэкспоненциального множителя.

примеси между кристаллом и газовой фазой:



Остальные уравнения остаются без изменения.

Возможное решение этой системы уравнений показано на рис. XI.5. Заметим, что при прохождении через границы областей наклоны прямых, выражающих изменения концентраций заряженных дефектов, изменяются. Это соответствует изменению приближений условия электронейтральности. Однако на нейтральные дефекты указанное положение не распространяется, и отвечающие им прямые имеют одинаковый наклон во всех областях.

XI.2.3. Механизм внедрения примесных атомов и растворимость

На рис. XI.5, так же как и на рис. XI.3, имеется область I, где концентрация заряженных вакансий равна концентрации примесных атомов. Однако область, в которой равны концентрации электронов и F_M^\times (рис. XI.3,

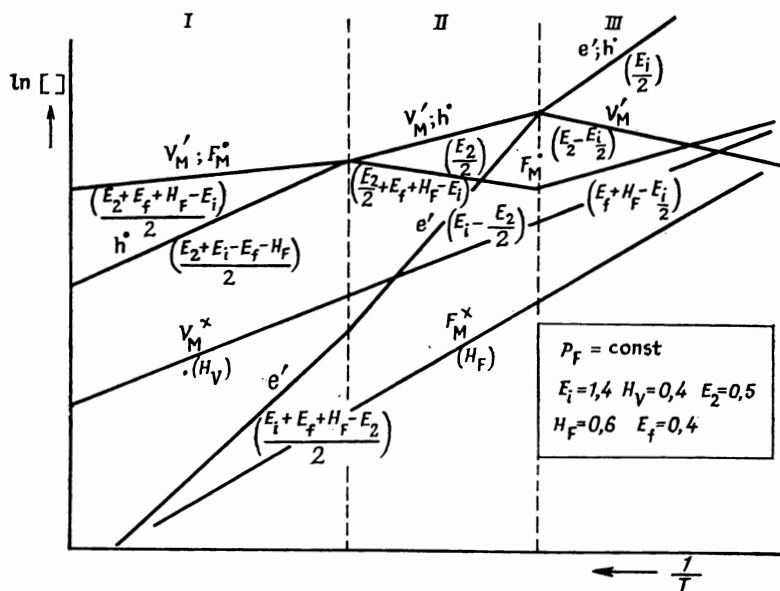


Рис. XI.5. Температурная зависимость концентрации дефектов в простом твердом веществе, находящемся в равновесии с паром, в котором активность примеси F постоянна.

область IV), на рис. XI.5 отсутствует. Естественно возникает вопрос: в чем причина такого различия? Или, формулируя задачу в более общей форме, какие факторы определяют механизм внедрения примесных атомов? Наиболее просто ответ на этот вопрос можно получить из рассмотрения процесса растворения атомов примеси при постоянной температуре.

Возьмем и в данном случае кристалл простого вещества, состоящий из атомов M и содержащий вакансии с акцепторными свойствами. Пусть этот кристалл приведен в равновесие с паром, в котором при постоянной температуре изменяется парциальное давление примеси, являющейся донором.

Тогда уравнения, определяющие равновесные концентрации различных дефектов, включая разные дефекты примесных атомов, имеют тот же вид:

$$np = K_i, \quad [V_M^\times] = K_v, \quad p[V_M'] = K_2,$$

$$[F_M^\times] = K_F p_F, \quad \frac{n[F_M^\bullet]}{[F_M^\times]} = K_f,$$

и условие электронейтральности можно записать в форме

$$n + [V_M'] = p + [F_M^\bullet].$$

При низких значениях p_F концентрация F_M^\times (а также F_M^\bullet) пренебрежимо мала. Фактически кристалл является чистым и имеет соответствующую концентрацию собственных дефектов. Если свойствам чистого кристалла отвечает рис. X.3, а и температура равна T_1 , то концентрации собственных дефектов будет соответствовать области I на рис. XI.6, а. Условие нейтральности тогда определяется приближенным равенством $n = p$. Решение указанных уравнений показывает, что в этом случае концентрации как F_M^\times , так и F_M^\bullet увеличиваются пропорционально p_F

$$[F_M^\times] = K_F p_F, \quad [F_M^\bullet] = \frac{K_f K_F}{K_1^{1/2}} = p_F.$$

Дело будет обстоять таким образом до тех пор, пока концентрация F_M^\bullet не станет больше концентрации появляющихся в условии нейтральности отрицательных дефектов, в рассматриваемом случае — электронов. За этой точкой условие нейтральности должно быть аппроксимировано другим выражением

$$[F_M^\bullet] = n,$$

в соответствии с которым меняется наклон прямых всех заряженных дефектов (область II):

$$\ln n = \ln [F_M^\bullet] \approx 1/2 \ln K_f + 1/2 \ln K_F + 1/2 \ln p_F,$$

$$\ln [V_M'] = \ln K_2 + 1/2 \ln K_f + 1/2 \ln K_F - \ln K_1 + 1/2 \ln p_F,$$

$$\ln p = \ln K_1 - 1/2 \ln K_f - 1/2 \ln K_F - 1/2 \ln p_F.$$

Таким образом, и n , $[F_M^\bullet]$, и $[V_M']$ увеличиваются теперь пропорционально $p_F^{1/2}$, но p уменьшается пропорционально $p_F^{-1/2}$. На концентрацию нейтральных дефектов изменение условия нейтральности не влияет, и наклон соответствующей прямой остается таким же, как и в области I:

$$[V_M^\times] = K_v = \text{const}, \quad [F_M^\times] = K_F p_F.$$

Если же состояние чистого кристалла соответствует области II на рис. X.3, а ($T = T_2$), где условие нейтральности записывается в виде

$$p = [V_M'],$$

то получается решение, показанное на рис. XI.6, б.

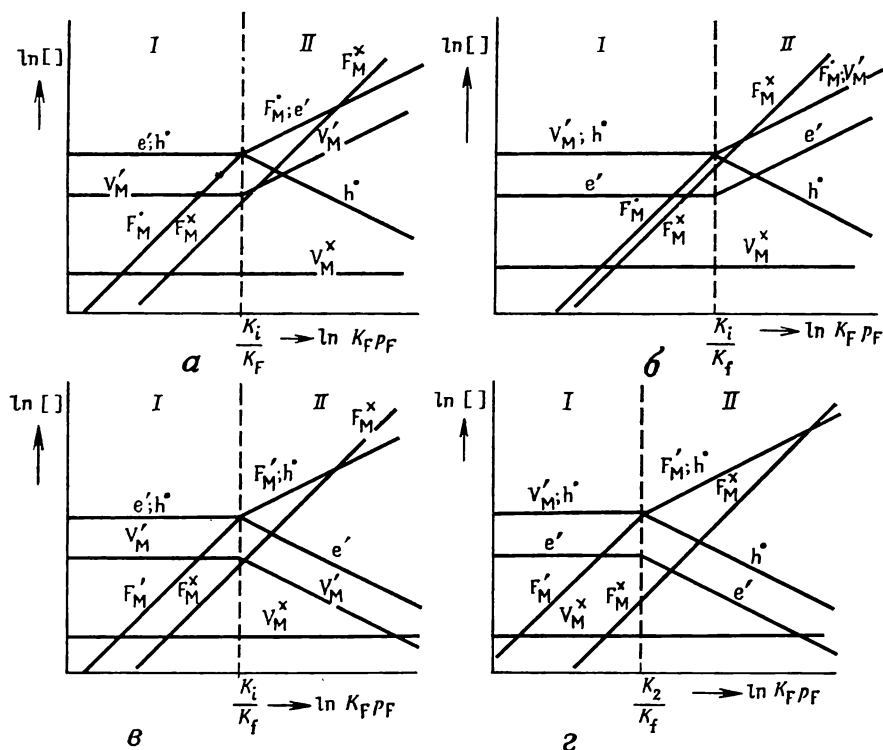
Как легко проверить, в этом случае при больших концентрациях примеси (область II) условие нейтральности выражается равенством

$$[F_M^\bullet] = [V_M'].$$

Тем самым в этой области введение заряженных примесных дефектов сопровождается образованием равного количества вакансий, причем, как и раньше, их концентрация увеличивается пропорционально $p_F^{1/2}$. Концентрация электронов также увеличивается пропорционально $p_F^{1/2}$, а концентрация дырок соответственно уменьшается пропорционально $p_F^{-1/2}$.

Если примесный атом является не донором, а акцептором (т. е. при ионизации переходит в центр F'_M), то в области I он ведет себя точно так же, но область II в обоих рассматриваемых случаях (рис. XI.6, в и г) тогда определяется условием электронейтральности $[F'_M] = p$. При этом концентрации F'_M и h^* увеличиваются пропорционально $p_F^{1/2}$, а концентрации e' и V'_M (отрицательно заряженных собственных дефектов) уменьшаются пропорционально $p_F^{-1/2}$.

Интересно отметить, что в случаях, изображенных на рис. XI.6, а, б, в, величина p_F , соответствующая границе между областями I и II, одинакова



Р и с. XI.6. Концентрация дефектов в кристалле простого вещества как функция p_F при постоянной температуре. В чистом кристалле: $n = p$, F — донор (а); $[V'_M] = p$, F — донор (б); $n = p$, F — акцептор (в); $[V'_M] = p$, F — акцептор (г).

и определяется из уравнения $K_F p_F = K_i/K_f$. Для случая, представленного на рис. XI.6, г, она имеет другое значение, определяемое из уравнения

$$K_F p_F = K_2/K_f.$$

Рассматривая приведенные рисунки, можно прийти к некоторым интересным заключениям.

1. В области, где примесный атом играет доминирующую роль в условии электронейтральности (область II), наличие заряженных примесных центров вызывает увеличение концентрации собственных дефектов, несущих заряд противоположного знака, и уменьшение концентрации собственных дефектов, имеющих заряд того же знака.

2. Наряду с влиянием ионизированных примесных дефектов на концентрацию собственных дефектов наблюдается обратный эффект. Влияние собственных дефектов на концентрацию заряженных примесных дефектов осуществляется через равновесие ионизации и тем самым непосредственно зависит

от концентрации электронов и дырок или, если пользоваться терминологией физики полупроводников, от положения уровня Ферми:

$$[F'_M] = \frac{K_f K_{FP} p_F}{K_i} n, \quad [F_M] = \frac{K_f K_{FP} p_F}{K_i} p.$$

Рассматриваемое явление обусловлено взаимодействием между V_M и F_M : являясь акцепторами, вакансии увеличивают концентрацию дырок и вследствие этого увеличивают концентрацию F'_M и уменьшают концентрацию F_M .

В общем можно считать, что если дефекты имеют заряды противоположного знака, то концентрация, или, иными словами, растворимость одного из них, увеличивается в присутствии другого. Дефекты с зарядами одинакового знака уменьшают растворимость друг друга.

3. В области, где примесные атомы входят в приближение условия электронейтральности (область II), механизм внедрения примесных атомов определяется противоположно заряженными собственными дефектами, выступающими в упрощенном условии электронейтральности для чистого кристалла.

Так, примесные атомы-доноры, присутствующие в кристалле в виде положительно заряженных центров F'_M , внедряются с образованием равного количества отрицательно заряженных собственных дефектов, играющих основную роль в условии электронейтральности для чистого кристалла [электронов в том случае, когда условие нейтральности $p = n$ (рис. XI.6, а), и вакансий при $p = [V'_M]$ (рис. XI.6, б)]. Примесные атомы-акцепторы, проявляющиеся в кристалле как центры F'_M , в любом случае внедряются с образованием равной концентрации дырок (рис. XI.6, в, г).

С химической точки зрения введение F'_M , приводящее к возникновению равной концентрации электронов (или введение F_M , сопровождающееся образованием равной концентрации дырок), соответствует простому замещению M_M на F_M . Внедрение с образованием вакансий соответствует замещению $2M_M$ на $F_M + V_M$.

Рассмотрение не приближенного, а точного решения, основанного на общем уравнении электронейтральности, свидетельствует о том, что между внедрением примесных доноров и примесных акцепторов имеется не такое резкое различие, как указано выше. Для F_M , являющегося донором, условие нейтральности записывается в виде

$$n + [V'_M] = p + [F'_M].$$

Отсюда следует, что заряд F'_M компенсируется $(n - p)$ электронами и $[V'_M]$ -вакансиями.

Небольшое количество F'_M , компенсируемых V'_M , должно иметься даже в тех случаях, когда

$$n - p \approx [F'_M].$$

С другой стороны, при

$$[V'_M] \approx [F'_M]$$

небольшая часть F'_M компенсируется электронами. Таким образом одновременно происходит внедрение примеси по обоим механизмам, причем доля участия каждого из них определяется соотношением между $[V'_M]$ и n , которое в свою очередь определяется собственным разупорядочением.

Эти эффекты ясно проявляются на схеме, изображающей состояние быстро охлажденного до $T = 0^\circ$ кристалла в предположении, что закалка обуславливает замораживание всех атомных процессов и не влияет на протекание электронных процессов. В данном случае мы имеем дело с частичным равновесием, при котором концентрация атомных дефектов определяется высокотемпературным равновесием. Электроны и дырки в процессе охлаждения рекомбинируют, а избыток тех или других занимает локальные уровни атомных дефектов таким образом, чтобы энергия была минимальной (электроны занимают наиболее глубокие уровни, а дырки — самые высокие).

На рис. XI.7 изображена схема такого типа для энергетических уровней, приведенных на рис. XI.2; высокотемпературное состояние соответствует рис. XI.6, а.

При низких концентрациях F_M имеется избыток дырок; захват дырок на уровнях V_M приводит к переходу большей части этих центров в нейтральные V_M^x . Количество остающихся заряженных вакансий равно числу F_M^x -центров. По мере введения дополнительных количеств атомов примеси концентрация F_M сначала приближается к концентрации V_M^x и затем превосходит ее. Выше точки, где при высокотемпературном равновесии $[F_M^x] = [V_M^x]$, имеется избыток F_M^x , компенсируемый электронами, дающими при охлаждении F_M^x . Все вакансии переходят в V_M^x , причем их заряд компенсируется равным количеством F_M^x .

Поскольку V_M^x являются акцепторами, а F_M^x — донорами, то в точке исчезновения центров V_M^x и появления центров F_M^x тип проводимости материала изменяется от p до n . Заметим, что p - n -переход не соответствует границе между областями I и II.

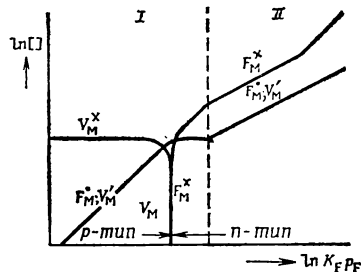
Вернемся к механизму внедрения. В том факте, что механизм внедрения регулируется типом собственного разупорядочения, нет ничего удивительного — и то и другое определяется одними и теми же факторами. Например, в случае, когда F_M имеет донорные свойства, таким фактором является разность свободных энергий образования свободных электронов и центров V_M . Если по отношению к собственному разупорядочению эта разница в пользу V_M , то так же обстоит дело и для механизма внедрения.

4. Поскольку механизм внедрения примесных атомов определяется типом собственного разупорядочения, а последний в кристалле простого вещества более или менее постоянен, то механизм внедрения для данного вещества также фиксирован. Единственным фактором, который может вызвать его изменение, является температура. Как будет показано в дальнейшем, это утверждение справедливо лишь тогда, когда в системе имеются примесные дефекты только одного типа. При наличии примесных атомов разных типов атомы одного из них могут влиять на механизм внедрения атомов другого.

В германии и кремнии преобладает собственное разупорядочение типа $n = p$, и поэтому внедрение примесных доноров или акцепторов происходит по простому механизму «замещения» (рис. XI.6, а, в). Характер изменения концентрации вакансий в области, где примесные атомы играют определяющую роль в условии электронейтральности, уже обсуждался при рассмотрении температурной зависимости влияния примесных атомов на концентрацию собственных дефектов (рис. XI.4).

Изображенная на рис. XI.6, в и г схема применима, вероятно, также и для введения примесных доноров и акцепторов в теллур. Добавление в это вещество акцепторов вызывает увеличение проводимости p -типа, причем добавляет приблизительно одна дырка на каждый атом примеси. Однако добавление таких элементов, как иод, которые, располагаясь в нормальных узлах решетки, должны действовать как доноры, также вызывает небольшое увеличение концентрации дырок [4, 5]. Если бы в этом случае наблюдалось ослабление донорной активности, его можно было бы объяснить внедрением с образованием вакансий, что должно происходить, если собственное разупорядочение в чистом теллуре описывается рассмотренным в разд. X.2 условием

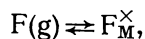
$$p = [V_{Te}].$$



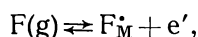
Р и с. XI.7. Состояние кристалла простого вещества, содержащего примесные доноры, после закалки до $T = 0$. Состояние кристалла при высокой температуре соответствует рис. XI.6, а.

Акцепторную активность указанных примесей на основе предложенной модели объяснить нельзя. По-видимому, следует предположить, что часть атомов иода внедряется в междоузлия, где они должны действовать как акцепторы *.

В заключение этого раздела необходимо сделать замечание, касающееся способа записи реакции внедрения примесных атомов. Когда изучают состояние полного равновесия и принимают во внимание все возможные реакции и формы нахождения атомов примеси, вопрос о том, какое соотношение выбрать для описания перехода атомов примеси из одной фазы в другую, несуществен. Если выбранное соотношение не соответствует преобладающему способу внедрения, то это выяснится в результате расчетов и не повлияет на конечный результат. Иногда предпочитают учитывать только доминирующую форму нахождения атомов примеси в кристалле, отождествляя концентрацию примеси с концентрацией этих центров, и пренебрегают всеми другими формами, составляющими небольшую часть от общего числа примесных атомов. В этом случае переход примеси из одной фазы в другую необходимо, очевидно, записывать через основные примесные дефекты. Так, например, при обсуждении поведения доноров и акцепторов в германии, для которых концентрация нейтральных дефектов F_M^\times пренебрежимо мала, предпочтительнее, вероятно, записать переход примеси из газовой фазы в твердую не в виде реакции



как было сделано раньше, а в виде



где

$$[F_M^\bullet] \approx [F_M]_{\text{tot}}.$$

В целом мы предпочитаем первый подход, когда реакция внедрения записывается через нейтральные примесные дефекты. На такие дефекты не влияет присутствие общего иона, и они составляют хорошую основу для создания более общей картины взаимодействия заряженных дефектов.

XI.2.4. Осложнения, возникающие при многократной ионизации дефектов; изменение механизма внедрения примесных атомов в зависимости от их концентрации

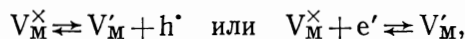
Когда собственный атомный дефект или примесный атом способен связывать или отдавать больше одного электрона, состояние полного равновесия можно описать, только учитывая дополнительные реакции ионизации. Мы уже встречались с дважды ионизированными вакансиями в германии в разделе XI.2. В настоящем разделе показано, что двукратная ионизация может вызывать новый интересный эффект — изменение механизма внедрения примесных атомов при изменении их концентрации **.

Продemonстрируем этот эффект на примере введения однократно ионизирующегося примесного донора (F_M) в кристалл простого вещества (M), содержащий вакансии, которые могут принимать два электрона. Возможность двукратной ионизации вакансии отражается на электронной энергетической диаграмме наличием двух энергетических уровней (рис. XI.8): уровня V_M' ,

* Если предложенная выше модель правильна, то при средних температурах, когда условие нейтральности в чистом теллуре описывается равенством $n=p$ (см. разд. X.2), внедрение иода должно приводить к увеличению донорной активности атомов иода, находящихся в узлах решетки (см. рис. XI.6,а). В конце концов это может привести к тому, что иод в целом будет действовать как донор. Такой результат, вероятно, можно получить при выращивании кристаллов теллура методом химических транспортных реакций с использованием иода в качестве транспортирующего агента.

** На возможность такого эффекта впервые указывал Бол в случае внедрения доноров в $BaTiO_3$ [6].

связанного с первой ступенью ионизации



и уровня V_M'' , относящегося ко второй ступени ионизации

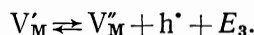


Описывающие этот случай реакции и вытекающие из них соотношения в основном те же, что и раньше

$$np = K_1, \quad [V_M^{\times}] = K_V, \quad p[V_M'] = K_2,$$

$$[F_M^{\times}] = K_F p_F, \quad n[F_M'] = K_t K_F p_F.$$

Новой является только реакция, отражающая вторую ступень ионизации



Отсюда

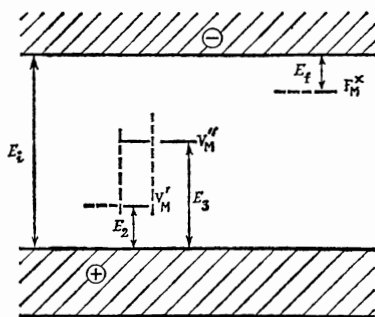
$$p[V_M'']/[V_M'] = K_3.$$

Условие нейтральности записывается в виде

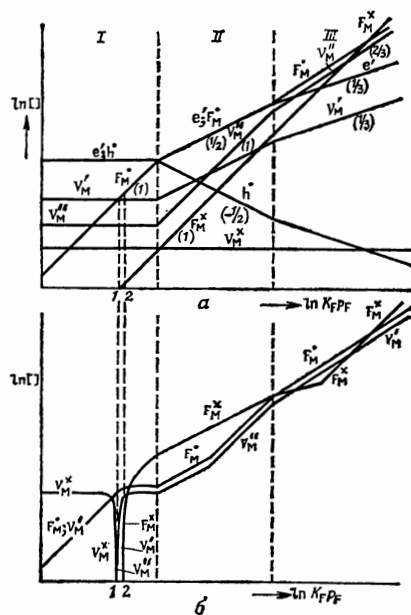
$$n + [V_M'] + 2[V_M''] = p + [F_M^{\times}].$$

Множитель 2 возникает в связи с наличием у V_M'' двойного отрицательного заряда.

Это условие нейтральности можно аппроксимировать шестью разными способами. Предположим, что выполняются такие условия, при которых равновесные концентрации собственных дефектов в чистом кристалле представлены на левой стороне рис. XI.9, а. Если вводится примесь, то поведение системы в области I не изменяется, т. е. концентрации всех собственных дефектов остаются постоянными.



Р и с. XI.8. Энергетическая схема кристалла простого вещества М с вакансиями V_M , способными принимать по два электрона, и примесными атомами F_M , которые могут отдавать по одному электрону.



Р и с. XI.9. Зависимость между концентрацией дефектов и активностью примесных доноров для случая, изображенного на рис. XI.8. а — полное равновесие при высокой температуре; б — состояние после заковки до $T = 0^\circ \text{K}$.

При достаточно большой концентрации F_M^{\times} появится область II, где $[F_M^{\times}] = n$.

В этой области концентрации $[e'$, F_M^{\times} и V_M' увеличиваются пропорционально $p_F^{1/2}$, а концентрация h^{\cdot} уменьшается пропорционально $p_F^{-1/2}$. Концентрация двукратно заряженных вакансий V_M'' увеличивается пропорционально p_F ,

т. е. соответствующая прямая в логарифмических координатах имеет вдвое больший наклон, чем для других дефектов. Поэтому в конце концов могут быть достигнуты условия, когда $[V_M^{\bullet}]$ становится больше концентрации электронов и начинает играть преобладающую роль в условии электронейтральности. В результате возникает новая область III, для которой условие электронейтральности аппроксимируется уравнением

$$[F_M^{\bullet}] = 2[V_M^{\bullet}].$$

В этой области концентрации F_M^{\bullet} и V_M^{\bullet} увеличиваются пропорционально $p_F^{2/3}$, а концентрации V_M' и e' — пропорционально $p_F^{1/3}$; концентрация дырок пропорциональна $p_F^{-1/3}$.

Таким образом, механизм внедрения атомов примеси изменяется от простого механизма «замещения» при низких концентрациях (область II) до внедрения с образованием вакансий при более высоких концентрациях (область III).

В последнем случае на два примесных атома образуется одна вакансия, что соответствует замещению трех атомов основного вещества на два атома примеси и вакансию.

Как показано выше, наилучшим образом сложный характер механизма внедрения проявляется при рассмотрении кристалла, быстро охлажденного до $T = 0^\circ$. Состоянию такого кристалла отвечают кривые на рис. XI.9, б. При отсутствии примеси в кристалле имеются вакансии V_M^{\times} . По мере введения примеси электроны переходят от F_M^{\times} к V_M^{\times} , переводя часть последних в центры V_M^{\bullet} . Когда $[F_M^{\bullet}]$ становится больше $[V_M^{\times}]$ (в точке 1), концентрация

V_M^{\times} падает до нуля. При дальнейшем увеличении концентрации примеси электроны, поставляемые F_M^{\bullet} , используются для перевода первоначально образовавшихся V_M^{\bullet} в V_M^{\bullet} . В результате $[V_M^{\bullet}]$ уменьшается и в точке 2, где $[F_M^{\bullet}] = 2[V_M^{\bullet}]$, становится равной нулю.

С этого момента появляются нейтральные центры F_M^{\times} ; вместе с тем на протяжении всей области постоянно имеются некоторые количества F_M^{\bullet} и V_M^{\bullet} , концентрации которых связаны между собой соотношением

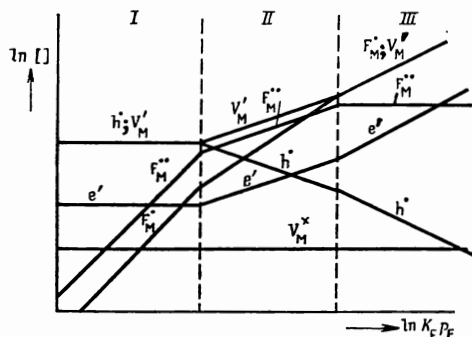
$$[F_M^{\bullet}] = 2[V_M^{\bullet}].$$

Здесь $[V_M^{\bullet}]$ представляет собой общую концентрацию вакансий, соответствующую высокотемпературному равновесию. При температуре $T > 0^\circ$ (но значительно ниже температуры, при которой может меняться концентрация атомных дефектов) наблюдается переход проводимости кристалла от p -типа (левее точки 1) через область собственной проводимости (между точками 1 и 2) к n -типу (правее точки 2).

Так как

$$n = K_1 [F_M^{\times}] / [F_M^{\bullet}],$$

то более быстрое увеличение $[F_M^{\bullet}]$ по сравнению с $[F_M^{\times}]$ в правой части области II (приводящее к превышению F_M^{\bullet} над F_M^{\times} в левой части области III), вызывает уменьшение концентрации электронов, свободных при данной температуре.



Р и с. XI.10. Зависимость между концентрацией дефектов в кристалле простого вещества и активностью примесных доноров. Случай, когда вакансии действуют как однократно ионизирующиеся акцепторы, а примесные атомы — как дважды ионизирующиеся доноры.

Аналогичные явления возможны также и при многократной ионизации не вакансии, а примесного атома. Тогда при высоких концентрациях примеси преобладает механизм внедрения с образованием однократно заряженного дефекта (рис. XI.10).

Общая растворимость примесных атомов является суммой концентраций каждой из форм их нахождения в кристалле: $F^\times, F^{\cdot}, F^{\cdot\cdot}, F', F''$ и т. д., или в общем $F^{r\cdot}$, где r может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Нетрудно показать, что растворимость каждой формы непосредственно связана с концентрацией электронов или дырок (или, другими словами, с положением уровня Ферми) [7]

$$F^\times \rightleftharpoons F^{r\cdot} + re', \quad [F^{r\cdot}] n^r = k_r [F^\times].$$

Поскольку

$$[F^\times] = K_F p_F,$$

то

$$[F^{r\cdot}] = k_r K_F p_F n^{-r}, \quad [F]_{\text{tot}} = \sum_r k_r K_F p_F n^{-r}. \quad (\text{XI.6})$$

Так как $n = f([F])$, то практически соотношение (XI.6) мало приемлемо: для нахождения точной зависимости $[F]_{\text{tot}}$ от p_F приходится решать общую задачу. Более целесообразно определять указанную зависимость с помощью обычно используемого нами графического метода (рис. XI.10).

XI.2.5. Случай, когда атомы примеси располагаются в разных местах решетки

Если примесные атомы могут размещаться в разных местах решетки кристалла [например, в узлах (F_M) и междоузлиях (F_i)], то задача в целом усложняется. Рассмотрим тот случай, когда F_M действует как акцептор, а F_i — как донор, и, как и раньше, в кристалле M имеются вакансии, обладающие свойствами однократно ионизирующихся акцепторов. Схема энергетических уровней представлена на рис. XI.11.

Тогда полный набор уравнений, описывающих высокотемпературное равновесие кристалла, находящегося в контакте с паром, в котором имеется примесь, выглядит следующим образом:

$$np = K_1, \quad [V_M^\times] = K_V, \quad p[V_M'] = K_2, \quad (\text{XI.7})$$

$$[F_i^\times] = K_{F_i} p_F, \quad [F_M^\times] = K_{F_M} p_F, \quad (\text{XI.8})$$

$$\frac{n[F_i']}{[F_i^\times]} = K_{fi}, \quad \frac{p[F_M']}{[F_M^\times]} = K_{f}, \quad (\text{XI.9})$$

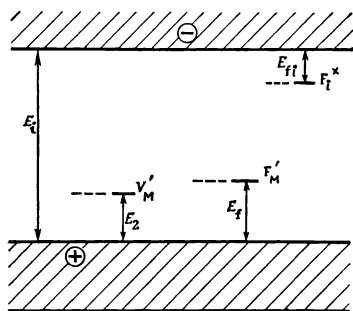
$$n + [F_M'] + [V_M'] = p + [F_i]. \quad (\text{XI.10})$$

На рис. XI.12 показано решение для случая, когда условие нейтральности в чистом основном кристалле описывается равенством $p = n$, а константы, относящиеся к равновесию примесных дефектов, таковы, что в области I $[F_M'] > [F_i]$.

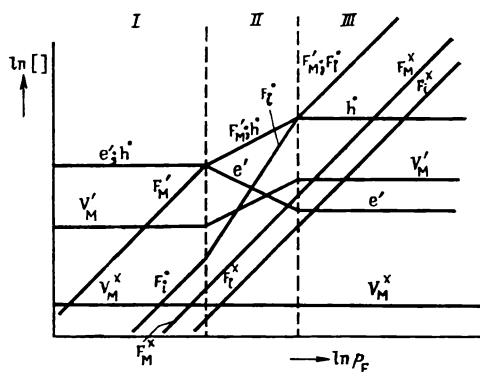
В области II, где выполняется условие $[F_M'] = p$, концентрация F_i' увеличивается пропорционально $p_F^{3/2}$, что вызывает вскоре переход к области III, которая описывается равенством $[F_M'] = [F_i]$.

Таким образом, в области III вводимые атомы примеси поровну распределяются между узлами решетки и междоузлиями, причем концентрации атомов в обоих положениях пропорциональны p_F . Этот новый механизм внедрения обеспечивает введение примеси без одновременного увеличения концентрации собственных дефектов; концентрации всех собственных дефектов в области III постоянны.

Несмотря на то что конкретные примеры примесных атомов, действующих в зависимости от местонахождения в решетке, как доноры или как акцепторы известны (медь и литий в германии и кремнии), механизм внедрения, соответствующий области III, экспериментально до сих пор не подтвержден. Это связано с малой растворимостью примеси, которая едва позволяет достичь области II, но делает невозможным достижение области III. Другими слова-



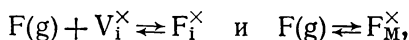
Р и с. XI.11. Энергетические уровни для простого твердого вещества М, в котором имеются располагающиеся в разных местах решетки (в междоузлиях F_i и в узлах F_M) примесные атомы F.



Р и с. XI.12. Зависимость между концентрацией дефектов и активностью примеси. Случай, когда атомы примеси могут занимать разные места в решетке.

ми, значения p_F , необходимые для перевода системы в область III, практически не реализуются. Примеры внедрения этого типа встретятся нам в дальнейшем при рассмотрении соединений (разд. XVI.12).

Описывая распределение атомов примеси по различным местам решетки, мы основывались на уравнениях равновесия между кристаллом и газовой фазой



из которых вытекают соотношения (XI.8).

Указанное распределение можно описать также с помощью реакции распределения, протекающей внутри кристалла



из которой, поскольку $[V_i^x]$ и $[V_M^x]$ постоянны, следует, что

$$\frac{[F_M^x]}{[F_i^x]} = \text{const.} \quad (XI.12)$$

Это же соотношение можно получить, кроме того, делением уравнений (XI.8) друг на друга. Таким образом, вместо двух уравнений (XI.8) можно воспользоваться одним из них и соотношением (XI.12). Тогда, используя также уравнение (XI.9), получим выражение, связывающее концентрации примеси в разных местах решетки с концентрацией электронов и дырок. В такой форме это выражение было получено Лонжини и Грин [1].

Уравнение реакции (XI.11) показывает, что в процессе перехода атома примеси из узла решетки в междоузлие, и наоборот, участвуют вакансии. При рассмотрении общего равновесия системы это обстоятельство не играет роли. Однако оно приобретает большое значение, когда представляет интерес способ достижения равновесного состояния, т. е. рассматриваются скорости процес-

сов (разд. XX.3.2). Примером может служить растворение и осаждение меди и никеля в германии [8]. Атомы этих элементов быстро диффундируют в германий и из него, двигаясь по междоузлиям. Однако внедрение преимущественно происходит в нормальные узлы решетки. При осаждении атомы меди и никеля двигаются по узлам решетки, оставляя за собой вакансии, которые в свою очередь аннигилируют путем диффузии. Скорость диффузии вакансий гораздо меньше скорости диффузии примесных атомов, в результате чего может возникнуть высокая неравновесная плотность вакансий.

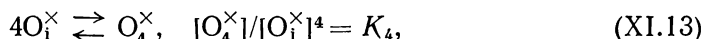
XI.3. ОБЩИЕ ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Очевидно, что рассмотренные в разделе XI.1 эффекты ассоциации и взаимодействие, связанное с изменением условия нейтральности, могут наблюдаться совместно. Подробно здесь этот вопрос рассматриваться не будет. Он не имеет существенно новых аспектов и может быть решен описанным выше способом.

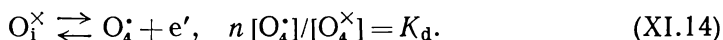
Мы вернемся к этой проблеме в гл. XII при рассмотрении примесных атомов двух типов. Отметим только, что подобные смешанные эффекты действительно наблюдались экспериментально (разд. XII.2.2,4,5).

XI.4. АССОЦИАЦИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ. ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ КИСЛОРОДА В ГЕРМАНИИ

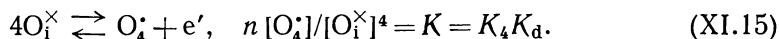
Как указывалось в разделе IX.2.4, кислород, присутствующий в германии и кремнии в концентрациях порядка 10^{17} см^{-3} , проявляет тенденцию к образованию ассоциатов $(\text{O}_i)_n$ с $n = 4$. Эти ассоциаты действуют как доноры, имеющие неглубокие уровни. Процесс ассоциации изучался Блумом и др. [9], которые пытались истолковать полученные результаты на основе реакции



Фуллер и др. [10] показали, что при температурах выше комнатной ассоциат полностью ионизирован



Вследствие этого реакцию эффективной ассоциации нужно записать в виде



При температурах опытов ($300 - 600^\circ \text{C}$) концентрация собственных электронов заметно больше концентрации ассоциатов. Поэтому

$$n \approx n_1 = K_1^{1/2}$$

и в первом приближении

$$\frac{[\text{O}_4^\cdot]}{[\text{O}_i^\times]^4} = \frac{K_4 K_d}{K_1^{1/2}}. \quad (\text{XI.16})$$

Это уравнение можно использовать для общего анализа поведения системы. На рис. XI.13, а изображено приближенное решение приведенной системы уравнений относительно концентраций простого и ассоциированного кислорода как функций общего содержания кислорода при постоянной температуре. На рисунке отмечены три области. При низком содержании кислорода (область I)

$$[\text{O}]_{\text{tot}} \approx [\text{O}_i^\times].$$

Из уравнения (XI.16) видно, что $[\text{O}_4^\cdot]$ увеличивается пропорционально четвертой степени общей концентрации кислорода в кристалле. При

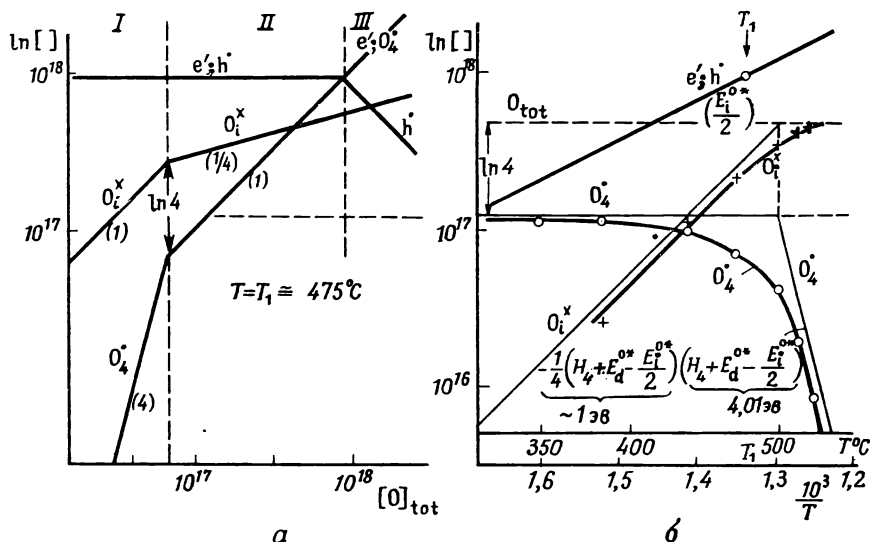
$[O_i^{\times}] \leq 4[O_4^{\bullet}]$ получаем

$$[O_4^{\bullet}] = 1/4 [O]_{\text{tot}}.$$

В этом случае (область II)

$$[O_i^{\times}] \approx [O]_{\text{tot}}^{1/4}.$$

Наконец, когда концентрация ассоциатов становится больше, чем $K_i^{1/2}$, появляется область III, где выполняется условие $n = [O_4^{\bullet}]$. Температурная зависимость концентраций различных дефектов при $[O]_{\text{tot}} = \text{const} = 4,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$



Р и с. XI.13. Ассоциация кислорода в германии. а — зависимость между концентрацией дефектов и концентрацией кислорода при $T = 475^\circ\text{C}$; б — температурная зависимость концентраций дефектов при $[O]_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

показана на рис. XI.13, б. Отметим, что наклон прямой $[O_i^{\times}]$ в низкотемпературной области составляет $-1/4$ от наклона прямой $[O_4^{\bullet}]$ в высокотемпературной области. Нетрудно показать, что граница между областями I и II располагается при

$$\frac{K_i^{1/2}}{K_4 K_d} = 4[O]_{\text{tot}}^3.$$

На рис. XI.13, б приведены также экспериментальные данные Фуллера. Фуллер и соавторы проанализировали свои данные на основе выражения (XI.15), используя несколько лучшее приближение для n , которое приводит к уравнению

$$K = K_4 K_d = \frac{1/2 [O_4^{\bullet}]^2 + K_i^{1/2} [O_4^{\bullet}]}{[O_i^{\times}]^4}. \quad (\text{XI.16}')$$

Расчет дает величину $K = 2,5 \cdot 10^{-59} \exp(3,52q/kT) \text{ см}^6$. K_d задается выражением

$$K_d = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT}.$$

При $\varepsilon \approx 0$ и $m_e^* = 0,11m_0$ значения K_d между 350 — 600° описываются уравнением

$$K_d = 1,43 \cdot 10^{19} \exp(-0,09q/kT) \text{ см}^{-3}.$$

Исходя из этого, находим

$$K_4 = K/K_d = 1,75 \cdot 10^{-78} \exp(3,61q/kT) \text{ см}^9.$$

Предэкспоненциальный множитель (K_4^0), выраженный в атомных долях, равен $1,5 \cdot 10^{-10}$. Это значение неприемлемо, поскольку величина K_4^0 должна быть порядка 1.

Анализируя таким же образом данные Блума *, получим

$$K_4 = 1,75 \cdot 10^{-74} \exp(2,82q/kT) \text{ см}^9.$$

Величина $K_4^0 = 1,5 \cdot 10^{-6}$ в этом случае несколько ближе к единице, но она также очень мала. Для ответа на вопрос, является ли малая величина предэкспоненциального фактора истинной (и обусловленной образованием крайне жестких связей с высокими колебательными частотами) или она связана с ошибкой в используемой для описания экспериментальных данных модели, необходимо более подробное изучение реакций ассоциации сходных типов. Недавно Фуллер [11] обнаружил указания на существование меньших ассоциатов GeO_2 и GeO_3 . Они также являются донорами, причем положения их энергетических уровней отличны от положения уровня GeO_4 .

XI.5. РАВНОВЕСИЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ; КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Использованный метод описания равновесий твердое тело — газ принципиально применим также и для рассмотрения равновесий между другими фазами, например твердым телом и жидкостью.

Тем не менее существует затруднение, связанное с выбором правильной модели для описания каждой фазы. Для газов такая модель существует — это описание их через атомы и молекулы. Твердое тело рассматривается на основе точно определенной кристаллической структуры и строго определенных дефектов **. Наиболее сложно дело обстоит для жидкостей, свойства которых являются отчасти промежуточными между полным разупорядочением в газах и безупречным порядком в кристаллах.

При рассмотрении равновесий между фазами неопределенность в отношении строения любой фазы сказывается на конечном результате. Однако ошибки, сделанные при описании менее упорядоченной фазы (жидкости), имеют, к счастью, меньшее значение, чем ошибки в описании наиболее упорядоченной фазы.

Остановимся на частном случае — распределении примесного атома F между кристаллом простого вещества, состоящим из атомов M, и его расплавом. Задача заключается в нахождении линий ликвидуса и солидуса для простой бинарной системы M — F и соотношения между ними, т. е. коэффициента распределения примеси. Эта задача уже обсуждалась в разделе III.5. Для германия с примесями доноров и акцепторов было обнаружено, что описание через распределяющиеся между двумя фазами атомы F приводит к неожиданно большим значениям энтропии примеси в твердом теле, которые предположительно были приписаны различиям в колебательных спектрах F в M и F в собственном (чистом) кристалле. Однако для того, чтобы правильно описать распределение примеси между фазами, необходимо принимать во внимание точное состояние примесных атомов в кристалле, т. е. знать, находятся ли они в нейтральной или ионизированной форме, в виде простых дефектов или ассоциатов, в каких местах решетки расположены и т. д. Кроме того, нужно учитывать, какой области отвечает состояние системы [12]. Указанные

* Точки при $T \geq 550^\circ$ не укладывались на прямую и были отброшены. Это связано, вероятно, с тем, что при указанных высоких температурах образование кластеров происходит настолько быстро, что охлаждение с какой угодно скоростью не может привести к замораживанию высокотемпературного равновесия.

** Об исключениях из этого правила см. раздел XIII.1.8.

вопросы являются частью проблемы, затронутой в более общем виде в конце раздела XI.2.3. Принципиально распределение может быть записано через любые примесные центры, какой бы малой ни была их относительная концентрация, но при условии, что учитываются все внутренние равновесия и наблюдаемая концентрация приравнивается сумме рассчитанных концентраций различных центров. Для того чтобы рассматривать распределение исходя только из одного центра (пренебрегая всеми остальными), нужно быть уверенным, что выбранный центр представляет большинство атомов данной примеси. Попробуем применить эти положения к случаю германия.

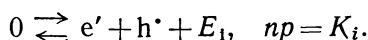
Атомы, для которых был определен коэффициент распределения, в твердом германии полностью ионизированы. Поскольку расплавленный германий обладает металлическими свойствами [13], то примесные атомы в расплаве, вероятно, также полностью ионизированы. Так как необходимо, чтобы при переходе атомов примеси из твердого тела в расплав и наоборот выполнялось условие электронейтральности, то равновесие должно устанавливаться по реакции, в которой принимают участие как ионизированные примесные атомы, так и свободные электроны и дырки. Например, для доноров (D) уравнение реакции выглядит следующим образом:



где индекс l обозначает жидкую фазу; правая часть уравнения реакции относится к твердому телу. Закон действия масс тогда запишется в виде

$$\frac{[D_M] n}{[D_i] n_i} = K.$$

Концентрация электронов и дырок в твердом теле определяется собственным равновесием



Уравнение электронейтральности для твердого тела записывается в виде

$$n = [D_M] + p.$$

Условия, при которых была определена большая часть коэффициентов распределения (низкие концентрации растворенного вещества, высокая температура), отвечают собственной проводимости образцов.

Следовательно, $n = p = K_i^{1/2}$.

Жидкость, обладая металлическими свойствами, имеет постоянную концентрацию электронов, вероятно 1 электрон на атом германия*, т. е. $4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$; таким образом, $n_i \approx 1$.

Соответственно коэффициент распределения примесного донора равен

$$k_D = \frac{[D_M]}{[D_i]} = K \frac{n_i}{n} = \frac{K}{K_i^{1/2}}.$$

* При переходе от твердого германия к жидкому его сопротивление уменьшается в 20 раз. Поскольку в твердом германии при температуре плавления содержится около 10^{19} носителей тока на 1 см^3 при количестве атомов $\approx 4 \cdot 10^{22}$ на 1 см^3 , то, если бы не изменилась подвижность носителей, следовало бы ожидать понижения сопротивления при плавлении приблизительно в 4000 раз. Тот факт, что наблюдаемое изменение сопротивления в 200 раз меньше, заставляет предположить изменение подвижности. Отсюда получается вполне приемлемая величина подвижности носителей в расплаве — около $10 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Константы равновесия являются функциями не зависящих от концентрации членов химических потенциалов рассматриваемых дефектов

$$\begin{aligned}\ln K &= \ln K^0 - \frac{\Delta H}{kT} = \mu^0(D_i) + \mu^0(e_i') - \mu^0(D_M) - \mu^0(e') - \frac{\Delta H}{kT}, \\ \ln K_i^{1/2} &= \frac{1}{2} \ln K_i^0 - \frac{E_i}{2kT} = -\frac{1}{2} \{\mu^0(e') + \mu^0(h')\} - \frac{1/2 E_i}{kT}, \\ \ln k_D &= \ln K - \ln K_i^{1/2} = \mu^0(D_i) + \mu^0(e_i') - \mu^0(D_M) + \frac{1}{2} \{\mu^0(h') - \mu^0(e')\} - \frac{\Delta H - 1/2 E_i}{kT}.\end{aligned}$$

Следовательно, как и наблюдалось экспериментально, если $\Delta H > 1/2 E_i$, то k_D^0 будет увеличиваться с температурой. Наклон соответствующей прямой равен $(\Delta H - 1/2 E_i)$, а предэкспоненциальный множитель запишется в виде

$$\ln k_D^0 = \ln K^0 - \frac{1}{2} \ln K_2^0 = \mu^0(e_i') + \frac{1}{2} \{\mu^0(h') - \mu^0(e')\} + \mu^0(D_i) - \mu^0(D_M).$$

То, что коэффициенты распределения отдельных доноров отличаются друг от друга, обусловлено главным образом различиями в $\mu^0(D_M)$ [14]. Вейзер [15], рассчитав последнюю величину для нескольких примесных атомов в германии, обнаружил, что различия в полученных им значениях и в коэффициентах распределения, определенных экспериментально, удовлетворительно согласуются между собой.

Аналогичный изложенному выше подход с успехом был применен Леховцом [16] для вычисления кривых солидуса для германия и кремния с добавкой трехвалентных и пентавалентных атомов.

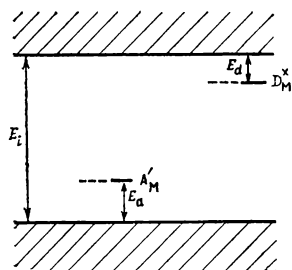
ЛИТЕРАТУРА

1. Longini R. L., Greene R. F., Phys. Rev., **102**, 992 (1956).
2. Valenta M. W., Ramasastry C., Phys. Rev., **106**, 73 (1957).
3. Penning P., Phys. Rev., **110**, 586 (1958).
4. Kronmüller M., Jauman J., Seiler K., Z. Naturf., **11a**, 243 (1956).
5. Fischer G., Hedgcock E. T., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 246 (1961).
6. Bol W., private communication.
7. Shokley W., Moll J. L., Phys. Rev., **119**, 1480 (1960).
8. Penning P., Phys. Rev., **102**, 1414 (1956); Philips Res. Rep., **13**, 17 (1958).
9. Bloem J., Haas C., Penning P., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 22 (1959).
10. Fuller C. S., Kaiser W., Thurmond C. D., J. Phys. Chem. Solids, **16**, 161 (1961); **17**, 301 (1961).
11. Fuller C. S., Wolfstirn K. B., J. Appl. Phys., **33S**, 438 (1962).
12. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell. Syst. Tech. J., **35**, 535, 565 (1956).
13. Domenicali C. A., J. Appl. Phys., **28**, 749 (1957).
14. Burton J. A., Kolb E. D., Slichter W. D., Struthers J. D., J. Chem. Phys., **21**, 991 (1953).
15. Weiser K., J. Phys. Chem. Solids, **7**, 118 (1958).
16. Lehovc K., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 695 (1962).

Дефекты в кристаллах простых веществ, содержащих примесные атомы двух типов

Описанный выше метод можно также применить и к случаю, когда в системе имеются примесные атомы разных типов. Поскольку эффекты взаимодействия между примесными, и собственными дефектами уже обсуждались, то сейчас наибольший интерес представляет вопрос о взаимодействии различных примесных атомов друг с другом, т. е. о влиянии одних атомов на механизм внедрения и растворимость атомов другого вида. Для решения этих проблем приходится рассматривать трехкомпонентные системы, что сделать в общем

виде довольно сложно. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся случаем, в котором примесные атомы обоих типов размещаются в нормальных узлах решетки, причем атомы одного типа действуют как доноры (D_M), а другого — как акцепторы (A_M). Соответствующая схема энергетических уровней изображена на рис. XII.1.



Р и с. XII.1. Энергетическая схема кристалла простого вещества М, содержащего примесные доноры D_M и акцепторы A_M .

Для простоты будем считать, что примесные атомы внедряются только с образованием электронов и дырок, пренебрегая возникающими при этом собственными атомными дефектами (вакансии, атомы в междоузлиях). Учесть образование вакансий и атомов в междоузлиях несложно.

Как и ранее, можно различать состояния полного равновесия, включающего равновесие пар — кристалл, и состояния частичного равновесия. Поскольку имеются примесные атомы двух видов, то состояния частичного равновесия включают как случаи постоянных общих концентраций примесных атомов обоих видов, так и те случаи, когда фиксирована концентрация атомов только одного из них, а равновесная концентрация атомов другого переменна.

Полное равновесие представляет интерес в связи с вопросом о взаимном влиянии разных примесей, с чем приходится сталкиваться при выращивании кристаллов из газовой или жидкой фаз, в которых содержатся примесные атомы двух видов.

Рассмотрение частичного равновесия интересно в связи с вопросами о растворимости примесных атомов одного типа, диффундирующих в предварительно выращенный кристалл с добавкой определенного количества атомов другого типа, и с вопросом об образовании ассоциатов при охлаждении кристаллов, содержащих данные количества и той и другой примеси.

XII.1. КРИСТАЛЛ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЙ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ ДВУХ ТИПОВ, В РАВНОВЕСИИ С ПАРОМ

Сначала рассмотрим случай полного равновесия между простым кристаллическим веществом М и паром, в котором при парциальных давлениях p_D и p_A находятся примеси D и A. При этом нужно учитывать следующие соот-

ношения:

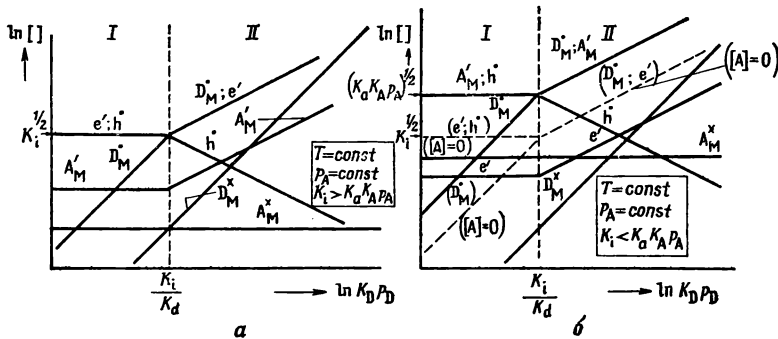
$$np = K_i, \quad [D_M^\times] = K_D p_D, \quad [A_M^\times] = K_A p_A;$$

$$\frac{n [D_M^\times]}{[D_M^\times]} = K_d, \quad \frac{p [A_M^\times]}{[A_M^\times]} = K_a;$$

$$n + [A_M^\times] = p + [D_M^\times].$$

Пусть значения констант таковы, что при отсутствии доноров (т. е. $p_D = 0$) концентрации дефектов как функции парциального давления акцепторов (p_A) описываются графиком на рис. XI.6, в.

Решения для $p_A = \text{const}$ показаны на рис. XII.2, а, б. Рис. XII.2, а соответствует низким p_A , при которых примесный акцептор в отсутствие донора не играет роли в условии нейтральности (рис. XI.6, в, область I), а рис. XII.2, б отвечает случаю, когда акцептор в отсутствие донора доминирует в условии



Р и с. XII.2. Зависимость концентрации дефектов от активности доноров при постоянной активности акцепторов: а — при малых значениях p_A ; б — при больших значениях p_A .

Пунктирные линии на схеме б описывают состояние кристалла при $p_A = 0$.

нейтральности (высокое p_A , рис. XI.6, в, область II). В первом случае донорная примесь ведет себя так же, как и при отсутствии акцептора. Концентрация донора (D_M^\times) сперва увеличивается пропорционально p_D , а затем (как только донор начинает определять условие нейтральности) пропорционально $p_D^{1/2}$. В этой второй области наличие донора вызывает увеличение концентрации A_M^\times , причем характер увеличения $[A_M^\times]$ почти такой же, как и для концентрации V_M' (см. рис. XI.6, а).

Если же количество атомов акцептора в кристалле настолько велико, что они определяют условие нейтральности (рис. XII.2, б), то растворимость любой из примесей увеличивается в присутствии другой при всех концентрациях донора. На это указывает сравнение концентраций дефектов при отсутствии акцептора (пунктирные линии) и при наличии его (сплошные линии).

В области II рис. XII.2, б концентрации D_M^\times и A_M^\times приблизительно равны, причем обе увеличиваются пропорционально $p_D^{1/2}$. Прямая, соответствующая концентрации электронов, имеет такой же наклон, но располагается ниже. Донорное действие атомов D благодаря одновременному внедрению акцепторов значительно ослабляется.

Полученные результаты приводят к прежнему выводу: дефекты начинают влиять на растворимость друг друга с того момента, когда становится заметной их роль в условии нейтральности, причем если они имеют заряды противоположного знака, то растворимость одной примеси в присутствии другой увеличивается; в противоположном случае растворимости обоих дефектов уменьшаются.

Граница между областями I и II на рис. XII.2, а и б находится при одних и тех же значениях

$$(K_D p_D)_{I, II} = K_1/K_d$$

и, таким образом, ее положение, по-видимому, не зависит от состояния системы в области I.

Если заменить донор на второй акцептор (Ac) и рассмотреть растворимость этого второго акцептора в присутствии первого (парциальные давления соответственно p_{Ac} и p_A), то дело будет обстоять иначе.

Тогда для случая, когда выполняется условие нейтральности $n = p$, положение границы между областями будет определяться уравнением

$$(K_{Ac} p_{Ac})_{I, II} = K_1/K_{ac}.$$

Полученное выражение эквивалентно приведенному выше, но вместо K_d оно содержит K_{ac} (константа ионизации акцептора).

В случае когда условие нейтральности описывается равенством $[A'_M] = p$, получается более сложное выражение, содержащее p_A :

$$(K_{Ac} p_{Ac})_{I, II} = \frac{K_a}{K_{ac}} K_A p_A.$$

Очевидно, что это выражение справедливо только при достаточно больших значениях p_A , когда можно гарантировать правильность приближенного условия нейтральности $[A'_M] = p$. При более низких p_A мы вернемся к условию $n = p$ с соответствующим выражением для местонахождения границы.

Аналогичным образом можно рассмотреть случаи, в которых активности примесных атомов обоих типов изменяются одновременно. Однако это не приведет к выявлению каких-либо существенно новых закономерностей, и поэтому в настоящем разделе такие случаи не обсуждаются (см. разд. XII.4). Новые осложняющие эффекты возникают при наличии ассоциации, тем более что ассоциация может происходить в обоих фазах. Для того чтобы суметь оценить эффект ассоциации в одной фазе, сначала нужно рассмотреть частичное равновесие, когда в обеих фазах присутствуют примесные атомы только одного из двух типов, а примесные атомы другого типа имеются лишь в кристалле. В соответствии с этим возможность ассоциации примесных атомов придется учитывать только в твердом теле.

К полному равновесию с участием примесных атомов обоих типов мы вернемся в разделе XII.4.

XII.2. ЧАСТИЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ КРИСТАЛЛОМ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩЕГО ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ ДВУХ ТИПОВ, И ЕГО ПАРОМ

Рассмотрим частичное равновесие, когда концентрация акцепторов постоянна и такова, что при температуре опыта она контролирует условие электро-нейтральности. Тогда соотношение $[A'_M] = K_A p_A$ из предыдущего раздела нужно заменить на

$$[A]_{tot} = [A_M^{\times}] + [A'_M],$$

в то время как все другие соотношения останутся в прежнем виде.

Решение этой задачи для случая, когда система при отсутствии акцептора имеет собственную проводимость ($n = p$), а при отсутствии донора — примесную ($[A'_M] = p$), показано на рис. XII.3. На рисунке изображены три области, каждая из которых характеризуется определенным приближением условия нейтральности и указанным ниже приближенным уравнением баланса акцептора.

Последнее во всех трех областях имеет вид

$$[A]_{tot} = [A'_M].$$

При низких значениях p_D (область I) условие нейтральности с достаточной точностью описывается равенством $[A'_M] = p$. При промежуточных значениях p_D (область II) оно определяется как

$$[D'_M] = [A'_M]$$

(т. е. концентрации доноров и акцепторов равны). Наконец, при высоких значениях p_D (область III) концентрация D становится больше, чем [A], и атомы донора внедряются с образованием равного количества электронов

$$[D'_M] = n.$$

С точки зрения физики полупроводников тип системы меняется от p в области I до n в области III, причем фактический переход наблюдается в центре области II, где пересекаются линии e' и h' . Если сравнить концентрации дефектов в системе с акцепторами (сплошные линии) и в системе без акцепторов (пунктирные линии), то видно, что, как и в предыдущем примере, растворимость донора в присутствии акцептора увеличивается до тех пор, пока A'_M определяет условие нейтральности (т. е. в областях I и II). Но в области III, где $[A'_M]$ становится пренебрежимо малой по сравнению с концентрацией центров, создаваемых атомами донора, концентрации дефектов изменяются так же, как и в системе без акцептора.

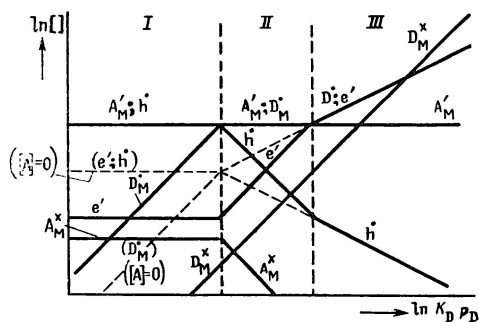
Переход от увеличения растворимости D под влиянием A при низких p_D (область I) к исчезновению этого эффекта при больших p_D (область III) осуществляется в области II. Несмотря на изменение активности донора (задаваемой p_D), концентрация D в этой области остается приблизительно постоянной и равной концентрации A. Такое поведение можно объяснить следующим образом. Активность донора можно представить в виде суммы

$$\xi(D) = \xi(D'_M) + \xi(e'),$$

откуда следует, что для увеличения активности D достаточно увеличения концентрации электронов, что и имеет место в области II.

Рассматриваемая картина (и лежащие в ее основе явления) имеет очень много общего с равновесием между раствором основания и паром, обладающим кислотными свойствами, а также с процессом титрования кислоты основанием (разд. IV.4.3.) *. При титровании обычно одно из веществ непосредственно добавляется в другое; в соответствии с этим область II исчезает, и области I и III соприкасаются. В результате вместо наблюдающейся в области II постоянной концентрации будем иметь резкий скачок концентрации «собственных дефектов», т. е. изменение концентрации ионов H^+ и OH^- , или, другими словами, pH (рис. IV.5, а). Если же титровать не прибавлением основания, а путем увеличения давления пара основания в системе (разд. IV.4.2, рис. IV.5, б), то возникает картина, совершенно аналогичная изображенной на рис. XII.3.

Отметим также, что концентрация нейтральных акцепторов A'_M на рис. XII.3 не является постоянной, как в случае $p_A = \text{const}$. Описывающая ее линия



Р и с. XII.3. Изменение концентрации дефектов в кристалле простого вещества с постоянным содержанием акцепторов в зависимости от активности доноров (p_D). Случай, когда $[A'_M] = p$ при $[D_M] = 0$. Пунктирные линии отвечают состоянию при $[A_M] = 0$.

* Аналогия между твердыми телами и растворами электролитов подчеркивалась, в частности, в работах сотрудников лабораторий «Белл телефон», см., например, [1].

представляет собой зеркальное отражение линии, изображающей концентрацию электронов, что соответствует требованию равновесия ионизации акцептора при $[A'_M] = \text{const}$.

При изучении рассматриваемой проблемы возникают следующие вопросы:

а) что наблюдается, когда при постоянстве температуры и p_D (изотермы) изменяется концентрация акцепторов;

б) каким образом ведет себя система с изменением температуры при подержании концентрации акцепторов и p_D постоянными.

Указанные случаи обсуждаются ниже.

XII.2.1. Изотермы концентраций дефектов при переменной концентрации акцепторов

При переменной концентрации акцепторов форма изотерм зависит от выбранного значения p_D или, скорее, от значения $K_d K_D p_D$. Последнюю величину обозначим через K_D^* . Зависимость концентрации дефектов от общей концентрации акцептора для случая, когда K_D^* настолько мала, что доноры не

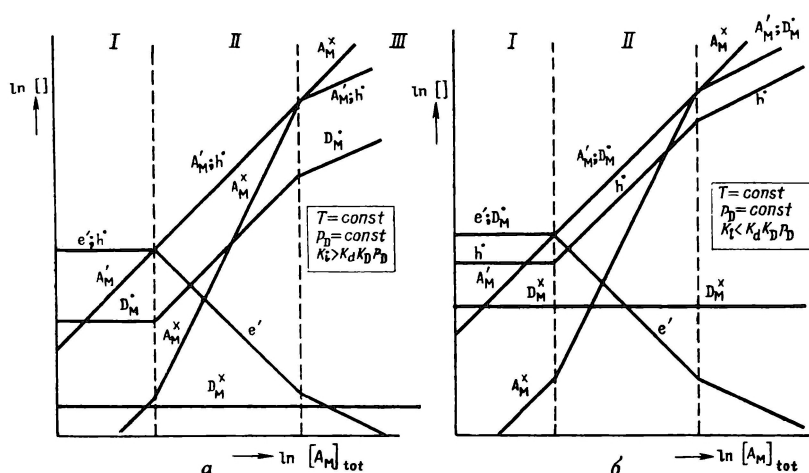


Рис. XII.4. Изотермы концентраций дефектов как функции концентрации акцепторов в кристалле простого вещества, содержащем доноры, активность которых постоянна ($p_D = \text{const}$). а — $K_i > K_D^*$, б — $K_i < K_D^*$.

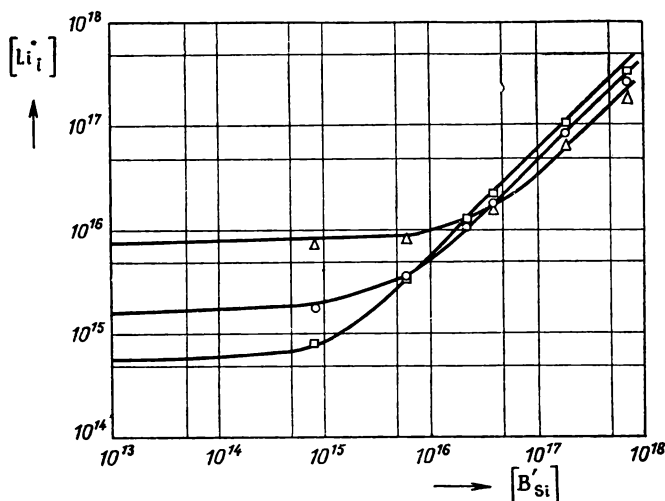
играют большой роли в условии нейтральности системы без акцепторов (рис. XII.3, область I; $[D_M^{\cdot}]_0 = (K_d K_D p_D)^{1/2} \equiv K_D^{*1/2} < K_i^{1/2}$), представлена на рис. XII.4, а. При низких значениях $[A]_{\text{tot}}$ система ведет себя так же, как в случае чистого простого вещества (область I). При более высоких концентрациях акцептора появляется новая область (II), где атомы акцептора внедряются с образованием равного количества дырок, причем концентрация доноров увеличивается линейно в соответствии с прямой, имеющей такой же наклон, как прямая $[A'_M]$ и p . Концентрация нейтральных акцепторов увеличивается пропорционально $[A]_{\text{tot}}^2$; вследствие этого в конце концов возникает последняя область (III), где $[A_M]_{\text{tot}} = [A_M^x]$, но все же $[A'_M] = p$.

Для более высоких p_D , соответствующих, например, области II или III на рис. XII.3, т. е. когда

$$[D_M^{\cdot}]_0 = K_D^{*1/2} > K_i^{1/2},$$

получается решение, показанное на рис. XII.4, б. Теперь в условии нейтральности системы без акцептора преобладают доноры; в результате область II характеризуется равенством $[D_M^{\cdot}] = [A'_M]$.

Рассмотренные выше случаи были изучены экспериментально Рейсом и Фуллером [2, 3] на кремнии, содержащем постоянное количество бора в узлах решетки (акцептор) и переменное количество междоузельного лития (донор) *; Потемкиным и др. [4] на германии, легированном сурьмой (донор, постоянная концентрация) и медью (акцептор, переменная концентрация), Мак-Калдином



Р и с. XII.5. Зависимость растворимости междоузельных доноров (литий) в кремнии от концентрации акцепторов (например, бора) в узлах решетки при постоянной температуре; кремний находится в равновесии со сплавом $\text{Sn} + 0,18\% \text{Li}$. Точки на графике соответствуют экспериментальным данным, кривые построены на основании теоретического расчета. Квадратиками показаны данные, полученные в опытах, проводившихся при 249° ($n_i = 6,16 \cdot 10^{14}$), кружочками — при 310° ($n_i = 5,96 \cdot 10^{15}$), треугольничками — при 404° ($n_i = 2,06 \cdot 10^{16}$). (Рейс, Фуллер, Морин [3]).

на германии, легированном алюминием в узлах решетки (акцептор, постоянная концентрация) и мышьяком в узлах решетки (донор, переменная концентрация) [5], и Акимченко и др. на германии с добавками алюминия (постоянная концентрация) и сурьмы (переменная концентрация) [6].

Во всех перечисленных исследованиях примесь с переменной концентрацией диффундировала в кристалл, легированный другой примесью. Температура подбиралась таким образом, чтобы она была достаточно высокой для обеспечения диффузии первой примеси, но вместе с тем достаточно низкой для предотвращения перемещения атомов второй примеси.

Результаты для системы $\text{Si} + \text{B} + \text{Li}$ показаны на рис. XII.5. Из рисунка видно, что при высоком содержании акцептора концентрация доноров (литий) увеличивается с концентрацией акцепторов; при этом концентрация доноров остается меньшей, чем акцепторов, и разница между ними возрастает по мере повышения температуры опытов. При низком содержании акцептора концентрация доноров становится независимой от концентрации акцепторов, но все время остается меньше концентрации собственных носителей тока ($K_1^{1/2}$); состояние системы в этом случае, по-видимому, соответствует показанному на рис. XII.4, а. Однако не следует делать слишком поспешных выводов, поскольку эффекты такого типа могут возникать и в результате ассоциации между положительно заряженными донорами и отрицательно заряженными акцепторами (см. следующий раздел).

* Тот факт, что один из примесных атомов занимает междоузлия, не опровергает полученные ранее теоретические результаты. Атомы в узлах и в междоузлиях статистически ведут себя совершенно одинаково.

В работах Рейса и др. [7] экспериментально установлен факт уменьшения растворимости одного примесного донора (Li_i) под влиянием другого (P_{Ge}). В то время как концентрация лития в германии с добавкой акцептора настолько высока, что в результате реакции с имеющимся в системе кислородом (или GeO_2) на поверхности образуется Li_2O , активность лития в германии, содержащем доноры, очень мала, и эта реакция не происходит. В кристаллах, одна часть которых легирована донорами, а другая — акцепторами (и в которых, таким образом, имеется $p-n$ -переход), скорость диффузии лития из области n -типа в область p -типа велика. Диффузия же в обратном направлении происходит медленно, т. е. $p-n$ -переход обладает по отношению к потоку Li_i выпрямляющими свойствами, точно так же как и по отношению к потоку дырок.

XII.2.2. Влияние ассоциации на растворимость примесей

Для простоты предположим (тем более что это действительно применимо к германию и кремнию, содержащим рассматриваемые доноры и акцепторы), что доноры и акцепторы ионизированы полностью. Тогда нужно использовать следующие уравнения:

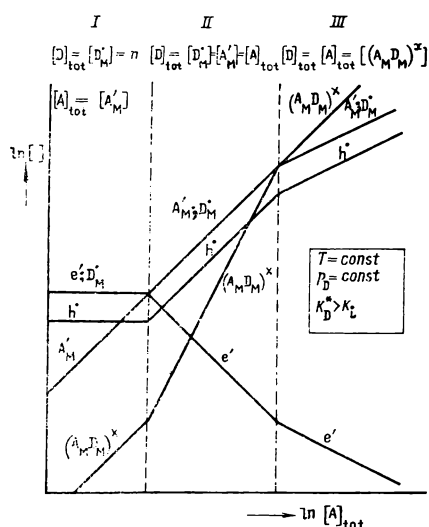


Рис. XII.6. Зависимость концентрации дефектов от концентрации акцепторов при постоянной температуре; кристалл простого вещества находится в равновесии со второй фазой, содержащей атомы донора, активность которого постоянна. Случай, когда доноры и акцепторы ассоциируют.

$$n [D_M] = K_d K_D p_D \equiv K_D^*;$$

$$\frac{[(A_M D_M)^x]}{[A_M][D_M]} = K_{AD};$$

$$[A]_{\text{tot}} = [A'_M] + [(A_M D_M)^x];$$

$$[D]_{\text{tot}} = [D'_M] + [(A_M D_M)^x];$$

$$n + [A'_M] = p + [D'_M].$$

Возможное приближенное решение для случая, когда доноры определяют условие нейтральности при отсутствии в системе акцептора (т. е. $K_D^* > K_i$, рис. XII.4, б), показано на рис. XII.6. Как и раньше, имеются три области, каждая из которых характеризуется тремя приближенными уравнениями, относящимися к условию нейтральности, балансу А и балансу D. Из рисунка видно, что характер изменения концентрации ассоциата аналогичен изменению концентрации нейтрального A'_M на рис. XII.4. Это и не удивительно, поскольку оба эти дефекта являются ассоциатами A'_M с положительным дефектом: h^* в случае A'_M и D'_M в случае $(A_M D_M)^x$. При низких $[A]_{\text{tot}}$ доля ассоциатов мала; в области II она увеличивается и в области III равна единице.

В областях II и III общая концентрация доноров равна общей концентрации акцепторов и значительно превышает концентрацию доноров в отсутствие акцепторов (равную концентрации доноров в области I). Степень ассоциации зависит, очевидно, от величины константы ассоциации K_{AD} : если она велика, то область II может исчезнуть. В этом случае увеличение растворимости обусловлено только ассоциацией.

Решение, получающееся при $K_D^* < K_i$, аналогично изображенному на рис. XII.6, но линии h^* и D'_M при этом меняются местами. Теперь при малом содержании акцептора $[D'_M] < [A'_M]$, и концентрации этих дефектов становятся равными только при более высоких $[A]$, когда концентрация ассоциатов значительна.

Рассмотрим на основании полученных результатов экспериментальные данные по взаимосвязи между растворимостями акцепторов в узлах решетки и междоузельного лития в кремнии (рис. XII.5). Рассчитанная в разделе IX.2.1 константа ассоциации

$$K_p = 4 \exp(0,51q/kT)$$

показывает, что при наибольшей температуре опытов (404°) ассоциацией можно пренебречь. Однако при минимальной температуре (249°) ассоциацию необходимо учитывать, по крайней мере для больших концентраций: при $[Li] = 10^{17} \text{ см}^{-3} = 1,94 \cdot 10^{-6}$, когда $[B] \approx 1,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 50% лития должно присутствовать в виде пар $Li - B$.

Подробные расчеты для аналогичных случаев приводятся в разделе XII.2.4 для системы $Ge + Ga, Li$.

XII.2.3. Температурная зависимость растворимости примесей при отсутствии ассоциации

Рассмотрим, как и раньше, кристалл с добавкой постоянного количества акцептора, находящийся в равновесии с паром, в котором содержатся атомы доноров при парциальном давлении p_D .

Если для начала пренебречь ассоциацией, то равновесия в системе описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} np &= K_1, \quad K_1 = K_1^0 \exp(-E_i/kT), \\ [D_i^\times] &= K_D p_D, \quad K_D = K_D^0 \exp(-H_D/kT), \\ \frac{n [D_i]}{[D_i^\times]} &= K_d, \quad K_d = K_d^0 \exp(-E_d/kT). \end{aligned}$$

Комбинируя два последних уравнения, получим

$$n [D_i] = K_d K_D p_D \equiv K_D^*, \quad K_D^* = K_D^{*0} \exp(-H_D^*/kT),$$

где

$$K_D^{*0} = K_d^0 K_D^0 p_D, \quad H_D^* = H_D + E_d.$$

Далее

$$\frac{p [A_M']}{[A_M^\times]} = K_a, \quad K_a = K_a^0 \exp(-E_a/kT),$$

$$[A]_{\text{tot}} = [A_M^\times] + [A_M'],$$

$$n + [A_M'] = p + [D_i].$$

Предполагается, что константы равновесий имеют такие значения, при которых в области низких температур (область I) условие нейтральности записывается в виде

$$[D_i] \approx [A_M'], \quad \text{где} \quad [A_M'] \approx [A]_{\text{tot}},$$

т. е. состояние системы соответствует области II на рис. XII.4,б. Тогда в области I

$$\begin{aligned} [D_i^\times] &= K_D p_D; \quad [D_i] = [A_M'] = [A]_{\text{tot}}; \\ n &= \frac{K_D^*}{[A]_{\text{tot}}}; \quad p = \frac{K_1 [A]_{\text{tot}}}{K_D^*}; \quad [A_M^\times] = \frac{K_1 [A]_{\text{tot}}^2}{K_D^* K_a}. \end{aligned}$$

Наклоны прямых на графике зависимости логарифма концентрации от $1/T$ задаются соответствующими комбинациями входящих в константы энергий активации или изменений энтальпии. Например, для дырок (p) наклон прямой равен $E_i - H_D^*$, для $[A_M^\times]$ он составляет $E_i - H_D^* - E_a$ и т. д.

Область I заканчивается, когда либо n , либо p становятся больше, чем $[A'_M]$ или $[D_i]$. В зависимости от того, что больше, p или n (это соответствует правой и левой частям области II на рис. XII.4, б), возможны два случая; если на границе выполняется неравенство $K_i < K_D^*$, то $p < n$, в противоположном случае $p > n$.

При $n > p$ область II определяется условием нейтральности, записанным в виде $n = [D_i]$. Концентрации различных дефектов в этой области описываются следующими уравнениями:

$$n = [D_i] = K_D^{*1/2}; \quad p = K_i K_D^{*-1/2};$$

$$[A'_M] \approx [A]_{\text{tot}}; \quad [A_M^\times] = \frac{K_i [A]_{\text{tot}}}{K_D^{*1/2} K_a}.$$

Прямые n и $[D_i]$ имеют наклон $1/2 H_D^*$, наклон прямой p равен $E_i - 1/2 H_D^*$.

Если наклон прямой n больше наклона прямой p , что имеет место при $H_D^* > E_i$, то область II простирается в сторону высоких температур неограниченно. Однако при $E_i > H_D^*$ в тот момент, когда концентрация дырок становится больше $[D_i]$, появляется новая область (III). Фактически мы с самого начала предполагали, что дело обстоит именно таким образом, так как в противном случае (при $E_i < H_D^*$) концентрация дырок в области I должна была бы увеличиваться с понижением температуры (поскольку наклон прямой p в этой области равен $E_i - H_D^*$), а это приводило бы к возникновению еще одной низкотемпературной области, определяемой условием $p = [A'_M]$. В области III, где выполняется условие $n = p = K_i^{1/2}$, концентрации дефектов описываются уравнениями

$$[D_i] = \frac{K_D^*}{K_i^{1/2}}; \quad [A'_M] = [A]_{\text{tot}}; \quad [A_M^\times] = \frac{K_i^{1/2} [A]_{\text{tot}}}{K_a}.$$

За этой областью следует область IV, появление которой обусловлено только изменением приближенного уравнения материального баланса акцептора. В этой области

$$[A_M^\times] \approx [A]_{\text{tot}} \quad \text{и} \quad [A'_M] = \frac{K_a [A]_{\text{tot}}}{K_i^{1/2}};$$

концентрации всех других дефектов и наклоны соответствующих прямых остаются такими же, как и в области III.

Зависимость концентрации дефектов от температуры при $n > p$ представлена на рис. XII.7, а. Из рисунка видно, что при низких температурах (область I) концентрация доноров постоянна и равна концентрации акцепторов. В областях II—IV концентрация доноров при повышении температуры увеличивается.

На рис. XII.7, б приведено полученное аналогичным способом решение для случая $p > n$. В области I выражения для концентраций дефектов такие же, как при $p < n$.

В области II

$$p = [A'_M] = [A]_{\text{tot}}; \quad n = \frac{K_i}{[A]_{\text{tot}}};$$

$$[D_i] = \frac{K_D^*}{K_i} [A]_{\text{tot}}.$$

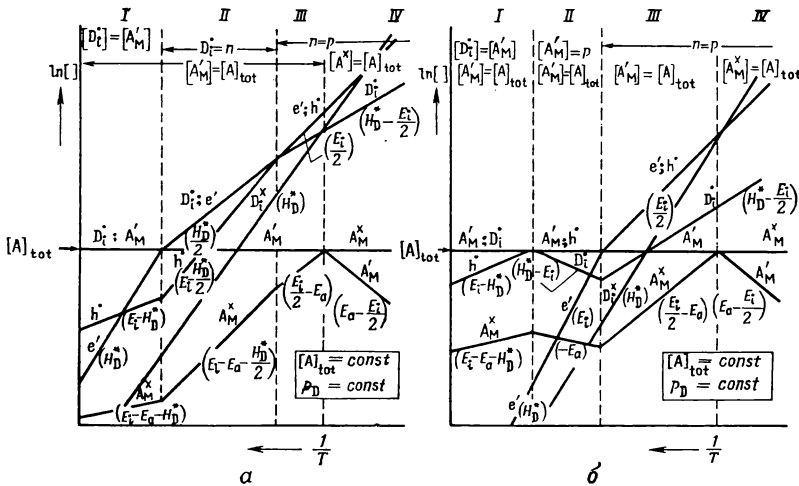
Характер изменения концентраций дефектов с температурой в областях III и IV сохраняется таким же, как и при $p < n$.

Отметим, что концентрация доноров может пройти через минимум, для появления которого необходимо выполнение следующих условий:

1) $H_D^* < E_i$;

2) $K_i > K_D^*$ при той температуре, когда $K_i^{1/2} = [A]_{\text{tot}}$. Согласно первому условию для этого необходимо, чтобы K_i^0 было больше K_D^{*0} .

Минимум на графике $[D_i]$ как $f(T)$ был обнаружен экспериментально при определении растворимости лития в германии, легированном галлием (Рейс и Фуллер [8]). Определение растворимости проводилось в этой работе двумя способами. В первом случае литий диффундировал в германий, легированный галлием. По второму способу образцы, насыщенные литием при высокой температуре, приводились в равновесие при более низкой температуре; при этом из-за уменьшения растворимости при понижении температуры часть лития выделялась в отдельную фазу. В обоих случаях результаты оказались одинаковыми (см. рис. XII.9), что указывает на фактическое достижение равновесия.



Р и с. XII.7. Температурная зависимость концентрации дефектов для случая, когда содержащий определенное количество акцепторов А кристалл простого вещества находится в равновесии с внешней фазой, содержащей атомы донора D, активность которого постоянна; $E_i > H_D^*$; ассоциация отсутствует. а — на границе I/II $n > p$ ($K_i < K_D^*$), б — на границе I/II $p > n$ ($K_i > K_D^*$).

Весьма заманчиво отождествить этот обнаруженный экспериментально минимум с вытекающим из нашей модели. Действительно, Рейс и др. первоначально именно так и поступили. Однако вскоре они поняли, что их собственные исследования по ассоциации указывают на неправильность такого простого объяснения, поскольку при условиях проводимых ими экспериментов ассоциация должна была играть заметную роль также и в рассматриваемом случае.

XII.2.4. Температурная зависимость растворимостей примесей при ассоциации однозарядных дефектов

В этом случае набор уравнений, описывающих поведение системы, необходимо дополнить уравнением равновесия ассоциации. Как и раньше, будем предполагать, что доноры и акцепторы ионизированы полностью. Тогда в целом система уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} np &= K_i; \quad [A]_{\text{tot}} = [A_M] + [(A_M D_i)^{\times}]; \\ n[D_i] &= K_D^*; \quad [D]_{\text{tot}} = [D_i] + [(A_M D_i)^{\times}]; \\ \frac{[(A_M D_i)^{\times}]}{[A_M][D_i]} &= K_P; \quad n + [A_M] = p + [D_i]. \end{aligned}$$

Наиболее просто начинать решение задачи с области высоких температур, где образование пар должно быть маловероятным, и поэтому концентрации

всех дефектов, за исключением ассоциатов, присутствующих в концентрации

$$[(A_M D_i)^{\times}] = K_P [A'_M] [D_i],$$

должны быть такими же, как и раньше. При понижении температуры концентрация ассоциатов увеличивается, вследствие чего справедливое при высоких температурах приближенное уравнение баланса акцептора

$$[A]_{\text{tot}} = [A'_M]$$

должно быть в конце концов заменено на

$$[A]_{\text{tot}} \approx [(A_M D_i)^{\times}].$$

Не вдаваясь в подробности расчета, сразу приведем окончательный результат для двух возможных характерных случаев. Он показан на рис. XII.8, а и б. Каждый из рисунков соответствует случаю, когда не выполняется одно

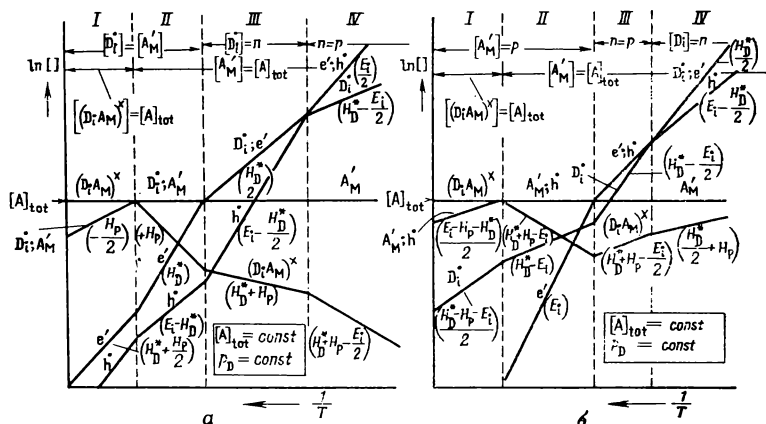


Рис. XII.8. Температурная зависимость концентраций дефектов для случая, когда содержащее определенное количество акцепторов A простое твердое вещество находится в равновесии со второй фазой, содержащей доноры, активность которых постоянна; доноры и акцепторы ассоциируют. а — $E_1 > H_D^*$, на границе II/III $K_D^* > K_1$; б — $E_1 < H_D^*$ на границе II/III $K_D^* < K_1$.

из условий появления минимума $[D_i]$ при отсутствии ассоциации. Так, рис. XII.8, а отвечает такой системе, в которой при температуре, когда выполняется равенство $K_1^{1/2} = [A]_{\text{tot}}$,

$$E_1 > H_D^*, \text{ но } K_D^* > K_1.$$

Из рисунка видно, что ассоциация не приводит к появлению минимума концентрации доноров; единственное следствие ассоциации проявляется в замене

$$[D]_{\text{tot}} = [A]_{\text{tot}} \approx [D_i] = [A'_M]$$

на выражение

$$[D]_{\text{tot}} = [A]_{\text{tot}} = [(A_M D_i)^{\times}].$$

Рис. XII.8, б соответствует случаю, когда не выполняется другое условие появления минимума концентрации доноров в отсутствие ассоциации, т. е.

$$K_1 > K_D^*, \text{ но } H_D^* > E_1$$

при температуре, когда $K_1^{1/2} = [A]_{\text{tot}}$. Концентрации дефектов для различных областей приведены в табл. XII.1.

Таблица XII.1

Концентрации дефектов в различных областях, изображенных на рис. XII.8, б

Дефект	Область I	Область II	Область III	Область IV
	$p = [A'_M]$ $[A]_{\text{tot}} \approx [(AD)^{\times}]$	$p = [A'_M] = [A]_{\text{tot}}$	$n = p$ $[A'_M] = [A]_{\text{tot}}$	$n = [D_i^{\bullet}]$ $[A'_M] = [A]_{\text{tot}}$
e'	$\left(\frac{K_i K_D^* K_P}{[A]_{\text{tot}}} \right)^{1/2}$	$\frac{K_i}{[A]_{\text{tot}}}$	$K_i^{1/2}$	$K_D^{*1/2}$
h^{\bullet}	$\left(\frac{K_i [A]_{\text{tot}}}{K_D^* K_P} \right)^{1/2}$	$[A]_{\text{tot}}$	$K_i^{1/2}$	$\frac{K_i}{K_D^{*1/2}}$
D_i^{\bullet}	$\left(\frac{K_D^* [A]_{\text{tot}}}{K_i K_P} \right)^{1/2}$	$\frac{K_D^* [A]_{\text{tot}}}{K_i}$	$\frac{K_D^*}{K_i^{1/2}}$	$K_D^{*1/2}$
A'_M	$\left(\frac{K_i [A]_{\text{tot}}}{K_D^* K_P} \right)^{1/2}$	$[A]_{\text{tot}}$	$[A]_{\text{tot}}$	$[A]_{\text{tot}}$
$(A_M D_i)^{\times}$	$[A]_{\text{tot}}$	$\frac{K_P K_D^*}{K_i} [A]_{\text{tot}}^2$	$\frac{K_P K_D^* [A]_{\text{tot}}}{K_i^{1/2}}$	$K_P K_D^{*1/2} [A]_{\text{tot}}$

Из рис. XII.8, б видно, что общая концентрация доноров проходит через минимум, чего не должно быть при отсутствии ассоциации. Минимум, очевидно, также возможен при $H_D^* < E_i$: наклон прямой $[D_i^{\bullet}]$ в области II в этом случае отрицателен, и влияние общего иона и ассоциация действуют в одном направлении, вызывая увеличение концентрации доноров по мере понижения температуры.

Анализ экспериментальных данных по растворимости лития в германии, легированном галлием в концентрациях $2 \cdot 10^{17}$ и $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, выполненный почти так же как в работе Рейса и др., но с использованием простого выражения закона действия масс и экспериментального значения K_P (разд. IX.2.1, рис. IX.3), а не более формального метода Рейса, показывает, что этот случай соответствует изображенному на рис. XII.8, б, причем минимум на кривой концентрации лития обусловлен ассоциацией.

На рис. XII.9 показана общая концентрация лития, а также концентрации Li_i^{\bullet} , $(Ga_{Ge}Li_i)^{\times}$ и Ga'_{Ge} , полученные из выражения для константы ассоциации

$$\frac{x}{\{[Li]_{\text{tot}} - x\} \{[Ga]_{\text{tot}} - x\}} = K_P,$$

где

$$[(Ga_{Ge}Li_i)^{\times}] = x; \quad [Li_i^{\bullet}] = [Li]_{\text{tot}} - x; \quad [Ga'_{Ge}] = [Ga]_{\text{tot}} - x.$$

При этом использовано значение $K_P = 1,5 \exp(0,46q/kT)$.

Поскольку, как это нетрудно проверить, концентрация электронов очень мала, то концентрация дырок может быть рассчитана из условия нейтральности, записанного в виде

$$p = [Ga'_{Ge}] - [Li_i^{\bullet}].$$

Далее, из соотношения

$$n = K_i/p$$

можно найти концентрацию электронов, откуда нетрудно получить величину

$$K_D^* = n [D_i^{\bullet}].$$

Используя значение K_i , даваемое Моринем и Мейте [9],

$$K_i = 3,1T^3 \exp(-0,785q/kT),$$

находим

$$K_D^* = 10^{43} \exp(-1,09q/kT) \text{ см}^{-6} = 5,2 \cdot 10^{-3} \exp(-1,09q/kT) (\text{атомная доля})^2.$$

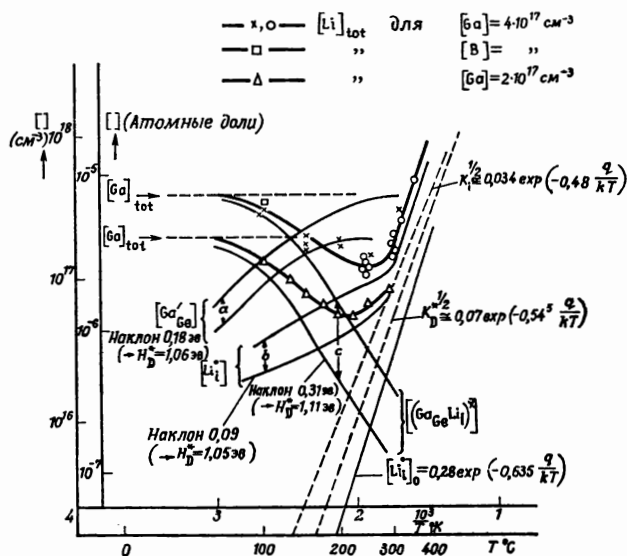
В рассматриваемой температурной области (100—400°) K_i можно найти из уравнения

$$K_i = 2,23 \cdot 10^{42} \exp(-0,96q/kT) \text{ см}^{-6} = 1,16 \cdot 10^{-3} \exp(-0,96q/kT) (\text{атомная доля})^2,$$

т. е. $E_i^* = 0,96 \text{ эв}$. Отсюда видно, что $K_D^* > K_i^*$ и $H_D^* > E_i^*$, как и принималось при построении графика на рис. XII.8, б.

Заметим, что на линиях концентраций Li_i , Ga_{Ge} и $(Ga_{Ge}Li_i)^\times$ на рис. XII.9 имеются относительно прямолинейные участки (a, b и c) с наклонами соответственно 0,18; 0,09 и 0,31 эв.

Прямолинейный участок a должен представлять собой линию $[Ga_{Ge}']$ в области I, а участки b и c — линии $[Li_i]$ и концентрации ассоциатов в области II



Р и с. XII.9. Температурная зависимость растворимости лития в германии, легированном галлием и бором (по Рейсу и Фуллеру [8]).

нашей модели. На основании этого, беря из табл. XII.1 подходящие выражения для наклонов этих линий и подставляя в них значения $E_i^* = 0,96 \text{ эв}$ и $H_p = -0,46 \text{ эв}$, найдем соответственно $H_D^* = 1,06; 1,05$ и $1,11 \text{ эв}$, что близко к упомянутой выше величине $1,09 \text{ эв}$. Сходимость полученных результатов подтверждает правильность использованной модели.

Следует помнить, что

$$K_D^* = K_d K_D p_D$$

и, таким образом, в выражение для K_D^* входит p_D или в общем случае активность донора во внешней фазе. То, что экспериментальные данные можно описать, принимая величину K_D^* постоянной, указывает, по-видимому, на постоянство активности или по крайней мере на экспоненциальное изменение активности с температурой. Система Ge — Li не изучена. По Пеллу [10], расплав, находящийся в равновесии с твердым германием при 525°, содержит $\approx 50 \text{ ат. \%}$ лития. При более низких температурах, соответствующих температурам, при которых изучалась растворимость лития в твердом германии, концентрация лития должна быть выше ($> 60 \%$). Таким образом, максимально возможное изменение активности составляет 50%.

Рейс и др. [3, 11] изучили также растворимость лития в германии, легированном разными количествами галлия, при комнатной температуре. Образцы насыщались литием при высоких температурах, когда растворимость велика, и после этого выдерживались до достижения равновесия при комнатной температуре. Остаточная концентрация Li_i определялась по концентрации остаточных доноров. Результаты представлены на рис. XII.10, из которого видно, что растворимость лития, как и раньше, очень сильно увеличивается в присутствии галлия. Расчет с использованием константы ассоциации

$$(K_P)_{300} \approx 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \approx 10^8 \text{ (атомная доля)},$$

а также констант

$$(K_i^{1/2})_{300} = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} = 5,4 \cdot 10^{-10} \text{ (атомная доля)}$$

и

$$(K_D^*)_{300} \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ (атомная доля)}$$

показывает, что полученные результаты невозможно объяснить, исходя из представления об ассоциации, поскольку последняя слишком слаба (рис. XII.10, а). Более того, из экспериментальных данных следует, что при низких концентрациях акцептора, когда ассоциация пренебрежимо мала, предельная концентрация лития составляет приблизительно 10^{14} см^{-3} , т. е. $[Li_i]_0 > K_i^{1/2}$, в то время как экстраполяция найденного ранее выражения для концентрации лития в нелегированном германии дает

$$[Li_i]_{0,300} \approx 10^{11} \text{ см}^{-3} < K_i^{1/2}.$$

Это расхождение может быть обусловлено тем, что образцы при комнатной температуре находились в частичном равновесии: вторая фаза, определяющая активность лития после осаждения, представляет собой внутренний осадок, активность лития в котором не обязательно должна быть такой же, как в расплаве $Li - Ge$, хотя такое предположение положено в основу расчета величины K_D^* для более высоких температур. Указанное различие в активностях действительно было обнаружено для щелочного металла и осадка избытка щелочного металла (кластеры F-центров) в галогенидах щелочных металлов [12]. При этом активность внутреннего осадка оказалась на 0,2—0,5 эв выше активности металла [13].

Удовлетворительное согласие между экспериментальными и рассчитанными данными может быть достигнуто, если принять (рис. XII.10, б)

$$(K_D^{*1/2})_{300} = 10^{14} \text{ см}^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-9}.$$

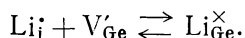
Предположив, что такое изменение $K_D^{*1/2}$ связано только с изменением энергии, получим соответствующую величину $H_D^* = 0,89 \text{ эв}$. Отсюда следует, что при комнатной температуре активность лития на 0,2 эв больше, чем найденная для более высоких температур.

Следует отметить, что, согласно первым литературным данным, при высоких температурах разницы в активностях между внешней фазой и внутренними осадками не наблюдалось. Это может быть обусловлено образованием при высоких температурах более крупных кластеров, чем при низких. Возможно также, что это связано в основном не с размерами кластеров, а с различием их структур. При повышенных температурах атомы германия, вероятно, могут диффундировать из зародышей осажденной фазы (посредствомдвигающихся к зародышу вакансий). В результате возникают полости, которые могут заполняться атомами лития. При этом получается структура по существу идентичная металлическому литию. При комнатной температуре такой процесс невозможен; в этом случае имеются агломераты междоузельного лития с атомами

германия, остающимися в своих нормальных положениях, т. е. можно говорить о каком-то соединении * в системе Li — Ge.

Другое приемлемое объяснение заключается в предположении о том, что доноры в системе Li — Ge, наблюдающиеся при комнатной и повышенной температурах, не идентичны. Исследование процесса осаждения [11] указывает на необходимость участия вакансий в процессе образования зародышей второй фазы.

Вероятно, процесс зародышеобразования инициируется реакцией

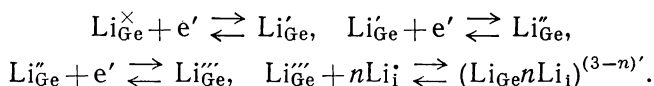


Следует ожидать, что появляющийся в результате этой реакции литий в узлах решетки действует как трижды ионизирующийся акцептор (подобно другому одновалентному атому — Cu) и поэтому не может объяснить наблюдающейся донорной активности. Однако акцептор, имеющий тройной отрицательный заряд (Li_{Ge}'''), будет стремиться к образованию ассоциатов с междоузельным литием, а возникающий ассоциат $(\text{Li}_{\text{Ge}} \cdot 3\text{Li}_i)^{\times}$ способен действовать в качестве донора. В то же время существованием этого ассоциата можно объяснить активную роль лития в узлах решетки в процессе зародышеобразования при осаждении.

Очевидно, что для полного описания взаимосвязи между растворимостями двух примесей нужно рассматривать и равновесие распределения лития по местам двух типов

$$\frac{[\text{Li}_i][V'_{\text{Ge}}]}{[\text{Li}_{\text{Ge}}^{\times}]} = K = f(T),$$

и процессы ассоциации



Однако для выяснения возможности объяснения с помощью этой модели наблюдавшихся экспериментально закономерностей требуются дополнительные исследования **. Аналогичные эффекты для меди в кремнии и германии обсуждаются в разделе XII.3.

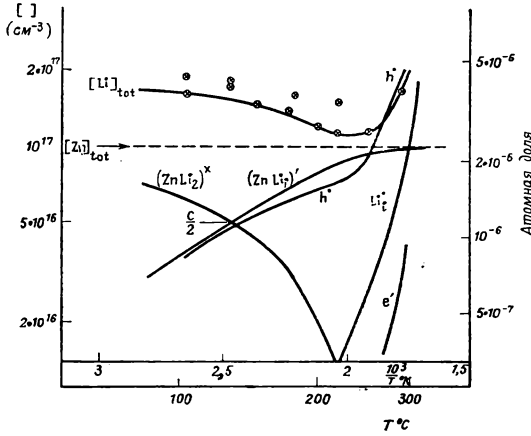
XII.2.5. Температурная зависимость растворимостей примесей при ассоциации двухзарядных дефектов

Рейс и Фуллер [8] исследовали также влияние двухзарядных акцепторов ($\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\times}$) на растворимость лития в германии. Легированные определенным количеством цинка ($\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$) образцы насыщались литием путем нагревания при 300° в контакте с расплавленным литием, после чего производился повторный отжиг образцов при более низкой температуре, во время которого происходило осаждение. Концентрация неосажденного лития оценивалась сложным методом, изложенным авторами недостаточно ясно. Результаты показаны на рис. XII.11. Значительный разброс точек вызван тем, что равновесие достигалось не во всех случаях. Так, авторы считают, что при температурах ниже 200° большинство образцов не было равновесным. Тем не менее, как будет показано в дальнейшем, если предположить, что точки, располагающиеся на рис. XII.11 ниже остальных, соответствуют равновесию, то экспериментальные данные согласуются с теорией. Цинк, находящийся в узлах решетки,

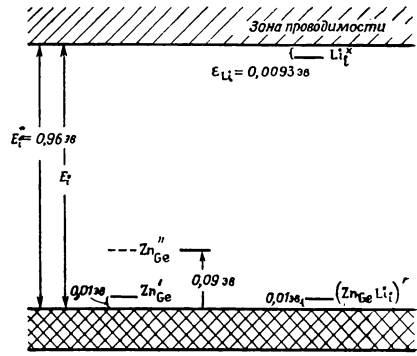
* Отметим, что, согласно [14], осадки лития в кремнии имеют активность, близкую к активности Li_2Si ; см. также [15].

** Если, как это часто бывало в более ранних исследованиях, в системе присутствует некоторое количество кислорода, то в зародышеобразовании при осаждении участвуют как кислород, так и рассматриваемый дефект [15].

германия, действует как двойной акцептор с уровнями, отстоящими от потолка валентной зоны на 0,01 и 0,09 эВ [16]. Междоузельный литий является донором с очень неглубоким уровнем. Нужно ожидать, что ассоциат $(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li}_i)'$ создает уровень приблизительно в том же положении, что и уровень Zn_{Ge}' , т. е. на



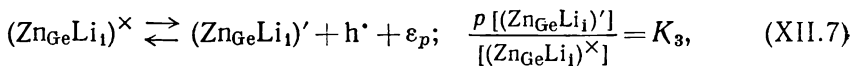
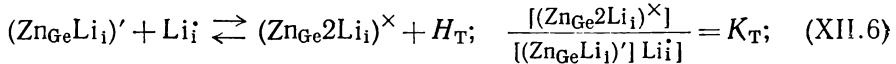
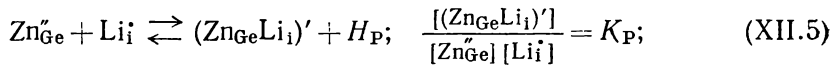
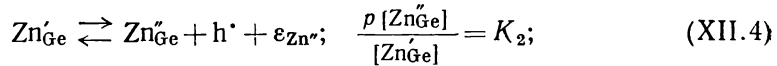
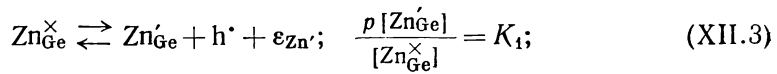
Р и с. XII.11. Растворимость лития в германии, легированном цинком в концентрации 10^{17} см^{-3} . Экспериментальные данные по Рейсу и Фуллеру [8].



Р и с. XII.12. Схема электронных энергетических уровней германия, легированного цинком и литием.

расстоянии 0,01 эВ от потолка валентной зоны. Триплет $(\text{Zn}_{\text{Ge}}2\text{Li}_i)^{\times}$, вероятно, не создает уровней в запрещенной зоне. Энергетическая диаграмма для рассматриваемого случая изображена на рис. XII.12.

Для полного описания системы необходимо рассматривать следующие реакции:



уравнение баланса цинка

$$[\text{Zn}]_{\text{tot}} = [\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\times}] + [\text{Zn}_{\text{Ge}}'] + [\text{Zn}_{\text{Ge}}''] + [(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li}_i)^{\times}] + [(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li}_i)'] + [(\text{Zn}_{\text{Ge}}2\text{Li}_i)^{\times}] = \text{const} = C, \quad (\text{XII.8})$$

уравнение баланса лития

$$[\text{Li}]_{\text{tot}} = [\text{Li}_i^{\times}] + [\text{Li}_i'] + [(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li}_i)'] + 2[(\text{Zn}_{\text{Ge}}2\text{Li}_i)^{\times}] \neq \text{const} \quad (\text{XII.9})$$

и условие электронейтральности

$$n + [\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\times}] + 2[\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\prime\prime}] + [(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li})^{\prime}] = p + [\text{Li}_i]. \quad (\text{XII.10})$$

Благодаря тому что величины $\epsilon_{\text{Zn}^{\times}}$, ϵ_p и ϵ_{Li} малы, центры $\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\times}$ и $(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li})^{\times}$ при комнатной температуре и выше будут полностью ионизированы. Поэтому равновесия ионизации (XII.3) и (XII.7) можно опустить.

Реакция ионизации Li_i^{\times} , не учитывалась сначала. Соответственно в результате исчезновения $\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\times}$ и Li_i^{\times} упрощаются соотношения (XII.8) и (XII.9). Все же в рассматриваемый набор уравнений входит семь неизвестных: концентрации e^{\prime} , h^{\prime} , Li_i^{\times} , $\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\prime\prime}$, $\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\times}$, $(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li})^{\prime}$ и $(\text{Zn}_{\text{Ge}}2\text{Li})^{\times}$.

Для оценки поведения системы в зависимости от температуры сначала надо рассчитать константы ассоциации (K_p и K_T) и затем использовать их для нахождения «модельного» решения. Если учитывать только пары, образованные ближайшими соседями, то константа равновесия образования пар может быть записана в следующем виде (см. разд. IX.2):

$$K_p = Z_p f_p \exp(-H_p/kT)$$

при $Z_p = 4$. Поскольку связь между дефектами в рассматриваемом ассоциате более сильная, чем в ассоциате, образованном однократно заряженными дефектами, то возможно, что величина f_p меньше $f_p = 0,25 - 1$, найденной для ассоциатов между однократно заряженными дефектами. Хорошим приближением является, вероятно, значение $f_p = 0,1$. Кроме того, напомним, что $H_p = -2q^2/\epsilon r_{\text{Zn}, \text{Li}}$, т. е. при одной и той же величине r значение H в нашем случае будет в два раза больше энергии образования ассоциата однократно заряженных дефектов. При $r_{\text{Zn}, \text{Li}} = 2,05 \text{ \AA}$ $H_p = -0,86 \text{ эв}$, и, таким образом, величину K_p в порядке оценки можно записать в виде

$$K_p = 0,1 \exp(0,86q/kT).$$

Правильность этой величины подтверждается экспериментальными данными Морины и Рейса [17]. Сравнивая подвижности дырок в германии, легированном цинком в концентрации $8,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, и в германии, легированном тем же самым количеством цинка и литием, авторы не обнаружили признаков диссоциации $(\text{Zn}_{\text{Ge}}\text{Li})^{\prime}$ на $\text{Zn}_{\text{Ge}}^{\prime\prime}$ и Li_i^{\times} вплоть до 400° К . Из этого следует, что $(K_p)_{400} > 10^{-15} \text{ см}^{-3}$, откуда в свою очередь можно сделать вывод, что $|H_p| > 0,6 \text{ эв}$. Константа равновесия K_T второй ступени ассоциации [уравнение (XII.6)] имеет вид

$$K_T = \frac{Z_T}{Z_p} f_T \exp(-H_T/kT).$$

Величину H_T можно оценить, используя уравнение

$$H_T = - \left(2 \frac{q^2}{\epsilon r_{\text{Zn}, \text{Li}}} - \frac{q^2}{\epsilon r_{\text{Li}, \text{Li}}} \right).$$

Если в данном случае ограничиться только ассоциатами, образованными ближайшими соседями, то можно принять, что два иона лития занимают междоузлия на расстоянии

$$r_{\text{Li}, \text{Li}} = r_{\text{Zn}, \text{Li}} \cdot 2 \sin(109^{\circ}/2) = 1,37 r_{\text{Zn}, \text{Li}}$$

друг от друга. При $r_{\text{Zn}, \text{Li}} = 2,05 \text{ \AA}$ $r_{\text{Li}, \text{Li}} = 2,80 \text{ \AA}$. Благодаря отталкиванию одинаково заряженных ионов лития это расстояние будет несколько большим. Принимая предположительно $r_{\text{Li}, \text{Li}} = 2,9 \text{ \AA}$, получаем

$$H_T = -(0,86 - 0,31) = -0,55 \text{ эв}.$$

Z_T равно числу способов, по которым два атома лития можно разместить в четырех эквивалентных положениях, т. е. $Z_T = 6$. Следовательно, $Z_T/Z_p =$

$= 6/4 = 1,5$. Множитель f_T оказался почти таким же, как для ассоциата однократно заряженных дефектов, хотя и несколько меньше вследствие более сильной связи. Мы предполагаем, что $f_T = 0,1$ и, таким образом, $K_T = 0,1 \exp(0,55q/kT)$. Это соответствует $K_T(300^\circ \text{K}) = 1,8 \cdot 10^8 = 4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$. Морин и Рейс, несколько другим путем [18], получили приблизительную величину $K_T = 10^{-11} - 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$. Если пренебречь уменьшением предэкспоненциального члена (что оправдано, поскольку этот эффект мал по сравнению с влиянием H), то степень ассоциации можно грубо оценить с помощью рис. IX.1 и IX.2. Такая оценка показывает, что в разбираемом случае ассоциация должна происходить при концентрациях и температурах, заметно более низких, чем для однократно заряженных дефектов.

Морин и Рейс [17] по измерениям эффекта Холла определили степень ассоциации при двух температурах. Их данные позволяют рассчитать константы равновесия:

$$K_T(205^\circ \text{K}) = 1,39 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 = 6,1 \cdot 10^7,$$

$$K_T(350^\circ \text{K}) = 4,44 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 = 2 \cdot 10^7.$$

K_T при 350°K близка к $K_T = 10^7$, полученной нами в результате приблизительного расчета, но K_T при 250°K очень сильно отличается от нашей оценки. На основании этого несоответствия можно предположить, что низкотемпературные данные работы [18] не отвечают истинному равновесию. Действительно, если, пользуясь выражением $K_T = K_T^0 \exp(-H_T/kT)$, по двум экспериментальным значениям K_T рассчитать величину H_T , то получается совершенно неприемлемое значение $H_T = -0,05 \text{ эв}$.

Теперь мы имеем все данные, необходимые для оценки температурной зависимости растворимости лития в германии, легированном цинком. Для этого нужно использовать соотношения (XII.1) — (XII.10), подставив в них следующие значения констант: а) полученные выше приближенные выражения для K_P и K_T ; б) выражение для K_{Li}^* , найденное в предыдущем разделе:

$$K_{Li}^* = 10^{43} \exp(-1,09q/kT) \text{ см}^{-6} = 5,2 \cdot 10^{-3} \exp(-1,09q/kT);$$

в) описывающее данные Морина и Мейта выражение для K_1 :

$$K_1 = 2,23 \cdot 10^{42} \exp(-0,96q/kT) \text{ см}^{-6} = 1,16 \cdot 10^{-3} \exp(-0,96q/kT);$$

г) выражение для K_2 , которое согласно теории полупроводников дается в виде

$$K_2 = g_v \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_h}{m} \right)^{3/2} \exp(-0,09q/kT) = \\ = 0,216 \cdot 2,42 \cdot 10^{15} T^{3/2} \exp(-0,09q/kT)$$

и может быть аппроксимировано уравнением

$$K_2 = 1,87 \cdot 10^{19} \exp(-0,14q/kT) \text{ см}^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-4} \exp(-0,14q/kT)$$

с «эффективной» энергией $\varepsilon_{zn}^* = 0,14 \text{ эв}$. Концентрации дефектов в различных областях, определяемых соответствующими приближениями условия нейтральности и баланса цинка, приведены в табл. XII.2.

Зависимость концентраций разных дефектов от температуры представлена графически на рис. XII.13. Из рисунка видно, что содержание лития изменяется от $2C (= 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3})$ при низких температурах (область I) через $C (= 10^{17} \text{ см}^{-3})$ при промежуточных температурах (область II) до значения, превышающего 10^{17} см^{-3} , при более высоких температурах (области III и IV). Такая зависимость близка к полученной экспериментально (см. рис. XII.11). Однако область II, очевидно, слишком широка, и поэтому величины некоторых констант (в особенности K_T) должны быть несколько изменены.

Концентрации дефектов в германии, легированном цинком и находящемся в контакте с источником лития постоянной активности

Дефект	Условие нейтральности, баланс цинка				
	Область I	Область II	Область III	Область IV	Область V
	$[(Zn_{Ge}Li)_1] = p; [(Zn_{Ge}2Li)_1] \times = C$	$[(Zn_{Ge}Li)_1] = p$ $[(Zn_{Ge}Li)_1] = C$	$n = p$ $[(Zn_{Ge}Li)_1] = C$	$n = p$ $[Zn_{Ge}] = C$	$n = p$ $[Zn_{Ge}] = C$
e'	$\left(\frac{K_1 K_T K_{Li}^*}{C}\right)^{1/2}$	$\frac{K_1}{C}$	$K_1^{1/2}$	$K_1^{1/2}$	$K_{Li}^{*1/2}$
h^*	$\left(\frac{K_1 C}{K_T K_{Li}^*}\right)^{1/2}$	C	$K_1^{1/2}$	$K_1^{1/2}$	$\frac{K_1}{K_{Li}^{*1/2}}$
$(Zn_{Ge}Li)_1'$	$\left(\frac{K_1 C}{K_T K_{Li}^*}\right)^{1/2}$	C	C	$\frac{CK_P K_{Li}^*}{K_1^{1/2}}$	$\frac{CK_P K_{Li}^* K_2}{K_1}$
$(Zn_{Ge}2Li)_1 \times$	C	$\frac{C^2 K_T K_{Li}^*}{K_1}$	$\frac{CK_T K_{Li}^*}{K_1^{1/2}}$	$\frac{CK_P K_T K_{Li}^* K_2}{K_1^{3/2}}$	$\frac{CK_P K_T K_2 K_{Li}^*}{K_1}$
Li_i^*	$\left(\frac{CK_{Li}^*}{K_1 K_T}\right)^{1/2}$	$\frac{CK_{Li}^*}{K_1}$	$\frac{K_{Li}^*}{K_1^{1/2}}$	$\frac{K_{Li}^*}{K_1^{1/2}}$	$K_{Li}^{*1/2}$
Zn_{Ge}^*	$\left(\frac{K_1}{K_{Li}^*}\right)^{3/2} \frac{1}{K_P K_2} \left(\frac{C}{K_T}\right)^{1/2}$	$\frac{CK_1}{K_P K_{Li}^* K_2}$	$\frac{CK_1}{K_P K_{Li}^* K_2}$	C	C
Zn_{Ge}^{**}	$\frac{K_1}{K_P K_{Li}^*}$	$\frac{K_1}{K_P K_{Li}^*}$	C	$\frac{CK_2}{K_1^{1/2}}$	$\frac{CK_{Li}^{*1/2} K_2}{K_1}$
Li_{tot}	$2C$	C	$C + [Li_i^*]$	$[Li_i^*]$	$[Li_i^*]$

Из рис. XII.13 также следует, что при более точном рассмотрении в условии нейтральности для областей I и II нужно учитывать Li_i^+ , а концентрациями Zn_{Ge}^+ и Zn_{Ge}^{2+} и в большинстве случаев также e^- можно пренебречь. Выполненный

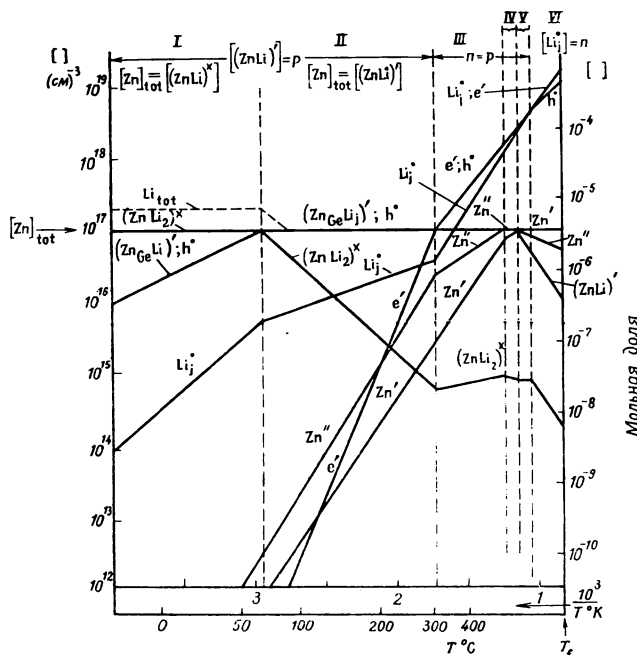


Рис. XII.13. Концентрации дефектов в германии (содержащем 10^{17} см^{-3} цинка), который находится в равновесии с расплавом лития. Рассчитано с использованием найденных из эксперимента величин K_1 , K_2 и K_{Li}^* и оцененных величин K_p и K_T .

на этой основе анализ экспериментальных данных в предположении, как это отмечалось выше, что самыми достоверными являются низко расположенные точки, дает хорошо согласующееся с теоретическим выражением для K_T (рис. XII.14),

$$K_T = 2 \cdot 10^{-23} \exp(0,56q/kT) = 0,9 \exp(0,56q/kT).$$

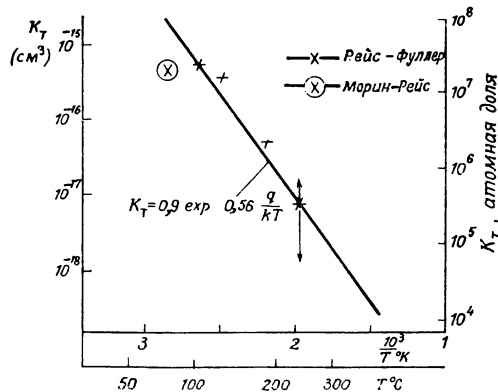


Рис. XII.14. Величины K_T , рассчитанные из данных Рейса и Фуллера [8] и Морина и Рейса [17].

Найденные этим путем концентрации различных дефектов показаны на рис. XII.11. Практически точное совпадение полученных из экспериментальных данных значений энергии активации, входящей в K_T , с оцененными теоретически, безусловно, является случайностью. Тем не менее ясно, что метод оценки энергии образования ассоциата правилен и может быть использован в других случаях.

Однако предэкспоненциальный множитель в выражении, полученном из экспериментальных данных, приблизительно в 10 раз больше рассчитанного. Очевидно, что возможное изменение колебательного спектра в результате ассоциации меньше, чем ожидаемое теоретически; фактически $f_T = 1$. Но тогда,

вероятно, так же обстоит дело и в случае K_p и наша окончательная оценочная величина этой константы будет выглядеть следующим образом:

$$K_p = 1 \exp(0,86q/kT).$$

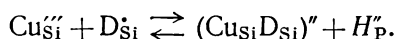
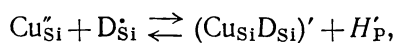
На рис. XII.14 нанесена также точка при $350^\circ K$, полученная из данных Морины и Рейса по измерению эффекта Холла. Видно, что она располагается достаточно близко к прямой, проходящей через остальные точки.

ХИ.3. ВЛИЯНИЕ ДОНОРОВ И АКЦЕПТОРОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ АМФОТЕРНЫХ АТОМОВ; СИСТЕМЫ ГЕРМАНИЙ — МЕДЬ И КРЕМНИЙ — МЕДЬ

Как показано в разделах VII.5 и XI.2.5, один и тот же примесный атом, находясь в разных местах кристаллической решетки, может в одном месте действовать как донор, а в другом как акцептор. В общем случае будет иметься определенное распределение атомов по местам разного типа, равновесие которого зависит от изменения свободной энергии Гиббса для реакции, описывающей переход атома из одного места в другое.

Если атомы создают заряженные центры, то на указанное распределение может также влиять концентрация электронов [18] или, что равнозначно, положение уровня Ферми [19]. Следовательно, нужно ожидать, что легирование донорами или акцепторами в концентрациях, достаточно больших для того, чтобы примесные дефекты играли основную роль в уравнениях нейтральности, изменяет это распределение. Распределение примесных атомов по разным местам решетки сказывается, кроме того, на растворимости примесей [20].

Так же как и в ранее рассмотренных случаях, влияние общего иона может дополняться эффектом ассоциации. В качестве примера приведем поведение меди в кремнии и германии. Эти системы изучены Холлом и Ракетте [21, 22]. Медь в кристаллах указанных веществ располагается как в междоузлиях, где она действует как однократный донор, так и в узлах решетки, где она является тройным акцептором. Как легко проверить, выписав соответствующие реакции и выражения закона действия масс, доноры, в случае когда они определяют условие нейтральности, стремятся уменьшить концентрацию Cu_i^+ и увеличить концентрацию отрицательно заряженной меди в узлах. Поэтому можно ожидать, что с изменением концентрации доноров или акцепторов общая концентрация меди может пройти через минимум. Подобный минимум действительно был обнаружен. На рис. XII.15 показаны рассчитанные концентрации различных дефектов, соответствующая общая концентрация меди в кремнии и экспериментальные результаты, полученные Холлом и Ракетте с помощью метода радиоактивных индикаторов [21]. Необходимые для расчетов характеристики полупроводниковых свойств кремния взяты из работы Джебола [23]. Вследствие того что медь, располагаясь одновременно в двух положениях решетки, проявляет и донорную и акцепторную активность, приходится рассматривать следующие простые дефекты, непосредственно возникающие при введении меди: Cu_i^+ , Cu_{Si}^{\times} , Cu_{Si}^{\bullet} и $Cu_{Si}^{\prime\prime}$. Благодаря большим отрицательным зарядам у двух последних дефектов нужно, кроме того, ожидать ассоциации этих центров с ионизированными донорами (D^+):



Важная роль ассоциатов подтверждается тем фактом, что растворимость меди зависит от типа донора при больших его концентрациях. Как указывалось в разделе IX.2.1, энергию ассоциации можно оценить с помощью выражений

$$H_p' = -\frac{2q^2}{\epsilon r_{Cu, D}} \quad \text{и} \quad H_p'' = -\frac{3q^2}{\epsilon r_{Cu, D}},$$

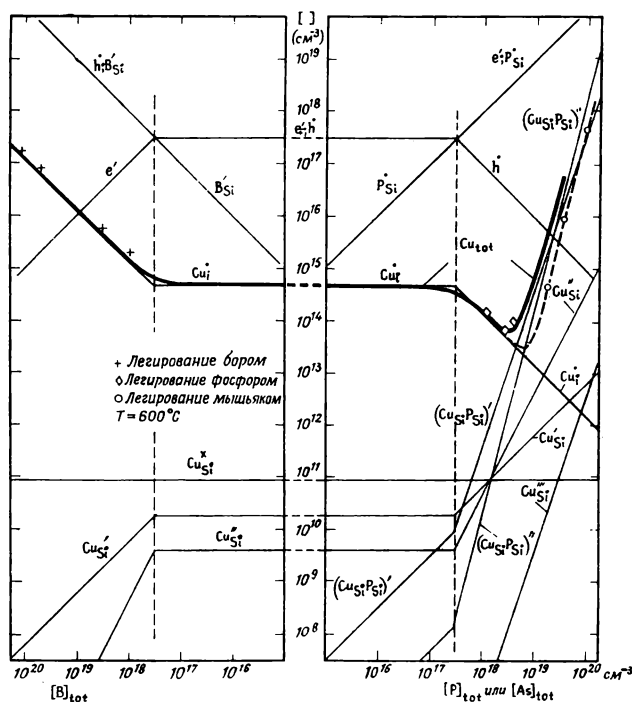
где ϵ — диэлектрическая проницаемость, равная 1,37. Величину $r_{\text{Cu, D}}$ мы приняли равной сумме тетраэдрических радиусов атомов меди и доноров по Полингу [24]:

$$r_{\text{Cu, P}} = 1,35 + 1,10 = 2,45 \text{ \AA}$$

и

$$r_{\text{Cu, As}} = 1,35 + 1,21 = 2,56 \text{ \AA}.$$

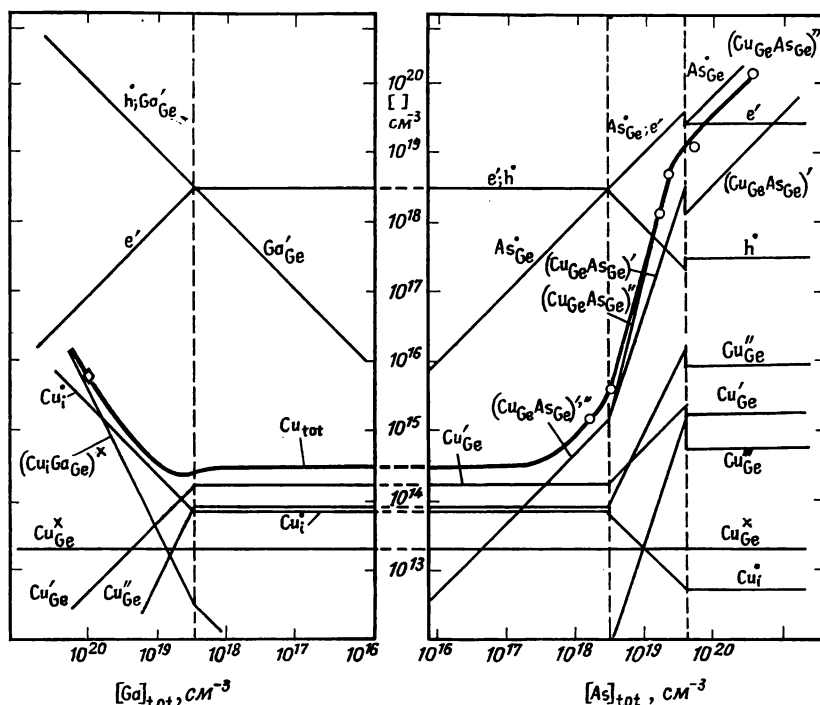
Обе величины не слишком сильно отличаются от $r_{\text{Si, Si}} = 2,34 \text{ \AA}$. Расчет с использованием указанных значений $r_{\text{Cu, D}}$ дает для фосфора $H'_P = -0,85 \text{ эВ}$ и $H''_P = -1,27 \text{ эВ}$; для мышьяка соответствующая величина на 0,11 эВ меньше.



Р и с. XII.15. Влияние доноров (фосфора и мышьяка) и акцепторов (бора) на концентрации различных «медных» центров в насыщенном медью кремнии; $T = 600^\circ$. Экспериментальные данные взяты из работы Холла и Ракетте [21].

Константы ассоциации для фосфора при 600° : $K'_P = 6,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ и $K''_P = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$. Возможный эффект изменения колебательной энтропии при расчете не учитывался, т. е. принималось, что $f = 1$. Константы равновесия реакций ассоциации для мышьяка в 4,3 раза меньше. С этим обстоятельством и связана зависимость растворимости меди от типа донора: по существу, разная растворимость обусловлена различиями в размере доноров. Кривые в правой части рис. XII.15 построены исходя из соответствующих параметров для фосфора. Как видно из этого рисунка, преобладающим «медным» центром в собственной области является междоузельная медь. Добавление акцептора (бора) вызывает увеличение концентрации меди, тогда как добавление доноров ее уменьшает. Наблюдающееся при высоких концентрациях донора увеличение концентрации меди обусловлено не образованием ассоциатов, а простыми центрами Cu_{Si}^+ и Cu_{Si}^0 . Линии, описывающие увеличение концентраций $(\text{Cu}_{\text{Si}}\text{D}_{\text{Si}})'$ и $(\text{Cu}_{\text{Si}}\text{D}_{\text{Si}})''$ с увеличением общего количества донора, имеют наклоны, равные соответственно 3 и 4, что близко к экспериментальным дан-

ным. Мы предположили, что при $[P] = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ концентрации обоих этих ассоциатов равны. Рассчитанные исходя из концентрации ассоциатов и полученных выше констант ассоциации концентрации $\text{Cu}_{\text{Si}}^{\text{I}}$ и $\text{Cu}_{\text{Si}}^{\text{II}}$ в собственной области указывают на то, что уровень $\text{Cu}_{\text{Si}}^{\text{II}}$ почти совпадает с дном зоны проводимости. Изменение соотношения между концентрациями ассоциатов в пользу двухзарядных ассоциатов понизило бы этот уровень. Линия $\text{Cu}_{\text{Si}}^{\text{I}}$ была получена в предположении, что уровень $\text{Cu}_{\text{Si}}^{\text{I}}$ находится на расстоянии 0,6 эв от потолка валентной зоны; при расчете линии $\text{Cu}_{\text{Si}}^{\text{II}}$ согласно работе [25] принималось, что уровень $\text{Cu}_{\text{Si}}^{\text{II}}$ располагается на расстоянии 0,49 эв от потолка валентной зоны. В случае германия положение несколько иное, поскольку в области



Р и с. XII.16. Влияние доноров (мышьяка) и акцепторов (галлия) на концентрацию различных «медных» центров в насыщенном медью германии; $T = 600^\circ$. Экспериментальные данные взяты из работ Холла и Ракетте [21, 22].

собственной проводимости преобладает медь, расположенная в узлах решетки [21, 22] (рис. XII.16). Минимум растворимости меди, если он вообще имеется, может находиться на акцепторной стороне.

Из рисунка XII.16 видно, что увеличение растворимости меди в присутствии донора (мышьяка) происходит даже при таких концентрациях донора, когда он еще не играет основной роли в уравнении электронейтральности. Это снова указывает на ассоциацию. При очень низких концентрациях донора кривая растворимости имеет наклон, близкий к нулю; в собственной области, где преобладающими «медными» центрами становятся ассоциаты, этот наклон равен единице. Далее, когда кристалл становится примесным, наклон равен 3—4, и, наконец, при более высоких концентрациях донора в области, где один из ассоциатов становится преобладающим заряженным центром, наклон кривой растворимости опять приближается к единице.

Концентрации различных простых «медных» центров в собственной области были вычислены исходя из известной общей концентрации меди ($3,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 600°) с использованием положения уровней, приведенных в работе [26].

Энергии ассоциации оценивались так же, как и для кремния. При $\epsilon = 15,8$ получим $H'_p = -0,64$ эв и $H''_p = -1$ эв, что для 600° дает $K'_p = 5 \cdot 10^{-19}$ см³ и $K''_p = 6 \cdot 10^{-17}$ см³. На основании этих величин были вычислены концентрации меди, в общих чертах совпадающие с экспериментальными данными. Однако при промежуточных концентрациях донора рассчитанная величина на порядок ниже опытной. Хорошее согласие между расчетом и экспериментом можно получить, если также в 10 раз увеличить константы ассоциации, т. е. использовать значения $K'_p = 5 \cdot 10^{-18}$ см³ и $K''_p = 6 \cdot 10^{-16}$ см³.

Это соответствует увеличению энергий ассоциации на 0,17 эв, т. е. до $H'_p = -0,81$ эв и $H''_p = -1,17$ эв. Возможно также, что увеличение констант в 10 раз обуславливается колебательной энтропией ($f = 10$) *. Рис. XII.16 построен на основании исправленных значений K_p . При высоких концентрациях мышьяка вместо электронов преобладающими заряженными центрами становятся двухзарядные ассоциаты, причем

$$2[(As_{Ge}Cu_{Ge})''] \approx [As_{Ge}^{\bullet}].$$

Следовательно, общая концентрация меди в этой области равна приблизительно $1/3[As]_{tot}$. Как это действительно и наблюдалось экспериментально, она не должна зависеть от температуры. Резкие максимумы на рассчитанных линиях около границы областей вызваны неточностями, допущенными при расчете; при более точном расчете линии выравниваются.

Кривые в левой части рис. XII.16, построенные по данным для германия, легированного галлием, показывают, что, как и для кремния, с повышением содержания акцептора $[Cu]'$ увеличивается, а концентрация меди в узлах решетки уменьшается. Концентрация $(Cu_{Ga}Ga_{Ge})^{\times}$ была вычислена при $r_{Cu, Ga} = (r_{Cu})_{ион} + (r_{Ga})_{ков} = 0,96 + 1,26 = 2,22$ Å, откуда $H_p = 0,4$ эв и $K_p(600^\circ) = 1,6 \cdot 10^{-20}$ см³. Благодаря тому что в отсутствие акцептора концентрации междоузельной меди и меди в узлах решетки различаются не сильно, минимум на кривой растворимости меди в германии очень слабый и расположен вблизи собственной области.

Холл и Ракетте определили также растворимость меди в германии, легированном мышьяком, при 650° . Они нашли, что при концентрациях мышьяка выше $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ $[Cu] \approx 1/3[As]$, как и требуется моделью, учитывающей ассоциацию. При $[As] = 10^{18}$ см⁻³ концентрация ассоциатов по их данным приблизительно равна $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Расчет по используемой выше схеме, основанный на экспериментально найденной общей концентрации меди в собственной области ($1,2 \cdot 10^{15}$ см⁻³), дает для концентраций однократно и двухзарядных ассоциатов величины, соответственно равные $7,7 \cdot 10^{14}$ и $6 \cdot 10^{14}$ см⁻³, что в сумме составляет $1,37 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Последняя величина приблизительно в 20 раз меньше, чем следует из результатов Холла и Ракетте. Это расхождение обусловлено, возможно, тем, что концентрация меди в германии без мышьяка в 10—20 раз больше наблюдаемой. Однако такое предположение маловероятно.

Другое возможное объяснение заключается в предположении о том, что зазор между уровнями меди и потолком валентной зоны заметно уменьшается с увеличением температуры. Это вызвало бы увеличение концентрации Cu_{Ge}'' и тем самым концентрации двухзарядных ассоциатов **. В конце концов, мы можем поставить под сомнение сделанное Вудбери и Тайлером [26] отнесение электронных энергетических уровней. Так как ассоциация, по-видимому, играет очень важную роль, то понятно, что некоторые из определенных этими

* Исправление на тот же множитель значений K_p в случае кремния приводит к концентрациям простых центров меди в узлах решетки, в 10 раз большим по сравнению с показанными на рис. XII.15.

** И. Л. Иванов [27] обнаружил, что уменьшение зазора между уровнями меди и потолком валентной зоны составляет в интервале температур 0—300° К $5,3 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Для устранения указанного противоречия такое изменение слишком мало.

авторами уровней на самом деле связаны не с простыми центрами, а с ассоциатами. Действительно, используя полученные выше оценочные значения констант ассоциации, нетрудно убедиться, что при температурах около 600° и $[\text{Cu}] = \frac{1}{3}[\text{As}] = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ большая часть меди должна находиться в виде $(\text{Cu}_{\text{Ge}}\text{As}_{\text{Ge}})''$. Однако $(\text{Cu}_{\text{Ge}}\text{As}_{\text{Ge}})'$ продолжает составлять меньшую часть дефектов. По соотношению между положениями уровней и приведенными в разделах IX.2.6 и IX.2.7 энергиями ассоциации можно оценить положение уровня $(\text{Cu}_{\text{Ge}}\text{As}_{\text{Ge}})''$ (ϵ_A'') относительно уровня Cu_{Ge}''' (ϵ'''):

$$\epsilon''' - \epsilon_A'' = H_p'' - H_p' \approx 0,32 \text{ эв.}$$

Следовательно, если уровень, расположенный на 0,26 эв ниже дна зоны проводимости (или на 0,59 эв выше потолка валентной зоны), приписать ассоциату, то уровень Cu_{Ge}'' будет расположен на 0,91 эв выше потолка валентной зоны, т. е. в зоне проводимости.

Однако если принять отнесение уровней по Вудбери и др., то $\epsilon''' = 0,59 \text{ эв}$, $\epsilon_A'' = 0,27 \text{ эв}$, т. е. уровень двухзарядного ассоциата располагается вблизи уровня Cu_{Ge}'' . Продолжая рассуждать аналогичным образом, обнаружим, что уровень $(\text{Cu}_{\text{Ge}}\text{As}_{\text{Ge}})'$ близок к уровню Cu_{Ge}' , а нейтральный ассоциат вообще не имеет уровня — выводы, по-видимому, вполне разумные. Таким образом, выполненное указанными авторами отнесение уровней, вероятно, все же приемлемо. Что касается аномалии растворимости, то возможно, что данные Холла и др. при 650° ошибочны. В любом случае для устранения имеющегося противоречия необходимо дальнейшее исследование.

ХИ.4. ПОЛНОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ КРИСТАЛЛОМ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА И ЖИДКОЙ ФАЗОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ ДВУХ ТИПОВ

Теперь рассмотрим полное равновесие между кристаллом и жидкой фазой для случая, когда в равновесии участвуют примесные атомы двух типов. Возьмем конкретный пример: выращивание кристалла германия, легированного галлием и сурьмой, из расплава, в котором имеется GaSb. Этот процесс был изучен Мак-Калдином и Уиттри [28] *.

Если считать, что в кристалле и в расплаве отсутствует специфическое взаимодействие между галлием и сурьмой, то равновесия в кристалле можно описать с помощью системы уравнений, приведенной в разделе XII.1, заменив в них D на Sb и A на Ga. При выполнении такого условия добавление к расплаву GaSb эквивалентно добавлению сурьмы и галлия по отдельности, причем активности этих элементов определяются их концентрациями

$$a_{\text{Ga}} = a_{\text{Sb}} = [\text{Ga}_l] = [\text{Sb}_l] = [\text{GaSb}_l]_{\text{tot.}}$$

Поскольку расплав имеет металлические свойства, то эффект общего иона в нем пренебрежимо мал.

Решение для этого случая приведено на рис. XII.17. На рисунке показано также изменение концентрации сурьмы в кристаллах, выращенных из расплава, содержащего только сурьму. Видно, что, как и при равновесии твердое тело — пар (разд. XII.1), в областях II и III растворимость сурьмы заметно увеличивается в присутствии галлия.

Мак-Калдин и др. нашли, что $[\text{Ga}_{\text{Ge}}] = 4,83 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $[\text{Sb}_{\text{Ge}}] = 2,36 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, т. е. указанные концентрации являются величинами одного порядка. Если условия, использованные при построении рис. XII.17, справедливы, то данные этих авторов соответствуют точке близи правой границы области II.

* Аналогичное исследование, с той лишь разницей, что вместо галлия брался алюминий, было выполнено В. М. Глазовым [29].

Если теперь допустить возможность специфического взаимодействия между галлием и сурьмой (образование пар), то очевидно, что проявление такого взаимодействия можно ожидать в кристалле, в жидкой фазе и в обоих этих фазах одновременно.

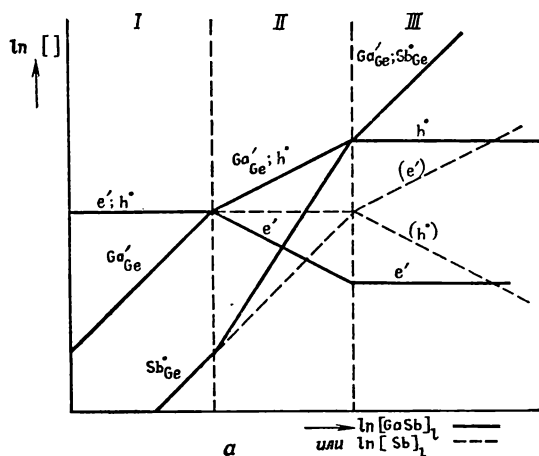


Рис. XII.17. Изменение концентраций дефектов в германии, находящемся в контакте с расплавом, в котором имеются GaSb или Sb, в зависимости от концентрации GaSb (сплошные линии) или Sb (пунктирные линии). Случай, когда галлий и сурьма не образуют ассоциатов.

Сначала рассмотрим жидкость. Образование пар в жидкости можно описать таким же образом, как и в кристалле. Оно регулируется законом действия масс

$$\frac{[(\text{GaSb})_l]}{[\text{Ga}_l][\text{Sb}_l]} = (K_P)_l.$$

Отсюда следует вывод о полном отсутствии пар или малом их количестве при низких концентрациях примесей и о преобладании ассоциатов при высоких концентрациях примесей. Переход между двумя областями происходит в точке, где

$$[(\text{GaSb})_l] = \frac{1}{(K_P)_l}.$$

Концентрации различных частиц в расплаве как функции $[(\text{GaSb})_l]_{\text{tot}}$ показаны на рис. XII.18, а.

Если рассматривать состояние кристалла в зависимости от величины $[(\text{GaSb})_l]_{\text{tot}}$, то следует ожидать, что сравнительно простые закономерности будут наблюдаться тогда, когда состояние жидкой фазы соответствует одной из двух областей, показанных на рис. XII.18, а.

В области I ассоциацией можно пренебречь (рис. XII.18, а), и тогда

$$[(\text{GaSb})_l]_{\text{tot}} = [\text{Ga}_l] = [\text{Sb}_l].$$

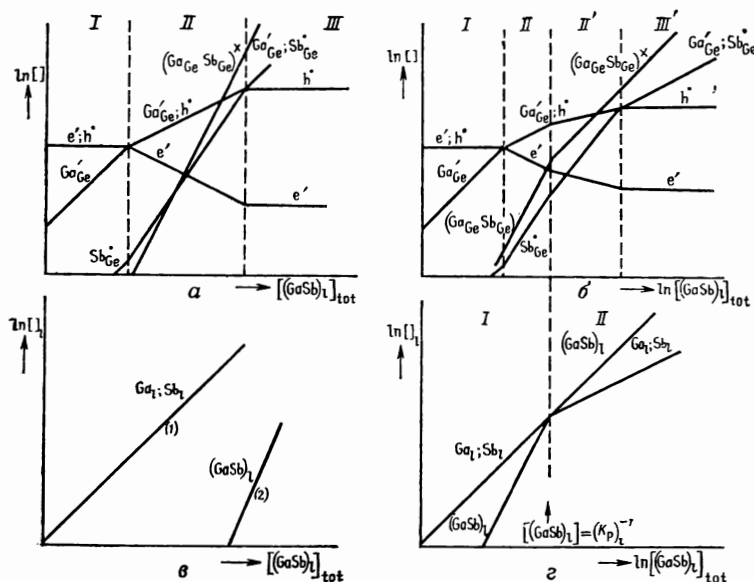
Учитывая возможность ассоциации в твердом теле

$$\frac{[(\text{Ga}_{\text{Ge}}\text{Sb}_{\text{Ge}})^{\times}]}{[\text{Ga}'_{\text{Ge}}][\text{Sb}^*_{\text{Ge}}]} = K_P,$$

получаем решение, показанное на рис. XII.18, а. Оно аналогично приведенному на рис. XII.17, за исключением того что в твердой фазе имеются новые ассоциаты $(\text{Ga}_{\text{Ge}}\text{Sb}_{\text{Ge}})^{\times}$.

Если состояние расплава соответствует области II на рис. XII.18, а, то получим аналогичную схему, все линии на которой имеют вдвое меньший наклон.

В случае когда приходится рассматривать обе области жидкой фазы, состояние кристалла будет изменяться сложным образом с изменением наклона линий при переходе состояния жидкости от области I в область II. Можно построить общую схему с областями, определяющимися комбинациями соответствующих приближений условия нейтральности в кристалле ($n = p$, $[Ga_{Ge}] = p$ и т. д.) и подходящих приближенных уравнений баланса Ga и Sb в расплаве. Такая схема показана на рис. XII.18, б. Если изменения наклонов линий при переходах между областями в жидкости и при смене областей в кристалле заметно



Р и с. XII.18. Изменение концентрации различных центров в расплаве (в, г) и в находящемся с ним в равновесии кристалле германия (а, б) в зависимости от концентрации GaSb. Предполагается, что как в жидкой, так и в твердой фазах образуются ассоциаты.

отличаются, то, по-видимому, на основании экспериментальных данных можно, вскрыв взаимосвязи, построить полную картину.

Благодаря большой концентрации дырок в кристалле приходится делать поправки на их вырожденность (как указывалось в разд. IX.1.7). Дополнительные поправки необходимо ввести также в связи со значительным понижением температуры затвердевания при больших концентрациях растворенного вещества; вследствие этого все константы равновесия окажутся зависящими от концентраций, что в свою очередь приведет к изменению наклонов линий при переходе от левой части схемы к правой. Когда точная температура затвердевания известна, поправку на этот эффект можно внести, приведя все точки к одной и той же температуре. Это можно сделать, используя известную температурную зависимость констант нормального распределения и K_1 и принимая разумное значение энергии активации для K_p . Трудность заключается в том, что, поскольку каждая линия определяется различной комбинацией констант и тем самым имеет разную температурную зависимость, необходимо знать, в какой части схемы мы находимся перед внесением поправки. Ответ на этот вопрос можно получить, действуя методом проб и ошибок: предполагается, что точка лежит на данной линии, вносится соответствующая поправка, но поправка на конечной стадии принимается только в том случае, если анализ показывает, что первоначальное предположение было правильным.

Кстати, понижение температуры затвердевания можно использовать для определения степени ассоциации галлия и сурьмы в расплаве.

Для этого требуются экспериментальные данные по эффективному коэффициенту распределения галлия и сурьмы во всей области концентраций. Такие данные пока отсутствуют.

Тем не менее можно попытаться оценить роль ассоциации по крайней мере для твердой фазы.

Если предположить, что ассоциация доноров и акцепторов в узлах решетки сравнима по величине с ассоциацией междоузельных доноров и акцепторов в узлах, то найденное в разд. IX.2.1 выражение для K_p можно экстраполировать к точке плавления; это дает $(K_p)_{1280^\circ\text{К}} = 115$. Используя эту величину, найдем, что при обнаруженных Мак-Калдином концентрациях в ассоциированном состоянии находятся 50% сурьмы и 20% галлия. Следовательно, хотя ассоциацией и нельзя пренебречь, она не является основным фактором. Однако вполне возможно, что ассоциация атомов в узлах усиливается за счет обменных сил (ковалентная связь); в этом случае ассоциация может оказаться решающим фактором.

Кроме наклонов линий, большое значение имеют также абсолютные значения констант распределения. Нетрудно показать, что пока концентрация галлия в кристалле заметно больше концентрации сурьмы и ассоциация в жидкой фазе пренебрежимо мала, коэффициент распределения галлия должен быть таким же, как и в системах, содержащих только галлий. Если несмотря на то, что $[\text{Ga}_{\text{Ge}}] > [\text{Sb}_{\text{Ge}}]$, коэффициент распределения галлия меньше нормального, то это указывает на ассоциацию в жидкой фазе.

Поэтому обнаруженная Мак-Калдином и др. приемлемо высокая концентрация галлия при $[\text{Ga}_{\text{Ge}}] > [\text{Sb}_{\text{Ge}}]$ свидетельствует, по-видимому, о малой роли процесса образования пар в жидкой фазе.

Отметим, что все сказанное в этом разделе относится к температуре приготовления образцов. После охлаждения кристалла роль ассоциации в нем, по-видимому, значительно возрастает. В связи с этим исследование охлажденных кристаллов физическими методами (например, измерения подвижности носителей тока) не совсем пригодно для разрешения рассмотренных выше проблем.

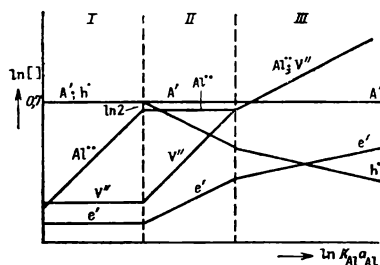
XII.5. АНАЛОГИЯ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕТАЛЛОВ; ОБРАЗОВАНИЕ ВАКАНСИЙ В γ CuAl И NiAl

Как было обнаружено Юм-Розери и его сотрудниками [30, 31], при введении алюминия в медь образуется сплав, имеющий γ -структуру, все узлы которой при низких концентрациях алюминия заняты. При высоких концентрациях алюминия возникают вакансии, причем на один добавляемый атом алюминия образуется 1,1 вакансии. Это явление, наблюдавшееся также для NiAl [32, 33], можно объяснить следующим образом.

В элементарной ячейке γ -структуры содержится 52 атома. Первая зона Бриллюэна γ -структуры имеет 90 электронных состояний, т. е. может содержать $90/52 = 1,72$ электрона на атом. Поскольку медь содержит один электрон на атом, то на один атом меди может приходиться 0,7 избыточных электрона. При замещении меди (с одним валентным электроном) на алюминий (с тремя валентными электронами) два избыточных электрона размещаются на свободных низлежащих уровнях. Как только эти уровни заполнятся, что происходит при замещении на алюминий 35% меди, для дальнейшего введения алюминия необходимо либо размещать электроны в следующей зоне Бриллюэна (уровни которой приблизительно на 1 эв выше), либо создать свободное пространство в зоне Бриллюэна в результате удаления атомов меди, т. е. за счет образования вакансий. Так как одна вакансия предоставляет место для 1,7 электрона, то для размещения двух дополнительных электронов каждого атома алюминия необходимо возникновение $2/1,7 = 1,1$ вакансии на атом алюминия, что приблизительно соответствует экспериментальным данным.

Между этим случаем и рассмотренными выше имеется определенная аналогия. Медь можно сравнить с одноатомным веществом, содержащим постоянную (а именно 35%) концентрацию акцепторов; это вещество имеет запрещенную зону с шириной приблизительно 1 эв (соответствующую разрыву на крае зоны Бриллюэна) и содержит в качестве собственных дефектов вакансии, которые способны захватывать 2 электрона. Алюминий действует как донор, способный отдать два электрона. Концентрация алюминия, растворенного в меди и находящегося в равновесии с источником алюминия данной активности (определяющейся a_{Al}), показана на рис. XII.19. Этот рисунок в общем аналогичен рис. XII.3. Единственное отличие заключается в том, что условие нейтральности для чистого вещества определяется не равенством $n = p$, а равенством $2[V_{Cu}^{''}] = p$. За область I, где концентрация алюминия пропорциональна его активности, следует область II, в которой концентрация алюминия постоянна (и равна 0,35); в этой области, кроме того, увеличивается концентрация вакансий ($\sim p_{Al}$), так что в области III концентрации алюминия и вакансий становятся равными.

Очевидно, что подобное рассмотрение далеко не строго. Во-первых, концентрации велики, и поэтому закон действия масс не совсем применим; даже когда зона Бриллюэна заполнена 1,7 электрона на атом, γ -латунь выступает не как полупроводник, а как металл. Это обусловлено тем, что состояния в углах зоны Бриллюэна соответствуют по энергии разрыву (запрещенная зона) на краю зоны. Далее, концентрация «акцепторов» не постоянна, а постепенно уменьшается по мере замещения меди на алюминий. Наконец, вакансии могут удерживать 1,7, а не 2 электрона. Все же из рисунка можно получить общее представление о происходящих явлениях. В частности, становятся понятными изменения в области II. Было бы интересно проверить экспериментально (например, изучением самодиффузии) предположение о постоянном увеличении концентрации вакансий в этой области.



Р и с. XII.19. Схематическая зависимость концентрации дефектов в γ -латуни от активности введенного в нее алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller C. S., Record of Chemical Progress, 17, Nr. 2 (1956).
2. Reiss H., Fuller C. S., J. Metals, 12, 276 (1956).
3. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell Syst. Tech. J., 35, 535 (1956).
4. Потемкин А. Я., Потапов В. И., Физика твердого тела, 2, 1668 (1961).
5. McCaldin J. O., J. Appl. Phys., 31, 89 (1960).
6. Акимченко И. П., Милевский Л. С., Физика твердого тела, 2, 1891 (1960).
7. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell Syst. Tech. J., 35 556 (1956).
8. Reiss H., Fuller C. S., J. Phys. Chem. Solids, 4, 58 (1958).
9. Morin F. J., Maita J. P., Phys. Rev., 94, 1545 (1954).
см. перевод: «Полупроводники», под ред. Н. Б. Хеннея, ИЛ, 1961).
10. Pell E. M., J. Phys. Chem. Solids, 3, 74 (1957).
11. Morin F. J., Reiss H., J. Phys. Chem. Solids, 3, 196 (1957).
12. Mollwo E., Nachr. Ak. Wiss. Gottingen, 254 (1932).
13. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 26, 7, 41 (1954).
14. Pell E. M., Proc. Symp. Semi-conductors and Telecommunication. Brussels 1958, Academic Press, New York, 1960, vol. 1, p. 261.
15. Ferman J. W., Swalin R. A., Proc. 4 th Intern. Conf. Reactivity of Solids, Ed. de Boer J. H. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1961, p. 264.
16. Tyler W. W., Woodbury H. H., Phys. Rev., 100, 1259 (1955).
17. Morin F. J., Reiss H., Phys. Rev., 105, 384 (1957).

18. Kröger F. A., Vink H. J., in *Solid State Physics*, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 3, p. 391 (1956).
19. Longini R. L., Greene R. F., *Phys. Rev.*, 992 (1956).
20. Shickley W., Moll J. L., *Phys. Rev.*, 119, 1480 (1960).
21. Hall R. N., Racette J. H., Scientific Report AFCRL-62-522, nr. 8A.
22. Hall R. N., Racette J. H., Scientific Report AFCRL-62-522, nr. 7A.
23. Geballe T. H., in *Semiconductors*, Ed. N. B. Hannay Reinhold Publ. Corporation, New York, Chapman and Hall, London, 1959, pp. 331, 350 (см. перевод: «Полупроводники», под редакцией Н. Б. Хеннея, ИЛ, 1960).
24. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, pp. 246 (есть перевод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, М.-Л., Госхимиздат, 1947).
25. Collins C. B., Carlson R. O., *Phys. Rev.*, 108, 1409 (1957).
26. Woodbury H. H., Tyler W. W., *Phys. Rev.*, 105, 84 (1957).
27. Иванов И. Л., *Физика твердого тела*, 6, 1217 (1963).
28. McCaldin J. O., Wittry D. B., *J. Appl. Phys.* 32, 65 (1961).
29. Глазов В. М., *Ж. неорг. хим.*, 7, 293, 296 (1962).
30. Hume-Rothery W., Raynor G. V., *The Structure of Metals and Alloys*, Institute of Physics, London, 1954, p. 204.
31. Hume-Rothery W., Betterton J. O., Reynolds J., *J. Inst. Metals*, 80, 459, 609 (1951—1952).
32. Bradley A. J., Taylor A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A159 56 (1937).
33. Lipson H., Taylor A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, 173, 232 (1939).

ГЛАВА XIII

Дефекты в кристаллах чистых соединений

ХИИ.1. ШЕСТЬ ТИПОВ СОБСТВЕННОГО АТОМНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

При достаточно высокой температуре в соединении M_nX_m небольшая часть атомов M и X покидает нормальные положения с образованием атомных дефектов: вакансий V_M и V_X , междоузельных атомов M_i и X_i и «неправильно» расположенных, т. е. занимающих «чужие» узлы, атомов M_X и X_M . Благодаря необходимости сохранить характерное для каждой кристаллической структуры отношение числа узлов и валовой состав, в стехиометрическом кристалле дефекты возникают в виде комбинаций дефектов, например парных дефектов. Такие парные комбинации образуют шесть основных типов собственного атомного разупорядочения в решетках сложных веществ: три симметричных, включающих дефекты одинакового происхождения, и три асимметричных, охватывающих дефекты разной природы [1].

Симметричные типы:

1. Разупорядочение по Шоттки [2]: вакансии V_M и V_X .
2. Междоузельное разупорядочение: междоузельные атомы M_i и X_i [1].
3. Антиструктурное (антиизоморфное) разупорядочение: атомы M_X и X_M [1, 3].

Асимметричные типы можно рассматривать как комбинации симметричных. Если последние обозначить начальными буквами их английских названий S , I и A , то нетрудно выделить следующие комбинации:

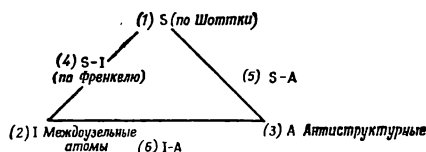
4. S - I -разупорядочение: вакансии и междоузельные атомы одного типа, например $V_M + M_i$, $V_X + X_i$.

Такие парные комбинации называют дефектами по Френкелю [4].

5. S - A -разупорядочение: вакансии и атомы, занимающие чужие узлы, например $V_M + M_X$, $V_X + X_M$.

6. I - A -разупорядочение: междоузельные атомы одного вида и атомы другого вида, занимающие чужие узлы, например $M_i + X_M$, $X_i + M_X$.

Соотношение между различными типами разупорядочения можно проиллюстрировать диаграммой:



Комбинации (4), (5) и (6) реализуются двумя способами, так что в целом возможно выделить девять типов разупорядочения.

В реальных системах различные типы симметричного и антисимметричного разупорядочения возникают самопроизвольно. Например, в бромиде серебра наблюдаются дефекты по Шоттки и дефекты по Френкелю. Спонтанное образование двух симметричных видов дефектов эквивалентно появлению двух комбинаций из них. Обсудим теперь различные дефекты более детально. Сложные механизмы разупорядочения, включающие не менее трех типов собственных дефектов, рассматриваются в разделе ХИИ.4.7.

XIII.1.1. Разупорядочение по Шоттки [2]

Образование вакансий по механизму Шоттки описывается квазихимической реакцией



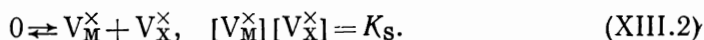
Применяя закон действия масс, получаем

$$[V_M^{\times}]^n [V_X^{\times}]^m = K_s. \quad (\text{XIII.1}')$$

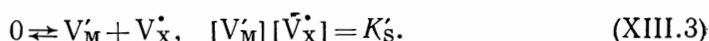
Первое уравнение описывает образование одиночных вакансий в узлах М и Х за счет перехода атомов М и Х из нормальных узлов решетки на поверхность кристалла. Оно написано так, что отношение числа узлов, характерное для данной кристаллической структуры, сохраняется:

$$\frac{\text{Число М-узлов}}{\text{Число Х-узлов}} = \frac{n}{m}.$$

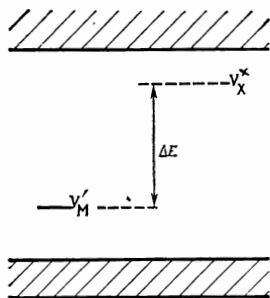
Для соединения МХ выражение (XIII.1) перепишем в виде



Произведение концентрации нейтральных вакансий двух типов постоянно. Ионизированные вакансии связаны аналогичным соотношением

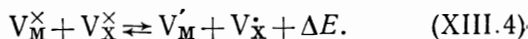


Так обстоит дело в случае ионных кристаллов, например хлорида натрия, где $V_M' \equiv V_{Na}$ и $V_X^{\cdot} \equiv V_{Cl}$ — вакансии ионов. Соответствующие уравнения нетрудно получить для заряженных дефектов и в общем виде при $n \neq m \neq 1$.



Указанный механизм образования вакансий и описывающие его уравнения, содержащие простые степени концентраций, впервые предложены Шоттки [2]. Хотя Шоттки рассматривал главным образом вакансии ионов, термин «разупорядочение по Шоттки» используется для обозначения образования вакансий вообще независимо от того, заряжены частицы или нет. Однако константы равновесия реакций в таких случаях различаются: $K_s \neq K_s'$.

Легко показать, что одни дефекты являются возбужденным электронным состоянием других, причем различие в энергии совпадает с изменением энергии для процесса



Р и с. XIII.1. Электронная энергетическая диаграмма кристалла соединения МХ с вакансиями V_M' и V_X^{\cdot} . Комбинация $V_M' + V_X^{\cdot}$ устойчива.

На электронной энергетической диаграмме (рис. XIII.1) ΔE равно разнице в положении уровней V_M' и V_X^{\cdot} . Если уровень V_M' лежит ниже уровня V_X^{\cdot} (пустого), то комбинация из заряженных дефектов представляет устойчивое, а из нейтральных дефектов — возбужденное состояние. Если уровень V_M' расположен выше, чем уровень V_X^{\cdot} , то электроны будут переходить с уровня V_M' на пустой уровень V_X^{\cdot} . В результате нейтральные дефекты будут соответствовать основному, а заряженные — возбужденному состоянию.

Указанные соображения относятся к образованию одиночных вакансий, произвольно распределенных по узлам. Подобным образом описывается и образование ассоциаций вакансий, их кластеров или «молекул» из вакансий в более

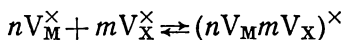
сложных соединениях:

$$0 \rightleftharpoons (V_M V_X)^\times, \quad [(V_M V_X)^\times] = K_5, \quad (\text{XIII.5})$$

$$0 \rightleftharpoons (nV_M mV_X)^\times, \quad [(nV_M mV_X)^\times] = K_6. \quad (\text{XIII.6})$$

Кластеры следует сравнивать с одиночными атомными вакансиями в кристаллах простых веществ. Концентрации тех и других постоянны, зависят только от температуры и заметно отличаются от концентраций одиночных дефектов в соединениях, для которых выполняются соотношения (XIII.1) — (XIII.3). Различие статистических свойств одиночных дефектов в кристаллах простых веществ и в соединениях связано с тем, что в первом случае система является одно-, а во втором случае — двухкомпонентной.

Комбинируя реакции, описывающие образование свободных и ассоциированных дефектов, получаем следующую реакцию образования нейтральных дефектов:



и отвечающую ей константу равновесия

$$\frac{[(nV_M mV_X)^\times]}{[V_M^\times]^n [V_X^\times]^m} = K_7, \quad (\text{XIII.7})$$

где $K_7 = K_6/K_5$. Для заряженных дефектов

$$nV_M' + mV_X' \rightleftharpoons (nV_M mV_X)^\times, \quad \frac{[(nV_M mV_X)^\times]}{[V_M']^n [V_X']^m} = K_8. \quad (\text{XIII.8})$$

Аналогичные процессы ассоциации — диссоциации обсуждались в разделах IX.2.1 и IX.2.2.

Кроме ассоциатов, описываемых уравнениями (XIII.5) и (XIII.6), возможны и ассоциаты промежуточного типа. В частности, их образования можно ожидать в соединениях $M_n X_m$, где $n \neq m$. Например, обнаружено, что в хлориде свинца $PbCl_2$ [4a] преобладают дефекты $(V_{Pb} V_{Cl})'$ и V_{Cl}^\bullet , а не V_{Pb}'' и V_{Cl}^\bullet или $(V_{Pb} 2V_{Cl})^\times$. Поэтому для $PbCl_2$ равновесие по Шоттки записывается в виде

$$0 \rightleftharpoons (V_{Pb} V_{Cl})' + V_{Cl}^\bullet, \quad [(V_{Pb} V_{Cl})'] [V_{Cl}^\bullet] = K.$$

XIII.1.2. Разупорядочение в междоузлиях

Рассмотрим соединение $M_n X_m$, в котором атомы M и X могут переходить в междоузлия (iM , iX), число которых равно числу соответствующих узлов кристаллической решетки. Если считать, что энергия введения атома в междоузлие не зависит от того, заняты соседние узлы или нет, то образование дефектов M_{iM} и X_{iX} соответствует реакции

$$nM_M^\times + mX_X^\times + 2nV_{iM}^\times + 2mV_{iX}^\times \rightleftharpoons nM_{iM}^\times + mX_{iX}^\times, \quad (\text{XIII.9})$$

при которой на каждый атом, перешедший из узла в междоузлие, исчезают два незанятых междоузлия: одно за счет заполнения его атомом, второе в результате уменьшения размера и общего числа узлов в кристалле. Так как отношение между числом узлов и междоузлий фиксировано, то это означает уменьшение числа последних. Применение закона действия масс к реакции (XIII.9) дает

$$\frac{[M_{iM}^\times]^n [X_{iX}^\times]^m}{[M_M^\times]^n [X_X^\times]^m [V_{iM}^\times]^{2n} [V_{iX}^\times]^{2m}} = \frac{[M_{iM}^\times]^n [X_{iX}^\times]^m}{[V_{iM}^\times]^{2n} [V_{iX}^\times]^{2m}} = K_I. \quad (\text{XIII.9'})$$

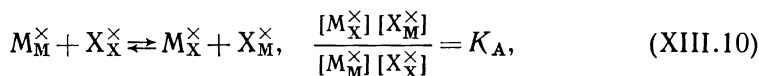
Последнее при $[M_{ix}^{\times}] \ll [V_{im}^{\times}]$; $[X_{ix}^{\times}] \ll [V_{ix}^{\times}]$ и $[V_{im}^{\times}] = 1 - [M_{im}^{\times}] \approx 1$ и $[V_{ix}^{\times}] = 1 - [X_{ix}^{\times}] \approx 1$ превращается в соотношение

$$[M_{ix}^{\times}]^n [X_{ix}^{\times}]^m = K_I. \quad (\text{XIII.9''})$$

Разупорядочение подобного типа пока не наблюдалось. Изменения, которые необходимо внести в том случае, когда вероятность образования дефектов M_{im} и X_{ix} зависит от ближайшего окружения, обсуждались в разделе X.1.

XIII.1.3. Антиструктурное разупорядочение

Третий тип симметричного атомного разупорядочения — антиструктурное разупорядочение соответствует реакции

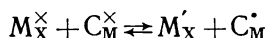


константа равновесия которой при $[M_M^{\times}] = [X_X^{\times}] \approx 1$ записывается в виде

$$[M_X^{\times}] [X_M^{\times}] = K_A. \quad (\text{XIII.10'})$$

Отметим, что концентрации указанных дефектов связаны простым соотношением независимо от значений n и m в формуле $M_n X_m$.

В данном случае, как и при разупорядочении по Шоттки, выигрыш в энергии часто получается за счет перехода электронов между дефектами. Если M — более электроположительный элемент (металл), а X — более электроотрицательный (неметалл), то обычно M оказывается акцептором, а X — донором. Тогда переход электронов соответствует процессу



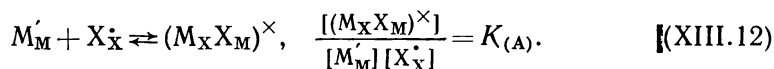
с константой равновесия

$$\frac{[\bar{M}_X^{\cdot}] [X_M^{\cdot}]}{[M_X^{\times}] [X_M^{\times}]} = K.$$

Последнее соотношение вместе с уравнением (XIII.10') дает

$$[M_X^{\cdot}] [X_M^{\cdot}] = K'_A. \quad (\text{XIII.11})$$

Ассоциаты могут образоваться по реакции



При низких степенях разупорядочения это дает

$$[(M_X X_M)^{\times}] = K_{(A)}. \quad (\text{XIII.12'})$$

В соединениях типа $M_n X_m$ разупорядочение рассматриваемого типа встречается, когда размеры и электроотрицательности атомов M и X близки. Пока оно наблюдалось в теллуриде висмута $Bi_2 Te_3$ [4], станниде магния $Mg_2 Sn$ [5], и, вероятно, в антимонидах кадмия и цинка $CdSb$ и $ZnSb$.

XIII.1.4. Разупорядочение по Френкелю [6]

Первый и, по-видимому, основной тип асимметричного разупорядочения — это разупорядочение по Френкелю. Оно связано с переходом атомов или ионов из узлов кристаллической решетки в междоузлия. Для соединения $M_n X_m$

образование дефекта по Френкелю описывается уравнениями

$$M_M^\times + V_I^\times \rightleftharpoons M_I^\times + V_M^\times, \quad \frac{[M_I^\times][V_M^\times]}{[M_M^\times][V_I^\times]} = K_F, \quad (\text{XIII.13})$$

$$M_M^\times + V_I^\times \rightleftharpoons M_I^\bullet + V_M', \quad \frac{[M_I^\bullet][V_M']}{[M_M^\times][V_I^\times]} = K_F, \quad (\text{XIII.14})$$

а при низких концентрациях M_I^\times , M_I^\bullet , V_M^\times , V_M'

$$[M_I^\times][V_M^\times] = K_F, \quad (\text{XIII.13}')$$

$$[M_I^\bullet][V_M'] = K_F'. \quad (\text{XIII.14}')$$

Так же как и при антиструктурном разупорядочении, возникают простые соотношения, содержащие первые степени концентраций независимо от значений n и m в формуле $M_n X_m$. Могут образоваться и ассоциаты дефектов

$$M_M^\times + V_I^\times \rightleftharpoons (M_I V_M)^\times, \quad \frac{[(M_I V_M)^\times]}{[M_M^\times][V_I^\times]} \approx [(M_I V_M)^\times] = K_{15}. \quad (\text{XIII.15})$$

Уравнения типа (XIII.13) — (XIII.15) аналогичным образом записываются для атомов (или ионов) X.

XIII.1.5. S-A-разупорядочение

Комбинированное разупорядочение по Шоттки и антиструктурное описываются уравнениями

$$M_M^\times \rightleftharpoons M_X^\times + \left(1 + \frac{n}{m}\right) V_M^\times, \quad \frac{[M_X^\times][V_M^\times]^{(1+n/m)}}{[M_M^\times]} \approx [M_X^\times][V_M^\times]^{(1+n/m)} = K_{SA(M)} \quad (\text{XIII.16})$$

и аналогичными выражениями для дефектов V_X и X_M . Этот тип разупорядочения, вероятно, характерен для NiAl, где преобладают дефекты Ni_{Al} и V_{Ni} [7].

XIII.1.6. I-A-разупорядочение

Комбинация междоузельного и антиструктурного разупорядочения соответствует реакции

$$mM_M^\times + \frac{m}{n}(n+m)X_X^\times + mV_{IM}^\times + \left(2\frac{m}{n} + 1\right)V_{IX}^\times = mM_X^\times + \frac{m}{n}(n+m)X_{IX}^\times,$$

в которой незанятые междоузлия исчезают и появляются вновь за счет сложного эффекта — уменьшения общего числа узлов в кристалле и заполнения междоузлий атомами X. Применение закона действия масс к указанной реакции дает

$$\frac{[M_X^\times]^m [X_{IX}^\times]^{\frac{m}{n}(n+m)}}{[M_M^\times]^m [X_X^\times]^{\frac{m}{n}(n+m)} [V_{IM}^\times]^m [V_{IX}^\times]^{(2\frac{m}{n} + 1)}} = K_{IA}. \quad (\text{XIII.17})$$

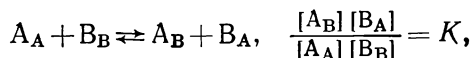
При $[M_X^\times]$ и $[X_{IX}^\times] \ll 1$ получаем

$$[M_X^\times]^m [X_{IX}^\times]^{\frac{m}{n}(n+m)} = K_{IA}. \quad (\text{XIII.17}')$$

Подобные соотношения легко написать и для атомов X_M и M_I . Примеры I-A-разупорядочения не наблюдались.

XIII.1.7. Разупорядочение при распределении катионов

Разупорядочение при распределении катионов напоминает антиструктурное и встречается в соединениях, в которых несколько катионов занимают различные узлы. Например, для соединения AB_2O_4 , в котором атомы А занимают узлы А, а атомы В — узлы В, при разупорядочении протекает реакция обмена [7], которая описывается уравнением, аналогичным (XIII.10):



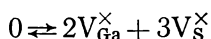
Разупорядочение в катионной подрешетке особенно важно для понимания свойств магнитных материалов (ферриты). Более детально оно обсуждается в разделе XVIII.1.

XIII.1.8. Равновесия дефектов в кристаллах с разупорядочением в отдельных подрешетках; иодид серебра (αAgI), сульфид галлия (Ga_2S_3), магнетит (Fe_3O_4), вода (H_2O)

В рассмотренных ранее кристаллах каждый компонент решетки, за небольшим исключением, занимает все узлы данного типа. В структуре некоторых веществ, например иодистом серебре αAgI [8, 9], соединении Ag_2HgI_4 [10], сульфиде галлия Ga_2S_3 и других халькогенидах с общей формулой M_2X_3 [11, 12] заполнена только часть узлов данного типа.

В этих веществах часть ионов произвольно распределена по большому количеству узлов: в иодистом серебре αAgI это относится к ионам серебра, в соединении Ag_2HgI_4 два атома серебра и один атом ртути имеют возможность размещаться по четырем узлам, а в сульфиде галлия Ga_2S_3 два атома галлия — по четырем эквивалентным положениям в решетке. Это находит свое отражение в статистике дефектов. Рассмотрим с этой точки зрения сульфид галлия Ga_2S_3 .

Если бы размещение атомов галлия было строго упорядоченным, то $2N$ атомов галлия располагались бы по $2N$ узлам, а незаполненные узлы играли бы роль свободных междоузлий. Собственное атомное разупорядочение, например по Шоттки, могло бы возникнуть в результате реакции



с константой равновесия

$$[V_{Ga}^{\times}]^2 [V_S^{\times}]^3 = K_s. \quad (XIII.18)$$

Если бы атомы галлия размещались совершенно произвольно, то для такой же реакции вакансии V_{Ga}^{\times} , образованные за счет разупорядочения по Шоттки, не отличались бы от большего числа свободных узлов, связанных с распределением $2N$ атомов галлия по $3N$ узлам.

Следовательно,

$$[V_{Ga}^{\times}] \approx \text{const}$$

и

$$[V_S^{\times}] \approx \text{const}.$$

Есть основания полагать, что распределение атомов галлия не является вполне хаотическим. Насыщенность химических связей (если считать, что атомы в кристалле связаны ковалентными химическими связями) и необходимость сохранения электронейтральности (если допустить, что кристалл построен из ионов Ga^{3+} и S^{2-}) требуют присутствия 2 атомов галлия и 3 атомов серы в каждой части кристалла, т. е. в данном случае будет существовать определенный ближний порядок.

Опишем такую структуру, исходя из ограниченного числа (n) конфигураций с идеальным ближним порядком и объясняя любое отклонение от него как термическое разупорядочение типа Френкеля или Шоттки.

Ньюмен показал [13], что это можно сделать, если построить структуру с дальним порядком на основе конфигураций с ближним порядком, расположенных по некоторым правилам*.

В сульфиде галлия Ga_2S_3 каждый атом галлия окружен 4 атомами серы, а каждый атом серы — в среднем $2\frac{2}{3}$ атомами галлия. Разумно предположить, что усреднение связано с наличием конфигураций двух типов: атома серы, который окружают 2 атома галлия + 2 вакансии (S_2), и атома серы, который окружают 3 атома галлия + 1 вакансия (S_3). Другие конфигурации ($4 + 0, 1 + 3$) энергетически не выгодны и их можно не принимать во внимание. Для достижения требуемого усреднения $2\frac{2}{3}$ необходимо, чтобы числа (n) для двух указанных конфигураций (S_2 и S_3) находились в отношении $n(\text{S}_2) : n(\text{S}_3) = 1 : 2$.

Без нарушения этого условия можно только одним способом составить структуру, в которой каждый атом галлия окружен комбинацией $1\text{S}_2 + 3\text{S}_3$, а каждая вакансия — $2\text{S}_2 + 2\text{S}_3$. Это означает, что все атомы галлия (аналогично и вакансии) имеют фиксированное число других атомов галлия (7) и вакансий (5), размещенных по ближайшим металлическим узлам.

При регулярном размещении рассмотренных комбинаций возникает дальний порядок. Можно построить решетку с фиксированными числами n , но с разным окружением каждого атома галлия и каждой вакансии. В этом случае дальний порядок отсутствует.

Любое нарушение указанных правил построения решетки приводит к локальному нарушению, которое рассматривается как дефект. Например, при удалении атома галлия возникает вакансия (V_{Ga}), окружение которой отличается от окружения основной вакансии (V_1). Поэтому она играет роль дефекта. Аналогичным образом атом галлия, помещенный в основную вакансию (Ga_1), отличается от нормального атома галлия (Ga_{Ga}).

Именно эти атомы и вакансии с искаженным окружением и имеют большое значение в статистике дефектов. С их помощью осуществляется разупорядочение по Шоттки и Френкелю и с ними связано отклонение от стехиометрии.

Отличие основных и дефектных вакансий позволяет объяснить, почему структуры типа GaS_3 содержат много вакансий и в то же время трудно растворяют избыточный галлий. Основные вакансии оказываются скорее междоузлиями, чем истинными вакансиями, в роли которых выступают дефектные вакансии. Поэтому основные вакансии обозначены символом V_1 .

Атомы серы образуют правильную структуру, поэтому определить вакансии серы нетрудно: каждый пропуск атома серы является вакансией (V_S). Поскольку имеется два типа атомов серы (S_2 , S_3), то следует различать и два типа вакансий (V_{S_2} и V_{S_3}). Энергии образования их неодинаковы, и при нагревании образуются, вероятно, вакансии V_{S_2} . В этом случае разупорядочение по Шоттки можно записать в виде



Концентрации узлов должны быть выражены в долях S_2 , а не через общую концентрацию серы. Так как $[\text{S}_2] = \frac{1}{3}[\text{S}]_{\text{tot}}$, то концентрация вакансии V_S в три раза больше, чем общая концентрация вакансий атомов серы.

Другим примером вещества с нарушенной подрешеткой может служить магнетит Fe_3O_4 .

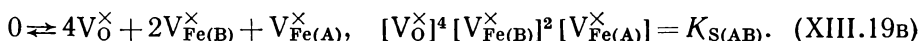
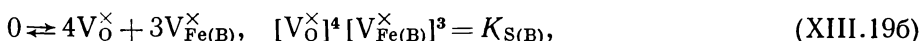
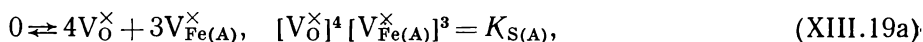
Магнетит кристаллизуется в структуре шпинели, в которой атомы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку, а атомы металла занимают

* Аналогичное положение наблюдается и для льда (см. разд. XVIII.2).

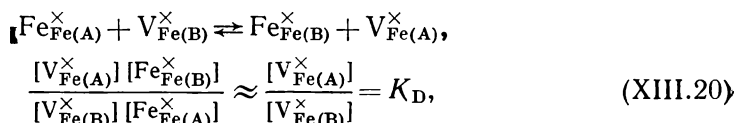
тетраэдрические (узлы А) и октаэдрические (места В) пустоты. На одну формульную единицу приходится одна тетраэдрическая (узел А) и две октаэдрические (узлы В) пустоты. Тетраэдрическая пустота занята ионом Fe^{3+} , а две октаэдрические — ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , распределенными статистически. Так как ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} отличаются только зарядом, то это соответствует произвольному распределению N электронов по $2N$ узлам, что как раз и объясняет металлический характер проводимости магнетита Fe_3O_4 . Как указанный факт влияет на разупорядочение по Шоттки?

Если свободные электроны распределены равномерно, что следует ожидать исходя из их взаимного отталкивания (ближний порядок), то вакансии кислорода и железа вполне определены.

Равновесие по Шоттки записывается различными способами в зависимости от того, образуются ли вакансии металла в октаэдрических (узлы В), тетраэдрических (узлы А) или в тех и других пустотах:

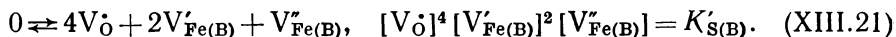


Соотношения (XIII.19a) — (XIII.19в) связаны между собой уравнением реакции перехода вакансий из тетраэдрических в октаэдрические пустоты, которая определяет распределение вакансий по узлам А и В:



и, следовательно, $K_{\text{S(A)}} = K_{\text{S(B)}} K_{\text{D}}^3 = K_{\text{S(AB)}} K_{\text{D}}^2$.

Численная величина K_{D} определяет долю нейтральных вакансий, преобладающих в А- или В-узлах. Так как вакансия V_{Fe}^{\times} действует как акцептор, а вакансия V_{O}^{\times} — как донор, то возможна ионизация и перенос заряда так же, как в упорядоченных структурах. Осложнения возникают из-за неравенства числа вакансий V_{O} и V_{Fe} . Допуская, что вакансии V_{Fe} соответствуют узлам В, т. е. что K_{D} мало, для заряженных вакансий получаем



Другим примером системы, не имеющей дальнего порядка, оказывается лед (разд. XVIII.2). Статистическое распределение катионов в соединениях αAgI , αCuBr и влияние его на ионную проводимость обсуждаются в разделе XIII.2.5.

XIII.2. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

В принципе кристалл содержит все возможные типы дефектов. Однако обычно некоторые из них оказываются более важными, чем другие. Именно они главным образом и определяют физические свойства кристалла.

Если преобладающие дефекты известны, то из подходящих экспериментальных данных можно найти константу равновесия для соответствующего процесса разупорядочения.

Однако для определения типа основных дефектов часто не имеется достаточной информации. В таких случаях для оценки относительной важности различных процессов дефектообразования полезно оценить численные значения констант равновесия, в соответствии с которыми и интерпретировать экспериментальные результаты.

Константы равновесия имеют вид

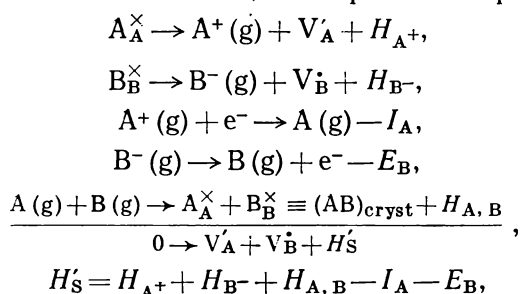
$$K = \exp(-G/kT) = K^0 \exp(-H/kT), \quad (\text{XIII.22})$$

$$K^0 = \exp(S/k),$$

где G , H и S — изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции разупорядочения. Итак, задача состоит в том, чтобы оценить величины H и S .

XIII.2.1. Расчет энергий разупорядочения

Для ионных кристаллов энергии разупорядочения рассчитываются с помощью цикла Борна — Габер, включающего возникновение заряженных дефектов за счет удаления ионов из кристалла в пар, превращение ионов в атомы и конденсацию атомов с образованием соединения *. В случае соединения АВ с дефектами по Шоттки цикл Борна — Габер записывается так:

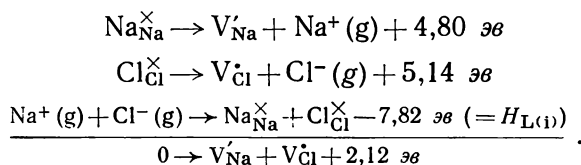


где I_A — энергия ионизации атомов А, E_B — сродство к электрону атома В, $H_{A, B}$ — теплота образования соединения АВ из газообразных атомов А и В. Эти величины определяются экспериментально и обычно известны.

Для оценки величин H_S' ионных кристаллов, в частности галогенидов щелочных металлов, H_{A^+} и H_{B^-} рассчитывают, принимая во внимание кулоновское взаимодействие, потенциал отталкивания Борна, поляризацию и притяжение Ван-дер-Ваальса. Первые расчеты [14, 15] проводились в приближении жесткой решетки. Теория значительно улучшается при введении поправки на перераспределение атомов, окружающих дефект.

Сначала [16] перераспределение ограничивалось атомами первой координационной сферы, т. е. учитывалось отталкивание между дефектом и его ближайшими соседями. В дальнейшем принимались во внимание атомы следующих координационных сфер [17, 18] и общая релаксация кристалла [18], а также использовалось более точное выражение для потенциала отталкивания [19, 37].

Таким образом Фуми и Тоси [19] рассчитали энергии образования дефектов по Шоттки (незанятых анионных и катионных вакансий) в NaCl:



Энергии образования вакансий анионов и катионов при удалении ионов в газовую фазу оказались приблизительно равными. Из этого следует, что должны быть близки и энергии образования вакансий за счет перехода ионов из объема на поверхность кристалла. Поэтому возникновение одиночной

* Аналогичным образом из экспериментальных данных нетрудно найти и энергию образования нейтральных дефектов (см. разд. XIII.3.2.).

ионной вакансии требует энергии $-H_s' \approx 1$ эв, что заметно меньше энергии (≈ 2 эв), необходимой для образования ионной вакансии в германии.

Для соединений с ковалентными связями (ZnS) [20] теорию приходится видоизменять.

Степень ковалентности оценивается по фактическому заряду (e^*) компонентов, что в свою очередь вычисляется из частот поперечных оптических колебаний ν_t (или угловой частоты $\omega_t = 2\pi\nu_t$), статического и высокочастотного значения диэлектрической проницаемости (ϵ_s и $\epsilon_\infty = n^2$). По Сдигети [21], расчетное уравнение для соединения АВ имеет вид

$$e^* = nq = \frac{3(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)^{1/2}}{(2 + \epsilon_\infty)} \nu_t (\pi v M)^{1/2}, \quad (\text{XIII.23})$$

в котором $v = 1/N$ — объем и M — приведенная масса пары атомов $A + B$. Если величина ν_t неизвестна, то она определяется [21] по сжимаемости (κ) с помощью соотношения

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 a^2}{v} M \nu_t^2 \frac{(\epsilon_0 + 2)}{(\epsilon_\infty + 2)}, \quad (\text{XIII.24})$$

где a — расстояние между ближайшими соседями.

Экспериментальная величина ν_t хорошо согласуется с расчетным значением. Например, для теллурида кадмия CdTe рассчитано [22] $\nu_t = 4,47 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1} = 149 \text{ см}^{-1}$, а из опыта найдено $\nu_t = 150 \text{ см}^{-1}$ [23] и 140 см^{-1} [24]. Поттер [25] предложил оценивать эффективный заряд из данных по сжимаемости.

К сожалению, предложенные методы определения заряда не указывают, какой компонент заряжен положительно, а какой отрицательно. Например, формулу сульфида цинка ZnS можно рассматривать как Zn^+S^- и как Zn^-S^+ (последняя формула ближе к распределению зарядов в чисто ковалентной модели $\text{Zn}^{2-}\text{S}^{2+}$). Для определения знака заряда неплохо бы использовать величины электроотрицательности по Полингу [26], исходя из которых следует ожидать, что металлический компонент заряжен положительно, а металлоидный — отрицательно.

Экспериментально знак зарядов можно определить по пьезоэлектрическому эффекту и данным рентгеноструктурного анализа о последовательности плоскостей, составленных из атомов металла и неметалла.

Для кубического ZnS обнаружено [26а, 27], что при сжатии цинковая сторона заряжена отрицательно, а это свидетельствует о положительном заряде металла. Аналогичное распределение зарядов обнаружено в гексагональных CdS, CdSe и кубическом ZnTe [28]. В табл. XIII.1 приведены заряды компонентов для различных соединений типа АВ.

Таблица XIII.1

Электрические заряды компонентов, $e^* = nq$. Знак плюс указывает на положительный заряд металлического компонента

Соединение	Структура	n	Соединение	Структура	n
LiF	NaCl	0,87 ¹⁾	SiC	ZnS (куб., гекс.)	0,94 ⁶⁾ 1,28 ²⁾
NaF	NaCl	0,93 ¹⁾	SnS	SnS	0,7 ¹⁴⁾
NaCl	NaCl	0,74 ¹⁾	ZnS	ZnS (куб.)	+0,268 ¹⁵⁾
KCl	NaCl	0,80 ¹⁾			0,68 ⁷⁾ 0,96 ⁸⁾
AgCl	ZnS (куб.)	0,8 ²⁾			1,66 ⁹⁾
CuCl	ZnS (куб.)	1,1 ²⁾	ZnSe	ZnS (куб.)	0,099 ¹⁵⁾
CuBr	ZnS (куб.)	1,0 ²⁾	ZnTe	ZnS (куб.)	+0,066 ¹⁵⁾
PbS	NaCl	0,8 ²⁾	ZnO	ZnS (гекс.)	(1,1—1,3) ¹⁵⁾
MgO	NaCl	1,76 ⁹⁾			1,06 ¹⁰⁾
CaO	NaCl	1,52 ⁹⁾	CdS	ZnS (куб.)	0,84 ¹⁵⁾
SrO	NaCl	1,16 ⁹⁾		ZnS (гекс.)	+(0,77—0,90) ¹⁵⁾
AlSb	ZnS (куб.)	0,48 ⁵⁾			0,73 ¹¹⁾
GaAs	ZnS (куб.)	0,43 ⁵⁾	CdSe	ZnS (гекс.)	+(0,55—0,68) ¹⁵⁾
		0,46 ¹³⁾	CdTe	ZnS (куб.)	0,081 ¹⁵⁾ ,
GaSb	ZnS (куб.)	0,30 ⁵⁾			0,76 ³⁾
		0,39 ¹²⁾			0,62—0,95 ⁴⁾
InP	ZnS (куб.)	0,60 ⁵⁾			
InAs	ZnS (куб.)	0,56 ⁵⁾			
InSb	ZnS (куб.)	0,34 ⁵⁾			
		0,65 ¹³⁾			
		-0,45 ¹⁶⁾			

- ¹⁾ Szigeti B., Trans. Faraday Soc., 45, 156 (1949); Proc. Roy. Soc. (London), A204, 51 (1950).
- ²⁾ Burstein E., Egli P., Electronics and Electron Physics, 7, 1 (1955).
- ³⁾ de Nobel D., Philips Res. Rep., 14, 361 (1959);
Fischer P., Fan H. Y., Bull. Am. Phys. Soc., 4, 409 (1959).
- ⁴⁾ Moss T. S., Proc. Phys. Soc. (London), 74, 490 (1959).
- ⁵⁾ Picus G. J., Burstein E., Henvi B. W., Hass M., J. Phys. Chem. Solids, 8, 282 (1959).
- ⁶⁾ Lely J. A., Kröger F. A., International Colloquium on Semiconductors and Phosphors, Garmisch Partenkirchen, 1956. Fr. Vieweg, Braunschweig, 1958, p. 522.
- ⁷⁾ Saksena B. D., Phys. Rev., 81, 1012 (1951).
- ⁸⁾ Asano S., Tomishima Y., J. Phys. Soc. Japan, 11, 644 (1956).
- ⁹⁾ Yamashita J., Kurosawa T., J. Phys. Soc. Japan, 9, 949 (1954).
- ¹⁰⁾ Collins R. J., Kleinman D. A., J. Phys. Chem. Solids, 11, 190 (1959).
- ¹¹⁾ Keffler F., J. Chem. Phys., 33, 1267 (1960).
- ¹²⁾ Potter R. F., J. Phys. Chem. Solids, 3, 223 (1957).
- ¹³⁾ Hambleton K. G. et al., Proc. Phys. Soc. (London), 77, 1147 (1961).
- ¹⁴⁾ Haas C., Gorbey M. M. G., J. Phys. Chem. Solids, 20, 197 (1961).
- ¹⁵⁾ Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R., Phys. Rev., 129, 1009 (1963).
- ¹⁶⁾ Attard A. E., Azaroff L. A., J. Appl. Phys., 34, 774 (1963).

Другой метод оценки ковалентного характера связи состоит в сравнении экспериментальной энергии решетки, полученной по циклу Борна — Габера, с теоретическим значением, рассчитанным для чисто ионной модели [29]. Для соединения АВ

$$H_L = (1 - 1/n) MN_{Av} z^2 q^2 / a,$$

где N_{Av} — число Авогадро, M — константа Маделунга, n — коэффициент в выражении для потенциала отталкивания $V \sim r^{-n}$, zq — заряд ионов, a — расстояние до ближайших ионов противоположного знака. В то же время

$$(H_L)_{B-H} = H^\circ + H_{\text{subl. A}} + H_{\text{subl. B}} + I_A - E_B,$$

где H° — стандартная теплота образования, H_{subl} — теплота сублимации компонентов А и В (с образованием атомов А и В), I_A — энергия ионизации электроположительного компонента (А), E_B — сродство к электрону электроотрицательного компонента (В).

Таблица XIII.2

Экспериментальные энергии кристаллической решетки и теоретические величины, рассчитанные для чисто ионной модели ^{a)}

Соединение	H_L , ккал/моль		Соединение	H_L , ккал/моль	
	экспериментальные данные (Борн-Хабер)	теоретическое значение		экспериментальные данные (Борн-Хабер)	теоретическое значение
LiF	246	244,3	CdS	808	771
NaCl	184,7	180,3	CdSe	800	747
CsF	177,2	172,7	CdTe б)	768±50	695
CdO	910	873			

^{a)} Все значения, за исключением H_L CdTe, взяты из работы: Born M., Göppert-Mayer M., Handb. d. Physik, Springer, Berlin, 24 (II), 726 (1933).

^{б)} de Nobel D., Philips Res. Rep., 14 361 (1959).

Энергии решеток некоторых соединений типа АВ представлены в табл. XIII.2. Из приведенных в таблице данных следует, что для галогенидов щелочных металлов экспериментальные и теоретические величины хорошо согласуются, а это подтверждает ионный характер связи в указанных веществах. Для других соединений согласие не такое хорошее, что служит указанием на некоторую степень ковалентности химических связей.

Изложенный метод можно усовершенствовать, рассчитывая энергии решеток для различных моделей с неодинаковой степенью ковалентности связи. Результаты расчета, проведенного Асано и Томисима [20] для ZnS, показали, что цинк заряжен положительно. Заряд составляет 1,66 q и существенно отличается от значений, найденных другими методами. Наконец, сведения о характере связи получают, сравнивая экспериментально найденные периоды идентичности кристаллической решетки с суммой соответствующих ионных и ковалентных радиусов [30], а также по парамагнитному резонансу ионов Mn^{2+} , введенных в данное вещество [30а]. Необходимо подчеркнуть, что рассматриваемые заряды являются эффективными и в известной степени зависят от метода, которыми они определены. Поэтому различные методы дают неодинаковые результаты [31].

Параметры уравнения $K = K^0 \exp(-H/kT)$ и $\Delta v/v$ для разупорядочения по Шоттки и Френкелю в различных веществах (H в эв, $K^0 1/2$ в мольных долях)

Соединение	Реакция	$H_{\text{рассч}}$	$K^0 1/2_{\text{рассч}}$	$H_{\text{набл}}$	$K^0 1/2_{\text{набл}}$	$\Delta v/v$
AgBr	$0 \rightarrow V'_{\text{Ag}} + V_{\text{Br}}^{\bullet}$	—	—	1,5—2,2 ²⁾ 0,9 ⁵⁾	8·10 ^{4 2)} 20 ⁵⁾	1,3—1,65 ²⁾
	$\text{AgAg}^{\times} \rightarrow V'_{\text{Ag}} + \text{Ag}_i^{\bullet}$	—	—	0,87 ¹⁾ 1,19 ²⁾ 1,27 ^{3, 4)}	29 ¹⁾ 157 ²⁾ 600 ³⁾ ; 1500 ⁴⁾	0,55 ²⁾
AgCl	$\text{AgAg}^{\times} \rightarrow V'_{\text{Ag}} + \text{Ag}_i^{\bullet}$	—	—	1,08 ¹⁾ ; 1,2 ⁶⁾ 1,52 ⁷⁾ ; 1,13 ⁸⁾ 1,60 ⁹⁾ ; 1,69 ¹⁰⁾	36 ¹⁾ 1000 ⁷⁾ ; 84 ⁸⁾ 2300 ¹⁰⁾	0,7 ⁸⁾
βAgI	$\text{AgAg}^{\times} \rightarrow V'_{\text{Ag}}\text{Ag}_i^{\bullet}$	0,6—0,8 ¹²⁾	—	0,69 ¹³⁾	—	—
Al_2O_3	$0 \rightarrow 2V'_{\text{Al}}(?) + 3V_{\text{O}}(?)$	—	—	20,4 ³⁶⁾	—	—
BaO	$0 \rightarrow V''_{\text{Ba}} + V_{\text{O}}^{\bullet}$	4,2±3,7 ⁴³⁾	—	—	—	—
CaF_2	$\text{E}_{\text{F}}^{\times} + V_{\text{F}}^{\times} \rightarrow V_{\text{F}}^{\bullet} + \text{F}_i^{\bullet}$	—	—	2,8 ³⁵⁾	12·10 ^{3 35)}	—
CaO	$0 \rightarrow V''_{\text{Ca}} + V_{\text{O}}^{\bullet}$	3—5 ¹¹⁾	—	—	—	—
CdS	$0 \rightarrow V_{\text{Cd}}^{\times} + V_{\text{S}}^{\times}$	—	—	~4 ³⁸⁾	—	—
	$0 \rightarrow V'_{\text{Cd}} + V_{\text{S}}^{\bullet}$	—	—	~2,7 ³⁸⁾	—	—
CdT _e	$\text{CdCd}^{\times} \rightarrow V_{\text{Cd}}^{\times} + \text{Cd}_i^{\bullet}$	—	—	2,37 ¹⁴⁾	—	—
	$\text{CdCd}^{\times} \rightarrow V'_{\text{Cd}} + \text{Cd}_i^{\bullet}$	—	—	1,04 ¹⁴⁾	1,7·10 ^{-4 14)}	—
KBr	$0 \rightarrow V'_{\text{K}} + V_{\text{Br}}^{\bullet}$	1,92 ¹⁵⁾	—	1,96 ⁴²⁾ ; 2,0 ⁴⁴⁾	—	—
KCl	$0 \rightarrow V'_{\text{K}} + V_{\text{Cl}}^{\bullet}$	2,18—2,21 ¹⁶⁾	—	2,3 ³⁷⁾ ; 2,1 ^{18, 44)} ; 2,4 ¹⁹⁾	45 ¹⁹⁾	—
LiBr	$0 \rightarrow (V_{\text{K}}V_{\text{Cl}})^{\times}$	1,46 ^{16, 17)} ; 1,28 ³³⁾	—	0,9 ³⁰⁾	—	—
	$0 \rightarrow V'_{\text{Li}} + V_{\text{Br}}^{\bullet}$	—	—	1,80 ²⁰⁾	815 ²⁰⁾	—

Продолжение табл. XIII.3

Соединение	Реакция	$H_{\text{рассч}}$	$K^{0\ 1/2}_{\text{рассч}}$	$H_{\text{набл}}$	$K^{0\ 1/2}_{\text{набл}}$	$\Delta v/\nu$
LiCl	$0 \rightarrow V'_{\text{Li}} + V'_{\text{Cl}}$	—	—	2, 12 ²⁰⁾	1700 ²⁰⁾	
LiF	$0 \rightarrow V'_{\text{Li}} + V'_{\text{F}}$	—	—	2, 68 ²⁰⁾	500 ²⁰⁾	
LiI	$0 \rightarrow V'_{\text{Li}} + V'_{\text{I}}$	—	—	1, 34 ²⁰⁾	500 ²⁰⁾	
MgO	$0 \rightarrow V''_{\text{Mg}} + V''_{\text{O}}$	4—6 ¹¹⁾	—	—	—	
NaBr	$0 \rightarrow V'_{\text{Na}} + V'_{\text{Br}}$	—	—	1, 68 ^{23, 27)} ; 1, 66 ²⁸⁾		
NaCl	$0 \rightarrow V'_{\text{Na}} + V'_{\text{Cl}}$	1, 91—2, 12 ¹⁶⁾	50 ²¹⁾	2, 02 ²²⁾ ; 2, 12 ^{23, 34)} 2, 19 ³⁰⁾ ; 2, 06 ²⁴⁾	5, 4 ²²⁾ 13, 4 ³⁴⁾ ; 54 ³⁰⁾	
PbS ^{a)}	$0 \rightarrow (V_{\text{Na}} V_{\text{Cl}})^{\times}$ $0 \rightarrow V'_{\text{Pb}} + V'_{\text{S}}$ $0 \rightarrow V^{\times}_{\text{Pb}} + V^{\times}_{\text{S}}$	1, 31 ^{17, 32)} ; 1, 27 ³³⁾ — —	— — —	1, 30 ²⁵⁾ 1, 75 ²⁶⁾ 2, 4 ²⁶⁾	— 0, 27 ²⁶⁾ —	
SrF ₂	$F^{\times}_{\text{F}} + V^{\times}_{\text{F}} \rightarrow F'_{\text{F}} + V'_{\text{F}}$	—	—	0, 64 ^{40, 41)}	0, 039 ^{40, 41)}	
SrO	$0 \rightarrow V''_{\text{Sr}} + V''_{\text{O}}$	3, 5 ¹¹⁾	—	—	—	
UO ₂	$O^{\times}_{\text{O}} \rightarrow V^{\bullet}_{\text{O}} + O'_{\text{F}}$	—	—	3, 44 ³¹⁾		
ZnS	$0 \rightarrow V''_{\text{Zn}} + V''_{\text{S}}$ $0 \rightarrow (V_{\text{Zn}} V_{\text{S}})^{\times}$ $Zn^{\times}_{\text{Zn}} + V^{\times}_{\text{F}} \rightarrow V''_{\text{Zn}} + Zn^{\bullet}_{\text{F}}$ $S^{\times}_{\text{S}} + V^{\times}_{\text{F}} \rightarrow V^{\bullet}_{\text{S}} + S'_{\text{F}}$	4—6 ²⁰⁾ 4—6 ²⁰⁾ 4, 5—6 ²⁰⁾ 10 ²⁰⁾	— — — —			

а) Приведенные данные могут относиться и к разупорядоченно по Френкелю атомов свинца (см. разд. XV.1).

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ XIII.3

- ¹⁾ Koch E., Wagner C., Z. phys. Chem., **B38**, 295 (1937).
- ²⁾ Kurnick S. W., J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952); see also Tannhauser D. S., J. Phys. Chem. Solids, **5**, 224 (1958).
- ³⁾ Teltow J., Ann. Phys., **5**, 63, 71 (1950).
- ⁴⁾ Christy R. W., Lawson A. W., J. Chem. Phys., **19**, 517 (1951).
- ⁵⁾ Zieten W., Z. Physik, **145**, 125 (1956).
- ⁶⁾ Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., **16**, 959 (1943).
- ⁷⁾ Kobayashi K., Phys. Rev., **85**, 150 (1952).
- ⁸⁾ Zieten W., Z. Physik, **146**, 451 (1956).
- ⁹⁾ Compton W. D., Mauer R. J., J. Phys. Chem. Solids, **1**, 191 (1956).
- ¹⁰⁾ Ebert I., Teltow J., Ann. Phys., **15**, 268 (1956).
- ¹¹⁾ Yamashita J., Kurasa wa T., J. Phys. Soc. Japan., **9**, 944 (1954).
- ¹²⁾ Lieser K. H., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **9**, 216 (1956).
- ¹³⁾ Lieser K. H., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **2**, 238 (1954).
- ¹⁴⁾ de Nobel D., Philips Res. Rep., **14**, 361 (1959).
- ¹⁵⁾ Mott N. F., Littleton M. J., Trans. Faraday Soc., **34**, 485 (1938); Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
- ¹⁶⁾ Fumi F. G., Tosi M. P., Disc. Faraday Soc., **23**, 92 (1957).
- ¹⁷⁾ Tosi M. P., Fumi F. G., Nuovo Cim., **7**, 95 (1958).
- ¹⁸⁾ Wagner C., Hantelmann P., J. Chem. Phys., **18**, 72 (1950).
- ¹⁹⁾ Kelting H., Witt H., Z. Physik, **126**, 679 (1949); Seitz F., Rev. Mod. Phys., **26**, 7 (1954).
- ²⁰⁾ Haven Y., Rec. trav. chim. Pays Bas, **69**, 1471 (1950).
- ²¹⁾ Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
- ²²⁾ Etzel H. W., Mauer R. J., J. Chem. Phys., **18**, 1003 (1950).
- ²³⁾ Marother D., Crooks H. N., Mauer R. J., J. Chem. Phys., **18**, 1231 (1950).
- ²⁴⁾ Patterson D., Rose G. S., Morrison J. A., Phil. Mag., **1**, 393 (1956).
- ²⁵⁾ Harrison L. G., Morrison J. A., Rudman R. Trans. Faraday Soc., **54**, 106 (1958).
- ²⁶⁾ Bloem J., Philips Res. Rep., **11**, 273 (1956).
- ²⁷⁾ Schamp H. W., Jr., Katz E. Phys. Rev., **94**, 828 (1954).
- ²⁸⁾ Lehfeldt W., Z. Physik, **85**, 717 (1933).
- ²⁹⁾ Asano S., Tomishita Y., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1126 (1958).
- ³⁰⁾ Morrison J. A., Rudman R., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 403 (1958).
- ³¹⁾ Belle J., Auskern A. B., Bostrom W. A., Susko E. S., Proc. 4th Intern. Symp. Reactivity of Solids, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 452.
- ³²⁾ Johnson C. A., Parker E. R., Univ. of California Tech. Rep. AFOSR-TN-60-979 (1960).
- ³³⁾ Tharmalingan R., Lidiard A. B., Phil. Mag., in press.
- ³⁴⁾ Dreyfus R. W., Nowick A. S., J. Appl. Phys., **33**, S 473 (1962).
- ³⁵⁾ Ure R. W., Jr., J. Chem. Phys., **26**, 1363 (1957). Однако в табл. 5 приводится параметр K_F , а не $K_F^{1/2}$.
- ³⁶⁾ Oishi Y., Kingery W. D., J. Chem. Phys., **33**, 480 (1960).
- ³⁷⁾ Allnatt A. R., Jacobs P. W. M., Trans. Faraday Soc., **58**, 116 (1962).
- ³⁸⁾ Раздел XVI. 9.2.
- ³⁹⁾ Biermann W., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **25**, 90 (1960).
- ⁴⁰⁾ Croatto U., Mayer A., Gazz. chim. ital., **73**, 199 (1943).
- ⁴¹⁾ Croatto U., Bruno M., Gazz. chim. ital., **78**, 95 (1948).
- ⁴²⁾ Illingworth R., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 129 (1963).
- ⁴³⁾ Holloway H. J., Chem. Phys., **36**, 2820 (1962).
- ⁴⁴⁾ Phipps T. E., Partridge E. G., J. Am. Chem. Soc., **51**, 1331 (1929).

В табл. XIII.3 приведены для некоторых соединений рассчитанные и наблюдаемые энергии разупорядочения по Шоттки и Френкелю. В нескольких случаях (NaCl, KCl) те и другие данные согласуются хорошо. Способы экспериментального определения энергии разупорядочения рассматриваются в разделе XVI.8.1.

Методы расчета энергии образования дефектов можно использовать и для определения теплоты растворения примесных атомов [32]. Например, Брауэр рассчитал теплоты растворения таллия и марганца в хлоридах натрия и калия [33], двух- и трехвалентного европия в халькогенидах щелочноземельных металлов [34].

ХIII.2.2. Поправки, вытекающие из теории Дебая — Хюккеля

При расчете энергий образования дефектов допускалось, что дефекты не взаимодействуют. Это не совсем так. Дефекты с одинаковым эффективным зарядом отталкиваются, а с разным — притягиваются. В результате положительные дефекты окружаются отрицательными и наоборот, а концентрации (x) заменяются активностями (a), причем $a = fx$. Коэффициент активности (f) вычисляется на основе теории Дебая — Хюккеля, предложенной для учета подобных взаимодействий в жидких электролитах [35, 36].

Согласно этой теории, облако из зарядов противоположного знака вокруг определенного заряженного дефекта (иона) характеризуется радиусом, который в первом приближении равен

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{4\pi q^2 \sum n_i z_i^2}}, \quad (\text{ХIII.25a})$$

где z_i — число элементарных зарядов q на i -м дефекте, n_i — число i -х дефектов в 1 см³. Если выразить концентрации в мольных долях $x_i = n_i/N = n_i v$, где $v = 1/N$ — мольный объем, то

$$l_D = \sqrt{\frac{v \epsilon k T}{4\pi q^2 \sum x_i z_i^2}}. \quad (\text{ХIII.25б})$$

В симметричном случае $z_1 = z_2$ теория дает следующее выражение для коэффициента активности:

$$f_i = \exp\left(-\frac{q^2 z_i^2}{2\epsilon k T l_D}\right) \approx 1 - \frac{q^2 z_i^2}{2\epsilon k T l_D}. \quad (\text{ХIII.26})$$

Теория Дебая — Хюккеля применима только в тех случаях, когда среднее расстояние между одноименно заряженными дефектами превышает расстояние, на которое они приближаются друг к другу за счет энергии теплового движения [37].

Практически эта теория используется до концентраций n_L :

$$n_L \text{ (см}^{-3}\text{)} \leq 8,9 \cdot 10^{17} \left(\frac{\epsilon}{10}\right)^3 \left(\frac{T}{300}\right)^3 \frac{1}{z_1^2 z_2^2 \sum \frac{z_i^2 n_i}{n_2}}.$$

При $\epsilon = 10$, $T = 300^\circ\text{K}$, $z_1 = z_2 = 1$, $n_L \leq 4,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для вещества, содержащего $4 \cdot 10^{22} \text{ атом/см}^3$, это соответствует $x_i \leq 10^{-5}$. Указанные пределы повышаются для больших значений ϵ и T . Поэтому коэффициент активности изменяется между 1 и $1/2$: $1 > f_i > 1/2$.

Заменяя в уравнении $[A][B] = K$ концентрации $[A]$ на активности $a_A = [A]f$ и $[B]$ на $a_B = [B]f$, получаем

$$[A][B] = K/f^2. \quad (\text{ХIII.27})$$

Комбинация формул (III.26), (ХIII.27) и (ХIII.22) дает выражение

$$[A][B] = K_s = K_s^0 \exp\left\{-\left(\frac{H_s}{kT} - \frac{q^2 z_i^2}{\epsilon k T l_D}\right)\right\}. \quad (\text{ХIII.28})$$

В результате взаимодействия эффективная энтальпия образования дефектов уменьшается и дефектов образуется больше. Однако поправка Дебая — Хюккеля мала. Например, для хлорида натрия при температуре плавления она составляет только 0,033 эв [35] *, т. е. не превышает ошибки опыта, и ею можно пренебречь.

ХIII.2.3. Предэкспоненциальные множители

Оценки предэкспоненциальных множителей K^0 проведены Моттом и Герни [38], Винеярдом и Динесом [39], Хантингдоном, Ширном и Вейдом [40].

Множитель f связан с изменением колебательной энтропии при образовании дефектов. Если частота атомных колебаний идеального кристалла — ν_0 ,

* По данным работы [36] это значение составляет 0,065 эв.

а несовершенного — v' , то

$$\Delta S = xk \ln v_0/v' \quad (\text{XIII.29})$$

и, следовательно, $f = \exp(\Delta S/k) = (v_0/v')^x$, где x — число атомов с изменяющейся частотой колебаний. Для вакансии величина x приблизительно равна координационному числу. Для пары дефектов по Шоттки, имеющих соответственно x и y ближайших соседей с частотами v' и v'' , предэкспоненциальный множитель записывается в виде

$$f = (v_0/v')^x (v_0/v'')^y. \quad (\text{XIII.30})$$

При $v_0/v' = v_0/v'' = 0,5$ и $x = y = 6$ (NaCl!) $f = 4000$. Междоузельные атомы также изменяют частоту колебания v_i , поэтому для дефектов по Френкелю (вакансия + атом в междоузлии) фактор f выражается формулой

$$f = (v_0/v_i) (v_0/v'_i)^z (v_0/v')^x, \quad (\text{XIII.31})$$

где z — число соседей междоузельного атома, колеблющихся с частотой v'_i . По данным Мотта и Герни для вакансий $v' < v_0$, для атомов в междоузлиях $v_i > v_0$, $v'_i < v_0$. Поэтому возможно, что значение f по Шоттки больше значения f по Френкелю.

Теймер [41] и Клифстра [42] отмечают, что для вакансий допущение $v' < v_0$ не оправдывается. Используя расчеты Фуми, они показали, что в хлоридах натрия и калия выполняется неравенство $v' > v_0$. Это привело бы к предэкспоненциальному множителю $f < 1$ в противоположность тому, что наблюдается. Все же такие небольшие величины f известны, например, для PbS [43].

Для дефектов с неспаренными электронами в выражение для константы равновесия входит спиновое число 2 для каждого неспаренного спина или в общем мультиплетность g_i электронной конфигурации. Поэтому выражение для K^0 имеет вид $K^0 = g_1 g_2 f$, где g_1 и g_2 — мультиплетности электронных состояний дефектов.

Относительно других факторов, влияющих на величину предэкспоненциального множителя K^0 , единой точки зрения нет. Мотт и Герни [38] и Йост [44] считают, что она обусловлена зависимостью энтальпии образования дефектов H от температуры $H = H^0 + \beta T$ и связана с тепловым расширением кристалла. После подстановки уравнения $H = H^0 + \beta T$ в выражение для константы равновесия K в предэкспоненциальном множителе K^0 появляется новый член $\exp(-\beta/k)$, а график зависимости $\ln K$ от $1/T$ оказывается прямой линией с наклоном H^0 . Хейвен и Ван-Сантен [45], Верт и Зенер [46] показали, что это неверно. Энтальпия и энтропия кристалла связаны. Если $\Delta c_p = \beta$ — разность теплоемкостей (на атом) несовершенного и идеального кристалла, то

$$H = H^0 + \int_0^T \Delta c_p dT, \quad S = S^1 + \int_1^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

и зависимость $\ln K$ от $1/T$ описывается кривой линией, наклон в каждой точке которой обусловлен значением H при каждой температуре, но не величиной H^0 . Предэкспоненциальный множитель содержит член $\exp(S^1/k)$, совпадающий с $g_1 g_2 f$, и дополнительную функцию $\exp\{\beta/k \ln T\} = T^{\beta/k}$. Последняя не только больше, чем $\exp(-\beta/k)$, найденного другими авторами, но и действует в противоположном направлении: уменьшает, а не увеличивает величину K^0 , когда изменение энтальпии H уменьшается с температурой. Если энтальпия H изменяется пропорционально размерам решетки, а коэффициент линейного расширения составляет величину порядка 10^{-4} — 10^{-5} град $^{-1}$, то тогда поправка будет равна 10^{-3} — 10^{-4} при 1000°K . Таким образом, рассмотренный эффект необходимо учитывать.

Однако выражение для фактора f и линейная связь между $\ln K$ и $1/T$, полученные Моттом и др. и Йостом, сохраняются, если считать, что от температуры зависит свободная энергия Гиббса, а не энтальпия (H): $G = H - TS = G^0 + \beta' T$.

Поэтому величина предэкспоненциальных множителей может изменяться в широких пределах от $K^0 = g_1 g_2 f T^{\beta/k}$, когда выполняется соотношение $H = H^0 + \beta T$, до $K^0 = g_1 g_2 f \exp(-\beta/k)$, когда $G = G^0 + \beta T$. Согласно Виньярду [39] и Хантингдону [40] оба дополнительных сомножителя излишни. Если фактор f выражается в виде функции основных колебательных частот, то соотношение $K^0 = g_1 g_2 f$ учитывает все случаи, в том числе и тот, когда энергия зависит от температуры. Тем не менее вопрос о факторах, определяющих величину K^0 , окончательно не решен.

Наблюдаемые значения K^0 для собственного атомного разупорядочения представлены в табл. XIII.3 и изменяются в пределах от $8 \cdot 10^4$ (дефекты по Шоттки в бромистом серебре AgBr) до $1,7 \cdot 10^{-4}$ (дефекты по Френкелю в теллуриде кадмия CdTe). Если их отнести полностью к изменению колебательных частот, то это означало бы уменьшение частот в галогенидах щелочных металлов: $\nu'/\nu = 0,76$ для хлористого натрия; $0,34$ для фтористого лития [39] и увеличение частот в сульфиде свинца $\nu'/\nu = 1,4$ [43]. Такая простая интерпретация может не подтвердиться, поскольку существенную роль играет и температурная зависимость H или G .

Линейная связь между свободной энергией и температурой характерна для собственного электронного возбуждения. Используя данные Рашбрука [47], Джеймс и Ландсберг показали, что линейное изменение концентрации собственных носителей тока как функции $1/T$, а также и температурную зависимость ширины запрещенной зоны (ΔE) многих полупроводников нетрудно объяснить, если величину ΔE интерпретировать как свободную энергию. Джеймс также показал, что, несмотря на то что ширина запрещенной зоны, найденная из оптических данных ($\Delta E_{\text{опт}}$), отличается от ширины запрещенной зоны, определенной из термических измерений ($\Delta E_{\text{терм}}$), температурная зависимость указанных величин ($\Delta E_{\text{опт}}$ и $\Delta E_{\text{терм}}$) в первом приближении оказывается одинаковой. Отсюда следует, что величина $\Delta E_{\text{опт}}$ изменяется так же, как и свободная энергия возбуждения. Соответствующие формулы с $\exp(-\beta/k)$ в предэкспоненциальном множителе представлены в разделе IX.1.5. Вероятно, что функции типа $\exp(-\beta/k)$ появятся и для атомных дефектов. В разделе XIII.1 отмечалось, что атомное разупорядочение можно описать, если исходить из нейтральных или заряженных дефектов, причем одни являются возбужденным электронным состоянием других. Если ширина запрещенной зоны зависит от температуры, то изменяется и энергия указанного возбуждения. Поэтому сомножитель $\exp(-\beta/k)$, вероятно, имеется в выражениях предэкспоненциальных коэффициентов констант реакций образования заряженных и нейтральных дефектов, а также в уравнениях, содержащих отношение указанных коэффициентов.

XIII.2.4. Влияние общего давления на концентрацию собственных атомных дефектов

Так как образование собственных атомных дефектов описывается выражениями типа $[V] = K = \exp(-G/kT)$ для кристаллов простых веществ и $[V_M][V_X] = K_S = \exp(-G/kT)$ для бинарных соединений, то константы K , K_S , K_F и т. д. должны зависеть от давления:

$$\left(\frac{d \ln K}{dP}\right)_T = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v}{kT}, \quad (\text{XIII.32})$$

где Δv — изменение объема, связанное с образованием дефектов. Величину Δv нетрудно рассчитать по формуле (XIII.32) из экспериментальной зависимости константы равновесия от давления при постоянной температуре [50, 51].

На основании данных об изменении объема можно определить тип имеющих дефектов. Объем ионных кристаллов при образовании дефектов по Шоттки увеличивается незначительно по сравнению с молярным объемом.

Это обусловлено релаксацией кристалла вокруг вакансии, в результате которой атомы смещаются по направлению от вакансии *. Для кристаллов с дефектами по Френкелю следует ожидать, что изменения объема будут гораздо меньшими. Без релаксации величина Δv равнялась бы нулю, а с релаксацией возможен небольшой положительный эффект. Курник [51] наблюдал изменение объема, характерное для обоих типов дефектов в бромистом серебре. При средних температурах и мольном объеме 29 см^3 оно составляло $\Delta v = 16 \text{ см}^3 \times \times \text{моль}^{-1}$, т. е. $\Delta v/v = 0,55$, что указывает на разупорядочение по Френкелю. Расчет ожидаемого изменения объема (методами, аналогичными тем, которые использовались при оценке энергий образования дефектов [16—19]) дает для увеличения объема, связанного с вакансиями серебра, величину 10 см^3 , а для избыточного объема, обусловленного ионами в междоузлиях, — 6 см^3 . Курник нашел, что для дефектов, которые могут наблюдаться при высокой температуре, $\Delta v = 38 - 48 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ или $\Delta v/v = 1,3 - 1,65$. Если отнести избыточный объем 10 см^3 к ионам серебра и брома, то для дефектов по Шоттки получаем $\Delta v = 29 + 20 = 49 \text{ см}^3$, что приблизительно и наблюдается на опыте. Поэтому высокотемпературное равновесие дефектов было отождествлено с разупорядочением по Шоттки с константой равновесия

$$K_s = 6,4 \cdot 10^9 \exp(-2q/kT).$$

Другие авторы (Стасив, Зитен) указывают, что дефекты по Шоттки существуют при более низких температурах. Если это правильно, то данные Курника должны относиться к парам дефектов по Шоттки и Френкелю или кластерам. Кроме того, аномальный высокотемпературный эффект, обнаруженный Курником, не подтвердился в работах Бэрри [52], Христи и Лоусона [53].

Если объем ассоциатов дефектов отличается от суммы объемов одиночных дефектов, из которых он состоит, то нужно ожидать, что равновесие процесса ассоциации — диссоциации будет зависеть от давления. Подобные факты отмечались для ассоциации катионных вакансий и двухвалентных примесных атомов в системах $\text{NaCl} + \text{Ca}$, $\text{KCl} + \text{Sr}$ [54]. С ростом давления наблюдалось увеличение числа ассоциатов, что свидетельствует об уменьшении объема при их образовании.

XIII.2.5. Изменения энтропии, энтальпии и объема, связанные с миграцией дефектов

Методы расчета параметров констант равновесия можно использовать и для оценки параметров, описывающих миграцию дефектов. Предполагается, что она определяется свободной энергией промежуточного или так называемого переходного состояния в процессе миграции [55]. Поскольку речь идет об энергии, то переходное состояние — это состояние мигрирующих атомов, соответствующее седловинной точке потенциальной кривой. Его рассматривают как еще один тип дефектов, свободную энергию которого нетрудно рассчитать [56]. Анализ многих явлений переноса (диффузия, ионная проводимость), которые зависят от концентрации, подвижности и коэффициентов диффузии дефектов, зависит от параметров, характеризующих каждую из этих величин. Изучая свойства бромистого серебра, Курник оценил не только изменения энтальпии и объема при образовании дефектов, но и аналогичные величины для ионной проводимости. Для ионов серебра в междоузлии (Ag_i^+) обнаружено, что $H_{\text{мигр}} = 0,148 \text{ эв}$, $\Delta v_{\text{мигр}} = 2,6 \text{ см}^3/\text{г-моль}$; для вакансий серебра (V_A) $H_{\text{мигр}} = 0,36 \text{ эв}$, $\Delta v_{\text{мигр}} = 7,4 \text{ см}^3/\text{г-моль}$.

Данные, относящиеся к миграции дефектов в различных соединениях, представлены в табл. XIII.4, а методы, которыми они получены, описаны в разделе XVI.8.1.

* При образовании вакансий в металлах и неполярных материалах (белый фосфор) наблюдалась релаксация в противоположном направлении [51a].

Таблица XIII.4

Параметры уравнения для подвижности атомных дефектов $v = v_0 \exp(-H/kT) = (q/kT) D = (q/kT) va^2 c \exp(-G/kT)$ и соответствующие изменения объема Δv

Соединение	Дефекты	τ_0 , см ² /(в·сек)	D_0 , см ² /сек	$\gamma_0 = \frac{D_0}{ca^2}$	H , эв	Δv , см ³ /моль	$\Delta v/v$
AgBr	Ag ⁱ	0,95 ¹⁾	0,05 ¹⁾		0,204 ²⁾ ; 0,148 ³⁾	2,6 ⁴⁾	0,09 ⁴⁾
	V _{Ag} ⁱ	0,95 ¹⁾	0,05 ¹⁾		0,49 ²⁾ ; 0,36 ³⁾	7,4 ⁴⁾	0,265 ⁴⁾
	V ⁱ Br или (V _{Br} ; V _{Ag}) ^x				1,95, < 1,65 ³⁰⁾	21 ³⁰⁾	0,72 ³⁰⁾
AgCl	Ag ⁱ	0,12 ¹⁾	6·10 ⁻⁷ ¹⁾ ; 5·10 ⁻⁴ ⁵⁾		0,26 ¹⁾ ; 0,09 ⁵⁾ ; 0,14 ³⁾		
	V _{Ag} ⁱ		2·10 ⁻² ⁵⁾		0,36 ⁵⁾		
	V _{Cl} ⁱ		2 ⁵⁾		0,81 ⁵⁾ ; 0,37 ³⁾		
α AgI	Ag ⁱ				0,056 ⁶⁾		
β AgI	Ag ⁱ				0,14 ⁶⁾		
α Ag ₂ S	Ag ⁱ				0,14 ⁷⁾		
KBr	V _K ⁱ				0,3 ²¹⁾ ; 0,65 ³⁰⁾		
	V ⁱ Br				0,47 ²¹⁾		
KCl	V _K ⁱ	10 ⁸⁾	0,5 ⁸⁾	10 ¹⁴ ⁹⁾	0,79—0,94 ⁸⁾ ; 0,78 ¹¹⁾ ; 0,37 ²¹⁾ ; 1,13 ²⁵⁾ ; расчет; 0,77 ³⁰⁾ ; 0,75 ³⁸⁾ 2 ⁹⁾ ; 1,86 ¹⁰⁾ ; 0,89 ²¹⁾ ; 1,18 ²⁵⁾ *, расчет; 1,8 ³⁸⁾	7,0 ³²⁾	1,19 ³²⁾
	V _{Cl} ⁱ		7 ¹⁰⁾				
LiBr	V _{Li} ⁱ		0,45 ¹²⁾		0,39 ¹²⁾		
LiCl	V _{Li} ⁱ		0,315 ¹²⁾		0,41 ¹²⁾		
LiF	V _{Li} ⁱ		0,61 ¹²⁾		0,65 ¹²⁾ ; 0,7 ³⁷⁾		
LiI	V _{Li} ⁱ		0,65 ¹²⁾		0,38 ¹²⁾		

Продолжение табл. XIII.4

Соединение	Дефекты	τ_0 , сек см^2	D_0 , $\text{см}^2/\text{сек}$	$\nu_0 = \frac{D_0}{ca^2}$	H , эв	$\Delta \nu$, $\text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta \nu/\nu$
NaBr	V'_{Na}		4,36 ¹³); 5,98 ¹⁴); 67 ¹⁵); 57 ¹⁶)		0,80 ¹³); 0,84 ¹⁴); 0,85 ¹⁶)		
	V'_{Br}		0,4 ¹³)		1,18 ¹³)		
NaCl	V'_{Na}	560 ¹⁷), 10 ³ ¹⁸); 1,9 ³⁹)	50 ¹⁸); 28 ¹⁷)	10 ¹⁴ ⁹), 2·10 ¹⁴ ³¹)	0,796 ³¹); 0,86 ¹⁹); 0,78 ¹⁸); р. 74 ³⁸) 0,77—0,83 ¹⁴); 0,60 ²¹); 0,87 ²⁵) расчет 0,75 ⁴¹); 0,8 ⁴²)	7,7 ³²)	0,29 ³²)
	V'_{Cl}		0,1 ¹⁹ , 20); 56 ²³)		1,67 ²⁰); 1,23 ²¹); 1,11 ²³ , 25) расчет 1,07 ²³), 1,46 ²⁴)		
	$(V'_{\text{Na}}V'_{\text{Cl}})^\times$						
CaF ₂	$V\ddot{\text{F}}$				0,7 ³⁵)		
	F'				1,65 ³⁵)		
SrF ₂	F'	35 ⁴⁰)			1,03 ⁴⁰)		
Al ₂ O ₃	$V_{\text{O}}(?)$				2,5 ³⁹)		
FeO	V_{Fe}				1,3—1,5 ³⁷)		
MgO	$V_{\text{O}}(?)$				2,7 ³⁴)		
PrO ₂	V_{O}				1,82 ²⁸)		
TbO ₂	V_{O}				1,8 ²⁸)		
UO ₂	O'	1,3·10 ⁻² ²²) 5,5·10 ⁻³ ²⁶)			1,29 ²²), 1,14 ²⁶)		
ZrC ₂	V_{O}				1,1 ²⁸)		

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ XIII.4

- 1) Koch E., Wagner C., Z. phys. Chem. (B), **38**, 295 (1937).
- 2) Teltow J., Ann. Phys., **5**, 63 (1950).
- 3) Ebert J., Teltow J., Ann. Phys., **15**, 268 (1955).
- 4) Kurnick S. W., J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952).
- 5) Compton W. D., Maurer R., J. Phys. Chem. Solids, **1**, 191 (1956).
- 6) Lieser K. H., Z. phys. Chem., **9**, 302 (1956).
- 7) Wagner C., Z. phys. Chem., B **21**, 42 (1933);
Tubandt C., Reinhold H., Z. phys. Chem. Bodenstein Festband, 874 (1931).
- 8) Kelting H., Witt Z. Physik, **126**, 697 (1949).
- 9) Seitz F., Rev. Mod. Physics, **26**, 7 (1954).
- 10) Ewles J., Jain S. C., Proc. Roy. Soc. (London), **A243**, 353 (1958).
- 11) Wagner C., Hantelmann P., J. Chem. Phys., **18**, 72 (1950).
- 12) Haven Y., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **69**, 1471 (1950).
- 13) Schamp H. W., Jr., Katz E., Phys. Rev., **94**, 828 (1954).
- 14) Marother D., Crooks W., Maurer R. J., J. Chem. Phys., **18**, 1231 (1950).
- 15) Lehfeldt W., Z. Physik, **85**, 717 (1933).
- 16) Phipps T. E., Lansing W. D., Cooke T. G., J. Am. Chem. Soc., **48**, 112 (1956).
- 17) Etzel H. W., Maurer R. J., J. Chem. Phys., **18**, 1003 (1950).
- 18) Bean C., Thesis Univ. of Illinois, cited in ref. [9].
- 19) Chermela M., Compt. rend., **234**, 2601 (1952).
- 20) Patterson D., Rose G. S., Morrison J. A., Phil. Mag. **1**, 393 (1956).
- 21) Laurent J. F., Benard J., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 7 (1957).
- 22) Belle J., Auskern A. B., Bostrom W. A., Susko F. S., Proc. 4th Intern. Symp. Reactivity of Solids, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1961, p. 452; Belle J., Auskern A. B., J. Chem. Phys., **28**, 171 (1958); J. Nuclear Materials, **3**, 267 (1961).
- 23) Lurance N., Phys. Rev., **120**, 57 (1960).
- 24) Tharmalingam K., Lidiard A. B., Phil. Mag., in press.
- 25) Guccione R., Tosi M. P., Asdente M., J. Phys. Chem. Solids, **10**, 162 (1959).
- 26) Aronson S., Roof R. B., Belle J., J. Chem. Phys., **27**, 137 (1957).
- 27) Himmel L., Mehl R. F., Birchenall E., Trans. AIME, **197**, 827 (1953).
- 28) Kuntz U. E., Eyring L., in Kinetics of High-temperature Processes, Ed. by W. D. Kingery, Technology Press MIT, 1959 p. 50
- 29) Kingery W. D., Doty M. E., J. Pappis Hill D. C., J. Am. Ceram. Soc., **42**, 393 (1959); ref. [28], p. 37.
- 30) Tannhauser D. S., J. Phys. Chem. Solids, **5**, 224 (1958).
- 31) Dreyfus R. W., Nowick A. S., J. Appl. Phys., **33**, S 473 (1962).
- 32) Pierce C. B., Phys. Rev., **123**, 744 (1961).
- 33) Oishi Y., Kingery W. D., J. Chem. Phys., **33**, 480 (1960).
- 34) Oishi Y., Kingery W. D., J. Chem. Phys., **33**, 905 (1960).
- 35) Ure R. W. Jr., J. Chem. Phys., **26**, 1363 (1957).
- 36) Gründig H., Z. Physik, **158**, 577 (1960).
- 37) Bergé P., Bull., Soc. Franç. de Min. et Crystallogr., **83**, 57 (1960).
- 38) Allnatt A. R., Jacobs P. W. M., Trans. Faraday Soc., **58**, 116 (1962).
- 39) Bierman W., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **25**, 90 (1960).
- 40) Croatto U., Mayer A., Gazz. chim. ital., **73**, 199 (1943).
Croatto U., Bruno M., Gazz. chim. ital., **78**, 95 (1948).
- 41) Jain S. C., Dahake S. L., Phys. Letters, **3**, 308 (1963).
- 42) Dreyfus R. W., Nowick A. S., Phys. Rev., **126**, 1367 (1962).

Значение $H = 0,056$ эв для иодистого серебра $\alpha\text{-AgI}$, приведенное в таблице, получено по температурной зависимости ионной проводимости: $\sigma = \sigma_0 \exp(-H/kT)$. Ввиду того что катионная подрешетка почти полностью не упорядочена, изменение σ обычно относится к изменению подвижности.

Бирман и Йост [57] различают два типа катионов: неподвижные (в нормальных узлах решетки) и подвижные (в седловинных точках потенциальной кривой). Обозначим их символами Ag^+ и Ag_m^+ и запишем квазихимическое уравнение, связывающее оба типа катионов: $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_m^+$.

Следовательно,

$$\frac{[\text{Ag}_m^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}_m^+]}{1 - [\text{Ag}_m^+]} = K = K^0 \exp(-H/kT),$$

откуда

$$[Ag_m^+] = \frac{K}{1+K}.$$

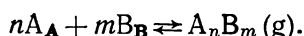
Как отмечают Бирман и Йост, при малых значениях H константа K несильно отличается от единицы, поэтому формулу для концентрации катионов Ag_m^+ нельзя аппроксимировать членом K . Соответственно температурная зависимость должна быть описана соотношением

$$\sigma = \sigma_0 \frac{K}{1+K}.$$

Для иодистого серебра (α -AgI) это приводит к увеличению σ_0 и H до $\sigma_0 = 9,18$ и $H = 0,064$ эв. Кроме того, существенно ближе к теоретической кривой располагаются и экспериментальные точки.

ХIII.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

При равновесии твердого соединения с жидкостью или паром молекулы, а в общем случае группы атомов, отвечающие составу кристалла, могут переходить из одной фазы в другую без изменения. При этом отношение между числом различных узлов в кристалле не изменяется. Например, это происходит, когда из кристалла A_nB_m испаряются молекулы A_nB_m



Применяя закон действия масс к указанной реакции, нетрудно получить соотношение

$$\frac{p_{A_nB_m}}{[A_A^\times]^n [B_B^\times]^m} = K_1, \quad (\text{ХIII.33})$$

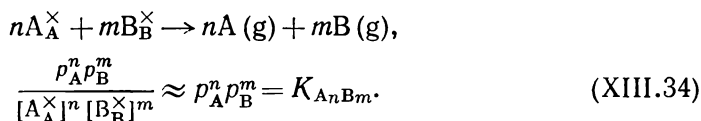
$$[A_A^\times] = 1 - \sum [X_A], \quad [B_B^\times] = 1 - \sum [Y_B],$$

где X_A и Y_B обозначают дефекты в узлах А и В. При малых концентрациях дефектов $[A_A^\times] = [B_B^\times] \approx 1$ получаем

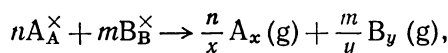
$$p_{A_nB_m} = K_1, \quad (\text{ХIII.33}'$$

что эквивалентно выражению $p_A = K$, справедливому для простых твердых веществ.

В то же время из кристалла могут испаряться атомы А и В с образованием соответствующих атомов в паре:



Если компоненты образуют молекулы A_x и B_y



то уравнение (ХIII.34) принимает вид

$$p_{A_x}^{n/x} p_{B_y}^{m/y} = K'_{A_nB_m}. \quad (\text{ХIII.35})$$

При фазовом переходе $p_{A_nB_m}$ является величиной постоянной, а парциальные давления компонентов подчиняются соотношению типа (ХIII.34) или (ХIII.35). Это означает, что соединение имеет определенный состав пара. Давление пара отдельных компонент оказывается переменным, причем большим значениям p_A или p_{A_x} отвечают низкие величины p_B и p_{B_x} и наоборот.

Перечисленные реакции переноса связаны между собой следующими выражениями:

$$A_n B_m (g) \rightleftharpoons n A (g) + m B (g), \quad \frac{p_A^n p_B^m}{p_{A_n B_m}} = K_P, \quad (\text{XIII.36})$$

$$A_n B_m (g) \rightleftharpoons \frac{n}{x} A_x (g) + \frac{m}{y} B_y (g), \quad \frac{p_A^{n/x} p_B^{m/y}}{p_{A_n B_m}} = K'_P, \quad (\text{XIII.37})$$

$$A (g) \rightleftharpoons \frac{1}{x} A_x (g), \quad \frac{p_{A_x}^{1/x}}{p_A} = K_x, \quad (\text{XIII.38})$$

$$B (g) \rightleftharpoons \frac{1}{y} B_y (g), \quad \frac{p_{B_y}^{1/y}}{p_B} = K_y. \quad (\text{XIII.39})$$

Сравнение формул (XIII.34)—(XIII.37) показывает, что константы связаны соотношениями

$$K_{A_n B_m} = K_1 K_P \text{ и } K'_{A_n B_m} = K_1 K'_P.$$

Из уравнений (XIII.34), (XIII.35), (XIII.38) и (XIII.39) следует, что

$$K'_{A_n B_m} = K_x^n K_y^m K_{A_n B_m}.$$

Эти выражения получены из уравнений реакций, в которых атомы А и В переходят из пара в кристалл без изменения отношения числа узлов для атомов А и В в кристалле. Однако состав пара может изменяться в широких пределах, поэтому интересно выяснить, как это повлияет на состав твердой фазы. Для полностью упорядоченного кристалла без образования дефектов невозможно добавить или удалить атомы в пропорции, отличающейся от характерного для кристаллической структуры отношения числа узлов. Однако при возникновении собственных атомных дефектов появляются реакции независимого переноса компонентов, при которых требование постоянства отношения узлов не нарушается. Отсюда нетрудно сделать вывод о существовании кристалла с составом, отличающимся от валовой формулы. Например, соединение со структурой, в которой на n узлов А приходится m узлов В, может иметь состав $A_n B_{m(1+\delta)}$, где $\delta \geq 0$. В дальнейшем стехиометрическим будем называть кристалл, состав которого точно соответствует соотношению узлов. Термины «нестехиометрический кристалл» или «кристалл с отклонением от стехиометрии» используются для обозначения кристаллов, состав которых не совпадает точно с этим отношением.

То, что компоненты можно добавлять независимо, позволяет говорить об их химическом потенциале, а это исключено для точно стехиометрического соединения [58]. Химические потенциалы можно измерить, поскольку равновесным фазам отвечает равенство химических потенциалов. В качестве внешней фазы лучше выбрать ту, где легче всего определить химические потенциалы. Например, для пара они непосредственно связаны с парциальными давлениями компонентов (разд. IV.2). В дальнейшем оба аспекта обсуждаются детально.

XIII.3.1. Отклонения от стехиометрии и концентрации дефектов

Отклонение от стехиометрии определяют двумя способами. В первом, химическом, отклонение от стехиометрии выражается через валовые концентрации компонентов решетки. Дефекты не рассматриваются отдельно, а величина отклонения указывается только на основании данных химического анализа.

Во втором случае отклонение от стехиометрии выражается через концентрацию дефектов решетки. Таким образом, заключение о химическом составе можно получить из данных о концентрации дефектов, и наоборот.

Результаты химического анализа соединения A_nB_m выражают в виде формул $A_nB_{m+\delta_b}$, $A_nB_{m(1+\delta'_b)}$, $A_{n-\delta_a}B_m$, $A_{n(1-\delta'_a)}B_m$. Для δ и $\delta' \ll n$ и m $\delta'_a \approx \delta'_b = \delta_a/n = \delta_b/m$. Любую из этих величин нетрудно использовать для расчета отклонения от стехиометрии. Однако для многих целей его лучше определить как разницу между атомным отношением В/А в реальном и строго стехиометрическом кристалле

$$\Delta = \frac{m+\delta_b}{n} - \frac{m}{n} = \frac{\delta_b}{n} = \frac{m}{n} \delta'.$$

Чтобы выразить Δ или δ через концентрации дефектов, используем, во-первых, формулу, описывающую состав кристалла по данным химического анализа

$$\frac{[B]_{\text{tot}}}{[A]_{\text{tot}}} = \frac{m+\delta_b}{n},$$

и, во-вторых, соотношение, связывающее концентрацию атомов и дефектов с отношением узлов. Для дефектов Шоттки оно имеет вид

$$\frac{[B_B] + [V_B]}{[A_A] + [V_A]} = \frac{m}{n},$$

при этом $[A]_{\text{tot}} = [A_A]$ и $[B]_{\text{tot}} = [B_B]$. Далее легко получить, что $\delta_b = (m[V_A] - n[V_B])/[A_A]$ и $\Delta = (m[V_A] - n[V_B])/n[A_A]$. Эти уравнения справедливы при концентрациях структурных элементов, выраженных в числе частиц на 1 см^3 или числе атомов в моле. Если использовать концентрации, выраженные в долях узлов $[V_A]_{\text{s.f.}}$, то

$$[V_A]_{\text{s.f.}} = \frac{[V_A]}{[A_A]}, \quad [V_B]_{\text{s.f.}} = \frac{[V_B]}{[B_B]} = \frac{[V_B]n}{[A_A]m}$$

и

$$\Delta = \frac{m}{n} \{ [V_A]_{\text{s.f.}} - [V_B]_{\text{s.f.}} \}.$$

Для соединения АВ $n=m=1$ и, следовательно,

$$\Delta = \delta = [V_A]_{\text{s.f.}} - [V_B]_{\text{s.f.}}.$$

Таким образом можно получить соотношение и для общего случая, когда в соединении A_nB_m одновременно присутствуют дефекты по Шоттки, по Френкелю и антиструктурные:

$$\delta_b = \frac{n \{ [B_A] + [B_i] - [A_B] - [V_B] \} - m \{ [A_B] + [A_i] - [B_A] - [V_A] \}}{[A]_{\text{tot}}}.$$

Так как $B_{\text{tot}}/A_{\text{tot}} \approx m/n$, это позволяет написать следующие формулы:

$$\frac{\delta_b}{m} = \delta' = \left\{ \frac{[B_A] + [B_i] - [A_B] - [V_B]}{[B]_{\text{tot}}} - \frac{[A_B] + [A_i] - [B_A] - [V_A]}{[A]_{\text{tot}}} \right\}, \quad (\text{XIII.40a})$$

$$\Delta = \frac{\delta_b}{n} = \frac{m}{n} \left\{ \frac{[B_A] + [B_i] - [A_B] - [V_B]}{[B]_{\text{tot}}} - \frac{[A_B] + [A_i] - [B_A] - [V_A]}{[A]_{\text{tot}}} \right\}. \quad (\text{XIII.40б})$$

Они показывают, что величины Δ и δ представляют собой разность двух слагаемых: одно соответствует избытку атомов В, а другое — избытку атомов А. От общего случая нетрудно перейти к выражениям для разупорядочения по Шоттки, по Френкелю (атомов А) или антиструктурному соответственно: при $[B_A] = [A_B] = [B_i] = [A_i] = 0$, $[B_A] = [A_B] = [V_B] = [B_i] = 0$ и $[V_A] = [V_B] = [B_i] = [A_i] = 0$. Когда одно из них играет преобладающую роль, то Δ соответствует разности двух простых слагаемых. Одним из процессов разупорядочения пренебрегают, если состав соединения не слишком близок к стехиометрическому. Например, для избытка В при антиструктурном разупоря-

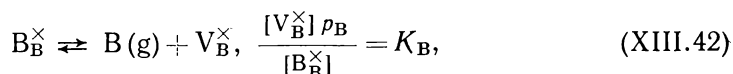
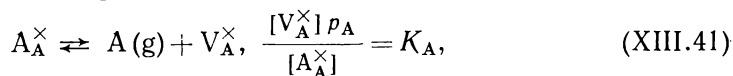
дочении получаем

$$\Delta = \frac{\delta_b}{n} = \frac{n+m}{n} \frac{[B_A]}{[A_A]}.$$

Числовой множитель истолковать легко: при избытке атомов В дробь $m/(m+n)$ относится к структурным единицам B_B , а $n/(m+n)$ — к B_A . Поэтому выражение $\{(m+n)/n\} [B_A]$ отвечает общей избыточной концентрации В. Оно важно, так как именно взаимно замещающие атомы (или вообще дефекты) приводят к изменению физических свойств кристалла и, следовательно, их можно определить на опыте. Разницу между концентрацией дефектов и отклонением от стехиометрии иногда не учитывают [59].

XIII.3.2. Парциальные давления компонентов

В зависимости от типа дефектов переход атомов между кристаллом и соседней фазой описывается различными способами. Например, переход атомов из твердого соединения A_nB_m в пар с образованием и аннигиляцией вакансий записывается следующим образом:

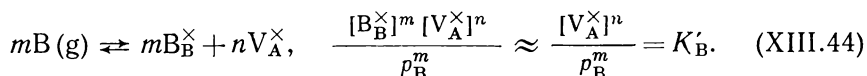
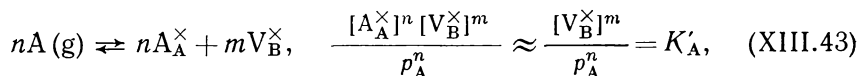


или для

$$[A_A^\times] = [B_B^\times] \approx 1, \quad [V_A^\times] p_A = K_A, \quad (\text{XIII.41}')$$

$$[V_B^\times] p_B = K_B, \quad (\text{XIII.42}')$$

или

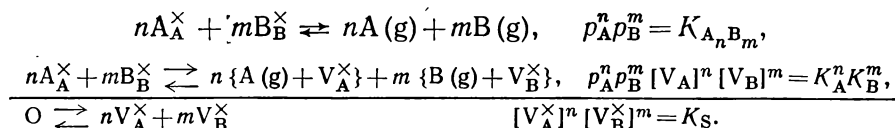


Эти и подобные им уравнения определяются реакциями в газовой фазе и процессом внутри кристалла. Реакции в газовой фазе обсуждались в разделе IV.4. Процессы, протекающие внутри кристалла, отвечают взаимодействию различных дефектов, включая электроны и дырки. Для соединения АВ с дефектами по Шоттки они схематически изображены на рис. XIII.2.

Для полного описания равновесия системы кристалл — пар необходимо учитывать лишь ограниченное число реакций. Удобно использовать реакции, характеризующие равновесие в каждой фазе, и одну реакцию переноса. Константы других возможных процессов нетрудно выразить через константы выбранных реакций. Сделать это нетрудно. Указанные константы выражаются как функции стандартных химических потенциалов всех частиц, включая дефекты. Если число таких частиц совпадает с числом известных (независимых) констант равновесия, то последние определяют все химические потенциалы, с помощью которых при соответствующем комбинировании можно вычислить все остальные константы. Определение указанных фундаментальных параметров составляет конечную цель физико-химического исследования системы подобного рода.

Некоторые примеры взаимосвязи констант равновесия уже встречались при обсуждении равновесий в газовой фазе. Легко убедиться, что константы равновесия реакций (XIII.41) — (XIII.44) связаны с константой Шоттки K_S уравнением $K_A^n K'_A = K_B^m K'_B = K_S$. Другое соотношение, важное для пони-

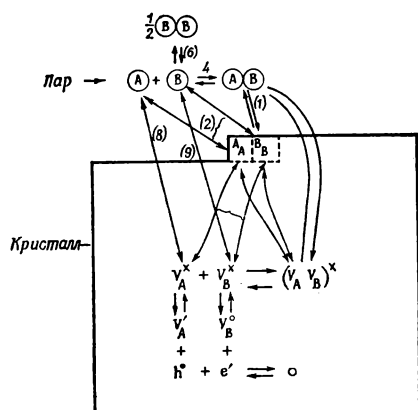
мания влияния равновесия кристалл — пар на концентрацию дефектов, а значит, и на отклонение от стехиометрии, получается при сравнении процессов испарения с образованием и без образования вакансий. Очевидно, что их разница соответствует реакции разупорядочения по Шоттки:



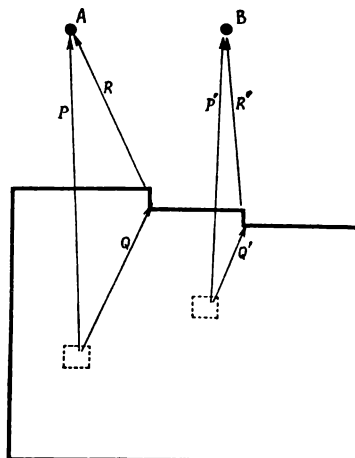
и

$$K_A^n K_B^m = K_{A_n B_m} K_S.$$

Таким образом, стандартная свободная энергия испарения с образованием вакансий равна свободной энергии образования вакансий за счет перехода



Р и с. XIII.2. Реакции, описывающие равновесие в системе пар — кристалл соединения АВ с дефектами по Шоттки.



Р и с. XIII.3. Соотношение между процессами введения или удаления избыточных атомов А или В (процессы Р, Р'), образования вакансий (Q, Q') и испарения А и В с поверхности (R, R'): $P' = Q' + R'$, $P = Q + R$.

атома на поверхность из узла в объеме плюс свободная энергия испарения атомов с поверхности (рис. XIII.3).

$$(P + P') = (Q + Q') + (R + R').$$

Это выражение справедливо для энтальпии и энтропии, а также и для каждого атома в отдельности: $P = Q + R$, $P' = Q' + R'$. Однако в последнем случае проверить его нельзя, поскольку значения Q , Q' , R и R' экспериментально определить не удастся. Приведенное уравнение превращается в тождество, если изменение свободной энергии представить через индивидуальные реальные и эффективные химические потенциалы:

$$\begin{aligned} A_A^\times &\rightleftharpoons A(g) + V_A^\times, & \Delta\mu_{Av} &= \mu(A)_g + \xi(V_A^\times) - \xi(A_A^\times), \\ A_A^\times &\rightleftharpoons A(g), & \Delta\xi_A &= \mu(A)_g - \xi(A_A^\times), \\ O &\rightleftharpoons V_A^\times, & \Delta\xi_v &= \xi(V_A^\times), \\ \underbrace{\mu(A)_g + \xi(V_A^\times) - \xi(A_A^\times)}_{\Delta\mu_{Av}} &\equiv \underbrace{\mu(A)_g - \xi(A_A^\times)}_{\Delta\xi_A} + \underbrace{\xi(V_A^\times)}_{\Delta\xi_v}. \end{aligned}$$

Сравнение энтальпии образования нейтральных вакансий и теплоты сублимации простых веществ и соединений

Кристалл	Образование вакансий	H_V , эв а)	Сублимация	$H_{\text{субл}}$, эв	$H_V/H_{\text{субл}}$	Ссылки на литературу таблицы или на раздел книги
Ge	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Ge}}^{\times}$	2,18, 2,07 б)	$\text{Ge (s)} \rightarrow \text{Ge (g)}$	3,9	0,56	X.1
Si	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Si}}^{\times}$	2,32 б)	$\text{Si (s)} \rightarrow \text{Si (g)}$	4,7	0,49	7, в)
C (графит)	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{C}}^{\times}$	$3,3 \pm 0,9$	$\text{C (s)} \rightarrow \text{C (g)}$	7,4	$0,45 \pm 0,12$	22)
C (алмаз)	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{C}}^{\times}$	4,16 б)	$\text{C (s)} \rightarrow \text{C (g)}$	~ 7,4	0,56	7)
Te	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Te}}^{\times}$	0,8	$\text{Te (s)} \rightarrow \text{Te (g)}$	1,25—1,68	0,64—0,47	X.I
Al	?	0,75	$\text{Al (s)} \rightarrow \text{Al (g)}$	3,34	0,23	9), 10)
Ag	?	1,08	$\text{Ag (s)} \rightarrow \text{Ag (g)}$	2,9	0,37	11), 12)
Au	?	0,94	$\text{Au (s)} \rightarrow \text{Au (g)}$	3,6	0,26	1), 2), 5), 13), 14), 24)
Cu	?	1,71	$\text{Cu (s)} \rightarrow \text{Cu (g)}$	3,46	0,49	3), 6), 15), 16), 25)
Pb	?	$\geq 0,53$	$\text{Pb (s)} \rightarrow \text{Pb (g)}$	2,0	$\geq 0,27$	17), 18)
Pt	?	1,2—1,4	$\text{Pt (s)} \rightarrow \text{Pt (g)}$	5,78	0,21—	
W	?	3,14	$\text{W (s)} \rightarrow \text{W (g)}$	8,3	0,24 ¹⁾ , 19), 20)	
K	?	0,39	$\text{K (s)} \rightarrow \text{K (g)}$	0,83 ⁵⁾	0,38	23)
Li	?	0,40	$\text{Li (s)} \rightarrow \text{Li (g)}$	1,41	0,47	6)
Na	?	0,39	$\text{Na (s)} \rightarrow \text{Na (g)}$	1,0	0,28 ⁵⁾	6)
AgBr	$0 \rightarrow 2\bar{V}_{\text{Ag}}^{\times} + \bar{V}_{\text{Br}}^{\times}$	4,4	$\text{AgBr (s)} \rightarrow \text{Ag (g)} + \text{Br (g)}$	5,1	0,86	XVI.7
Al ₂ O ₃	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Al}}^{\times} + \bar{V}_{\text{O}}^{\times}$	$> 20,4$	$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) \rightarrow 2\text{Al (g)} + 3\text{O (g)}$	23,9	$> 0,85$	21)
PbS	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Pb}}^{\times} + \bar{V}_{\text{S}}^{\times}$	$> 2,5$	$\text{PbS (s)} \rightarrow \text{Pb (g)} + \text{S (g)}$	5,28	$\geq 0,47$	XV, 1 в)
CdS	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Cd}}^{\times} + \bar{V}_{\text{S}}^{\times}$	≥ 4	$\text{CdS (s)} \rightarrow \text{Cd (g)} + \text{S (g)}$	5,1	$\geq 0,8$	XVI.9.2
CdTe	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Cd}}^{\times} + \bar{V}_{\text{Te}}^{\times}$	$> 2,37$	$\text{CdTe (s)} \rightarrow \text{Cd (g)} + \text{Te (g)}$	4,26	$\geq 0,56$	XIV.9.1
KBr	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{K}}^{\times} + \bar{V}_{\text{Br}}^{\times}$	6	$\text{KBr (s)} \rightarrow \text{K (g)} + \text{Br (g)}$	6,04	1	XV.2.2
KI	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{K}}^{\times} + \bar{V}_{\text{I}}^{\times}$	5,13	$\text{KI (s)} \rightarrow \text{K (g)} + \text{I (g)}$	5,31	0,97	XV.2.3
BaO	$0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Ba}}^{\times} + \bar{V}_{\text{O}}^{\times}$	$\geq 9,0$	$\text{BaO (s)} \rightarrow \text{Ba (g)} + \text{O (g)}$	10,2	$\geq 0,7—0,9$	XV.4

а) Для соединений $H_V = H_S$ энтальпия образования ряда нейтральных дефектов по Шоттки.

б) Рассчитанное значение.

в) Знак $>$ для H_V связан с тем, что наблюдаемое значение, которое обычно относят к H_S , может быть и обусловлено H_F или H_I с $H_S > H_F$ или H_I .

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ XIII.5

- 1) Лазарев В. Г., Овчаренко О. Н., ДАН СССР, **100** 875 (1954).
- 2) Bauerle J. E., Koehler J. S., Phys. Rev., **107**, 1493 (1957); Bauerle J. E., Klabunde C. E., Koehler J. S., Phys. Rev., **102**, 1182 (1956).
- 3) Герстрикен Г. Д., ДАН СССР, **98**, 211 (1954).
- 4) Meechan C. J., Eggleston R. R., Acta Met., **21**, 680 (1954); Jongenburger P., Phys. Rev., **106**, 66 (1957).
- 5) Fumi F. G. Phil. Mag., **46** 1007 (1955); le Claire A. D., Acta Met., **1**, 438 (1953).
- 6) McDonald D. K. J. Chem. Phys., **21** 177, 2097 (1953).
- 7) Swalin R. A. J. Phys. Chem. Solids, **18** 290 (1961).
- 8) Davis S. G., Anthrop D. F., Searcy A. W., J. Chem. Phys., **34** 659 (1961).
- 9) Simmons R. O., Baluffi R. W., Phys. Rev., **117** 52 (1960); DeSorbo W., Turnbull D., Acta Met., **7**, 83 (1959).
- 10) Spokas J. J., Slichter C. P., Phys. Rev., **113**, 1462 (1959).
- 11) Simmons R. O., Baluffi R. W., Phys. Rev., **119**, 600 (1960).
- 12) Tomizuka C. T., Sonder E., Phys. Rev., **103**, 1182 (1956).
- 13) DeSorbo W., Phys. Rev., **117**, 444 (1960).
- 14) Makin S., Rowe A., le Claire A., Proc. Phys. Soc. (London), **70** 545 (1957).
- 15) Airoidi G., Bachella G. L., Germagnoli E., Phys. Rev. Letters, **2**, 145 (1959).
- 16) Kuper A., Letaw E., Slifkin L., Sonder E., Tomizuka C. T., Phys. Rev., **98**, 1870 (1955).
- 17) Feder R., Nowick A. S., Phys. Rev., **109**, 1959 (1958).
- 18) Nachtrieb N. H., Handler G. S., J. Chem. Phys., **23**, 1569 (1955).
- 19) Bradshaw E. J., Pearson S., Phil. Mag., **2**, 379 (1957); Ascoli A., Asdente M., Germagnoli E., Atanara A., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 59 (1958); Bachella G. L., Germagnoli E., Granata S., J. Appl. Phys., **30**, 748 (1959); Müller E. W., Z. Physik, **156**, 399 (1959).
- 20) Kidson G. V., Ross R., Radioisotopy in Scientific Research, Pergamon Press, **1**, 185 (1958).
- 21) Oishi Y., Kingery W. D., J. Chem. Phys., **33**, 480 (1960).
- 22) Baker C., Kelly A., Nature, **193**, 235 (1962).
- 23) Крафтмакер Ю. А., Стрелков Р. Г., Физика твердого тела, **4**, 1662 (1963).
- 24) Simmons R. O., Baluffi R. W., Phys. Rev., **125**, 862 (1962).
- 25) Simmons R. O., Baluffi R. W., Phys. Rev., **129**, 1533 (1963).

Поскольку отношение узлов постоянно, то $\xi(A_A^\times)$ и $\xi(V_A^\times)$ из опыта определить нельзя. Все же приведенные соотношения полезно иметь в виду. Фактически они использовались при расчете энергий образования заряженных дефектов по Шоттки и Френкелю (разд. XIII.2.1).

Следует подчеркнуть, что слишком произвольный выбор процессов достижения равновесия приводит к путанице. Ее можно избежать, если всегда четко оговаривать смысл использованных констант равновесия. Кроме того, необходимо учитывать не только разные типы реакций, но и их направление, с чем связана величина констант.

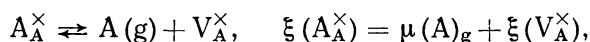
Интересно сравнить энергию образования вакансии с теплотой испарения одиночных атомов, а также отношение между ними для соединений и простых веществ (табл. XIII.5). Отношение, меньшее единицы, указывает на перестройку кристалла вблизи вакансии (разд. X.1). Для германия и теллура оно близко к 0,5. Для графита приводятся следующие данные: $H_V = 7,7$ эв, $H_{\text{исп}} = 7,4$ эв и их отношение приблизительно равно 1 (Рейзор [60]); $H_V = 3 - 4$ эв и отношение $H_V/H_{\text{исп}} \sim 0,5$ (Бейкер и Келли [61]). Для сульфида свинца и теллурида кадмия отношение составляет 0,5—0,6, что близко к значениям для германия и теллура. Для бромистого и иодистого калия оно практически совпадает с единицей, а для окиси бария, бромистого серебра и окиси алюминия имеет промежуточные значения. По-видимому, перестройка кристалла более важна для ковалентных, чем для чисто ионных кристаллов. Причина, вероятно, заключается в том, что электроны разрушенных связей в ковалентных кристаллах способны образовать новые связи с соответствующим выигрышем энергии. Такой возможности вовсе не существует в ионных кристаллах или образующиеся связи (молекулы — ионы) значительно слабее.

В табл. XIII.5 приведены энтальпии испарения и энергии образования вакансий для некоторых металлов. Оказывается, что их отношение не превышает 0,5. Однако не вполне ясно, являются ли вакансии в этом случае нейтральными. Если они заряжаются за счет захвата электронов или дырок, то величины H_V для нейтральных вакансий больше на энергию захвата и соответственно увеличится отношение $H_V/H_{\text{исп}}$.

XIII.3.3. Химические потенциалы компонентов решетки

В принципе любую реакцию переноса компонентов кристалла из одной фазы в другую нетрудно использовать для определения химических потенциалов [62]. При полном равновесии все реакции приводят к одинаковому значению химического потенциала. Покажем это на примере соединения АВ с дефектами по Шоттки.

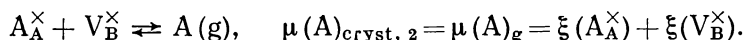
Переход атомов А опишем реакцией



причем

$$\mu(A)_{\text{cryst}, 1} = \mu(A)_g = \xi(A_A^{\times}) - \xi(V_A^{\times}).$$

или



Благодаря равновесию дефектов по Шоттки

$$0 \rightleftharpoons V_A^{\times} + V_B^{\times}, \quad \xi(V_A^{\times}) + \xi(V_B^{\times}) = 0,$$

получаем

$$\mu(A)_{\text{cryst}, 1} = \mu(A)_{\text{cryst}, 2} = \mu(A)_{\text{cryst}}.$$

Точно так же имеется единственное равновесное значение для химического потенциала компонента В. Величины $\mu(A)_{\text{cryst}}$ и $\mu(B)_{\text{cryst}}$ связаны с p_A и p_B соотношением

$$\mu(A)_{\text{cryst}} = \mu(A)_g = \mu^0(A)_g + kT \ln p_A,$$

которое имеет такой же вид и для компонента В. В то же время известно, что $p_A \cdot p_B = K_{AB}$. Поэтому $\mu(A)_{\text{cryst}}$ и $\mu(B)_{\text{cryst}}$ оказываются переменными: большим значениям p_A соответствуют большие величины $\mu(A)$ и малые $\mu(B)$, и наоборот. Из приведенных соотношений следует, что хотя $\mu(A)$ и $\mu(B)$ изменяются, их сумма постоянна и равна свободной энергии Гиббса образования соединения

$$\mu(A)_{\text{cryst}} + \mu(B)_{\text{cryst}} = \mu(AB).$$

Равенства химических потенциалов для различных механизмов переноса атомов между фазами не существует в состоянии частичного равновесия. Например, при разупорядочении по Шоттки $\mu(A)_{\text{cryst}, 1}$ может отличаться от $\mu(A)_{\text{cryst}, 2}$. Представленные соображения справедливы и для других типов разупорядочения [62].

В дальнейшем разбирается главным образом полное равновесие, а частичное — лишь в связи с состоянием кристалла после закалки.

Ниже для гипотетического случая обсуждаются соотношения между составом, концентрациями нейтральных, заряженных дефектов и парциальными давлениями (значит, и химическими потенциалами) компонентов кристалла. Анализируются изотермы, температурная зависимость концентраций дефектов при постоянном парциальном давлении (изоактивность) или фиксированном составе. Наконец, сравнивается поведение реальных и гипотетических систем. При условии их соответствия обсуждаются методы определения фундамен-

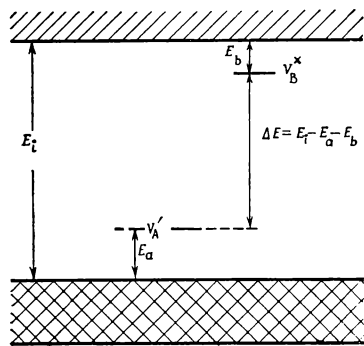
тальных параметров, а также те изменения, которые приходится вносить в модель для приближения ее к экспериментальным данным.

XIII.4. ПОЛНОЕ РАВНОВЕСИЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Если в кристаллическом соединении присутствуют одновременно нейтральные и заряженные дефекты, то их концентрации взаимосвязаны по тем же причинам, что и для кристаллов простых веществ. Единственное различие состоит в том, что для соединения возникают дополнительные степени свободы, число которых на единицу превышает число компонентов.

XIII.4.1. Высокотемпературные изотермы концентраций дефектов в соединении АВ с разупорядочением по Шоттки

Рассмотрим кристалл, состоящий из двух компонентов А и В, решетка которого построена из равного числа узлов двух типов. Узлы одного типа заняты главным образом атомами А, другого — атомами В. Небольшая часть узлов того и другого типа может быть не занята (вакансии V_A и V_B); предполагается, что вакансии V_A действуют как акцепторы, вакансии V_B — как доноры (рис. XIII.4). В кристалле могут протекать реакции, перечисленные ниже. Применение закона действия масс к этим реакциям приводит к соотношениям между концентрациями рассматриваемых структурных элементов; эти соотношения даны справа от уравнений реакций, к которым они относятся.



Р и с. XIII.4. Электронная энергетическая диаграмма для кристалла соединения АВ с дефектами по Шоттки. V_A — акцепторы, V_B — доноры.

$$0 \rightleftharpoons V_A^x + V_B^x + H_s, \quad [V_A^x][V_B^x] = K_s, \quad (\text{XIII.45})$$

$$V_A^x \rightleftharpoons V_A' + h^+ + E_a, \quad \frac{[V_A']p}{[V_A^x]} = K_a, \quad (\text{XIII.46})$$

$$V_B^x \rightleftharpoons V_B' + e^- + E_b, \quad \frac{[V_B']n}{[V_B^x]} = K_b, \quad (\text{XIII.47})$$

$$0 \rightleftharpoons e^- + h^+ + E_i, \quad np = K_i \quad (\text{XIII.48})$$

В разделе XIII.1.1 показано, что сочетание уравнений (XIII.45—XIII.47) дает

$$0 \rightleftharpoons V_A' + V_B' + H_s', \quad [V_A'][V_B'] = K_s', \quad (\text{XIII.45}')$$

с $K_s' = K_s K_a K_b / K_i$ и $H_s' = H_s - E_i + E_a + E_b = H_s - \Delta E$ (см. рис. XIII.4).

Кроме того, концентрации дефектов подчиняются двум дополнительным соотношениям, а именно условию электронейтральности

$$n + [V_A'] = p + [V_B'] \quad (\text{XIII.49})$$

и условию равенства числа узлов А и В типа

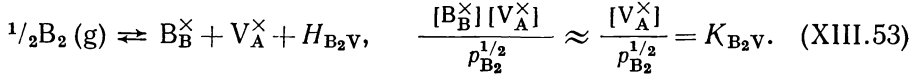
$$[A_A^x] + [V_A^x] + [V_A'] = [B_B^x] + [V_B^x] + [V_B'] \quad (\text{XIII.50})$$

Его можно также записать в виде

$$\delta = [A_A^x] - [B_B^x] = [V_B^x] + [V_B'] - [V_A^x] - [V_A'], \quad (\text{XIII.51})$$

где δ — отклонение от стехиометрии. Если кристалл находится в равновесии с газовой фазой, то используются дополнительные реакции твердое тело —

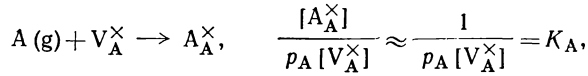
пар



Сочетание уравнений (XIII.53), (XIII.52) и (XIII.45) приводит к соотношению

$$p_A p_{B_2}^{1/2} = K_{AB} = \frac{K_S}{K_{AV} K_{B_2V}}. \quad (\text{XIII.54})$$

В качестве реакций переноса выбраны соотношения (XIII. 52) и (XIII. 53), поскольку они наиболее подробно описывают, что происходит при добавлении или удалении атомов А из кристалла с избытком А (XIII. 52) или атомов В из кристалла с избытком атомов В (XIII. 53). Как указывалось ранее, можно выбрать и другую реакцию переноса, например



где

$$K_{AV}/K_A = K_S.$$

Восемь уравнений (XIII.45—49) и (XIII.51—53) содержат девять неизвестных величин, а именно δ , n , p , $[V_A^\times]$, $[V_A']$, $[V_B^\times]$, $[V_B']$, p_A и p_{B_2} . Это значит, что все неизвестные можно выразить как функции одной из них и констант равновесия. В дальнейшем в качестве независимой переменной используется одно из парциальных давлений. А так как парциальные давления неизменно появляются в комбинации с соответствующими константами равновесия, расчеты удобнее проводить, оперируя произведениями $p_A K_{AV}$ или $p_{B_2}^{1/2} K_{B_2V}$. Графики функций одной из выбранных переменных можно, пользуясь уравнением (XIII.54), преобразовать в соответствующие зависимости для другой.

Точное вычисление всех концентраций является трудоемким делом, но в то же время приближенные решения получить легко, если аппроксимировать условие нейтральности, ограничившись наибольшими слагаемыми. Этот метод, уже неоднократно использованный выше, впервые был предложен как раз для решения задачи подобного типа [63]. Условие нейтральности можно аппроксимировать четырьмя приближенными уравнениями: $n = [V_B^\times]$; $p = [V_A^\times]$; $n = p$; $[V_A^\times] = [V_B^\times]$. Первое справедливо при небольших значениях параметра $R = p_{B_2}^{1/2} K_{B_2V}$, соответствующих большим величинам $p_A K_{AV}$. В этом случае (область I) различные концентрации выражаются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} [V_A^\times] &= R, \quad [V_B^\times] = K_S/R = \frac{K'_S K_1}{R K_a K_b}, \\ n &= [V_B^\times] = (K_b K_S/R)^{1/2} = (K_1 K'_S/K_a R)^{1/2}, \\ p &= K_1/n = K_1 (R/K_b K_S)^{1/2} = (K_1 K_a R/K'_S)^{1/2}, \\ [V_A'] &= K'_S/[V_B^\times] = (K'_S K_a R/K_1)^{1/2}, \end{aligned}$$

Таким образом, n и $[V_B^\times]$ уменьшаются, а p и $[V_A']$ увеличиваются пропорционально $R^{1/2}$. Условие $n = [V_B^\times]$ не выполняется до тех пор, пока p либо $[V_A']$ не станут больше, чем $[V_B^\times]$ или n . Какая из этих двух возможностей проявится, зависит от того, будет ли в области I $p > [V_A']$ или $p < [V_A']$, что в свою очередь зависит от условия $K_1 > K'_S$ или $K_1 < K'_S$.

Для $K_i > K'_S$ условие нейтральности в новой области II определяется выражением $p = n$. При этом

$$n = p = K_i^{1/2}, \quad [V_A^\times] = R, \quad [V_B^\times] = K'_S K_i / R K_a K_b, \\ [V_A] = K_a R / K_i^{1/2}, \quad [V_B] = K_i^{1/2} K'_S / K_a R.$$

В этой области, например, $[V_B]$ уменьшается и $[V_A]$ увеличивается пропорционально R , тогда как n и p остаются постоянными. Область II кончается, когда $[V_A]$ становится больше, чем n . Далее следует новая область III, в которой условие нейтральности записывается в виде $[V_A] = p$.

Легко убедиться, что при $K_i < K'_S$ в областях I и III решения получаются аналогичные; отличается только область II, для которой $[V_A] = [V_B] = K_S'^{1/2}$.

Выражения для концентраций дефектов в разных областях приведены в табл. XIII.6. Отметим, что концентрации нейтральных дефектов во всех областях остаются одними и теми же.

Таблица XIII.6

Концентрации дефектов в кристалле соединения АВ с разупорядочением по Шоттки для различных приближенных условий нейтральности

	Область I $n = [V_B]$	Область II $n = p$	Область II' $[V_A] = [V_B]$	Область III $p = [V_A]$
n	$(K_i K'_S / K_a R)^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$K_i K_S'^{1/2} / K_a R$	$K_i / (K_a R)^{1/2}$
p	$(K_i K_a R / K'_S)^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$K_a R / K_S'^{1/2}$	$(K_a R)^{1/2}$
$[V_A]$	$(K_a R K'_S / K_i)^{1/2}$	$K_a R / K_i^{1/2}$	$K_S'^{1/2}$	$(K_a R)^{1/2}$
$[V_B]$	$(K'_S K_i / K_a R)^{1/2}$	$K_i^{1/2} K'_S / K_a R$	$K_S'^{1/2}$	$K'_S / (K_a R)^{1/2}$
$[V_A^\times]$	R	R	R	R
$[V_B^\times]$	$K_i K'_S / K_a K_b R$	$K_i K'_S / K_a K_b R$	$K_i K'_S / K_a K_b R$	$K_i K'_S / K_a K_b R$

Поскольку все концентрации являются простыми степенными функциями R , то графики зависимости логарифмов концентраций от логарифма R представляют собой прямые линии с наклонами 0, $\pm 1/2$, ± 1 . Рис. XIII.5, а и XIII.6, а показывают два возможных решения для $K_i > K'_S$ и $K_i < K'_S$ соответственно; в обоих случаях $K_i > K_S$. Большие значения параметра R отвечают преобладанию А-вакансий, малые — В-вакансий. В соответствии с уравнением Шоттки большим величинам $[V_A]$ соответствуют малые значения $[V_B]$, и наоборот. Кроме того, симметрия относительно горизонтальной оси справедлива отдельно для нейтральных и заряженных вакансий. В первом случае она определяется значением K_S , во втором — K'_S . Благодаря соотношению $np = K_i$ подобная симметрия наблюдается для электронов и дырок. Ширина области II определяется численными значениями констант равновесия K_i и K'_S . Легко убедиться, что значения R на границе областей I—II и II—III на рис. XIII.5, а определяются уравнениями: $R_{I, II} = K'_S / K_a$ и $R_{II, III} = K_i / K_a$ и, следовательно, ширина области II — $\Delta \ln R = \ln K_i / K'_S$. Последнее выражение можно получить на основе геометрических соображений: ширина области II равна удвоенному расстоянию от точки z до линии, где $n = p$ или $[V_A] = [V_B]$ (см. рис. XIII.5, а).

Используя соотношение (XIII.51) и рис. XIII.5, а и XIII.6, а, можно выразить отклонение от стехиометрии кристалла в виде функции от R (рис. XIII.6, а). При больших значениях R , когда преобладают V_A , избыток В приблизительно равен $[V_A]$. В случае малых величин R , когда преобладающими дефектами являются V_B , избыток А равен $[V_B]$. Переход от избытка А

к избытку В осуществляется в середине области II при

$$R_{\delta=0}^2 = \frac{K_1 K'_S}{K_A^2} \quad \text{или} \quad (p_{B_2})_{\delta=0} = \frac{K_1 K'_S}{K_A^2 K_{B_2 V}}.$$

Этот переход очевиден для случая, представленного на рис. XIII.5, а. В точке, где $[V'_A] = [V'_B] = K_S^{1/2}$, кристалл с избытком А скачком превращается в кристалл с избытком В. То же самое, хотя это и менее очевидно, происходит в случае, соответствующем рис. XIII.6, а. Это нетрудно понять, если обратиться к точному условию нейтральности $n + [V'_A] = p + [V'_B]$. С левой стороны области II, где $n > p$, условие нейтральности можно заменить приближенным выражением $n + [V'_A] = [V'_B]$ или $[V'_B] - [V'_A] = n$. Поэтому в данной части области II имеется избыток V'_B по сравнению с V'_A , практически равный n . Аналогичным образом с правой стороны области II $[V'_A] - [V'_B] = p$. Таким образом, отклонению от стехиометрии соответствуют именно те линии, которые представляют зависимость n и p от R . Переход от избытка А к избытку В происходит в точке пересечения указанных линий. В этой точке кристалл с избытком А, равным $K_1^{1/2}$, переходит в кристалл с избытком В, также равным $K_1^{1/2}$. Конечно, переход кажется еще более резким в результате применения приближенного условия нейтральности. Но даже и при точном решении переход происходит в узкой области значений R . Это указывает на то, что имеется лишь небольшое различие в свободной энергии кристалла с избытком А и В, равным $K_S^{1/2}$ (рис. XIII.5) или $K_1^{1/2}$ (рис. XIII.6). В результате фактически нельзя приготовить кристаллы с воспроизводимым отклонением от стехиометрии меньше, чем $K_S^{1/2}$ или $K_1^{1/2}$, как бы малы они ни были. Влияние этого факта на фазовые диаграммы рассматривается в разделе XV.2.

Состояние, соответствующее рис. XIII.5, характерно для электронных полупроводников, а рис. XIII.6 — для ионных проводников. Однако, по существу, в любом случае принимают участие оба механизма проводимости.

Как в электронных, так и в ионных проводниках переход от избытка А к избытку В имеет большое значение для механизма проводимости. Поскольку вакансии А ведут себя как акцепторы, а вакансии В — как доноры, переход от избытка В к избытку А является переходом от преобладающей дырочной (p -тип проводимости) к преобладающей электронной проводимости (n -тип проводимости). В случае, приведенном на рис. XIII.5 (область II, $n = p$), переход от дырочной проводимости к электронной происходит в области собственной проводимости и оказывается внезапным для состояния, показанного на рис. XIII.6. Для ионной проводимости характерно противоположное поведение. Так, в случае, которому соответствует рис. XIII.6 (область II; $[V'_A] = [V'_B]$), при переходе от проводимости, осуществляемой ионами А $[V'_A]$, к проводимости, определяющейся ионами В $[V'_B]$, в переносе тока принимают участие оба иона. В состоянии, представленном на рис. XIII.5, рассматриваемый переход осуществляется скачком. В приведенных рассуждениях рассмотрены лишь концентрации дефектов. В действительности важны не только concentra-

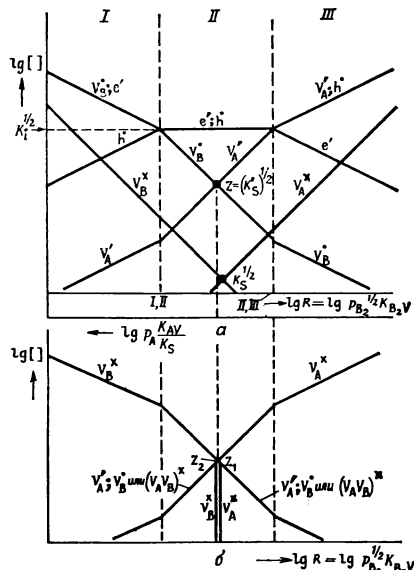
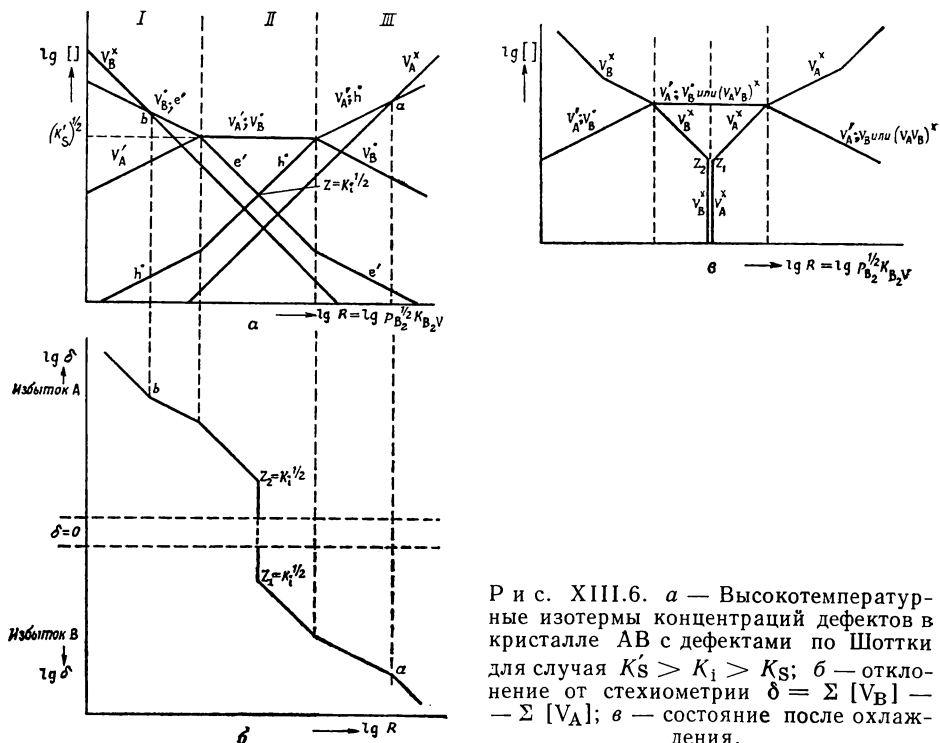


Рис. XIII.5. Изотермы концентраций дефектов в соединении АВ с дефектами по Шоттки для $K_1 > K'_S > K_S$. а — Высокотемпературное равновесие; б — состояние после охлаждения.

ции (N), но и подвижности дефектов (v): $\sigma = Nqv$. Например, если подвижности различаются сильно, то проводимость может быть обусловлена в основном дефектами, которые в данной области не являются преобладающими.

Решения, подобные тем, которые приведены на рис. XIII.5, а и XIII.6, а, можно получить и для кристаллов с дефектами по Френкелю или антиструктурным разупорядочением. В случае разупорядочения атомов А по механизму Френкеля междоузельные атомы A_i занимают место вакансий V_B ; при антиструктурном разупорядочении вакансии V_B заменяются на дефекты A_B , а V_A — на B_A . Отметим, что в последнем случае полупроводниковые свойства



Р и с. XIII.6. а — Высокотемпературные изотермы концентраций дефектов в кристалле АВ с дефектами по Шоттки для случая $K_S > K_i > K_S$; б — отклонение от стехиометрии $\delta = \sum [V_B] - \sum [V_A]$; в — состояние после охлаждения.

различаются. Очевидно, если А является электроположительным элементом с меньшим числом электронов, чем В, то нужно ожидать, что вакансии V_B будет донором, а дефект A_B — акцептором. Подобным же образом V_A оказывается акцептором, а B_A — донором. В результате этого избыток атомов А обуславливает n -тип проводимости в случае разупорядочения по Шоттки (а также и по Френкелю) и p -тип проводимости при антиструктурном разупорядочении. Избыточные атомы В, наоборот, приводят к p -типу проводимости в первом и к n -типу проводимости во втором случае [64].

Если для соединения характерно главным образом I-A- или S-A-разупорядочение, то изменение концентраций дефектов в зависимости от парциальных давлений можно определить аналогичным образом. Результат получается примечательным, поскольку речь идет о полупроводниковых свойствах. Причина здесь заключается в том, что атомные дефекты, участвующие в указанных типах разупорядочения, оказываются все либо донорами, либо акцепторами. В результате изменение отклонения от стехиометрии не обуславливает перехода проводимости от n - к p -типу, а вызывает лишь изменение в концентрациях электронов и дырок, причем в стехиометрической точке концентрация преобладающих электронных дефектов (а следовательно, и электронная проводимость) проходит через минимум.

Соображения, подобные тем, которые изложены в этом разделе, можно использовать и для описания зависимости между парциальным давлением кислорода и свойствами расплавленных соединений, например закиси и окиси железа [65].

XIII.4.2. Концентрации дефектов в кристаллах после охлаждения

Результаты, полученные в предыдущих разделах, обычно относятся к состоянию равновесия при достаточно высокой температуре, при которой кристалл выращивают или подвергают термической обработке. Следовательно, их можно применить непосредственно для интерпретации результатов измерений, выполненных при таких температурах. Однако часто измерения проводят на кристаллах, приготовленных при высокой температуре, а затем охлажденных до комнатной температуры или ниже. Если скорость установления равновесия в кристалле, а также между кристаллом и окружающей средой была бесконечно большой, то состояние кристалла при температуре приготовления не имеет значения: при любой температуре свойства такого кристалла соответствуют полному равновесию. С другой стороны, если процессы, приводящие к равновесию, протекают бесконечно медленно, то свойства кристалла после охлаждения остаются точно такими же, как и при температуре приготовления. Очевидно, истина находится где-то между этими крайними случаями: состояние кристалла будет соответствовать частичному равновесию при некоторой промежуточной температуре. В любом практическом случае необходимо выяснить, какие реакции замораживаются и в какой степени. Для этого нужно сравнить время, требующееся для установления нового равновесного состояния, с тем временем, которое для этого имеется в распоряжении. Поскольку последнее определяется скоростью охлаждения, то конечное состояние будет тем ближе к равновесию при температуре приготовления, чем больше скорость охлаждения (закалки).

В зависимости от условий эксперимента скорость охлаждения можно изменять в определенных пределах. Для быстрого охлаждения кристалла необходима низкая температура поверхности и хороший тепловой контакт между кристаллом и средой с низкой температурой, причем среда с большой теплопроводностью и теплоемкостью предпочтительна. Если нужно использовать контейнер, то стенки его должны быть тонкими. Общая скорость охлаждения, как было отмечено Альберсом и Хаасом [66], определяется свойствами образца

$$\tau_c \approx c_p d^2 / \kappa,$$

где τ_c — минимальное время охлаждения; c_p — удельная теплоемкость ($\text{кал/см}^3 \cdot \text{град}$); d — наименьший размер кристалла (см); κ — теплопроводность ($\text{кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$).

Для кристалла, изготовленного в виде пластинки, d — толщина. При высоких температурах c_p — константа и теплопроводность κ пропорциональна T^{-1} , следовательно, τ_c пропорционально T .

Для образца сульфида свинца с $d = 0,2 \text{ см}$, $\kappa = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кал/град} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}$ и $c_p = 11 \text{ кал/град} \cdot \text{моль} = 0,35 \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$ $\tau_c = 7 \text{ сек}$. Для аналогичного образца хлористого калия с $\kappa = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ кал/град} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}$, $c_p = 11,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} = 0,31 \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$ и $\tau_c = 0,7 \text{ сек}$. Для более толстых образцов критическое время становится соответственно больше. Величину τ_c нужно сравнить с временем τ_D , необходимым для диффузии.

Рассмотрим сначала атомные дефекты. Образование и исчезновение этих дефектов связано с миграцией атомов. Как правило, такие процессы имеют весьма высокую энергию активации. Охлаждение замедляет эти процессы, хотя и не всегда в достаточной степени, чтобы полностью заморозить высоко-температурное состояние. При данной скорости охлаждения эффективность

замораживания зависит не только от коэффициента диффузии рассматриваемых дефектов или атомов, но и от пути, который атомы должны пройти. Сначала прекращаются процессы, для которых при данной скорости диффузии путь оказывается наибольшим. Так обстоит дело с миграцией атомов с поверхности кристалла в его объем. В результате быстрое охлаждение обычно предотвращает образование новых дефектов в объеме, которые обусловлены увеличением отклонения от стехиометрии, вытекающего из условий равновесия с внешней средой. Однако если условия равновесия требуют уменьшения концентрации атомных дефектов, то это обычно может быть осуществлено за счет процессов, происходящих внутри кристалла. Сначала атомы или дефекты могут образовывать ассоциаты, а после этого и осаждаться на дислокациях (или с образованием дислокаций). Поскольку диффузионный путь в таком случае меньше, то заморозить указанные процессы намного труднее.

Так как предельное время охлаждения τ_c от температуры зависит слабо, а время диффузии τ_D — сильно, то существует некоторая критическая температура, выше которой замораживание осуществить не удастся [66]. Такие критические температуры установлены в нескольких случаях. Например, обнаружено, что в селениде свинца [67], теллуриде свинца [68], сульфиде олова [66] растворимость избыточного неметаллического компонента, определенная при комнатной температуре по данным измерения дырочной проводимости, увеличивается до определенной температуры приготовления, но выше этой температуры не изменяется. Низкотемпературные участки таких кривых растворимости соответствуют состоянию равновесия при температуре приготовления, замороженному в результате охлаждения. Высокотемпературные части, где растворимость не зависит от температуры, не отвечают равновесному состоянию при температуре приготовления. То, что растворимость оказывается постоянной, объясняется быстрой ассоциацией дефектов, связанных с отклонением от стехиометрии. Эта ассоциация приводит к равновесному состоянию, соответствующему температуре $T_{кр}$ для всех кристаллов, для которых растворимость при температуре приготовления превышает растворимость при $T_{кр}$. Подобная картина наблюдалась при ассоциации F-центров в M-центры (разд. IX.2.4).

Движение электронов и дырок, как правило, является достаточно быстрым, предотвращающим замораживание свободных носителей. Однако существует возможность захватывания электронов и дырок атомными дефектами. Это требует присутствия двух типов дефектов и приводит к появлению метастабильного возбужденного электронного состояния (рис. XIII.4). Создается положение, такое же, как и в люминофоре, содержащем ловушки. Время жизни метастабильного состояния велико, если уровни захвата являются достаточно глубокими, т. е. если на рис. XIII.4 $E_a \gg kT \ll E_b$. Следовательно, оно будет играть существенную роль только в изоляторах. В других случаях можно допустить, что электронное равновесие устанавливается при всех температурах. Более подробное рассмотрение случая, когда замораживается электронное равновесие, проводится в разделе XVI.8.2. Для атомных дефектов общих правил указать нельзя. Все же часто оправдывается допущение о том, что собственные атомные дефекты исчезают, а дефекты, обусловленные отклонением от стехиометрии, замораживаются.

Если сделать эти допущения, то можно рассмотреть несколько определенных случаев. Чтобы избежать затруднений, связанных с ионизацией при температурах выше $T = 0$, предположим, что охлаждение осуществляется до $T = 0$. Исходя из этого, электронное возбуждение в случае необходимости можно легко рассчитать для $T > 0$ обычными методами физики полупроводников. На рис. XIII.5, б и XIII.6, в показано состояние после охлаждения от равновесия при высокой температуре, представленного на рис. XIII.5, а и XIII.6, а. Очевидно, что все атомные дефекты становятся нейтральными. Графики XIII.5, б и XIII.6, в очень похожи на соответствующие графики,

описывающие высокотемпературные равновесия. При этом большинство линий, имеющих на одном рисунке, появляется и на другом, хотя и не с тем же обозначением. Благодаря этому соответствию измерения, выполненные на закаленных кристаллах, можно использовать для изучения состояния кристалла при высокой температуре.

На основании сопоставления рис. XIII.5, б и XIII.6, в можно сделать вывод, что случаи с $K_1 > K'_S$ и $K_1 < K'_S$ будут иметь много общего, поскольку ионная и электронная проводимости рассматриваются при $T > 0$. Однако благодаря наличию пар вакансий для $K'_S > K_1$ в области II должна быть более ярко выражена самодиффузия.

И последнее замечание относительно закалки. Как показано выше, быстрое охлаждение (закалка) необходимо, чтобы заморозить высокотемпературные равновесия. С другой стороны, обнаружено, что если кристаллы охладить очень быстро, то они обязательно будут повреждены, поскольку термическое напряжение приводит к образованию дислокаций [69]. Так как дислокации могут влиять на физические свойства, то в любом практическом случае нужно попытаться выяснить, образуются ли дислокации и насколько они препятствуют измерениям. Если это влияние оказывается серьезным и его нельзя оценить количественно (что часто трудно сделать), то закалку проводить нельзя. В таком случае измерения должны проводиться при температуре приготовления.

XIII.4.3. Температурная зависимость концентраций собственных дефектов

Используя метод, описанный в разделе XIII.4.1, можно построить изотермы концентраций дефектов для различных температур и составить пространственную диаграмму, в которой концентрации дефектов будут представлены в виде функции $f(R, T)$. На такой диаграмме наглядно показано изменение с ростом температуры не только концентраций, но и координат характерных точек, например стехиометрической точки или точек, соответствующих границам области II (см. рис. XIII.5 и XIII.6). Ранее было показано, что такие точки определяются либо отдельными константами, либо их простыми комбинациями. С другой стороны, известно, что константы можно записать в виде $K = K^0 \exp(-H/kT)$. Следовательно, на графике зависимости логарифмов концентраций от $1/T$ указанным точкам обычно будут соответствовать прямые линии. На рис. XIII.7 изображена проекция на плоскость $R, 1/T$ линий $\delta = 0$ и границ области II для случая, показанного на рис. XIII.5. В этом случае $K_1 > K'_S$, что отвечает $E_i < H'_S$. Следовательно, наклон линии $R_{I,II}$ будет больше наклона линии $R_{II,III}$ и поэтому ширина области II уменьшается с увеличением температуры. Так как предэкспоненциальный множитель $K'_i < K'_S$, то возникает возможность того, что при высоких температурах $K'_S > K_1$ и произойдет пересечение линий $R_{I,II}$ и $R_{II,III}$. В большинстве случаев кристалл плавится до того, как это происходит.

Когда опыты проводят при различных температурах и в хорошо определенных условиях, экспериментальные точки будут располагаться на некоторой кривой объемной диаграммы, проектирующейся в виде линии на плоскость $R, 1/T$. Очевидно, что вид этой кривой зависит от условий эксперимента. Напри-

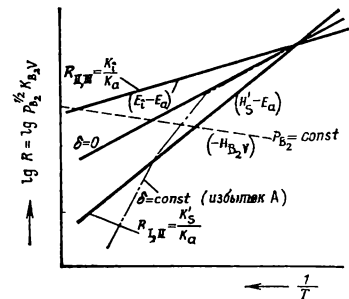


Рис. XIII.7. Изменение с температурой параметра R стехиометрической точки ($\delta = 0$) и границ области II (сплошные линии). Возможные положения точек для $\delta = \text{const}$ и $p_{B2} = \text{const}$ указаны пунктирными линиями.

мер, если нагревать кристалл данного состава в контейнере, который лишь немного больше, чем кристалл, то количество вещества, присутствующего в паре, незначительно и, таким образом, состав исследуемого кристалла оказывается постоянным. Возможное положение точек, соответствующих $\delta = \text{const}$ (избыток А), указано на рис. XIII.7. В таких случаях изменяются как концентрации дефектов, так и парциальные давления p_A и p_B . С другой стороны, эксперимент можно провести и при фиксированной величине одного из парциальных давлений * [70]. В этом случае с температурой изменяются концентрации дефектов и величина δ . Отметим, что кривые, о которых шла речь, во многих случаях оказываются прямыми линиями. Например, линия $p_{B_2} = \text{const}$ изображается прямой с наклоном H_{B_2V} , определяемым температурной зависимостью константы равновесия K_{B_2V} (рис. XIII.7). Вместо построения температурной зависимости по данным изотерм ее можно рассчитать непосредственно из основных уравнений, вводя соответствующие граничные условия. Это будет показано для двух случаев: сначала для кристалла постоянного состава, затем для кристалла при постоянном парциальном давлении одного из компонентов.

XIII.4.4. Температурная зависимость концентраций собственных дефектов и давления пара компонентов для соединения АВ, имеющего постоянный состав

Рассмотрим кристалл соединения АВ с дефектами по Шоттки. Кристалл нагревается в условиях, гарантирующих постоянство состава $\delta = \text{const}$. Равновесие внутри кристалла поддерживается в результате реакций (XIII.45)—(XIII.48), рассмотренных в разделе XIII.4.1. Кристалл также подчиняется условию электронейтральности (XIII.49). Соблюдается дополнительное условие $\delta = \Sigma [V_B] - \Sigma [V_A] = \text{const}$. Кроме того, кристалл находится в равновесии с паром. Так как рассчитываются изменения в кристалле постоянного состава, то эти процессы переноса представляют интерес лишь потому, что речь идет о давлении пара компонентов. Концентрации дефектов в кристалле можно вычислить и не учитывая эти реакции.

Расчет выполняется наиболее просто, если использовать соответствующие приближенные уравнения условий электронейтральности и условия постоянного отклонения от стехиометрии. Эти два приближения характеризуют некоторую частную область так же, как и отдельное приближение условия нейтральности в случае изотерм. Рассмотрим сначала постоянный избыток атомов В, когда $\delta \approx [V_A'] + [V_A]$. При достаточно низкой температуре акцепторы стремятся связать дырки, следовательно, $[V_A'] \gg [V_A]$ и $\delta \approx [V_A']$ (1). Для условия нейтральности существуют две возможности. При $p \gg [V_B]$ [что соответствует ($K_a \delta > K_s'$)] условие нейтральности можно заменить приближенным выражением

$$[V_A'] = p \quad (2),$$

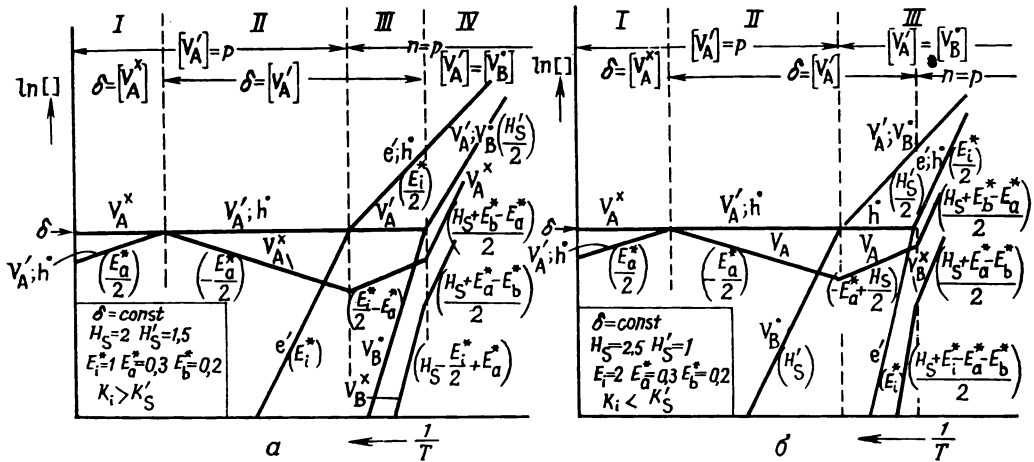
а если $p \ll [V_B]$, то роль такого условия играет уравнение

$$[V_A] = [V_B] \quad (2').$$

В первом случае область I, определяемая условиями (1) и (2), кончается, когда величина p , возрастая с температурой благодаря росту ионизации акцепторных центров V_A' , становится равной δ . В этой точке начинается новая область II, определяемая условием $\delta = [V_A'] = p$. В свою очередь эта область кончается (и сменяется областью III), когда $[V_B]$ станет больше, чем p , или p станет больше, чем $[V_A]$. Первое произойдет, если $K_s' > K_i$, последнее —

* Так как $p_A p_{B_2}^{1/2} = K_{AB}$, а K_{AB} изменяется с температурой, то невозможно сохранить постоянными оба парциальных давления p_A и p_{B_2} .

в противоположном случае. На рис. XIII.8, а представлен случай с $K_i > K'_S$. В области III концентрации V_B^\times и V_B^\times быстро увеличиваются, но концентрация V_A^\times остается постоянной и равной δ . С того момента, когда концентрации вакан-



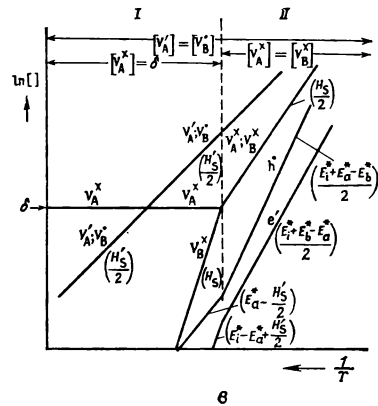
Р и с. XIII.8 (а, б). Температурная зависимость концентраций дефектов в кристалле АВ с дефектами по Шоттки при постоянном отклонении от стехиометрии (δ); а — $K_i > K'_S$ (электронная проводимость); б — $K_i < K'_S$ (смешанная проводимость).

сий V_B^\times и V_B^\times превышают δ , система ведет себя, как если бы она была стехиометрической; величиной δ можно пренебречь, а стехиометрическое соотношение заменить приближенным выражением $[V_A^\times] = [V_B^\times]$.

На рис. XIII.8, б показано возможное решение для случая $K_i < K'_S$. Теперь в области III концентрация дырок остается постоянной, пока концентрация электронов меньше δ . Изменение δ по знаку или величине не влияет на положение областей I—III, но не сказывается на области IV.

Отметим, что общее поведение рассматриваемой системы аналогично поведению кристаллов простых веществ (рис. XI.3). Единственное различие заключается в том, что в данном случае появляются два типа вакансий вместо одного, как в кристаллах простых веществ. Отклонение от стехиометрии соответствует эффекту донорной или акцепторной примеси в кристалле простых веществ. Поскольку и в том, и в другом случае рассматривается система из двух компонентов, то обе системы имеют одинаковое число степеней свободы и одинаковую возможность изменения свойств путем изменения состава.

Более простым (только с двумя областями) оказывается поведение системы (рис. XIII.8, в), если область I определяется выражениями (1) и (2'). В этом случае область I кончается, когда концентрация $[V_B^\times]$ становится равной δ . Отметим, что ничего не происходит, когда линии, представляющие температурную зависимость концентраций заряженных дефектов, пересекают уровень δ . Причина этого состоит в том, что равенство концентраций V_A^\times и V_B^\times необходимо



Р и с. XIII.8 (в). Температурная зависимость концентраций дефектов в кристалле АВ с дефектами по Шоттки при постоянном составе ($\delta = \text{const}$) для случая $K'_S > K_a\delta$ (ионная проводимость).

для сохранения электронейтральности и не имеет ничего общего с атомным балансом.

Состояния, подобные описанным выше, возникают при разупорядочении по Френкелю или антиструктурному разупорядочению. В первом случае междоузельные атомы A_1 заменяют вакансии V_B , в последнем — A_B становится на место V_B и B_A на место V_A . Поведение системы, соответствующее рис. XIII.8, *a*, типично для электронных полупроводников, например сульфида свинца и теллурида кадмия. С другой стороны, рис. XIII.8, *b* характерен для ионных проводников, таких, как галогениды щелочных металлов. На рис. XIII.8, *b* показано состояние в веществе со смешанной проводимостью, в котором по крайней мере при высоких температурах (область II) в процессе проводимости участвуют как электроны, так и ионы *.

Далее рассмотрим, как изменяется с температурой давление пара компонентов, а следовательно, и их химический потенциал. Как показано в разделе XIII.3, давление пара молекул, по составу соответствующих соединению АВ, определяется концентрацией структурных элементов A_A и B_A . Для $\delta \ll 1$ эти концентрации приблизительно равны единице, и, следовательно, на давлении p_{AB} не сказываются отклонения от стехиометрии. Поэтому p_{AB} в данном случае не представляет особого интереса, хотя его необходимо учитывать при определении общего состава паровой фазы (разд. V.2). Давление пара компонентов (p_A и p_B) определяется процессами переноса (XIII.52) и (XIII.53). При условии постоянного отклонения от стехиометрии

$$(p_A)_\delta = \frac{[V_B^\times]_\delta}{K_{AV}}, \quad (\text{XIII.52a})$$

$$(p_{B_2}^{1/2})_\delta = \frac{[V_A^\times]_\delta}{K_{B_2V}}. \quad (\text{XIII.53a})$$

Таким образом, p_A и p_{B_2} зависят от температуры как благодаря изменению концентраций вакансий, так и в связи с изменением констант равновесия реакций переноса.

Как отмечалось в разделе IV.2, в выражение свободной энергии газа входит величина $(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$, связанная с кинетической энергией. Если учитывать колебание и вращение молекул, то соответствующее выражение для свободной энергии двухатомных газов должно содержать дополнительные слагаемые. Следовательно, константы равновесия реакций с участием газов содержат указанные множители в сочетании с экспоненциальным множителем, связанным с изменением энтальпии при реакции. Например,

$$K = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} K^0 \exp(-H/kT),$$

где K^0 — коэффициент, связанный с энтропией дефектов в кристалле.

И в этом случае можно записать

$$K = K^* \exp(-H^*/kT),$$

где K^* — постоянная величина, не зависящая от температуры, а H^* — эффективная энтальпия, зависящая как от фактической энтальпии, так и обусловленная температурной зависимостью предэкспоненциального множителя.

Это нужно иметь в виду при молекулярно-кинетической интерпретации величин K и H . Чтобы избежать путаницы, эффективные величины будут обозначаться звездочкой, как и для электронных процессов.

* Как правило, подвижность электронов и дырок значительно больше, чем ионов. Поэтому те и другие будут давать приблизительно одинаковый вклад в проводимость, если концентрация атомных дефектов на один или два порядка величины больше, чем концентрация электронных дефектов.

Решение для случая, соответствующего рис. XIII.8, *a*, показано на рис. XIII.9, на котором представлено также решение для $\delta = 0$ и $\delta > 0$ (т. е. для избытка А). Последнее можно легко найти, заменяя в областях I, II и III V_B на V_A и E_b на E_a и наоборот. Рис. XIII.9 напоминает рис. XIII.7, но отличается от него тем, что теперь на график нанесено $p_{B_2}^{1/2}$, а не $p_{B_2}^{1/2} K_{B_2V}$ и поэтому точно учитывается температурная зависимость K_{B_2V} . Изменения в наклоне происходят в точках перехода из одной области в другую как в случае изотерм, так и в случае кристаллов с постоянным отклонением от стехиометрии. Отметим, что при высоких температурах все кривые приближаются к линии, отвечающей $\delta = 0$. Причина здесь такая же, как и при объяснении независимости концентраций дефектов от δ в высокотемпературной области на рис. XIII.8, *a*. Как уже отмечалось ранее, она связана с тем, что нельзя приготовить кристалл с воспроизводимым отклонением от стехиометрии меньше, чем $K_i^{1/2}$ или $K_s'^{1/2}$, как бы они ни были малы. Так как K_i и K_s' увеличиваются с температурой, то всегда найдется температура, при которой $\delta < K_i^{1/2}$ или $K_s'^{1/2}$, когда величиной δ можно пренебречь. Температура, при которой это происходит, будет тем выше, чем больше значение δ . Это показано на рис. XV.2.

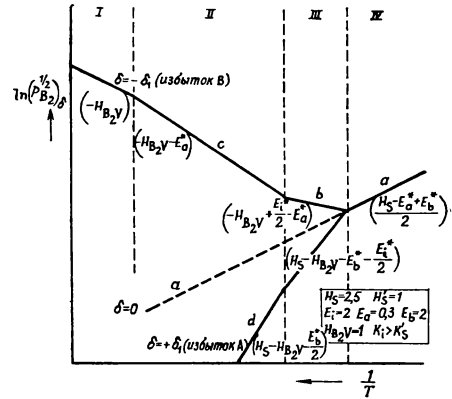


Рис. XIII.9. Температурная зависимость парциального давления $p_{B_2}^{1/2}$ над соединением АВ определенного состава с дефектами по Шоттки; константы соответствуют рис. XIII.8, *a*.

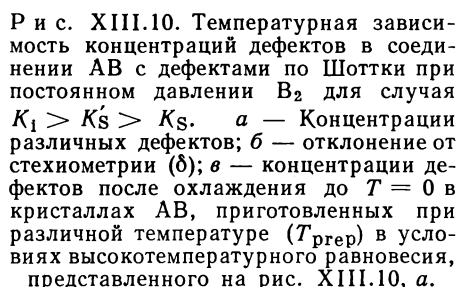
XIII.4.5. Температурная зависимость концентраций собственных дефектов в соединении АВ при постоянном парциальном давлении одного из компонентов

Рассмотрим кристалл, нагреваемый в парах при постоянном давлении одного из компонентов (например, В). Состояние системы в этом случае описывается теми же процессами, что и в предыдущем разделе, плюс реакция (XIII.53), учитывающая переход между фазами компонента В

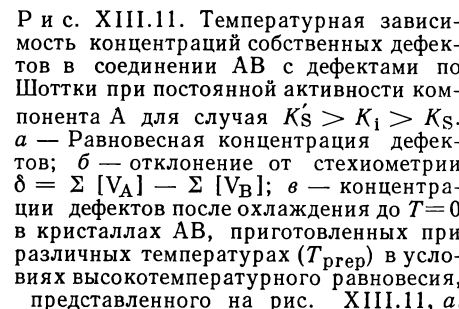
$$\frac{[V_A^\times]}{p_{B_2}^{1/2}} = K_{B_2V}.$$

Равенство $p_{B_2}^{1/2} = C = \text{const}$ приводит к уравнениям $[V_A^\times] = CK_{B_2V}$, $[V_B^\times] = K_s/CK_{B_2V}$, а логарифмы концентраций $[V_A^\times]$ и $[V_B^\times]$ оказываются линейными функциями обратной температуры ($1/T$) с наклонами H_{B_2V} и $(H_s - H_{B_2V})$. При постоянном p_A $[V_B^\times] = CK_{AV}$ и $[V_A^\times] = K_s/CK_{AV}$.

Возможное решение для $p_{B_2} = C$, полученное обычным приемом аппроксимации условия нейтральности, показано на рис. XIII.10, *a*. Состояние, отвечающее рис. XIII.10, *a*, XIII.8, *a* и XIII.9, соответствует приблизительно тому, которое наблюдалось для сульфида свинца: когда $p_{S_2} = \text{const}$, то сульфид свинца поглощает избыток свинца при высоких температурах и избыток серы при низких температурах [70]. Наклон линий нейтральных дефектов во всей температурной области одинаков, поскольку концентрации дефектов не входят в уравнение нейтральности и определяются только условиями равновесия кристалл — пар. Концентрации $[V_A^\times]$ и $[V_B^\times]$ при высоких температурах не

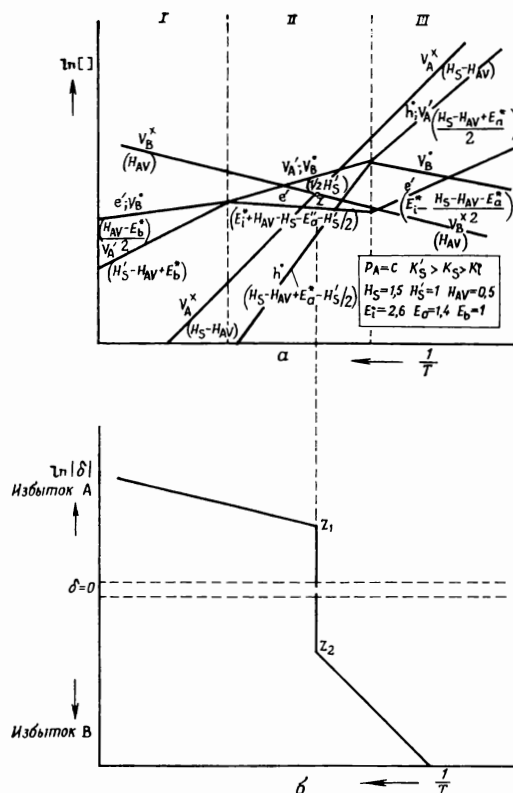


Р и с. XIII.10. Температурная зависимость концентраций дефектов в соединении АВ с дефектами по Шоттки при постоянном давлении В₂ для случая $K_1 > K'_S > K_S$. a — Концентрации различных дефектов; b — отклонение от стехиометрии (δ); c — концентрация дефектов после охлаждения до $T = 0$ в кристаллах АВ, приготовленных при различной температуре (T_{prep}) в условиях высокотемпературного равновесия, представленного на рис. XIII.10. a .



выравниваются, как это происходит для кристалла постоянного состава. Отклонение от стехиометрии $\delta \approx [V_A] - [V_B]$ показано на графике рис. XIII.10, б. Выше и ниже точки z , где $[V_A] = [V_B] = K_S^{1/2}$, δ изменяется постепенно с температурой, а на границе областей I, II, III на графике наблюдаются изломы. В точке z отклонение от стехиометрии δ изменяется скачком * от положительной (z_1) до отрицательной (z_2) величины, равной в обоих случаях $K_S'^{1/2}$. Резкий переход от избытка А

к избытку В не позволяет готовить соединения с воспроизводимым отклонением $\delta < K_S'^{1/2}$. Подобные выводы справедливы и для веществ с $K_i < K_S$. Следовательно, кристаллы с составом, близким к стехиометрическому, необходимо готовить в условиях, где разрыв на рис. XIII.10, б наименьший. Так как величина разрыва зависит от констант K_i и K_S и обе они уменьшаются с температурой, то синтез необходимо проводить при возможно более низких температурах. На рис. XIII.10, б это проявляется в том, что с понижением температуры концентрация дефектов уменьшается и состав кристалла приближается к стехиометрическому (точка a). Для достижения стехиометрического состава величину $p_{B_2}^{1/2} = C$ следует регулировать таким образом, чтобы точки a и z совпали. Если концентрации нейтральных и заряженных дефектов близки, т. е. если K_S и K_S' отличаются незначительно, то нужно обратить внимание на относительную величину K_i и K_S . На рис. XIII.11 и XIII.12 показано возможное решение для $K_S' > K_i > K_S$ и $K_S' > K_S > K_i$ при $p_A = C$. Первый случай соответствует соотношению $E_i \gg E_a + E_b$, второй — $E_i \gg E_a + E_b$. Из-за перехода от $p_{B_2}^{1/2} = C$ к $p_A = C$ при высоких температурах имеется избыток атомов В ($\delta < 0$), а при низких — атомов А ($\delta > 0$). Так как $K_i > K_S$, то нейтральные дефекты в области II можно не учитывать: $\delta_{II} = [V_A] - [V_B]$ и переход от избытка А к избытку В происходит при $n = p$ (рис. XIII.11). При $K_i < K_S$ (рис. XIII.12) аналитические выражения для всех концентраций те же, что и прежде, но переход от избытка А к избытку В определяется нейтральными вакансиями и происходит при равенстве их концентраций. Очевидно, минимально достижимое значение δ теперь равно $K_S'^{1/2}$ *. Состояние **, изображенное



Р и с. XIII.12. Температурная зависимость концентраций собственных дефектов в соединении АВ с дефектами по Шоттки при постоянной активности А для случая $K_S' > K_S > K_i$. a — Равновесные концентрации дефектов; b — отклонение от стехиометрии.

к $p_A = C$ при высоких температурах имеется избыток атомов В ($\delta < 0$), а при низких — атомов А ($\delta > 0$). Так как $K_i > K_S$, то нейтральные дефекты в области II можно не учитывать: $\delta_{II} = [V_A] - [V_B]$ и переход от избытка А к избытку В происходит при $n = p$ (рис. XIII.11). При $K_i < K_S$ (рис. XIII.12) аналитические выражения для всех концентраций те же, что и прежде, но переход от избытка А к избытку В определяется нейтральными вакансиями и происходит при равенстве их концентраций. Очевидно, минимально достижимое значение δ теперь равно $K_S'^{1/2}$ *. Состояние **, изображенное

* Минимальным значением является $\delta = 0$, т. е. стехиометрический состав достигим, но для этого необходимо строго поддерживать давление, отвечающее излому. Указанная в тексте недостижимость стехиометрического состава связана с использованием приближенных условий нейтральности вместо точных. — Прим. ред.

** Возможен и более сложный случай, когда переход происходит в точке пересечения линий V_A^* и e' или V_B^* и h'' .

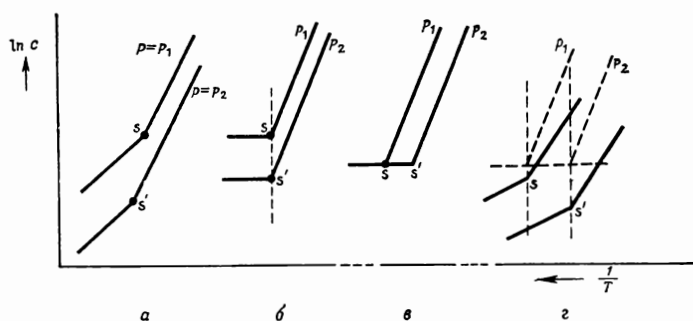
на рис. XIII.12, по существу не отличается от состояния с $K_S > K'_S > K_1$, которое соответствует условию $E_1 < E_a + E_b$ (см. рис. XIII.4).

В общем существует много возможностей, но всегда имеется минимальное значение δ , которое удается воспроизвести, причем величина δ определяется константой $K_S^{1/2}$, если $K_S > K_1$, а $K_S > K'_S$, и константой $K_1^{1/2}$ или $K_S'^{1/2}$ в противоположном случае.

Состояние после охлаждения можно проанализировать из данных для высокотемпературного равновесия так, как указано в разделе XIII.4.2. Рис. XIII.10, в и XIII.11, в относятся к замороженному состоянию при $T = 0$ при переходе от высокотемпературных равновесий, приведенных на рис. XIII.10, а и XIII.11, а. Они построены при допущении, что межфазовые переходы заторможены, а реакции ассоциации атомных и электронных дефектов обратимы и приводят к низкотемпературному равновесию.

XIII.4.6. Температурная зависимость концентраций дефектов при частичном равновесии

В предыдущих разделах рассматривалась температурная зависимость концентраций дефектов при постоянном составе соединения или постоянном парциальном давлении одного из компонентов. Практически граничные условия



Р и с. XIII.13. Различные случаи температурной зависимости концентраций дефектов в кристаллах, приготовленных при различных парциальных давлениях компонентов (схема). а — Полное равновесие в чистом кристалле $T_S \neq T'_S$, $c_S \neq c'_S$; б — отклонение от стехиометрии, замороженное ниже температуры $T_S = T'_S$, $c_S \neq c'_S$; в — преобладающие дефекты в загрязненном (или легированном) кристалле: $T_S \neq T'_S$, $c_S = c'_S$; г — основные дефекты в загрязненных кристаллах: $T_S \neq T'_S$, $c_S \neq c'_S$.

часто изменяются с температурой. Например, при высокой температуре наблюдается обратимость всех процессов, протекающих в кристалле, и процессов межфазового переноса. При более низких температурах межфазовые процессы становятся неравновесными. В таком случае условие $p_A = C$ или $p_B = C$ заменяется условием $\delta = C$, что, как правило, сопровождается изменением наклона кривых температурной зависимости концентраций [71, 72]. Проблема по существу совпадает с той, которая обсуждалась в связи с проблемой закалки. Разница заключается в шкале времени и постановке задачи: охлаждение проводится быстро, чтобы заморозить равновесие. Когда же необходимо установить равновесие, то система выдерживается при данной температуре в течение длительного времени. Может оказаться, что равновесие так и не будет достигнуто из-за того, что для его достижения потребовалось бы слишком много времени.

При интерпретации экспериментальных результатов важно выяснить фактическое положение дел. Изменение наклона кривых само по себе существенного значения не имеет, поскольку это происходит в любых условиях. Однако ана-

лиз соответствующих данных помогает обнаружить взаимосвязь температуры, при которой наблюдается изменение наклона, от внешних условий, например давления пара. Если такая взаимосвязь есть, то состояние является равновесным, если нет, то это отвечает замораживанию межфазовых реакций.

Система, в которой отклонение от стехиометрии замораживается, очень напоминает систему с фиксированной концентрацией примесных атомов. И в том, и в другом случае влияние на физические свойства (электронная и ионная проводимость) кристалла одинаково, поэтому необходим тщательный анализ, чтобы выяснить реальное положение дел. Тогда следует определить, зависит ли от внешних условий концентрация, при которой происходит изменение наклона. Если такая зависимость наблюдается, то свойства кристалла определяются отклонением от стехиометрии; если нет — примесными атомами. Рассмотренные случаи представлены на рис. XIII.13.

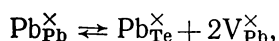
Состояние, отвечающее графикам, представленным на рис. XIII.13, а, и соответствующие выводы справедливы, когда изучаемое свойство определяется собственными атомными дефектами, определяющими вид уравнения нейтральности при высоких температурах. В присутствии примесных атомов и неосновные собственные дефекты также могут привести к изменению наклона при переменных величинах концентраций и температур (рис. XIII.13, г). Поэтому становится гораздо труднее различить случаи, представленные на рис. XIII.13, а и г.

XIII.4.7. Донорные и акцепторные эффекты, связанные с собственным атомным разупорядочением

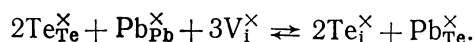
В соединении типа АВ (или МХ) с разупорядочением по Шоттки атомные дефекты имеют «симметричные» свойства: одни образуют однозарядный донорный уровень, другие — однозарядный акцепторный уровень, причем донорный уровень расположен вблизи дна зоны проводимости, а акцепторный — недалеко от потолка валентной зоны.

В таких условиях в стехиометрическом кристалле с равным числом разноименных дефектов атомное разупорядочение не приводит к избытку электронов или дырок: доноры и акцепторы взаимно скомпенсированы. Поэтому избыток электронов или дырок обусловлен отклонением от стехиометрии. Это не так, если уровни расположены асимметрично. Теперь в компенсированном образце может быть больше носителей тока, чем в соответствующем образце без дефектов («самоактивированная полупроводимость») [73]. По-видимому, указанное явление характерно для сульфида кадмия [74—75]. Более резких различий нужно ожидать, когда положение уровней отличается настолько сильно, что один дефект действует как однократный донор, а другой — как двойной акцептор, и наоборот. Такое поведение может наблюдаться в соединениях типа АВ и более вероятно для соединений A_nB_m с $n \neq m$. Оно отмечалось, по-видимому, в закиси меди и окиси хрома [76].

Рассмотренные соображения справедливы также для междоузельного и антиструктурного разупорядочения. При комбинированном S-A и I-A-разупорядочении (см. разд. XIII.1) компенсации не происходит, так как все дефекты являются либо донорами, либо акцепторами. Например, в теллуриде свинца S-A-разупорядочение может возникнуть в результате реакции



а I-A-разупорядочение, включающее дефекты Te_i и Pb_{Te} , —



В обоих случаях образуются три акцептора и кристалл становится полупроводником p -типа. Когда указанные процессы разупорядочения включают соот-

ветственно атомы Te и дефекты Pb_i и Te_{Pb} , то образуются три донора, и кристалл оказывается полупроводником n -типа.

Таким образом, из девяти основных механизмов собственного атомного разупорядочения, составленных из двух типов дефектов, пять приводят к полностью компенсированному кристаллу, два — к образцам n -типа и два — к образцам p -типа (табл. XIII.7).

Таблица XIII.7

Донорная и акцепторная активность собственных атомных дефектов (для PbTe)

Номер	Механизм разупорядочения	Pb_i (D)	Te_i (A)	V_{Pb} (A)	V_{Te} (D)	Pb_{Te} (A)	Te_{Pb} (D)	Суммарный донорный или акцеп- торный эффект
1	Междоузельное	1	1					0
2	Шоттки			1	1			0
3	Антиструктурное					1	1	0
4	Френкеля	1		1				0
5	Френкеля		1		1			0
6	I-A		2			1		3A
7	I-A	2					1	3D
8	S-A			2		1		3A
9	S-A				2		1	3D

Комбинация различных механизмов приводит к более сложному случаю, включающему до трех и более типов дефектов. В таких комбинациях роль каждого из них определяют константы равновесия основных механизмов разупорядочения.

Разупорядочение за счет одного из механизмов, приводящего к избытку доноров, может быть причиной наблюдаемого в теллуриде свинца образования доноров [77]. Подобные эффекты могут происходить в селениде и сульфиде свинца (см. [77] и замечания в конце разд. XV.1).

Вероятно, что такие эффекты, осложненные отклонением от стехиометрии, объясняют электрические свойства теллурида галлия [78].

Вполне возможно, что они более распространены, чем предполагается в настоящее время. Рассмотренные эффекты аналогичны акцепторному действию атомных дефектов одного типа в кристаллах простых веществ (теллур, разд. X.2).

XIII.4.8. Экспериментальные ограничения. Области устойчивости фаз

В реальных системах наиболее важные ограничения, накладываемые на температуру и давление, связаны с появлением новых фаз. Увеличение температуры может привести к образованию расплава. Увеличение парциальных давлений p_A или p_B может вызвать образование новой фазы — расплава, соединения другого состава или чистого компонента. Последний случай соответствует максимальному регулируемому давлению данного компонента. Все это нетрудно понять, если обратиться к фазовым диаграммам (см. гл. II). Статистическое рассмотрение термодинамических условий появления новой фазы проводится в разделе XV.2.

XIII.4.9. Осложнения, связанные с неидеальным поведением системы

В ходе предшествующего изложения мы исходим из предположения, что константы равновесий рассматриваемых реакций зависят от температуры и не зависят от концентрации. В свою очередь это было связано с тем, что кристалл

рассматривался как идеальная смесь структурных элементов с ограничениями, обусловленными наличием кристаллической структуры и условием электро-нейтральности.

Если константы равновесия зависят от концентрации, то поведение системы оказывается неидеальным и анализ должен быть более точным.

В полупроводниках энергия активации электронной проводимости часто уменьшается с ростом концентрации носителей и донорных центров. В литературе это явление известно под названием правила Майера — Нелделя [79—80] и наблюдалось в пятиокиси тантала и ниобия [81] и иодистой меди [83].

Когда электропроводность (или концентрация свободных дырок и электронов) измеряется при высокой температуре, то изменение наклона прямой на графике зависимости $\ln \sigma(n, p)$ от $1/T$ может быть связано с переходом от одного приближенного условия нейтральности к другому (т. е. в результате смены областей). Такие примеры встречались и объяснялись на основе модели с постоянными константами равновесия.

Не исключено, что некоторые эффекты в пятиокисях тантала и ниобия и иодистой меди обусловлены той же причиной. Она может объяснить и частичное изменение с концентрацией наклона температурной зависимости концентрации носителей, измеренной на охлажденных кристаллах. Однако вряд ли такое объяснение справедливо во всех случаях. Изменение наклона с концентрацией имеет и другие причины.

1. Концентрация электронов или дырок близка к числу доступных состояний, так что вместо статистики Больцмана необходимо использовать статистику Ферми (см. работы [84] и разд. IX.1.7).

2. Электроны и ионизированные доноры, или дырки и ионизированные акцепторы, взаимодействуют так же, как разноименные ионы в растворах электролитов (теория Дебая — Хюккеля). Это понижает энергию системы «электроны + ионизированные доноры» по сравнению с нейтральными центрами. В результате уменьшаются энергия ионизации и ширина запрещенной зоны (см. разд. IX.2.3).

Оба эффекта влияют на изобары, линии постоянной концентрации и изотермы. В случае изотерм вырождение Ферми стремится уменьшить концентрацию свободных электронов по сравнению с той, которая ожидается на основе классической статистики. Этот фактор уменьшает наклон прямой на графике зависимости концентрации свободных носителей от активностей компонентов (см. разд. IX.1.7). Уменьшение энергии ионизации доноров или акцепторов за счет экранирования по Дебаю — Хюккелю приводит к увеличению констант ионизации K_a и K_b , а следовательно, и к увеличению концентрации носителей по сравнению с тем, что ожидается при постоянной энергии ионизации. Это увеличивает наклон по крайней мере для данного механизма дефектообразования, например $V_X^\bullet + e'$ (область I). В то же время снижение энергии ионизации может сделать второстепенный механизм основным, например $V_X^\bullet \rightarrow V_X^\bullet + 2e'$ (область II). Последний благодаря большему числу дефектов обычно приводит к уменьшению наклона. Таким образом, в области I наклон несколько повышается с ростом концентрации и затем в области II уменьшается. В случае изобар и линий постоянной концентрации влияние перехода к статистике Ферми и поправок Дебая — Хюккеля оценить намного труднее. Вырождение стремится уменьшить концентрацию электронов или дырок. Однако априори не ясно, при каких температурах, высоких или низких, оно происходит. Если число носителей с ростом температуры увеличивается быстрее, чем число доступных состояний, т. е. быстрее, чем $T^{3/2}$, то вырождение возрастает в том же направлении и, очевидно, уменьшает наклон. В противоположном случае оно происходит при низкой температуре и увеличивает наклон.

Подобные осложнения встречаются и в связи с уменьшением расстояния донорных и акцепторных уровней от краев запрещенной зоны за счет экранирования по Дебаю — Хюккелю. Так как оно увеличивается с ростом concentra-

ций, но уменьшается с повышением температуры, то при оценке влияния температуры на степень экранирования необходимо выяснить, какой процесс происходит быстрее. Это требует детального анализа, а он возможен только в некоторых специфических случаях.

В имеющейся литературе при обсуждении экспериментальных данных различные эффекты не всегда учитываются в достаточной степени и последовательно.

XIII.4.10. Уровень Ферми

Влияние температуры и отклонения от стехиометрии на полупроводниковые свойства кристалла обсуждалось с точки зрения влияния указанных параметров на концентрацию электронов и дырок. В физике полупроводников концентрацию электронов и дырок обычно описывают с помощью функции распределения Ферми — Дирака, параметром которой является химический потенциал электронов (ξ) [85]. Этот параметр называют уровнем Ферми. Из N локальных уровней с энергией E число уровней, (N_e), занятых электронами, описывается уравнением

$$N_e = N f(E) = \frac{N}{1 + \exp[(E - \xi)/kT]}.$$

$N_e/N = 1/2$, если $E = \xi$, т. е. если уровень Ферми совпадает с уровнем центра. Для электронов в зоне проводимости формула несколько усложняется, поскольку уровни расположены близко друг от друга.

Итак, концентрация электронов определяется соотношением

$$n = \frac{2N_c}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - \eta)},$$

где

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \eta = \xi/kT.$$

Р и с. XIII.14.а — Высокотемпературные изотермы для кристалла АВ с дефектами по Шоттки; б — изменение уровня Ферми (ξ) относительно зоны проводимости и валентной зоны.

Для $\eta \leq -4$ интеграл приводится к $1/2 \sqrt{\pi} \exp \eta$ и $n = N_c \exp(\xi/kT)$. Аналогичным образом находим выражение для дырок

$$p = N_v \exp [(-\xi - E_1)/kT],$$

причем N_v дается той же формулой, что и N_c с $m_h^* = m_e^*$. В кристаллах с собственной проводимостью $n_1 = p_1 = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_1/2kT)$ и, следовательно,

$$\xi_1 = 1/2 E_1 + 1/2 kT \ln \frac{N_v}{N_c},$$

т. е. уровень Ферми совпадает с серединой запрещенной зоны, когда $N_v = N_c$ или $m_e^* = m_h^*$. Для числа электронов, равного n , можно написать

$$\ln n = \ln N_c + \xi/kT.$$

Поэтому если известна зависимость $\ln n = f(p_1, \delta \text{ или } T)$, то нетрудно рассчитать и положение уровня Ферми (ξ) как функцию тех же переменных.

Точная система отсчета ξ определяется из условия, что ξ совпадает с локальными уровнями, когда половина из них заполнена электронами. Это показано на рис. XIII.14 для состояния, соответствующего рис. XIII.5.

XIII.5. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Равновесия дефектов и процессы межфазового переноса в соединениях состоящих из большого числа компонентов, можно проанализировать теми же методами, что и в случае бинарных соединений. Поскольку число компонентов здесь больше, соответственно возрастает и число степеней свободы (см. разд. XVI.6). Шмальцбрид и Вагнер [86] провели модельные расчеты для шпинелей общей формулы $AO(1 + \delta)B_2O_3$. Распределение катионов в этих соединениях рассматривается в разделе XVIII.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schottky W., Wagner C., Z. Phys. Chem., **B11**, 163 (1963); Wagner C., Z. Phys. Chem. Bodenstein Festband, 1931, p. 177; Z. phys. Chem. **B22**, 181 (1933). Kröger F. A., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1342 (1962).
2. Schottky W., Z. phys. Chem., **B29**, 335 (1935).
3. Kröger F. A., Vink H. J., Solid State Physics, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, **3**, 311 (1956).
4. См. [3], стр. 315, 366, Largenaudie J., J. Phys. Radium, **18** suppl. 3 39A-40A (1957); Harman T. C., Paris B., Miller S. E., Goering H. L., J. Phys. Chem. Solids, **2**, 181 (1957).
- 4a. Simkovich G., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 213 (1963).
5. Lichter B. D., J. Electrochem. Soc., **109**, 819 (1962).
6. Frenkel J., Z. Physik, **35**, 652 (1926).
7. Néel L., Compt. rend., **230**, 190 (1950).
8. Strock L. W., Z. phys. Chem., **B25**, 441 (1934); **31**, 132 (1936).
9. Ketelaar J. A. A., Trans. Faraday Soc., **34**, 880 (1938).
10. Ketelaar J. A. A., Z. Kristallogr., **80**, 190 (1931); Z. phys. Chem. **B26** 327 (1934).
11. Hahn H., Klinger W., Z. anorg. Chem., **259**, 135 (1950); **260**, 97 (1950).
12. Hahn H., Frank G., Z. anorg. Chem., **278**, 333 (1955).
13. Newman P. C., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 19 (1962).
14. Jost W., J. Chem. Phys., **1**, 406 (1933).
15. Schottky W., Z. phys. Chem., **B 29** 335 (1935).
16. Mott N. F., Littleton M. J., Trans. Faraday Soc., **34**, 485 (1938).
17. Bassani F., Fumi F. G., Nuovo Cim., **11**, 274 (1954).
18. Brauer P., Z. Naturf., **7a**, 372 (1952).
19. Fumi F. G., Tosi M. P., Disc. Faraday Soc., **23**, 92 (1957).
20. Asano S., Tomishima Y., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1119 (1958).
21. Szigeti B., Trans. Faraday Soc., **45**, 156 (1949); Proc. Roy. Soc. (London), **A204**, 51 (1950).
22. de Nobel D., Philips Res. Rep., **14**, 361 (1959).
23. Mitsuishi A., Yoshinaga H., Fujita S., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1235 (1958).
24. Fisher P., Fan H. Y., Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 409 (1959).
25. Potter R. F., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 223 (1957).
26. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 1960 (см. перевод: Паулинг Г., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947).
- 26a. Knol K. S., Versl. Koninkl. Ak. Amsterdam, **35**, 99 (1932).
27. Saksena B. D., Phys. Rev., **81**, 1012 (1951).
28. Keffer F., J. Chem. Phys., **33**, 1267 (1960); Zare R., Cook W. R., Sciozawa L. R., Nature, **189**, 217 (1961); Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R., Phys. Rev., **129**, 1009 (1963).
29. Born M., Göppert-Mayer M., Handb. der Physik, **24**, 11 W. Springer, Berlin, 1933.
30. Rice O. K., Electronic Structure and Chemical Binding, McGraw-Hill Inc., New York, London, 1940, p. 335.
- 30a. van Wieringen J. S., Disc. Faraday Soc., **19**, 118 (1955). Kimmel H., Z. Naturf., **18a**, 650 (1963).
31. Cochran W., Nature, **191**, 60 (1961).
32. Fumi G. G., Tosi M. P., Disc. Faraday Soc., **32**, 95 (1957).
33. Brauer P., Z. Naturf., **6a**, 560 (1951); **7a**, 372, 741 (1952).
34. Brauer P., Z. Naturf., **6a**, 560, 562 (1951).

35. Lidiard A. B., Phys. Rev., **112**, 54 (1958); **94**, 29 (1954).
36. Spicar E. G., Thesis Tech. Hochschule Stuttgart (1956); cited by Seeger A., Handb. Physik, 7, part a, J. Springer, 1955, p. 101.
37. Teltow J., in Halbleiterprobleme, Ed. W. Schottky (Fr. Vieweg, Braunschweig, 1956), 3, p. 38.
38. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
39. Vineyard G. H., Dienes G. J., Phys. Rev., **93**, 265 (1954).
40. Huntington H. B., Shirn G. A., Wajda E. S., Phys. Rev. **99**, 1085 (1955).
41. Theimer O., Phys. Rev., **109**, 1095 (1958); **112**, 1857 (1958).
42. Kleefstra M., Thesis University of Groningen, 1961, p. 13-15.
43. Bloem J., Philips Res. Rep., **11**, 273 (1956).
44. Jost W., Nehlep G., Z. phys. Chem., **B32**, 1 (1936); **34**, 348 (1937).
45. Haven V., van Santen J. H., Philips Res. Rep., **7**, 474 (1952).
46. Wert C., Zener C., Phys. Rev., **76**, 1169 (1949).
47. Rushbrooke C. S., Trans. Faraday Soc., **36**, 1055 (1940).
48. James H. M., Photoconductivity Conference, Atlantic City, 1954, Ed. R. G. Breckenridge, John Wiley and Sons, New York, p. 204;
Fan H. Y., Shepherd M. L., Spitzer W., *ibid.*, p. 195.
49. Elcock W. E., Landsberg P. T., Proc. Phys. Soc. (London), **B70**, 161 (1957);
Brooks H., Adv. Electronics and Electron Phys., **7**, 117 (1955).
50. Jost W., Nehlep G., Z. phys. Chem., **B34**, 350 (1937);
Jost W., Mennenön S., Z. phys. Chem., **196**, 188 (1950);
Mennenön S., Z. Elektrochem., **54**, 433 (1950).
51. Kurnick S. W., J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952).
- 51a. Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1962.
52. Berry C., Phys. Rev., **82**, 422 (1952); **97**, 676 (1955).
53. Christy R. W., Lawson A., J. Chem. Phys., **19**, 517 (1951).
54. Pierce C. B., Phys. Rev., **123**, 744 (1960);
Biermann W., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **25**, 90 (1960).
55. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
56. Jost W., Nehlep G., Z. phys. Chem., **B32**, 1 (1936); **B34**, 350 (1937);
Fumi F. G., Tosi M. P., Disc. Faraday Soc., **23**, 92 (1957), см. [36], стр. 37.
57. Biermann W., Jost W., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **25**, 139 (1960).
58. Kröger F. A., Stieltjes F. H., Vink H. J., Philips Res. Rep. **14**, 557 (1959).
59. Kröger F. A., J. Phys. Chem. Solids, **7**, 277 (1958).
60. Rasor N. S., McClelland J. D., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 17 (1960).
61. Baker C., Kelly A., Nature, **193**, 235 (1962).
62. Kröger F. A., Stieltjes F., Vink H. J., Philips Res. Rep. **14**, 557 (1959).
63. Brouwer G., Philips Res. Rep., **9**, 366 (1954).
64. Kröger F. A., Vink H. J., Solid State Physics, Eds. Seitz F. D. Turnbull, **3** 349 (1956), Fig. 16.
65. Flood H., Hagemark K., Acta Chem. Scand., **15**, 1626 (1961).
66. Albers W., Haas C., Vink H., Philips Res. Rep., **18**, 372 (1963).
67. Brebrick R. F., Gubner E., J. Chem. Phys., **36**, 170 (1962).
68. Brebrick R. F., Gubner E., J. Chem. Phys., **36**, 1283 (1962).
69. Mitchell J. W., J. Appl. Phys., **33S**, 406 (1962).
70. Bloem J., Philips Res. Rep., **11**, 273 (1956).
71. Rudolph J., Z. Naturf., **14a**, 727 (1959).
72. Mitoff S. P., J. Chem. Phys., **35**, 882 (1961).
73. Schottky W., unpublished; Хауффе Е., Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. I, ИЛ, 1962; ч. II, ИЛ, 1963.
74. Boer K. W., Phys. Stat. Sol., **3**, 1028 (1963).
75. Boer K. W., Boyn R., Goede O., Phys. Stat. Sol., **3**, 1684 (1963).
76. Hauffe K., Block J., Z. phys. Chem., **198**, 222 (1951);
Kröger F. A., Vink H. J., Solid State Physics, **3**, 329 (1956).
77. Miller E., Komarek K., Cadoff I., J. Appl. Phys., **32**, 2457 (1961).
78. Wright H. C., Newman P. C., Proc. Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Exeter, 1962, The Institute of Physics and the Physical Soc. London, 1962, p. 240.
79. Meyer W., Neldel H., Physik. Z., **38**, 1014 (1937); Z. techn. Phys., **18**, 588 (1937).
80. Meyer W., Z. Elektrochem., **50**, 274 (1944).
81. Kofstad P., J. Electrochem. Soc., **109** 776 (1962).
82. Jannick R. F., Whitmore D. H., J. Chem. Phys., **37**, 2750 (1962).
83. Vine B. H., Maurer R. J., Z. phys. Chem., **198**, 147 (1951).
84. Muser H., Z. Naturf., **5a** 18 (1950);
Blakemore J. S., Electr. Comm., **29**, 131 (1952);
Hutner R., Rittner E., du Pré F., Philips Res. Rep., **5**, 188 (1950).
85. Schockley W., Electrons and Holes in Semi-Conductors, van Nostrand, N.-Y., 1950;
Hutner R. A., Rittner E. S., du Pré F. K., Philips Res. Rep. **5**, 188 (1950).
86. Schmalzried H., Wagner C., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **31**, 198 (1962).

ГЛАВА XIV

Обзор экспериментальных данных о равновесиях дефектов в кристаллах чистых соединений

Теория, рассмотренная в предыдущих разделах, позволяет описать изменение концентрации дефектов в кристалле как функцию состава пара, находящегося в равновесии с кристаллом.

Для различных моделей и приближенных условий электронейтральности на графиках зависимости логарифмов концентраций дефектов от логарифма парциальных давлений можно наблюдать участки с различными наклонами. Они соответствуют зависимости концентрации дефектов в кристалле от различных степеней парциальных давлений. И наоборот, по величине наклона, определяемого экспериментально, можно сделать выводы относительно модели и приближения условий электронейтральности.

В большинстве случаев наблюдался только один наклон, соответствующий одному приближению условия электронейтральности. Если же на графиках зависимости логарифма концентрации дефектов от логарифма парциального давления имеются несколько участков с разными наклонами, то, как правило, они не связаны друг с другом.

В таблице XIV.1 дается сводка литературы о подобных исследованиях целого ряда веществ. Хотя перечень ссылок и неполный, тем не менее он охватывает довольно много систем. В таблице указаны работы, в которых физические свойства исследовались как функция отклонения от стехиометрии. Представлена в таблице и литература, освещающая результаты изучения самодиффузии, зависящей от дефектов в кристалле. Однако в некоторых случаях эта зависимость не учитывалась.

При исследовании некоторых материалов оказалось, что экспериментальные данные описываются с использованием двух и более приближенных условий электронейтральности. Такого рода примеры рассмотрены в следующей главе.

Таблица XIV.1

Сводка литературы, содержащей описание результатов систематического изучения зависимости свойств соединений от наличия дефектов

Соединение	Изменение электропроводности, эффекта Холла, термо-э. д. с. и состава в зависимости от парциального давления (p_1)	Изменение электропроводности как функции отклонения от стехиометрии (Δ)	Изменение оптических свойств (поглощение, флуоресценция) в зависимости от p_1 или Δ	Самодиффузия; парамагнетизм (м)
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	[1]		[193]	[155, 209]
Al_2Se_3		[184]		
AgBr	[2, 4, 161, 168]		[3, 5]	[6, 158]
AgCl	[161]			[7]
AgI	[212]	[211]	[8]	[9, 10]
Ag_2S	[11]			[12]
Ag_2Te		[13]		
BaO	[14, 148]	[15]		[17, 151 (м)]
BaTiO_3		[198]	[16]	[19]
BeO	[229]		[18, 198, 203]	
Bi_2O_3	[20]			
Bi_2Se_3	[230]			[21]

Соединение	Изменение электропроводности, эффекта Холла, термо-э. д. с. и состава в зависимости от парциального давления (p_1)	Изменение электропроводности как функции отклонения от стехиометрии (Δ)	Изменение оптических свойств (поглощение, флуоресценция) в зависимости от p_1 или Δ	Самодиффузия; парамагнетизм (м)
Bi_2Te_3		[22]		
CaF_2			[23]	
CaO	[24, 148, 229]		[25]	[26]
CaFe_2O_4				[27]
CaUO_4	[164]			
CdF_2	[232]			
CdGa_2O_4				[192]
CdSb		[28]		
CdO	[29]		[30]	[154]
CdS	[31]		[31, 32, 207]	
CdSe	[33]	[182]		
CdTe	[34, 35]		[35, 205]	
CeO_2	[36, 148]		[37]	[195]
Ce_3S_4		[233]		
CoFe_2O_4		[38]		
CoO	[39]			[234]
Co_9S_8	[165]			
CoS	[165]			
Cr_2O_3	[40, 202]			
Cr_2S_3	[41]			
CsBr			[159, 160, 187, 188]	[159 (м), 160]
CsCl			[160]	[69]
CsI			[160, 187]	[166]
CuCl		[42]		
CuI	[43]	[44]		[45]
CuO	[46]			[47]
Cu_2O	[48, 49, 50]	[50]	[49, 51, 244]	[52]
Cu_2S	[53, 54]	[54, 55, 57, 170]		[56]
CuS	[54]			
Cu_2Se				[58]
Cu_xWO_3		[175]		
FeO	[59, 218]	[60]		[64]
Fe_2O_3	[202, 218]			[61, 155, 64]
Fe_3O_4	[62, 218]	[62, 63]		[64]
FeS	[165]	[65]		
FeS_2	[165]	[66]		
FeSe		[167]		
GaAs				[185]
GaP	[67]			[68]
GaSb				
GeO_2			[152]	
HfO_2	[245]			
HgSe	[224]			
In_2O_3	[70]			[156]
InP				[185]
InSb				[68, 71]
In_2Te_3		[199]		
KBr	[75, 78, 80]	[74]	[72, 73, 75, 78, 176]	[69]
KCl	[77, 78, 80]		[72, 73, 77, 78, 79, 215]	[69, 76, 83 (м)]
KF			[72]	[69]
KI	[75, 78]		[72, 75, 78, 82]	[69]
La_2O_3	[148]			
LiF			[90]	[88 (м), 89 (м)]
LiH			[242]	
MgCr_2O_4	[202]			
MgO	[84, 229]	[85]		[86, 87 (м), 155, 210]
MgFe_2O_4	[202]			
Mg_2Sn	[91]			

Соединение	Изменение электропроводности, эффекта Холла, термо-э. д. с. и состава в зависимости от парциального давления (p_1)	Изменение электропроводности как функции отклонения от стехиометрии (Δ)	Изменение оптических свойств (поглощение, флуоресценция) в зависимости от p_1 или Δ	Самодиффузия; парамагнетизм (м)
MnFe ₂ O ₄		[92]		
MnO	[186]			
MoO ₃			[93]	
NaBr			[72]	[94, 95]
NaCl			[72, 96, 78]	[94, 69]
NaF				[226]
NaI			[72, 183]	
Na _x WO ₃		[97]		
NbBr ₃			[221]	
NbCl ₃			[221]	
α -Nb ₂ O ₅	[219, 235, 236]	[235, 237]	[223]	
NiAl ₂ O ₄	[153]			[155]
NiCr ₂ O ₄	[153]			[99, 189]
NiFe ₃ O ₄	[181]	[98]		[102]
NiO	[100]		[101]	
(Ni, Co) O	[103]			
NiS	[104, 165]	[105]		
PbO	[106, 108]			[107]
PbO ₂		[109]		
PbS	[110, 111]			[111, 112, 243]
PbSe	[228]	[225]		[113]
PbTe		[115, 217]		[113, 114]
Pr ₂ O ₃₋₄	[117]		[118]	[157, 196, 206]
RbI			[72]	
Sb ₂ Se ₃		[116]		
SiO ₂			[119]	
SnO	[120]	[191]		
SnO ₂	[121]			
SnS	[122]			
SnTe		[227]		
SrF ₂			[204]	
SrO	[148, 229]			
Ta ₂ O ₅	[123, 238]	[238]		[172]
TbO _{1.54-2}	[162]			[196]
ThO ₂	[148, 124]		[124]	
TiCl ₃		[190]		[190]
TiI ₃	[150]			
Ti _x WO ₃		[174]		
TiO ₂	[125, 148, 177, 213]	[169, 180]	[126, 216]	[154, 177, 178 (плотн.), 179, 214 (м)]
Ti ₂ O ₃	[127]	[128]		
Ti ₂ S	[129]			
Ti ₂ Se				[130]
UH ₃		[241]		
UO ₂	[131, 194]	[240]	[132]	[157, 197]
UO ₃	[133, 163]			
V ₂ O ₃	[134]			
V ₂ O ₅	[135]			
WO ₃		[246]	[220]	
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂				[136]
ZnCr ₂ O ₄	[202]			[137]
ZnFe ₂ O ₄	[202]			[140, 208 (м)]
ZnO	[138, 139, 201]	[142, 173]	[139, 141, 144, 173, 200]	
ZnS			[144, 145]	[143]
ZnSe	[231]			
ZnSb		[146]		[147]
ZrO ₂	[148, 149, 171, 245]			[239]

ЛИТЕРАТУРА

1. Hartmann H., Z. Physik, **102**, 709 (1936);
Juillet F., Prettre M., Teicher S., Compt. rend., **248**, 550 (1959);
Wachtman J. Br Jr., Maxwell L. H., J. Am. Ceram. Soc., **40**, 377 (1957);
Kingery W. D., In: Kinetics of High-temperature Processes, Ed.;
Kingery W. D. (Technology Press MIT, 1959), p. 196;
Rappis J. D., Kingery W. D., J. Am. Ceram. Soc., **44**, 459 (1961).
2. Luckey G. W., West W., J. Chem. Phys., **24**, 879 (1956);
Matejес R., Naturwissenschaften, **43**, 553 (1956); Z. Physik, **148**, 454 (1957).
3. Kaiser W., Z. Physik, **132**, 497 (1952).
4. Шамовский Л. М., Дунина А. А., Гостева М. Я., ДАН СССР, **1**, 124 (1957);
Hanson R. G., Brown F. C., J. Appl. Phys., **31**, 210 (1960);
Burnham D. C., Brown F. C., Knoch R. S., Phys. Rev., **119**, 1560 (1960).
5. Шалимова К. В., Белкина А. В., ЖЭТФ, **21**, 326 (1951).
6. Pfeiffer I., Hauffe K., Janicks M., Z. Elektrochem., **56**, 728 (1952);
Miller A. S., Maurer R. J., J. Phys. Chem. Solids, **4**, 196 (1958);
Мурин А., ДАН СССР, **80**, 579 (1951).
7. Klein E., Matejес R., Z. Elektrochem., **61**, 1127 (1957); Compton W. D.,
Maurer R. J., J. Phys. Chem. Solids, **1**, 191 (1956).
8. Коханенко П. Н., Григорюк Л. В., ЖЭТФ, **2**, 530 (1956);
Барциевский В. А., ЖЭТФ, **12**, 225 (1942).
Шалимова К. В., Мендиков Н. С., ДАН СССР, **82**, 575 (1952);
Шалимова К. В., ДАН СССР, **96**, 487 (1954).
9. Jordan T., Rochon M., Helv. Phys. Acta, **30**, 33 (1957);
Nölting J., Z. phys. Chem., **19**, 118 (1959);
Барановский В. И., Лурье В. Г., Мурин А. Н., ДАН СССР, **105**, 1188 (1955).
10. Lieser K. H., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **5**, 125 (1955); **9**, 216, 302 (1957).
11. Tubandt C., Reinhold H., Z. anorg. allgem. Chem., **160**, 222 (1927);
Reinhold H., Möhring H., Z. phys. Chem., **B28**, 178 (1935);
Hebb M. H., J. Chem. Phys., **20**, 185 (1952);
Wagner C., Z. phys. Chem., **B21**, 42 (1933); **B22**, 181 (1933);
Dèren J., Naturw., **45**, 161 (1958);
Rickert H., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **24**, 415 (1960).
12. Allen R. L., Moore W. J., J. Phys. Chem., **63**, 223 (1959);
Seith W., Z. anorg. Chem., **276**, 141 (1954);
Peschanski D., J. Chim. phys., **47**, 433 (1950);
Wagner C., J. Chem. Phys., **21**, 1819 (1953).
13. Miyatani S., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 996 (1959);
Appel J., Z. Naturf., **10a**, 530 (1955).
14. Rudolph J., Z. Naturf., **13a**, 757 (1958);
Ishikawa S., Sato T., Okumura K., Sasaki T., Phys. Rev., **84**, 371 (1951);
Narita S., J. Phys. Soc. Japan, **7**, 221 (1952).
15. Dolloff R. T., J. Appl. Phys., **27**, 1418 (1956).
16. Schriell M., Z. anorg. allgem. Chem., **231**, 313 (1957);
Tyler W. W., Sproull R. L., Phys. Rev., **83**, 548 (1951);
Kane E. O., J. Appl. Phys., **22**, 1214 (1951);
Dash W. C., Phys. Rev., **92**, 68 (1953);
Sproull R. L., Bever R. S., Libowitz G. G., Phys. Rev., **92**, 77 (1953);
Libowitz G. G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1501 (1953);
Timmer C., J. Appl. Phys., **28**, 495 (1957);
Holloway H., J. Chem. Phys., **36**, 2820 (1962);
Cunningham J., J. Chem. Phys., **29**, 1196 (1958);
Stout V. L., Phys. Rev., **89**, 310 (1953);
Aitcheson R. E., Nature, **164**, 1088 (1949);
Plumlee R. H., RCA Rev., **117**, 231 (1956).
17. Redington R. W., Phys. Rev., **87**, 1066 (1952);
Sproull R. L., Bever R. S., Libowitz G. G., Phys. Rev., **92**, 77 (1953).
18. Arend H. T., Coufova O., Czech. J. Phys., **9**, 751 (1959).
19. Garcia-Verduch A., Lindner R., Arkiv Kemi, **5**, 313 (1952).
20. Mansfield R., Proc. Phys. Soc. (London), **B 62**, 476 (1949).
21. Кулиев А. А., Абдулаев Г. Б., Физика твердого тела, **1**, 545 (1959).
22. Satterthwaite C. B., Ure M. W., Phys. Rev., **108**, 1164 (1957);
Lagrenaudie J., J. Phys. Radium, **18**, Suppl. 3, 39A (1957);
Harman T. C., Paris B., Miller S. F., Goering H. L., J. Phys. Chem. Solids, **2**, 181 (1957);

- H a k e n W., *Ann. Phys.*, **32**, 319 (1910);
K ö r b e r F., Hashimoto U., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **188**, 114 (1930);
В а с е н и н Ф. И., *Ж. техн. физ.*, **25**, 397 (1955);
В л а с о в а Р. М., С т и л ь б и н с Р., *Ж. техн. физ.*, **25**, 569 (1955).
23. M o l l w o E., *Nachr. Akad. Wiss. Gottingen, Math. phys. chem. Abt.*, **IIa**, **1**, 79 (1934);
L ü t y F., *Z. Physik*, **134**, 596 (1953);
S c h u l m a n J. H., G i n t h e r R. J., K i r k R. D., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1966 (1952);
S m a k u l a A., *Phys. Rev.*, **77**, 408 (1950); **91**, 1570 (1953);
B o n t i n c k W., *Physica*, **24**, 639 (1958).
24. H a u f f e K., Tränckler G., *Z. Physik*, **136**, 166 (1953).
25. E w l e s J., L e e N., *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 402 (1953).
26. L i n d n e r R., *St. Austrundal and Akerstrom, Acad. Chem. Scand.*, **6**, 468, 73 (1952).
27. H e d v a l l J. A., B r i s i C., L i n d n e r R., *Arkiv Kemi*, **5**, 377 (1952).
28. J u s t i E., L a u t z G., *Z. Naturf.*, **7a**, 191 (1952); *Abh. Braunsch. wiss. Ges.*, **4**, 107 (1952).
29. B a s t i n J. A., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **72**, 65 (1958); v o n B a u m b a c h H. H.,
W a g n e r C., *Z. phys. Chem.*, **B22**, 199 (1933);
H o g a r t h C. A., A n d r e w s J. P., *Phil. Mag.*, **40**, 273 (1949);
H o g a r t h C. A., *Nature*, **161**, 60 (1948); **167**, 521 (1951); *Proc. Phys. Soc. (London)*,
B64, 691 (1951); *Z. phys. Chem.*, **198**, 30 (1951);
B a u e r G., *Ann. Phys.*, **30**, 433 (1937).
30. S t u k e J., *Z. Physik*, **137**, 401 (1954).
31. K r ö g e r F. A., V i n k H. J., v a n d e n B o o m g a a r d J., *Z. phys. Chem.*,
203, 1 (1954); *Physica*, **20**, 1950 (1954).
32. C o l l i n s R. J., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1135 (1959);
K u l p B. A., K e l l e y R. H., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4**, 420 (1959);
B u b e R. H., B a r t o n L. A., *RCA Rev.*, **20**, 564 (1959).
33. H a u f f e K., F l i n d t H. G., *Ann. Phys.*, **15**, 141 (1955).
34. K r ö g e r F. A., d e N o b e l D., *J. Electronics*, **1**, 190 (1955).
35. d e N o b e l D., *Philips Res. Rep.*, **14**, 361, 430 (1959);
Y a m a d a S., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1940 (1960).
36. F o e x M., *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 6 (1944);
C z a n d e r n a A. W., H o n i g J. M., *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 96 (1958).
37. B r a u e r G., H o l t s c h m i d t H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **265**, 105 (1952);
H a u f f e K., P e t e r s H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **266**, 345 (1951);
B r a u e r G., G r a d i n g e r H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **277**, 89 (1954).
38. J o n k e r G. H., *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 165 (1959); **10**, 165 (1959).
39. l e B l a n c M., S a c h s e H., *Leipziger Ber.*, **82**, 133 (1931);
W a g n e r C., K o c h E., *Z. phys. Chem.*, **32**, 439 (1936).
40. H a u f f e K., B l o c k J., *Z. phys. Chem.*, **198**, 232 (1951);
F i s c h e r W. A., L o r e n z G., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **18**, 265, 308 (1958).
41. Г р а ж д а н к и н а Н. П., *ДАН СССР*, **102**, 957 (1955).
42. W a g n e r J. B., W a g n e r C., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1597 (1957).
43. N a g e l K., W a g n e r C., *Z. phys. Chem.*, **B25**, 71 (1934);
V i n e B. H., M a u r e r R. J., *Z. phys. Chem.*, **198**, 147 (1951);
W e i s s K., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **12**, 68 (1957);
B a e d e k e r K., *Ann. Phys.*, **22**, 756 (1907); **29**, 566 (1909); *Physik Z.*, **13**, 1080 (1912);
W a g n e r C., *Physik Z.*, **32**, 641 (1931).
44. M a u r e r R. J., *J. Chem. Phys.*, **13**, 321 (1945).
45. N ö l t i n g J., *Z. phys. Chem.*, **19**, 118 (1959).
46. v o n B a u m b a c h H. H., D ü n w a l d H., W a g n e r C., *Z. phys. Chem.*,
B22, 226 (1933);
G u n d e r m a n n G., W a g n e r C., *Z. phys. Chem.*, **B 37**, 157 (1937);
H a u f f e K., G r u n e w a l d H., *Z. phys. Chem.*, **198**, 248 (1951);
H o g a r t h C. A., *Z. phys. Chem.*, **198**, 30 (1951);
B o b l e t e r, F e s s l e r E., *Monatsh. Chem.*, **88**, 169 (1957).
47. L i n d n e r R., *Acad. Chem. Scand.*, **6**, 468 (1952).
48. D ü n w a l d H., W a g n e r C., *Z. phys. Chem.*, **B17**, 467 (1932);
G u n d e r m a n n J., H a u f f e K., W a g n e r C., *Z. phys. Chem.*, **B37**, 148 (1937);
S c h i l l i n g H., *Ann. Phys. (Leipzig)*, **16**, 84 (1955);
M ü s e r H., S c h i l l i n g H., *Z. Naturf.*, **7a**, 211 (1952);
w a n B a u n b a c h H. H., D ü n w a l d H., W a g n e r C., *Z. phys. Chem.*,
B22, 226 (1933);
B ö t t g e r O., *Ann. Phys.*, **10**, 232 (1952);
H o g a r t h C. A., *Z. phys. Chem.*, **198**, 30 (1951);
F e l d m a n N., *Phys. Rev.*, **64**, 113 (1943);

- Weibel F., *Physik Z.*, **36**, 760 (1935);
 Greenwood N. N., Anderson J. S., *Nature*, **164**, 346 (1949);
 Зуев К. П., *Физика твердого тела*, **1**, 111, 119, 703, 1007 (1959);
 Жузе В. П., Курчатov Б. В., *Физический журн. СССР*, **2**, 453 (1933);
 Stecker K., *Ann. Phys.*, **7**, 55, 70 (1959);
 Toth R. S. et al., *Phys. Rev.*, **122**, 482 (1961);
 O'Keeffe M., Moore W. J., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1324 (1961).
 49. Bloem J., *Philips Res. Rep.*, **13**, 167 (1958).
 50. Wagner C., Hammen H., *Z. phys. Chem.*, **B40**, 197 (1938).
 51. Kassel K., *Ann. Phys.*, **10**, 211 (1952);
 Hayaschi M., *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 681 (1959);
 Pohl R. W., *Physik Z.*, **39**, 36 (1938);
 Seitz F., *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 384 (1946);
 Gudden B., *Physik Z.*, **32**, 831 (1931);
 Schönewald B., *Ann. Phys.*, **15**, 395 (1932);
 Weichman F. L., *Phys. Rev.*, **117**, 998 (1960);
 Frerichs R., Weichman F. L., *J. Appl. Phys.*, **29**, 710 (1958).
 52. Moore W. J., Selikson B., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1539 (1951); **20**, 927 (1952);
 Moore W. J., Ebisuzaki Y., Sluss J. A., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1438 (1958).
 53. Hirahara, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 428 (1951).
 54. Eisenmann L., *Ann. Phys.*, **10**, 9, 129 (1952).
 55. Bodländer J. et al., *Z. Electrochem.*, **11**, 161 (1905).
 56. Mikulski J., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **22**, 20 (1959).
 57. Wagner J. B., Wagner C., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1602 (1957).
 58. Reinbold H., Moehring H., *Z. phys. Chem.*, **B38**, 221 (1937).
 59. Wagner C., Koch E., *Z. phys. Chem.*, **B32**, 439 (1938);
 Hauffe K., Pfeiffer H., *Z. Metallk.*, **44**, 27 (1953);
 Smyth D. M., *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 167 (1961).
 60. Goldschmidt H. J., *Nature*, **157**, 478 (1946);
 Roth H. L., *Acta Cryst.*, **13**, 140 (1960);
 Gerdanian P., *Compt. rend.*, **254**, 3317 (1962).
 61. Lindner R., *Arkiv Kemi*, **4**, 26, 381 (1952);
 Himmel L., Mehl R. F., Birchenall E., *Trans. AIME*, **197**, 827 (1953).
 62. Verwey E. J. W., Haayman P., *Physica*, **8**, 979 (1941); *J. Chem. Phys.*, **15**, 181 (1947);
 Domenicali C. A., *Phys. Rev.*, **78**, 458 (1950);
 Calhoun B. A., *Phys. Rev.*, **90**, 374 (1953); **94**, 1577 (1954).
 63. Darken L. S., Gurry R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 798 (1946);
 Smiltens F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 990 (1952).
 64. Himmel L., Mehl R. F., Birchenall C. E., *Trans. AIME*, **5**, 827 (1953).
 65. Hägg G., *Nature*, **131**, 167 (1953);
 Hägg G., Sucksdorff I., *Z. phys. Chem.*, **B22**, 444 (1933).
 66. Bittner J., Zena, *Zeiss Jahrb.*, p. 177 (1950).
 67. Grimmeiss H. G., Koelmans H., *Philips Res. Rep.*, **15**, 290 (1960).
 68. Eisen F. E., Birchenall C. E., *Acta Met.*, **5**, 265 (1957).
 69. Laurent J. E., Bénard J., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 7 (1957).
 70. Rupprecht G., *Z. Physik*, **139**, 504 (1954);
 Thelen A., König H., *Naturwissenschaften*, **43**, 297 (1955).
 71. Болтакс Б. И., Куликов Г. С., *Ж. техн. физ.*, **27**, 82 (1957).
 72. Gudris N., Kulikova L., *Z. Physik*, **45**, 801 (1927);
 Inchauspé N., *Phys. Rev.*, **106**, 898 (1957).
 73. Casler R., Pringsheim P., Yuster P., *J. Chem. Phys.*, **19**, 574 (1951);
 Delbecq C. J., Pringheim P., Yuster P., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1564 (1950).
 74. Witt H., *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, physik Kl.* No 4, 17 (1952).
 75. Mollwo E., *Ann. Phys.*, **29**, 394 (1937);
 Шамо́вский Л. М., *ДАН СССР*, **91**, 229 (1953).
 76. Ewles J., Jain S. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A243**, 353 (1958).
 77. Stasiw O., *Z. tech. Phys.*, **16**, 343 (1935); *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, **2**, 131 (1936).
 78. Mollwo E., *Z. Physik*, **85**, 56 (1933);
 Glasner A., Ben-Dor L., *J. Chem. Phys.*, **36**, 2815 (1962);
 Rögener H., *Ann. Phys.*, **29**, 386 (1937).
 79. Konitzer J. D., Markham J. J., *Phys. Rev.*, **107**, 685 (1957);
 Cuylai Z., *Z. Physik*, **113**, 28 (1939);
 Dominic F., *Ann. Phys.*, **43**, 187 (1943);
 Burstein E., Oberley J. J., *Phys. Rev.*, **76**, 1254 (1949);
 Gudden B., Pohl R. W., *Z. Physik*, **31**, 651 (1925); **33**, 372 (1925); **37**, 881 (1926);
 Becker K. M., Pick H., *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, No. 7 (1956);
 van Doorn C. Z., Haven Y., *Phys. Rev.*, **100**, 753 (1955); *Philips Res. Rep.*,

- 11, 479 (1956); Phys. Rev. Letters, 4, 236 (1960);
 Kuwabara G., Misu A., J. Phys. Soc. Japan, 13, 1078 (1958); 14, 1621 (1959);
 Ohkura H., Awane K., J. Phys. Soc. Japan, 15, 1349 (1960);
 Политов Н. Г., Оптика и спектроскопия, 10, 87 (1961).
80. Boros J., Acta. Phys. Hung., 2, 277 (1952).
81. Pohl R. W., Proc. Roy. Soc. (London), 49 (Suppl.), 1 (1937).
82. Kalabuchov N., J. Phys. URRS, 10, 61 (1946);
 Teegarden K., Weeks R., J. Phys. Chem. Solids, 10, 211 (1959);
 Uchida Y., Nakai Y., J. Phys. Soc. Japan, 8, 795 (1953);
 Tomitika J., J. Opt. Soc. Am., 47, 246 (1957).
83. Scott A. B., Hrostowski H. J., Bupp L. O., Phys. Rev., 79, 346 (1950);
 Hutchinson C. A., Phys. Rev., 87, 1125 (1952);
 Kip A. F., Kittel C., Levy R. A., Portis A. M., Phys. Rev., 91, 1066 (1953);
 Känzig W., Phys. Rev., 99, 1890 (1955);
 Cohen M. H., Phys. Rev., 101, 1432 (1956);
 Feher G., Phys. Rev., 105, 1122 (1957);
 Castner T. G., Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, 3, 178 (1957).
84. Yamaka E., Sawamoto K., Phys. Rev., 95, 848 (1954); J. Phys. Soc. Japan, 10, 176 (1955);
 Mitoff S. P., J. Chem. Phys., 31, 1261 (1959).
85. Weber H., Naturwissenschaften, 38, 140 (1951); Z. Physik, 130, 392 (1951);
 Molnar J. P., Hartman C. D., Phys. Rev., 79, 1015 (1950).
86. Lindner R., Parfitt G. D., J. Chem. Phys., 26, 182 (1957).
87. Wertz J. E., Auzins P., Weeks R. A., Silsbee R. H., Phys. Rev., 107, 1535 (1957); Disc. Faraday Soc., 28, 136 (1959).
88. Lord N. W., Phys. Rev., 105, 756 (1957).
89. Cohen M. H., Känzig W., Woodruff T. O., Phys. Rev., 108, 1069 (1957);
 Hyde J. S., Phys. Rev., 119, 1483 (1960);
 Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, 17, 80 (1960).
90. Капланский А. А., Оптика и спектроскопия, 6, 267 (1959);
 Феофилов П. П., Оптика и спектроскопия, 6, 268 (1959);
 Феофилов П. П., ДАН СССР, 92, 743 (1953);
 Pringsheim P., Z. Physik, 136, 573 (1954); J. Chem. Phys., 21, 794 (1953);
 Klick C. C., Phys. Rev., 79, 894 (1950).
91. Robertson W. D., Uhlig H. H., Trans AIME, 180, 345 (1949);
 Lichter B. D., J. Electrochem. Soc., 109, 819 (1962).
92. Zaveta K., Czech. J. Phys., 9, 748 (1959).
93. Glemser O., Angew. Chem., 63, 449 (1950);
 Kihlberg L., Magnéli A., Acta Chem. Scand., 9, 471 (1955).
94. Marother D., Crooks N., Maurer R. J., J. Chem. Phys., 18, 1231 (1950).
 Мурин А., Лурье Б., ДАН СССР, 73, 933 (1950);
 Patterson D., Rose G. S., Harrison J. A., Phil. Mag., 1, 393 (1956).
95. Schamp H. W., Katz E., Jr., Phys. Rev., 94, 828 (1954).
96. Bonfigliani G., Phys. Rev. Letters, 1, 94 (1958).
97. Smith J. F., Danielson G. C., J. Chem. Phys., 22, 266 (1954);
 Keller J. M., J. Chem. Phys., 33, 232 (1960);
 Brown B. W., Banks E., Phys. Rev., 84, 609 (1951);
 Huibregtse E. J., Barker D. E., Danielson G. C., Phys. Rev., 84, 142 (1951);
 Ellerbeck L. D., Shanks H. R., Sidles P. H., Danielsen G. C., J. Chem. Phys., 35, 298 (1961).
98. Blum S. L., Zneimer J. E., Zlotnick H., J. Am. Ceram. Soc., 40, 208, 143 (1957);
 van Uitert L. G., J. Chem. Phys., 23, 1883 (1955); 24, 306 (1956);
 Parker R., Lord H., Proc. Phys. Soc. (London), 74, 793 (1959);
 Morin F. J., Geballe T. H., Phys. Rev., 99, 467 (1955);
 Derry R., Wills M. S., Proc. IRE, 104, B324 (1957).
99. Lindner R., Akerstrom A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), 18, 303 (1958).
100. Hauffe K., Block J., Z. phys. Chem., 196, 438 (1950);
 Hogarth C. A., Nature, 161, 60 (1948); 167, 521 (1951); Proc. Phys. Soc. (London), B64, 691 (1951);
 Morin F. J., Phys. Rev., 93, 1199 (1954);
 von Baumbach H. H., Wager C., Z. phys. Chem., B22, 199 (1933); B24, 59 (1934);
 le Blanc M., Sachse H., Forsch. u. Fortschritte, 6, 349 (1930); Leipziger Ber., 82, 133, 153 (1930);
 Lindner R., Baniewicz J. J., Bull. Am. Phys. Soc., 30, 36 (1955);
 Deren J., Haber J., Stoczynski J., Bull. Acad. Polon. de Sci. (Chim.),

- 9, 245 (1961);
Mitoff S. P., J. Chem. Phys., 35, 882 (1961).
101. le Blanc M., Sachse H., Z. Elektrochem., 32, 58 (1926).
102. Lindner R., Disc. Faraday Soc., 23, 133 (1957);
O'Keefe M., Moore W. J., J. Phys. Chem., 65, 1438 (1961).
103. Sakata T., Sakata K., J. Phys. Soc. Japan, 13, 675 (1958).
104. Haufler K., Flint H. G., Z. phys. Chem., 200, 199 (1952).
105. Lafitte M., Compt. rend., 243, 58 (1956).
106. Vondrak J., Collection Czech. Chem. Commun., 22, 1717 (1957).
107. Lindner R., Arkiv Kemi, 4, 385 (1952);
Lindner R., Terem H. N., Arkiv Kemi, 7, 273 (1954);
Thompson B. A., Strong R. L., Phys. Chem., 67, 594 (1963).
108. Heyne L., Schagen P., Bruining H., Philips Tech. Rev., 16, 43 (1954);
Heyne L., Thesis Amsterdam p. 70 (1960); Philips Res. Rep. Suppl. nr. 4 (1961).
109. Thomas M. B., J. Electrochem. Soc., 94, 42 (1958);
Palnaer W., Z. Elektrochem., 29, 415 (1953);
Lappe F., J. Phys. Chem. Solids, 23, 1563 (1962).
110. Hintenberger J., Naturwissenschaften, 29, 79 (1941);
Bloem J., Philips Res. Rep., 11, 243 (1956).
111. Brebrick R. F., Scanlon W. W., Phys. Rev., 96, 598 (1954); Physica, 20, 1090 (1954);
Brebrick R. F., J. Appl. Phys., 30, 811 (1959);
Scanlon W. W. Solid State Physics Eds. Turnbull D. and Seitz F. 9, 83 (1960);
Scanlon W. W., Lieberman G., Proc. Inst. Electr. Engrs., 47, 910 (1959).
112. Anderson J. S., Richards J. R., J. Chem. Soc., p. 537 (1946).
113. Болтакс Б. И., Мохов Ю. Н., Ж. техн. физ. 3, 974 (1958);
Seltzer M. S., Bruce Wagner J., J. Chem. Phys., 36, 130 (1962).
114. Brady E. L., J. Electrochem. Soc., 101, 466 (1954).
115. Haken W., Ann. Phys., 32, 329 (1910);
Errits R. W., Karrn S., Bull. Am. Phys. Soc., 1, 226 (1956);
Brebrick R. F. et al., Bull. Am. Phys. Soc., 4, 134 (1959);
Miller E. et al., Trans. AIME, 215, 882 (1959);
Ковальник Т. Л., Маслаковец Ю. П., Ж. техн. физ., 26, 2417 (1956);
Brebrick R. F., Gubner F., J. Chem. Phys., 36, 1283 (1962).
116. Cullity B. D., Telkes M., Norton J. T., Trans. AIME, 188, 47 (1950);
Рывкин С. М., Ж. техн. физ. 18, 1521 (1948).
117. Martin R. L., Nature, 165, 202 (1950);
Ferguson R. E., Gush E. D., Eyring L., J. Am. Chem. Soc., 76, 3890 (1954).
118. Brauer G., Gradingner H., Z. anorg. allgem. Chem., 277, 89 (1954).
119. Lietz J., Hänisch M. R., Naturwissenschaften, 46, 67 (1957);
Ewles J., Youell R. F., Trans. Faraday Soc., 47, 1060 (1951).
120. Bauer G., Ann. Phys., 30, 433 (1937).
121. Foëx M., Bull. Soc. Chim. France (5), 11, 6 (1944).
122. Anderson J. S., Morton M. C., Nature, 155, 112 (1945); Proc. Roy. Soc. (London), A184, 83 (1954);
Gobrecht H., Bartschat A., Z. Physik, 149, 511 (1957);
Albers J. et al., J. Appl. Phys., 32, S, 2220 (1961).
123. Hartman W., Z. Phys., 102, 709 (1936).
124. Danforth W. E., Phys. Rev., 86, 416 (1952);
Weinreich O. A., Danforth W. E., Phys. Rev., 88, 953 (1952);
Bodine J. H., Thiess F. B., Bull. Am. Phys. Soc., (2), 30, 9 (1955);
Danforth W. E., Advances in Electronics (Academic Press, New York), 5, 169 (1953).
125. Earle M. D., Phys. Rev., 61, 56 (1942);
Foëx M., Bull. Soc. Chim. France, (5) 11, 6 (1944);
Breckenridge R. G., Hosler W. R., Phys. Rev., 83, 227 (1951);
Cronmeyer D. C., Phys. Rev., 87, 876 (1952);
Болтакс Б. И., Ж. техн. физ. 21, 532 (1952);
Hurlen T., Acta Chem. Scand., 13, 365 (1959);
Grant F. A., Rev. Mod. Phys., 31, 646 (1959).
126. Cronmeyer D. C., Phys. Rev., 113, 1222 (1959); 87, 876 (1952);
Bevan H. et al., Spectrochim. Acta, 13, 43 (1958);
Cronmeyer D. C., Gilleo M. A., Phys. Rev., 82, 975 (1951);
Soffer B. H., J. Chem. Phys., 35, 940 (1961).
127. Foëx M., Lorient J., Compt. rend., 226, 901 (1948).
128. Straumanis M. E., Ejima T., Acta Cryst. Copenh., 10, 789 (1957).
129. Гохберг Б. М., Соминский М. С.; ЖЭТФ, 13, 198 (1958).
130. Ахундов Г. А., Абдулаев Г. Б., ДАН СССР, 3, 390 (1958).

131. Hartmann W., Z. Phys., **102**, 709 (1936);
Meyer W., Neldel H., Z. techn. Phys., **18**, 588 (1937);
Willardson R. K., Moody J. W., Goering H. L., J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 19 (1958).
132. Ackermann R. J., Thorn R. J., Winslow G. H., J. Opt. Soc. Am., **11**, 1107 (1959);
Alberman K. B., Anderson J. S., J. Chem. Soc., **2**, 303 (1949).
133. le Blanc M., Sachse H., Leipzig Ber., **82**, 133 (1931).
134. Morin F. J., Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 186 (1959);
Foëx M., J. des Rech. du Centre National de Recherche Sc., **21**, 237 (1952); Compt. rend., **229**, 880 (1949);
Mac Millan A. J., Tech. Rep. 172 Lab. for Insulation Research MIT (October 1962).
135. Гохберг Б. М., Соминский М. С., Phys. Z. Sovjetunion, **13**, 198 (1933).
136. Wolf W. P., Rodrigue G. P., J. Appl. Phys., **29**, 105 (1958);
van Uitert L. G., Swanekamp F. W., J. Appl. Phys., **28**, 1513 (1957).
137. Linder R., Acta Chem. Scand., **6**, 457 (1952); Arkiv Kemi, **4**, 381 (1952).
138. Rudolph J., Z. Naturf., **14a**, 727 (1959);
Heiland G. et al., Solid State Physics, **8**, 193 (1959);
Fritsch O., Ann. Phys., **22**, 375 (1935);
Fritsche H., Z. Physik, **133**, 422 (1952);
Wagner C., Koch E., Z. Phys. Chem., **B32**, 439 (1936);
Gundermann J., Wagner C., Z. phys. Chem., **B37**, 157 (1937);
Hogarth C. A., Z. phys. Chem., **198**, 30 (1951);
Wagner C., Z. phys. Chem., **B22**, 181 (1933);
Hauße K., Block J., Z. phys. Chem., **196**, 438 (1950);
van Baumbach H. H., Wagner C., Z. phys. Chem., **B22**, 199 (1933);
Hogarth C. A., Phil. Mag. (7), **39**, 360 (1948).
Bevan D. J., M. Anderson J. S., Disc. Faraday Soc., **8**, 238 (1950);
Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 229 (1957).
139. Scharowsky E., Z. Physik, **135**, 318 (1953);
Mollwo E., Stöckmann F., Ann. Phys., **3**, 223, 240 (1948);
Mollwo E., Z. phys. Chem., **198**, 258 (1951);
Pohl R. W., Z. Physik, **155**, 120 (1959);
Bogner G., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 235 (1961);
Mohanty G. P., Azaroff L. V., J. Chem. Phys., **35**, 1268 (1961).
140. Secco E. A., Moore W. J., J. Chem. Phys., **23**, 1170 (1955); **26**, 942 (1957);
Münnich F., Naturwissenschaften, **42**, 340 (1955);
Roberts J. P., Wheeler C., Phil. Mag. (8), **2**, 708 (1957);
Lindner R., Acta Chem. Scand., **6**, 457 (1952);
Lee V. J., Parravano G., J. Appl. Phys., **30**, 1735 (1959);
Moore W. J., Williams E. L., Disc. Faraday Soc., **28**, 86 (1959);
Secco E. A., Disc. Faraday Soc., **28**, 94 (1959); Proc. 4th Conf. Reactivity of Solids (Elsevier Publ. Compt. Amsterdam, 1961), p. 188.
141. Reboul T. T., Phys. Rev., **91**, 229 (1953);
Riehl N., Ortmann H., Z. Elektrochem., **60**, 149 (1956);
Mollwo E., Z. Physik, **138**, 478 (1954).
142. Allsopp H. J., Roberts J. P., Trans. Faraday Soc., **55**, 1386 (1959).
143. Secco E. A., J. Chem. Phys., **29**, 406 (1958).
144. Kröger F. A., Vink H. J., J. Chem. Phys., **22**, 250 (1954);
Kröger F. A., Dikhoff J. A. M., J. Electrochem. Soc., **99**, 144 (1954).
145. Bube R. H., Phys. Rev., **80**, 655 (1950);
Bube R. H., Larach S., J. Chem. Phys., **21**, 5 (1953);
Addamiano A., J. Chem. Phys., **23**, 1541 (1955).
146. Девяткова Е. Д., Маслаковец И. П., Сильбанс Л. С., Ж. техн. физ. **22**, 129 (1952);
Eucken A., Gehlhoff G., Z. Metallk., **12**, 194 (1920).
147. Болтакс Б. И., ДАН СССР, **100**, 901 (1954).
148. Rudolph J., Z. Naturf., **14a**, 727 (1959).
149. Misch R. D., Gunzel F. H., J. Electrochem. Soc., **106**, 15 (1959).
150. Phipps T. E., Partridge E. C., J. Am. Chem. Soc., **51**, 1331 (1929).
151. Carson J. W., Holcomb D. F., Rüchardt H., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 66 (1959).
152. Canina V. G., Compt. rend., **250**, 1815 (1960).
153. Lindner R., Akerstrom A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **18**, 303 (1958).
154. Haul R., Just D., Dumbgen G., Proc. 4th Internat. Symp. Reactivity of Solids (Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1961), p. 65; J. Appl. Phys., **33**, S 487 (1962).
155. Kingery W. D., Hill D. C., Nelson R. P., J. Am. Ceram. Soc., **43**, 473 (1960).

156. Rosenberg A. J., Menna A. A., Proc. 4th Internat. Symp. Reactivity of Solids (Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1960), p. 162; J. Phys. Chem., **64**, 1135, 1143 (1960).
157. Gallagher K. J., Anderson J. S., Proc. 4th Symp. Reactivity of Solids (Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961), p. 222; Belle J., Auskern A. B., Bostrom W. A., Susko F. S., *ibid.*, p. 452.
158. Мурин А., Лурье А., Лебедев Б., см. [57], стр. 489.
159. Rauch C. J., Heer C. V., Phys. Rev., **105**, 914 (1957).
160. Avakian P., Smakula A., Phys. Rev., **120**, 2007 (1960).
161. Luckey G. W., Disc. Faraday Soc., **28**, 113 (1959);
Hanson R. C., J. Phys. Chem., **66**, 2359 (1962);
Matejec R., Z. Wissensch. Photogr. Photophys. Photochem., **55**, 121 (1961).
162. Guth E. D., Eyring L., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5242 (1954).
163. Biltz W., Müller H., Z. anorg. Chem., **163**, 257 (1927).
164. Anderson J. S., Barracloghe G., cited by Anderson J. S. Proc. Symposium of the Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds., Vol. 2 (Stationary H. M. Office London, 1959). Paper 7A and 7C (p. 3).
165. Rosenqvist T., J. Iron Steel Inst. **176**, 37 (1954).
166. Lynch D. W., Phys. Rev., **118**, 468 (1960).
167. Hägg G., Sucksdorff I., Z. phys. Chem., **B22**, 453 (1933).
168. Wagner C., Z. phys. Chem., **B32**, 447 (1936);
Pfeiffer I., Hauffe K., Jaenecke W., Z. Elektrochem., **56**, 728 (1952).
169. Pell E. M., Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 376 (1960).
170. Kushida T., J. Sci. Hiroshima Univ. **A14**, 147 (1949);
Hirahara H., J. Phys. Soc. Japan, **6**, 422, 428 (1951);
Yokota I., J. Phys. Soc. Japan, **8**, 595 (1953);
Miyatani S., Suzuki Y., J. Fac. Sci. Niigata Univ. Ser., **1**, 1, 11 (1953).
171. Kauer E., Klinger O. E., Rabenau A., Z. Elektrochem., **63**, 927 (1959).
172. Vermilyea D. A., Acta Met., **2**, 482 (1954);
Bean C. P., Fisher J. C., Vermilyea D. A. Phys. Rev., **101**, 551 (1956);
Verkerk B., Winkel P., de Groot D. G., Philips Res. Rep., **13**, 506 (1958).
173. Huber K., Helv. Chim. Acta, **26**, 1037, 1253 (1943); **27**, 1443 (1944).
174. Sienko M. K., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5556 (1959).
175. Conroy L. E., Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4048 (1957).
176. Inchauspé N., Phys. Rev., **106**, 898 (1957).
177. Hurlen T., Acta Chem. Scand., **13**, 365 (1959);
Sakata K., J. Phys. Soc. Japan, **16** 1026 (1961);
Buessem W. R., Butler S. R. in: Kinetics of High-Temperature Processes, ed. Kingery W. D. (Technology Press, MIT, 1959), p. 13.
178. Ehrlich P., Z. Elektrochem., **45**, 362 (1939); Z. anorg. allgem. Chem., **247**, 53 (1941);
Andersson S., Collèn B., Kuylenstierna U., Magnéli A., Acta Chem. Scand., **11**, 1647 (1957).
179. Kina W., Knorr W., Z. Metallk., **47**, 594 (1956);
Kofstad P., Hauffe K., Kjöllesdal H., Acta Chem. Scand., **12**, 239 (1958).
180. Hollander L. E., Phys. Rev., **119**, 1882 (1960).
181. Lord H., Parker R., Nature, **188**, 929 (1960);
Parker R., Smith M. S., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 76 (1961).
182. Tubota H., Suzuki H., Hirakawa K., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1701 (1960).
183. van Sciver W. J., Phys. Rev., **120**, 1193 (1960).
184. Muskinskii V. P., Sov. Phys. Solid State, **1**, 463 (1959).
185. Goldstein B., Phys. Rev., **121**, 1305 (1961).
186. Davies M. W., Richardson F. D., Trans. Faraday Soc., **55**, 604 (1959);
Birchenal C. E., Trans. AIME, **218**, 1134 (1960);
Smyth D. M., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 167 (1961).
187. Jacobs G., Fiermans L., van de Wiele F., Physica (Amsterdam), **27**, 144 (1961).
188. Rabin H., Schulman J. H., Phys. Rev. Letters, **4**, 280 (1960);
Lynch D. W., Phys. Rev., **127**, 1537 (1962).
189. Condit R. H., Brabers M. J., Birchenall C. E., Trans. AIME, **218**, 768 (1960).
190. Friauf R. J., J. Phys. Chem. Solids, **18**, 203 (1961).
191. Крыжановский Б. П., Кузнецов А. Я., ЖФХ, **35**, 129 (1961).
192. Huber M. In: Kinetics of High-Temperature Processes, Ed. Kingery W. D. (Technology Press MIT, 1959), p. 19.
193. Cutler I. B., Bates J. L., Gibbs P., Bull. Am. Phys. Soc., **2**, 300 (1957);

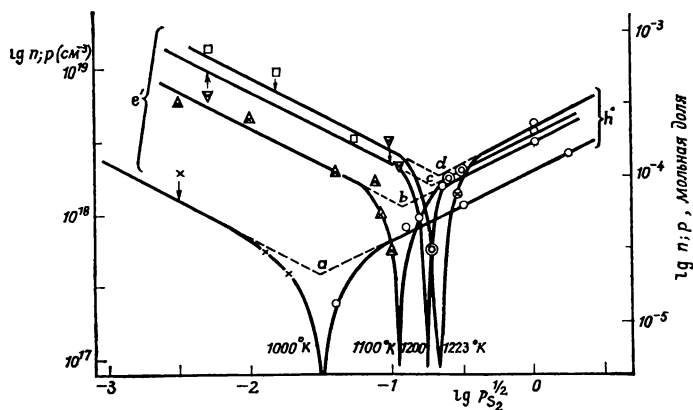
- Gibbs P., ref [192], p. 21; Levy P. W., Phys. Rev., **123**, 1226 (1961); Mitchell E. W. J., Ridgen J. D., Townsend P. D., Phil. Mag., **5**, 1013 (1960).
194. Anderson J. S., Edginton D. N., Roberts L. E. J., Wait E., J. Chem. Soc., London, 3324 (1954).
 195. Rienacker G., Birckenstaedt M., Z. anorg. Chem., **265**, 99 (1951); Hauffe K., Peters H., *ibid.*, **266**, 345 (1951).
 196. Kuntz U. E., Eyring L., см. [192], стр. 50.
 197. Auskern A. B., Belle J., J. Chem. Phys., **28**, 171 (1958); J. Nucl. Mat., **3**, 267, 311 (1961); Arenson S., Roof R. B., Jr., Belle J., J. Chem. Phys., **27**, 137 (1957).
 198. Ikegami S., Ueda I., Ise Y., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 572 (1961).
 199. Жызе В. П., Сергеева В. М., Физика твердого тела, **2**, 2545 (1961).
 200. Mollwo E., Z. Physik, **162**, 557 (1961); Arneth R., Diplomarbeit University of Erlangen (1955); Andress B., Z. Physik, **170**, 1 (1962).
 201. Garrett C. G. B., Adv. Electronics and Electron Physics, **14**, 1 (1961).
 202. Bevan D. J. M., Shelton J. P., Anderson J. S., J. Chem. Soc., 1729 (1948).
 203. Coufova P., Arend H., Czech. J. Phys., **B11**, 416 (1961).
 204. Karras H., Phys. Stat. Solidi, **1**, 68 (1961); see also Nr. 2 of the same journal.
 205. Dubrovskii G. B., Sov. Phys. Solid State, **3**, 1305 (1961).
 206. Eyring L., Baenziger N. C., J. Appl. Phys., **33S**, 428 (1961).
 207. Shirafuji J., Inuishi Y., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 832 (1961).
 208. Turkevich J., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1077 (1941); Schneider J., Rauber A., Z. Naturf., **16a**, 712 (1961).
 209. Oishi Y., Kingery W. D., J. Chem. Phys., **33**, 480 (1960); Paladino A. E., Kingery W. D., J. Chem. Phys., **37**, 957 (1962).
 210. Oishi Y., Kingery W. D., J. Chem. Phys., **33**, 905 (1960).
 211. Ilshner B., J. Chem. Phys., **28**, 1109 (1958).
 212. Wagener K., Z. phys. Chem., N. F., **25**, 135 (1960).
 213. Frederikse H. P. R., J. Appl. Phys., **32S**, 2211 (1961).
 214. Chester P. F., J. Appl. Phys., **32S**, 2233 (1961).
 215. Kleefstra M., Thesis University of Groningen (1961).
 216. Coufova P., Arend H., Czech. J. Phys., **11**, 845 (1961).
 217. Miller E., Komarek K., Cadoff I., J. Appl. Phys., **32**, 2457 (1961).
 218. Salmon O. N., J. Phys. Chem., **65**, 550 (1961); Tannhauser D. S., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 25 (1962).
 219. Greener E. H., Whitmore D. H., Fine M. E., J. Chem. Phys., **34**, 1017 (1961).
 220. Horie T., Iwai T., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 424 (1961).
 221. Schäfer H., Dohmann K. D., Z. anorg. allgem. Chem., **311**, 134 (1961).
 222. Schäfer H., Dohmann K. D., Z. anorg. allgem. Chem., **300**, 1 (1959).
 223. Brauer G., Z. anorg. allgem. Chem., **248**, 1, 17 (1941); **256**, 10 (1948).
 224. Blue M. D., Kruse P. W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 577 (1962).
 225. Brebrick R. F., Gubner E., J. Chem. Phys., **36**, 170 (1962).
 226. Blum H., Phys. Rev., **128**, 627 (1962).
 227. Brebrick R. F., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 27 (1963).
 228. Igaki K., Ohaski N., Bull. Univ. of Osaka Prefecture, **A11**, 89 (1962).
 229. Пальгусев С. Ф., Неуймин А. Д., Физика твердого тела, **4**, 629 (1962).
 230. Smith M. J., App. Phys. Letters, **1**, 79 (1962).
 231. Aven M., Marple D. T. F., Segall B., J. Appl. Phys., **32**, 2261 (1961).
 232. Prener J. S., Kingsley J. D., J. Chem. Phys., **38**, 667 (1963).
 233. Cutler M., Fitzpatrick R. L., Leavy J. F., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 319 (1963).
 234. Carter R., Richardson F., Trans. AIME, **200**, 1244 (1954).
 235. Kofstad P., Anderson P. B., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 280 (1961).
 236. Greener E. H., Fehr G. A., Hirthe W. M., J. Chem. Phys., **38**, 133 (1963).
 237. Jannick R. F., Whitmore D. H., J. Chem. Phys., **37**, 2750 (1962); Greener E. H., Hirthe W. H., J. Electrochem. Soc., **109**, 600 (1962).
 238. Kofstad P., J. Electrochem. Soc., **109**, 776 (1962).
 239. Debuigne J., Compt. rend., **256**, 1113 (1963).
 240. Gerdanian P., Dobé M., Compt. rend., **254**, 1005 (1962); **255**, 665 (1962); Aronson S., Belle J., J. Chem. Phys., **29**, 151 (1958); Fuhrman N., Hower L. D., Jr., Holden R. B., J. Am. Ceram. Soc., **46**, 114 (1963).
 241. Libowitz G. G., J. Chem. Phys., **27**, 514 (1957).
 242. Pretzel F. E., Rushing C. C., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 232 (1961).
 243. Simkovich G., Bruce J. Wagner J. Jr., J. Chem. Phys., **38**, 1368 (1961).
 244. Воробьев Ю. В., Карханин Ю. И., Физика твердого тела, **4**, 2442 (1963).
 245. Kofstad P., Ruzicka D. J., J. Electrochem. Soc., **110**, 181 (1963).
 246. Meyer W., Z. Physik, **85**, 278 (1933).

Сопоставление теории с опытом. Определение констант равновесия*

XV.1. СУЛЬФИД СВИНЦА PbS

Сульфид свинца [1—4] — электронный полупроводник. Для него $K_i > K'_s$, если допустить, что преобладающую роль играет разупорядочение по Шоттки. Функциональная связь между концентрацией заряженных дефектов, парциальным давлением серы и температурой описывается диаграммами, подобными тем, которые изображены на рис. XIII.5, XIII.10, а и в, XIII.8, а и XIII.9. Наклоны и расположение линий, а также координаты характерных точек можно использовать для определения численных значений основных констант равновесия.

На рис. XV.1 показаны изотермы концентраций свободных электронов и дырок. Они определены из результатов измерений эффекта Холла на монокристаллических образцах, закаленных после отжига при четырех различных температурах и контролируемом давлении пара серы. Рис. XV.1 и XIII.5



Р и с. XV.1. Изотермы концентраций свободных электронов и дырок в сульфиде свинца как функция p_{S_2} для температур отжига 1000, 1100, 1200, 1223° К (по данным работы [1]).

в значительной степени соответствуют друг другу: наблюдается проводимость n -типа при низких и p -типа при высоких значениях p_{S_2} с резким переходом при промежуточных значениях. Достаточно далеко от p - n -перехода концентрация носителей пропорциональна $p_{S_2}^{\pm 1/4}$.

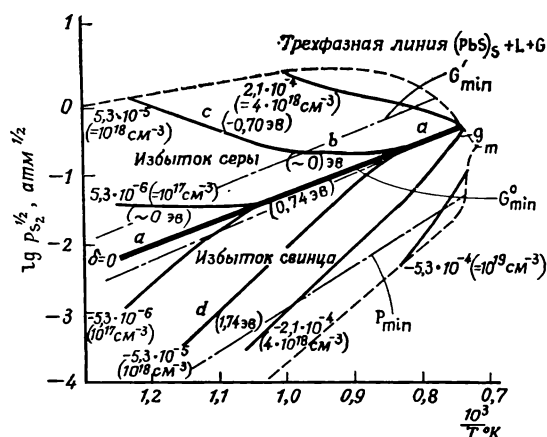
Форма изотерм, и в частности отсутствие заметной области с наклоном ± 1 (концентрация дефектов пропорциональна $p_{S_2}^{\pm 1/2}$), свидетельствует о том, что величина K_i лишь немного больше K'_s , при этом следует помнить, что ширина области II определяется величиной $\lg(K_i/K'_s)$. Если экстраполировать участки изотерм с наклоном $\pm 1/2$, то они пересекутся в точке, которой отвечает концентрация

$$C = (K_i K'_s)^{1/4}.$$

* Данные о константах равновесия можно получить также на основании изучения влияния примесных атомов (см. гл. XVI).

Наклон прямой линии, описывающей зависимость $\lg C$ от обратной температуры для точек a , b , c и d , составляет $0,69$ эв, поэтому $H_s^* + E_i^* = 4 \cdot 0,69 = 2,76$ эв.

В сульфиде свинца энергии ионизации вакансий, действующих как однократно ионизирующиеся донорные и акцепторные центры, составляют около $0,01$ эв, следовательно, при комнатной температуре эти вакансии практически полностью ионизированы: $n = [V_s^*]$ и $p = [V_{pb}^*]$. Поэтому можно допустить, что концентрация нейтральных дефектов незначительна по сравнению



Р и с. XV.2. Температурная зависимость парциального давления серы (p_{S_2}) для сульфида свинца с различным отклонением от стехиометрии (по данным работы [3]). Линия P_{min} показывает положение точек, где общее давление $P = p_{Pb} + p_{S_2}$ минимально. Линии G'_{min} и G^o_{min} отвечают давлению пара, при котором свободная энергия кристалла минимальна; G' определяется относительно одноатомного пара в стандартных условиях; G^o определяется относительно изолированных атомов, находящихся в покое. Диаграмма для более низких температур обсуждается в работе [2].

с концентрацией ионизированных дефектов. Исходя из этого, а также используя данные, приведенные на рис. XV.1, и результаты аналогичных исследований при низких температурах, Блоем построил графики одинакового отклонения от стехиометрии как функцию p_{S_2} и температуры. Результаты приведены на рис. XV.2. Графики имеют общий облик, отвечающий расчетам, проведенным в гл. XIII (рис. XIII.9). Так как в соответствии с теорией наклону различных линейных участков (a , b , c) графиков на рис. XIII.9 отвечают определенные значения изменений энтальпий для реакций или их комбинации (H_s , $H_{S_2V}^*$, E_i^* , E_a^* и т. д.), то, сопоставляя наклоны экспериментальных кривых, представленных на рис. XV.2, с теоретическими соотношениями, приведенными на рис. XIII.9, можно рассчитать энергии различных реакций:

- $\frac{1}{2}(H_s - E_a^* + E_b^*) - H_{B_2V} = 0,74$ эв,
- $-H_{S_2V}^* + \frac{1}{2}E_i^* - E_a^* = 0$,
- $-H_{S_2V}^* - E_a^* = -0,70$ эв,
- $H_s - H_{S_2V}^* + \frac{1}{2}E_b^* = 1,74$ эв.

Принимая $E_a = E_b = 0,01$ эв, что следует из исследования полупроводниковых свойств сульфида свинца, получаем, что $E_a^* = E_b^* = 0,14$ эв, $H_s = 2,4 \pm \pm 0,3$ эв, $H_{S_2V}^* = 0,5 \pm 0,2$ эв, $E_i^* = 1,0 \pm 0,5$ эв.

На основании данных, представленных на рис. XV.2, нетрудно оценить величину отклонения от стехиометрии (δ) при различных температурах (рис. XV.2) и построить график зависимости $\lg \delta$ от $1/T$ при постоянном давлении.

нии пара серы. Для $p_{S_2} = 1 \text{ атм}$ величинам $\delta = 5,3 \cdot 10^{-6}$ при $10^3/T = 1,42$ и $\delta = 2,1 \cdot 10^{-4}$ при $10^3/T = 0,8$ (оба определяются вакансиями $[V_S^*]$) соответствует прямая с наклоном $0,31 \text{ эв}$. В то же время при $p_{S_2}^{1/2} = 10^{-3} \text{ атм}^{1/2}$ (когда величина δ определяется вакансиями $[V_{Pb}^*]$) прямая будет иметь наклон $1,1 \pm \pm 0,05 \text{ эв}^*$. Подобные заключения можно сделать на основании данных, представленных на рис. XV.1.

Указанные наклоны нетрудно отождествить с наклонами линий $[V_B^*]$ в области III рис. XIII.10, а (соответствующих линиям $[V_B^*]$ в области III рис. XIII.13, в) и линий $[V_A^*]$ в области I для рис. XIII.10, а (отвечающих линиям $[V_A^*]$ области I на рис. XIII.10, в), т. е.

$$\begin{aligned} 1/2 (H_{S_2V}^* + E_a^*) &= 0,31 \text{ эв}, \\ 1/2 (H_S - H_{S_2V}^* + E_b^*) &= 1,1 \pm 0,05 \text{ эв}. \end{aligned}$$

Допуская снова, что $E_a^* = E_b^* = 0,14 \text{ эв}$, находим значения

$$\begin{aligned} H_S &= 2,5 \pm 0,1 \text{ эв}, \\ H_{S_2V}^* &= 0,44 \pm 0,1 \text{ эв}, \end{aligned}$$

которые хорошо согласуются с вычисленными из данных, приведенных на рис. XV.I. Из равенства

$$H_S = H'_S + E_i^* - E_a^* - E_b^*$$

следует

$$E_i^* + H'_S = 2,78 \text{ эв},$$

что близко к найденной ранее величине $2,76 \text{ эв}$.

Для энергии E_i^* анализ дает не очень точное значение $\approx 1,0 \text{ эв}$. Оценка констант K_i и K'_S из результатов исследования образцов, легированных донорами (висмут) и акцепторами (серебро), приводит к выражениям (см. гл. XVI.2):

$$\begin{aligned} K_i &= 2,5 \cdot 10^{41} \exp(-1,05q/kT) \text{ см}^{-6} = 1,6 \cdot 10^{-4} \exp(-1,05q/kT), \\ K'_S &= 2,5 \cdot 10^{43} \exp(-1,75q/kT) \text{ см}^{-6} = 1,6 \cdot 10^{-2} \exp(-1,75q/kT), \end{aligned}$$

из которых следует, что энергия $E_i^* \approx 1 \text{ эв}$. Используя это значение, из уравнения $H'_S + E_i^* = 2,76 - 2,78 \text{ эв}$ находим, что H'_S равно $1,76 - 1,78 \text{ эв}$, что практически совпадает с величиной $1,75 \text{ эв}$, полученной на основании результатов изучения легированных кристаллов.

Ширина запрещенной зоны сульфида свинца при 298°K составляет $\approx 0,35 \text{ эв}$, при повышении температуры она увеличивается с коэффициентом $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ эв/град}$ и при 1100°K достигает

$$(E_i)_{1100} = (E_i)_{300} + 700 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 0,7 \text{ эв}.$$

Поэтому $E_i^* = E_i + 0,28 = 1,0 \text{ эв}$, что фактически и найдено. Если бы такое изменение E_i наблюдалось при высоких температурах, то экспериментальный наклон определялся бы величиной запрещенной зоны при низкой температуре, а увеличение ее приводило бы к изменению предэкспоненциального множителя

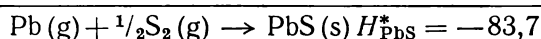
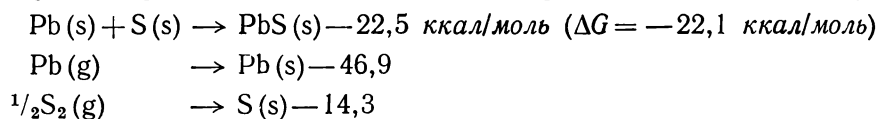
$$\exp\left(-\frac{E_i^0 + \alpha T}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\alpha}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_i^0}{kT}\right).$$

Наблюдаемое соответствие указывает на то, что в высокотемпературной области E_i постоянно. В этом случае предэкспоненциальный коэффициент должен определяться распределением электронов и дырок в зонах.

Представляет интерес сравнить изменение энтальпии при образовании пары нейтральных одиночных вакансий с теплотой диссоциации твердого суль-

* Точка с $\delta = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ лежит слишком низко. Вероятно, это связано с недостаточной чистотой сульфида свинца. Отклонение можно объяснить присутствием $2,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ примесных акцепторов (см. работу [1], стр. 343).

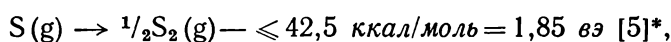
фида свинца на атомы свинца и серы. Последнюю нетрудно определить из стандартных термодинамических величин и энергии диссоциации молекулы S_2 :



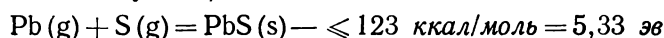
Это уравнение написано для 25°C , а для температуры, при которой устанавливается равновесие ($\approx 1100^\circ\text{K}$), величина H_{PbS}^* вычисляется по формуле

$$\Delta H_{1100} = \Delta H_{25} + \int_{298}^{1100} \Delta c_p dT.$$

Используя средние значения теплоемкостей c_p для интервала $300-1100^\circ\text{K}$, а именно $(c_p)_{\text{PbS}} = 13,4$, $(c_p)_{\text{}^{1/2}\text{S}_2} = 4,27$ и $(c_p)_{\text{Pb}} = 5 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, получаем $\Delta c_p = 4,13 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, а значит, и $\Delta H_{1100} = (H_{\text{PbS}}^*)_{1100} = -80,4 \text{ ккал/моль}$, которое вместе с реакцией, описывающей ассоциацию S_2 в паре

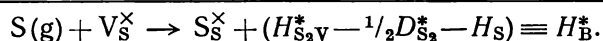
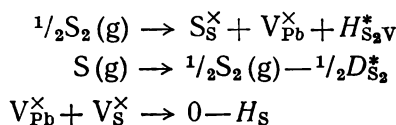


дает искомую величину $H_{\text{Pb, S}}^*$:



и, таким образом, $H_{\text{Pb, S}}^* \leq 5,33 \text{ эв}$ и $H_S > 0,45 H_{\text{PbS}}^*$.

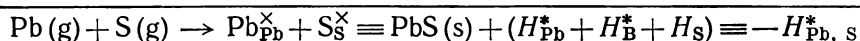
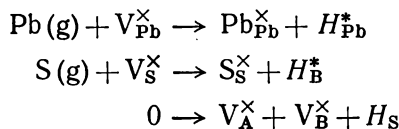
Сравним также теплоты реакций, в которых переход атомов свинца и серы из пара в кристалл сопровождается аннигиляцией нейтральных вакансий:



Для

$$H_{\text{S}_2\text{V}}^* = 0,5 \text{ эв}, \quad -\text{}^{1/2}D_{\text{S}_2}^* = -\leq 1,85 \text{ эв} \text{ и } H_S = 2,5 \text{ эв},$$

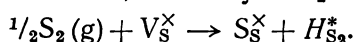
получаем $H_B^* = \leq -3,85 \text{ эв}$. В то же время можно записать, что



откуда вычисляется значение $H_{\text{Pb, S}}^*$:

$$H_{\text{Pb, S}}^* = -H_{\text{Pb, S}}^* - H_S - H_B^* = -5,33 - 2,5 + 3,85 = -3,98 \text{ эв}.$$

Таким образом, изменения энтальпии при удалении атомов свинца и серы из узлов решетки с образованием нейтральных вакансий в кристалле и атомов в паре близки, хотя в первом случае эта величина несколько больше. Практически в паре образуются не атомы, а молекулы S_2 :



* Масс-спектрометрически для энергии диссоциации молекулы S_2 получено значение $D_{\text{S}_2} = 4,4 \pm 0,2 \text{ эв}$. Однако при расчетах используется более низкое значение D_{S_2} .

Нетрудно проверить, что

$$H_{S_2}^* = H_{S_2V}^* - H_S = H_B^* + 1/2 D_{S_2}^* = -2,0 \text{ эв},$$

т. е. для образования вакансий серы в таком процессе требуется меньшая энергия. Поэтому при обработке в паре, содержащем равное количество свинца и серы в виде молекул S_2 , в кристаллическом сульфиде свинца вакансий атомов серы образуется больше, чем вакансий свинца, что эквивалентно появлению избытка свинца (см. разд. XV.1 и XV.2).

Рассмотрим предэкспоненциальные множители констант равновесия: обычные $K = K^0 \exp(-H/kT)$ и эффективные $K = K^{0*} \exp(-H^*/kT)$. В то время как изменения энтальпии вычислялись из наклона линий, описывающих зависимость концентраций (или давлений) от $1/T$, величины K^0 определяются по ординате пересечения прямых при $1/T = 0$. По точкам a, b, c, d на рис. XV.1 находим, что

$$K_1^{0*} K_S^{0*} = 3,6 \cdot 10^{84} \text{ см}^{-12} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ (мольные доли)}^4.$$

Следует отметить, что незначительная ошибка в наклоне приводит к существенному искажению величины K^0 и K^{0*} . Поэтому лучше сначала выбрать наиболее точные значения E^* и H , а затем, используя теоретические выражения, справедливые в рассматриваемой области, по давлениям и концентрациям при данной температуре рассчитать предэкспоненциальные коэффициенты. Это соответствует корректированию экспериментальных наклонов с наилучшим средним значением, причем должно выполняться основное соотношение

$$H_S = H_S' - E_1 + E_a + E_b.$$

Таким способом получаем следующие величины:

$$\begin{aligned} H_S' &= 1,78 \text{ эв}, H_S = 2,5 \text{ эв}, H_{S_2V}^* = 0,5 \text{ эв}, H_{PbS}^* = 3,48 \text{ эв}, \\ H_{S_2}^* &= -2,0 \text{ эв}, E_1^* = 1 \text{ эв}, E_a^* = E_b^* = 0,14 \text{ эв}, H_{Pb}^* = -3,98 \text{ эв}, \\ H_B^* &= - \leq 3,8 \text{ эв}, D_{S_2}^* \leq 3,69 \text{ эв}. \end{aligned}$$

Далее находим для точек линейных участков графиков на рис. XV.2:

$$\begin{aligned} (a) \quad \frac{K_b^{0*1/2} K_S^{0*1/2}}{K_a^{0*1/2} K_{S_2V}^{0*}} &= \frac{K_S^{0*1/2}}{K_{S_2V}^{0*}} = 3,5 \cdot 10^2, \\ (b) \quad \lg p_{S_2}^{1/2} &= \lg \delta + \lg \frac{K_1^{0*1/2}}{K_a^{0*} K_{S_2V}^{0*}} - 2,3 \frac{\Delta H}{kT}, \end{aligned}$$

где ΔH определяется наклоном линии.

Отсюда $K_1^{0*1/2}/K_a^{0*} K_{S_2V}^{0*} = 2 \cdot 10^3$, а при $K_a^{0*} = K_b^{0*} = 2K_1^{0*1/2}$ получаем $K_{S_2V}^{0*} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ (атомные доли), что с учетом формулы (a) дает $K_S^0 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ (атомные доли).

$$(c) \quad \lg p_{S_2}^{1/2} = 2 \lg \delta - \lg K_a^{0*} K_{S_2V}^{0*} - 2,3 \frac{\Delta H}{kT},$$

откуда следует, что $K_a^{0*} K_{S_2V}^{0*} = 1,85 \cdot 10^{-5}$ и $K_a^{0*} = 7,4 \cdot 10^{-2}$ (мольные доли). Из этого значения при помощи соотношения $K_1^{0*1/2} = 1/2 K_a^{0*}$ находим

$$K_1^{0*} = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ (мольные доли)}^2.$$

Поскольку $K_1^{0*} K_S^{0*} = 2,9 \cdot 10^{-5}$, это дает $K_S^{0*} = 2,12 \cdot 10^{-2}$. Необходимо проверить, соответствуют ли полученные величины друг другу. Из равенства $K_a K_b K_S = K_1 K_S'$ следует, что при $K_a^{0*} K_b^{0*}/K_1^{0*} = 4$ отношение K_S^{0*}/K_S' также должно равняться четырем, а этого не наблюдается. Поэтому полученные данные скорректируем до значений $K_S^0 = 6 \cdot 10^{-3}$ и $K_S^{0*} = 2,4 \cdot 10^{-2}$. Из условия $K_{S_2}^0 = K_{S_2V}^0/K_S^0$ находим, что $K_{S_2}^{0*} = 4,16 \cdot 10^{-2}$.

Наконец, расчет K_{PbS}^0 из величины K_{PbS} при 1073° [6, 7] [$(K_{\text{PbS}})_{1073^\circ \text{K}} = 6,7 \cdot 10^{-8} \text{ атм}^{3/2}$] и $H_{\text{PbS}}^* = 3,48 \text{ эв}$ дает значение $K_{\text{PbS}}^0 = 1,7 \cdot 10^9 \text{ атм}^{3/2}$. Другие константы нетрудно вычислить с помощью формул

$$K_{\text{Pb}} = (K_{\text{PbS}} K_{\text{S}} K_{\text{S}_2})^{-1}, \quad K_{\text{SV}} = K_{\text{S}_2} V K_{\text{D}}^{-1/2},$$

$$K_{\text{PbV}} = K_{\text{Pb}} K_{\text{S}} \text{ и } K_{\text{Pb, S}} = K_{\text{PbS}} K_{\text{D}}^{-1/2}.$$

Константа K_{D}^0 рассчитывается статистически (см. разд. IV.2). Численные значения всех полученных параметров приведены в табл. XV.1.

Таблица XV.1

Величины параметров $K = K^0 \exp(-H/RT)$ констант реакций, относящихся к сульфиду свинца

Реакция	Констан- та	K^0 * (мольные доли, атм)	H^* или E^* , эв	H или E , эв	Связь с другими константами
$\text{PbS(s)} \rightarrow \text{Pb(g)} + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	K_{PbS}	$1,7 \cdot 10^9 \text{ атм}^{3/2}$	3,48		
$\text{PbS(s)} \rightarrow \text{Pb(g)} + \text{S(g)}$	$K_{\text{Pb, S}}$	$4,8 \cdot 10^{11} \text{ атм}^2$	$\leq 5,33$	$\leq 4,85$	$K_{\text{PbS}} K_{\text{D}}^{1/2}$
$\text{O} \rightarrow \text{V}_{\text{Pb}}^{\times} + \text{V}_{\text{S}}^{\times}$	K_{S}	$6 \cdot 10^{-3}$	2,5	2,5	
$\text{O} \rightarrow \text{V}_{\text{Pb}}' + \text{V}_{\text{S}}'$	K_{S}'	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,78	1,78	$4K_{\text{S}}$
$\text{O} \rightarrow \text{e}' + \text{h}^{\bullet}$	K_{i}	$1,37 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,7	$1/4 K_{\text{a}} K_{\text{b}}$
$\text{V}_{\text{Pb}}^{\times} \rightarrow \text{V}_{\text{Pb}}' + \text{h}^{\bullet}$	K_{a}	$7,4 \cdot 10^{-2}$	0,14	0,01	
$\text{V}_{\text{S}}^{\times} \rightarrow \text{V}_{\text{S}}' + \text{e}'$	K_{b}	$7,4 \cdot 10^{-2}$	0,14	0,01	
$1/2 \text{S}_2(\text{g}) \rightarrow \text{S}_{\text{S}}^{\times} + \text{V}_{\text{Pb}}^{\times}$	$K_{\text{S}_2 \text{V}}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,5		$K_{\text{S}} K_{\text{S}_2}$
$\text{S(g)} \rightarrow \text{S}_{\text{S}}^{\times} + \text{V}_{\text{Pb}}^{\times}$	K_{SV}	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$\leq 1,35$	-1,06	$K_{\text{S}_2 \text{V}} K_{\text{D}}^{-1/2}$
$1/2 \text{S}_2(\text{g}) + \text{V}_{\text{S}}^{\times} \rightarrow \text{S}_{\text{S}}^{\times}$	K_{S_2}	$4,16 \cdot 10^{-2}$	-2,0		
$\text{S(g)} + \text{V}_{\text{S}}^{\times} \rightarrow \text{S}_{\text{S}}^{\times}$	K_{B}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3,85$	-3,61	$K_{\text{S}_2} K_{\text{D}}^{-1/2}$
$\text{Pb(g)} \rightarrow \text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times} + \text{V}_{\text{S}}^{\times}$	K_{PbV}	$1,41 \cdot 10^{-8}$	-1,48		$K_{\text{Pb}} K_{\text{S}}$
$\text{Pb(g)} + \text{V}_{\text{Pb}}^{\times} \rightarrow \text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}$	K_{Pb}	$2,35 \cdot 10^{-6}$	-3,98	-3,74	$K_{\text{PbS}}^{-1} K_{\text{S}_2}^{-1} K_{\text{S}}^{-1}$
$\text{S}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{S(g)}$	K_{D}	$8 \cdot 10^4$	$\leq 3,69$	$\leq 3,6$	

Из таблицы XV.1 видно, что предэкспоненциальные множители K_{Pb} , K_{B} , K_{PbV} и K_{SV} заметно отличаются, но изменения энтальпии при образовании атомных вакансий свинца и серы приблизительно равны, причем

$$|H_{\text{Pb}}| - |H_{\text{B}}| = |H_{\text{PbV}}| - |H_{\text{SV}}| \geq 0,13 \text{ эв}.$$

Бребрик анализировал такие же экспериментальные данные другим способом и получил для указанной разности энтальпий несколько большее значение, а именно 0,39 эв, однако энтальпия образования вакансии свинца в PbS также превышала соответствующую величину для вакансии серы [8].

Когда предэкспоненциальный множитель K^0 от температуры не зависит (соответственно нет необходимости делать замену K^0 на K^0 * и H на H^*), то H представляет истинное изменение энтальпии при реакции, а величина K^0 связана с изменением энтропии реакции соотношением

$$K^0 = \exp \frac{\Delta S}{k}.$$

Так обстоит дело с константами K_{S} и K_{S}' .

Если температурная зависимость предэкспоненциального множителя включается в экспоненту, то эмпирические выражения определяют значения H^* и ΔS^* , причем H^* включает энергию, а ΔS^* — энтропию поступательного движения.

Для расчета Δs следует проанализировать соответствующие выражения, предэкспоненциальный коэффициент которых содержит температуру T . Это можно сделать для констант K_1 , K_a и K_b , которые запишем в виде

$$K_a = 2A \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \exp(-E_a/kT),$$

$$K_1 = A^2 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^3 \exp(-E_1/kT),$$

где

$$A = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = 4,84 \cdot 10^{15} T^{3/2} = 2,57 \cdot 10^{-7} T^{3/2} \text{ (мольные доли)}.$$

Отсюда следует, что величина K° соответствует эффективной массе $m_e^* = m_h^* \approx m_0$. Все это говорит о том, что полученные выше значения K° несколько завышены; так, из изучения электрофизических свойств сульфида свинца следует, что $m^* = (0,3 - 0,5) m_0$.

Рассмотренный анализ можно применить к параметрам констант реакций с участием атомов в газовой фазе *, например K_{Pb^*} , K_B , K_{PbV} , K_{SV} , K_{PbS} , $K_{Pb, s}$. Эффективные энтальпии в этом случае содержат вклад, обусловленный кинетической энергией молекул пара. Если же за стандартное состояние выбрать пар, в котором все атомы находятся в покое, то нетрудно вычислить изменения энтальпии для соответствующих реакций (пятый столбец в табл. XV.1). В предэкспоненциальные множители K° * входит энтропия, связанная с кинетической энергией пара. Например, для константы K_{Pb}

$$K_{Pb}^{\circ*} = \exp(\Delta s^0/k) = 2,35 \cdot 10^{-6},$$

где

$$\Delta s^0 = s^0(Pb_{Pb}^{\times}) - s^0(V_{Pb}^{\times}) - s^0(Pb_g) = -12,9k.$$

Аналогично из $K_B^{\circ*} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ находим

$$\Delta s^0 = s^0(S_S^{\times}) - s^0(V_S^{\times}) - s^0(S_g) = -8,8k.$$

Энтропия пара рассчитывается по формулам, приведенным в разделе IV.2. Для $T = 1100^\circ \text{K}$ находим, что $s^0(Pb_g) = 24,3 k$ и $s^0(S_g) = 21,5k$.

Подставляя эти значения в выражения для Δs^0 , получаем из величин K° * энтропии различных комбинаций:

$$K_{Pb^*}^{\circ*}: s^0(Pb_{Pb}^{\times}) - s^0(V_{Pb}^{\times}) = 11,4k,$$

$$K_B^{\circ*}: s^0(S_S^{\times}) - s^0(V_S^{\times}) = 12,7k,$$

$$K_{Pb, s}^{\circ*}: s^0(Pb_{Pb}^{\times}) + s^0(S_S^{\times}) = 19,1k,$$

$$K_S^{\circ*}: s^0(V_{Pb}^{\times}) + s^0(V_S^{\times}) = -5,1k.$$

Энтропии индивидуальных структурных элементов кристалла можно определить, если оценить величины $s^0(Pb_{Pb}^{\times})$ и $s^0(S_S^{\times})$. Латимер [10] для ионной модели рассчитал энтропии атомов свинца и серы при 25°C : $s^0(Pb_{Pb}^{\times}) = 15,5 \text{ кал/град}$ и $s^0(S_S^{\times}) = 5 \text{ кал/град}$. Для 1100°K соответствующие величины можно найти, используя уравнение

$$\Delta s = \int_{298}^{1100} \bar{c}_p d \ln T = \bar{c}_p \ln \frac{1100}{298},$$

* О статистическом расчете констант равновесий реакций внутри и между фазами для двуокиси титана см. работу [9].

в котором \bar{c}_p — средняя удельная теплоемкость на атом в интервале 298 — 1100° K, причем

$$\bar{c}_p(\text{PbS}) = \bar{c}_p(\text{Pb}) + \bar{c}_p(\text{S}).$$

Допуская

$$\bar{c}_p(\text{Pb})/\bar{c}_p(\text{S}) = s^0(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times})/s^0(\text{S}_{\text{S}}^{\times}),$$

получаем

$$s^0(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times})_{1100} = 28,7 \text{ кал/моль},$$

$$s^0(\text{S}_{\text{S}}^{\times})_{1100} = 9,3 \text{ кал/моль}$$

и, наконец,

$$s^0(\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}) = 5,9 \text{ кал/моль} = 2,95k \text{ на вакансию},$$

$$s^0(\text{V}_{\text{S}}^{\times}) = -16,1 \text{ кал/моль} = -8,05k \text{ на вакансию}.$$

Таким образом, вакансии свинца вызывают увеличение, а вакансии серы — уменьшение энтропии кристалла. В разделе XIII.2.3 указывалось, что для константы реакции разупорядочения по Шоттки

$$\Delta s = s^0(\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}) + s^0(\text{V}_{\text{S}}^{\times}) = 2k \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^n,$$

где ν — частота колебаний атома в совершенном кристалле, ν' — средняя частота колебаний атомов вблизи вакансии, n — число измененных типов колебаний, обычно оно принимается равным числу ближайших соседей: $n = 6$.

Рассмотрим энтропии индивидуальных вакансий. Допуская, что вакансии свинца влияют на энтропию кристалла в основном за счет изменения частот колебаний соседних атомов серы, запишем соотношение

$$s^0(\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}) = k \ln \left(\frac{\nu}{\nu_{\text{S}}} \right)^6.$$

Соответствующее выражение нетрудно дать и для $s^0(\text{V}_{\text{S}}^{\times})$. Они приводят к частотам $\nu_{\text{S}}' = 0,6\nu$ и $\nu_{\text{Pb}}' = 3,8\nu$. По-видимому, вакансии свинца уменьшают, а вакансии серы увеличивают частоту колебаний. С первого взгляда уменьшения частоты можно ожидать, исходя из того, что у атомов, окружающих вакансию, число связей уменьшается по сравнению с нормальными атомами. Однако положение осложняется влиянием дефекта на ближайшие соседи и релаксацией решетки около вакансии.

Теймер оценил энтропии вакансий, используя результаты Фуми для релаксации в хлористом натрии, принимая во внимание атомы нескольких координационных сфер [11]. Его результаты для пар вакансий легко пересчитать и для индивидуальных дефектов: $s^0(\text{V}_{\text{Cl}}^{\times}) = +0,2k$ и $s^0(\text{V}_{\text{Na}}^{\times}) = -0,285k$. Таким образом, вакансии хлора и натрия на колебательный спектр кристалла действуют по-разному. Эти эффекты меньше и отличаются по знаку от того, что найдено для сульфида свинца. Если сравнить энтропии комбинаций $\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}$ — $\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}$ и $\text{S}_{\text{S}}^{\times}$ — $\text{V}_{\text{S}}^{\times}$ (11,4k и 12,7k; разница 1,3k), то нетрудно обнаружить, что они ближе друг к другу, чем энтропийные комбинации, вычисленные по численным значениям констант K_{Pb}^0 и K_{S}^0 и содержащие энтропию пара (—12,9k — 8,8k; разница 4,1k). Поэтому основное различие предэкспоненциальных множителей K_{Pb} и K_{S} ($K_{\text{Pb}\nu}$ и $K_{\text{S}\nu}$) обусловлено неодинаковыми энтропиями пара свинца и серы, которые в свою очередь связаны с разными массами указанных атомов. Соответствующий эффект не наблюдается для изменения энтальпии, так как средняя кинетическая энергия газа не зависит от массы частиц.

С помощью констант, приведенных в табл. XV.1, для любой температуры можно рассчитать концентрации дефектов в твердом сульфиде свинца как функцию парциальных давлений p_{Pb} или p_{S_2} . В этом случае известен и точный

состав, поскольку дефекты определяют отклонение от стехиометрии. Данные табл. XV.1 позволяют также вычислить парциальные давления как функцию состава.

Особенно интересно выяснить, что происходит с кристаллом, когда он нагревается в условиях свободного испарения.

Свободно испаряющаяся система стремится достичь состояния, в котором общее давление пара минимально (см. разд. II.4.2). В этом случае составы пара и твердой фазы совпадают. Например, в паре над кристаллическим сульфидом свинца (состав которого лишь незначительно отличается от стехиометрического $\delta \ll 1$) сера и свинец содержатся в пропорции 1 : 1, т. е. $p_{\text{Pb}} = 2p_{\text{S}_2}$.

Последнее соотношение выражает условие минимума общего давления $P = p_{\text{Pb}} + p_{\text{S}_2}$. Парциальные давления p_{Pb} и p_{S_2} в паре над твердым сульфидом свинца связаны уравнением

$$p_{\text{Pb}}p_{\text{S}_2}^{1/2} = K_{\text{PbS}}.$$

Поэтому для минимального общего давления находим, что

$$p_{\text{Pb}} = 2p_{\text{S}_2} = 2^{1/3}K_{\text{PbS}}^{2/3}$$

или

$$(p_{\text{S}_2}^{1/2})_{\text{P}_{\text{min}}} = (1/2K_{\text{PbS}})^{1/3}.$$

Из данных табл. XIII.6 (разд. XIII.4) следует, что величина $p_{\text{S}_2}^{1/2}$, при которой $\delta = 0$ (т. е. $[V_{\text{Pb}}'] = [V_{\text{S}}']$ в области, описываемой уравнением $n = p$), определяется выражением

$$(p_{\text{S}_2}^{1/2})_{\delta=0} = \frac{K_{\text{S}}'^{1/2}K_{\text{I}}^{1/2}}{K_{\text{a}}K_{\text{S}_2\text{V}}}.$$

Следовательно, при свободном испарении кристалл обогащается серой, если

$$f = \frac{(p_{\text{S}_2}^{1/2})_{\text{min}}}{(p_{\text{S}_2}^{1/2})_{\delta=0}} = \frac{K_{\text{PbS}}^{1/3}K_{\text{a}}K_{\text{S}_2\text{V}}}{2^{1/3}K_{\text{S}}'^{1/2}K_{\text{I}}^{1/2}} > 1,$$

а в противоположном случае свинцом. Подставляя в последнюю формулу значения констант из табл. XV.1, получаем соотношение

$$f \approx 3 \exp(-0,41q/kT),$$

которое меньше единицы при всех температурах, когда сульфид свинца существует в твердой фазе.

Поэтому при свободном испарении в сульфиде свинца повышается содержание свинца, что фактически и наблюдается. Аналогичный результат получается, если нанести координаты точек $(p_{\text{S}_2}^{1/2})_{\text{P}_{\text{min}}}$ на график зависимости p_{S_2} от $1/T$. Построенная линия на рис. XV.2 обозначена как P_{min} и расположена в области, отвечающей избытку свинца. Это обусловлено большим различием энтальпий введения избытка серы и свинца (H_{Pb}^*) и $H_{\text{S}_2}^*$; см. разд. XV.3).

Благодаря тому что переход от избытка свинца к избытку серы происходит почти скачком, вероятность приближения параметра f к единице, а следовательно, и получения истинно стехиометрического кристалла фактически очень мала.

Проведенный анализ основан на экспериментальном изучении электрических свойств, и, следовательно, можно ожидать, что он характеризует все электрически активные дефекты. Вполне вероятно, что при этом не учитываются электрически неактивные дефекты, например ассоциаты вакансий свинца (соответствующие S_2 , S_8 и т. д.).

Образованию ассоциатов из одиночных нейтральных дефектов способствует большая энергия связи. В то же время низкая энергия диссоциации приводит

к незначительной концентрации одиночных вакансий и препятствует ассоциации. Однако нет необходимости указанное противодействие рассматривать как решающее. Более подробно это рассмотрено в разделе IX.2.4.

Из данных, приведенных на рис. XV.2, следует, что при 1000°K имеется концентрация заряженных вакансий свинца $[V_{\text{Pb}}] = p = 2 \cdot 10^{-4}$. Используя значение константы K_a (табл. XV.1), можно оценить концентрацию нейтральных вакансий $[V_{\text{Pb}}^\times] = 3 \cdot 10^{-6}$. Подставляя эту величину в уравнение для равновесия ассоциации

$$\frac{[(V_{\text{Pb}})_2^\times]}{[V_{\text{Pb}}^\times]^2} = K_P = Z \exp(-H_P/kT)$$

и принимая $Z = 12/2 = 6$, получаем для $H_P = -1,6 \text{ эВ}$ (что близко к энергии диссоциации молекул S_2): $[(V_{\text{Pb}})_2^\times] = 5 \cdot 10^{-3} (= 10^{20} \text{ см}^{-3})$ (см. разд. IX.2.4).

По данным химического анализа и изучения диффузии меди в образцах, нагреваемых в паре с большим парциальным давлением p_{S_2} , содержание серы оказалось больше, чем этого следовало ожидать из электрофизических измерений [13]. Избыток может быть связан с адсорбцией серы на внутренних поверхностях (трещинах) и с образованием ассоциатов. Ассоциаты вакансий не влияют на электрические свойства, так как их уровни, вероятно, расположены выше уровней одиночных дефектов на величину, приблизительно равную энергии димеризации H_P (см. разд. IX.2.7). Ширина запрещенной зоны сульфида свинца намного меньше (0,3—0,4 эВ при комнатной температуре), поэтому акцепторный уровень пар попадает за пределы запрещенной зоны и не может наблюдаться.

Для проверки указанного объяснения и оценки величины константы ассоциации необходимы более полные экспериментальные данные.

Высказанные соображения основывались на допущении, что в сульфиде свинца основными являются дефекты по Шоттки. Произведенные Вагнером [14] измерения самодиффузии свинца и серы показывают, что это может быть и не так и что преобладают парные дефекты $(\text{Pb}_i + \text{S}_i)$ или дефекты по Френкелю $(\text{Pb}_i + V_{\text{Pb}})$, по-видимому же оба типа дефектов присутствуют одновременно. Возможный набор модифицированных изотерм показан на рис. XX.5 (см. разд. XX.3.3).

Проведенный анализ легко повторить, используя новую модель. Численные данные табл. XV.1, по-видимому, сохранятся, но уравнения должны быть изменены. Ввиду выявившейся неопределенности этот вопрос подробнее не обсуждается.

Рассмотренный случай показывает, как опасно полагаться только на один метод исследования. Для получения полных данных о дефектной структуре кристалла следует изучить возможно больше различных свойств. Чем шире область, в пределах которой данные согласуются, тем достовернее результат.

XV.2. РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТЕЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ.

P-*x*-СЕЧЕНИЕ ДЛЯ СУЛЬФИДА СВИНЦА

Точный состав твердой фазы как функция давления пара серы и обратной температуры рассчитывается из данных, приведенных в табл. XV.1. В то же время нетрудно найти p_{Pb} и состав пара

$$x(g) = \frac{p_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}} + 2p_{\text{S}_2}}.$$

Следовательно, для любой температуры можно построить *P*-*x*-сечение, а из их совокупности и полные поверхности, представляющие равновесия твердая фаза — пар. *P*-*x*-разрез при 900° показан на рис. 11.10, *г*, из которого видно, что минимальное общее давление имеет кристалл с избытком свинца.

Если известно давление пара расплава и твердых компонентов А и В или каких-либо других соединений, то аналогичным способом можно было бы считать соответствующие поверхности твердая фаза — пар, жидкая фаза — пар. Их пересечение определяет положение трехфазной полосы, за пределами которой фазы с большим равновесным давлением пара неустойчивы и исчезают. Таким образом, при данной температуре сосуществование трех фаз (пар + + соединение + расплав, пар + соединение I + соединение II) возможно только при одном давлении. Это вытекает из правила фаз

$$F = C + 2 - P,$$

согласно которому число степеней свободы F равно единице, когда имеются два компонента ($C = 2$) и три фазы ($P = 3$). Условия трехфазных равновесий можно определить не только по равновесиям типа пар — конденсированная фаза, но и путем рассмотрения равновесий двух конденсированных фаз (соединение — расплав, соединение I — соединение II, соединение — твердый компонент А или В).

Для полного описания фазовой диаграммы необходимы сведения о рассматриваемых фазах, и в частности величины химических потенциалов компонентов. При микроскопическом описании нужно знать эффективные химические потенциалы структурных элементов во всех фазах.

В частных случаях, например при оценке начала образования новых фаз («пределов», указанных в разд. XIII.4.8), должны быть известны активности компонентов кристалла в различных сосуществующих фазах. При высоких температурах для сульфида свинца указанный предел связан с появлением расплава и определялся экспериментально экстраполяцией линий «состав — p_{S_2} — температура» до соответствующих температур плавления. Такая «граница» изображена пунктирной линией на рис. XV.2. Ее положение нетрудно рассчитать, если известна зависимость термодинамических свойств расплава от состава x и температуры T . Проще всего это сделать для низких температур, когда расплав оказывается практически чистым свинцом или серой.

Бребрик [15] получил аналитические выражения для фазовых границ как функцию некоторых фундаментальных параметров, а именно $\alpha = (K'_S K_I)^{1/2}$ и асимметрии a , связанной с различием свободной энергии образования вакансий серы и свинца

$$a = \ln \frac{K_b K_{Pb}}{K_a K_B} = \ln \frac{K_b K_{PbV}}{K_a K_{SV}}.$$

Вместо непосредственного расчета состава фаз, находящихся в равновесии, зависимость свободной энергии каждой фазы как функцию состава $f(x)$ можно определить и с помощью констант равновесия, представленных в табл. XV.1. Условия равновесия можно найти по положению касательных к кривым зависимости свободной энергии от состава, что эквивалентно отысканию точек, где химические потенциалы компонентов в обеих фазах равны. Такой подход дает более ясное понимание факторов, определяющих облик фазовых диаграмм, чем использование достаточно сложных комбинаций констант.

Наиболее просто задача решается для равновесия твердая фаза — пар. Например, в случае сульфида свинца (табл. XV.1) используются:

а) кривая зависимости свободной энергии от состава для смеси $Pb_{(газ)}$ и $S_{2(газ)}$ при данном давлении P и температуре T ;

б) кривая зависимости свободной энергии твердого сульфида свинца от точного состава при данном давлении P и температуре T . Расчет проведем для $1100^\circ K$. Отметим, что форма линии пара не зависит от присутствия конденсированной фазы.

Свободная энергия Гиббса смеси из n_1 молей газа (1) и n_2 молей газа (2) при общем давлении P описывается уравнением [16]

$$G = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + NRT \ln \frac{P}{P_0} + n_1 RT \ln \frac{n_1}{N} + n_2 RT \ln \frac{n_2}{N},$$

при $N = n_1 + n_2$. P^0 — стандартное давление (например, $P^0 = 1 \text{ атм}$), μ_1^0 и μ_2^0 — химические потенциалы первого и второго компонента при стандартном давлении. Если газы одноатомны, то n_1/N и n_2/N — это молярные доли $(1-x)$ и x и

$$\frac{G}{N} = (1-x)\mu_1^0 + x\mu_2^0 + RT \ln P + RT \{(1-x) \ln (1-x) + x \ln x\}.$$

В рассматриваемом случае вид функции G усложняется:

$$G = n_{\text{Pb}}\mu(\text{Pb})^0 + n_{\text{S}_2}\mu(\text{S}_2)^0 + NRT \ln P + n_{\text{Pb}}RT \ln \frac{n_{\text{Pb}}}{N} + n_{\text{S}_2}RT \ln \frac{n_{\text{S}_2}}{N},$$

$$N = n_{\text{Pb}} + n_{\text{S}_2}, \quad x = \frac{2n_{\text{S}_2}}{n_{\text{Pb}} + 2n_{\text{S}_2}}.$$

Подставляя n_{Pb} и n_{S_2} и выражая их через x и N , получаем соотношение

$$G = N \left\{ \frac{2(1-x)}{(2-x)} \mu(\text{Pb})^0 + \frac{x}{(2-x)} \mu(\text{S}_2)^0 + RT \ln P + \right. \\ \left. + \frac{2(1-x)}{(2-x)} RT \ln \frac{2(1-x)}{(2-x)} + \frac{x}{(2-x)} RT \ln \frac{x}{(2-x)} \right\}.$$

Представляет интерес величина G , рассчитанная на атом

$$G' = \frac{G}{n_{\text{Pb}} + 2n_{\text{S}_2}} = \frac{G}{N} \frac{(2-x)}{2},$$

или

$$G' = (1-x)\mu(\text{Pb})^0 + \frac{1}{2}x\mu(\text{S}_2)^0 + \frac{1}{2}(2-x)RT \ln P + \\ + (1-x)RT \ln \frac{2(1-x)}{(2-x)} + \frac{1}{2}RT \ln \frac{x}{(2-x)}.$$

Значения $\mu(\text{Pb})^0$ и $\mu(\text{S}_2)^0$ и $\mu(\text{S})^0$ определяются соотношениями (см. разд. IV.2)

$$\mu(\text{Pb})^0 = U_{\text{Pb}}^0 - RT \{-3,66 + \ln M_{\text{Pb}}^{3/2} T^{5/2}\},$$

$$\mu(\text{S}_2)^0 = U_{\text{S}_2}^0 - RT \left\{ -3,66 + \ln M_{\text{S}_2}^{3/2} T^{5/2} + \ln \frac{T}{2\theta_r} = \ln (1 - e^{-\theta_v/T}) \right\},$$

$$\mu(\text{S})^0 = U_{\text{S}}^0 - RT \{-3,66 + \ln M_{\text{S}}^{3/2} T^{5/2}\},$$

где $\theta_r = 0,424^\circ$ и $\theta_v = 1040^\circ$. Поскольку $U_{\text{S}_2}^0 = 2U_{\text{S}}^0 - D_{\text{S}_2}$ и $M_{\text{S}_2} = 2M_{\text{S}}$, где D_{S_2} — энергия диссоциации молекулы S_2 , то нетрудно $\mu(\text{S}_2)^0$ выразить через $\mu(\text{S})^0$

$$\Delta\mu(\text{S}_2)^0 = \mu(\text{S}_2)^0 - 2\mu(\text{S})^0 = -D_{\text{S}_2} + RT \left\{ -3,66 - \ln 2^{3/2} + \right. \\ \left. + \ln M_{\text{S}}^{3/2} T^{5/2} - \ln \frac{T}{2\theta_r} + \ln (1 - e^{-\theta_v/T}) \right\}.$$

В качестве стандартного состояния выберем одноатомные пары свинца и серы при 1100° К . Тогда

$$\mu(\text{S})^0 = \mu(\text{Pb})^0 = 0 \quad \text{и} \quad \mu(\text{S}_2)^0 = \Delta\mu(\text{S}_2)^0$$

и соответственно

$$G'_{1000} = \frac{1}{2}x\Delta\mu(\text{S}_2)^0 + \frac{1}{2}(2-x)RT \ln P + (1-x)RT \ln \frac{2(1-x)}{(2-x)} + \\ + \frac{1}{2}xRT \ln \frac{x}{(2-x)}.$$

Для $D_{\text{S}_2} = 3,69 \text{ эв}$ находим, что $\frac{1}{2}\Delta\mu(\text{S}_2)^0 = -1,85 + 0,49 = -1,36 \text{ эв}$. т. е. образование в паре молекул S_2 вызывает уменьшение G' со стороны серы

приблизительно на 1,4 эв *. Слагаемое в $\ln P$ содержит x , поэтому с изменением P угол наклона кривой уменьшается, а в случае смеси атомов кривая, сдвигается. Наклон не очень значителен, пока изменения давления не слишком велики, например для $P/P' = 1000$ и $T = 1100^\circ \text{ К}$ он составляет около 0,3 эв.

На рис. XV.3 изображены кривые зависимости G' от состава x для трех различных давлений. Практически линии являются прямыми и лишь слегка искривляются вблизи значений $x = 0$ и $x = 1$.

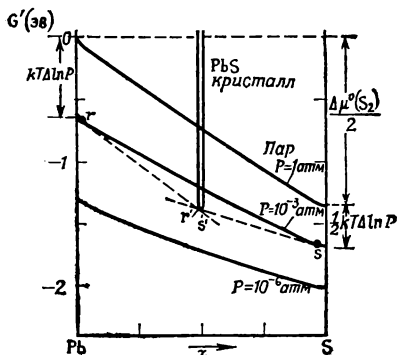


Рис. XV.3. Свободная энергия Гиббса на атом (G') твердого сульфида свинца и пара, состоящего из атомов свинца и двухатомных молекул серы для нескольких давлений $P = P_{\text{Pb}} + p_{\text{S}_2}$ и $T = 1100^\circ \text{ К}$.

Свободную энергию твердого сульфида свинца можно представить в виде суммы вкладов, связанных с различными структурными элементами. Используя эффективные химические потенциалы, можно записать следующее соотношение для G :

$$G = [\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}] \xi (\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}) + [\text{S}_{\text{S}}^{\times}] \xi (\text{S}_{\text{S}}^{\times}) + n \xi (e)' + p \xi (h') + [\text{V}_{\text{Pb}}] \xi (\text{V}_{\text{Pb}}) + [\text{V}_{\text{S}}] \xi (\text{V}_{\text{S}}) + [\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}] \xi (\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}) + [\text{V}_{\text{S}}^{\times}] \xi (\text{V}_{\text{S}}^{\times}),$$

в котором

$$[\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{Pb}}] = 1,$$

$$[\text{S}_{\text{S}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{S}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{S}}] = 1,$$

причем в дальнейшем $\text{V}_{\text{Pb}}^{\times}$ и $\text{V}_{\text{S}}^{\times}$ не учитываются.

Из констант, описывающих равновесия в сульфиде свинца, можно найти концентрации различных дефектов как функцию отклонения от стехиометрии δ .

Так же как и при анализе равновесия пар — кристалл (см. рис. XIII.5), в этом случае можно выделить следующие характерные состояния:

1) в области составов, близких к стехиометрическому (соответствует области II на рис. XIII.5)

$$n = p = K_i^{1/2} = 1,86 \cdot 10^{-4},$$

а) $K_i^{1/2} > [\text{V}_{\text{Pb}}] > [\text{V}_{\text{S}}]$ и $\delta \approx [\text{V}_{\text{Pb}}]$ (избыток серы),

б) $K_i^{1/2} > [\text{V}_{\text{S}}] > [\text{V}_{\text{Pb}}]$ и $\delta \approx [\text{V}_{\text{S}}]$ (избыток свинца);

2) в области составов, отличающихся от стехиометрического (области I и III на рис. XIII.5)

а) $[\text{V}_{\text{Pb}}] = p > K_i^{1/2}$,

б) $[\text{V}_{\text{S}}] = n > K_i^{1/2}$.

Рассмотрим значения свободной энергии Гиббса в указанных областях.

1) **Избыток Pb или $S < K_i^{1/2}$.** В разделе VII.8 показано, что эффективные химические потенциалы определяются с точностью до аддитивных постоянных. Однако в некоторых комбинациях эти постоянные отсутствуют. Так обстоит дело для структурных элементов (составляющих единиц), добавление которых к кристаллу не изменяет характерного для кристаллической решетки отношения числа узлов разного типа [18]. В соответствии с этим принципом мы и перегруппируем слагаемые в выражении для G . Обычно $[\text{V}_{\text{Pb}}] \neq [\text{V}_{\text{S}}]$, поэтому разделим концентрации электронов и дырок на две части и запишем их в виде

$$n = (n - [\text{V}_{\text{S}}]) + [\text{V}_{\text{S}}], \quad p = (p - [\text{V}_{\text{Pb}}]) + [\text{V}_{\text{Pb}}].$$

* В работе [17] приводится меньшее значение: $(1/2 \Delta \mu (\text{S}_2))_{1100^\circ}^\circ = 1,2 \text{ эв}$.

Благодаря условию нейтральности

$$n - [V_S] = p - [V_{Pb}] = f.$$

Они представляют долю электронов, которая компенсирует заряд равного количества дырок, а $[V_S]$ и $[V_{Pb}]$ — это концентрации электронов и дырок, компенсирующие V_S и V_{Pb} .

Таким же образом разделим и основные структурные элементы Pb_{Pb}^{\times} и S_S^{\times} :

$$[Pb_{Pb}^{\times}] = (1 - [V_{Pb}]) = (1 - [V_{Pb}] - [V_S]) + [V_S],$$

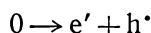
$$[S_S^{\times}] = (1 - [V_S]) = (1 - [V_{Pb}] - [V_S]) + [V_{Pb}].$$

Выражения в круглых скобках отвечают атомам свинца, окруженным атомами серы, и наоборот, т. е. атомам свинца и серы, которые можно считать частью составляющих единиц $Pb_{Pb}^{\times} + S_S^{\times}$. Оставшаяся часть написанных выражений относится к атомам свинца, окруженным вакансиями V_S , и наоборот, т. е. атомам, образующим структурные составляющие единицы $(Pb_{Pb}^{\times} + V_S)$ и $(S_S^{\times} + V_{Pb})$. После таких преобразований и приведения общих членов получаем

$$G = f \{ \xi(e') + \xi(h^*) \} + [V_{Pb}] \{ \xi(h^*) + \xi(V_{Pb}) + \xi(S_S^{\times}) \} + \\ + [V_S] \{ \xi(e') + \xi(V_S) + \xi(Pb_{Pb}^{\times}) \} + \\ + (1 - [V_{Pb}] - [V_S]) \{ \xi(Pb_{Pb}^{\times}) + \xi(S_S^{\times}) \},$$

где различные слагаемые соответствуют различным составляющим единицам кристалла.

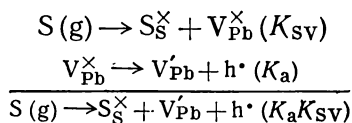
Первым слагаемым, связанным с образованием электронов и дырок по реакции



можно пренебречь, так как при равновесии $\xi(e') + \xi(h^*) = 0$. Второе слагаемое t_2 перепишем в виде суммы двух членов, первый из которых зависит от стандартных значений кажущихся химических потенциалов, а второй определяет их концентрационную зависимость

$$t_2 = [V_{Pb}] \{ \xi(h^*)^0 + \xi(V_{Pb})^0 + \xi(S_S^{\times})^0 \} + kT \{ \ln p + \ln [V_{Pb}] + \ln [S_S^{\times}] \}.$$

В последнем выражении первая часть соответствует суммарному изменению свободной энергии для реакций



и, таким образом,

$$\xi(h^*)^0 + \xi(V_{Pb})^0 + \xi(S_S)^0 - \mu(S_g) = -kT \ln K_a K_{SV}.$$

Поскольку в качестве стандартного состояния выбрана одноатомная газообразная сера, то $\mu(S_g)^0 = 0$ и, значит,

$$\xi(h^*)^0 + \xi(V_{Pb})^0 + \xi(S_S)^0 = -kT \ln K_a K_{SV}.$$

Принимая $p = K_i^{1/2}$ и $[S_S^{\times}] = 1 - [V_S]$, получаем формулу для t_2 :

$$t_2 = [V_{Pb}] kT \{ -\ln K_a K_{SV} + \ln K_i^{1/2} + \ln [V_{Pb}] + \ln (1 - [V_S]) \}.$$

Точно так же для третьего слагаемого

$$t_3 = [V_S] kT \{ -\ln K_b K_{PbV} + \ln K_i^{1/2} + \ln [V_S] + \ln (1 - [V_{Pb}]) \}.$$

В четвертом слагаемом (t_4)

$$\xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}) = \xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times})^0 + kT \ln [\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}] = \xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times})^0 + kT \ln (1 - [\text{V}'_{\text{Pb}}])$$

$$\xi(\text{S}_{\text{S}}^{\times}) = \xi(\text{S}_{\text{S}}^{\times})^0 + kT \ln [\text{S}_{\text{S}}^{\times}] = \xi(\text{S}_{\text{S}}^{\times})^0 + kT \ln (1 - [\text{V}'_{\text{S}}])$$

$$\xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}) + \xi(\text{S}_{\text{S}}^{\times}) = \xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times})^0 + \xi(\text{S}_{\text{S}}^{\times})^0 + kT \{\ln (1 - [\text{V}'_{\text{Pb}}]) + \ln (1 - [\text{V}'_{\text{S}}])\} = \mu(\text{PbS})^0 + kT \{\ln (1 - [\text{V}'_{\text{Pb}}]) + \ln (1 - [\text{V}'_{\text{S}}])\}.$$

$\mu(\text{PbS})^0$ определяется изменением свободной энергии реакции $\text{Pb(g)} + \text{S(g)} = \text{PbS}$ с константой равновесия K , которая совпадает с величиной, обратной $K_{\text{Pb}, \text{S}}$ (см. табл. XV.1), поэтому

$$\mu(\text{PbS})^0 - \mu(\text{Pb}_{\text{g}})^0 - \mu(\text{S}_{\text{g}})^0 = -kT \ln K_{\text{Pb}, \text{S}}^{-1}.$$

Так как стандартное состояние — это одноатомный пар при 1100° K, то

$$\mu(\text{Pb}_{\text{g}})^0 = \mu(\text{S}_{\text{g}})^0 = 0, \quad \mu(\text{PbS})^0 = kT \ln K_{\text{Pb}, \text{S}}$$

и

$$t_4 = (1 - [\text{V}'_{\text{Pb}}] - [\text{V}'_{\text{S}}]) kT \{\ln K_{\text{Pb}, \text{S}} + \ln (1 - [\text{V}'_{\text{S}}]) + \ln (1 - [\text{V}'_{\text{Pb}}])\}.$$

Свободная энергия на атом находится делением G на концентрацию атомов

$$G' = \frac{G}{(1 - [\text{V}'_{\text{S}}]) + (1 - [\text{V}'_{\text{Pb}}])} = \frac{t_2 + t_3 + t_4}{(2 - [\text{V}'_{\text{S}}] - [\text{V}'_{\text{Pb}}])}.$$

Указанное выражение справедливо для области, где $K_1^{1/2} > [\text{V}'_{\text{Pb}}]$ или $[\text{V}'_{\text{S}}]$, т. е. для избытка и серы, и свинца. Оно выполняется в стехиометрической точке, в которой $[\text{V}'_{\text{Pb}}] = [\text{V}'_{\text{S}}] = K_1'^{1/2}$ и (как результат условия электронейтральности) $n = p = K_1'^{1/2}$. В последнем случае более удобно G выразить через три составляющие единицы:

$$G = K_1'^{1/2} \{(\xi(e') + \xi(h^{\cdot})) + K_1'^{1/2} \{\xi(\text{V}'_{\text{Pb}}) + \xi(\text{V}'_{\text{S}})\} + (1 - K_1'^{1/2}) \{\xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}) + \xi(\text{S}_{\text{S}}^{\times})\}.$$

Теперь будет равен нулю не только первый, но и второй член, так как

$$0 \rightarrow \text{V}'_{\text{Pb}} + \text{V}'_{\text{S}},$$

что соответствует

$$\xi(\text{V}'_{\text{Pb}}) + \xi(\text{V}'_{\text{S}}) = 0.$$

Выражая оставшийся член через

$$\xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}) + \xi(\text{S}_{\text{S}}^{\times}) = \mu(\text{PbS})^0 + kT \{\ln [\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}] + \ln [\text{S}_{\text{S}}^{\times}]\} = kT \{\ln K_{\text{Pb}, \text{S}} + 2 \ln (1 - K_1')\},$$

получаем окончательное соотношение для свободной энергии, приходящейся на 1 атом

$$G' = \frac{G}{2(1 - K_1'^{1/2})} = 1/2 kT \{\ln K_{\text{Pb}, \text{S}} + 2 \ln (1 - K_1'^{1/2})\}.$$

Это уравнение выглядит проще, чем приведенное ранее. Оба соотношения дают один и тот же результат, так [как константы связаны уравнением

$$K_{\text{Pb}, \text{S}} K_{\text{a}} K_{\text{SV}} K_{\text{b}} K_{\text{PbV}} = K_1' K_1.$$

В последнем выражении для G' первое слагаемое отвечает G' для сульфида свинца без дефектов и равно 1,39 эв (принимая во внимание значение $K_{\text{Pb}, \text{S}}$ из табл. XV.1). Второе слагаемое представляет уменьшение свободной энергии, связанной с разупорядочением, и составляет $-1,2 \cdot 10^{-8}$ эв.

2) **Избыток Pb или $S > K_1^{1/2}$.** Если в системе имеется избыток серы, то можно пренебречь величиной $[V'_S]$, а в случае избытка свинца — величиной $[V'_{Pb}]$. Поступая аналогично предыдущему, получаем следующее соотношение для G' :

$$G' \text{ (избыток Pb)} = \frac{kT [V'_S]}{(2 - [V'_S])} \{ -\ln K_b K_{PbV} + 2 \ln [V'_S] \} + \\ + \frac{kT (1 - [V'_S])}{(2 - [V'_S])} \{ \ln K_{Pb,S} + \ln (1 - [V'_S]) \}$$

и

$$G' \text{ (избыток S)} = \frac{G}{2 - [V'_{Pb}]} = kT \frac{[V'_{Pb}]}{(2 - [V'_{Pb}])} \{ -\ln K_a K_{SV} + 2 \ln [V'_{Pb}] \} + \\ + kT \frac{(1 - [V'_{Pb}])}{(2 - [V'_{Pb}])} \{ \ln K_{Pb,S} + \ln (1 - [V'_{Pb}]) \},$$

Таблица XV.2

Свободная энергия, приходящаяся на 1 атом (G') при 1100°K для кристаллов сульфида свинца с различным отклонением от стехиометрии (δ) относительно точки $G'_{\delta=0} = -1,39 - 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ эв}$. δ связывается с x соотношением $x = (1 + \delta)/(2 + \delta) = 1/2 + 1/4\delta$

Доля узлов избыточных атомов (δ)	G' , эв		Доля узлов избыточных атомов (δ)	G' , эв	
	избыток свинца	избыток серы		избыток свинца	избыток серы
0	0	0	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$+2,2 \cdot 10^{-5}$	$+1,7 \cdot 10^{-6}$
10^{-5}	$+6,6 \cdot 10^{-7}$	$-6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$+5,8 \cdot 10^{-5}$	$+1,9 \cdot 10^{-5}$
$4,7 \cdot 10^{-5}$	$+4,6 \cdot 10^{-6}$	$-1,6 \cdot 10^{-6}$			
10^{-4}	$+1,2 \cdot 10^{-5}$	$-7 \cdot 10^{-7}$			

В таблице XV.2 приведены значения G' , рассчитанные по различным формулам для $T = 1100^\circ \text{K}$ и $P^\circ = 1 \text{ атм}$ *. Для других давлений их нетрудно получить по тем же формулам, вводя слагаемые типа $v (P - P^\circ)$ для каждого структурного элемента

$$\xi_i = \xi_i^0 + kT \ln x + v_i (P - P^\circ),$$

где v_i — объем i -го структурного элемента. Так как значение v_i очень мало, то влияние членов, включающих v_i , незначительно по сравнению с влиянием давления на свободную энергию пара и их можно не учитывать для давлений $P \leq 1 \text{ атм}$ **.

Из кривых зависимости свободной энергии от состава для кристалла и пара при различных давлениях определим, какая из фаз устойчива, а при равновесии найдем состав сосуществующих фаз.

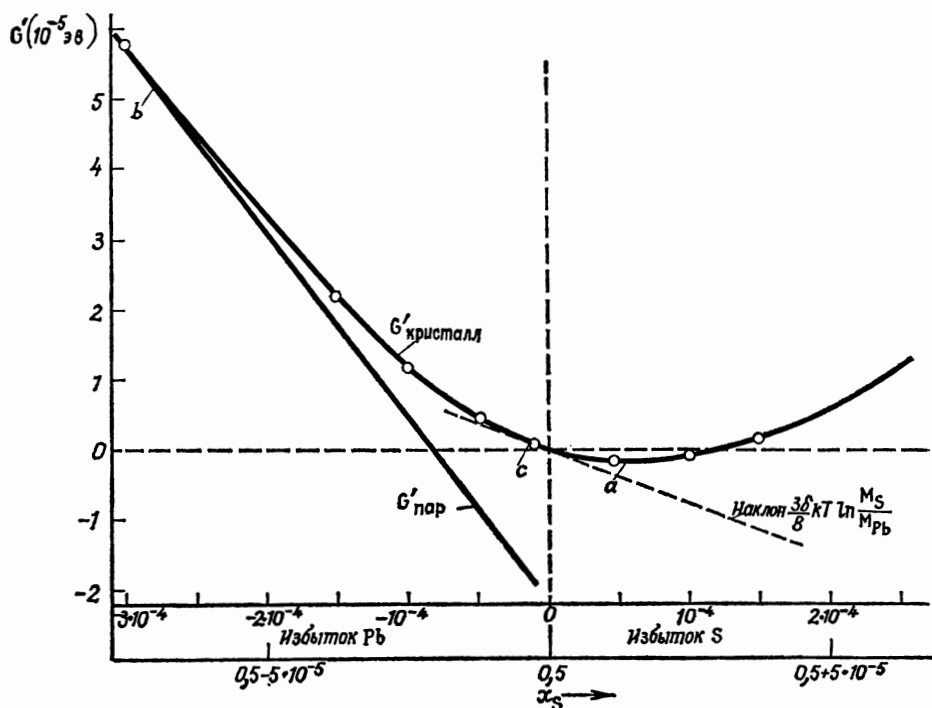
На рис. XV.3 показаны графики свободной энергии для твердого PbS и пара при трех различных давлениях. При 10^{-6} атм пар имеет самую низкую свободную энергию для всех составов и оказывается ненасыщенным. При 10^{-3} атм и 1 атм возможно сосуществование твердого сульфида свинца и пара. Для $P = 10^{-3} \text{ атм}$ на это указывают общие касательные, причем равновесные фазы имеют состав $r - r'$ и $s - s'$. Точку, где впервые наблюдаются равновесные фазы, т. е. где кривые G' (PbS) и G' (пар) касаются, нетрудно рассчитать. Она соответствует минимальному давлению $P_{\text{min}} \approx 10^{-4} \text{ атм}$, что согласуется

* Отклонения от стехиометрии, указанные в таблице, хотя и малы, но связаны со значительным изменением химических потенциалов компонентов решетки. Однако на свободную энергию кристалла оно практически не влияет. Это оправдывает использование стандартных величин свободной энергии образования соединений, определенных без учета небольших отклонений от стехиометрии.

** Высокие давления могут влиять на концентрацию дефектов, так как константа K'_S зависит от давления (см. разд. XIII.2.3).

со значением, вычисленным непосредственно из K_{PbS} : $P_{\text{min}} = 3p_{\text{S}_2} \approx 6 \times 10^{-5} \text{ атм}$ (рис. XV.2). Соответствие результатов указывает на отсутствие серьезных ошибок в расчетах.

Представляет интерес выяснить состав и факторы, определяющие точку касания G -кривых. Из данных табл. XV.2, приведенных на рис. XV.4, следует, что кривая для сульфида свинца несколько асимметрична и минимуму G' отвечает избыток серы $\approx 6 \cdot 10^{-5}$ (точка a). Таким был бы состав твердого сульфида свинца, если бы при свободном испарении пар из равных количеств одноатомных серы и свинца оказался стабильным. Фактически в паре присутствуют



Р и с. XV.4. Свободная энергия Гиббса на атом для твердого сульфида свинца и пара $\text{Pb} + \text{S}_2$ при постоянном давлении $T = 1100^\circ \text{ К}$ как функция состава соединения. $P_{\text{min}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$; $\delta(P_{\text{min}}) = -2,8 \cdot 10^{-4}$.

молекулы S_2 , поэтому график свободной энергии пара характеризуется значительным наклоном, а точка касания перемещается по направлению к высоким значениям δ , в сторону избытка свинца порядка $2,8 \cdot 10^{-4}$, т. е. к точке b на рис. XV.4. Таким образом, образование молекул в паре имеет решающее значение для состава твердой фазы в точке минимального давления.

Разлагая в ряд выражение для G' (PbS) вблизи стехиометрической точки, найдем, что G' линейно зависит от δ при $\delta < 10^{-5}$, т. е. при $\delta < K_{\text{S}}'^{1/2}$, и в первом приближении описывается соотношением

$$G'_{\delta \leq K_{\text{S}}'} = G'_{\delta=0} + \frac{1}{2} \delta kT \ln \frac{K_{\text{b}} K_{\text{PbV}}}{K_{\text{a}} K_{\text{SV}}},$$

в котором отношение $\frac{K_{\text{b}} K_{\text{PbV}}}{K_{\text{a}} K_{\text{SV}}}$ совпадает с параметром асимметрии a Бребрика [15].

Это влияет на состав равновесных фаз следующим образом. Если, начиная с точки, отвечающей минимуму давления, увеличение P приводит к постепенному понижению кривой пара относительно кривой твердой фазы, то общая касательная «скатывается» постепенно по последней. Поскольку точка касания

определяется δ , то δ непрерывно изменяется. В конце прямолинейного участка кривой зависимости G' от x , т. е. когда $\delta = K_S'^{1/2}$, а наклон касательной равен

$$^{1/2} kT \ln \frac{K_b K_{PbV}}{K_a K_{SV}},$$

точка касания перескакивает резко с одного конца (избыток свинца равен $K_S'^{1/2}$) на другой (избыток серы равен $K_S'^{1/2}$). Такое поведение отмечалось ранее при анализе изотерм (разд. XIII.4.1).

Из кривых, соответствующих различным давлениям, можно найти составы равновесных фаз или P - x -сечение при постоянной температуре. Рассчитывая G' - x -кривые при постоянном давлении для разных температур, нетрудно построить T - x -сечение. Однако этот вопрос в деталях не обсуждается. Оказывается, что пар устойчив при высоких температурах, причем в равновесии с твердым сульфидом свинца он сосуществует ниже определенной критической температуры, зависящей от величины $P = \text{const}$. Точке первого касания отвечает состав с избытком свинца, что совпадает с результатом анализа рассмотренного выше P - x -сечения.

Как указывает Бребрик [19], точка минимума G' для твердой фазы характеризуется равенством парциальных давлений p_{Pb} и p_S . Величины p_{Pb} и p_S связаны со свободной энергией образования сульфида свинца уравнением

$$p_{Pb} p_S = K_{Pb, S},$$

которое для $p_{Pb} = p_S$ приводит к равенству

$$(p_{Pb})_{G'_{\min}} = (p_S)_{G'_{\min}} = K_{Pb, S}^{1/2}.$$

Так как $p_S^2 = K_D p_{S_2}$ и $K_{Pb, S} = K_{PbS} K_D^{1/2}$, то

$$(p_{S_2})_{G'_{\min}} = \frac{K_{PbS}}{K_D^{1/2}}$$

и

$$(p_{Pb})_{G'_{\min}} = K_{PbS}^{1/2} K_D^{1/4}.$$

Графики кривых зависимости парциального давления от температуры, а точнее $\lg p - 1/T$, строятся почти так же, как и для P_{\min} и $\delta = \text{const}$ (рис. XV.2).

Формула для $(p_{S_2})_{\delta=0}$ приведена в разделе XIII.4.1

$$(p_{S_2})_{\delta=0} = \frac{K'_S K_1}{K_a^2 K_{S_2V}^2}.$$

Используя соотношения

$$\begin{aligned} K_{S_2V} &= K_{SV} K_D^{1/2}, \\ K'_S &= K_S \frac{K_a K_b}{K_1}, \quad K_{Pb, S} = K_{PbS} K_D^{1/2}, \\ K_S &= K_{SV} K_{PbV} K_{Pb, S}, \end{aligned}$$

можно для давления пара серы при $\delta = 0$ прийти к уравнению.

$$(p_{S_2})_{\delta=0} = \frac{K_b}{K_a} \frac{K_{PbV}}{K_{SV}} \frac{K_{PbS}}{K_D^{1/2}}.$$

Сравнивая его с уравнением для $(p_{S_2})_{G'_{\min}}$, находим, что

$$\frac{(p_{S_2})_{\delta=0}}{(p_{S_2})_{G'_{\min}}} = \frac{K_b}{K_a} \frac{K_{PbV}}{K_{SV}} = \frac{K_b}{K_a} \frac{K_{Pb}}{K_S}.$$

Это соотношение напоминает то, которое описывает наклон кривых зависимости свободной энергии от состава вблизи минимума. Оно показывает, что асимметрия в поведении сульфида свинца обусловлена двумя эффектами: разницей в ионизации донорных и акцепторных вакансий (K_a , K_b) и различием энтальпий и энтропий образования вакансий свинца и серы (K_{Pb} и K_S). Первый из них, вероятно, очень мал. Анализируя график зависимости логарифма отношения давлений от $1/T$ и допуская, что $K_a = K_b$, Бребрик нашел из различия наклонов линий $\delta = 0$ и G'_{min} , что $H_{Pb} > H_B$, причем разность $|H_{Pb}| - |H_B| = 0,39$ эв совпадает по знаку, но несколько превышает величину, которую можно найти по данным табл. XV.1.

Из результатов, приведенных в табл. XV.1, следует, что асимметрия обусловлена главным образом неодинаковыми предэкспоненциальными множителями констант K_{Pb} и K_B , а разница в энтальпиях дает коэффициент 4. Оба эффекта действуют в противоположном направлении: если бы энтальпия оказалась решающим фактором, то минимуму G' соответствовал бы избыток свинца, а не серы, как обнаружено экспериментально.

Рассмотренные методы применимы и для расчета равновесия жидкость — твердая фаза при наличии достаточных сведений о свойствах жидкости. Ходкинсон [20] предположил, что кривая зависимости свободной энергии от состава расплава имеет меньшую кривизну, чем аналогичная кривая для твердой фазы, и оказывается по существу горизонтальной линией при $x = 1/2$. Тогда максимальная температура равновесия твердой и жидкой фаз (т. е. точка плавления) определяется только свойствами твердой фазы, а несоответствие со стехиометрией в этой точке связано с различием свободных энергий образования двух типов атомных дефектов (вакансий). Такое допущение, по-видимому, разумно, так как указанная разность мала для кристалла и должна быть еще меньше в случае расплава.

Бребрик [19] проверил гипотезу Ходкинсона на примере сульфида свинца. Экстраполяция функции $(p_{S_2})_{G'_{min}} = f(T)$ к температуре трехфазной линии дает парциальное давление p_{S_2} , отвечающее равновесию кристалла с G'_{min} и расплава. Если предположение Ходкинсона правильно, то в точке пересечения составы фаз должны быть одинаковы: $x_{PbS} = x_{расплава}$ и соответствовать избытку свинца порядка $3 \cdot 10^{-4}$. Фактически точке пересечения отвечает избыток серы. Поэтому Бребрик сделал вывод о неточности допущения Ходкинсона. Однако причина расхождения заключается в том, что оба автора использовали различные стандартные состояния. Ходкинсон выражает свободную энергию компонентов кристалла относительно состояния газа без кинетической энергии (атомы бесконечно удалены и находятся в покое), а Бребрик — относительно реального газа в стандартных условиях. Свободная энергия газа зависит от его атомного веса, поэтому разница атомных масс свинца и серы вносит элемент асимметрии. В таком случае свободная энергия расплава описывается линией с наклоном

$$r = -1/4 \delta kT \ln (M_{Pb}/M_S)^{3/2}.$$

На аналогичном графике для кристаллического сульфида свинца равный наклон определяет его равновесие с расплавом. На рис. XV.4 соответствующая точка расположена вблизи стехиометрического состава при небольшом избытке свинца. Отметим, что рис. XV.4 рассчитан для 1100°K , а не для температуры, при которой составы твердого PbS и расплава одинаковы. При 1100°K линия расплава расположена выше, поэтому сульфид свинца находится в равновесии с расплавами, обогащенными свинцом и серой. С помощью выведенных ранее формул рассчитаем кривую зависимости свободной энергии от состава для стандартного состояния, выбранного Ходкинсоном (G^0). Максимальная температура плавления определяется фактически минимумом на этой кривой (после экстраполяции ее к нужной температуре). Минимальному значению G^0 (и точке

G' — кривой с наклоном r) отвечает точка, где

$$\frac{p_{\text{Pb}}}{p_{\text{S}}} = \left(\frac{M_{\text{Pb}}}{M_{\text{S}}} \right)^{3/2} = 16,4.$$

Так как $p_{\text{Pb}}p_{\text{S}} = K_{\text{Pb, S}}$ и $p_{\text{S}}^2 = K_{\text{D}}p_{\text{S}_2}$, то

$$(p_{\text{S}_2})_{G'_{\min}}^0 = \frac{K_{\text{Pb, S}}}{16,4K_{\text{D}}}.$$

Эта линия также показана на рис. XV.2. Она находится в области составов с избытком свинца близко от линии $\delta = 0$ и пересекает трехфазную линию практически в стехиометрической точке. Последняя почти совпадает с наблюдаемой температурой плавления. Поэтому расчет не подтверждает и не опровергает гипотезы Ходкинсона, так как отклонение находится в пределах ошибки расчета.

Вид G -кривых вблизи от стехиометрической точки свидетельствует о том, что в точке плавления состав соединения вряд ли является стехиометрическим (причем такой вывод уже давно был сделан Кройтом [21]), и практически всегда отклонение от стехиометрии больше или равно величине $K_{\text{S}}'^{1/2}$ (или $K_{\text{I}}'^{1/2}$, если она меньше).

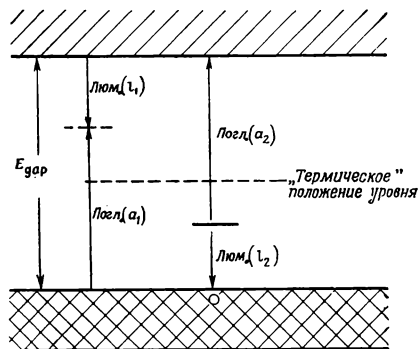
XV.3. ГАЛОГЕНИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Начиная с работ Пола, выполненных в 30-е годы, накоплен обширный материал по физическим свойствам галогенидов щелочных металлов: спектрам поглощения, люминесценции, электропроводности, возникновению и смещению полос поглощения в электрических полях, диффузии полос поглощения. Детальный обзор данных имеется в работах [22—23].

При интерпретации свойств галогенидов щелочных металлов возникает ряд трудностей.

1. Число полос поглощения и, вероятно, число различных центров необычайно велико. Абсорбционные полосы и их экспериментальные символы приведены в табл. XV.3, где также указываются типы центров и электронные переходы, по-видимому ответственные за возникновение указанных полос.

2. Благодаря большой величине эффекта Франка — Кондона, характерного для полярных соединений, невозможно непосредственно найти равновесное положение электронных энергетических уровней («термических» уровней *) из оптических данных («оптических» уровней). Это справедливо для переходов между различными центрами и зонами. Обычно оптические процессы, в которых электроны поднимаются на более высокий энергетический уровень (процессы поглощения), требуют большей энергии, чем те, в которых энергия выделяется (люминесцентные переходы). На рис. XV.5 по данным Шёна [24] изображены возможные электронные переходы между пустыми и заполненными



Р и с. XV.5. Электронная энергетическая диаграмма, показывающая различие между «оптическими» и «термическими» уровнями (Шён [24]), и взаимодополняемость переходов, связанных с поглощением и люминесценцией $a_1 + l_1 = a_2 + l_2 = E_1$.

* «Термическое» положение уровня («термическая» энергия) определяется из данных по температурной зависимости эффекта Холла или электропроводности. «Оптическое» положение уровня («оптическая» энергия) — из оптических измерений. — Прим. перев.

Отнесение полос поглощения в галогенидах щелочных металлов (MX, например KCl)

Полосы поглощения	Рассматриваемые центры	Электронный (или дырочный) переход; звездочкой отмечено возбужденное состояние	Устойчивость центра
F	V_X^\times	$V_X^\times \rightarrow (V_X^\bullet + e')^*$	Стабилен (избыток M)
β	V_X^\times	$V_X^\times \rightarrow V_X' + h^\bullet$	То же
K ¹⁾	V_X^\times	$V_X^\times \rightarrow (V_X^\bullet + e')^{**}$	» »
F'	V_X^\times	$V_X^\times \rightarrow V_X^\times + e'$	Присутствует после возбуждения
α	V_X^\bullet	$V_X^\bullet \rightarrow V_X^\times + h^\bullet$	Стабилен (стех. MX)
$V_4^{2)}$	$V_M^\times ?$	$V_M^\times \rightarrow V_M' + h^\bullet$	Стабилен (избыток X)
Полосы вблизи края поглощения	$(V_M V_X)^\times$	$(V_M V_X)^\times \rightarrow (V_M V_X)^\bullet + e'$ $(V_M V_X)^\times \rightarrow (V_M V_X)' + h^\bullet$	Стабилен (стех. MX)
M, F(M) ³⁾	$(V_X)_2^\times$	$(V_X)_2^\times \rightarrow \{(V_X)_2^\bullet + e'\}^*$	Стабилен (избыток MX)
$R_1, R_2, F(R)^{3)-5)}$	$(V_X)_3^\times$	$(V_X)_3^\times \rightarrow \{(V_X)_3^\bullet + e'\}^*$	Стабилен (избыток M)
$N_1, N_2^{4)}$	$(V_X)_4^\times$	$(V_X)_4^\times \rightarrow \{(V_X)_4^\bullet + e'\}^*$	» » »
Размытая полоса	$(V_X)_n^\times$	$(V_X)_n^\times \rightarrow (V_X)_n^\times$	Стабилен, поглощение зависит от размера частицы ($\lambda_{n+1} > \lambda_n$)
V_2	$(V_M)_2^\times$	$(V_M)_2^\times \rightarrow (V_M)_2' + h^\bullet$	Устойчив (избыток X)
$V_3^{11)}$	$(2Cl_{Cl} Cl_I V_K)^\bullet$		
$V_3^{12)} \equiv U$	H_{Cl}^\times		Стабилен (водород)
$V_K^{7)} (вблизи V_1)$	$h_{самозахв}$	$h_{самозахв} \rightarrow h^\bullet$	Только после возбуждения
$V_1^{2)}$	$Cl_I^\times \equiv (Cl_2)_{Cl,111}^\times$	$Cl_I^\times \rightarrow Cl_I' + h^\bullet$	То же
$V_1^{6)}$	Cl_I'	$Cl_I' \rightarrow (Cl_I^\times + e')^*$	» »
$H^{10)}$	$Cl_I^\times \equiv (Cl_2)_{Cl,110}^\times$	$Cl_I^\times \rightarrow Cl_I' + h^\bullet$	» »
$A^{8, 9)}$	$(V_{Cl} Na_K)^\times$	$(\#)^\times \rightarrow (\#)^\times$	Стабилен (избыток M + Na)
$B^9)$	$(2V_{Cl} Na_K)^\times$	$(\#)^\times \rightarrow (\#)^\times$	Стабилен (избыток M + Na)
$U^{13)}$	H_{Cl}^\times		Стабилен (водород)

¹⁾ Uchida Y., Ueta M., Nakai Y., J. Phys. Soc. Japan, **6**, 107 (1951); Seitz F., Rev. Mod. Phys., **26**, 35 (1954) (Footnote); Lütty F., Thesis, University of Stuttgart.

²⁾ Kingsley J., Thesis, University of Illinois; Phys. Rev., **122**, 772 (1961).

³⁾ van Doorn C. Z., Haven Y., Philips Res. Rep., **11**, 479 (1956); **12**, 309 (1957); Faraday B. J., Rabin H., Compton W. D., Phys. Rev. Letters, **7**, 57, 433 (1961);

Okamoto F., Phys. Rev., **124**, 1090 (1961);

Hiroshi, Kazuo M., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 2076 (1961).

⁴⁾ Pick H., Z. Physik, **159**, 63 (1960).

⁵⁾ Cole G. R., Friauf R. J., Phys. Rev., **105**, 1464 (1957).

⁶⁾ Seitz F., Phys. Rev. Letters, **7**, 282 (1961).

⁷⁾ Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Phys. Rev., **111**, 1235 (1958); Delbecq C. J., Hayes W., Yuster P. H., Phys. Rev., **121**, 1043 (1961);

Castner T. G., Phys. Rev., **115**, 1506 (1959);

Castner T. G., Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957);

Schmidt H. J., Z. Physik, **166**, 447 (1962);

- Cohen M. H., Phys. Rev., **101**, 1432 (1956);
 Inui T., Harasawa S., Oboke Y., J. Phys. Soc. Japan, **11**, 612 (1956).
⁸⁾ Känzig W., Woodruff T. O., J. Phys. Chem. Solids, **9**, 70 (1959).
⁹⁾ Lüty F., Z. Physik, **165**, 17 (1961).
¹⁰⁾ Petroff S., Z. Physik, **127**, 443 (1950);
 Kazuko K., Noriko N., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 2033 (1961);
 Kojima K., Nashimaki N., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 121 (1961).
¹¹⁾ Christy R. W., Phelps D. H., Phys. Rev., **124**, 1053 (1961).
¹²⁾ Lüty F., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 677 (1962).
¹³⁾ Pohl R. W., Proc. Phys. Soc. (London), **49** (extra part) 3 (1937).

уровнями. В любом случае абсорбционный и люминесцентный переходы с участием одного типа уровня дополняют друг друга, а сумма их энергий равна ширине запрещенной зоны:

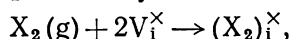
$$a_1 + l_1 = a_2 + l_2 = E_i.$$

3. Проводимость носит смешанный характер и включает ионную и электронную составляющие.

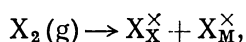
Несмотря на указанные сложности, галогениды щелочных металлов относятся к системам, для которых выполняется неравенство $K'_s > K_1$. В кристалле, который находится в равновесии с паром металла, концентрация избыточных атомов металла пропорциональна парциальному давлению p_m . Это указывает на образование одиночных неионизированных вакансий галогена (наблюдаемых как F-центры) [25—26] при вхождении избытка металла в твердую фазу (рис. XIII.6, а, область I). Нейтральность дефектов связана с большой энергией ионизации. Фактически наблюдаемое расстояние F-уровня (или V_X^\times -уровня) до зоны проводимости составляет приблизительно 1,5 эв. В то же время отсутствие ассоциатов не вызывает удивления, поскольку связано с незначительной энергией ассоциации, которая ожидается для вакансий галогена. Однако при отжиге в паре галогена кристаллы ведут себя по-другому: в области 10^{15} — 10^{18} см⁻³ концентрация избыточных атомов галогена, определенная по оптическому поглощению (V_2 -полосе), пропорциональна парциальному давлению галогена, присутствующего в паре в виде двухатомных молекул [27]. Следовало бы ожидать, что при введении лишних атомов галогена концентрация дефектов окажется пропорциональной $p_{X_2}^{1/4}$, если образуются однократно ионизированные вакансии металла, и $p_{X_2}^{1/2}$, если возникают нейтральные одиночные дефекты.

Тот факт, что наблюдаемая концентрация дефектов пропорциональна величине $p_{X_2}^{1/2}$, можно объяснить тремя способами:

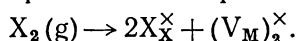
а) введением молекул X_2 в междоузлия



б) введением молекул X_2 с образованием дефектов X_M



в) введением галогена с образованием спаренных вакансий



Первый механизм, по-видимому, априори невероятен, так как для молекул $(X_2)_1$ необходим значительный объем. Тем не менее междоузельные атомы галогена X_1 обнаружены при низкотемпературном облучении кристалла рентгеновскими или ультрафиолетовыми лучами [28—29]. Несмотря на разницу между термическим возбуждением и их образованием под действием облучения*, это указывает на возможность существования дефектов (X_i) . С такой

* Предполагается, что под действием рентгеновских лучей новые атомные дефекты образуются в результате движения атомов, что вряд ли следует ожидать при освещении ультрафиолетовыми лучами [30]. Поэтому возможно, что междоузельные атомы хлора имелись в образцах до освещения, которое способствовало их обнаружению за счет электронного возбуждения.

моделью не согласуется тот факт, что по крайней мере при низких концентрациях избытка галогена его диффузия осуществляется в ионизированной форме. Междоузельные атомы галогена, по-видимому, должны быть акцепторами, что совпадает с наблюдаемой * проводимостью p -типа. Но, захватывая электрон, маленький атом превращается в гораздо больший отрицательный ион, и тогда становится непонятным, почему при диффузии огромные ионы должны мигрировать быстрее, чем небольшие нейтральные атомы. Тем не менее указанную модель, по-видимому, нельзя окончательно исключить из рассмотрения.

Второй механизм из-за присутствия X_M^{\times} (атом галогена имеет больше электронов, чем замещаемый им атом металла) привел бы к проводимости n -типа, чего, однако, не наблюдается. Более того, в большинстве галогенидов щелочных металлов пространственные затруднения не позволяют атомам галогена размещаться в узлах металла. Следовательно, от второй модели можно смело отказаться.

Третий механизм, по-видимому, лучше всего согласуется с имеющимися данными. Известно, что легирование двухвалентными ионами увеличивает концентрацию вакансий металла, а значит, и скорость самодиффузии атомов (ионов) металла. В то же время нужно ожидать и спаривания нейтральных вакансий металла (разд. IX.2.4). Таким образом, модель приводит к слабой проводимости p -типа, что и наблюдается на опыте.

Для окончательного выбора между первым и третьим механизмом необходимы дополнительные экспериментальные данные. Это можно сделать детальным оптическим исследованием V_2 -полосы или изучением концентрационной зависимости самодиффузии атомов металла или галогена. Если при избытке галогенов их диффузия ускоряется, то в кристалле присутствуют междоузельные атомы X_i . Если избыток неметалла тормозит диффузию атомов галогена и ускоряет диффузию металлических атомов, то справедлива модель с вакансиями. Уменьшение коэффициента диффузии V_2 -центров при увеличении p_{Br_2} также свидетельствует в пользу последней модели (см. табл. XV.8). В дальнейшем предварительно мы будем считать, что модель со спаренными вакансиями верна.

4. Наконец, последняя трудность при интерпретации электрофизических свойств галогенидов щелочных металлов связана с явлением самозахватывания дырок [31—33]. Электроны в зоне проводимости ведут себя обычным образом. В галогенидах щелочных металлов валентная зона определяется свойствами ионов галогенов, а дырки по существу адекватны атомам галогенов. Захватывание объясняется образованием молекулярных ионов, например Cl_2^- .

Чтобы понять, что происходит в действительности, рассмотрим сначала состояние, когда дырки свободны. При оптическом возбуждении дырки деформируют электронные облака окружающих атомов (электронная поляризация), но положение атомов сохраняется таким же, как и в основном состоянии. Через некоторое время (приблизительно 10^{-12} сек) происходит следующее.

1) Изменяется положение окружающих ионов, причем отрицательные ионы смещаются по направлению к дыркам, а положительные — в противоположном направлении (атомная поляризация). В результате энергия понижается и образуется так называемый полярон [34]. После этого дырка еще способна двигаться. Возникшее состояние представляет валентную зону. Оно подтверждено экспериментальными наблюдениями дырочной фотопроводимости [35].

2) Дырка на данном хлор-ионе образует связь с одним из соседних Cl^- -ионов. Обе частицы движутся одновременно с соответствующим выигрышем в энергии. Теперь дырка уже не свободна, а захвачена, и энергия захвата равна величине E_{st} . Явление самозахватывания более подробно рассматривается в работах [36—38].

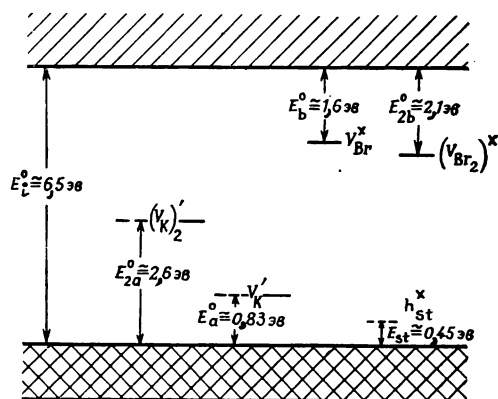
* Донорная и акцепторная активность центров обнаруживается по направлению миграции ионов в электрическом поле (см. ниже).

Учитывая приведенные соображения, разумно ввести более или менее нормальную валентную зону для поляронов с уровнями захвата на расстоянии E_{st} выше нее. Число samozахватывающихся состояний равно числу ионов галогена в кристалле. Они заполнены в той мере, в какой присутствуют дырки.

Рассмотрим физикохимические свойства галогенидов щелочных металлов, причем основное внимание уделим бромистому и иодистому калию, поскольку для них имеются наиболее полные экспериментальные данные.

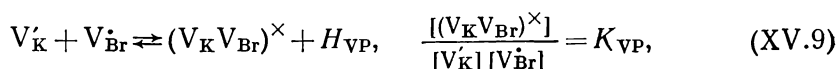
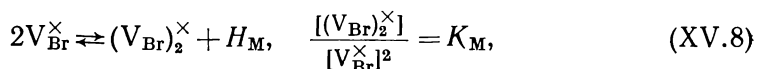
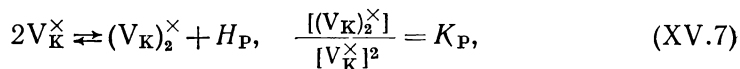
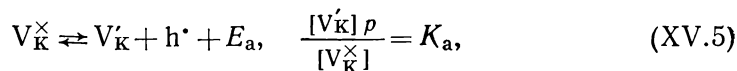
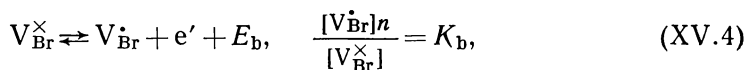
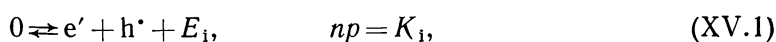
XV.3.1. Бромистый калий KBr

Для описания свойств бромистого калия необходимо принять во внимание следующие дефекты: $(V_K)_2^\times$, V_{Br}^\times , V_K^\cdot , V_{Br}^\cdot , e' , h^\cdot , $(V_{Br})_2^\times$ и $(V_K V_{Br})^\times$. Их возможные электронные энергетические уровни показаны на рис. XV.6. Допуская,



Р и с. XV.6. Электронные энергетические уровни («термические» уровни) дефектов в бромистом калии.

что концентрации дефектов малы ($[K_K^\times] \approx [Br_{Br}^\times] \approx 1$) и что в паре калий присутствует в виде атомов, а бром — в виде молекул Br_2 , учтем протекание следующих процессов:



$$(V_K)_2^X \rightleftharpoons (V_K)_2' + h^* + E_{2a}, \quad \frac{[(V_K)_2'] p}{[(V_K)_2^X]} = K_{2a}, \quad (XV.10)$$

$$(V_{Br})_2^X \rightleftharpoons (V_{Br})_2' + e' + E_{2b}, \quad \frac{[(V_{Br})_2'] n}{[(V_{Br})_2^X]} = K_{2b}, \quad (XV.11)$$

$$\frac{1}{2}Br_2(g) \rightleftharpoons Br_{Br}^X + V_K^X + H_{Br_2V}, \quad \frac{[V_K^X][Br_{Br}^X]}{p_{Br_2}^{1/2}} \approx \frac{[V_K^X]}{p_{Br_2}^{1/2}} = K_{Br_2V} \quad (XV.12)$$

$$K(g) \rightleftharpoons K_K^X + V_{Br}^X + H_{KV}, \quad \frac{[V_{Br}^X][K_K^X]}{p_K} \approx \frac{[V_{Br}^X]}{p_K} = K_{KV}, \quad (XV.13)$$

$$KBr \rightleftharpoons K_K^X + Br_{Br}^X \rightleftharpoons K(g) + \frac{1}{2}Br_2(g) + H_{KBr},$$

$$\frac{p_K p_{Br_2}^{1/2}}{[K_K^X][Br_{Br}^X]} \approx p_K p_{Br_2}^{1/2} = K_{KBr}. \quad (XV.14)$$

Кроме того, имеется и условие электронейтральности

$$n + [V_K'] + [(V_K)_2'] = p + [h_{st}^*] + [V_{Br}'] + [(V_{Br})_2']. \quad (XV.15)$$

Указанную систему уравнений решить нетрудно, если константы известны. В то же время определение констант из экспериментальных данных значительно упрощается, когда известен общий вид решения. Поэтому, чтобы составить некоторое представление о поведении системы, производят разумную оценку констант. Точные же значения определяются позднее сравнением теории с экспериментом. Таким способом получено решение, графически показанное на рис. XV.13 для $T = 600^\circ \text{C}$. Обсудим способы оценки констант.

Начнем с оценки константы K_1 . В спектре оптического поглощения имеются сравнительно узкие полосы на фоне сплошного поглощения [39]. Они должны быть отнесены к образованию экситонов. Если принять положение «плеча» за край непрерывного фона и отождествить его с краем полосы поглощения, равным ширине запрещенной зоны, то для бромистого калия при 80°K найдем, что $(E_1)_{80} = 7,8 \text{ эВ}$.

Край полосы поглощения находится по положению длинноволнового порога возбуждения люминесценции [40], в определении которого имеется некоторая неопределенность. Если для него выбрать точку, где коэффициент поглощения снижается до 1% от максимального значения, то $(E_1)_{300} = 7,1 \text{ эВ}^*$.

Эта величина используется в дальнейших расчетах. Измерения спектра поглощения при различных температурах показывают, что с повышением температуры спектр сдвигается к более длинным волнам

$$E = E^0 + \beta T.$$

К сожалению, сдвиг измерен только для экситонных полос. Для экситонных пиков Мартинсен [41] обнаружил, что $\beta = -7,5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град}$, а для длинноволнового края такого пика $\beta = -(1,4 - 27) \cdot 10^{-3} \text{ эВ/град}$ в зависимости от величины k_{abs} , при котором измерялся сдвиг.

Допустим, что с повышением температуры ширина запрещенной зоны изменяется аналогичным образом: $\beta = -1,4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/град}^{**}$, откуда следует, что $(E_1^0)_{opt} = 7,1 + 300 \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} = 7,53 \text{ эВ}$. Термическая ширина запрещенной зоны отличается от оптической на величину ΔE_1 , равную энергии атомной

* Анализ данных на основе допущения, что поглощение связано с разрешенными переходами (которое оправдано большой величиной коэффициента поглощения), затруднен ввиду наличия ярких экситонных пиков. Тем не менее оценка с помощью соотношения $k_{abs} \approx \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_1)^{1/2}$ дала значение $(E_1)_{300} = 7,65 \text{ эВ}$ (предварительное сообщение Тимуска).

** Такое большое значение необходимо, чтобы получить соответствие в интерпретации подвижности F-центров.

поляризации кристалла свободными электронами и дырками *. ΔE_1 оценивается из франк-кондоновского смещения спектров поглощения и флуоресценции F-центров. Для бромистого калия ΔE_1 рассчитано по формуле

$$^{1/2}(E_{\text{абс}} - E_{\text{флуор}}) \approx E_{\text{абс}} - E_{\text{терм}} = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ эв (см. табл. XV.6).}$$

Отметим, что поглощение на F-центрах приводит к возбужденному состоянию, в котором электроны и дырки разделены не полностью. Поэтому ΔE_1 может быть еще больше. Принимая оценочное значение энергии полярона равной 0,18 эв на электрон (для NaCl), Фрелих обнаружил, что $\Delta E_1 = 0,36 \text{ эв}$. Приводимый ниже расчет дает несколько иной результат $\Delta E_1 = 1,0 \text{ эв}$. Пока будем считать этот вопрос нерешенным и используем уравнение $E_1^0 = 7,53 - \Delta E_1$.

В соответствии со статистикой полупроводников

$$K_1 = 4 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^3 \left(\frac{m_e^* m_h^*}{m^2} \right)^{3/2} e^{-E_1/kT}.$$

Линейная зависимость E_1 от T приводит к дополнительному члену в предэкспоненциальном множителе

$$f_1 = e^{-\beta_1/k} = 1,2 \cdot 10^7,$$

а E_1 заменяется на E_1^0 . Воспользовавшись уравнением

$$T^3 = a \exp(-b/kT) = 1,3 \cdot 10^{10} \exp(-0,22q/kT)$$

(справедливым в интервале 400—600°С) и введя эффективную энергию $E_1^{0*} = E_1^0 + b = 7,75 - \Delta E_1 \text{ эв}$, можно при $m_e^* = m_h^* = m$ найти, что искомая величина равна

$$\begin{aligned} K_1 &= 3,65 \cdot 10^{48} \exp\{-(7,75 - \Delta E_1)q/kT\} \text{ см}^{-6} = \\ &= 1,8 \cdot 10^4 \exp\{-(7,75 - \Delta E_1)q/kT\} \text{ (мольные доли)}^2. \end{aligned}$$

Рассмотрим константы K'_S и K_S . Для КВг экспериментальные данные о величине K'_S отсутствуют **. Энергия образования дефектов рассчитана Моттом и Литтлтоном [44—45] $H'_S = 1,92 \text{ эв}$. По данным Теймера [46] и Клифстра [47] образование вакансий увеличивает колебательные частоты, и, следовательно, нужно ожидать, что $K^0 < 1$. Ориентировочно допустим, что $K'^0_S = 10^{-2}$, и представим K'_S в виде

$$K'_S = 10^{-2} \exp(-1,92q/kT).$$

Константы Шоттки для нейтральных вакансий неизвестна. Из соотношения

$$K_S = K'_S \frac{K_1}{K_a K_b}$$

вытекают уравнения

$$H_S = H'_S + E_1^{0*} - E_a^{0*} - E_b^{0*}$$

и

$$K^0_S = K'^0_S K^0_1 / K^0_a K^0_b = K'^0_S K^0_1^* / K^0_a^* K^0_b^*.$$

Как уже отмечалось, $E_1^{0*} = 7,75 - \Delta E_1$. Используя рассчитанное значение H_S , а также величину $E_b^{0*} = 1,7 \text{ эв}$ (выводится ниже), получаем

$$H_S + E_a^{0*} + \Delta E_1 = H'_S + (E_1^{0*})_{\text{опт}} - E_b^{0*} = 7,97 \text{ эв.} \quad (\text{XV.16})$$

* По данным Гросса и Пастернака [44] можно ожидать оптических переходов непосредственно на уровни поляронов. Однако они запрещены и, вероятно, не объясняют наблюдаемого сильного поглощения.

** В работе [43] приводится величина $H'_S = 1,96 \text{ эв}$, которая близка к расчетному значению.

Если бы E_i , E_a и E_b были постоянными величинами, то выполнялось бы равенство $4K_S^0 = 4 \cdot 10^{-2}$. Так как в действительности они зависят от температуры, то в предэкспоненциальных множителях K_i^0 , K_a^0 , K_b^0 появятся дополнительные коэффициенты и, следовательно, K_S^0 увеличивается. Учитывая оценочные значения величин K_i^0 , K_a^0 и K_b^0 , получаем, что $K_S^0 = 2,6 \cdot 10^3$.

Затем оценим константу K_{VV} . Ее можно найти по величине K_S' и константе равновесия, описывающей ассоциацию заряженных вакансий V_K и V_{Br} :

$$0 = V_K' + V_{Br}'(K_S').$$

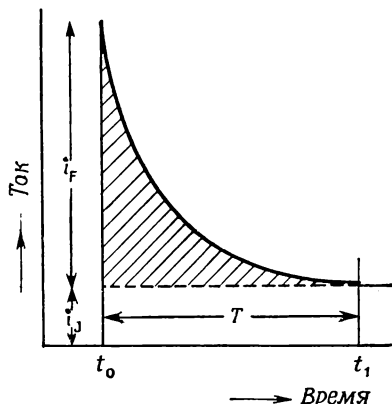
$$\frac{V_K + V_{Br} = (V_K V_{Br})^\times (K_{VP})}{0 = (V_K V_{Br})^\times (K_{VV} = K_S' K_{VP})}$$

Используя выражение для K_{VP} (см. ниже), приходим к соотношению

$$K_{VP} = 6 \cdot 10^{-2} \exp(-1,3q/kT).$$

Теперь оценим константу K_b . Прямые измерения термической диссоциации F ($=V_{Br}^\times$)-центров не проведены. Положение уровня определяется из анализа дрейфа центров окраски в электрическом поле. F-центры электрически нейтральны, и в электрическом поле они оказываются неподвижными. При ионизации F-центров образовавшиеся свободные электроны движутся по направлению к аноду. Из-за разупорядочения по Шоттки при повышенных температурах бромистый калий содержит достаточно высокую концентрацию заряженных вакансий. Это приводит к двум следствиям. Во-первых, при ионизации V_{Br} -центров образуется мало и ими можно пренебречь по сравнению с теми, которые уже имелись. Во-вторых, в экспериментах по инжекции свободные электроны,

движущиеся в электрическом поле в неокрашенную область, встречаются с V_{Br} -центрами и образуют F-центры. Таким образом, миграция F-полосы в кристалл KBr или из него в первую очередь определяется движением электронов [48].



Р и с. XV.7. Электропроводность кристаллов бромистого калия, содержащих F-центры ($=V_{Br}^\times$), как функция времени (Молло [27]).

Молло и Роос [49] показали, что кристаллы, частично изменившие окраску, можно рассматривать как два последовательно включенных сопротивления. Обесцвеченная часть имеет высокое сопротивление, которое связано с ионной проводимостью σ_i , а равномерно окрашенная часть — низкое сопротивление (оно определяется ионной и электронной проводимостью $\sigma_i + \sigma_e$). Обе части разделены острым «фронтом». Если t_1 — время обесцвечивания кристалла длиной l при наложении разности потенциалов V , то подвижность центров окраски (v_F) описывается формулой

$$v_F = \frac{2\sigma_i + \sigma_e}{2\sigma_i} \frac{l^2}{t_1 V}.$$

Определяя время t_1 и отношение σ_e/σ_i из данных по проводимости полностью окрашенных и полностью обесцвеченных кристаллов (т. е. из проводимости в начале и в конце эксперимента по обесцвечиванию), нетрудно найти v_F (рис. XV.7).

Исследования температурной зависимости миграции F-центров в различных галогенидах щелочных металлов показывают, что v_F изменяется с температурой в соответствии с уравнениями

$$v_F = v_F^0 \exp\{-H(v_F)/kT\}.$$

Величины v_F^0 и $H(v_F)$ по данным Смакулы [50—51] и Рёгенера для KCl [52] приведены в табл. XV.4.

Таблица XV.4

$v_F = v_F^0 \exp \{ -H(v_F)/kT \}$					
	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KCl (Рёгенер)
$v_F^0, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	20	660	740	140	2,1
$H(v_F), \text{эв}$	0,94	0,80	(0,76)	1,0	0,7
	KBr	KI	RbCl	RbBr	RbI
$v_F^0, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	170	200	110	1,30	140
$H(v_F), \text{эв}$	0,84	0,83	0,84	0,68	0,63

Как указывают Мотт и Герни [53] (см. также разд. XX.3.1), подвижность окрашенных центров (v_F) равна подвижности электронов (v_e), умноженной на отношение концентраций свободных электронов и неионизированных окрашенных центров.

$$v_F = v_e \frac{n}{[V_{Br}^{\times}]}.$$

Воспользовавшись выражением для константы равновесия (см. табл. (XV.4) и принимая $[V_{Br}^{\times}] = [V_K^{\times}] = K_S'^{1/2}$, что соответствует области III на рис. XV.13, получаем

$$v_F = v_e \frac{K_b}{K_S'^{1/2}}.$$

Сравнение этого теоретического выражения с экспериментальным позволяет найти K_b^0 и E_b при условии, что v_e известно. Вероятно, v_e слабо зависит от температуры. Мотт и Герни предположили, что $v_e = \text{const}$. Тогда

$$H(v_F) = E_b^0 - 1/2 H_S'.$$

Полученные таким образом величины приведены в табл. XV.5.

Таблица XV.5

	NaCl (Смакула)	KCl (Смакула)	KCl (Рёгенер)	KBr (Смакула)
$H(v_F)$	0,94	1,00	0,7	0,84
$1/2 H_S'$	0,95	0,95	0,95	0,96
E_b^{0*}	1,89	1,95	1,65	1,80
E_b^0	1,78	1,84	1,54	1,69

Величины $H(v_F)$, найденные Стасивом [54] для хлористого калия, не отличаются от данных Рёгенера (табл. XV.5) при температурах выше 670° . Было обнаружено, что при более низких температурах подвижности значительно выше, причем разброс точек около горизонтальной оси показывает, что $H(v_F) \approx 0$. Эффект, вероятно, связан с загрязнением материала двухвалентными катионами (с). Это приводит к выражению (разд. XVI.8.2),

$$[V_{Br}^{\times}] = \frac{K_S'}{[c]},$$

которое выполняется при низких температурах, когда $[c] > K_S'^{1/2}$. Отсюда $H(v_F) = E_b^{0*} - H_S'$ или для $H(v_F) \approx 0$ и $E_b^{0*} \approx H_S'$, что согласуется с данными табл. XV.5.

Целесообразно учесть температурную зависимость подвижности электронов (v_e). Если предположить, что подвижность v_e обратно пропорциональна

температуре, то

$$v_e = 2,4 \exp(+0,04q/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{вольт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

что соответствует экспериментальному значению $(v_e)_{300} = 12,5 \text{ см}^2 \cdot \text{вольт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [55]. Учитывая поправку для E_b , находим

$$E_b^0 = H(v_F) + 1/2 H'_S - H(v_e) = 1,84 \text{ эв}.$$

Проверим предэкспоненциальный множитель. Из теории следует, что

$$v_F^0 = v_e^0 \frac{K_b}{K_S^{0\ 1/2}}.$$

Константу K_b при $m_e^* = m$ запишем в виде

$$K_b = \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \exp(-E_b/kT).$$

Если для E_b используем такую же температурную зависимость, как и для E_i , а именно $E_b = E_b^0 + \beta_b T$, причем $\beta_b/\beta_i = E_b/E_i$, то в предэкспоненциальном коэффициенте появляется дополнительный множитель

$$f_b = \exp(-\beta_b/k) = 26.$$

Принимая во внимание температурную зависимость предэкспоненциального коэффициента

$$T^{3/2} = 1,1 \cdot 10^5 \exp(-0,11q/kT),$$

получаем

$$K_b = 5,2 \cdot 10^{-1} \exp(-1,84q/kT) \text{ (мольные доли)}$$

Так как величина v_F^0 равна 170, а $v_e^0 = 2,4$ (см. табл. XV.4), то $K_S^0 = 5,4 \cdot 10^{-5}$, что намного меньше, чем предполагалось.

Данные для хлористого калия значительно различаются (табл. XV.4), причем результаты Рёгенера являются более поздними (и, вероятно, более точными) и дают более низкие значения как для энергии, так и для предэкспоненциальных коэффициентов. Естественно считать, что аналогичная ошибка может содержаться и в данных Смакулы для бромистого калия. Если предположить, что среднее положение экспериментальных точек правильное, то сравнительно небольшое уменьшение наклона линии для $H(v_F)$ с 0,84 до 0,7 приведет к заметному уменьшению предэкспоненциального множителя (со 170 до 20)

$$v_F = 20 \exp(-0,7q/kT).$$

Последнее уравнение дает значение K_S^0 , близкое к тому, которое предполагалось. Поскольку нет уверенности в методике расчета, не стоит добиваться лучшего совпадения. Тем не менее это свидетельствует о том, что энергия активации $H(v_F)$ в табл. XV.5 для бромистого калия завышена приблизительно на 0,14 эв. Завышение сказывается и на значении E_b^0 , поэтому уменьшим его до $E_b^0 = 1,7 \text{ эв}^*$.

Оценить величину E_b можно и независимым путем на основании данных об оптических свойствах. Анализ полос поглощения и люминесценции приводит к кривым потенциальной энергии основного и возбужденного электронного состояния и, следовательно, к разделению минимумов этих кривых [56]. Найденные таким образом данные помещены в первой строке табл. XV.6. Если к ним добавить разницу энергий между возбужденным состоянием

* Из измеренной дрейфовой подвижности F-центров в KCl и KI [55a] следует, что $H(v_F)_{KCl} = 1,3 \text{ эв}$ и $H(v_F)_{KI} = 1,0 \text{ эв}$. Принимая, что v_e пропорционально $T^{-3/2}$ $H'_S = 2,2 \text{ эв}$ (KCl) и $2,0 \text{ эв}$ (KI), авторы [55a] получили значения $(E_b^0)_{KCl} = 2,4 \text{ эв}$ и $(E_b^0)_{KI} = 2,0 \text{ эв}$. Можно ожидать, следовательно, что $(E_b^0)_{KBr} = 2,2 \text{ эв}$, т. е. значительно больше, чем указанное значение 1,7.

Таблица XV.6

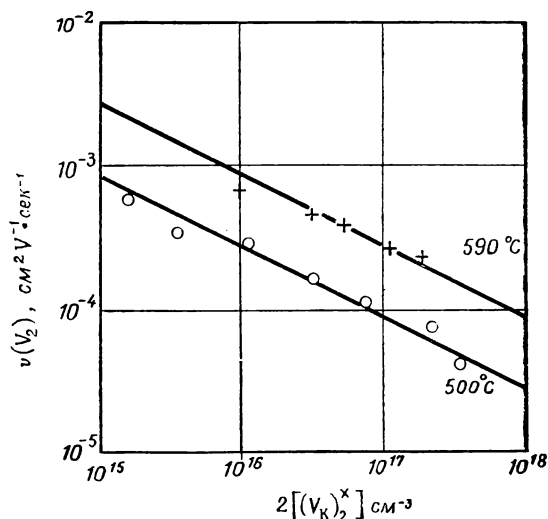
Термические энергии ионизации (эв) F-центров, определенные по оптическому поглощению и фотопроводимости

Процесс	Энергия	NaCl	KCl	KBr
$V_X^\times \rightarrow V_X^{\times*}$	$E_{\text{возб}} \text{ (терм.)}$	1,8	2,1	1,5
$V_X^{\times*} \rightarrow V_X^\bullet + e'$	ΔE	0,075	(0,07)	(0,06)
$V_X^\times \rightarrow V_X^\bullet + e'$	$E_b = E_{\text{возб}} + \Delta E$	1,88	2,17	1,56
Эффективная энергия	$E_b^* = E_b + 0,11$	1,99	2,28	1,67

и зоной проводимости (известна из изучения фотопроводимости [57]), то получим величины ΔE , приведенные во второй строке табл. XV.6*. Очевидно, что значения энергии термической ионизации F-центров для хлористого натрия и бромистого калия близки к найденным ранее величинам (третья строка табл. XV.6), а для KCl значительно отличаются от них. Учитывая два набора данных для бромистого калия, представим K_b в виде

$$K_b = 5,2 \cdot 10^{-1} \exp(-1,7q/kT).$$

Рассмотрим константу равновесия K_a . Присутствие в кристаллах вакансий V_K^\times достоверно не установлено. При исследовании парамагнитного резонанса фактически не удалось обнаружить сигнал от V_K^\times -центров [59]. Они найдены в LiF [60]. В далеком ультрафиолете в кристаллах, облученных при низких температурах рентгеновскими лучами, Кингсли [60a] наблюдал полосу поглощения V_4 , которую он отнес к V_K^\times -центрам. Прямое определение положения уровня пока не выполнено. Эксперименты на кристаллах, окрашенных примесями, почти полностью отсутствуют. Термическое обесцвечивание полосы, вызываемое рентгеновским или γ -излучением, по-видимому, зависит не от дырок, а от электронов, освобожденных с более высоких уровней. Поэтому оно не дает необходимых сведений о положении уровня. Не проводился и тщательный анализ спектра поглощения, который, вероятно, позволил бы оценить франк-кондоновское смещение и, следовательно, «термическое» положение уровня. Последнюю величину можно получить по скорости миграции $(V_K)_2^\times$ -центров в электрическом поле. При температурах 400—700° и наложении электрического поля Моллово [61] и Утида [62] наблюдали, что окрашивание, связанное с присутствием $(V_K)_2^\times$ -центров, смещается к катоду. Моллово [27] обнаружил, что подвижность $v(V_2)$ резко очерченной границы «помутнения» обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации $(V_K)_2^\times$ -центров (рис. XV.8). При концентрации



Р и с. XV.8. Зависимость подвижности V_2 -центров в бромистом калии от концентрации избыточного брома (Моллово [27]).

* В работах [58] для бромистого калия получено значение $\Delta E = 0,159$ эв.

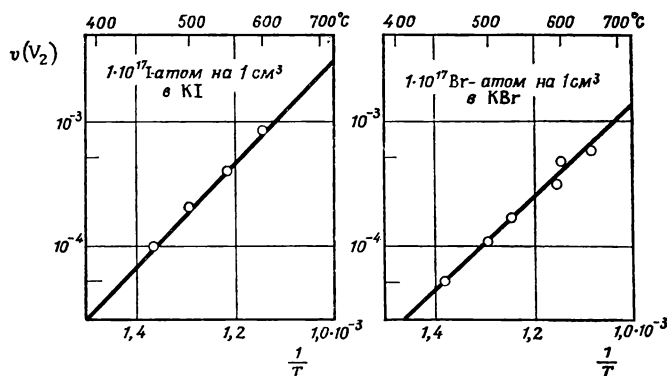
избыточного брома около 10^{17} см^{-3} , соответствующей $(V_K)_2^\times = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = 3,6 \cdot 10^{-6}$, подвижность $v(V_2)$ изменяется с температурой согласно уравнению

$$v(V_2) = 6,65 \exp(-0,73q/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{вольт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

(рис. XV.9). Подвижность $v(V_2)$ можно выразить через атомные величины. Как и в случае F-центров, электрическое поле не влияет непосредственно на нейтральные $(V_K)_K^\times$ -центры. В то же время они частично ионизируются *:

$$(V_K)_2^\times \rightarrow 2V'_K + 2h^\cdot, \text{ причем } \frac{p^2 [V'_K]^2}{[(V_K)_2^\times]} = \frac{K_a^2}{K_P}.$$

Благодаря разупорядочению по Шоттки в условиях эксперимента всегда имеется большая концентрация V'_K , причем $[V'_K] = [V'_{Br}]$ (область III на



Р и с. XV.9. Температурная зависимость подвижности V_2 -центров в бромистом и иодистом калии при фиксированной концентрации избыточного брома или иода (Моллово [27]).

рис. XV.13), следовательно, V'_K , образовавшиеся при ионизации, лишь незначительно изменяют общую концентрацию $[V'_K]$. В электрическом поле дырки движутся к катоду и вблизи границы окрашенной области создают отрицательный объемный заряд. Это приводит к тому, что движение небольшого количества дырок сопровождается перемещением противоположно заряженных вакансий V'_K . В таком случае подвижность описывается выражением

$$v(V_2) = v_h \frac{p}{2 [(V_K)_2^\times]},$$

аналогичным тому, которое использовалось для описания миграции F-центров.

Так как $p [V'_K] / [(V_K)_2^\times]^{1/2} = K_a / K_P^{1/2}$ и $[V'_K] = K_S'^{1/2}$, то

$$p = \frac{K_a}{(K_S' K_P)^{1/2}} [(V_K)_2^\times]^{1/2},$$

$$v(V_2) = v_h \frac{K_a}{(K_S' K_P)^{1/2}} \frac{1}{2 [(V_K)_2^\times]^{1/2}},$$

* Приведенная реакция представляет конечный результат. Вывести его нетрудно, если допустить, что сначала ионизируются V_K^\times -центры: $V_K^\times \rightarrow V'_K + h^\cdot$. Так как V_K^\times находится в равновесии с $(V_K)_2^\times$: $2V_K^\times = (V_K)_2^\times$, то удаление V_K^\times за счет ионизации приводит к диссоциации $(V_K)_2^\times$. Такой же вывод получается, если сначала происходит ионизация $(V_K)_2^\times$ -центров: $(V_K)_2^\times \rightarrow (V_K)_2' + h^\cdot$. Ассоциаты $(V_K)_2'$ нестабильны (разд. IX.2.7) и диссоциируют по уравнению $(V_K)_2' = V'_K + V_K^\times$, что и сопровождается ионизацией (V_K^\times) -центров.

т. е. величины p и $v(V_2)$ соответственно прямо и обратно пропорциональны корню квадратному из концентрации избыточного брома в кристалле, что и наблюдается на опыте. Поэтому допущение $[V_K'] = [V_{Br}]$ (область III), по-видимому, было правильным. Если считать, что подвижность дырок v_h постоянна, то соотношение для $v(V_2)$ имеет вид

$$v(V_2) = v_h \frac{K_a^{0*}}{(K_S^{0*} K_P^{0*})^{1/2}} \frac{1}{2 [(V_K)_2^X]^{1/2}} \exp \{ -(E_a^{0*} - 1/2 H_S' - 1/2 H_P) q/kT \}.$$

Сравнивая его с экспериментальным уравнением, находим, что

$$E_a^{0*} - 1/2 H_S' - 1/2 H_P = 0,73 \text{ эв},$$

или при $H_S' = 1,92 \text{ эв}$

$$E_a^{0*} - 1/2 H_P = 1,69 \text{ эв} \quad (\text{XV.17})$$

и

$$v_h \frac{K_a^{0*}}{(K_S^{0*} K_P^{0*})^{1/2}} \frac{1}{2 [(V_K)_2^X]^{1/2}} = 6,65.$$

Константа K_a имеет тот же вид, что и K_b :

$$K_a = \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_h^*}{m} \right)^{3/2} T^{3/2} f_a \exp(-E_a^0/kT),$$

где $E_a = E_a^0 + \beta_a T$ и $f_a = \exp(-\beta_a/k)$.

Принимая для E_a^0 значение $0,9 \text{ эв}$ (вывод дается ниже) и используя равенство

$$\beta_a = \beta_1 \frac{E_a}{E_1} = -1,2 \cdot 10^{-4} \text{ эв/град},$$

находим, что $f_a = 6,7$.

Если учесть член $T^{3/2}$, изменяя E_a^0 на E_a^{0*} и внося соответствующую поправку в предэкспоненциальный множитель при $m_K^* = m$, то получаем для величины K_a

$$K_a = 1,32 \cdot 10^{-1} \exp(-E_a^{0*} q/kT),$$

т. е. $K_a^{0*} = 1,32 \cdot 10^{-1}$. Поскольку $K_S^{0*} = 10^{-2}$, $K_P^{0*} = 5$ (выводится позднее) и $[(V_K)_2^X] = 3,6 \cdot 10^{-6}$, то нетрудно вычислить и подвижность дырок $v_h = 0,05 \text{ см}^2 \cdot \text{вольт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, которая оказывается вполне приемлемой величиной, хотя, вероятно, слегка заниженной. Улучшать результат вряд ли стоит, так как температурная зависимость подвижности v_h неизвестна.

Оценка константы K_{st} . Энергия самозахватывания E_{st} дырки из валентной зоны равна той доле энергии образования молекулы-иона, которая связана с укорачиванием связи Cl—Cl. Прямые измерения этой величины не проводились. Делбек [63] показал, что ниже определенной критической температуры (-100° для KCl, -130° для KBr, -180° для KI) ориентация, а следовательно, и местоположение молекулы-иона замораживается. По-видимому, разумно допустить, что переориентация возможна при достаточно высокой температуре, когда расстояния Cl—Cl в молекуле-ионе и невозмущенном кристалле практически совпадают. В этом состоянии дырка способна не только свободно мигрировать, но и принимать участие в образовании связи между другой парой ионов, т. е. она располагается в валентной зоне. Поэтому предположим, что энергия активации переориентации (E_{ro}) равна энергии захватывания (E_{st}).

При -100° (в KCl) время разориентации $\tau = 120 \text{ сек}$. Используя уравнение $\tau^{-1} = S \exp(-E_{ro}/kT)$, где $S = 10^{12} - 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, находим [64] $E_{st} = -E_{ro} = -0,45^*$.

* В работе [65] получено значение $E_{st} = 0,53 \text{ эв}$.

E_{st} нетрудно оценить по данным об обесцвечивании [64—65]. Исчезновение захваченных дырок при нагревании сопровождается люминесценцией, т. е. освобождение дырки приводит к яркому пику, анализ которого дает значение $E_{st} = -0,45$ эв.

Если энергия E_{st} пропорциональна критическим температурам переориентации, то для бромистого и иодистого калия

$$(E_{st})_{KBr} = -0,37 \text{ и } (E_{st})_{KI} = -0,24.$$

Из-за отсутствия дополнительной информации приходится использовать указанные величины E_{st} .

Предэкспоненциальный множитель K_{st}^0 должен быть равен отношению статистических весов состояния, в котором дырка захвачена, и состояния, в котором она свободна. Так как дырка может быть захвачена любым ионом Cl^- в кристалле, то статистический вес захвата равен $2N$, где 2 — спиновое вырождение, а N — число ионов хлора в 1 см^3 . Следовательно, выражения для K^0 и K записываются в виде

$$K_{st}^0 = N \left(\frac{2\pi m_{hk}^* kT}{h^2} \right)^{-3/2},$$

$$K_{st} = N \left(\frac{2\pi m_{hk}^*}{h^2} \right)^{-3/2} T^{-3/2} \exp(-E_{st}/kT) = 50 \exp(E_{st}^*/kT),$$

где $E_{st}^* = E_{st} - 0,11 = -0,48$ эв (для KBr).

Вполне возможно, что энергия E_{st} сильно зависит от температуры. С повышением температуры E_{st} может уменьшаться, так как благодаря движению соседних ионов для молекулы-иона становится более доступным достижение нормального межатомного расстояния. Специфическая природа всего процесса может привести к тому, что выше некоторой критической температуры понятие самозахватывания потеряет смысл, поскольку все дырки оказываются свободными.

Не исключено, однако, что фактическая величина E_{st} при низкой температуре будет ниже, чем оценивалось. Теоретическое изучение самозахватывания (Тойозава [38]) показывает, что для изотропной модели имеется энергетический максимум (переходное состояние) между состоянием, в котором дырка захвачена и в котором она свободна. Если бы вывод Тойозавы был справедлив и для неизотропной модели (молекул-ионов), то это означало бы, что энергия активации переориентации, если ее принять равной энергии активации освобождения дырок, совпадает с разницей энергий захвата и переходного состояния, а энергетическое различие состояний свободной и захваченной дырки меньше. Поэтому при высоких температурах роль самозахватывающихся дырок уменьшается.

В дальнейшем рассматриваются случаи с захватыванием дырки и без самозахватывающихся дырок.

Оценим константу K_p [$K_p = K_p^0 \exp(-H_p/kT)$]. Чтобы концентрация ассоциированных дефектов при концентрациях одиночных дефектов порядка $10^{15} \text{ см}^{-3} = 10^{-7}$ и температурах 700° стала заметной, величина H_p должна быть больше 1 эв, учитывая, что $K_p^0 = \frac{1}{\sigma} Zf = 12/2 = 6$ (если частотный фактор $f = 1$). В то же время $|H_p|$ не может превышать $|D|$ энергию диссоциации Br_2 в паре (разд. IX.2.4). Поэтому примем для H_p значение $H_p = -1,5 \pm 0,4$ эв. Теперь обратимся к константам K_M и K_{VP} .

Константа K_M . Можно допустить, что константа K_M равна той, которая оценена для хлористого калия на основании экспериментов Ван Доорна по спариванию F-центров (разд. IX.2.4)

$$K_M = 6 \exp(0,19q/kT).$$

Для константы K_{VP} предэкспоненциальный множитель $K_{\text{VP}}^0 = \frac{1}{\sigma} Zf = \frac{6}{\sigma} = 6$ (при $f = 1$). Фуми и Тоси [66] рассчитали энергию H_{VP} для хлористого натрия $H_{\text{VP}} = -0,6$ эв и для хлористого калия $H_{\text{VP}} = -0,72$ эв. Нужно ожидать, что для бромистого калия значение H_{VP} будет несколько меньше, чем для хлористого калия, и, вероятно, близко к H_{VP} для хлористого натрия. Допуская $H_{\text{VP}} = -0,62$ эв, получаем

$$K_{\text{VP}} = 6 \exp(0,62q/kT).$$

Константа K_{2a} . Экспериментально величину K_{2a} , по-видимому, не определяли, поэтому оценим ее с помощью уравнения

$$K_{2a} = 4! \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} f_{2a} \exp(-E_{2a}^0/kT), \text{ где } E_{2a} = E_{2a}^0 + \beta_{2a}T.$$

Используя уравнение (IX.65) из раздела IX.2.7, получаем $E_{2a}^0 = E_a^0 - H_P + H_P'$. Так как $E_a^0 = 0,83 \pm 0,2$ эв (см. ниже), $H_P = -1,5 \pm 0,4$ эв и $H_P' = -0,3$ эв (см. разд. IX.2.7), то $E_{2a}^0 = 2,03 \pm 0,2$ эв. Отсюда следует, что $\beta_{2a} = -1,4 \cdot 10^{-3}$, $E_{2a}^0/E_1 = -3,3 \cdot 10^{-4}$ эв/град и $f_{2a} = \exp(-\beta_{2a}/k) = 46$. Заменяя E_{2a}^0 эффективной энергией E_{2a}^{*0} , находим соотношение $K_{2a} = 3,6 \exp(-2,14q/kT)$.

Константа K_{2b} . Так же, как и для константы K_{2a} : $E_{2b}^0 = E_b^0 - H_M + H_M' = 1,59 + 0,19 - 0,3 = 1,48$ эв, $E_{2b}^{*0} = 1,59$ эв $\beta_{2b} = -2,3 \cdot 10^{-4}$ эв/град, $f_{2b} = 15$ и поэтому $K_{2b} = 1,2 \exp(-1,59q/kT)$.

Константа $K_{\text{Br}_2\text{V}}$. Моллово [61] определял концентрацию избыточного брома, растворенного в бромистом калии в виде Br_2 или $(V_K)_2^\times$, в зависимости от температуры и парциального давления пара брома.

Определение основано на измерении кривой ток — время (см. рис. XV.7). Для гомогенных кристаллов бромистого калия, содержащих избыток Br_2 и помещенных в электрическое поле, центры окрашивания, связанные с избытком брома, вытягиваются из кристалла. Кристалл обесцвечивается за время t_1 , когда ток достигает стационарного значения (вследствие ионной проводимости стехиометрического кристалла). Число окрашенных центров, равное половине числа растворенных атомов брома, равно удвоенной и разделенной на заряд электрона ($1,59 \cdot 10^{-19}$ кулон) заштрихованной площади на рис. XV.7 [67]. Концентрация избыточного брома определяется по интенсивности полосы поглощения с помощью дисперсионной формулы

$$\frac{n}{\text{см}^{-3}} = 1,31 \cdot 10^{17} \frac{n_0}{f(n_0^2 + 2)^2} \frac{k_{\text{abc}}}{\text{см}^{-1}} \frac{h_{1/2}}{\text{эв}},$$

в которой n_0 — показатель преломления, k_{abc} — коэффициент поглощения (см^{-1}), $h_{1/2}$ — полуширина полосы поглощения (в эв) и f — сила осциллятора. Эта формула Смакулы основана на допущении, что полоса поглощения имеет Лоренцеву форму. Для гауссовой формы полосы поглощения численный множитель изменяется с $1,31 \cdot 10^{17}$ до $8,7 \cdot 10^{16}$ [68].

Применяя написанное выше выражение для кристалла с известным количеством F-центров и используя формулу Лоренца, Клайншрод [69] нашел, что для F-центров в хлористом калии $f = 0,83$.

Стасив показал, что результаты оптических и электрических методов определения хорошо согласуются [70]. Если использовать соотношение Гаусса, которое, по-видимому, лучше подходит к ионным кристаллам, то из данных Клайншрода можно получить, что $f = 0,53$. Величины f для других центров и галогенидов щелочных металлов близки к 0,5 и рассматриваются в работах [71].

Экспериментально найдено, что в области 400—700° (рис. XV.10) отношение количества избыточного брома в кристалле к концентрации его в паре описывается выражением

$$\frac{[\text{Br}_{\text{изб}}]_{\text{крист}}}{[\text{Br}_2]_{\text{пар}}} = \frac{2[(V_K)_2^\times]}{[\text{Br}_2]_{\text{пар}}} = 6,1 \cdot 10^2 \exp(-1,17q/kT).$$

Число молекул Br_2 в 1 см^3 пара при давлении $p_{\text{Br}_2}(\text{атм})$ и температуре $T^\circ \text{ К}$ равно (рис. XV.10)

$$[\text{Br}_2]_{\text{пар}} = 7,9 \cdot 10^{21} \frac{p_{\text{Br}_2}}{1 \text{ атм}} \frac{1}{T} \text{ см}^{-3}.$$

Принимая $T^{-1} = a \exp(-b/kT) = 4 \cdot 10^{-4} \exp(+0,08q/kT)$, что справедливо в интервале $400-600^\circ$, перепишем указанное выше (определяемое на опыте) соотношение в виде

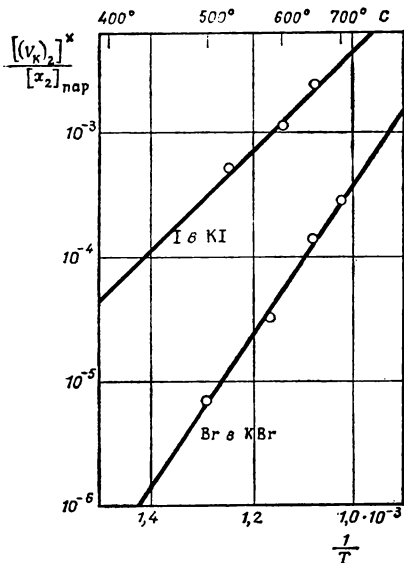
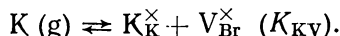


Рис. XV.10. Температурная зависимость отношения концентраций избыточного галогена в кристалле и галогена в паре для бромистого и иодистого калия (по данным Моллюво [27]).

ных температурах в атмосфере с определенным давлением пара калия. Оказалось, что количество избыточного калия пропорционально p_K (рис. XV.11), что находится в соответствии с реакцией



Для бромистого калия результаты Рёгенера (рис. XV.12) можно описать уравнением

$$\frac{[\text{K}_{\text{изб}}]_{\text{крист}}}{[\text{K}]_{\text{пар}}} = \frac{[\text{V}_{\text{Br}}^{\times}]}{[\text{K}]_{\text{пар}}} = 10^{-1} \exp(+0,25q/kT),$$

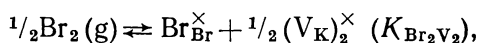
которое соответствует выражению для константы K_{KV} :

$$K_{\text{KV}} = \frac{[\text{V}_{\text{Br}}^{\times}]}{p_K} = 3,2 \cdot 10^{17} \exp(+0,33q/kT) \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-3} = 2,28 \cdot 10^{-5} \exp(+0,33q/kT) \text{ атм}^{-1}.$$

Константа K_{KBr} . Из таблиц стандартных термодинамических величин для реакции $\text{KBr}(\text{s}) = \text{K}(\text{г}) + 1/2 \text{Br}_2(\text{г})$ находим при 298° К $\Delta H_{298} = 118,9 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta G = 105,5 \text{ ккал/моль}$, а с помощью соотношения $RT \ln K_{\text{KBr}} = -\Delta G$ и константу равновесия K_{KBr} . Чтобы оценить ее при

$$\begin{aligned} \frac{[(\text{V}_K)_2]^{\times}}{p_{\text{Br}_2}} &= 9,8 \cdot 10^{20} \exp(-1,08q/kT) \frac{\text{см}^{-3}}{\text{атм}} = \\ &= 7,05 \cdot 10^{-2} \exp(-1,08q/kT) \text{ атм}^{-1}. \end{aligned}$$

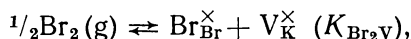
Так как оно представляет собой квадрат левой части равенства из выражения закона действия масс для реакции



то

$$K_{\text{Br}_2\text{V}_2} = 2,66 \cdot 10^{-1} \exp(-0,54q/kT).$$

Комбинируя этот процесс с реакцией димеризации вакансий калия, находим, что



$$K_{\text{Br}_2\text{V}} = \frac{K_{\text{Br}_2\text{V}_2}}{K_{\text{P}}^{1/2}}$$

и, следовательно,

$$K_{\text{Br}_2\text{V}} K_{\text{P}}^{1/2} = 2,66 \cdot 10^{-1} \exp(-0,54q/kT).$$

Константа K_{KV} . Рёгенер [72] определял количество избыточного калия в кристаллах бромистого калия, а также и хлористого калия, нагреваемых при различных

600° С, необходимо принять во внимание теплоемкости

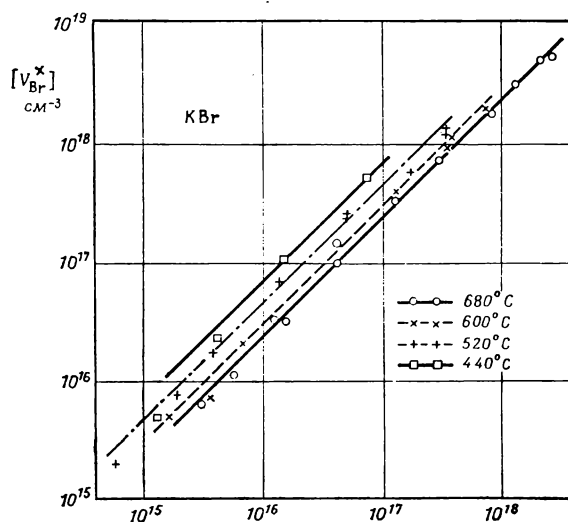
$$(\Delta S)_{873} = (\Delta S)_{298} + \int_{298}^{873} \Delta c_p d \ln T,$$

и

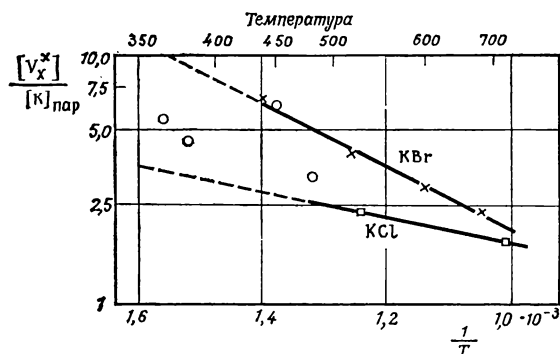
$$(\Delta H)_{873} = (\Delta H)_{298} + \int_{298}^{873} \Delta c_p dT.$$

Используя средние значения c_p при 300° С

$$(c_p)_{\text{KBr}} = 13,55, (c_p)_{1/2\text{Br}_2} = 4,1, (c_p)_{\text{K}} = 5 \text{ кал/град},$$



Р и с. XV.11. Зависимость концентрации избыточного металла в бромистом калии от концентрации металла в паре для различных температур (Рёгенер [72]).



Р и с. XV.12. Температурная зависимость отношения концентраций избыточного металла в кристалле и паре для бромистого и хлористого калия (по данным Рёгенера [72]).

которые дают $\Delta c_p = -4,45 \text{ кал/град}$, получаем

$$\Delta H_{873} = 116,3 \text{ ккал/моль}, (\Delta S)_{873} = 41,2 \text{ кал/град}$$

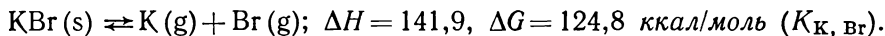
и

$$K_{\text{KBr}} = 9,4 \cdot 10^8 \exp(-5,04q/kT) \text{ атм}^{3/2},$$

т. е. при $600^\circ\text{C} = 873^\circ\text{K}$ $K_{\text{KBr}} = 10^{-20} \text{ атм}^{3/2}$. Комбинируя приведенные ниже реакции и соответствующие термодинамические величины



Для реакции, описывающей переход кристаллической фазы KBr в газообразную в виде атомов K и Br, при 25°C получим



С учетом теплоемкости вблизи 600°C константы $K_{\text{K, Br}}$ и K_{D} имеют вид

$$K_{\text{K, Br}} = \frac{K_{\text{KBr}}}{K_{\text{D}}^{1/2}} = 4,3 \cdot 10^{11} \exp(-6,04q/kT) \text{ атм}^2,$$

$$K_{\text{D}} = \left(\frac{K_{\text{K, Br}}}{K_{\text{KBr}}} \right)^2 = 2,1 \cdot 10^5 \exp(-2,0q/kT) \text{ атм}^{-1}.$$

Из реакций $\frac{1}{2}\text{Br}_2 \text{ (g)} = \text{Br}_{\text{Br}}^{\times} + V_{\text{K}}^{\times} (K_{\text{Br}_2\text{V}})$ и $\frac{1}{2}\text{Br}_2 \text{ (g)} = \text{Br (g)} (K_{\text{D}}^{1/2})$, а также значений констант $K_{\text{Br}_2\text{V}}$ и K_{D} находим

$$\text{Br (g)} = \text{Br}_{\text{Br}}^{\times} + V_{\text{K}} (K_{\text{BrV}}),$$

где

$$K_{\text{BrV}} = \frac{K_{\text{Br}_2\text{V}}}{K_{\text{D}}^{1/2}} = \frac{K_{\text{Br}_2\text{V}_2}}{K_{\text{D}}^{1/2} K_{\text{P}}^{1/2}}$$

и

$$K_{\text{BrV}} K_{\text{P}}^{1/2} = 5,8 \cdot 10^{-4} \exp(0,46q/kT).$$

С помощью соотношения

$$K_{\text{S}} = K_{\text{KV}} K_{\text{BrV}} K_{\text{K, Br}},$$

а также экспериментальных и расчетных величин констант равновесия K_{KV} , $K_{\text{K, Br}}$, K_{BrV} получаем связь между K_{S} и K_{P} :

$$K_{\text{S}} K_{\text{P}}^{1/2} = 5,7 \cdot 10^3 \exp(-5,25q/kT)$$

и, следовательно,

$$K_{\text{S}}^0 K_{\text{P}}^{0\ 1/2} = 5,7 \cdot 10^3.$$

Так как $K_{\text{S}}^0 = 2,6 \cdot 10^3$, то $K_{\text{P}}^0 = 4,8$, а эта величина мало отличается от теоретического значения 6^* .

Из приведенного выражения следует, что

$$H_{\text{S}} + \frac{1}{2}H_{\text{P}} = 5,25 \text{ эв.} \quad (\text{XV.18})$$

Таким образом, вместе с двумя соотношениями

$$H_{\text{S}} + E_{\text{a}}^{\circ} + \Delta E_1 = 7,97 \text{ эв} \quad (\text{XV.16})$$

и

$$E_{\text{a}}^{\circ} - \frac{1}{2}H_{\text{P}} = 1,69 \text{ эв.} \quad (\text{XV.17})$$

образуется система из трех уравнений с четырьмя неизвестными H_{S} , E_{a}° , ΔE_1 , H_{P} . Принимая, что $H_{\text{P}} = -1,5 \pm 0,4 \text{ эв}$, находим $H_{\text{S}} = 6,0 \pm 0,2 \text{ эв}$, $E_{\text{a}}^{\circ} = 0,94 \pm 0,2 \text{ эв}$, $\Delta E_1 = 1,03 \text{ эв}$, т. е. $H_{\text{S}} \approx H_{\text{K, Br}} (=6,04 \text{ эв})$. Поскольку величина H_{S} должна быть меньше (или равна) $H_{\text{K, Br}}$, то, по-видимому, лучше использовать меньшее абсолютное значение $H_{\text{P}} = -1,1 \text{ эв}$.

* Допущение $K_{\text{P}}^{\circ} = 6$ приведет к значениям K_{S}° и $K_{\text{S}}^{\prime \circ}$, которые предполагались. Поэтому первоначальный выбор K_{S}° оправдан.

Собственная энергия полярона ΔE_1 в 2—3 раза больше, чем предполагалось *. Это приводит к формуле

$$K_1 = 1,8 \cdot 10^4 \exp(-6,72q/kT).$$

Параметры различных констант равновесия приведены в табл. XV.7. Константы (как энергии, так и предэкспоненциальные множители) K_K и K_{Br} или K_{Kv} и K_{Brv} для реакций, описывающих введение атомов калия и брома в KBr , несколько различаются.

В отличие от того, что наблюдалось для сульфида свинца, для бромистого калия различие предэкспоненциальных множителей не связано с разницей энтропий пара калия и брома. Эта разница привела бы к соотношению $K_{Br} = (M_{Br}/M_K)^{3/2} \cdot K_K \approx 3K_K$, в то время как $K_{Br} = 0,1K_K$.

С помощью соотношений, приведенных в разделе IV.2, оценим энтропию пара калия и брома при 600° : $s^0(K_g) = 21,8k$, $s^0(Br_g) = 23,6k$. Тогда из констант, приведенных в табл. XV.7, нетрудно получить комбинации энтропий для различных структурных элементов:

$$\begin{aligned} \text{из } K_S^0: \quad s^0(V_K^\times) + s^0(V_{Br}) &= 7,8 \text{ } k, \\ K_{K,Br}^0: \quad s^0(K_K^\times) + s^0(Br_{Br}^\times) &= 18,6 \text{ } k, \\ K_K^0: \quad s^0(K_K^\times) - s(V_K^\times) &= 3,3 \text{ } k, \\ K_{Br}^0: \quad s^0(Br_{Br}^\times) - s^0(V_{Br}^\times) &= 7,5 \text{ } k. \end{aligned}$$

Учитывая данные Латимера [10], можно найти энтропии индивидуальных структурных элементов $s^0(K_K^\times)_{298} = 9,2 \text{ кал/град}$ и $s^0(Br_{Br}^\times)_{298} = 13 \text{ кал/град}$. Их значения при 600° рассчитаем по удельным теплоемкостям (на атом), допуская, что

$$c_p(K)/c_p(Br) = s^0(K_K^\times)/s^0(Br_{Br}^\times)$$

и

$$c_p(K) + c_p(Br) = c_p(KBr) = 13,55.$$

Отсюда $s^0(K_K^\times)_{873} = 15,2 \text{ кал/град} = 7,6k$ на 1 атом и $s^0(Br_{Br}^\times)_{873} = 21,5 \text{ кал/град} = 10,8k$ на 1 атом.

Их сумма на $0,2k$ меньше, чем следует из величины предэкспоненциального множителя $K_{K,Br}^0$ (см. выше). Поэтому используем значения $7,7k$ и $10,9k$, что дает $s^0(V_K^\times) = 4,4k$ и $s^0(V_{Br}^\times) = 3,4k$. Обе энтропии положительны и указывают на значительно большее уменьшение частот колебания решетки при образовании вакансий, чем рассчитал Теймер для ионных (заряженных) вакансий в хлористом натрии (см. разд. XV.1).

Необходимо подчеркнуть, что значения энтропий получены исходя из предполагаемой величины K_S^0 и, следовательно, весьма не достоверны. Проведенный анализ лишь показывает, как из подходящих экспериментальных данных можно вычислить энтропии отдельных структурных элементов.

Величины H_{Kv} и H_{Brv} сравним с энергиями удаления ионов, а не атомов, как рассчитывали Мотт и Литтлтон [74]. Сравнение позволяет оценить электронное сродство χ кристалла и соответствие имеющихся данных.

* Оптическая ширина запрещенной¹ зоны найдена по сильной полосе поглощения, обусловленной прямыми переходами. Возможно, что на самом деле она меньше, так как переходы через более узкую зону запрещены (непрямые переходы) и создают слабую полосу поглощения. Такую полосу часто не замечают, тем более что она совпадает с ярким экситонным пиком [73]. Поэтому термической ширине запрещенной зоны соответствовала бы (с поправкой на полярон) меньшая величина. В этом случае ΔE_1 была бы равна энергии полярона плюс разница в энергии разрешенных и запрещенных переходов.

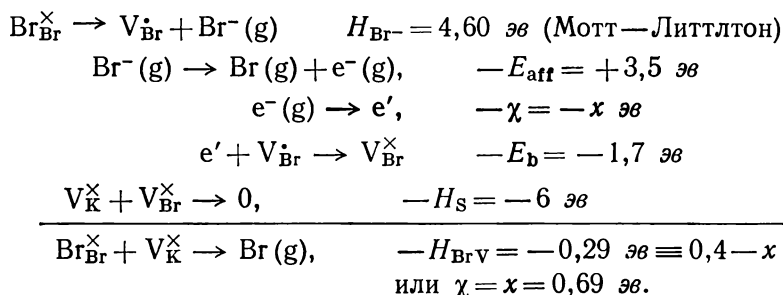
Параметры уравнений для констант равновесия дефектов в твердом бромиде калия, находящемся в контакте с газовой фазой $K = K^{\circ} \exp(-H/kT)$

Реакции	Константа	K° *, мольные доли, атм	H^* или E^*	H или E_0	Соотношения между константами и пара- метрами	Значения кон- стант при $T = 600^{\circ}$
$O \rightleftharpoons V_K^{\times} + V_{Br}^{\times}$	K_S	$2,6 \cdot 10^3$	$6,0 \pm 0,2$		$K_S K_I K_a^{-1} K_b^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-32}$
$O \rightleftharpoons V_K^{\bullet} + V_{Br}^{\bullet}$	K'_S	$1 \cdot 10^{-2}$	1,92		H рассчитано	$8,4 \cdot 10^{-14}$
$O \rightleftharpoons (V_K V_{Br})^{\times}$	K_{VV}	$6 \cdot 10^{-2}$	1,3		K° оценено	
$O \rightleftharpoons \frac{1}{2}(V_K)_2^{\times} + V_{Br}^{\times}$	K_{S_2}	$7 \cdot 10^3$	5,25		$K'_S K_{VP}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$V_K^{\times} \rightleftharpoons V_K^{\bullet} + h^{\bullet}$	K_a	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$0,94 \pm 0,2$	0,83	$K_S K_P^{1/2}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$
$V_{Br}^{\times} \rightleftharpoons V_{Br}^{\bullet} + e'$	K_b	$5,15 \cdot 10^{-1}$	1,70	1,59	Эксперимент	$7,9 \cdot 10^{-11}$
$O \rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$	K_I	$1,8 \cdot 10^4$	6,72	6,5		$3,3 \cdot 10^{-35}$
$h^{\bullet} \rightleftharpoons h_{st}^{\bullet}$	K_{st}	50	-0,48	-0,37	Оценка	$3 \cdot 10^4$
$2V_K^{\times} \rightleftharpoons (V_K)_2^{\times}$	K_P	7,3	$-1,5 \pm 0,4$			$3,9 \cdot 10^9$
$2V_{Br}^{\times} \rightleftharpoons (V_{Br})_2^{\times}$	K_M	6	-0,19			76
$V_K^{\bullet} + V_{Br}^{\bullet} \rightleftharpoons (V_K V_{Br})^{\times}$	K_{VP}	6	-0,62		Оценка	$2,3 \cdot 10^4$

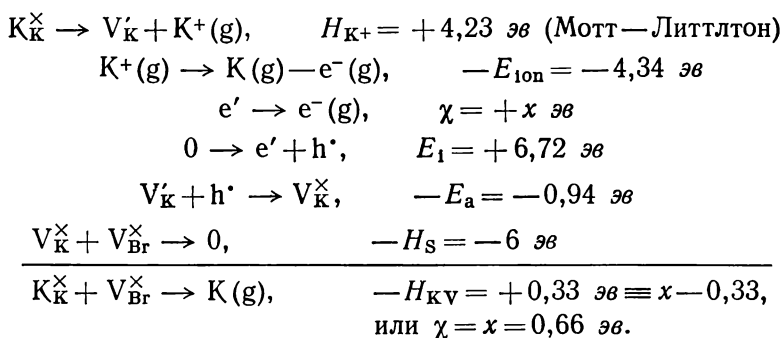
Реакции	Константа	K^0 *, мольные доли, атм	H^* или E^*	H или E_0	Соотношения между константами и пара- метрами	Значения кон- стант при $T = 6000$
$(V_K)_2^X \rightleftharpoons (V_K)_2' + h\nu$	K_{2a}	3,6 (11)	$2,14 (2,74) \pm 0,2$	2,03 (2,63)	$E_{2a} = E_a - H_P + H_P'$	$(1,5 \cdot 10^{-15})$
$(V_{Br})_2^X \rightleftharpoons (V_{Br})_2' + e'$	K_{2b}	1,2 (3,4)	1,59 (2,23)	1,48 (2,12)	$E_{2b} = E_b - H_M + H_M'$	$(4,6 \cdot 10^{-13})$
$\frac{1}{2} Br_2(g) \rightleftharpoons Br_{Br}^X + V_K^X$	K_{Br_2V}	10^{-1}	1,29		$K_{Br_2V_2} K_P^{-1/2}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$
$\frac{1}{2} Br_2(g) \rightleftharpoons Br_{Br}^X + \frac{1}{2} (V_K)_2^X$	$K_{Br_2V_2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,54		Эксперимент	$1,9 \cdot 10^{-4}$
$Br(g) \rightleftharpoons Br_{Br}^X + V_K^X$	K_{BrV}	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$0,29 \pm 0,2$		$K_{Br_2V_2} K_D^{-1/2} K_P^{-1/2}$	
$Br(g) + V_{Br}^X \rightleftharpoons Br_{Br}^X$	K_{Br}	$1 \cdot 10^{-7}$	-5,71		$K_{BrV} K_S^{-1}$	
$K(g) \rightleftharpoons K_K^X + V_{Br}^X$	K_{KV}	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-0,33		Эксперимент	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$K(g) + V_K^X \rightleftharpoons K_K^X$	K_K	$8,8 \cdot 10^{-9}$	-6,33		$K_{KV} K_S^{-1}$	
$KBr \rightleftharpoons K(g) + \frac{1}{2} Br_2(g)$	K_{KBr}	$9,4 \cdot 10^8$	5,04			$9,3 \cdot 10^{-21}$
$KBr \rightleftharpoons K(g) + Br(g)$	$K_{K,Br}$	$4,3 \cdot 10^{11}$	6,04		$K_{KBr} K_D^{1/2}$	
$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$	K_D	$2,1 \cdot 10^5$	2,0		Эксперимент	

1 см³ бромистого калия содержит $1,39 \cdot 10^{22}$ моле. ул. KBr.

Удаление ионов брома описывается следующими процессами:



Подобным образом опишем удаление ионов K^{+} :



Оба набора данных отвечают близким значениям χ , которые практически совпадают с величиной $\chi = 0,70 \text{ эв}$, полученной Моттом и Герни аналогичным способом [75].

Достаточно близко и значение $\chi = 1 \text{ эв}$, найденное Тимуском [40] из сравнения порогов для люминесценции и фотоэмиссии. Это показывает, что возможные осложнения в структуре зон должны быть связаны с зоной проводимости, а не с валентной зоной [73]. В противоположном случае следовало бы ожидать, что вычисленная выше величина χ будет больше, чем нашел Тимуск. Интересно оценить относительную величину энергии образования индивидуальных вакансий. В соответствии с данными табл. XV.7 энергия образования нейтральной вакансии калия несколько больше, чем нейтральной вакансии брома ($H_{\text{BrV}} > H_{\text{KV}}$). По данным Мотта и Литтлтона, для вакансий ионов наблюдается обратная картина: для удаления иона брома требуется большая энергия, чем для удаления иона калия ($H_{\text{Br}^{-}} > H_{\text{K}^{+}}$).

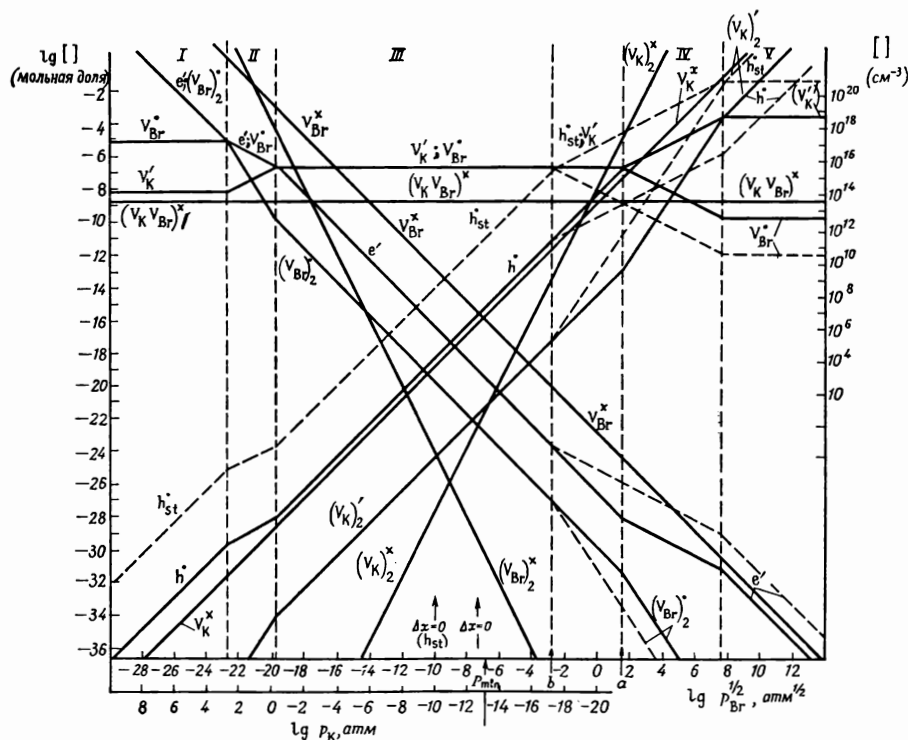
На рис. XV.13 схематически изображены результаты расчета концентраций дефектов как функции парциального давления молекулярного брома. Расчет проведен по данным табл. XV.7 для 600° . Однако вычисленные концентрации свободных и samozахватывающихся дырок в 1000 раз больше, а ионизированных ассоциаций $(\text{V}_{\text{Br}}^{\bullet})_2$ в 1000 раз меньше, чем показано на рисунке. Прежде чем комментировать эту разницу, рассмотрим основные особенности диаграммы. Рис. XV.13 составлен с учетом (сплошные линии) и без учета samozахватывающихся дырок (пунктирные линии). В обоих случаях наблюдается широкая центральная область, где выполняется условие

$$[\text{V}_{\text{K}}^{\bullet}] = [\text{V}_{\text{Br}}^{\bullet}] = K_{\text{S}}'^{1/2}.$$

Эта область связана с тем, что в бромистом калии (а также и в других галогенидах щелочных металлов) примесные атомы с переменной валентностью вводят по механизму контролируемых атомных дефектов (см. разд. XVI.8). С левой стороны имеются две другие области: область II, где $n = [\text{V}_{\text{Br}}^{\bullet}]$, и область I, где $n = [(\text{V}_{\text{Br}}^{\bullet})_2]$.

В согласии с экспериментом величина $[V_{Br}^{\times}]$ больше, чем $[(V_{Br})_2^{\times}]$, при всех концентрациях ниже 10^{-2} . При более высоких концентрациях их соотношение противоположное. Различие, обусловленное присутствием или отсутствием самозахватывающихся дырок h_{st}^{\bullet} , обнаруживается в основном в правой части рисунка. Отсутствию дырок h_{st}^{\bullet} отвечает область IV, где $[h^{\bullet}] = p = [V_K^{\bullet}]$, и область V, где $[h^{\bullet}] = p = [(V_{K2})_2^{\bullet}]$. Когда дырки h_{st}^{\bullet} присутствуют, то области остаются теми же, но h^{\bullet} заменяется на h_{st}^{\bullet} .

Несовпадение концентраций h^{\bullet} и h_{st}^{\bullet} (если они есть) приводит к смещению границы между областями III и IV: граница находится в точке a , если она определяется h^{\bullet} , и в точке b , если она определяется h_{st}^{\bullet} .



Р и с. XV.13. Концентрация дефектов в твердом бромистом калии, который находится в равновесии с паром с известной активностью калия или брома при 600° (константы приведены в табл. XV.7). Сплошные линии — в отсутствие дефектов h_{st}^{\bullet} , пунктирные линии — при наличии дефектов h_{st}^{\bullet} .

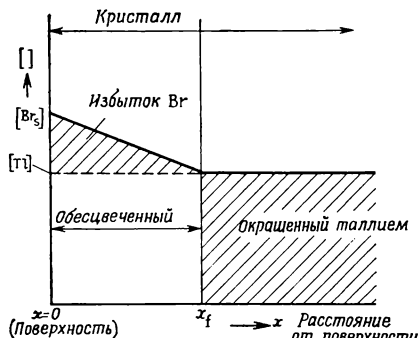
В проведенном анализе допускалось, что при концентрациях избыточного брома $10^{15} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ система находится в области III. Для диаграммы, изображенной на рис. XV.13, это отвечает отсутствию самозахватывающихся дырок.

На рис. XV.13 концентрации дырок уменьшены в 1000 раз по сравнению с расчетом, основанным на данных табл. XV.7, так как даже при отсутствии самозахватывающихся дырок концентрация свободных дырок достаточна для того, чтобы система находилась в области III. Концентрация в 1000 раз большая нарушила бы условие отнесения системы к этой области. Подобное противоречие в сложном анализе равновесий дефектов, очевидно, имеет целый ряд причин. Если отказаться от рассмотрения возможных ошибок в выборе модели, то противоречие устраняется увеличением концентрации вакансий V_K^{\bullet} и V_{Br}^{\bullet} в области III (увеличением K_s) или уменьшением концентрации дырок (уменьшением K_{2a}) или тем и другим. Ввиду относительной неопреде-

ленности положения уровня V_K -центров скорректируем величину K_{2a} , подняв уровень $(V_K)_2^0$ на 0,6 эв. Тем самым изменится β_{2a} ; несколько изменится и множитель K_{2a}^0 . Представим константу K_{2a} в виде $K_{2a} = 11 \exp(-2,74q/kT)$. Так как энергия E_{2a}^0 оценивалась из уравнения

$$E_{2a}^0 = E_a^0 - H_P + H'_P,$$

то сделанная поправка может быть отнесена к любой из величин E_a^0 , H_P , H'_P . Если увеличить значение H_P , то оно совпало бы с оценочной величиной, указанной в разделе IX.2.4. К сожалению, это приводит к неприемлемому неравенству $H_S > H_{K, Br}$ и сопровождается уменьшением E_a^0 [см. выражение (XV.17)] и незначительным ростом E_{2a}^0 . В то же время изменение H'_P не имеет таких последствий. Отклонение E_{2a}^0 на 0,6 эв отвечает изменению H_P от $-0,3$ эв до $+0,3$ эв. Поэтому для корректировки приходится брать величину H'_P , хотя для этого придется отказать от ее оценки, проведенной с грубыми приближениями в разделе IX.2.7.



Р и с. XV.14. Схема концентрационного профиля образца $KBr + Tl$, обесцвечивающегося при обработке в парах брома (Моллово [27]).

Если допустить, что $H'_P > 0$, то $(V_K)_2^0$ окажется неустойчивым центром, который распадается с выигрышем в энергии порядка 0,3 эв. Однако в условиях термического равновесия такие центры могут присутствовать в незначительных концентрациях. Тенденция к понижению объясняет движение $(V_K)_2^0$ -центров в электрическом поле: как только дырка отделяется, оставшийся

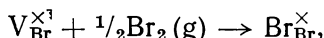
центр диссоциирует и мигрирует как V_K -центр.

Будет логичным изменить соответствующим образом величину H'_M , а следовательно, и константу K_{2b} . Теперь K_{2b} будет описываться соотношением

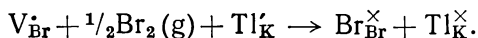
$$K_{2b} = 3,4 \exp(-2,23q/kT).$$

Значения новых параметров приведены в круглых скобках в табл. XV.7.

Рис. XV.13 построен с учетом обсуждавшихся изменений и согласуется с экспериментальными данными, когда нет samozахватывающихся дырок (сплошные линии). На нем видна широкая область III, а также область, где дефекты $(V_K)_2^0$ преобладают над V_K при концентрациях, достаточных, чтобы их можно было определить. Кроме того, данные рис. XV.13 совпадают с результатами изучения диффузии [27]. Кристалл, окрашенный избыточным калием или таллием (см. разд. XVI.3), обесцвечивается при нагревании в парах брома, причем обесцвечивание начинается с поверхности. Окраска, обусловленная F-центрами $(V_{Br})^{\times}$ или атомами таллия, исчезает при заполнении вакансий атомами брома



или



Таким образом, для разрушения каждого F-центра (или каждого атома таллия, который изменил свой заряд) требуется один атом брома. Передвижение фронта (на расстояние x_f от поверхности) связано с потоком частиц dn/dt соотношением

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dx_f}{dt} [Tl],$$

где n — количество галогена в кристалле. На рис. XV.14 показан концентрационный разрез образца к моменту времени t . Запишем уравнение диффу-

зии в простой линейной форме

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d[\text{Br}]_{\text{изб}}}{dx} = D \frac{[\text{Br}]_{\text{изб. пов.}}}{x_{\text{f}}},$$

D — эффективный коэффициент диффузии брома, $\text{Br}_{\text{изб}}$ — та форма, в которой мигрирует бром.

Интегрирование уравнения диффузии приводит к выражению:

$$\frac{x_{\text{f}}^2}{2t} = D \frac{[\text{Br}]_{\text{изб. пов.}}}{[\text{I}]}$$

Оно приблизительно выполняется, если принять за $[\text{Br}]_{\text{изб}}$ тот бром, который присутствует в $(V_{\text{K}})_{\text{2}}^{\times}$ -центрах, а D изменяется от $10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ при 500° до $3 \cdot 10^{-4}$ при 700° . Сравнивая указанные величины D с вычисленным по уравнению Эйнштейна коэффициентом диффузии для ионизированной формы

$$D_{\text{ион}} = v(V_2) \frac{kT}{q},$$

из данных по дрейфу границы получаем, что $D_{\text{ион}}$ близок к D при небольших давлениях брома и сравнительно меньше при значительных величинах $[\text{Br}]_{\text{изб.}}$. Допуская, что

$$D = D_{\text{нейтр}} + D_{\text{ион}},$$

нетрудно найти по отдельности обе составляющие D (табл. XV.8). Диффузия

Таблица XV.8

Коэффициенты диффузии брома в бромистом калии по Молло [61]

Температура, °C	500			600			700		
p_{Br_2} , атм	1	4	16	1	4	16	1	4	16
$10^5 \cdot D_{\text{ион}}$, см ² ·сек	(9,5)	4,75	2,4	11,4	5,7	2,8			
$10^5 \cdot D$, см ² ·сек ⁻¹	23,3	13,3	9	26,4	22,8	16,5			
$10^5 \cdot D_{\text{нейтр}}$	(13,8)	8,5	6,6	15	17,1	13,7	33,3	30	27
$f = \frac{D_{\text{нейтр}}}{D_{\text{ион}}}$		1,8	2,75	1,31	3	4,9			

$(V_{\text{K}})_{\text{2}}^{\times}$ в ионизированной форме протекает в виде h^{\cdot} и V_{K}^{\cdot} , когда они присутствуют в больших концентрациях, а не в виде h^{\cdot} и $(V_{\text{K}})_{\text{2}}$. Как уже отмечалось, в области III

$$D_{\text{ион}} \simeq av(V_2) a' [(V_{\text{K}})_2]^{-1/2} a'' p_{\text{Br}_2}^{-1/2},$$

где a , a' и a'' — коэффициенты пропорциональности. В то же время $D_{\text{ион}} = \text{const}$ при данной температуре. Следовательно, можно ожидать, что

$$f = \frac{D_{\text{нейтр}}}{D_{\text{ион}}} = a''' p_{\text{Br}_2}^{1/2},$$

где a''' — коэффициент пропорциональности, или

$$\frac{f(p_{\text{Br}_2} = 16 \text{ атм})}{f(p_{\text{Br}_2} = 1 \text{ атм})} = 4.$$

В пределах ошибки эксперимента данные табл. XV.8 согласуются с последним выражением. Это еще раз доказывает, что для описания системы действительно можно использовать область III.

Рассмотрим рис. XV.13, построенный для случая, когда в системе присутствуют samozахватывающиеся дырки (пунктирные линии). Слева от точки a появляется значительная концентрация V_{K}^{\cdot} -центров. При охлаждении они

должны ассоциировать с дырками, образуя дефекты V_K^\times или $(V_K)_2^\times$. В первом случае рядом с V_2 -полосой можно ожидать появления другой яркой полосы поглощения с интенсивностью, пропорциональной $p_{Br_2}^{1/4}$. Во втором случае интенсивность самой V_2 -полосы изменяется пропорционально $p_{Br_2}^{1/4}$. Однако оба варианта не подтверждаются опытными данными.

На основе рассмотренной модели нельзя объяснить и результаты исследования диффузии (Моллово). Поэтому если придерживаться значений параметров, на основании которых построен рис. XV.13, то очевидно, что при 600° присутствие самозахватывающихся дырок исключено. Нужно помнить, что численные значения рассмотренных параметров получены корректировкой ряда приблизительных оценок. Следовательно, и в присутствии самозахватывающихся дырок подбором величины h_{st}^* можно достичь соответствующей ширины области III. Однако, учитывая недостаток сведений о самозахватывающихся дырках, делать это не стоит. Если бы эксперимент указывал на существование самозахватывающихся дырок при высоких температурах, то следовало бы произвести указанные изменения модели.

На рис. XV.13 показано и значение $p_{Br_2}^{1/2}$, при котором общее давление

$$P = p_K + p_{Br_2}$$

минимально:

$$(p_{Br_2}^{1/2})_{p_{min}} = (1/2 K_{KBr})^{1/3}.$$

Минимум общего давления достигается при свободном испарении бромистого калия. В этих условиях бромистый калий оказывается стехиометрическим ($\Delta x = 0$), когда нет захваченных дырок, и содержит избыток брома около 10^{-10} , если присутствуют захваченные дырки.

XV.4. ОКИСЬ БАРИЯ BaO

Оксид бария используется при изготовлении катодов электронных ламп и имеет большое практическое значение. Так как она гигроскопична и на воздухе превращается в карбонат, то большинство исследований выполнено на порошках окиси бария, полученных разложением карбоната бария в вакууме. Монокристаллы получены и изучены Спроулом *. В работе [76] изучены физические свойства кристаллов окиси бария, нагретых в парах бария и содержащих избыток бария, вероятно, в форме кислородных вакансий. Абсорбционные полосы в этих кристаллах обнаружены при 2; 0,4; 1,2; 2,6 эв. Для кристаллов с недостатком бария найдены еще и полосы поглощения при 0,8 и 1,4 эв [77—78]. Возможно, что полосы 2; 0,4; 1,2; 2,6 эв относятся к переходам с центральных уровней в зону проводимости («электронные» полосы), а полосы 0,8 и 1,4 эв — к переходам из валентной зоны на центральные уровни («дырочные» полосы). Тиммер [79, 80] обнаружил, что интенсивность абсорбционной полосы 2 эв пропорциональна $p_{Ba}^{1/3}$, причем концентрация центров при 1450° К изменялась от $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($5 \cdot 10^{-5}$) для $p_{Ba} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ ($= 10^{-4} \text{ атм}$) до $7,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($32 \cdot 10^{-6}$) для $p_{Ba} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ мм}$ ($= 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$). Доллоф [78] показал, что слабая полоса 1,2 эв с увеличением давления пара бария усиливается быстрее, чем полоса 2,0 эв, причем интенсивность полос поглощения пропорциональна p_{Ba}^x , где $1/2 \leq x < 1$.

Большинство указанных работ проведено на кристаллах, закаленных после приготовления образцов при высоких температурах.

В то же время Рудольф [81] изучал электропроводность (σ) и термо-э. д. с. порошка BaO при 1000—1200° К в атмосфере с парциальным давлением кислорода $p_{O_2} = 10^{-6}$ — 1 атм . В таких условиях носители тока оказались

* См. таблицу XIV.1.

положительно заряженными, а σ изменялась пропорционально $p_{O_2}^{1/8}$, при $p_{O_2} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ атм и $T = 1028^\circ \text{K}$ $\sigma = 2 \cdot 10^{-6}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а при $T = 1220^\circ \text{K}$ $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

Так как в паре, находящемся в равновесии с твердым BaO, $p_{Ba} \cdot p_{O_2}^{1/2} = K_{BaO}$, то найденная зависимость σ от p_{O_2} соответствует $\sigma \propto p_{Ba}^{1/3}$. Попробуем построить теоретическую модель, способную объяснить перечисленные свойства. Из геометрических соображений и результатов изучения диффузии следует, что, вероятно, атомными дефектами в окиси бария являются вакансии. Так как барий и кислород двухвалентны, то следует ожидать, что вакансии создадут два уровня в запрещенной зоне. Таким образом, придется принимать во внимание следующие атомные дефекты: V_{Ba}^\times , V'_{Ba} , V''_{Ba} , V_O^\times , $V\dot{O}$, $V\ddot{O}$. Кроме того, имеются электроны и дырки. Не исключено и образование ассоциатов заряженных дефектов. Благодаря большой диэлектрической проницаемости (34) энергия связи в ассоциатах сравнительно мала. Следовательно, их вряд ли нужно учитывать при анализе высокотемпературного равновесия. При низких температурах, особенно в закаленных образцах, роль их может оказаться значительной, особенно когда образцы закаляются недостаточно быстро. Сначала не будем учитывать процессы ассоциации.

Рассмотрим следующие реакции и их константы равновесия:

$$0 = e' + h' + E_1, \quad np = K_1, \quad (XV.22)$$

$$0 = V_{Ba}^\times + V_O^\times + H_S, \quad [V_{Ba}^\times][V_O^\times] = K_S, \quad (XV.23)$$

$$V_{Ba}^\times = V'_{Ba} + h' + E_a, \quad \frac{p[V'_{Ba}]}{[V_{Ba}^\times]} = K_a, \quad (XV.24)$$

$$V'_{Ba} = V''_{Ba} + h' + E_{a2}, \quad \frac{p[V''_{Ba}]}{[V'_{Ba}]} = K_{a2}, \quad (XV.25)$$

$$V_O^\times = V\dot{O} + e' + E_b, \quad \frac{n[V\dot{O}]}{[V_O^\times]} = K_b, \quad (XV.26)$$

$$V\dot{O} = V\ddot{O} + e' + E_{b2}, \quad \frac{n[V\ddot{O}]}{[V\dot{O}]} = K_{b2}, \quad (XV.27)$$

$$Ba(g) = Ba_{Ba}^\times + V_O^\times + H_{BaV}, \quad [V_O^\times] = K_{BaV} p_{Ba} = R, \quad (XV.28)$$

$$BaO = Ba_{Ba}^\times + O_O^\times = Ba(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + H_{BaO}, \quad p_{Ba} p_{O_2}^{1/2} = K_{BaO}, \quad (XV.29)$$

совместно с условием нейтральности¹

$$n = [V'_{Ba}] + 2[V''_{Ba}] = p + [V\dot{O}] + 2[V\ddot{O}]. \quad (XV.30)$$

Из комбинации реакций (XV.23), (XV.24), (XV.26) и (XV.23), (XV.25), (XV.27) следует, что

$$O = V'_{Ba} + V\dot{O} + H'_S, \quad [V'_{Ba}][V\dot{O}] = K'_S, \quad (XV.23')$$

$$O = V''_{Ba} + V\ddot{O} + H''_S, \quad [V''_{Ba}][V\ddot{O}] = K''_S, \quad (XV.23'')$$

а из (XV.28) и (XV.29), что

$$[V_O^\times] = \frac{K_{BaV}}{K_{BaO}} p_{O_2}^{-1/2}. \quad (XV.28')$$

В табл. XV.9 приведены выражения для концентраций всех дефектов как функции величины $R = K_{BaV} p_{Ba}$ для девяти возможных приближенных условий нейтральности. Зависимость концентраций дефектов от $p_{Ba}^{1/3}$ (или, что то же, от $R^{\pm 1/3}$) наблюдается в областях II и III при низких значениях p_{Ba} и в областях VII и VIII при высоких p_{Ba} . Отнесение системы к той или иной

Концентрации дефектов в окиси бария, находящейся в равновесии
($R =$

	Область I	Область II	Область III	Область IV
	$p = [V'_{Ba}]$	$p = 2[V'_{Ba}]$	$[V'_{Ba}] = 2[V\ddot{O}^*]$	$n = p$
n	$\left(\frac{K_i K_b}{K_s'}\right)^{1/2} R^{1/2}$	$\left(\frac{K_i^2 K_b}{2K_s' K_{a2}}\right)^{1/3} R^{1/3}$	$\left(\frac{2K_b^2 K_{b2}}{K_s'}\right)^{1/3} R^{2/3}$	$K_i^{1/2}$
p	$\left(\frac{K_s' K_i}{K_b}\right)^{1/2} R^{-1/2}$	$\left(\frac{2K_i K_s' K_{a2}}{K_b}\right)^{1/3} R^{-1/3}$	$K_i \left(\frac{K_s'}{2K_b^2 K_{b2}}\right) R^{-2/3}$	$K_i^{1/2}$
$[V'_{Ba}]$	$(K_a K_s')^{1/2} R^{-1/2}$	$\left(\frac{K_i^2 K_s'^2}{2K_b^2 K_{a2}}\right)^{1/3} R^{-2/3}$	$\left(\frac{2K_s'^2 K_{b2}}{K_b}\right)^{1/3} R^{-1/3}$	$\frac{K_s' K_i^{1/2}}{K_b} R^{-1}$
$[V\ddot{O}]$	$\left(\frac{K_s' K_b}{K_i}\right)^{1/2} R^{1/2}$	$\left(\frac{2K_s' K_b^2 K_{a2}}{K_i^2}\right)^{1/3} R^{2/3}$	$\left(\frac{K_s' K_b}{2K_{b2}}\right)^{1/3} R^{1/3}$	$\frac{K_b}{K_i^{1/2}} R$
V''_{Ba}	K_{a2}	$\left(\frac{K_i K_s' K_{a2}}{4K_b}\right)^{1/3} R^{-1/3}$	$(2K_s'^2 K_b K_{b2})^{1/3} \frac{K_{a2}}{K_i} R^{1/3}$	$\frac{K_{a2} K_s'}{K_b} R^{-1}$
$[V\ddot{O}^*]$	$\frac{K_s' K_{b2}}{K_i}$	$\frac{K_{b2}}{K_i} \left(\frac{4K_s'^2 K_b K_{a2}}{K_i}\right)^{1/3} R^{1/3}$	$\left(\frac{K_s'^2 K_{b2}}{4K_b}\right)^{1/3} R^{-1/3}$	$\frac{K_b K_{b2}}{K_i} R$
$[V_{Ba}^\times]$	$\frac{K_i K_s'}{K_a K_b} R^{-1}$			
	во всех областях			
$[V_O^\times]$	R			
	во всех областях			

области зависит от численных значений констант равновесия, и в частности от положения энергетических уровней вакансий. Области II и VIII, использованные Тиммером и Рудольфом для объяснения экспериментальных результатов, требуют практически полной двукратной ионизации вакансий V_{Ba} и V_O при температуре эксперимента, т. е. уровни V_{Ba} и V_O должны быть относительно близки соответственно к потолку валентной зоны и дну зоны проводимости. На рис. XV.15, а приведено полное решение для положения уровней дефектов, изображенных на рис. XV.16, а.

Оно вполне удовлетворительно не только потому, что дает необходимые наклоны в областях II и VIII, но и потому, что V_O^\times -центры, преобладающие после охлаждения кристаллов в области VIII, оказываются немагнитными. Это подтверждается и тем, что методом парамагнитного резонанса не обнаружены центры, ответственные за абсорбционную полосу при 2 эв [82]. Относительно слабую полосу в спектре парамагнитного резонанса, напоминающую по своим свойствам F-центр, можно объяснить небольшой концентрацией 10^{14} — 10^{15} центров в 1 см³ дефектов $V\ddot{O}$ (равной $2[V'_{Ba}] + p$). Проверим, правильно ли оценены положения уровней. Из соотношения (XV.27) находим

$$\frac{n[V\ddot{O}^*]}{[V\ddot{O}]} = \frac{^{1/2}[V\ddot{O}^*]^2}{<[V\ddot{O}^*]} = K_{b2} = \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp(-E_{b2}/kT).$$

Подставляя сюда наибольшую концентрацию центров, обнаруженную Тиммером, а именно $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при 1450° К, получим $E_{b2} \leq 0,49$ эв.

Аналогичным образом могут быть использованы результаты Рудольфа. Если допустить, что подвижность дырок составляет около 1 см²·вольт⁻¹·сек⁻¹,

Таблица XV.9

с паром, для различных приближенных условий нейтральности
 $= K_{Ba} V_{Ba}$

Область V	Область VI	Область VII	Область VIII	Область IX
$[V_{Ba}] = [V_{\dot{O}}]$	$[V_{Ba}] = [V_{\dot{O}}^*]$	$2[V_{Ba}] = [V_{\dot{O}}]$	$n = 2[V_{\dot{O}}^*]$	$n = [V_{\dot{O}}^*]$
$\frac{K_b}{(K'_S)} R$	$\left(\frac{K_b^2 K_{b2} K_1}{K_{a2} K'_S}\right)^{1/4} R^{1/2}$	$\left(\frac{K_1 K_b^2}{2 K'_S K_{a2}}\right)^{1/3} R^{2/3}$	$(2 K_b K_{b2})^{1/3} R^{1/3}$	$K_b^{1/2} R^{1/2}$
$\frac{K_1 (K'_S)^{1/2}}{K_b} R^{-1}$	$\left(\frac{K_1^3 K_{a2} K'_S}{K_b^2 K_{b2}}\right)^{1/4} R^{-1/2}$	$\left(\frac{2 K_1^2 K'_S K_{a2}}{K_b^2}\right)^{1/3} R^{-2/3}$	$\frac{K_1}{(2 K_b K_{b2})} R^{-1/3}$	$\frac{K_1}{K_b^{1/2}} R^{-1/2}$
$(K'_S)^{1/2}$	$\left(\frac{K'_S^3 K_{b2} K_1}{K_b^2 K_{a2}}\right)^{1/4} R^{-1/2}$	$\left(\frac{K'_S^2 K_1}{2 K_b K_{a2}}\right)^{1/3} R^{-1/3}$	$K'_S \left(\frac{2 K_{b2}}{K_b^2}\right)^{1/3} R^{-2/3}$	$\frac{K'_S}{K_b^{1/2}} R^{-1/2}$
$(K'_S)^{1/2}$	$\left(\frac{K'_S K_{a2} K_b^2}{K_1 K_{b2}}\right)^{1/4} R^{-1/2}$	$\left(\frac{2 K'_S K_b K_{a2}}{K_1}\right)^{1/3} R^{1/3}$	$\left(\frac{K_b^2}{2 K_{b2}}\right)^{1/3} R^{2/3}$	$K_b^{1/2} R^{1/2}$
$\frac{K_{a2} K_b}{K_1} R$	$(K'_S)^{1/2}$	$^{1/2}[V_{\dot{O}}]$	$\frac{K'_S K_{a2}}{K_1} \left(\frac{4 K_{b2}}{K_b}\right)^{1/3} R^{-1/3}$	$\frac{K'_S K_{a2}}{K_1}$
$\frac{K_{b2} K'_S}{K_b} R^{-1}$	$(K'_S)^{1/2}$	$K_{a2} \left(\frac{2 K'_S K_{a2}}{K_1 K_b^{1/2}}\right)^{2/3} R^{-2/3}$	$\left(\frac{K_b K_{b2}}{4}\right)^{1/3} R^{1/3}$	K_{b2}

то по электропроводности $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1200° К и $p_{O_2} = 0,26 \text{ атм}$ нетрудно найти концентрацию $p = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и энергию $E_{a2} \leq 1,1 \text{ эв}$. Указанные пределы значительно расширяются, если принять во внимание зависимость положения уровней от температуры. Спектральное распределение фотопроводимости в полосе 2 эв описывается соотношением (Дэш [77])

$$E = 2,4 = 1,4 \cdot 10^{-3} T \text{ эв.}$$

Несколько меньше зависит от температуры ширина запрещенной зоны [83]

$$E_1 = 5,4 - 9 \cdot 10^{-4} T \text{ эв.}$$

Более сильную температурную зависимость

$$\frac{dE}{dT} = -1,9 \cdot 10^{-3} \text{ эв/град}$$

обнаружил Доллоф [78] при изучении электропроводности.

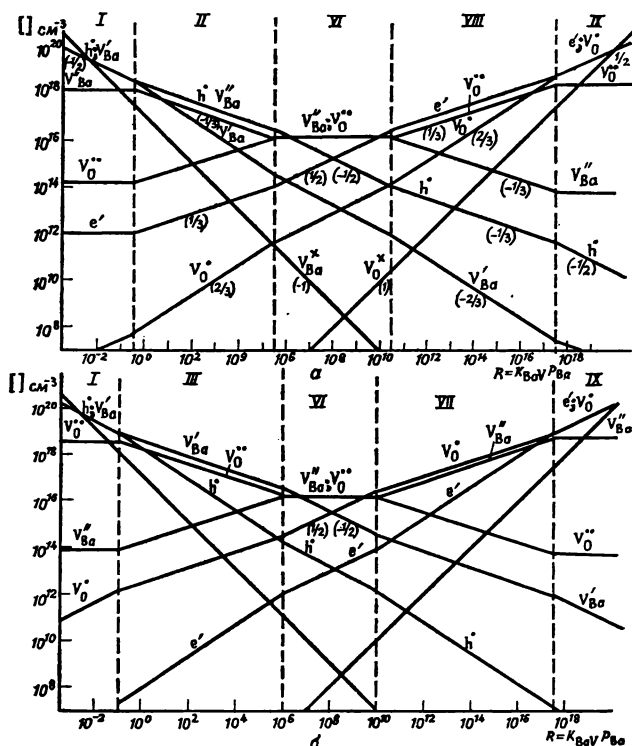
В любом случае, по-видимому, можно предположить, что температурный коэффициент близок к $-1,5 \cdot 10^{-3} \text{ эв/град}$, поэтому для комнатной температуры получаем

$$E_{a2} \leq 2,5 \text{ эв и } E_{b2} \leq 2,2 \text{ эв.}$$

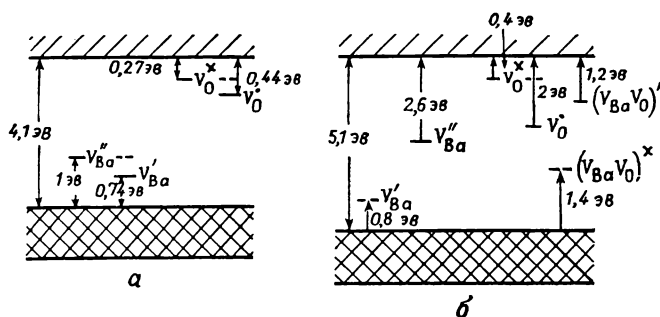
Используя приближенные значения эффективных масс, указанные в разделе IX.1.6, термическое положение уровней можно оценить с помощью уравнения

$$E_{\text{терм}} = 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{z}{e} + \frac{5}{16} C \right)^2 \text{ с } C = \frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon},$$

где z — эффективный заряд ионизированного центра (1 для $V_{\dot{O}}$ и 2 для $V_{\ddot{O}}$), $\epsilon = 34$ (статическая диэлектрическая проницаемость [84]) и $\epsilon_0 = n^2 = 4$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Результаты оценки оказы-



Р и с. XV.15. Зависимость концентрации собственных дефектов в окиси бария от p_{Ba} (или p_{O_2}) при $T = 1450^\circ \text{K}$. a — $K_S'' > K_i^2 > K_S'$ (энергетические уровни показаны на рис. XV.16, a); b — $K_S'' > K_S' > K_i$ (энергетические уровни показаны на рис. XV.16, b).



Р и с. XV.16. Термические положения уровней вакансий в окиси бария, обеспечивающие полную ионизацию при $T \geq 1200-1400^\circ \text{K}$ (a); оптические положения уровней и отнесение полос поглощения в окиси бария при комнатной температуре (b); по данным Блума [91].

ваются следующими: $E_{\text{терм}} = 0,185 (m^*/m) \text{ эВ}$ и $(E_{\text{терм}})_2 = 0,29 (m^*/m) \text{ эВ}$. Для $m_e^* \leq 1,5m$ и $m_h^* \leq 3,5$ они дают высокотемпературные величины E_{a2} и E_{b2} , лежащие в пределах ошибки опыта. Аналогичным методом оценивается

энергия ионизации при оптическом поглощении [85]

$$E_{\text{полг}} = 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{z}{\epsilon} + \frac{15}{16} C \right) \left(\frac{z}{\epsilon} + \frac{5}{16} C \right).$$

Это приводит к значениям

$$(E_{\text{полг}})_1 = 0,46 \text{ м*}/\text{м эв}, (E_{\text{полг}})_2 = 0,64 \text{ м*}/\text{м эв}$$

или при $m_e^* < 1,5m$ — к значению $(E_{\text{полг}})_1 = (E_{\text{полг}})_2 \leq 0,7 \text{ эв}$, соответствующему высокой температуре. Допущение $dE/dT = -1,5 \cdot 10^{-3} \text{ эв/град}$ для $T = 298^\circ \text{ К}$ дает $(E_{\text{полг}})_{V\dot{O}} \leq 2,4 \text{ эв}$,

что незначительно отличается от экспериментальной величины 2 эв. Пока данные, по-видимому, согласуются при условии сильной температурной зависимости положения уровней. Имеются и другие факторы, которые необходимо принять во внимание.

По данным Рудольфа равновесие кристалл — пар замораживается при $T_f \leq 900^\circ \text{ К}$. Следовательно, изменение электропроводности с температурой, наблюдаемое ниже 900° К , обусловлено а) ионизацией или деионизацией доноров или акцепторов, б) изменением подвижности, в) эффектами «ассоциация — диссоциация» и «осаждение — растворение» атомных дефектов. Мы пока не будем учитывать эффектов, указанных в пункте «в», и примем, что основное влияние на измеряемую концентрацию донорных или акцепторных центров будет оказывать эффект «а».

Изменение концентраций носителей тока получается из упрощенного решения. Рассмотрим систему из окиси бария с избытком бария. Допустим, что при $T = T_f$ имеется определенная концентрация электронов (n) и вакансий $V\dot{O}$, $V\dot{O}$ и $V\dot{O}^\times$, связанных с отклонением от стехиометрии (Δ) соотношением

$$\Delta = [V\dot{O}] + [V\dot{O}] + [V\dot{O}^\times].$$

Если модель верна, то $n \approx 2[V\dot{O}] \approx 2\Delta$.

При охлаждении ниже T_f в этом случае (область I)

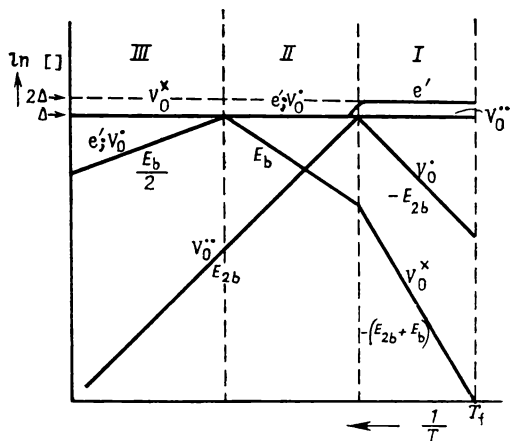
$$[V\dot{O}] = \frac{n[V\dot{O}]}{K_{b2}} = \frac{2\Delta^2}{K_{b2}}, \quad [V\dot{O}^\times] = \frac{n[V\dot{O}]}{K_b} = \frac{4\Delta^3}{K_b K_{b2}}.$$

Концентрация электронов (n) постепенно уменьшается, а концентрация вакансий $[V\dot{O}]$ увеличивается до значения Δ в области II

$$\Delta \approx n \approx [V\dot{O}], \quad [V\dot{O}] = K_{b2} \frac{V\dot{O}}{n} = K_{b2}.$$

Наконец, в области III $n \approx [V\dot{O}]$, $\Delta \approx [V\dot{O}^\times]$ и $n \approx [V\dot{O}] = \Delta^{1/2} K_a^{1/2}$. На рис. XV.17 показана температурная зависимость концентраций различных дефектов от обратной температуры.

Не считая двукратного снижения на границе, концентрация электронов (n) в областях I и II не изменяется, но заметно уменьшается в области III с наклоном соответствующих линий, равным $1/2 E_b$.



Р и с. XV.17. Температурная зависимость концентрации дефектов при $T < T_f$, где T_f — температура, при которой замораживается равновесие кристалл — пар ($\Delta = \text{const}$).

Пелл [86] измерял электропроводность и эффект Холла в почти стехиометрической окиси бария в рассматриваемом интервале температур. Он обнаружил, что подвижность носителей тока постоянна, а наклон графика зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры составляет 1,1—1,3 эв. Если эту величину приравнять к $1/2 E_b$, то $E_b = 2,2—2,6$ эв*.

Доллоф [78] из данных по температурной зависимости электропроводности окрашенных кристаллов $BaO + Ba$ определил наклон, оказавшийся равным 2—2,1 эв, а это, согласно формуле $1/2 E_b = 2—2,1$ эв, дает недопустимо большую величину для $E_b = 4—4,2$ эв. Доллоф объясняет такой результат компенсацией доноров акцепторами. Однако с точки зрения рассматриваемой модели присутствие этих акцепторных центров непонятно.

Рудольф по температурной зависимости электропроводности образцов окиси бария с избытком кислорода при $T < T_t$ установил, что наклон равен 1,6 эв [87]. С помощью проведенного выше анализа (см. рис. XV.17) нетрудно показать, что эта величина должна быть равна $1/2 E_a$ (с поправкой на температурную зависимость подвижности) или $E_a \geq 3,2$ эв.

Полученные таким способом значения E_a и E_b существенно больше, чем следует из модели, приведенной на рис. XV.15, а. Кроме того, не наблюдается и область, где концентрация дефектов слабо зависит от температуры (соответствующая областям I и II на рис. XV.17).

Возможно, эти несоответствия обусловлены тем, что не учитывались эффекты «ассоциация — диссоциация» и «осаждение — растворение», изменяющие концентрацию донорных или акцепторных центров, а следовательно, и наклон прямых $\ln \sigma - \frac{1}{T}$. Не исключено, что некоторые экспериментальные данные

или их интерпретация ошибочны. Например, наблюдаемые большие темновые потери в окиси бария при высокочастотных измерениях [82] дают возможность предположить, что кристаллы при низких температурах содержат заметные количества носителей, которые из-за присутствия внутренних барьеров не обнаруживаются при измерениях на постоянном токе. Поэтому энергия активации, определенная Доллофом, завышена.

Представляют интерес данные по диффузии меченых атомов Ba^\times (Редингтон [88]) и центров окраски (Спроул [76]), по результатам которых вычислены энергии активации 23 **, 0,3—0,4 и 2,8 эв. Для интерпретации результатов изучения диффузии центров окраски было бы полезно выяснить, происходит она в нейтральной или ионизированной форме, как в случае F- и V_2 -центров в галогенидах щелочных металлов (разд. XV.3.1).

Проверим модель с другой точки зрения. Из рис. XV.15, а видно, что область VIII кончается при низких парциальных давлениях p_{Ba} в точке, где $[V_B^\bullet] = [V_O^\bullet] = K_s''^{1/2}$. Тиммер обнаружил, что минимальная концентрация V-центров после охлаждения равна $7,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Тогда при высокой температуре это дает $[V_O^\bullet] = 1/2 n$, что соответствует

$$K_s'' \leq 5 \cdot 10^{33} \text{ см}^{-6} \approx 10^{-11}.$$

Если допустить, что $K_s'' = 1 \exp(-H_s''/kT)$, то $H_s'' \geq 3,3$ эв***. Используя соотношения, связывающие H_s'' , H_s' и H_s , получаем

$$H_s' = H_s'' + E_1 - E_{e2} - E_{b2} = 3,3 + 4,1 **** - \leq 1,1 - \leq 0,49 = \geq 5,8 \text{ эв}.$$

* Пелл предполагает, что наблюдаемая электропроводность является собственной, причем наклон составляет $1/2 E_1$. Однако как уже было показано, E_1 намного больше.

** Поскольку энергия образования окиси бария из атомов бария и кислорода составляет 10 эв (см. ниже), то величина энергии активации диффузии 23 эв не может быть правильной.

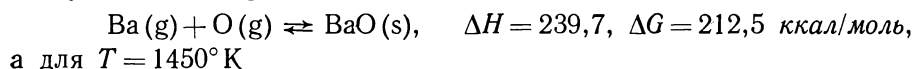
*** В работе [89] данные Тиммера проанализированы несколько иным путем и получена величина $H_s' = 4,2 \pm 3,7$ эв. Там же рассчитана энтальпия реакции $O_O^\times = V_O^\bullet + O^{2-}$; $H = 18,7 \pm 1,7$ эв, что близко к значению 17,6 эв, найденному ранее в работе [90].

**** Для расчета использовано выражение $E_1 = 5,4—9 \cdot 10^{-4} T$.

и

$$H_S = H'_S + E_i - E_a - E_b = \geq 5,8 + 4,1 - 0,6 - 0,3 = \geq 9 \text{ эв.}$$

Сравним последнее значение с энергией испарения окиси бария в виде атомов бария и кислорода ($H_{\text{Ba, O}}$). Из таблиц термодинамических величин следует, что для реакции



$$(\Delta H)_{1450^\circ \text{K}} = (H_{\text{Ba, O}})_{1450^\circ \text{K}} = 235,7 \text{ ккал/моль} = 10,2 \text{ эв.}$$

Поэтому $H_S \geq 0,9H_{\text{Ba, O}}$ как и для галогенидов щелочных металлов (разд. XV.3.1 и XV.3.2). Таким образом, эти данные не дают оснований сомневаться в правильности модели.

Блум [91] для объяснения экспериментальных данных Тиммера и Рудольфа предложил использовать области III и VII табл. XV.9. В этом случае приходится предположить, что термические уровни близки к оптическим. Если оптические уровни расположить так, как это показано на рис. XV.16, б, то получается решение, приведенное на рис. XV.15, б. В областях III и VIII с ростом ρ_{Ba} концентрация V_{O}^\bullet уменьшается, а V_{Ba}'' — увеличивается в противоположность тому, что следовало бы ожидать априори. Однако концентрация других вакансий (V_{Ba}' , V_{O}^\bullet) всегда больше и, следовательно, отклонение от стехиометрии изменяется соответствующим образом. Полученное решение объясняет данные Рудольфа по электропроводности образцов окиси бария с избытком кислорода, если проводимость носит ионный, а не электронный характер. Так как для предотвращения поляризации, по сообщению Рудольфа, измерения должны проводиться на переменном токе, то отсюда можно сделать вывод о наличии ионной компоненты проводимости. Тем не менее экспериментальных доказательств о преобладании ионной проводимости нет.

В то же время проводимость образцов окиси бария с избытком бария оказывается по крайней мере частично электронной. Например, выполненные Пеллом измерения эффекта Холла почти определенно относятся к электронной части тока. Кроме того, по данным Доллофа, ток насыщения в образцах окиси бария, содержащих избыток бария, переносится 1—2 носителями на центр окраски (данные о подвижности электронов взяты из работы [86]). Поэтому в указанных условиях (Доллоф) основными носителями тока, по-видимому, являются электроны. Однако в случае смешанной проводимости данные Пелла для подвижности электронов занижены на отношение величин электронного тока к общему току, что исключает соответствие, обнаруженное Доллофом.

Обсуждаемое решение достаточно просто объясняет и оптические свойства BaO . Основной недостаток решения заключается в том, что оно указывает на большую концентрацию парамагнитных V_{O}^\bullet -центров в области VII. Такие центры обусловили бы одновременно парамагнитный резонанс так же, как и полосу поглощения 2 эв, что не наблюдалось на опыте [82].

Тем не менее имеет смысл рассмотреть некоторые другие выводы из обсуждаемого решения.

На его основе, используя результаты Тиммера, можно, как показал Блум, оценить константы равновесия. Например, при переходе от области VII к области IX

$$[V_{\text{Ba}}''] = \frac{K'_S K_{b2}}{K_i}.$$

Так как при 1450°K максимальная концентрация центров окраски по данным Тиммера составляет $[V_{\text{O}}^\bullet] = 2[V_{\text{Ba}}''] = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, то

$$\frac{K'_S K_{b2}}{K_i} \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}. \quad (\text{a})$$

В то же время переход от области VII к области VI происходит при

$$[V_{Ba}] = [V\dot{o}] = K_S^{*1/2}.$$

Учитывая минимальную концентрацию центров, наблюдавшуюся Тиммером, $[V_{Ba}] = 1/2 [V\dot{o}] = 3,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, получаем, что

$$K_S^* \leq 10^{33} \text{ см}^{-6}. \quad (б)$$

Поскольку

$$K_S^* = K_S' \frac{K_{a2} K_{b2}}{K_1}, \quad (в)$$

комбинация выражений (а), (б) и (в) приводит к значению

$$K_{a2} \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}.$$

Из уравнения

$$K_{a2} = \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-E_{a2}/kT)$$

при $m_h^* = m$ и $T = 1450^\circ \text{ К}$ следует, что

$$E_{a2} \geq 1,48 \text{ эв},$$

т. е. что термический уровень находится далеко от зоны, а это совпадает с очевидным требованием к виду решения.

Полученное значение необходимо сравнить с энергией, определенной из оптических измерений при той же температуре. Если предположить, что оптическая энергия уменьшается с температурой пропорционально ширине запрещенной зоны

$$(E_{\text{опт}})_T = (E_{\text{опт}})_{300} - 9 \cdot 10^{-4} T \frac{(E_{\text{опт}})_{300}}{(E_1)_{300}},$$

то получаем $(E_{\text{опт}})_{1450^\circ \text{ К}} = 1,3 \text{ эв}$, т. е. оптическая величина оказывается близкой к вычисленному выше термическому значению. Но это вряд ли возможно, поскольку диэлектрическая проницаемость велика. Если допустить, как и раньше, что $K_S^* = 1 \exp(-H_S^*/kT)$, то условие (б) $K_S^* \leq 10^{33} \text{ см}^{-6} = 1,8 \times 10^{12}$ приводит к соотношению $H_S^* \geq 3,4 \text{ эв}$.

При равенстве термических и оптических энергий нетрудно найти H_S' и H_S :

$$H_S' = H_S^* + E_1 - E_{a2} - E_{b2} = \geq 3,4 + 4,1 - 2 - 1,5 \geq 4 \text{ эв}$$

и

$$H_S = H_S' + E_1 - E_a - E_b = \geq 4 + 4,1 - 0,6 - 0,3 \geq 7,2 \text{ эв}.$$

Так как

$$(\Delta H)_{1450^\circ \text{ К}} = (H_{Ba, O})_{1450^\circ \text{ К}} = 10,2 \text{ эв},$$

то $H_S \geq 0,7 H_{BaO}$, что также допустимо (см. разд. XIII.3.2).

Таким образом, не считая расхождения в отношении парамагнитного резонанса и необходимости допустить близкие величины термических и оптических уровней, модель Блума оказывается приемлемой. Отметим, что обе модели приводят к неравенству $K_S^* > K_1$. Различие между моделями заключается в том, что в первом случае (рис. XV.15, а) K_1 очень близко к K_S^* , а во втором (рис. XV.15, б) — $K_1 \ll K_S^*$. Для ширины запрещенной зоны при 1450° К , равной примерно $4,1 \text{ эв}$, рассчитанной из данных Цоллвега [83], нетрудно оценить константу $K_1^{1/2} = 10^7 \text{ см}^{-3}$, что существенно меньше полученной выше величины $K_S^{*1/2} \approx 10^{16}$. Поэтому такое неравенство говорит в пользу второй модели. Следует подчеркнуть не вполне последовательное рассмотрение первой модели, поскольку для центральных переходов использовался коэффициент $dE/dT = 1 - 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ эв/град}$, а для собственных — $9 \cdot 10^{-4} \text{ эв/град}$.

Если обе величины пропорциональны (а, по-видимому, такое допущение оправдано), то последнюю из них нужно увеличить до $2,5 \cdot 10^{-3}$ эв/град, которое приводит к значениям $(E_1)_{1450^\circ \text{K}} = 1,8$ эв и $K_1^{1/2} = 10^{14}$ см, что близко к величине константы равновесия $K''_S^{1/2}$.

Проведенные расчеты основаны на допущении

$$(E_1)_{\text{опт}} \approx (E_1)_{\text{терм}}$$

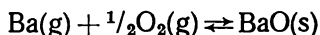
В разделе XV.3 отмечалось, что оптическая и термическая энергии могут значительно различаться

$$(E_1)_{\text{опт}} = (E_1)_{\text{терм}} + \Delta E_1,$$

где разница $\Delta E_1 \approx 0,5$ эв обусловлена поляризацией, превращающей свободные носители в поляроны. Это приводит к увеличению K_1 , что свидетельствует в пользу состояния, отвечающего рис. XV.15, а. Неравенство $(E_1)_{\text{опт}} > (E_1)_{\text{терм}}$ может привести даже к появлению нового решения с $K_1 > K''_S > K'_S$, которое совпадает с решением, показанным на рис. XV.15, а в областях I, II, VIII и IX, но отличается тем, что центральной в нем оказывается область IV (табл. XV.9, $n = p$), а не область VI.

Кроме обсуждавшихся симметричных моделей, возможны и «асимметрические», в которых правая сторона рис. XV.15, а комбинируется с левой стороной из рис. XV.15, б (или наоборот). Такие решения появляются при заметных различиях в свойствах (теплоте образования, энергии ионизации) вакансий бария и кислорода.

Для окончательного выбора модели необходимы дополнительные экспериментальные данные. Отметим, что во всех случаях при работе с парами бария или кислорода парциальные давления бария и кислорода должны быть связаны соотношением $K_{\text{BaO}} = p_{\text{Ba}} p_{\text{O}_2}^{1/2}$. Константа K_{BaO} рассчитывается из свободной энергии образования окиси бария из газообразного бария и кислорода. Из стандартных величин, приведенных для комнатной температуры, находим, что для реакции



$\Delta G = -157,5$ (25° C), $-126,7$ (1000° K) и $-106,9$ (1450° K) ккал/моль. Из уравнения $RT \ln K = -\Delta G^\circ$ получаем

$$(K_{\text{BaO}})_{1000^\circ \text{K}} = 8 \cdot 10^{-20} \text{ атм}^{3/2} \quad \text{и} \quad (K_{\text{BaO}})_{1450^\circ \text{K}} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ атм}^{3/2},$$

откуда легко найти условие минимума общего давления при 1450° K: $p_{\text{Ba}} = 2p_{\text{O}_2} = 2^{1/3} K^{2/3} = 2,3 \cdot 10^{-11}$ атм. По зависимости концентраций дефектов от p_{Ba} и p_{O_2} при одной температуре можно определить ширину средней области VI. Согласно Тиммеру, наклон кривой зависимости логарифма интенсивности полосы 2 эв от $\lg p_{\text{Ba}}$ составляет все же $1/3$ при 1450° K и $p_{\text{Ba}} = 4,5 \cdot 10^{-8}$ атм. Предположим, что для проводимости образцов с избытком кислорода сохраняется наклон $1/3$ до величины $p_{\text{O}_2} = x$ атм. Тогда ширина области VI будет определяться уравнением

$$\Delta \lg R_{\text{VI}} \leq \lg \frac{4,5 \cdot 10^{-8} x^{1/2}}{8 \cdot 10^{-17}}.$$

Для первой модели (рис. XV.15, а) это отвечает соотношению

$$\lg \frac{K''_S}{K_1} = 1/4 \Delta \lg R_{\text{VI}},$$

а для второй (рис. XV.15, б)

$$\lg \frac{K''_S}{K'_S} = 1/4 \Delta \lg R_{\text{VI}}.$$

Окись бария обсуждалась достаточно подробно, поскольку с этой системой связано много нерешенных проблем. Такое обсуждение дает возможность выявить основания, необходимые для получения приемлемого решения. А когда проблема решена, то трудности, которые приходилось преодолевать, становятся уже не столь заметными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloem J., Philips Res. Rep., **11**, 273 (1956).
2. Scanlon W. W., Lieberman G., Proc. Inst. Electr. Engrs, **47**, 910 (1959).
3. Bloem J., Kröger F. A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **7**, 1 (1956).
4. Bloem J., Kröger F. A., Vink H. J., Report on the Conference on Defects in Crystalline Solids (The Phys. Soc., London, 1955), p. 273.
5. Pierre G. St., Chipman J., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4787 (1954).
6. Jellinek K., Deubel A., Z. Elektrochem., **35**, 451 (1929).
7. Stubbles J. R., Birchenall C. E., Trans. AIME, **215**, 535 (1959).
8. Brebrick R. F., J. Phys. Chem. Solids, **11**, 43 (1959).
9. Buessem W. R., Butler S. R. in Kinetics of High-temperature Processes, Ed. Kingery W. D. (Technology Press MIT, 1959), p. 13.
10. Latimer W. M., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1480 (1951); см. перевод: Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1964.
Kubaschewski O., Evans E. L., Metallurgical Thermochemistry (Pergamon Press, London, New York, 1955), p. 193, 194; см. перевод первого издания Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954;
Holloway H., J. Chem. Phys., **36**, 2820 (1962).
11. Theimer O., Phys. Rev., **112**, 1875 (1958).
12. Bloem J., Kröger F. A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **7**, 15 (1956).
13. Bloem J., Kröger F. A., Philips Res. Rep., **12**, 281 (1957).
14. Simkovich G., Bruce Wagner J., Jr., J. Chem. Phys., **38**, 1368 (1963); Seltzer M., Bruce Wagner J., Jr., J. Chem. Phys., **36**, 130 (1962).
15. Brebrick R. F., Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 263 (1960); J. Phys. Chem. Solids, **18**, 166 (1961).
16. Guggenheim E. A., Thermodynamics (North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1957), p. 219, 225.
17. Stull D. R., Sinke G. C., Thermodynamic Properties of the Elements (Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1956).
18. Kröger F. A., Stieltjes F. H., Vink H. J., Philips Res. Rep., **14**, 557 (1959).
19. Brebrick R. F., J. Phys. Chem. Solids, **11**, 43 (1959); **13**, 356 (1960).
20. Hodgkinson R. J., J. Electronics, **1**, 612 (1956).
21. Kruyt H. R., Rec. trav. chim Pays Bas, **42**, 697 (1923).
22. Seitz F., Rev. Mod. Phys., **18**, 384 (1946); **26**, 7 (1954).
23. Schulman J. H., Compton W. D., Color Centres in Solids (Pergamon Press, 1962).
24. Schön M., Z. Naturf., **6a**, 287 (1951).
25. Rögener H., Ann. Phys. (Leipzig), **29**, 386 (1937).
26. Pohl R. W., Proc. Phys. Soc. (London), **49**, (1937) (extra part) p. 1.
27. Mollwo E., Ann. Phys. (Leipzig), **29**, 394 (1937).
28. Kanzig W., Woodruff T. O., J. Phys. Chem. Solids, **9**, 70 (1959).
29. Rabin H., Klick C. C., Phys. Rev., **117**, 1005 (1960).
30. Yuster P. H., private communication.
31. Castner T. G., Kanzig W., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957).
32. Delbecq C. J., Hayes W., Yuster P. H., Phys. Rev., **121**, 1043 (1961).
33. Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Phys. Rev., **111**, 1235 (1950).
34. Fröhlich H., Adv. Physics, **3**, 325 (1954);
Schultz T. D., Phys. Rev., **116**, 526 (1959).
35. Delbecq C. J., J. Phys. Chem. Solids, **22**, 323 (1961).
36. Nettel S. J., Phys. Rev., **121**, 425 (1961).
37. Pryce M. H. L., J. Appl. Phys., **33S**, 393 (1962); considers this type of self-trapping as a special case of the Jahn-Teller effect.
38. Toyozawa Y., Progr. Theoret. Phys., **26**, 29 (1961); J. Appl. Phys., **33S**, 340 (1962).
39. Taft E. A., Philipp H. R., J. Phys., Chem. Solids, **3**, 1, (1957); Eby J. E., Teegarden K. J., Dutton D. B., Phys. Rev., **116**, 1099 (1959).
40. Timusk T., J. Phys. Chem. Solids, **18**, 265 (1961).
41. Martienssen W., J. Phys. Chem. Solids, **2**, 257 (1957).

42. Гросс Е. Ф., Пастернак И., Физика твердого тела, **1**, 466 (1959).
43. Illingworth R., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 129 (1963).
44. Mott N. F., Littleton M. J., Trans. Faraday Soc., **34**, 485 (1936).
45. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals (Oxford, 1940), p. 61. (См. [75]).
46. Theimer O., Phys. Rev., **112**, 1857 (1958).
47. Kleefstra M., Thesis University of Groningen (1961).
48. Stasiw O., Physik Z., **36**, 737 (1935); Z. tech. Phys., **16**, 343 (1935).
49. Mollwo E., Roos W., Göttinger Nachr. Math. phys. Kl. (NF), **1**, 107 (1934).
50. Smakula A., Göttinger Nachr. Math. phys. Kl. (NF), **1**, 85 (1834).
51. Pohl R. W., Proc. Phys. Soc. (London), **49**, (1937) (extra part), p. 1.
52. Rögener H., Ann. Phys. (5), **29**, 386 (1937).
53. Mott H. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Ionic crystals (Oxford Clarendon Press, 1940), p. 143. (См. [75]).
54. Stasiw O., Gött. Nachr. Math. phys. Kl. 261, (1932); 387 (1933);
See Rögener H., ref. [52], Fig. 8.
55. McDonald J. R., Robinson J. E., Phys. Rev., **95**, 44 (1954);
Redfield A. G., Phys. Rev., **94**, 537 (1954);
Onuki M., Kawamura H., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 967 (1959); **16**, 981 (1961).
- 55a. Gravitt J. C., Groos G. E., Benson D. K., Scott A. B., J. Chem. Phys. **37**, 2783 (1962).
56. Meyer H. J. G., Physica, **20**, 1016 (1954); **21**, 253 (1955).
57. Ref. [53], pp. 133—136.
58. Lüty F., Z. Physik, **153**, 247 (1958);
Swank R. K., Brown F. C., Phys. Rev. Letters, **8**, 10 (1962).
59. Castner T. G., Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957);
Känzig W., Woodruff T. O., *ibid.*, **9**, 70 (1959).
60. Känzig W., Phys. Rev. Letters, **4**, 117 (1960); J. Phys. Chem. Solids, **17**, 80 (1960).
- 60a. Kingsley J., Phys. Rev., **122**, 772 (1961).
61. Mollwo E., Ann. Phys. (Leipzig), (5), **29**, 394 (1937); Göttinger Nachr. Math. phys. Kl. (1943) Nr. 3, p. 89.
62. Uchida Y., Nakai Y., J. Phys. Soc. Japan, **8**, 795 (1953).
63. Delbecq C. J., Hayes W., Yuster P. H., Phys. Rev., **121**, 1043 (1961).
64. Yuster P. H., private communication.
65. Neubert T. J., Reffner J. A., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 2780 (1962).
66. Fumi F. G., Tosi M. P., Disc. Faraday Soc., **23**, 92 (1957); Nuovo Cim., **7**, 95 (1958).
67. Mollwo E., Roos W., Gött. Nachr. Math. phys. Kl. (NF), **1**, 107 (1934);
Heiland G., Z. Physik, **128**, 144 (1950).
68. Dexter D. L., Phys. Rev., **101**, 48 (1956), equation (27).
69. Kleinschrod F. G., Ann. Phys., (5), **27**, 97 (1936).
70. Stasiw O., Gött. Nachr. Math. phys. Kl. (1932), p. 261.
71. Faraday B. J., Rabin H., Compton W. D., Phys. Rev. Letters, **7**, 57, 433 (1961);
Rauch C. J., Heer C. V., Phys. Rev., **105**, 914 (1957);
Lüty F., Z. Physik, **160**, 1 (1960);
Silsbee R. H., Phys. Rev., **103**, 1675 (1956).
72. Rögener H., Ann. Phys. (Leipzig), (5) **29**, 386 (1937).
73. Seitz F., Rev. Mod. Phys., **22**, 328 (1951).
74. Mott N. F., Littleton M. J., Trans. Faraday Soc., **34**, 485 (1938).
75. Мотт Н. Ф., Герни Р. С., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
76. Sproull R. L., Bever R. S., Libowitz G., Phys. Rev., **92**, 77 (1953).
77. Dash W. C., Phys. Rev., **92**, 68 (1953).
78. Dolloff R. T. J. Appl. Phys., **27**, 1418 (1956).
79. Timmer C., J. Appl. Phys., **28**, 495 (1957).
80. Plumlee R. H., RCA Review, **17**, 231 (1956), p. 258 and note 49.
81. Rudolph J., Z. Naturf., **13a**, 757 (1958); **14a**, 727 (1959).
82. Carson J. W., Holcomb D. F., Richardt H., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 66 (1959).
83. Zollweg J., Phys. Rev., **97**, 288 (1955).
84. Bever R. S., Sproull R. L., Phys. Rev., **83**, 801 (1951).
85. Hoogenstraaten W., Philips Res. Rep., **13**, 515 (1958), Ch. 3, Section 6.
86. Pell E. M., Phys. Rev., **87**, 457 (1952).
87. Rudolph J., Z. Naturf., **13a**, 757 (1958); рис. 5, кривая 7.
88. Redington R. W., Phys. Rev., **87**, 1066 (1952).
89. Holloway H., J. Chem. Phys., **36**, 2820 (1962).
90. Nergaard L. S., RCA Rev., **13**, 464 (1952).
91. Bloem J., private communication.

ГЛАВА XVI

Дефекты в соединениях, содержащих примесные атомы одного типа

Примеси могут оказывать значительное влияние на физические свойства соединений. Наиболее просто дело обстоит в том случае, когда атомы примеси имеют одинаковую валентность с замещаемыми атомами и образуют с одним из компонентов основного кристалла соединение той же формулы и кристаллической структуры, что и соединение, в которое примесь включается. В подобных случаях твердый раствор представляет собой «нормальный» смешанный кристалл, как, например, $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$; $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$; $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$; $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{O}$; $(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ и т. д. При этом большинство физических свойств кристаллов монотонно меняется с составом. Например, плотность и параметры элементарных ячеек изменяются линейно между крайними значениями, соответствующими чистым компонентам. При рассмотрении оптических свойств, таких, как поглощение или люминесценция, следует различать общие эффекты, связанные с зонной структурой кристалла, и характеристические эффекты, типичные для отдельных ионов. В простейшем случае ширина запрещенной зоны и в соответствии с этим длина волны основного поглощения и люминесценции изменяются с составом также линейно. Примерами могут служить $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ [1]; $(\text{Hg}, \text{Cd})\text{Te}$ [2], $\text{Pb}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ [3]. В некоторых системах в зависимости от состава изменяется структура зоны проводимости или валентной зоны (или же обеих зон одновременно). Тогда наблюдаются линейные изменения основных оптических свойств внутри области, в которой сохраняется зонная структура каждого компонента системы, с более или менее резким перегибом в области составов, где уровни одной структуры становятся более стабильными, чем другой. Таким образом, например, изменяются зонные структуры в системах Ge , Si [4]; $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ [5]; $\text{Zn}(\text{S}, \text{Te})$ и $\text{Zn}(\text{Se}, \text{Te})$ [6]. Однако изменения длин волн, обусловленных характеристическими оптическими эффектами, связанными с внутриионными переходами, при образовании смешанных кристаллов, как правило, незначительны или вообще не наблюдаются; интенсивность же спектральных полос с одинаковой длиной волны изменяется с концентрацией линейно.

Сказанное выше относится к поглощению и люминесценции, обусловленным электронными переходами с участием d -оболочки переходных элементов, например Mn^{2+} , Cr^{3+} , или электронными переходами с участием f -оболочки редкоземельных атомов (Sm , Eu , Gd и др.). Аналогичным образом обстоит дело в случае магнитных свойств.

Гораздо больший интерес, как с химической, так и с физической точек зрения, представляют свойства таких твердых растворов, в которых валентность атомов примеси и замещаемых ими атомов основного вещества неодинакова. Рассмотрим три случая.

1. Основное соединение и соответствующее соединение примесного атома с одним из компонентов основного кристалла имеют определенные, но различающиеся между собой составы. Например, при добавлении кальция к хлористому натрию такими двумя соединениями являются NaCl и CaCl_2 . В этом случае атом примеси может внедряться только двумя способами: либо с образованием вакансий (V_{Na}), либо с образованием междоузельного хлора (Cl_1). В любом случае концентрация указанных атомных дефектов, возникших в результате внедрения примесного атома, является величиной строго опре-

деленной — один дефект на атом Ca_{Na} . Кох и Вагнер [7] впервые применили введение примеси в качестве средства контроля концентрации атомных дефектов и связанных с ними свойств (диффузия, ионная проводимость). Следуя предложенной ранее терминологии [8], назовем этот механизм внедрения механизмом *контролируемых атомных дефектов*.

2. Валентность атомов основного кристалла может меняться. Классическим примером служит система $\text{NiO} + \text{Li}$. Если при введении в окись никеля определенного количества атомов лития равное число атомов никеля переходит из двухвалентного состояния в трехвалентное, то литий может внедряться без образования атомных дефектов, что было бы необходимо при сохранении обоими элементами своей нормальной валентности. Можно сказать, что недостаток заряда, появляющийся в результате замещения Ni^{2+} на Li^+ , компенсируется избыточным зарядом, возникающим вследствие перехода Ni^{2+} в Ni^{3+} . Наличие нескольких ионов другой валентности (Ni^{3+}) среди совокупности ионов определенной валентности (Ni^{2+}) приводит к увеличению проводимости. Поэтому в тех случаях, когда осуществляется указанный механизм внедрения, введение примесных атомов может быть использовано для создания необходимого числа носителей тока и тем самым для регулирования проводимости. Впервые это было предложено Фервеем и др. [9], которые называли описываемый эффект *эффектом контролируемой валентности*. Крёгер и Винк [8] предложили другой термин — эффект *контролируемых электронных эффектов*.

3. Наконец, возможен случай, когда в результате растворения примеси валентность примесного атома становится одинаковой с валентностью соответствующего компонента основного кристалла, несмотря на то что при этих же условиях приготовления в отсутствие основного кристалла получается соединение примеси, где она имеет иную валентность. Впервые это наблюдали Селвуд и др. [10] при растворении марганца в Al_2O_3 и TiO_2 . При этом возникали твердые растворы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$. Селвуд ввел термин *индуцированная валентность*.

Во всех случаях свойства твердого раствора обусловлены как дефектами, возникающими в результате внедрения атомов примесного элемента, так и наличием самих примесных атомов. Вклад каждого из этих двух факторов не всегда удастся выделить. В табл. XVI.1 приводится сводка соединений, для которых опубликованы сведения о влиянии примесных атомов на физические свойства.

XVI.1. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВНЕДРЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

На основании приведенной выше классификации механизмов внедрения, казалось бы, можно сделать вывод о том, что для данной примеси в данной основной решетке тип образующегося твердого раствора является всегда определенным. Однако это не так. Как первоначально было показано, для сульфида кадмия [11, 12], содержащего примесь Ga, In, Cl или Ag, механизм внедрения может изменяться в зависимости от условий приготовления. Так, в системе $\text{CdS} + \text{Ga}$ в сульфидирующих условиях внедрение атомов примеси сопровождается образованием вакансий, тогда как в восстановительных условиях наблюдается внедрение по механизму контролируемых электронных дефектов. Позже подобное явление было обнаружено для PbS [13], PbTe [14] и CdTe [15]. Такое изменение механизма внедрения легко объяснимо [16]. В разделе XI.2.3 уже говорилось, что механизм внедрения атомов примеси в кристалл простого вещества зависит от того, являются ли они однократными или многократными донорами или акцепторами, а также от типа собственных заряженных дефектов, определяющих условие нейтральности для чистого основного кристалла. Это положение выполняется и в случае соединения. Однако здесь имеется существенное отличие. В простом твердом веществе тип преобладающих заряженных собственных дефектов обычно является вполне

Сведения о влиянии примесей на физические свойства соединений

Соединение	Ионная проводимость, диэлектр. потери и самодиффузия	Диффузия примесных атомов	Электронная проводимость	Оптическое поглощение, флуоресценция, фотопроводимость	Плотность	Магнитные свойства (парамагнитный резонанс)
AgBr	Cd, Zn, Pb 1, 5, 197), S 2)	Cd, Pb 3, 4), S 3), Ni 303)	Cd 187)	S, Se 7, 13, 244); Te 244), Cd, S 282), O 14); Cu, Au, Ni, Bi, Cr 258), Cu 280), Ni 303)	Cd 6)	S 8)
AgCl	Cd, Zn Pb 1, 10)	Pb 9)		Ca, Sr 14), O, S, Se 244), Cu, Fe, Co, Ni, Rh, Pt, Pd, Au, As, Cd 258), Cd, Tl 274), Cd, Pb, Cu, Ca, S, Se 289) Cd 191)	Ca, Sr 12)	Cu 276)
AgN ₃			Sn, Sb, Ge 38)			
Ag ₂ Te			Многие примеси 237)	Fe 179), Cr 183), Mn 250) Mn 4+194)		Cr 3+ 15), Fe 3+ 16), Ni 2+ 17), Co 2+ 18), V 19), Ru 3+, Rh 3+, Ir 3+, Ni 3+, Cu 3+, Cu 2+ 283), Mn 4+ 194)
Ag ₂ Se						
Al ₂ O ₃						
AlP						
AlSb		Cu 185)	Cu, S, Se 20) As, Bi, Ge, Pb, Sn, Se, Te 21) Na, Y, La 22) Cd 24)	Cu, S, Se, Si, Ge 20)		
BaO					Pb, Sr 23), Cd 24, 27)	
Bi ₂ O ₃						
BaS				Eu 25)		Fe 3+, F 304)
BaTiO ₃						
Bi ₂ Se ₃		Sn, Sb 28)	Sb 28), Sm, Gd 321)		Cl, Br, I 265)	
Bi ₂ Te ₃		Cu 29), Sn 28), Ag 319)	Pb, I, Cu, Ag 30)	Y, Na 198, 202), OH 200), Yb 3+ 212)	Na, Th, Y 31), O 32)	Mn 103), Yb 3+ 212), Co 2+ 211), Gd 3+ 33), U 3+, Nd 3+ 34), Er, Ce, Co, Eu 141), H 323)
CaF ₂	Na, Y 199)					
CaMnO ₃			La 35, 36)			

Продолжение табл. XVI.1

Соединение	Ионная проводимость, диэлектр. потери и самодиффузия	Диффузия примесных атомов	Электронная проводимость	Оптическое поглощение, флуоресценция, фотопроводимость	Плотность	Магнитные свойства (парамагнитный резонанс)
CaO	M ⁺ , M ³⁺ 493)		Li, Y, La 37)	Eu 25)	In, Ag, Na 238)	Mn ²⁺ , Gd ³⁺ 204) Co ²⁺ 211)
CaS			La 35)	Sm 307) Na, Ce 39) Cu 264)		
CaTiO ₃						
CaWO ₄						
CdF ₂						
CdI ₂						
CdIn ₂ S ₄						
CdO						
CdS			Ag, Ga, In, P, Sb, Cl 40), Cu 41) Tl 45), In, Pb, Cu, Ag 232) Ga, In, P, Sb, I 46), Au 47)	Ga 40), Ag 42), Al 43), V 205, 269, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Yb 269) V 205)		
CdSe		In 332)	In 48), Ag, Pb, Ni 50), Cu, Ge, Pb, Sn, In, Ga, Se, Te 333)	In, Au 47)		
CdTe						
CdSb		Cu 292)				Fe, Ce 44), Eu 235), Mn 163, 224) Mn ²⁺ 49, 224), Co ²⁺ 211)
Cd ₃ As ₂	La 51)				Nd, Sm, Gd, Dy, Yb 52)	
CeO ₂						
CoFe ₂ O ₄			Ti 35), Na 305) Li 35, 57)			
CoO			Ni, Ti, W 58), Ti 189) O 306)			
Cr ₂ O ₃			Li, Cr, Y, Zr 57, 59) Cl 60), Be 379)			
CuI			Ti, Sn, W 62, 35)			
CuO			Cu 69), Zn, Cd 64), Cu 69), Li 65), Zn, Cd, S, Mn, Zn, Sn, Se, Te 66), Se 67), Si 68), Ge 233), Cl, I 242), Se 320)			
Cu ₂ O						
Fe ₂ O ₃						
GaAs						

Соединение	Ионная проводимость, диэлектр. потеря и самодиффузия	Диффузия примесных атомов	Электронная проводимость	Оптическое поглощение, флуоресценция, фотопроводимость	Плотность	Магнитные свойства (парамагнитный резонанс)
LaMnO ₃						
LiBr	Mg ⁹⁰		Ca, Sr ^{35, 89, 91, 92}			
LiCl	Mg ⁹⁰			Co ³⁰⁸ Mg ³²²		
LiF	Mg ^{90, 272}					
LiH						
LiI	Mg ⁹⁰				Li ⁹⁷	Cr ^{3+ 100} , Fe ^{3+ 214}
MgCl ₂						
MgAl ₂ O ₄						
MgFe ₂ O ₄						
MgO	Li ¹⁰¹ , Ti, Fe ^{195, 102}	Ni ¹⁹²	Ti ³⁵ Li ¹⁰¹ , Fe ¹⁰²	Fe, Cr ^{209, 214} , Ni, Co ²⁷¹		Fe, Cr ²⁰⁹ , Fe ^{3+ 210} , Cr, Ni, Mn, V, Eu, Fe ¹⁰³ , Ni, Co ¹⁷⁷ , Mn ²⁺ , Fe ^{3+ 208} , Cr ¹⁷⁸ , Ni, Co, Fe ²⁵⁹
				Eu ²⁵		Fe ^{3+ 104}
MgS			Cr ³⁵ Li ⁵⁷			
MgWO ₄			Th ¹⁰⁵ , Li ¹⁰⁶			
MnO			Li ³⁵ Li ¹⁰⁷			
MnO ₂						
MnS						
MnSe						
MoO ₃	Mg, Pb ²⁴⁷ , Cd, Ga(Cl) ²⁴⁵ , Pb ²³¹					
	Cd ¹⁰⁹ , Ba ¹¹² , Ca, Mn ¹¹³ , Ca ²⁸⁷ , Ni, Ba, Ca, Cd, Co ³¹²	Cu ¹¹⁰ , Ni ¹¹⁰⁻¹¹⁴ , P, S ¹¹⁵ , Sb ¹¹⁶ , Mn ³¹⁰ , Ca ³¹¹		Ag, O ¹⁸⁶ , Pb, Cu, Tl, O ²⁰¹ , Ca, Sr ¹⁰⁸ , Pb ^{87, 231} , Ni ¹¹¹ , Ga, Ge, In, Tl, Sn ^{176, 275} , OH ^{284, 289} , Co ³⁰⁹		Mn ¹¹⁷
NaCl						
				Mn ^{2+ 227} Tl ²⁵⁶ , Ag ²⁵⁷		Mn ^{2+ 225} Mn, Co ¹¹⁸
NaMgF ₃						
NaNO ₂						
NaF						
NbO ₃			Li, Na, K, Cs, F ¹¹			

Продолжение табл. XVI.1

Соединение	Ионная проводимость, диэлектр. потеря и самодиффузия	Диффузия примесных атомов	Электронная проводимость	Оптическое поглощение, флуоресценция, фотопроводимость	Плотность	Магнитные свойства (парамагнитный резонанс)
NiFe ₂ O ₄			Ti ³⁵), Mn, Co ¹¹⁹)			
NiO	Li, Cr ¹⁹⁶)	In, Sb ¹²³)	Li ³⁶ , ⁵⁷ , ¹²⁰ , ⁶⁰ , ¹²¹ , ²⁴⁰), Ag ¹²¹), Cl ⁶⁰), Cr ¹²²), Li, Ga ²⁶⁶), Ga, In, Cr, Mg, Zn, Li, Na, Ag ²⁶⁰)	Li ²²⁰ , ³⁵)		
PbCl ₂	X ²⁻ , X ³⁻ , M ⁺ ¹⁹⁶), K, La ³¹³)				Bi ¹²⁷)	
PbF ₂						
PbO						
PbS		Cu ³²⁵), Ni ³¹⁶)	Cr ¹²⁵), Nd ¹²⁶), Bi, Sb, Cu, Ag, Tl ²⁰⁷), Li, Ba, Be, Se ³¹⁴)			
PbSe		Sb ¹²⁹)	Ag, Bi ¹²²), Sb ¹²⁸), Cu ³¹⁵), Ni ³¹⁶)			
PbTe		Sb, Sn ¹²⁹)	Br, Sb, Bi, Nb, Ag ¹³⁰)	Pb ⁸⁷)		
RbCl				N, Al ¹³³)		N, Al, B ¹³⁴)
Sb ₂ S ₃	285)		Al, B, P, N ¹³¹), Fe, Cr, Mg ¹³²)	Ti ¹³⁵), Al ¹³⁶ , ²¹³ , ²¹⁶)		H ¹³⁷)
SiC			Sb ³⁵) Sb ²⁴⁸)			
SiO ₂						Mn, Gd, Eu ¹⁴⁰) U, Nd ³⁴)
SnO ₂						Eu, Sm ¹⁴⁴ , ¹⁴⁷) Eu, Sm ¹⁴⁴)
SnSe				Eu, Ce, Sm ¹⁴⁶)		
SrCl ₂						
SrF ₂	La ¹⁴⁵)					
SrS				Na, K, Ce, La ²⁰²)		
SrSe				Pr, Ta, Y ⁵⁶ , ¹⁵⁰ , ¹⁴⁸)		
SrSO ₄						
SrTiO ₃	Y ²² , ²⁸⁷), Ca ¹⁴⁸ , ¹⁴⁹), Ta ²²), La ¹⁴⁸ , ¹⁴⁹ , ²⁸⁸)		La ³⁵) Y ²⁸⁷)		Ce, Nd, Sm, Gd ¹⁴⁹)	Mn ⁴⁺ ¹⁴²), Fe ³⁺ ¹⁴³) Gd ¹⁶¹)
ThO ₂						

Соединение	Ионная проводимость, диэлектр. потеря и самодиффузия	Диффузия примесных атомов	Электронная проводимость	Оптическое поглощение, флуоресценция, фотопроводимость	Плотность	Магнитные свойства (парамагнитный резонанс)
TiO ₂			Ta, Nb, Sb, W, Mo, V, P, Al, Ga, Y, Fe, Cr 22, 152, 153)	Nb, Ta, Sb, W, Mo, Fe 56, 152), V 180)		Cr 154), Fe 155), V 4+ 223), Mn 4+ 236), Nb, Ta 300), Mo 5+ 301), OH 302)
TlSe			Ge, Cd 268)	Ce, Y 96), Th 98), Pr 99)		
UO ₂			Li 325)			
VO			Mg, Zn, Al, Ti 289)			
V ₂ O ₃			Ag 220), Li 221), Na 222)	Na, Li, Ag 138), K 139, 56)		
V ₂ O ₅			Na, Li, Ca, K 56, 94, 95), Ti 217), Ag 218), Cu 219)	Na 56, 94)		
WO ₃			Co 167)	Co 184)		Fe 156) Mn 2+ 100), Fe 3+ 214)
YFe ₅ O ₁₂			Ti 35)			Mn 2+ 73), Ni, V, Cr 203) Mn 183), Co 181)
YGa ₅ O ₁₂		In 160), H 161)	Al, In, Ga 158-160), B 281), Li 22, 159, 228), H 161), In, Cu 251)	Ga, Al, In, Li, Cu 162, 252), Co, Ni 182), Se 230), Ga, Al, Gd, Cl, Br 165), Cu 270), Co, Ni 271), In, Cu 317), Li, Ni, Cu 324)		
ZnAl ₂ O ₄			Cu 167)	Al, Cl 165, 166), Cu 254), P, As, Sb 169), V 205), Cu, Al 208), In 243), Cu, Si, Cu, Th 253), In, Cu 317)		Mn 49, 163, 164), Fe 2+ 210), Al 238)
ZnFe ₂ O ₄			Ag, Sn, Pb, Cd, Bi, In, Te 171, 60)	V 205)		
ZnF ₂			Cu, In, Al 168), In, Se 282), Cu, Ag, Ge, Sb, I 330)			
ZnO	Li, Ga 196)	Sn 170)		Y 96), Ca 173), Ta, Pr, V 56)		
ZnS						
ZnSb						
ZnSe						
ZnTe						
ZrO ₂	Y 172), Ca 173, 249), La 318)				Mg, Ca 174)	

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ XVI. 1

- 1) Koch W., Wagner C., Z. phys. Chem., B38, 295 (1937);
Teltow J., Ann. Phys., 5, 63, 71 (1949);
Kurnick S. W., J. Chem. Phys., 20, 218 (1952);
Tannhauser D. S., J. Phys. Chem. Solids, 5, 224 (1958).
- 2) Teltow J., Z. phys. Chem., 195, 197 (1950);
Ziemen U. F., Schmeling P., Svensson, F., Proc. Intern. Symp. Reactivity of Solids (1952), Gothenburg, 1954, p. 93.
- 3) Teltow J., Z. Elektrochem., 56, 767 (1952).
- 4) Schöne E., Stasiw O., Teltow J., Ann. Phys., 1, 261 (1947);
Teltow J., Phil. Mag., 46, 1026 (1955).
- 5) Teltow J., Wilke G., Naturwissenschaften, 41, 423 (1954).
- 6) Junghans H., Staude H., Z. Elektrochem., 57, 391 (1953).
- 7) Stasiw O., Z. Physik, 127, 522 (1950); 130, 39 (1951);
Seifert G., Stasiw O., Volke C. H., Naturwissenschaften, 41, 58 (1954);
Stasiw O., Science et ind. phot., 22, 424 (1951); Ann. Phys., 5, 151 (1949); Z. Elektrochem., 56, 749 (1952); Mitchell J. W., Phil. Mag. (7) 40, 249 (1949).
- 8) Perakis N., Compt. rend., 236, 1474 (1953).
- 9) Wagner C., J. Chem. Phys., 18, 1227 (1950);
Teltow J., Phil. Mag., 46, 1026 (1955).
- 10) Ebert I., Teltow J., Ann. Phys., 15, 268 (1950).
- 11) Kudo S. I., J. Phys. Soc. Japan, 5, 200 (1950).
- 12) Pick H., Weber H., Z. Physik, 128, 409 (1950).
- 13) Derfner K. R., Ann. Phys. (Leipzig), 16, 331 (1955).
- 14) Schleidler G., Naturwissenschaften, 45, 9 (1958).
- 15) Маненков О. А., ЖЭТФ, 4, 288 (1957);
Зарипов М. М., Шарманин Ю., ЖЭТФ, 30, 291 (1956);
Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ, 7, 354 (1958);
Пашинин П. П., Прохоров А. М., ЖЭТФ, 7, 535 (1958);
Schultz-Du Bois E. O., Bell. Syst. Tech. J., 38, 271 (1959);
Geschwind S. et al., Phys. Rev. Letters, 3, 545 (1959);
Rimai L. et al., Phys. Rev. Letters, 4, 125 (1960).
- 16) Корниенко Л. С., Прохоров А. М., ЖЭТФ, 6, 620 (1958); 9, 649 (1959);
Boyle G. S., Symmons H. F., Proc. Phys. Soc. (London), 73, 531 (1959).
- 17) Marshall S. A., Bull. Am. Phys. Soc., 5, 158 (1960).
- 18) Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ, 9, 451 (1959);
Geusic J. E., Bull. Am. Phys. Soc. (II) 4, 261 (1959).
- 19) Lamb J., Kikuchi C., Phys. Rev., 118, 71 (1960);
Foner S., Low W., Phys. Rev., 120, 1585 (1960);
Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ, 4, 707 (1958); 11, 330 (1960).
- 20) Grimmeiss H. G., Kischio W., Rabenau A., J. Phys. Chem. Solids, 16, 302 (1960).
- 21) Welker H., Z. Naturf., 7a, 744 (1952); Blunt R. F., Frederiksc H. P. R., Becker J. H., Hosler N. R., Phys. Rev., 96, 578 (1954);
Justi E., Lautz G., Abh. Braunsch. wiss. Ges., 5, 36 (1953);
Перель А. Р., Соминский М. С., Ж. техн. физ., 15, 708 (1955).
- 22) Rudolph J., Z. Naturf., 13a, 757 (1958); 14a, 727 (1959).
- 23) Sillén L. G., Aurivilius B., Z. Kristallogr., 101, 483 (1939); Naturwissenschaften, 27, 388 (1939).
- 24) Hauffe K., Peters H., Z. phys. Chem., 201, 121 (1952).
- 25) Brauer P., Z. Naturf., 6a, 560 (1951).
- 26) Coffeen W. W., J. Am. Ceram. Soc., 39, 4, 154 (1956);
Saburi O., J. Phys. Soc. Japan, 14, 1159 (1959).
- 27) Sillén L. G., Sillén B., Z. phys. Chem., B49, 27 (1941).
- 28) Болтакс Б., Ж. техн. физ., 25, 767 (1955).
- 29) Carlson R. O., Bull. Am. Phys. Soc., 4, 408 (1959).
- 30) Miller S. E., Jr., Harman J. C., Goering H. L., Bull. Am. Phys. Soc., 30, 35 (1955);
Гордякова Г. И., Синани С. С., Ж. техн. физ., 3, 1, 908 (1958).
- 31) Zintl E., Udgard A., Z. anorg. allgem. Chem., 240, 150 (1939).
- 32) Adler H., Kveta I., Sitz. Ber. Österr. Akad. Wiss., Math. Naturw. Kl. II, 166, 200 (1957).
- 33) Low W., Phys. Rev., 109, 265 (1958).
- 34) Bleaney B., Llewellyn P. M., Jones D. A., Proc. Phys. Soc., B69, 858 (1956).
- 35) Verwey E. J. W., Haayman P. W., Romeijn F. C., van Oosterhout G. W., Philips Res. Rep., 5, 173 (1950).
- 36) Jonker G. H., van Santen J. H., Physica, 16, 337 (1950).
- 37) Hauffe K., Tränckler G., Z. Physik., 136, 166 (1953).

- ³⁸⁾ Appel J., Z. Naturf., 10a, 530 (1955).
- ³⁹⁾ Rubenstein M., Banks E., J. Electrochem. Soc., 106, 404 (1959).
- ⁴⁰⁾ Kröger F. A., Vink J. H., van den Boomgaard J., Z. phys. Chem., 203, 1 (1954);
Bube R. H., Thomsen S. M., J. Chem. Phys., 23, 15 (1955).
- ⁴¹⁾ Reynolds D. C., Greene L. C., Wheeler R. G., Hogan R. S., Bull. Am. Phys. Soc. (II), 1, 111 (1956).
- ⁴²⁾ van Gool W., Philips Res. Rep., 13, 157 (1958);
Veith W., Compt. rend., 230, 947 (1950);
Bube R. H., J. Chem. Phys., 30, 266 (1959).
- ⁴³⁾ Avinor M., Physica, 25, 1095 (1959).
- ⁴⁴⁾ Lambe J. et al., Phys. Rev. Letters, 3, 270 (1959);
Lambe J., Kikuchi C., J. Phys. Chem. Solids, 8, 492 (1959).
- ⁴⁵⁾ Hauffe K., Flint H. G., Ann. Phys., 15, 141 (1955).
- ⁴⁶⁾ Jenny D. A., Bube R. H., Phys. Rev., 96, 1190 (1954).
- ⁴⁷⁾ de Nobel D., Philips Res. Rep., 14, 361, 430 (1959).
- ⁴⁸⁾ Пилат И. М., Физика твердого тела, 1, 354 (1959);
Гусев С. В., Ракин Г. В., Физика твердого тела, 4, 437 (1963).
- ⁴⁹⁾ van Wieringen J. S., Disc. Faraday Soc., 19, 118 (1955).
- ⁵⁰⁾ Justi E., Lautz G., Z. Naturf., 7a, 191 (1952); Abhandl. Braunsch. wiss. Ges., 4, 107 (1952).
- ⁵¹⁾ Croatto U., Bruno M., Gazz. chim. ital., 78, 95 (1948).
- ⁵²⁾ Bruni G., Ferrari A., Z. Kristallogr., 89, 499 (1934).
- ⁵³⁾ Zintl E., Croatto U., Z. anorg. allgem. Chem., 242, 79 (1939).
- ⁵⁴⁾ Brauer G., Holtshmidt H., Z. anorg. allgem. Chem., 265, 105 (1951).
- ⁵⁵⁾ Rüdorff W., Valet G., Z. anorg. allgem. Chem., 271, 257 (1953);
Brauer G., Tiessler R., Z. anorg. allgem. Chem., 271, 273 (1953);
Hund F., Wagner R., Peetz U., Z. Electrochem., 56, 61 (1952).
- ⁵⁶⁾ Weyl W. A., Outline of Course Ceramics 505, p. 118, Pennsylvania State College 1952;
Weyl W. A., Forland T., ONR Tech. Rept. nr. 2, Contract nr. N6, nr. 269, Task Order nr. 11, NR 032-265, March (1949).
- ⁵⁷⁾ Heikes R. R., Johnston W. D., J. Chem. Phys., 26, 582 (1957).
- ⁵⁸⁾ Hauffe K., Block J., Z. phys. Chem., 198, 232 (1951).
- ⁵⁹⁾ Hauffe K., Grunewald H., Z. phys. Chem., 198, 248 (1951).
- ⁶⁰⁾ Capps W., M. S. Thesis, Pennsylvania State College (1950);
Capps W., Weyl W. A., ONR Tech. Rept. № 27, Contract nr N 60 nr. 269, Task Order nr. 8, NR 032-265 Jan. (1951).
- ⁶¹⁾ Lindner R., Arkiv. Kemi. 4, 381 (1952).
- ⁶²⁾ Grunewald H., Ann. Physik, 14, 129 (1954);
Morin F. J., Phys. Rev., 83, 1005 (1951);
Ishikawa Y., J. Phys. Soc. Japan, 13, 37 (1958);
Finlayson D. M., Smith T., Phil. Mag., 4, 1160 (1959).
- ⁶³⁾ Fuller C. S., Whelan J. M., J. Phys. Chem. Solids, 6, 173 (1958); J. Appl. Phys., 31, 1507 (1960);
Blanc J., Bube R. H., McDonald H. E., J. Appl. Phys., 32, 1666 (1961).
- ⁶⁴⁾ Allen J. W., Cunnell F. A., Nature, 182, 1158 (1958);
Cunnell F. A., Gooch C. H., SERL Tech. J., 10, 83 (1960);
Goldstein B., Bull. Am. Phys. Soc. (II), 4, 408 (1959).
- ⁶⁵⁾ Hrostowski H. J., Fuller C. S., J. Phys. Chem. Solids, 4, 155 (1958).
- ⁶⁶⁾ Edmond J. T., Proc. Phys. Soc. (London), 73, 622 (1959);
Аверкиева Г. К., Емильянко О. В., Ж. теорет. физ., 3, 1787 (1958).
- ⁶⁷⁾ Folbert O. G., Weiss H., Z. Naturf., 10a, 615 (1955).
- ⁶⁸⁾ Whelan J. M., Struthers J. D., Ditzenberger J. A., Bull. Am. Phys. Soc., 5, 162 (1960);
Kolm C., Kulin S. A., Averbach B. L., Phys. Rev., 108, 965 (1957);
Rhoderick E. H., J. Phys. Chem. Solids, 8, 498 (1959).
- ⁶⁹⁾ Grimmeis H. G., Koelmans H., Z. Naturf., 14a, 264 (1959); 15a, 799 (1960).
- ⁷⁰⁾ Folberth O. G., Oswald F., Z. Naturf., 9a, 1050 (1954).
- ⁷¹⁾ Болтакс Б. И., Губоров Я. А., Физика твердого тела, 1, 930 (1960).
- ⁷²⁾ Carino-Canina V., Cohen S., Compt. rend., 249, 919 (1959).
- ⁷³⁾ Mukherji A., Das T. P., Phys. Rev., 111, 1479 (1958).
- ⁷⁴⁾ Folberth O. G., Grimm R., Weiss H., Z. Naturf., 8a, 826 (1953);
Folberth O. G., Madelung O., Weiss H., Z. Naturf., 9a, 954 (1954).
- ⁷⁵⁾ Hilsch R., Proc. Phys. Soc. (London), 73, 685 (1959).
- ⁷⁶⁾ Welker H., Z. Naturf., 7a, 744 (1952).
- ⁷⁷⁾ Hulme K. F., Kemp J. E., J. Phys. Chem. Solids, 10, 335 (1959).
- ⁷⁸⁾ Bube R. H., McCarroll W. H., J. Phys. Chem. Solids, 10, 333 (1959).
- ⁷⁹⁾ Glaser G., Ann. Phys., 27, 207 (1936);
Hilsch R., Ann. Phys., 29, 407 (1937);

- Pohl R. W., Proc. Phys. Soc. (London), **49** extra part 1 (1937);
 Ueta M., J. Phys. Chem. Solids, **2**, 83 (1957);
 Poddubny W., Acta physiochim. URSS, **9**, 703 (1958).
⁸⁰⁾ Wagner C., Hantelmann P., J. Chem. Phys., **18**, 72 (1950);
 Kelting H., Witt H., Z. Physik, **126**, 697 (1949);
 Witt H., Z. Physik, **134**, 117 (1953);
 Kerkhoff F., Z. Physik, **130**, 449 (1951);
 Ronge G., Wagner C., J. Chem. Phys., **18**, 74 (1950);
 Morrison J. A., Rudman R., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 403 (1958);
 Gründing H., Z. Physik, **158**, 577 (1960).
⁸¹⁾ Burstein E., Davisson J. W., Sclar N., Bull. Am. Phys. Soc., **29**, 8 (1954);
 Fredericks W. J., Schott A. B., J. Chem. Phys., **28**, 249 (1958).
⁸²⁾ Арцыбашев С. А., Физ. З. Советунион, **11**, 636 (1937).
⁸³⁾ Akpinar S., Ann. Phys., **37**, 429 (1940);
 Honrath W., Ann. Phys. **29**, 2121 (1937);
 Halperin A., Lewis N., Phys. Rev., **119**, 510 (1960).
⁸⁴⁾ Camagni P., Chiarotti G., Fumi F. G., Giulotti L., Phil. Mag., **45**, 225 (1954);
 Camagni P., Suppl. Nuovo Cimento, **9**, 372 (1958);
 Camagni P., Ceresara S., Chiarotti G., Phys. Rev., **118**, 1226 (1960);
 Seitz F., Phys. Rev., **83**, 134 (1951);
 Kondo S., J. Phys. Soc. Japan, **5**, 200 (1950);
 Hirai M., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1308 (1960);
 Kleefstra M., Thesis University Groningen (1961);
 Pick H., Ann. Phys., **35**, 73 (1939); Z. Physik, **114**, 127 (1939);
 Ishiguro M., Sugioka E., Takeuchi N., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1303 (1960);
 Heiland G., Kelting H., Z. Physik, **126**, 689 (1949);
 Harten H. U., Z. Physik, **126**, 619 (1949);
 Cole G. R., Friauf R. J., Phys. Rev., **107**, 387 (1957);
 West E. J., Compton W. D., Phys. Rev., **108**, 576 (1957).
⁸⁵⁾ Dalbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Phys. Rev., **104**, 599, 605 (1956).
⁸⁶⁾ Ronge G., Wagner C., J. Chem. Phys., **18**, 74 (1950).
⁸⁷⁾ Burstein E., Oberley J. J., Henvis B. W., Davisson J. W., Phys. Rev., **81**, 459 (1951);
 Шамовский Л. М., Гастева М. Т., ЖФХ, **28**, 1266 (1957).
⁸⁸⁾ Ogawa S., Yokozawa Y., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 1116 (1959).
⁸⁹⁾ Jonker G. H., van Santen J. H., Physica, **16**, 337 (1950).
⁹⁰⁾ Haven Y., Rec. trav. chim. Pays Bas, **69**, 1259, 1471, 1505 (1949).
⁹¹⁾ Jonker G. H., Physica, **20**, 1118 (1954).
⁹²⁾ van Santen J. H., Jonker G. H., Physica, **16**, 599 (1950).
⁹³⁾ Крылов Е. И., Шарнин А. А., ЖОХ, **25**, 1680 (1955).
⁹⁴⁾ Hägg G., Z. phys. Chem., **B29**, 192 (1935).
⁹⁵⁾ Straumanis M. E., Dravnickis A., J. Am. Chem. Soc., **71**, 683 (1949),
 Straumanis M. E., das Gupta S. C., Ma C. H., Z. anorg. allgem. Chem. **265**, 209 (1951);
 Huibregtse E. J., Barker D. B., Danielson G. C., Phys. Rev., **84**, 152 (1951);
 Brown B. W., Banks E., Phys. Rev., **84**, 609 (1951);
 Conroy L. E., Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3520 (1952);
 Juretschke H. J., Phys. Rev., **86**, 124 (1952);
 Gardner W. R., Danielson G. C., Phys. Rev., **93**, 46 (1954);
 Brown B. W., J. Am. Chem. Soc., **76**, 963 (1954);
 Ellerbeck L. D., Shanks H. R., Sidles P. H., Danielson G. C., J. Chem. Phys., **35**, 298 (1961).
⁹⁶⁾ Rüdorff W., Valet G., Z. Naturf., **7b**, 57 (1952);
 Hund F., Peetz H., Kottenhahn G., Z. anorg. allgem. Chem., **278**, 184 (1955).
⁹⁷⁾ Bruni G., Ferrari A., Z. Kristallogr., **89**, 499 (1934).
⁹⁸⁾ Green D. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 2117 (1954).
⁹⁹⁾ Mitford R. N. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2023 (1958).
¹⁰⁰⁾ Stahl-Brada R., Low W., Phys. Rev., **116**, 561 (1959).
¹⁰¹⁾ Kauer E., Halbleiterprobleme, Ed. F. Sautter, Vol. 4, Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1960.
¹⁰²⁾ Mitoff S. P., J. Chem. Phys., **31**, 1261 (1959); **33**, 941 (1960);
 Schmalzried H., J. Chem. Phys., **33**, 940 (1960).
¹⁰³⁾ Low W., Phys. Rev., **101**, 1827 (1956); **105**, 792 (1957); Proc. Phys. Soc. (London), **69**, 1169 (1956);
 Sorokin P. P. et al., Phys. Rev., **112**, 1513 (1958);

- Wertz J. E. et al., Disc. Faraday Soc., No. 26, 66 (1958);
 Coles B. A., Phys. Rev. Letters, 4, 116 (1960).
¹⁰⁴ Peter M., Phys. Rev., 113, 801 (1959).
¹⁰⁵ Chevillot J., Brenet J., Compt. rend., 248, 776 (1959).
¹⁰⁶ Chevillot J., Brenet J., Compt. rend., 249, 1869 (1959).
¹⁰⁷ Heikes W., Johnston W. D., Bull. Am. Phys. Soc., 3, 98 (1958).
¹⁰⁸ Delesji J., Czechoslov. J. Phys., 6, 629 (1956);
 Camagni P., Phil. Mag., 45, 225 (1954);
 Pick H., Z. Physik, 114, 127 (1939);
 Wolff H., Z. Physik, 110, 512 (1938);
 Hummel H., Thesis, Göttingen (1950);
 Etzel H. W., Phys. Rev., 87, 906 (1952);
 Caffyn J. E., Ridley B. K., Proc. Phys. Soc. (London), 77, 153 (1961).
¹⁰⁹ Stasiw O., Teltow J., Ann. Phys., 1, 261 (1947);
 Etzel H. W., Maurer R. J., J. Chem. Phys., 18, 1003 (1950);
 Schöne E., Stasiw O., Teltow J., Z. phys. Chem., 197, 145 (1951);
 Lidiard A. B., Phys. Rev., 94, 29 (1954).
¹¹⁰ Арцыбашев С. А., Борисов Н. Б., Phis. Z. Sovietunion, 10, 44 (1936).
¹¹¹ Катц М. Л., ДАН СССР, 1, 44 (1956).
¹¹² Делимарский Ю. К., Шейко Л. Н., Фещенко В. Г., ЖФХ, 29, 1499 (1955).
¹¹³ Haven Y., Rept. Conf. Defects in Crystalline Solids, Bristol, 1954, The Phys. Soc., London, 1955, p. 261; J. Chem. Phys., 21, 171 (1953).
¹¹⁴ Parfianowitch J. A., Schipzyn S. A., Acta Physicochim. USSR, 6, 263 (1937);
 Погдин С., ЖФХ, 4, 12 (1941).
¹¹⁵ Chemla M., Compt. rend., 232, 1553 (1951).
¹¹⁶ Болтакс Б. И., Сосинов И. И., Ж. техн. физ., 3, 943 (1958).
¹¹⁷ Morigaka K., Fujimoto M., Itoh J., J. Phys. Soc. Japan, 13, 1174 (1958).
 Watkins G. D., Phys. Rev., 113, 79 (1959);
 Yokozawa Y., J. Phys. Soc. Japan, 15, 1131 (1960).
¹¹⁸ Hayes W., Disc. Faraday Soc., No. 26, 58 (1958).
¹¹⁹ van Uniter L. G., J. Chem. Phys., 24, 306 (1956).
¹²⁰ Verwey E. J. W., Bull. Soc. Chim. France D122 (1949);
 Verwey E. J. W., Semiconducting Materials, Ed. Henisch, Academic Press, New York, 1951 p. 151;
 Verwey E. J. W., Наауман P. W., Ромейн F. C., Chem. Weekblad, 44, 705 (1948).
¹²¹ Johnson G. H., Weyl W. A., J. Am. Ceram. Soc., 32, 398 (1949);
 Parravano G., J. Chem. Phys., 23, 5 (1955);
 Hauffe K., Reaktionen in und an festen Stoffen; Springer, Berlin, 1955;
 Morin F. J., Phys. Rev., 93, 1199 (1954);
 Miller R. C. et al., J. Chem. Phys., 31, 116 (1959);
 Hauffe K., Vierk A. L., Z. phys. Chem., 196, 160 (1950).
¹²² Hauffe K., Ann. Phys., 8, 201 (1950).
¹²³ Moon Taik Shim, Moore W. J., J. Chem. Phys., 26, 802 (1957).
¹²⁴ Croatto U., Gazz. chim. ital., 74, 20 (1944).
¹²⁵ Grunewald H., Neumann W., Z. angew. Physik., 9, 447 (1957).
¹²⁶ Grunewald H., Neumann W., Ann. Physik. (Lpz), 7, 198 (1958).
¹²⁷ Bloem J., Philips Res. Rep., 11, 273 (1956);
 Bloem J., Kröger F. A., Vink H. J., Rept. Conf. Defects in Crystalline Solids, Bristol 1954, The Phys. Soc., London, 1955, p. 273.
¹²⁸ Smolczyk J., Naturwissenschaften, 41, 84 (1954); Z. Elektrochem., 58, 263 (1954); см. также Блоем ¹²⁷).
¹²⁹ Болтакс Б., Мохов И. Н., Ж. техн. физ., 3, 974 (1958).
¹³⁰ Ковальчик Т. Л., Маслоковец Ю. П., Ж. техн. физ., 1, 2337 (1957).
¹³¹ Lely J. A., Ber. deutsch. keram. Ges., 32, 229 (1955);
 Lely J. A., Kröger F. A., Rept. Conference on Semiconductors and Phosphors, Garmisch, 1956, Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1958, p. 525;
 van Dalli H. J. et al., J. App. Phys., 32S, 2225 (1961); J. Phys. Chem. Solids, 24, 109 (1963).
¹³² Иванов Л. И., Брушинина-Грановская В. И., Ж. техн. физ., 26, 220 (1956);
 Kendall J. T., J. Chem. Phys., 21, 821 (1953).
¹³³ Lely J. A., Kröger F. A., Rept. Conf. Semiconductors and Phosphors, Garmisch 1956; Vieweg, Braunschweig, 1958, p. 514.
¹³⁴ van Wieringen J. S., Rept. Conf. Semiconductors and Phosphors, Garmisch, 1956, Vieweg, Braunschweig, 1958, p. 367;
 Woodbury H. H. et al., Bull. Am. Phys. Soc. (II), 4, 144 (1959).
¹³⁵ v. Vultee J., Lietz J., Neues Jahrb. Mineral., 3, 49 (1956).

- ¹³⁶⁾ Hensler J. R., *Nature*, **183**, 672 (1959);
Stanley J. M., Theokritof S., *Amer. Mineral*, **41**, 527 (1956).
- ¹³⁷⁾ van Wieringen J. S., Kats A., *Archiv. Sci. Geneva*, **12**, 203 (1959).
- ¹³⁸⁾ Flood H., Krog T., Sorum H., *Tidsskr. Kemi Bergvesen Met.*, **3**, 55 (1943);
6, 32, 59 (1946).
- ¹³⁹⁾ Озеров П. П., *ДАН СССР*, **99**, 93 (1954).
- ¹⁴⁰⁾ Low W., Rosenberger U., *Phys. Rev.*, **116**, 621 (1959).
- ¹⁴¹⁾ Dviz M., Low W., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **75**, 136 (1960);
Baker J. M., Hayes W., Jones D. A., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **73**, 942 (1959).
- ¹⁴²⁾ Müller K. A., *Phys. Rev. Letters*, **2**, 341 (1959); *Helv. Phys. Acta*, **33**, 497 (1960).
- ¹⁴³⁾ Müller K. A., *Helv. Phys. Acta*, **31**, 173 (1958).
- ¹⁴⁴⁾ Low W., *Phys. Rev.*, **98**, 426 (1955).
- ¹⁴⁵⁾ Croatto U., Mayer A., *Gazz. chim. ital.*, **73**, 199 (1943).
- ¹⁴⁶⁾ Brauer P., *Z. Naturf.*, **6a**, 560 (1951);
Urbach F., Hemmendinger H., Pearlman D., *In Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials*, Eds. G. R. Fonda and F. Seitz Wiley & Sons, New York, 1948, p. 279;
Keller S. P., *J. Chem. Phys.*, **30**, 434 (1959).
- ¹⁴⁷⁾ Дубинин В. Г., Трапезникова З. А., *Оптика и спектроскопия*, **9**, 187 (1960);
Keller S. P., *J. Chem. Phys.*, **30**, 556 (1959);
Title R. S., *Phys. Rev. Letters*, **3**, 273 (1959).
- ¹⁴⁸⁾ Hund F., Mezger R., *Z. phys. Chem.*, **201**, 268 (1952);
Hund F., Dürrwächter W., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **265**, 67 (1951);
Hund F., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **274**, 105 (1953).
- ¹⁴⁹⁾ Brauer G., Gradingner H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **276**, 209 (1954).
- ¹⁵⁰⁾ Brauer G., Holtsmidt H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **265**, 105 (1951).
- ¹⁵¹⁾ Low W., Shaltiel D., *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 315 (1958).
- ¹⁵²⁾ Johnson G. H., Weyl W. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 398 (1949).
- ¹⁵³⁾ Johnson G. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 97 (1953);
Frederikse H. P. R., Hosler W. R., *Bull. Am. phys. Soc.*, **4**, 180 (1959);
Grunewald H., *Am. Phys.*, **14**, 121 (1954);
Hauffe K., Grunewald H., Tränckler-Greese G., *Z. Elektrochem.*, **56**, 937 (1952).
- ¹⁵⁴⁾ Gerritsen H. J., *Phys. Rev. Letters*, **2**, 153 (1959); *J. Appl. Phys.*, **31**, 1566 (1960);
Sierro J., Muller K., Lacroix R., *Arch. Sci. Geneve*, **12**, 122 (1959);
Helv. Phys. Acta, **32**, 286 (1959).
- ¹⁵⁵⁾ Carter D. L., Okaya A., *Phys. Rev.*, **118**, 1485 (1960).
- ¹⁵⁶⁾ Geschwind S., Linn D. F., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4**, 261 (1959).
- ¹⁵⁷⁾ van Utert L. G., Swanekamp F. W., *J. Appl. Phys.*, **28**, 153 (1957).
- ¹⁵⁸⁾ Bogner G., Mollwo E., *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 136 (1958);
Rupprecht H., *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 144 (1958);
Wagner C., *J. Chem. Phys.*, **18**, 62 (1950).
- ¹⁵⁹⁾ Hauffe K., Vierk A. L., *Z. phys. Chem.*, **196**, 160 (1950).
- ¹⁶⁰⁾ Thomas D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 31 (1959);
Kawamura H., Ishiwatari K., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 574 (1958).
- ¹⁶¹⁾ Mollwo E., *Z. Physik*, **138**, 478 (1954);
Thomas D. G., Lander J. J., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1136 (1956).
- ¹⁶²⁾ Papazian H. A., Flinn P. A., Tivich D., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 84 (1957);
Mollwo E., *Z. Physik*, **162**, 557 (1961).
- ¹⁶³⁾ Dorian P., *Phys. Rev.*, **112**, 1058 (1958).
- ¹⁶⁴⁾ Watkins G. D., *Phys. Rev.*, **110**, 986 (1958).
- ¹⁶⁵⁾ Kröger F. A., Vink H. J., *J. Chem. Phys.*, **22**, 250 (1954).
- ¹⁶⁶⁾ Prener J. S., Weil D. J., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 409 (1959);
Hoogenstraaten W., *Philips Res. Rep.*, **13**, 515 (1958);
Klassens H. A., *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 72 (1953);
Kröger F. A., Dikhoff J. A. M., *Physica*, **26**, 297 (1950).
- ¹⁶⁷⁾ Potter R. M., Aven M., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4**, 227 (1959).
- ¹⁶⁸⁾ Lind E. L., Bube, *Bull. Am. Phys. Soc. (II)*, **1**, 110 (1956);
Bube R. H., *Phys. Rev.*, **105**, 1711 (1957).
- ¹⁶⁹⁾ Apple E. F., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 271 (1959).
- ¹⁷⁰⁾ Smith J. F., Danielson G. C., *J. Chem. Phys.*, **22**, 266 (1954).
- ¹⁷¹⁾ Telkes M., *J. Appl. Phys.*, **18**, 1116 (1947).
- ¹⁷²⁾ Wagner C., *Naturwissenschaften*, **31**, 265 (1943);
Hund F., *Z. Elektrochem.*, **55**, 363 (1951); *Z. anorg. Chem.*, **274**, 105 (1953);
Weininger J. L., Zemany P. D., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1469 (1954);
Peters H., Möbbius H. H., *Naturwissenschaften*, **45**, 309 (1958); *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **209**, 298 (1958).

- 173) Hund F., Z. phys. Chem., **199**, 142 (1952).
- 174) Аугустиник А. И., Анцелевич Н. С., ЖФХ, **27**, 937 (1953);
Ebert F., Cohn E., Z. anorg. allgem. Chem., **213**, 321 (1933).
- 175) Gränicher H., Jaccard C., Scherrer P., Steinmann A., Helv. Phys. Acta, **28**, 300 (1955);
Steinmann A., Helv. Phys. Acta, **30**, 575, 581 (1957);
Gränicher H., Proc. Roy. Soc. London, **A247**, 453 (1958);
Jaccard C., Helv. Phys. Acta, **32**, 89 (1959).
- 176) Лущик Н. Е., Изв. Эстонской АН, серия физики и астрономии, Исследования по люминесценции, **10**, 68 (1959).
- 177) Low W., Phys. Rev., **109**, 247, 256 (1958).
- 178) Low W., Phys. Rev., **105**, 801 (1957).
- 179) Wood D. L., Clogston A. M., Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 241 (1959).
- 180) Rüdorff W., Walter G., Standler J., Z. anorg. Chem., **297**, 1 (1958).
- 181) Cossee P., J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 489 (1958).
- 182) McClure D. C., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 311 (1957).
- 183) Orgel L. E., Nature, **179**, 1348 (1957);
Singh L., Nature, **181**, 1264 (1958);
Sugano S., Tanabe Y., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 880 (1958);
Sugano S., Tsujikawa I., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 899 (1958);
Neuhaus W., Schilly, Festheft Deutsche Ges. Edelsteinkunde, p. 105.
- 184) Romeijn F. S., Philips Res. Rep., **8**, 304, 321 (1953).
- 185) Wieber R. N. et al., J. Appl. Phys., **31**, 608 (1960).
- 186) Maenhout W. Vorst van de, Physica, **24**, 996 (1958).
- 187) Jung L., Stasiw O., Teltow J., Z. phys. Chem., **198**, 186 (1951).
- 188) Zaromb S., Brill R., J. Chem. Phys., **24**, 895 (1956).
- 189) Fischer W. A., Lorenz G., Arch. Eisenhüttenwesen, **27**, 497 (1957); **28**, 293 (1958); Z. phys. Chem. (Frankfurt), **18**, 265, 308 (1958).
- 190) Hayes W., Nichols G. M., Phys. Rev., **117**, 993 (1960).
- 191) Yoffe A. D., Deb S. K., Evans B. L., Nature, **180**, 294 (1957);
Bowden F. P., Yoffe A. D., Fast Reactions in Solids, Butterworth Scient. Publ., 1958, p. 34.
- 192) Wuensch B. J., Vasilos T., Proc. 4th Internat. Symp. Reactivity Solids; Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 57.
- 193) Haul R., Just D., Dümbsen G., Proc. 4th Internat. Symp. Reactivity Solids; Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 65; J. Appl. Phys., **33**, 487 (1962).
- 194) Geschwind S., Kisliuk P., Klein M. P., Remeika J. P., Wood D. L., Phys. Rev., **126**, 1684 (1962).
- 195) Morgan P. E. D., Welch A. J. B., 4th Internat. Symp. Reactivity Solids, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 105.
- 196) Schwab G. M., Rau M., Ehrenstorfer S., Proc. 4th Internat. Symp. Reactivity Solids, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 392.
- 197) Murin A., Lurie B., Lebedev N., Proc. 4th Internat. Symp. Reactivity Solids, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 489.
- 198) Scouler W. J., Tech. Rep. 147, Lab. Insulation Research, MIT (1960).
- 199) Ure R. W., J. Chem. Phys., **26**, 1363 (1957).
- 200) Bontinck W., Physica, **24**, 650 (1958).
- 201) Smakula A., Z. Physik, **59**, 603 (1930).
- 202) Schulman J. H., Ginther R. J., Kirk R. D., J. Chem. Phys., **20**, 1966 (1952).
- 203) Peter M., Mock J. B., Phys. Rev., **118**, 137 (1960).
- 204) Hempstead C. F., Bowers K. D., Phys. Rev., **118**, 131 (1960).
- 205) Avinor M., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 211 (1960);
Meijer G., Avinor M., Philips Res. Rep., **15**, 225 (1960).
- 206) Walsh W. M., Phys. Rev. Letters, **4**, 507 (1960).
- 207) Heijne L., Thesis, Amsterdam p. 70 (1960); Philips Res. Rep. suppl., № 4 (1961).
- 208) Apple E. F., Prenner J. S., J. Phys. Chem. Solids, **13**, 81 (1960).
- 209) Hansler R. L., Segelken W. G., J. Phys. Chem. Solids, **13**, 124 (1960).
- 210) Low W., Weger M., Phys. Rev., **118**, 1130 (1960).
- 211) Hall T. P. R., Hayes W., J. Chem. Phys., **32**, 1871 (1960).
- 212) Low W., Phys. Res., **118**, 1608 (1960).
- 213) Cohen A. J., J. Phys. Chem. Solids, **13**, 321 (1960).
- 214) Sugiura Y., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1217 (1960).
- 215) Hirai M., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1308, 1356 (1960);
Martienssen W., Z. Physik, **131**, 488 (1952).
- 216) Krisement O., Trömel G., Z. Naturf., **15a**, 634 (1960).
- 217) Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5556 (1959).
- 218) Sienko M. J., Mazumder B. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3508 (1960).
- 219) Conroy L. E., Sienko M. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4048 (1957).

- 220) Flood H., Krog Th., Sørum П., Tidsskrift for Kemi Bergvesen og Metallurgi, **6**, 32 (1946).
- 221) Flood H., Krog Th., Sørum H., Tidsskrift for Kemi Bergvesen og Metallurgi, **6**, 59 (1946).
- 222) Flood H., Sørum H., Tidsskrift for Kemi Bergvesen og Metallurgi, **3**, 55 (1943).
- 223) Gerritsen H. J., Lewis H. R., Phys. Rev., **119**, 1010 (1960).
- 224) Lambe J., Kikuchi C., Phys. Rev., **119**, 1256 (1960).
- 225) Ogawa S., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1475 (1960).
- 226) Klasens H. A., Zalm P., Huysman F. O., Philips Res. Rep., **8**, 441 (1953).
- 227) Smith A. L., J. Electrochem. Soc., **101**, 189 (1954).
- 228) Lander J. J., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 324 (1960).
- 229) Antell G. R., J. Appl. Phys., **31**, 1686 (1960).
- 230) Марковский Л. Я., Оршанская Н. С., Оптика и спектроскопия, **9**, 40 (1960).
- 231) Мелик-Гайказян И. Я., Завадовская Е. К., Трешкина М. Н., Оптика и спектроскопия, **9**, 43 (1960).
- 232) Tubota H., Suzuki H., Hirakawa K., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1701 (1960); Jap. J. Appl. Phys., **2**, 259 (1963).
- 233) Jenny D., Braunstein R., J. Appl. Phys., **29**, 596 (1958).
- 234) Edmond J. T., Proc. Phys. Soc. (London), **73**, 622 (1959); Folberth O. G., Schillmann E., Z. Naturf., **12a**, 943 (1957).
- 235) Dorain P. B., Phys. Rev., **120**, 1190 (1960).
- 236) Andresen H. G., Phys. Rev., **120**, 1606 (1960); J. Chem. Phys., **35**, 1090 (1961).
- 237) Conn J. B., Taylor R. C., J. Electrochem. Soc., **107**, 977 (1960).
- 238) Tittle R. S., Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 508 (1960).
- 239) Cimino A., Marezzio M., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 57 (1960).
- 240) van Houten S., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 7 (1960).
- 241) Sugano S., Shawlow A. L., Varsanyi F., Phys. Rev., **120**, 2045 (1960).
- 242) Antell G. R., J. Appl. Phys., **31**, 1686 (1960).
- 243) Koelmans H., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 69 (1960); Wendel G., Z. Naturf., **16a**, 916 (1961).
- 244) Seifert G., Stasiw O., Volke Ch., Naturwissenschaften, **41**, 58 (1954); Scheidler G., Naturwissenschaften, **45**, 9 (1958); Koswig H. D., Z. Physik, **149**, 204 (1957); Volke Ch., Ann. Phys. (6), **19**, 203 (1956); Z. Physik, **138**, 623 (1954).
- 245) Laurence N., Phys. Rev., **120**, 57 (1960); Barr L. W., Morrison J. A., Paper presented at the NASA Symposium on Diffusion in Solids, Cleveland, Ohio, Oct., 1960.
- 246) Uldman F. G., Nature, **190**, 161 (1961).
- 247) Giess E. A., Grey T. J., in Kinetics of High-Temperature Processes, Ed. W. D. Kingery, Technology Press, MIT, 1959, p. 11.
- 248) Umeda J., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 124 (1961).
- 249) Kingery W. D., Doty M. E., Pappis J., Hill D. C., J. Amer. Ceram. Soc., **42**, 393 (1949); см. также Kinetics of High-Temperature Processes, Ed. W. D. Kingery, Technology Press MIT, 1959, p. 37; Schmalzried H., Z. Elektrochem., **66**, 572 (1962).
- 250) Kleber W., Peibst H., Reinhold I., Z. phys. Chem. (Leipzig), **216**, 98 (1961).
- 251) Heiland G., Mollwo E., Stöckmann F., Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, **8**, 191 (1959); Bogner G., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 235 (1961).
- 252) Arneth R., Diplomarbeit University Erlangen (1955).
- 253) Wachtel A., J. Electrochem. Soc., **108**, 534 (1961).
- 254) Broser I., Schulz H. J., J. Electrochem. Soc., **108**, 545 (1961).
- 255) Glasner A., Reisfeld R., J. Phys. Chem. Solids, **18**, 345 (1961).
- 256) Makishima S. et al., J. Phys. Chem. Solids, **18**, 264 (1961).
- 257) Makishima S. et al., Bull Chem. Soc. Japan, **27**, 476 (1954).
- 258) Moser F., Nail N. R., Urbach F., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 153 (1957); **9**, 217 (1959).
- 259) Wertz J. E., Orton J. W., Auzins P., J. Appl. Phys., **33** S, 322 (1962); Orton J. W. et al., Proc. Phys. Soc. (London), **78**, 554 (1961).
- 260) Schwab G. M., Schmid H., J. Appl. Phys., **33** S, 426 (1962).
- 261) Koelmans H., Grimmeis H. G., Physica, **27**, 606 (1961).
- 262) Tubota H. et al., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1038 (1961).
- 263) Känzig W., Cohen M. H., Phys. Rev. Letters, **3**, 509 (1959).
- 264) Rolfe J., Lipsett F. R., King W. J., Phys. Rev., **123**, 447 (1961).
- 265) Goldsmid H. J., Proc. Intern. Conf. Semiconductors., Prague, p. 1015 (1960).
- 266) Schlosser E. G., Z. Elektrochem., **65**, 453 (1961).

- 267) Pierce C. B., Phys. Rev., **123**, 744 (1961);
Allnat A. R., Jacobs P. W. M., Trans. Faraday Soc., **58**, 116 (1962).
- 268) Harman T. C., Quart. Progr. Rep. Lincoln Lab. Solid State Res. July 1961, p. 20.
- 269) Pappalardo R., Dietz R. E., Phys. Rev., **123**, 1188 (1961).
- 270) Pappalardo R., J. Mol. Spectrosc., **6**, 554 (1961).
- 271) Pappalardo R., Wood D. L., Linares R. C., J. Chem. Phys., **35**, 1460, 2041 (1961).
- 272) Bergé P., Bull. Soc. Française de Minéral. et Cristallogr., **83**, 57 (1960).
- 273) Kerkhoff F., Z. Physik, **158**, 595 (1960).
- 274) Vasek K., Ringeisen J., J. Phys. et Rad., **22**, 519 (1961).
- 275) Лущик Ч. Б. и сотр., Физика твердого тела, **3**, 855 (1961).
- 276) Tucker R. F., Jr., Phys. Rev., **112**, 725 (1958);
Ciccarello I. S., Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Phil. Mag., **5**, 723 (1960);
Bellomonte L. et al., Phys. Rev. Letters, **9**, 84 (1962).
- 277) Lúty F., Z. Physik, **165**, 17 (1961).
- 278) Sze S. M., Wei L. Y., Phys. Rev., **124**, 84 (1961).
- 279) O'Keeffe M., Moore W. J., J. Chem. Phys., **35**, 1324 (1961).
- 280) West W., Saunders V. I., J. Phys. Chem., **63**, 45 (1959).
- 281) Dewald J. F., Bell Syst. Tech. J., **39**, 638 (1960).
- 282) Koswig H. D., Z. Naturf., **16a**, 1103 (1961); Czech. J. Phys., **13**, 197 (1963).
- 283) Geschwind S., Remeka J. P., J. Appl. Phys., **33**, 370 (1962).
- 284) Gruzensky P. M., Scott A. B., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 129 (1961).
- 285) Лященко В. И., Скубенко А. Ф., Физика твердого тела, **3**, 1817 (1961).
- 286) Vieland L. J., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 318 (1961).
- 287) Peters H., Möbius H. H., Z. Phys. Chem., **209**, 298 (1958); Naturwissenschaften, **45**, 309 (1958).
- 288) Peters H., Mann G., Naturwissenschaften, **45**, 209 (1958).
- 289) Scholtz A., Ann. Phys., **7**, 179 (1961);
MacMillan A. J., Tech. Rep., 172, Lab. for Insulation Research MIT, Oct. 1962.
- 290) Eigen M., de Maeyer L., Proc. Roy. Soc. (London), **A247**, 505 (1958).
- 291) Iribarne J. V., Levi L., de Pena R. G., Norscini R., J. Chim. phys., **58**, 208 (1961).
- 292) Zdanowicz W., Acta Physica Polon., **21**, 541 (1962).
- 293) Illingworth R., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 129 (1963).
- 294) Jacobs P. W. M., Papazian H. A., Phys. Rev., **127**, 1567 (1962).
- 295) Gruzensky P. M., Scott A. B., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 128 (1961).
- 296) Coker E. H., Decius J. C., Scott A. B., J. Chem. Phys., **35**, 745 (1961).
- 297) Jacobs P. W. M., Maycock J. N., цит. по [294].
- 298) Cape J., Phys. Rev., **122**, 18 (1961).
- 299) Patterson D. A., Phys. Rev., **127**, 1564 (1962).
- 300) Chester P. F., J. Appl. Phys., **32**, 2233 (1961).
- 301) Ru-Tao Kyi, Phys. Rev., **128**, 151 (1962).
- 302) Okaya A., Bull. Am. Phys. Soc., **7**, 613 (1962).
- 303) Koswig H. D., Kunze I., Phys. Stat. Sol., **3**, 81, 254 (1963).
- 304) Arend H., Coufova P., Czech. J. Phys., **13**, 55 (1963).
- 305) Feretti A. et al., J. Appl. Phys., **34**, 388 (1963).
- 306) Herrick C. S., Tevebaugh A. D., J. Electrochem. Soc., **110**, 119 (1963).
- 307) Prener J. S., Kingsley J. D., J. Chem. Phys., **38**, 667 (1963).
- 308) Huml K., Bohun A., Phys. Stat. Sol., **3**, 250 (1963).
- 309) Jain S. C., Paraschar D. C., Phys. Letters, **4**, 36 (1963).
- 310) Лурье Б. Г., Мурин А. Н., Бригевич Р. Ф., Физика твердого тела, **4**, 1432 (1963).
- 311) Мурин А. Н., Банасевич С. Н., Гришко Ю. С., Физика твердого тела, **3**, 1762 (1962).
- 312) Jain S. C., Dahake S. L., Phys. Letters, **3**, 308 (1963).
- 313) Simkovich G., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 213 (1963).
- 314) Ritschel H., Schmidt G., Phys. Stat. Sol., **3**, 294, 303 (1963).
- 315) Блоем J., Kröger F. A., Philips Res. Rep., **12**, 281 (1957);
Андромонов В. С., Барышев Н. С., Аверьянов И. С., Физика твердого тела, **4**, 626 (1963).
- 316) Bloem J., Kröger F. A., Philips Res. Rep., **12**, 303 (1957).
- 317) Address B., Z. Physik, **170**, 1 (1962).
- 318) Anthony A. M., Compt. rend., **256**, 1718 (1963).
- 319) Keip J. D., Dutton H. M., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 563 (1963).
- 320) Vieland L. J., Kudman L., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 437 (1963).
- 321) Tennery V. J., Cook R. L., J. Am. Ceram. Soc., **44**, 187 (1961).
- 322) Pretzel F. E., Rushing C. C., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 232 (1961).
- 323) Hall J. L., Schumacher R. T., Phys. Rev., **127**, 1892 (1962).
- 324) Pfahnl A., J. Electrochem. Soc., **110**, 381 (1963).

- ³²⁵) Reuter B., Z. Elektrochem., **66**, 832 (1962).
³²⁶) Sander W., Z. Physik, **169**, 353 (1962).
³²⁷) Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Phys. Rev., **104**, 599 (1956).
³²⁸) Fritz B., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 375 (1962).
³²⁹) Kerkhoff F., Martienssen W., Sander W., Z. Physik, **173**, 184 (1963).
³³⁰) Tubota H., Jap. J. Appl. Phys., **2**, 259 (1963).
³³¹) Engeler W., Levinstein H., Stannard C., Jr., J. Phys. Chem. Solids, **22**, 249 (1961).
³³²) Kato H., Takayanagi S., Jap. J. Appl. Phys., **2**, 250 (1963).
³³³) Smirous K., Hruby A., Stourac L., Czech. J. Phys., **13**, 350 (1963).

определенным и зависит от положения электронных энергетических уровней и величин энергий образования атомных дефектов; при этом единственным фактором, который может вызвать изменение типа дефектов, является температура. В соединениях же тип преобладающих заряженных собственных дефектов не постоянен и зависит от условий приготовления соединения (от парциального давления компонентов, а в общем случае от активностей компонентов в смежных фазах или от отклонения от стехиометрии — независимо от того, какой из этих факторов рассматривается в качестве основного параметра). В соответствии с этим изменяется и механизм внедрения примесного атома. Ниже рассмотрены некоторые частные случаи. Сначала (разд. XVI.2—6) обсуждаются свойства PbS, легированного Ag или Bi, когда $K_1 > K'_s$ и донорные и акцепторные уровни залегают неглубоко, так что практически полная ионизация доноров и акцепторов достигается даже при комнатной температуре. После этого рассматриваются более сложные случаи:

а) большая глубина залегания уровней и как следствие неполная ионизация примесных центров (AgBr, разд. XVI.7; NaCl, разд. XVI.8); K'_f (или K'_s) $> K_1$; кроме того, заметную роль играет ассоциация дефектов;

б) собственные дефекты создают несколько уровней (CdTe, ZnS, разд. XVI.9.10);

в) амфотерные примесные атомы: атомы примеси занимают два типа мест в решетке, в которых их поведение различно (например, GaAs + Si, разд. XVI.11);

г) атомы примеси, располагающиеся в одном месте решетки, создают несколько уровней (изменение валентности, например MgO + Mn, разд. XVI.12).

XVI.2. СИСТЕМА PbS + Bi ИЛИ Ag

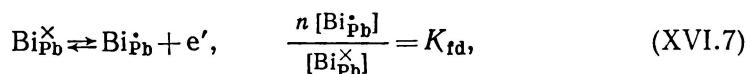
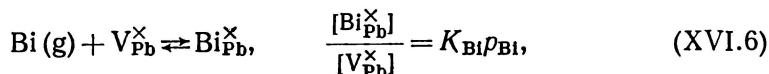
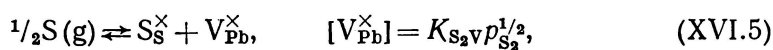
Рассмотрим механизм внедрения (и растворения) висмута в PbS, когда сульфид свинца при данных температуре и давлении серы находится в равновесии с источником висмута, активность которого меняется (p_{Bi}). Предполагается, что висмут замещает в кристалле свинец и действует как донор (это соответствует экспериментальным данным). Описывающая этот случай система уравнений содержит уравнения, характеризующие внутреннее и внешнее равновесия в чистом PbS (см. разд. XV.1), процесс переноса висмута, ионизацию образующихся центров висмута и условие нейтральности, содержащее концентрации всех заряженных дефектов. Для простоты предположим, что происходит полная ионизация собственных атомных дефектов.

$$0 \rightleftharpoons e' + h^{\cdot}, \quad np = K_1, \quad (XVI.1)$$

$$0 \rightleftharpoons V'_{Pb} + V_s^{\cdot}, \quad [V'_{Pb}][V_s^{\cdot}] = K'_s, \quad (XVI.2)$$

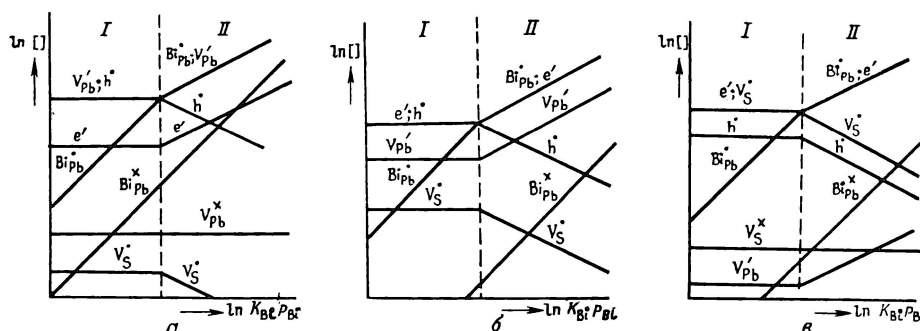
$$V_{Pb}^{\times} \rightleftharpoons V'_{Pb} + h^{\cdot}, \quad \frac{p[V'_{Pb}]}{[V_{Pb}^{\times}]} = K_a, \quad (XVI.3)$$

$$V_s^{\times} \rightleftharpoons V_s^{\cdot} + e', \quad \frac{n[V_s^{\cdot}]}{[V_s^{\times}]} = K_b, \quad (XVI.4)$$



$$n + [V_{Pb}^{\times}] = p + [V_S^{\times}] + [Bi_{Pb}^{\times}]. \quad (XVI.8)$$

При достаточно низких значениях p_{Bi} система ведет себя как чистый PbS. Известно (разд. XIII.4.1 и XV.1), что при описании состояния PbS, находя-



Р и с. XVI.1. Изотермы концентраций собственных и примесных дефектов в соединении, аналогичном PbS, которое находится в равновесии с источником переменной активности висмута при постоянных температуре и давлении серы p_{S_2} . а — высокое давление; б — среднее давление; в — низкое давление.

щегося в равновесии с газовой фазой определенного состава, имеется три «области», характеризующиеся тремя возможными приближенными уравнениями нейтральности:

$$[V_{Pb}^{\times}] = p(a); \quad n = p(б); \quad [V_S^{\times}] = n(в).$$

Первое приближение допустимо при больших давлениях серы или при низких давлениях свинца (избыток серы), последнее — при низких давлениях серы и больших давлениях свинца (избыток свинца); среднее приближение верно при промежуточных условиях.

По мере увеличения p_{Bi} концентрация Bi_{Pb}^{\times} в любом из указанных трех случаев увеличивается сначала пропорционально p_{Bi} (области I, рис. XVI.1). Такая зависимость сохраняется до тех пор, пока величина $[Bi_{Pb}^{\times}]$ не возрастет настолько, что эти центры начнут играть преобладающую роль в условии нейтральности. Тогда в случае а приближенное уравнение нейтральности запишется в виде $[Bi_{Pb}^{\times}] = [V_{Pb}^{\times}]$, а в случаях б и в — как $[Bi_{Pb}^{\times}] = n$; концентрация Bi_{Pb}^{\times} станет при этом пропорциональной $p_{Bi}^{1/2}$ (области II, рис. XVI.1). Как обычно, концентрации нейтральных дефектов не зависят от изменений в приближенных уравнениях нейтральности: $[Bi_{Pb}^{\times}]$ пропорциональна p_{Bi} , а $[V_{Pb}^{\times}]$ и $[V_S^{\times}]$ остаются постоянными и имеют те же значения, что и в чистом PbS. Таким образом, кроме появления трех областей I, отвечающих разным приближенным уравнениям нейтральности, в целом картина аналогична случаю простого твердого вещества. При этом условия нейтральности в областях II (и тем самым механизм внедрения атома примеси) определяются заряженными примесными дефектами и теми собственными дефектами, которые имеют заряд, противоположный по знаку заряду примесного центра, и преобладают в соот-

ветствующей области I. Концентрации заряженных собственных неосновных дефектов (e' , V_S^\bullet на рис. XVI.1, а; V_{Pb}^\bullet и V_S^\bullet на рис. XVI.1, б и h^\bullet , V_{Pb}^\bullet на рис. XVI.1, в) в областях I не меняются, а в областях II либо увеличиваются пропорционально концентрации заряженных примесных дефектов, если те несут противоположный заряд, либо при одинаковом знаке зарядов уменьшаются по тому же закону.

Внедрение висмута происходит по механизму контролируемых атомных дефектов в случае а и по механизму контролируемых электронных дефектов в случаях б и в. В первом случае образуется одна вакансия свинца на каждый атом висмута, и кристалл можно рассматривать как твердый раствор $PbS \div BiS_2$. Это означает, что кристалл может быть формально построен исходя из PbS и BiS_2 , но из этого, однако, не следует, что в кристалле действительно имеются молекулы BiS_2 . Последнее было бы возможно при ассоциации Bi_{Pb}^\bullet и V_{Pb}^\bullet в пару $(Bi_{Pb}^\bullet V_{Pb}^\bullet)^\times$. Такие пары могут образовываться при высоких концентрациях висмута или низкой температуре или же при одновременном воздействии обоих указанных факторов. В настоящем разделе ассоциация обсуждаться не будет.

В случаях б и в общая картина сводится к замещению некоторого числа атомов свинца на атомы висмута, т. е. кристалл можно рассматривать как твердый раствор $PbS - BiS$.

Отметим, что в любом случае соединение, в виде которого растворяется примесный элемент, при обычных условиях не существует, поскольку нормальный сульфид висмута имеет формулу Bi_2S_3 . Здесь речь идет о квазисоединениях, состав которых определяется зарядом собственных дефектов. Появление в качестве квазисоединения Bi_2S_3 потребовало бы образования одной заряженной вакансии на два атома висмута. Но это может иметь место только тогда, когда вакансия несет двойной заряд и компенсация зарядов происходит в соответствии с уравнением

$$2[V_{Pb}^{\bullet\bullet}] = [Bi_{Pb}^\bullet].$$

В PbS такого рода двухзарядные вакансии не обнаружены, и поэтому данный механизм внедрения невозможен. Однако в Cu_2O и $CdTe$ имеются двухзарядные вакансии, вследствие чего для этих соединений возможно внедрение указанного типа. Следует еще раз подчеркнуть, что мы рассматриваем крайне разбавленные растворы, ассоциация в которых пренебрежимо мала. Если же ассоциацией пренебречь нельзя, то нужно учитывать, что ассоциаты типа $(2Bi_{Pb}^\bullet V_{Pb}^\bullet)^\times$ принципиально могут встречаться даже в тех случаях, когда $V_{Pb}^{\bullet\bullet}$ не образуются (см. разд. XVI.4).

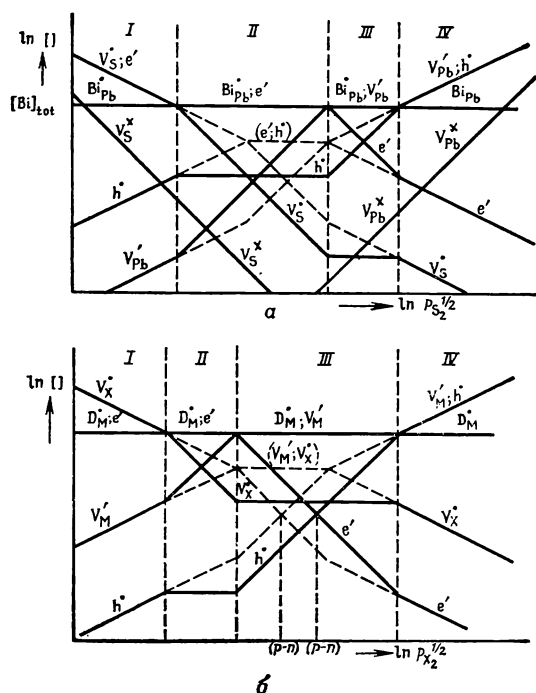
Зависимость механизма внедрения от p_{S_2} хорошо видна также из изотерм, построенных в координатах $\ln [Bi] - \ln p_{S_2}$ (теперь p_{S_2} является переменной величиной). Для простоты рассмотрим сначала тот случай, когда концентрация висмута постоянна (частичное равновесие). Почти все уравнения остаются прежними, и единственное различие заключается в замене уравнения внедрения примеси (XVI.6) на равенство

$$[Bi]_{tot} = [Bi_{Pb}^\bullet] + [Bi_{Pb}^\times].$$

На рис. XVI.2 показано решение, полученное Блумом [13]. На этом же рисунке приведено решение для чистого PbS (пунктирные линии). Внедрение висмута с образованием равного количества электронов ($[Bi_{Pb}^\bullet] = n$) происходит в областях II и I, где электроны играют основную роль в уравнении нейтральности для чистого PbS . Внедрение, сопровождающееся возникновением равного количества вакансий свинца ($[Bi_{Pb}^\bullet] = [V_{Pb}^\bullet]$), наблюдается в областях III и IV, где отрицательно заряженными дефектами, преобладающими в чистом PbS , являются V_{Pb}^\bullet .

Следует ожидать, что замена атомов серы на галоген дает такой же эффект, как и размещение висмута в узлах свинца. Экспериментально это наблюда-

лось при растворении брома в PbTe [14]. Подобный, но противоположный по знаку эффект обнаружен для серебра, атомы которого, замещая свинец, действуют как акцепторы. Подробно этот случай здесь не рассматривается. Однако интересно обсудить действие серебра и висмута на свойства быстро охлажденных кристаллов (рис. XVI.3). Как и следовало ожидать для донора,



Р и с. XVI.2. Изотермы концентрации дефектов в соединении MX, легированном примесным донором в определенной концентрации, замещающим M (D_M): а — $K_1 > K'_S$ (например, PbS + Bi [13]); б — $K_1 < K'_S$ (гипотетический случай).

висмут увеличивает проводимость n -типа, а серебро, как акцептор, увеличивает проводимость p -типа. При наличии висмута p - n -переход смещается в сторону более высоких давлений серы, а при наличии серебра — к более низким давлениям серы.

Так как донорные и акцепторные уровни рассматриваемых примесей расположены очень близко к краям запрещенной зоны, то при комнатной температуре носители тока не захватываются донорами или акцепторами, а остаются свободными.

В области II рис. XVI.3, а и области III рис. XVI.3, в проводимость мало зависит от p_{S_2} , что является причиной успешного легирования сульфида свинца примесными донорами и акцепторами с получением стабильной и воспроизводимой проводимости. Перегибы кривых на границах областей соответствуют такому же количеству характеристических точек, которые легко выразить через основные константы и которые можно поэтому использовать для определения этих констант.

Например, p - n -переход в чистом PbS, наблюдающийся при высокотемпературном равновесии в точке $[V_{Pb}] = [V_S]$, отвечает условию

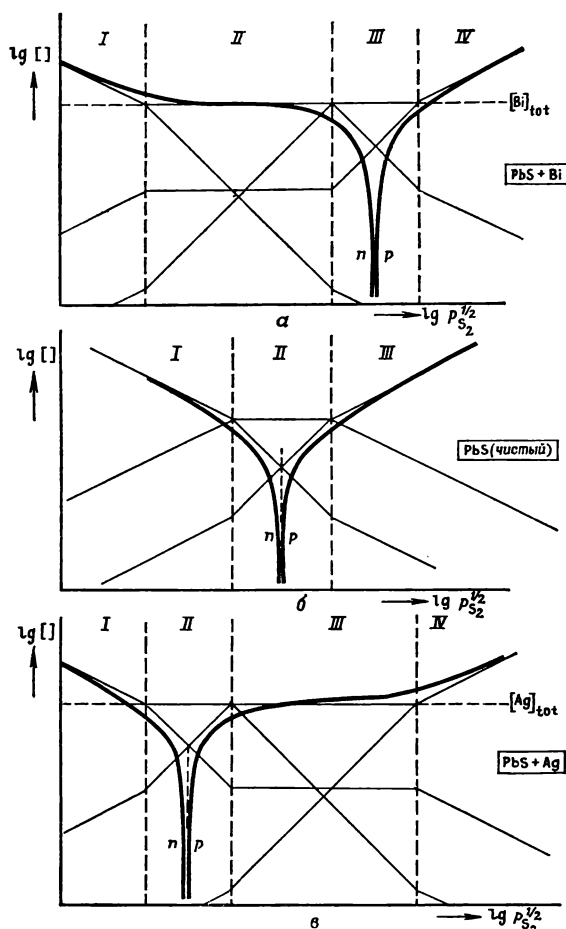
$$(p_{S_2})_{p,n} = \frac{K_1 K'_S}{K_a^2 K_{S_2}^2 V}.$$

В системах $\text{PbS} + \text{Bi}$ и $\text{PbS} + \text{Ag}$ он наблюдается при условиях, которые соответствуют уравнениям

$$(p_{\text{S}_2})_{p,n} = \frac{[\text{Bi}]^2 K_1}{K_a^2 K_{\text{S}_2}^2 V} \text{ в случае } \text{PbS} + \text{Bi}$$

и

$$(p_{\text{S}_2})_{p,n} = \frac{K'_S K_1}{K_a^2 K_{\text{S}_2}^2 V [\text{Ag}]^2} \text{ в случае } \text{PbS} + \text{Ag}.$$



Р и с. XVI.3. Концентрация электронов и дырок в чистом PbS (б) после быстрого охлаждения по сравнению с PbS , легированным примесными донорами, например, Bi (а), или акцепторами Ag (в) в равных концентрациях. Тонкие линии соответствуют высокотемпературному равновесию перед охлаждением. Доноры смещают точку p - n -перехода к более высоким давлениям серы, а акцепторы — к более низким.

Таким образом, смещение положения p - n -перехода в легированных образцах по сравнению с чистым PbS дается соотношениями

$$\Delta (\lg p_{\text{S}_2}^{1/2})_{p,n} = \lg \frac{[\text{Bi}]}{K'_S^{1/2}} \text{ для } \text{PbS} + \text{Bi}$$

и

$$\Delta (\lg p_{\text{S}_2}^{1/2})_{p,n} = \lg \frac{K'_S^{1/2}}{[\text{Ag}]} \text{ для } \text{PbS} + \text{Ag}.$$

Эти соотношения были использованы Блумом для вычисления K'_s . Концентрации висмута и серебра определялись химическим анализом или, более точно, по эффекту Холла в области контролируемой электронной проводимости, где $n = [\text{Bi}_{\text{Pb}}]$ и $p = [\text{Ag}_{\text{Pb}}]$. Применяя найденные выше соотношения для различных концентраций, можно также определить, где должен быть p - n -переход в чистом PbS. Сравнение полученного значения с экспериментальными данными для нелегированного PbS позволяет проконтролировать действительную чистоту последнего.

С помощью этого метода Блум обнаружил, что его чистейшие образцы содержали $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ примесного акцептора, предположительно меди *.

Рассмотрим случай, когда $K'_s > K_1$ (рис. XVI.2, б). Для простоты сначала разберем гипотетическую систему, в которой донорные и акцепторные уровни расположены близко к краям запрещенной зоны, и можно так же, как и в случае PbS, считать, что происходит практически полная ионизация. В реальных системах с $K'_s > K_1$ донорные и акцепторные уровни обычно располагаются довольно далеко от краев запрещенной зоны. Это служит причиной некоторых характерных усложнений, которые будут обсуждены позднее.

Не углубляясь в детали расчета, заранее можно сказать, что результаты окажутся очень сходными с результатами, полученными выше, причем K'_s займет место K_1 и наоборот.

На рис. XVI.2 показано решение для внедрения определенной концентрации примесного донора в гипотетическое соединение MX с атомным разупорядочением по Шоттки. Имеется широкая область (III), где

$$[D_M] = [V'_M]$$

и концентрации обоих этих дефектов практически не зависят от давления пара p_{X_2} , т. е. наблюдается область контролируемых атомных дефектов. Более низким давлениям p_{X_2} соответствует область II, в которой

$$[D_M] = n,$$

т. е. возникает область контролируемых электронных дефектов. Во внешних областях (I, IV) отклонение от стехиометрии влияет сильнее, чем примесные атомы, тем не менее механизм внедрения смежных областей (II, III) при этом сохраняется. Заметим, что, как и раньше, механизм внедрения примесного атома определяется заряженными собственными дефектами, доминирующими в уравнении нейтральности чистого основного кристалла, причем дефекты, имеющие заряд, противоположный заряду примесного атома, входят в приближенное уравнение нейтральности легированного кристалла.

Следует отметить, что выражение для величины смещения точки p - n -перехода не изменяется. Для доноров смещение происходит в направлении больших значений p_{X_2} , а для акцепторов — в противоположном направлении. Однако абсолютная величина смещения меньше, поскольку величина K'_s больше.

При сравнении внедрения доноров в тех случаях, когда $K_1 > K'_s$ и $K_1 < K'_s$ (рис. XVI.2, а, б), видно, что, хотя механизм внедрения и в том и в другом случае переменный, при $K_1 > K'_s$ имеется определенное предрасположение к внедрению с образованием электронов (контролируемые электронные

* Строго говоря, таким образом определяют разницу между количествами присутствующих донорных и акцепторных примесей. Ибо при одновременном наличии акцепторов и доноров в уравнении нейтральности проявляется именно разность между их концентрациями. Поэтому точное выражение для $(p_{\text{S}_2})_{p,n}$ также содержит эту разность:

$$(p_{\text{S}_2})_{p,n} = \frac{[\text{Bi}] - [\text{Cu}]^2 K_1}{K_a^2 K_{\text{S}_2}^2 V}.$$

Для серебра поведение системы определяется суммой добавленного количества серебра и примеси меди.

дефекты), а при $K_1 < K'_S$ — к внедрению с образованием вакансий (контролируемые атомные дефекты). Действительно, указанные механизмы внедрения наблюдаются для соответствующих стехиометрических (или близких к стехиометрическим) кристаллов. Значительное отклонение от стехиометрии является одним из факторов, приводящим к изменению механизма внедрения примеси в систему. Для такого изменения необходима значительная разница в активностях (давлениях пара) компонентов, причем вполне может оказаться, что эта разница должна быть очень велика и поэтому недостижима внутри области существования стабильного соединения. Тогда механизм внедрения окажется одинаковым и таким же, как и для стехиометрического соединения.

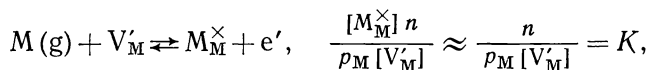
Помимо активностей, необходимых для приведения системы в данное состояние (т. е. положение областей II и III относительно оси p_{X_2}), представляет также интерес ширина этих двух областей. Нетрудно показать, что ширина указанных областей определяется уравнением

$$\Delta \lg p_{S_2}^{1/2} = \lg ([D_M]^2/K),$$

где $K = K_1$ для области контролируемых атомных дефектов и $K = K'_S$ для области контролируемых электронных дефектов.

Таким образом, ширина области контролируемых атомных дефектов велика, если K_1 мала, а область контролируемых электронных дефектов становится широкой при малых значениях K'_S ; отношение между шириной обеих областей определяется отношением K_1/K'_S .

До сих пор наш подход был чисто формальным; описывая поведение систем, мы не пытались объяснить, почему они ведут себя именно таким образом. Как легко видеть, два кристалла, внедрение примесного атома в каждый из которых происходит по одному из рассматриваемых механизмов внедрения, отличаются тем, что один содержит преимущественно V'_M , в то время как другой $M_M^\times + e'$. Окончательный выбор механизма внедрения можно сделать по величинам равновесных концентраций для реакции



т. е. либо обнаруживается свободный электрон, либо в результате удаления из кристалла атома M образуется вакансия M , которая захватывает электрон. Положение оказывается точно таким же, как и для простого твердого вещества. Там, однако, результат реакции был определен раз и навсегда, поскольку для простого твердого вещества $p_M = \text{const}$ и, следовательно,

$$\frac{n}{[V'_M]} = \text{const}.$$

В соединениях же $p_M = K_{MX}/p_{X_2}^{1/2}$, т. е. является величиной переменной. Поэтому отношение между концентрациями e' и V'_M может изменяться [16, 17].

$$\frac{n}{[V'_M]} = K p_M = K' p_{X_2}^{-1/2},$$

причем большое p_M (малое p_{X_2}) способствует образованию электронных дефектов, а малое p_M (большое p_{X_2}) — образованию атомных дефектов.

XVI.3. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА ПРИ ВВЕДЕНИИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ АТОМОВ ПРИМЕСИ; ИНДИКАТОРЫ

В предыдущем разделе рассматривался вопрос о влиянии примесных атомов на концентрацию собственных дефектов при высоких температурах. Было показано, что при низких концентрациях примесных атомов, когда они не входят в приближенные уравнения нейтральности, концентрация собственных дефектов не изменяется. Отсюда можно сделать вывод о том, что при этих

условиях наличие примеси вообще никак не сказывается на поведении собственных дефектов. Однако это не обязательно так — в указанном случае могут изменяться свойства быстро охлажденных кристаллов. Рассмотрим снова $\text{PbS} + \text{Bi}$, т. е. тот случай, когда $K_i > K'_S$, и даже при комнатной температуре все атомные дефекты однократно ионизированы. Как видно из рис. XVI.4, действие висмута после охлаждения кристалла проявляется только при $[\text{Bi}] > K'_S{}^{1/2}$. В результате возникает область IIb, в которой общая концентрация донорных центров $[D]$, как собственных, так и примесных, приблизительно равна концентрации висмута ($[D] \approx [\text{Bi}]$). К ней примыкают области IIc и III, где, так же как и в чистом PbS,

$$[D] \approx [V'_S],$$

и области IIa и I, в которых p -тип проводимости обусловлен наличием акцепторов V'_{Pb} . p - n -Переход смещен соответственно в сторону меньших парциальных давлений свинца p_{Pb} , как и следовало ожидать для примесного донора, такого, как висмут. Этот же результат следует из рис. XVI.5, на котором показаны эффекты, связанные с введением висмута в PbS с избытком свинца (рис. XVI.5, а) и серы (рис. XVI.5, б).

Поступая таким же образом в случае, когда $K'_S > K_i$, (рис. XVI.6), можно обнаружить, что если только атомы примеси не определяют условие нейтральности для предшествующего высокотемпературного равновесия, то после охлаждения они не будут оказывать влияния на электронную проводимость. Таким образом, можно сделать вывод, что примесь изменяет электронные свойства кристалла после охлаждения тогда, когда ее концентрация больше максимальной концентрации заряженных собственных атомных дефектов — независимо от того, какую роль играет концентрация примеси в уравнении нейтральности.

Отметим, что в случае, представленном на рис. XVI.6, начиная с точки I наблюдается влияние примеси на концентрации собственных атомных дефектов (V'_M); его можно заметить при полной ионизации V'_M и V'_X .

Интересно также рассмотреть варианты, связанные с изменением свойств самих примесных центров. В рассматриваемой системе, где ионизация при всех температурах полная, примесный атом во всех случаях присутствует в ионизированной форме. Нетрудно видеть, что если бы примесный атом имел уровень, расположенный немного дальше от края запрещенной зоны, то при низких температурах он служил бы ловушкой для электронов и в результате переходил бы в нейтральную форму. Это может произойти, очевидно, только в тех случаях, когда имеются свободные электроны, например при условиях, соответствующих рис. XVI.4, в областях IIb, IIc и III, но не в областях I и IIa. Если нейтральный донор создает определенную полосу поглощения, то при ионизации центра эта полоса будет располагаться в другом месте спектра, т. е. на границе IIa — IIb наблюдалось бы изменение в спектре поглощения. Таким образом, примесь действует как индикатор p - n -перехода. Этот метод применялся, например, для AgBr, где в качестве индикатора используются малые количества серы [18] (см. разд. XVI.7), а также для KBr и KI, в которые добавлялись небольшие количества таллия [19, 20] (см. разд. XV.3.1).

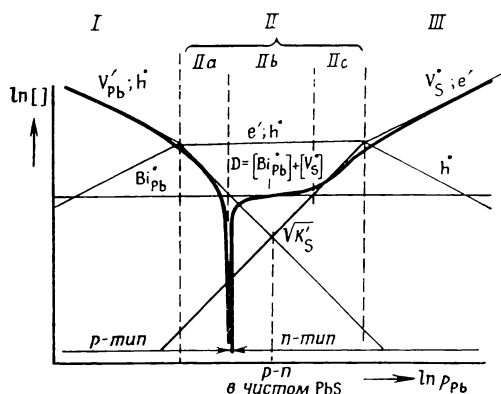
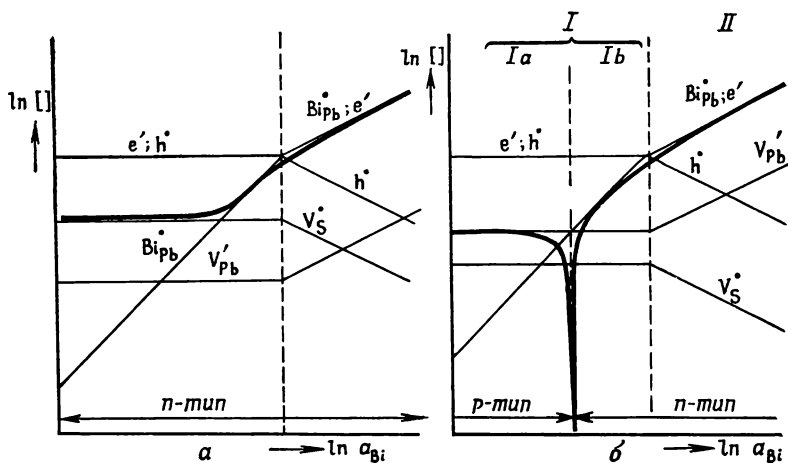
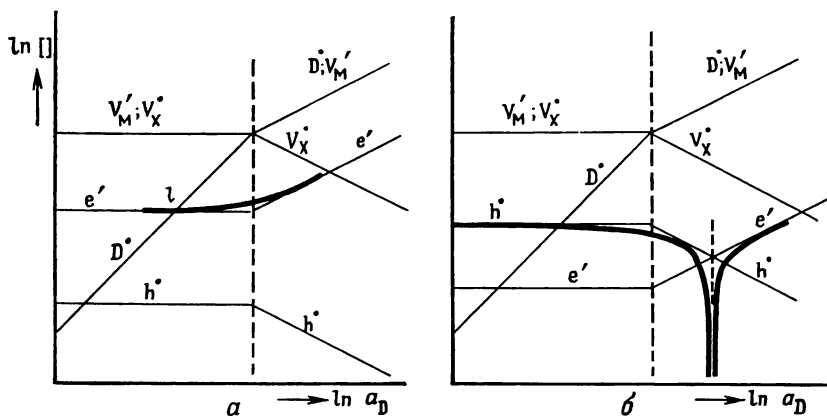


Рис. XVI.4. Состояние кристаллов $\text{PbS} + \text{Bi}$ после быстрого охлаждения; $K_i^{1/2} > [\text{Bi}] > K'_S{}^{1/2}$.



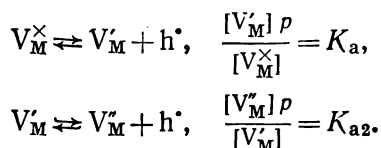
Р и с. XVI.5. Влияние внедрения висмута на концентрации электронов или дырок в PbS после быстрого охлаждения (жирные линии). Тонкие линии соответствуют высокотемпературному равновесию. Донорный эффект наблюдается для концентраций висмута, больших, чем максимальная концентрация собственных атомных дефектов; *a* — PbS с избытком Pb (большое значение p_{Pb}); *б* — PbS с избытком серы (малое значение p_{Pb}).



Р и с. XVI.6. Влияние примесного донора на концентрации электронов и дырок в соединении MX с разупорядочением по Шоттки после охлаждения (жирные линии): *a* — MX с избытком M (большие значения p_M); *б* — MX с избытком X (малые значения p_M).

XVI.4. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВНЕДРЕНИЯ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ МНОГОКРАТНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ И АССОЦИАЦИЕЙ

В рассмотренных случаях, когда и примесный атом, и собственные атомные дефекты принимают или отдают только один электрон (создавая один уровень в запрещенной зоне), механизм внедрения не зависит от концентрации примесного атома, а лишь от активности компонентов основного соединения. Это хорошо видно из рис. XVI.1: в областях II линии неосновных и основных дефектов параллельны и, таким образом, не могут никогда пересечься, что свидетельствовало бы о появлении конкурирующего механизма внедрения. Однако если собственные атомные дефекты создают два уровня в запрещенной зоне, то картина будет иной. Например, предположим, что вакансии V_M в кристалле MX могут действовать как двойные акцепторы. Тогда приходится рассматривать две реакции ионизации:



Если внедрение примесного донора D происходит при таких условиях, когда нейтральность чистого кристалла определяется равенством $n = p$ при $[V_M'] > [V_M'']$, то первой областью, в которой ионизированный донор займет место в приближенном уравнении нейтральности, будет, как обычно, область, где

$$[V_M'] = [D_M^{\cdot}] \propto p_D^{1/2}.$$

Однако в этой области

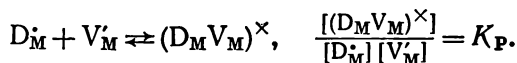
$$[V_M''] \propto p_D.$$

Поэтому при больших концентрациях примеси может появиться третья область, в которой выполняется условие нейтральности

$$[D_M^{\cdot}] = 2[V_M''].$$

Таким образом, механизм внедрения изменяется от $MX-DX$ в области II до $MX-D_2X_3$ в области III.

Аналогичные явления возможны и при образовании ассоциатов, например по реакции



Тогда в области II, где $[D_M^{\cdot}]$ и $[V_M']$ увеличиваются пропорционально $p_D^{1/2}$, концентрация

$$[(D_M V_M)^{\times}] \propto p_D$$

Отсюда следует, что при больших количествах примеси ассоциаты могут стать преобладающими дефектами. А это, если область II описывается уравнением $n = [D_M^{\cdot}]$, означает изменение механизма внедрения.

Аналогичным образом будет обстоять дело и для ассоциатов «электрон — ионизированный донор» или «дырка — ионизированный акцептор» (т. е. неионизированные доноры и акцепторы). Действительно, из приведенного ранее рис. XVI.1,а можно видеть, что Vi_{Pb}^{\times} («ассоциат» $Vi_{Pb}^{\cdot} + e'$) по мере повышения концентрации примеси стремится стать преобладающим дефектом. Таким образом, имеется тенденция к изменению основного механизма внедрения от механизма контролируемых атомных дефектов до механизма контролируемой (или, скорее, «индуцированной») валентности.

В качестве примеров могут служить некоторые явления, обнаруженные при исследовании систем: $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Te}_3$ [21]; $\text{InAs} - \text{In}_2\text{Te}_3$ [22]; $\text{InAs} - \text{In}_2\text{Se}_3$ [23]; $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Se}_3$ [23]; $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ [24, 25]; $\text{GaAs} - \text{As}_2\text{Se}_3$ [26] и $\text{CdS} - \text{GaS}_x$ [11]. Так, при попытках получить твердые растворы $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Te}_3$ сплавлением компонентов с последующим отжигом ниже точки затвердевания было установлено, что характер влияния добавки теллура на полупроводниковые свойства образца InSb зависит от концентрации теллура. При низких концентрациях ($c < 0,2$ мол. % In_2Te_3) образуются доноры — приблизительно один донор на атом добавленного теллура. По-видимому, донором служит $\text{Te}_{\text{Sb}}^{\times}$, т. е. мы имеем дело с твердым раствором $\text{InSb} - \text{InTe}$. При более высоких концентрациях ($0,2 < c < 16$ мол. % In_2Te_3) возникает меньше доноров. Концентрация доноров проходит через максимум, причем число доноров при высоких концентрациях теллура уменьшается пропорционально $[\text{Te}]^{-1/10}$. Вулей и др. объяснили это на основании предположения о том, что в указанной области образуются твердые растворы $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Te}_3$ с одной вакансией на три атома теллура. Такое объяснение подтверждается экспериментально наблюдавшимся снижением подвижности электронов пропорционально $[\text{Te}]^{-1/3}$.

Подобное явление было обнаружено в системе $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ [24, 25]. Здесь уменьшение концентрации электронов по мере увеличения концентрации селена было даже более заметным и приводило в конце концов к изменению типа проводимости от n до p . Вопрос заключается в следующем: почему изменяется механизм внедрения и почему концентрация доноров проходит через максимум? В пределах указанных составов можно считать, что система $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Te}_3$ характеризуется увеличением активности теллура по мере увеличения содержания In_2Te_3 , и уменьшением активности сурьмы и индия с ростом концентрации теллура, причем

$$a_{\text{Sb}} \propto \{1 - 3[\text{In}_2\text{Te}_3]\},$$

а

$$a_{\text{In}} \propto \{1 - [\text{In}_2\text{Te}_3]\}.$$

Для простоты пренебрежем изменением a_{Sb} и a_{In} , предположив, что обе эти величины постоянны. При описании системы необходимо по крайней мере рассмотреть поведение таких дефектов, как электроны, дырки, Te_{Sb} (нейтральный и однократно ионизированный) и вакансии индия. В настоящем разделе уже указывалось, что когда механизм внедрения определяется через баланс зарядов, он сильно зависит от количества энергетических уровней, создаваемых рассматриваемыми дефектами. Осуществление высококонцентрационного механизма внедрения с образованием одной вакансии на 3 атома теллура возможно только в том случае, если V_{In} действует как тройной акцептор, создавая три пустых уровня в запрещенной зоне. Позже будет показано, что это условие может быть несколько смягчено.

Действуя обычным методом, получим изображенные на рис. XVI.7 изотермы. При очень низких концентрациях теллура, в области I, уравнение нейтральности описывается равенством $n = p$. Тогда концентрация $\text{Te}_{\text{Sb}}^{\times}$ пропорциональна a_{Te} , а концентрации всех собственных дефектов (включая V_{In}') постоянны. В области II

$$n = [\text{Te}_{\text{Sb}}^{\times}] \propto a_{\text{Te}}^{1/2}.$$

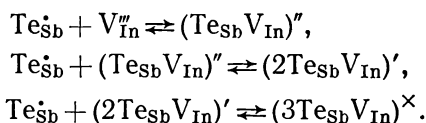
В этой области $[V_{\text{In}}'''] \propto p_{\text{Te}}^{3/2}$. Затем следует область III, в которой

$$[\text{Te}_{\text{Sb}}^{\times}] = 3[V_{\text{In}}'''] \propto a_{\text{Te}}^{1/4}$$

при

$$n \propto a_{\text{Te}}^{1/4}.$$

Благодаря большому заряду вакансии индия должна наблюдаться сильная тенденция к ассоциации (см. разд. IX.2.1 и XII.2.5) со следующими ступенями:



Для краткости обозначим указанные ассоциаты символами A_1'' , A_2' и A_3^\times . Заметим, что концентрация нейтрального ассоциата A_3^\times во всех областях пропорциональна a_{Te}^3 .

В области III

$$[A_1''] \propto a_{\text{Te}}^{3/2}; \quad [A_2'] \propto a_{\text{Te}}^{9/4}.$$

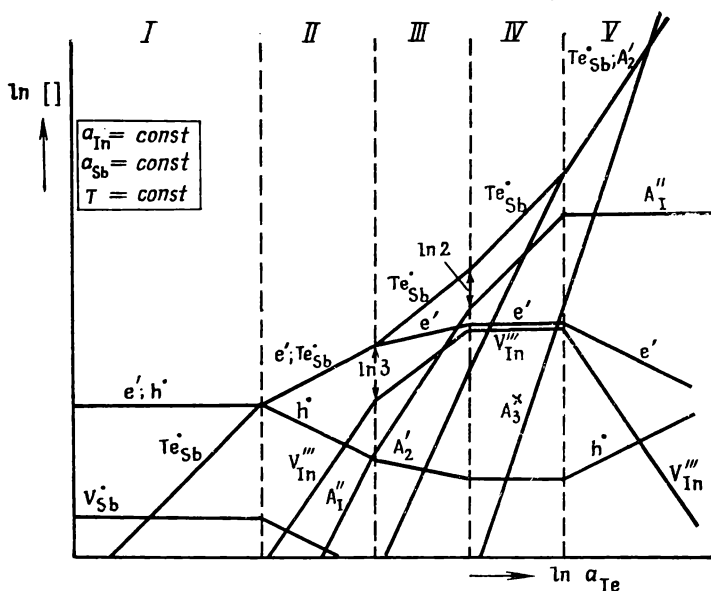
Отсюда следует возможность существования других областей, а именно области IV, в которой выполняется условие

$$[\text{TeSb}] = 2[A_1''] \propto a_{\text{Te}} \quad \text{при} \quad n \propto a_{\text{Te}}^0 = \text{const},$$

и области V, где

$$[\text{TeSb}] = [A_2'] \propto a_{\text{Te}}^{3/2}, \quad n \propto a_{\text{Te}}^{-1/2}.$$

Именно последнее равенство должно в конечном счете определять баланс зарядов. Отметим, что в этой области n уменьшается с увеличением a_{Te} .



Р и с. XVI.7. Изменение механизма внедрения донора (Te) в InSb в зависимости от концентрации (или, точнее, активности) донора, обусловленное комбинированными эффектами трехкратно заряженных вакансий индия и ассоциаций.

Построив график зависимости n от $[\text{Te}]_{\text{tot}}$, найдем, что n пропорциональна $[\text{Te}]_{\text{tot}}^{-1/3}$. Расхождение с закономерностью, установленной экспериментально Вулеем и др. ($n \propto [\text{Te}]_{\text{tot}}^{-1/10}$), связано, возможно, с тем, что состояние изучавшихся образцов отвечало переходной области между IV и V. Предлагаемая модель способна объяснить также образование одного донора на атом теллура при низких концентрациях теллура и образование одной вакансии на три атома теллура при высоких концентрациях его и, таким образом, по-видимому, может объяснить все наблюдавшиеся существенные особенности системы. Это подтверждает правильность основной идеи.

Теперь можно возвратиться к вопросу о существовании V_{In}''' . Сомнительно, чтобы V_{In} действительно создавала три уровня в запрещенной зоне. Гораздо более вероятно, что она создает только один уровень, а дополнительные уровни появляются в результате ассоциации (см. разд. IX.2.6). Так, нейтральный ассоциат $(Te_{Sb}V_{In})^\times$, образованный Te_{Sb} и V_{In}' , может захватывать электрон даже в том случае, когда простая вакансия V_{In}' не способна это сделать. Сказанное выше справедливо и для ассоциатов $(2Te_{Sb}V_{In})^\times$, но не для A_3^\times , поскольку здесь источник появления новых уровней исчерпывается (все связи насыщены). Видоизмененная таким образом модель не противоречит возможности существования области V с отрицательным наклоном n . Вместе с тем из нее вытекает возможность появления других по сравнению с показанными на рис. XII.7 областей при низких концентрациях теллура.

В связи с неопределенностью разных промежуточных ступеней мы не будем здесь рассматривать этот вопрос более подробно. Приведенная выше трактовка имеет много недостатков. Одним из них является пренебрежение изменением констант с составом. Однако до тех пор, пока речь идет о малых концентрациях теллура, это не играет особой роли. Более серьезные ошибки могут быть связаны с предположением о постоянстве активностей индия и сурьмы. Очевидно, что изменение состава первоначальной смеси в системе $InSb - In_2Te_3$ до составов в системе $InSb - InTe$ может произойти только в результате испарения некоторого количества сурьмы или теллура. В условиях опытов, когда смесь нагревается в относительно маленькой запаянной трубке, в газовую фазу будут переходить очень ограниченные количества Te и Sb . Поэтому априори ясно, что заметные отклонения от первоначального состава возможны только при низких концентрациях теллура, причем эффект, связанный с испарением, зависит от объема сосуда. Гассон и др. [27] обосновали это количественно, рассчитав состав равновесной твердой фазы для случая, когда определенное количество исходного материала состава $(1 - x)InAs + xIn_2Te_3$ нагревается при постоянной температуре в объеме $V = V_{крст} + V_{газ}$. При таком рассмотрении парциальные давления теллура Te_2 и мышьяка As_4 являются зависимыми переменными, определяющимися условиями равновесия кристалл — пар в сочетании с уравнением материального баланса. Оказывается, что окончательный результат расчетов в целом подтверждает сделанные выводы.

Явления, сходные с рассмотренными выше, наблюдались в системе $CdS - Ga$ [11]. При нейтральных или слабо восстановительных условиях и концентрациях галлия $\leq 2,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($\approx 10^{-3}$) внедрение атомов галлия в CdS сопровождается образованием равного количества свободных электронов; при концентрации галлия $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($\approx 10^{-2}$) концентрация свободных электронов только удваивалась. С нашей точки зрения, в этом случае при высоких концентрациях галлия должны образовываться $(Ga_{Cd}V_{Cd})'$ или $(2Ga_{Cd}V_{Cd})^\times$, или оба ассоциата вместе. Условие нейтральности в рассматриваемой области определяется равенством

$$[(Ga_{Cd}V_{Cd})'] = [Ga_{Cd}] \propto a_{Ga},$$

из которого следует

$$n = \text{const.}$$

Поэтому можно ожидать, что с увеличением количества галлия концентрация электронов будет увеличиваться до определенной величины и после оставаться постоянной — как это и наблюдалось экспериментально. Было бы интересно изучить эту систему до более высоких концентраций галлия и выяснить, уменьшается ли в этом случае концентрация электронов, как в других системах*.

* Это осуществимо; в соответствующих системах $CdTe$, $ZnTe$, $HgTe - In_2Te_3$ Вулей и Рей обнаружили области гомогенных твердых растворов со структурой $CdTe$ вплоть до 50 мол.% In_2Te_3 (относительно Cd_3Te_3).

Представления об ассоциатах рассматриваемого здесь типа уже использовались для объяснения оптических свойств таких систем, как $\text{ZnS} - \text{Al}_2\text{S}_3$ [28] и $\text{ZnS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ [29].

XVI.5. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА КОМПОНЕНТОВ И ПРИМЕСИ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Обсужденные в предыдущем разделе явления можно рассмотреть и под другим углом зрения. Так, из рис. XVI.2, а видно, что в областях I и IV, где концентрации примесных атомов не входят в приближенные уравнения нейтральности, концентрации всех дефектов (за исключением Bi_{Pb}) фактически остаются теми же, как и в чистом PbS .

В областях II и III концентрации собственных дефектов изменяются — концентрация V'_{Pb} увеличивается, а V'_s уменьшается. Это явление можно рассматривать как влияние примеси на растворимость в кристалле избытка свинца или избытка серы [30]. Однако существует некоторая неопределенность в вопросе о том, что считать избытком свинца или серы в смешанном кристалле такого рода; для ответа на этот вопрос, очевидно, необходимо определить, что подразумевается под точно стехиометрическим смешанным кристаллом [31]. Гораздо более определенным является противоположный эффект — влияние собственных дефектов на растворимость примеси. Некоторые особенности такого влияния видны уже из рис. XVI.1, откуда ясно, что растворимость примесного атома в заряженной форме резко изменяется в точке, где его концентрация становится больше концентрации преобладающих собственных дефектов. Дополнительные сведения дает расчет концентраций дефектов как функции p_{S_2} (или p_{X_2}) при постоянной активности примесных атомов.

Выполним такие расчеты для соединения MX с разупорядочением по Шоттки; при этом разберем следующие случаи:

а) кристалл MX с примесным донором в узлах $\text{M}(\text{D}_{\text{M}})$; $K_1 > K'_s$ (рассмотренный выше случай $\text{PbS} + \text{Bi}_{\text{Pb}}$);

б) кристалл MX с примесным донором в узлах $\text{X}(\text{D}_{\text{X}})$; $K_1 > K'_s$ (соответствует системе $\text{PbS} + \text{Cl}_s$);

в) кристалл MX с примесным акцептором в узлах $\text{M}(\text{A}_{\text{M}})$; $K_1 > K'_s$;

г) случай, аналогичный первому (а), но при $K_1 < K'_s$.

Решение для случая (а) приведено на рис. XVI.8, а и получается из уравнений (XVI.1) — (XVI.8) разд. XVI.2. Растворимость как ионизированной, так и неионизированной формы примесного донора увеличивается с увеличением p_{X_2} . Такое увеличение концентрации донора преотвращает переход проводимости от n - к p -типу, который осуществлялся бы при высоком p_{X_2} в чистом MX ; в области III уровень Ферми несколько стабилизируется.

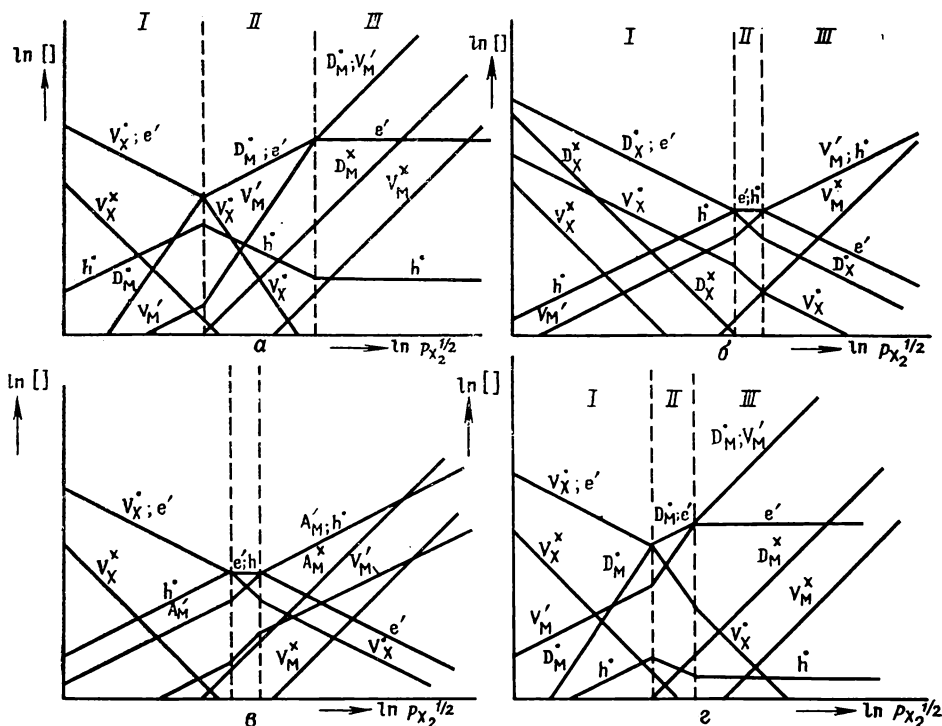
Решение для случая (г) (рис. XVI.8, г) может быть получено на основании тех же уравнений, при подстановке соответствующего меньшего значения K_1 . В общем картина оказывается такой же, как и в случае (а), причем растворимость примеси увеличивается с увеличением p_{X_2} . Как и следовало ожидать, область контролируемых электронных дефектов (область II) сужается.

Решение для случая (б) получается из системы уравнений, аналогичных уравнениям (XVI.1) — (XVI.8), приведенным в разд. XVI.2; единственное важное различие заключается в том, что вместо выражения (XVI.6) теперь имеем

$$\text{D}(\text{g}) + V_{\text{X}}^{\times} \rightleftharpoons D_{\text{X}}^{\times}, \quad \frac{[D_{\text{X}}^{\times}]}{[V_{\text{X}}^{\times}]} = K_{\text{D}_{\text{X}}} p_{\text{D}}, \quad (\text{XVI.6}')$$

и, таким образом, концентрация D_{X}^{\times} пропорциональна $[V_{\text{X}}^{\times}]$, а не $[V_{\text{M}}^{\times}]$, как было раньше. Это приводит к совершенно другой зависимости концентрации примесных доноров от величины p_{X_2} (рис. XVI.8, б): наблюдается уменьшение растворимости донора с увеличением парциального давления X_2 вместо уве-

личения, обнаруженного для D_M . Такое различие особенно примечательно, поскольку влияние данной концентрации D_M и D_X на концентрации собственных дефектов в зависимости от p_{X_2} совершенно одинаково *. Благодаря уменьшению концентрации D_X при высоких значениях p_{X_2} система ведет себя в этой области как чистое соединение MX . В области, где примесный донор определяет вид уравнения нейтральности, действует только один механизм внедрения — механизм контролируемых электронных дефектов (область I), другой



Р и с. XVI.8. Растворимость доноров или акцепторов в кристалле MX как функция p_{X_2} ; доноры и акцепторы располагаются в узлах M или X . a — донор в узле M ; $K_i > K'_s$ ($PbS + Bi$); $б$ — донор в узле X ; $K_i > K'_s$ ($PbS + Cl$); $в$ — акцептор в узле M ; $K_i > K'_s$; $г$ — донор в узле M ; $K_i < K'_s$.

возможный механизм ($[D_X] = [V'_M]$) не проявляется. Это не существенно, поскольку последний механизм будет наблюдаться при немного большей концентрации D_X , т. е. при несколько более высоком значении $p_D = \text{const}$. Решение для случая (в) (акцептор в узлах M) показано на рис. XVI.8, в. Как и следовало ожидать, получающаяся картина является в какой-то степени зеркальным отражением схемы, разобранной для D_X (рис. XVI.8, б).

В общем можно сделать вывод, что растворимость атомов примеси увеличивается с увеличением p_{X_2} (или уменьшается с увеличением p_M), если они занимают узлы M , и меняется противоположным образом, если они занимают узлы X — независимо от того, действует ли примесный атом как донор или как акцептор (или независимо от соотношения величин K_i и K'_s). Однако характер влияния примесных атомов на концентрацию заряженных собственных дефектов, несомненно, зависит от указанных свойств. Доноры вызывают увеличение концентрации отрицательно заряженных, а акцепторы — положительно заряженных собственных дефектов.

* Впервые это различие было отмечено Ван Гулом, работавшим в одной лаборатории с автором [32].

XVI.5.1. Механизмы внедрения и фазовые равновесия

Как уже было показано в разделе XVI.4, характер изменения концентрации примесных атомов в кристалле с их активностью в смежной фазе зависит от механизма внедрения. Вместе с тем из материала раздела XVI.5 следует, что зависимость растворимости примесных атомов от активности компонентов основного кристалла также является функцией механизма внедрения. Как указывал Ван Гул [29], обе эти зависимости можно использовать для изучения механизма внедрения.

Нетрудно убедиться, что концентрация примесных центров $C(F)$ в кристалле MX , находящемся в равновесии со смежной фазой, в которой активности F и M равны соответственно a_F и a_M , в общем случае выражается соотношением

$$[C(F)] = K a_F^r a_M^t.$$

Здесь K — постоянная, r и t — простые числа или дроби, величина которых зависит от механизма внедрения. В табл. XVI.2 приведены наборы значений

Таблица XVI.2

Параметры r и t в выражении $[Ag] = K a_{Ag}^r a_{Cd}^t$ для разных механизмов внедрения серебра в CdS

Механизм внедрения	t	r
$(Ag_{Cd}Ag_i)^{\times}$	-1	+2
Ag_{Cd}^{\times}	-1	+1
$[Ag_i^{\cdot}] \approx [(Ag_{Cd}Ag_i)']$	$-1/2$	$+3/2$
$[Ag_i^{\cdot}] \approx [Ag_{Cd}^{\cdot}]; p \approx [(Ag_{Cd}Ag_i)']$	$-1/2$	+1
$[Ag_{Cd}^{\cdot}] \approx p; [Ag_i^{\cdot}] \approx [V_{Cd}^{\cdot}]$	$-1/2$	$+1/2$
$[(Ag_{Cd}Ag_i)'] \approx 2[V_{S}^{\cdot}]$	$-1/3$	$+4/3$
$[Ag_{Cd}^{\cdot}] \approx 2[V_{S}^{\cdot}]; [Ag_i^{\cdot}] \approx 2[V_{Cd}^{\cdot}]$	$-1/3$	$+2/3$
$[Ag_{Cd}^{\cdot}] \approx [Cd_i^{\cdot}]; [Ag_{Cd}^{\cdot}] \approx [V_{S}^{\cdot}]$ } $[(Ag_{Cd}Vs)'] \approx p; [Ag_i^{\cdot}] \approx n$ }	0	$+1/2$
$Ag_i^{\times}; (Ag_{Cd}Vs)^{\times}; [(Ag_{Cd}Ag_i)'] \approx [V_{S}^{\cdot}]$ } $[(Ag_{Cd}Ag_i)'] \approx [Cd_i^{\cdot}]$ } $[(Ag_{Cd}Vs)'] \approx [Ag_i^{\cdot}]$ }	0	+1
$[(Ag_{Cd}Vs)'] \approx 2[V_{S}^{\cdot}]$	$+1/3$	$+2/3$
$[(Ag_{Cd}Vs)'] \approx [Cd_i^{\cdot}]; [(Ag_{Cd}Vs)'] \approx [V_{S}^{\cdot}]$	$+1/2$	$+1/2$

r и t для различных механизмов внедрения серебра в CdS . Хотя в некоторых случаях один набор величин r, t соответствует нескольким механизмам внедрения, в целом очевидно, что определение этих параметров должно значительно сузить широкое поле первоначально имеющихся возможностей.

На практике r и t определяются из зависимости $[F]_{tot}$ от a_F и a_M . Приемлемые значения r и t можно получить этим методом, очевидно, в том случае, когда преобладает один механизм внедрения при $[F]_{tot}$ приблизительно равной концентрации доминирующей формы примеси.

XVI.6. ПРЕДЕЛЫ РАСТВОРИМОСТИ; РАВНОВЕСИЯ В ПРИСУТСТВИИ ВТОРОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

В рассмотренных случаях предполагалось, что активности компонентов основного кристалла (p_M, p_{X_2}) и активность примеси (p_D) могут изменяться независимо друг от друга. Практически это обычно выполняется только на

протяжении ограниченной области при низких концентрациях избыточных компонентов и примеси; при повышенных концентрациях изменение парциальных давлений почти всегда ограничено.

В разделе XIII.4.8 уже указывалось, что парциальные давления компонентов основного кристалла лимитируются появлением новых фаз — соединений различного состава или компонентов в более или менее чистом состоянии. Очевидно, аналогичным образом должно обстоять дело и в случае примесных атомов — нельзя достичь парциальных давлений, больших чем над чистой примесью. Кроме того, возможно образование соединения между примесным элементом и одним из компонентов основного кристалла. Например, при нагревании образцов в системе $\text{PbS} + \text{Bi}$ в атмосфере, содержащей серу, может образовываться Bi_2S_3 . Если Bi_2S_3 образует отдельную фазу, то парциальные давления висмута и серы в газовой фазе связаны уравнением

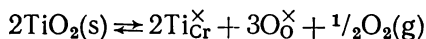
$$p_{\text{Bi}}^2 p_{\text{S}_2}^{3/2} = K_{\text{Bi}_2\text{S}_3}. \quad (\text{XVI.9})$$

Момент возникновения новых фаз зависит не только от величины парциальных давлений, но также и от констант равновесия (например, $K_{\text{Bi}_2\text{S}_3}$) и тем самым от температуры. Вследствие этого при изучении свойств легированной системы в зависимости от условий приготовления образцов (парциальные давления, температура) всегда необходимо учитывать возможность появления или исчезновения таких дополнительных фаз. Одним из лучших методов контроля является сравнение свойств образцов с различными количествами примесных атомов при сохранении всех других условий. Если свойства образцов идентичны, то система насыщена, а это значит, что присутствует вторая фаза; если же они различны, то по отношению к примесному элементу система не насыщена. Таким же способом можно определить и концентрацию при насыщении, как это было, например, сделано для Ti в Cr_2O_3 [33].

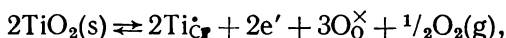
Ясно, что математическая обработка в каждом из этих случаев различна. Для ненасыщенной системы она такая же, как и для независимых парциальных давлений (см. предыдущий раздел). Для насыщенной системы приходится решать те же уравнения, но с ограничивающими условиями, связывающими парциальные давления. Для висмута в PbS (с Bi_2S_3 в качестве второй фазы) таким условием является приведенное выше соотношение (XVI.9); аналогично для Ti в Cr_2O_3 (с TiO_2 в качестве второй фазы) ограничивающим условием будет

$$p_{\text{Ti}} p_{\text{O}_2} = K_{\text{TiO}_2}. \quad (\text{XVI.10})$$

Процесс внедрения также можно записать, исходя из условий равновесия во второй фазе, а не в виде обычной реакции перехода атома примеси из газа в твердое тело. Тогда, например, реакция внедрения титана в Cr_2O_3 по механизму контролируемой электронной проводимости запишется в виде



или

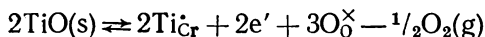


откуда

$$\frac{[\text{Ti}_{\text{Cr}}^{\bullet}]^2 n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{TiO}_2}^2} = K. \quad (\text{XVI.11})$$

Здесь a_{TiO_2} — активность TiO_2 , постоянная величина, связанная с K_{TiO_2} .

Заметим, что поведение системы зависит от состава второй конденсированной фазы; если в рассматриваемом примере второй фазой будет не TiO_2 , а TiO , то реакция внедрения примет вид



и поэтому

$$\frac{[\text{Ti}_{\text{Cr}}']^2 n^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{TiO}}^2} = K', \quad (\text{XVI.12})$$

откуда следует противоположная зависимость $[\text{Ti}_{\text{Cr}}']$ от p_{O_2} .

Вопрос о влиянии второй конденсированной фазы на выбор условий эксперимента можно пояснить следующим образом [31]. Предположим, что мы вычисляем концентрации дефектов в системе $\text{MX} + \text{F}$ как функции $p_{\text{X}_2}^{1/2}$ и p_{F} , не накладывая сначала никаких ограничений на эти величины. Результаты изображаем графически. Проследим, как сказывается на полученной схеме обра-

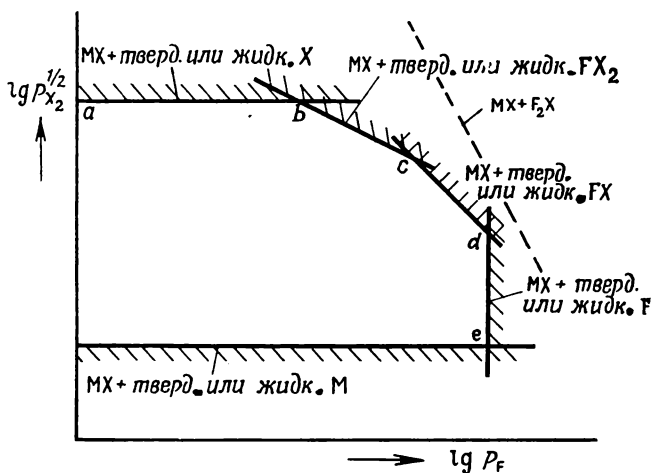


Рис. XVI.9. Ограничения, накладываемые образованием новых фаз в системе $\text{MX} + \text{F}$ (схема). Предполагается, что соединение F_2X неустойчиво по отношению к FX и FX_2 .

зование новых фаз. Нетрудно понять, что появление новых фаз ограничит область изменения парциальных давлений определенными рамками (рис. XVI.9). Так, наличие твердого или жидкого компонента X приведет к появлению горизонтальной границы в верхней части схемы ($p_{\text{X}_2} = \text{const}$). Аналогичным образом конденсация компонента M вызовет появление подобной границы снизу ($p_{\text{M}} = K_{\text{MX}}/p_{\text{X}_2} = \text{const}$)*. Образование соединений FX , FX_2 и т. д. ограничит схему справа, причем наклон этих границ определяется составом соединений.

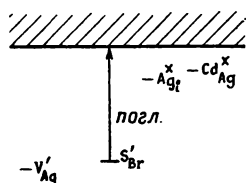
Таким образом, работать можно только при парциальных давлениях p_{F} и p_{X_2} , лежащих внутри области, ограниченной указанными линиями (поле $a-b-c-d-e-f$ на рис. XVI.9). На рисунке нанесена также граница, связанная с образованием соединения F_2X . Она расположена с внешней стороны по отношению к другим границам и поэтому не оказывает влияния на поведение системы. Фактически такое положение линии означает, что соединение F_2X неустойчиво по сравнению с FX_2 и FX и, следовательно, не может возникнуть в качестве второй конденсированной фазы.

При отсутствии второй фазы можно изучать концентрацию дефектов как функцию p_{X_2} , поддерживая p_{F} постоянным (как это описано в разд. XVI.5). Это соответствует смещению по вертикали на рис. XVI.9. Однако, как только образуется вторая фаза, p_{F} уже не может оставаться постоянным при изменении p_{X_2} . Например, для соединения FX_2 оба давления должны меняться

* Это те же самые границы, которые рассматривались при обсуждении фазовых диаграмм.

по линии $b - c$. Указанное явление согласуется с правилом фаз: если на единицу увеличивается число фаз, то число степеней свободы уменьшается на единицу. Растворимость примесных атомов вдоль таких двухфазных границ с отклонениями в соответствии с теорией дефектов экспериментально наблюдалась для систем $\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}$ [34]; $\text{ZnO} + \text{In}_2\text{O}_3$ [35]; $\text{ZnO} + \text{Li}_2\text{O}$ [36] и $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ [33]. Вопрос о графическом изображении концентраций дефектов как функции температуры для системы $\text{ZnO} + \text{In}_2\text{O}_3$ рассмотрен в работах [37, 38]. Явления, связанные с присутствием двух фаз (осаждение) в легированных галогенидах щелочных металлов, обсуждаются в разделе XVI.8.

Следует отметить, что уменьшение числа степеней свободы в результате появления новых фаз можно также использовать при изучении более сложных по составу чистых соединений. Например, вообще говоря, нужно ожидать, что BaTiO_3 ведет себя как трехкомпонентная система. Однако, как только появляется избыток TiO_2 , число степеней свободы уменьшается на единицу, и поведение системы упрощается. Это хорошо видно при рассмотрении парциальных давлений компонентов. Если в общем случае $p_{\text{Ba}} p_{\text{Ti}} p_{\text{O}_2}^{3/2} = K_{\text{BaTiO}_3}$, то в присутствии TiO_2 наблюдается [39] другая закономерность $p_{\text{Ti}} p_{\text{O}_2} = K_{\text{TiO}_2}$ и, таким образом, взаимосвязь между давлениями становится более простой (такой же, как в BaO):



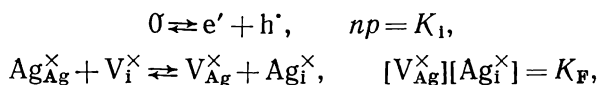
$$p_{\text{Ba}} p_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{K_{\text{BaTiO}_3}}{K_{\text{TiO}_2}} = K.$$

XVI.7. ДВУХВАЛЕНТНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ В ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА; СИСТЕМА $\text{AgBr} + \text{Cd}$

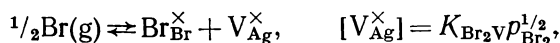
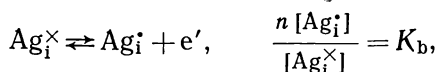
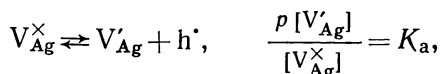
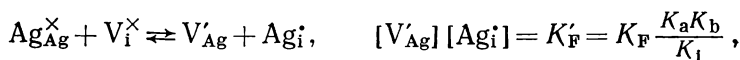
Р и с. XVI.10. Вероятные положения электронных энергетических уровней в AgBr (или AgCl), легированном серой.

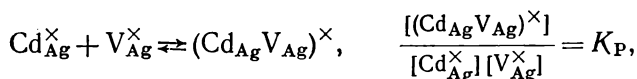
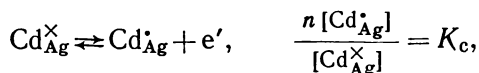
Рассмотрим вещества с относительно глубокими донорными и акцепторными уровнями, в которых донорные и акцепторные центры ионизированы не полностью. Так обстоит дело, например, в галогенидах серебра и щелочных металлов, где K_s (или K_F , при разупорядочении по Френкелю, как в галогенидах серебра) больше K_i . На этих веществах проводятся стандартные исследования по изучению атомных дефектов путем введения двухвалентных примесных атомов [40]. Рассмотрим указанные системы несколько более подробно, начав с AgBr (или AgCl). В этом случае необходимо учитывать следующие дефекты: V_{Ag} , Ag_i , электроны, дырки, а при введении примесей, например кадмия — Cd_{Ag} , и ассоциаты, такие, как $(\text{Cd}_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}})$. Вероятные положения энергетических уровней показаны на рис. XVI.10; уровни, соответствующие ассоциатам, обнаружены не были.

Уравнения реакций и соответствующие выражения закона действующих масс приведены ниже [41].

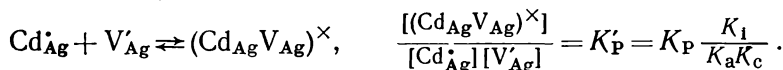


или





или обычно используемая реакция



При постоянной концентрации кадмия (частичное равновесие) нужно учитывать также уравнение материального баланса по кадмию

$$[\text{Cd}]_{\text{tot}} = [\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\times}] + [\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet}] + [(\text{Cd}_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}})^{\times}].$$

Если имеется возможность изменять содержание кадмия через равновесие с внешней фазой, то возникает еще одно уравнение



где a_{Cd} — активность кадмия во внешней фазе.

Наконец, уравнение электронейтральности имеет вид

$$n + [V_{\text{Ag}}'] = p + [\text{Ag}_i^{\bullet}] + [\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet}].$$

На рис. XVI.11 показаны: схематическое решение для концентраций дефектов как функции парциального давления брома при постоянной температуре для чистого основного соединения (а); высокотемпературное равновесие для твердого раствора с определенным содержанием кадмия (б) и состояние кристаллов после быстрого охлаждения до температуры, достаточно низкой для захвата фактически всех электронов (в).

На некоторых моментах следует остановиться особо.

1. Механизм внедрения кадмия в заряженной форме, как и раньше, определяется преобладающими в чистом основном соединении собственными дефектами, заряд которых противоположен по знаку заряду центров кадмия. При этом он изменяется от механизма контролируемых атомных дефектов в областях III, IV, V (рис. XVI.11, б), соответствующих областям II и III рис. XVI.11, а, до механизма контролируемых электронных дефектов в областях I и II рис. XVI.11, б (соответствующих области I рис. XVI.11, а). Однако для неионизированного $\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\times}$ дело обстоит иначе: ассоциация $\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\times}$ и электронов способствует внедрению кадмия по механизму контролируемых электронных дефектов.

2. Тенденция к ассоциации с образованием $(\text{Cd}_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}})^{\times}$ зависит от концентрации вакансий V_{Ag}^{\times} или V_{Ag}' , и поэтому при высоких значениях p_{Br_2} ассоциация более существенна, чем при низких. Концентрация ассоциатов в области контролируемых атомных дефектов (область IV), где

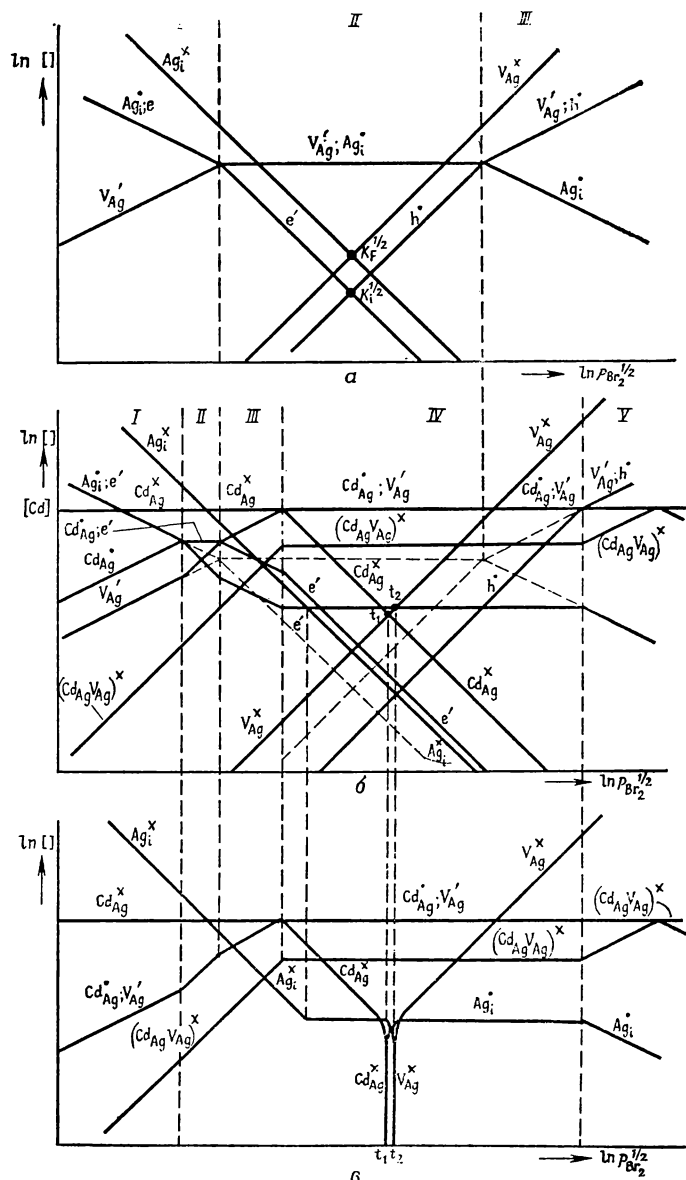
$$[\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet}] = [V_{\text{Ag}}'],$$

практически постоянна и увеличивается только в области V благодаря увеличению $[V_{\text{Ag}}']$.

3. Сравнение концентраций дефектов в чистом и легированном AgBr (рис. XVI.11, а, б) показывает, что при наличии кадмия концентрация вакансий V_{Ag}' увеличивается, а концентрация Ag_i^{\bullet} уменьшается. На концентрации V_{Ag}^{\times} и Ag_i^{\times} , по крайней мере при высокой температуре, кадмий не оказывает влияния.

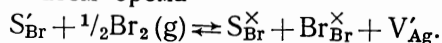
4. После быстрого охлаждения наблюдается довольно резкий переход в точках t_1 , t_2 от кристаллов, в которых имеются центры $\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\times}$ и Ag_i^{\times} (при низких значениях p_{Br_2}), к кристаллам, содержащим V_{Ag}^{\times} и Ag_i^{\bullet} (при высоких зна-

чениях p_{Br_2}). Это обусловлено тем, что Cd_{Ag}^x и Ag_i^x являются донорами, тогда как V_{Ag}^x — акцептор (см. рис. XVI.10). Конечно, целиком заполненные донорные и пустые акцепторные уровни одновременно присутствовать не могут, и поэтому за состоянием с заполненными донорными уровнями (при условиях, когда уровень Ферми расположен высоко) следует состояние с пустыми акцепторными уровнями (когда уровень Ферми лежит низко). Это соответствует переходу от n - к p -типу проводимости при низких температурах; отметим, что он не совпадает с высокотемпературным равновесием при $n = p$. Внезапная ионизация собственного донора ($Ag_i^x \rightarrow Ag_i^\bullet$) при увеличении p_{Br_2} от t_1

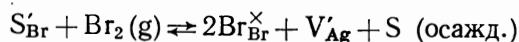


Р и с. XVI.11. Схема изотерм концентраций дефектов в $AgBr$; a — чистый $AgBr$; $б$ — $AgBr$ с постоянной концентрацией кадмия (высокотемпературное равновесие при $[Cd_{Ag}^\bullet] > K_F^{1/2}$); пунктирные линии описывают состояние чистого $AgBr$; $в$ — $AgBr$, как в случае $б$, но после охлаждения.

до t_2 сходна с ионизацией присутствующего в малой концентрации, помимо кадмия, примесного атома, которая происходила бы от такого же изменения p_{Br_2} при условии, что уровень второй примеси, так же как и уровень Ag_i^{\times} , располагается где-то между уровнями Cd_{Ag}^{\times} и V'_{Ag} . По-видимому, так обстоит дело для серы (рис. XVI.10). Изложенное выше объясняет использование S_{Br} (сера, замещающая бром) в качестве индикатора окислительно-восстановительных процессов, происходящих в $AgBr$ [42] (рис. XVI.12). При восстановительных условиях (соответствующих низким p_{Br_2}) сера присутствует в виде S'_{Br} и обуславливает характеристическое поглощение (см. рис. XVI.10). При окислительных условиях сера переходит в S_{Br}^{\times} (в случае серебра переход обратный, см. рис. XVI.11, в) и соответствующая полоса поглощения в спектре исчезает. Величина p_{Br_2} , при которой происходит переход, не зависит от концентрации серы, пока $[S] \ll [Cd]$. Если же концентрации серы и кадмия одного порядка, то сера, являясь акцептором, противодействует влиянию кадмия и стремится сместить точку перехода влево. Согласно этой модели, для превращения одного заряженного центра S'_{Br} в S_{Br}^{\times} необходим один атом брома



Однако Юнг и др. [42] экспериментально установили, что для такого превращения требуется два атома брома, и объяснили полученный результат предположением, что сера осаждается

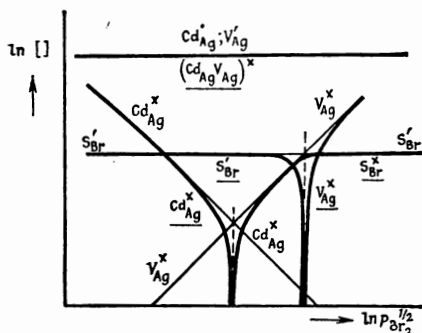


Действительно, после растворения кристалла была обнаружена элементарная сера*.

Если исходить из нашей модели, то экспериментально установленное соотношение

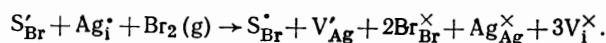
$$R = \left(\frac{Br}{S} \right)_{\text{перех.}} > 1$$

не является неожиданным. В самом деле, можно полагать, что в зависимости от парциального давления брома, при котором кристалл соответственно окра-

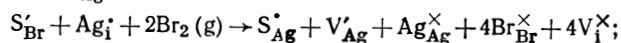


Р и с. XVI.12. Состояние индикатора (S_{Br}) в системе $AgBr + Cd$. Тонкие линии — высокотемпературное равновесие, жирные линии — состояние после охлаждения (обозначения под линиями).

* В работе [43] предлагается новая точка зрения, согласно которой сера после введения брома из газовой фазы остается в кристалле в растворенном виде, но ее эффективный заряд изменяется при этом от однократного отрицательного через нуль до однократного положительного, который компенсируется V'_{Ag} . Если считать, что сера расположена только в узлах брома, то реакция будет иметь вид

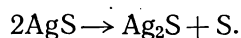


Для осуществления этого процесса необходимо, чтобы уровень S_{Br}^{\times} располагался выше уровня V'_{Ag} , что очень маловероятно. Если положительные центры действительно образуются, то гораздо более вероятно, что это происходит в результате перемещения атомов серы из узлов брома в узлы серебра: согласно приведенному в разделе VII.5 правилу, нужно ожидать, что S_{Ag}^{\times} является донором. Тогда реакция будет выглядеть так:



в данном случае используется 2 молекулы Br_2 , а не одна, как в предыдущей реакции.

шен или бесцветен, это отношение будет принимать различные значения. Утверждать же можно только то, что наименьшая величина R равна единице. Юнг и др. не предприняли никаких шагов для сужения области перехода до минимума, и поэтому найденная ими величина $R = 2$, возможно, случайна. Переход S'_{Br} в S^{\times}_{Br} интерпретируется как превращение Ag_2S в AgS . При растворении кристалла, содержащего AgS , последнее соединение должно разлагаться по схеме



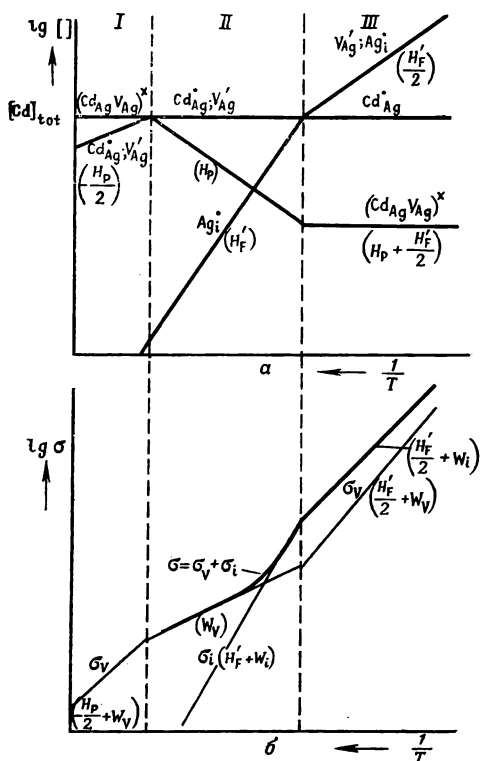
Следовательно, в этом случае также должна образоваться свободная сера, причем количество выделяющейся серы составляет только 50% от имеющейся, а не 100%, как при полном осаждении серы.

Необходимо отметить, что если бы уровни Cd^{\times}_{Ag} и V^{\times}_{Ag} находились ближе соответственно к дну зоны проводимости или к потолку валентной зоны, то эти дефекты ионизировались бы в большей степени и в результате линии для e' и h^{\cdot} расположились бы выше линий Cd^{\times}_{Ag} и V^{\times}_{Ag} . Тогда изменение цвета индикатора наблюдалось бы в точке пересечения линий e' и h^{\cdot} (случай, рассмотренный ранее в разд. XVI.3). Хотя Юнг и др. интерпретируют свои результаты в соответствии с изложенными здесь представлениями, они не указывают точно, который из этих случаев, по их мнению, реализуется. Используя серу как индикатор в указанном выше смысле, эти авторы изучали обесцвечивание окрашенных кристаллов при контакте с парами брома («диффузия брома») и окрашивание обесцвеченных кристаллов при контакте с серебром («диффузия серебра»). Если представленная выше модель правильна, то очевидно, что оба процесса связаны с диффузией серебра, а не брома. Однако механизмы диффузии различны: в первом случае серебро диффундирует в виде V_{Ag} , а во втором — в виде Ag_i . При этом Юнг и др. считают, что диффузия осуществляется преимущественно в ионизированной форме, как было обнаружено для галогенидов щелочных металлов, т. е. диффундируют $V_{Ag} + h^{\cdot}$ и $Ag_i + e'$, а не V^{\times}_{Ag} и Ag^{\times}_i . Такое предположение подтверждается тем, что в чистом $AgBr$ при «нормальных» условиях (середина области II, рис. XVI.11, а) имеется гораздо больше центров V_{Ag} и Ag_i , чем центров V^{\times}_{Ag} и Ag^{\times}_i , и при диффузии по ионизированным центрам убыстряется по крайней мере атомное звено диффузионного процесса. Правда, в этом случае скорость диффузии будет зависеть от малых концентраций электронов и дырок, которые имеют более высокую подвижность. Поэтому суммарный прирост скорости диффузии все же возможен, причем скорость диффузии будет ограничиваться атомными или электронными дефектами. В кристаллах, легированных кадмием, концентрация V_{Ag} повышается, но концентрация дырок уменьшается. По уменьшению диффузии V_{Ag} в присутствии кадмия можно сделать вывод, что лимитирующим фактором является диффузия дырок. Для Ag_i выполняется противоположная зависимость: в присутствии кадмия уменьшается концентрация $[Ag_i]$, но увеличивается n . Поскольку было установлено, что диффузия Ag_i возрастает при наличии кадмия, то лимитирующим фактором оказывается концентрация электронов. Однако следует ожидать, что при повышенных концентрациях кадмия, когда величина $[Ag_i]$ сильно понижается, а n увеличивается, положение может измениться; причем либо скорость диффузии будет ограничиваться концентрацией Ag_i , либо диффузия будет осуществляться через нейтральные центры Ag^{\times}_i . Если условия близки к «нормальным», то состоянию кристалла будет, вероятно, соответствовать точка где-то около середины области II (рис. XVI.11, а) или области IV (рис. XVI.11, в).

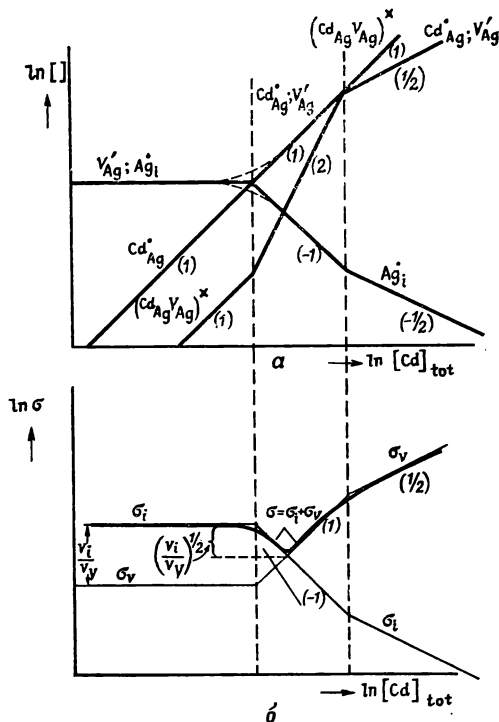
Интересно рассмотреть, как будет вести себя система при постоянной концентрации кадмия и постоянном отклонении от стехиометрии, но при различных температурах или при постоянной температуре и переменной кон-

центрации кадмия. Для обоих случаев имеются экспериментальные данные по электропроводности.

На рис. XVI.13, а изображены концентрации дефектов в рассматриваемой системе как функции температуры. Неосновные дефекты ($\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\times}$, e' , h^{\cdot} , $\text{V}_{\text{Ag}}^{\times}$, Ag_i^{\times}) для простоты опущены. (Заметим, что состояние, показанное на рис. XVI.11, в, соответствует точке в левой части области II рис. XVI.13, а).



Р и с. XVI.13. Температурная зависимость концентрации основных дефектов в системе $\text{AgBr} + \text{Cd}$ (а) и ионная проводимость этой системы (б).



Р и с. XVI.14. Изотермы концентраций основных дефектов в системе $\text{AgBr} + \text{Cd}$ (а) и соответствующая зависимость проводимости системы от содержания кадмия (б).

При измерении электропроводности наблюдалась ионная проводимость, обусловленная наличием заряженных дефектов $\text{V}_{\text{Ag}}^{\times}$ и Ag_i^{\times} , подвижности которых различны

$$\sigma = \sigma_V + \sigma_i = \{[\text{V}_{\text{Ag}}^{\times}] v_V + [\text{Ag}_i^{\times}] v_i\} q,$$

где

$$v_V = v_V^0 \exp(-W_V/kT), \quad v_i = v_i^0 \exp(-W_i/kT).$$

Зависимость ионной проводимости от температуры при $v_i > v_V$ изображена на рис. XVI.13, б.

Показанный характер зависимости между проводимостью и температурой (изменение наклона кривой от небольшого к большому и далее к среднему) действительно наблюдался в системе $\text{AgCl} + \text{Cd}$ [44]. Однако нет данных о проводимости при низких температурах в области, обусловленной ассоциацией. Все же вывод о существовании такой области можно сделать на основании результатов опытов по установлению зависимости проводимости бромида серебра

ра от концентрации кадмия (Телтов [45]), которые обсуждаются ниже. Как показано в следующем разделе, такие опыты проводились также на некоторых галогенидах щелочных металлов. Анализ температурной зависимости проводимости дает значения H_F , W_V , W_i (и соответствующих предэкспонент K_F' , v_V^0 и v_i^0), приведенные в табл. XIII.3, XIII.4 и разделе XIII.2.

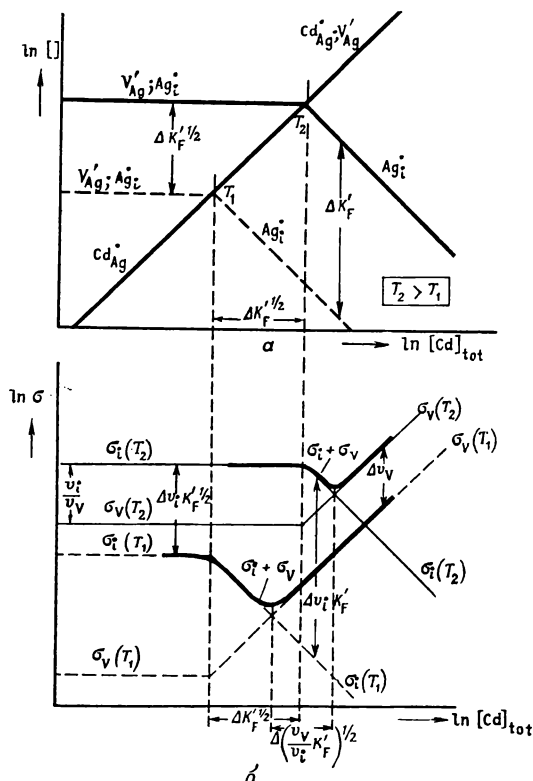
Результаты опытов по изучению воздействия переменных количеств кадмия и других примесных добавок на проводимость AgBr при различных температу-

рах впервые были опубликованы Кохом и Вагнером [40]. После этого появились работы Телтова [45] по AgBr и Эберта и Телтова [46] по AgCl. Йост и др. [47—49], Лизер [50], Курник [51], Таннхаузер [52], Бирманн и Оэл [53] и позднее Мурин [54] изучили те же эффекты при высоких давлениях. На рис. XVI.14, а показано изменение концентраций основных дефектов в системе AgBr + Cd как функции концентрации кадмия. Ионная проводимость является суммарной величиной, обусловленной свойствами Ag_i^+ и V_{Ag}^- . При $v_i > v_V$ общая проводимость проходит через минимум (рис. XVI.14, б). Выше области минимума

$$\sigma \propto [Cd]^r,$$

где $r = 1$ до тех пор, пока дефекты находятся в свободном состоянии, и $r = 1/2$, когда большая часть кадмия присутствует в виде ассоциата $(Cd_{Ag}V_{Ag})^\times$. Если для простоты пренебречь ассоциатами, то на графиках такого рода виден эффект изменения температуры (рис. XVI.15): с увеличением температуры минимум сдвигается к более высоким концентрациям кадмия.

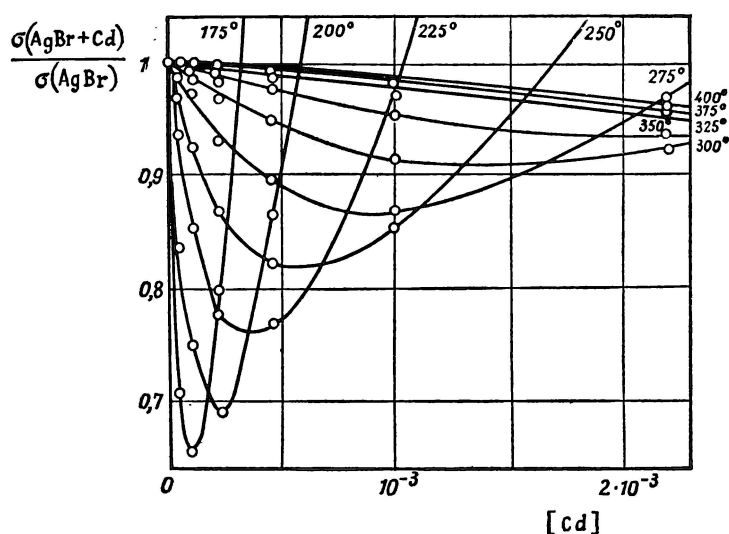
На рис. XVI.15 показаны константы, определяющие положение



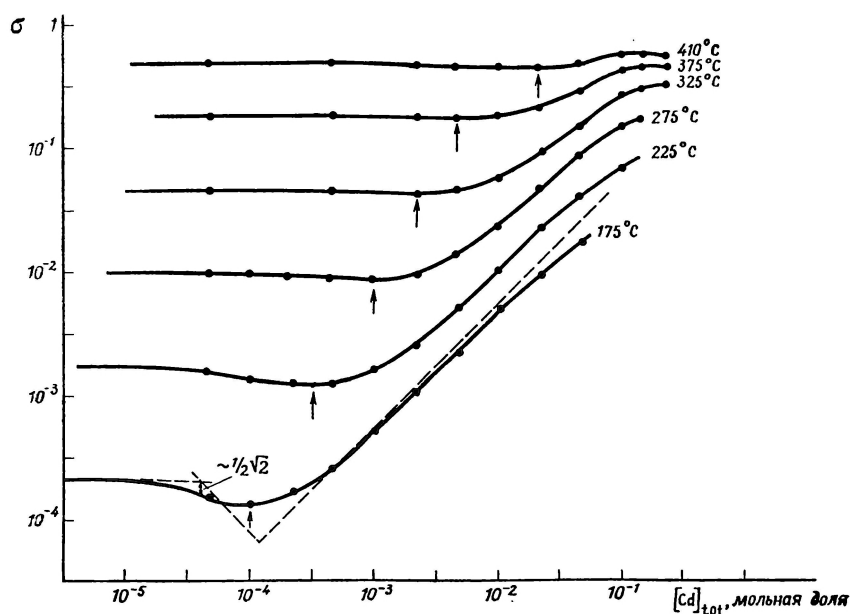
Р и с. XVI.15. Концентрация основных дефектов в системе AgBr + Cd при двух температурах (а) и соответствующая ионная проводимость (б).

различных линий (т. е. температурные зависимости концентраций дефектов и σ). Сравнивая расстояния между соответствующими отрезками линий на теоретической схеме и на графике, построенном по экспериментальным данным, можно определить константы равновесия и их зависимость от температуры. На рис. XVI.16а представлены полученные Телтовым [45] данные по проводимости в системе AgBr + Cd. При этом использована линейная шкала с координатами σ (AgBr + Cd)/ σ (AgBr, чистый) и $[Cd]$. Абсолютные значения σ , нанесенные для удобства сравнения с рис. XVI.14 и 15 в логарифмической шкале, приведены на рис. XVI.16б. Нетрудно убедиться, что теоретические схемы отражают все особенности экспериментальных данных. Следует отметить уменьшение наклона кривых при повышенных концентрациях кадмия, что указывает на ассоциацию. При очень больших концентрациях наклон становится даже меньше $1/2$. Это свидетельствует об образовании больших ассоциатов, предвестников осаждения. Глубина минимума, равная $(v_i v_V)^{1/2}$, заметно уменьшается с увеличением температуры, откуда можно сделать вывод о том, что энергия активации для v_V больше, чем для v_i , — факт, хорошо согласующий-

ся с предположением о большей величине v_1 по сравнению с v_7 . При добавлении других двухвалентных атомов (Pb, Ca) наблюдается аналогичный эффект.



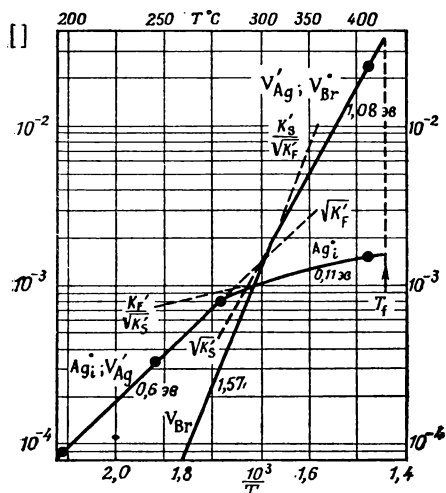
Р и с. XVI.16а. Ионная проводимость в системе AgBr + Cd по Телтову [15] (линейная шкала).



Р и с. XVI.16б. Ионная проводимость в системе AgBr + Cd по Телтову [45] (логарифмическая шкала; размерность σ — $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$).

На рис. XVI.17, заимствованном из работы Таннхаузера [52], представлен построенный по данным Курника график температурной зависимости концентрации собственных атомных дефектов в стехиометрическом кристалле AgBr. На основании рисунка можно заключить, что при низких температурах преобладает разупорядочение по Френкелю, а при высоких — по Шоттки. Пара-

метры различных констант равновесия и подвижности приведены в табл. XIII.3 и XIII.4. Отметим также, что $\frac{1}{2}H'_S = 1,08$ эв, или $H'_S = 2,16$ эв. При ширине запрещенной зоны $\sim 2,6$ эв и оценочных значениях зазоров между энергетическими уровнями V'_{Ag} и V^\times_{Br} и соответственно потолком валентной зоны и дном зоны проводимости 0,3 и 0,1 эв, это дает величину $H_S = H'_S + 2,6 - 0,3 - 0,1 = 4,4$ эв. Используя термодинамические данные для AgBr, можно определить теплоту испарения (в предположении, что пар состоит из простых атомов); она равна 5,1 эв. Следовательно, $H_S/H_{субл} = 0,86$. Это значение хорошо согласуется с величинами, найденными для других соединений (см. табл. XIII.5). Тем самым подтверждается вывод об образовании в бромистом серебре при высоких температурах дефектов по Шоттки, который, кстати, не является общепринятым [55, 56] *.

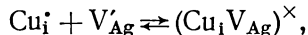


Р и с. XVI.17. Кривая температурной зависимости концентрации собственных атомных дефектов в стехиометрическом AgBr, построенная на основании экспериментальных данных Курника (Таннхаузер [52]).

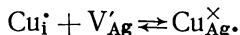
месный атом в узле серебра, создает одну нейтральную вакансию на атом.

По Лавесу [58], причина такого аномального поведения заключается, возможно, в том, что меди более свойственно координационное число 4 (чистые CuBr и CuCl кристаллизуются в структуре цинковой обманки с координационным числом 4), а не 6, как для серебра в кристаллах AgBr и AgCl (структуры типа NaCl).

Специфической особенностью этого случая является относительно высокая подвижность междоузельной меди и тем самым возможность участия ее в проводимости. Тогда в проводимости будут участвовать три дефекта: Cu^\cdot_i и Ag^\cdot_i с большой подвижностью и V'_{Ag} с низкой подвижностью. Схематическое решение для рассматриваемого случая показано на рис. XVI.18. Заметим, что в системе возможно образование ассоциатов двух типов: нормального ассоциата, где Cu^\cdot_i и V'_{Ag} являются ближайшими соседями



и нейтрального атома меди в узлах серебра, представляющего собой ассоциат междоузельной меди и вакансии серебра



На рис. XVI.18 учтена только вторая реакция. Первая реакция определенно является экзотермической, и концентрация ассоциатов этого типа будет

* Авторы работ [55, 56] отдают предпочтение модели, согласно которой на протяжении всей температурной области в бромистом серебре преобладает разупорядочение по Френкелю. При этом считается, что увеличенный наклон кривых при высокой температуре обусловлен увеличением H'_F с повышением T .

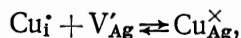
XVI.7.1. Система AgBr+Cu

Как ни странно, аналогичное суммарное влияние на проводимость наблюдалось также при добавлении к галогенидам серебра одновалентной меди (в системах AgBr + CuBr и AgCl + CuCl [45, 57]). Телтов объясняет указанное явление тем, что медь занимает преимущественно междоузлия и, таким образом, так же как и двухвалентный при-

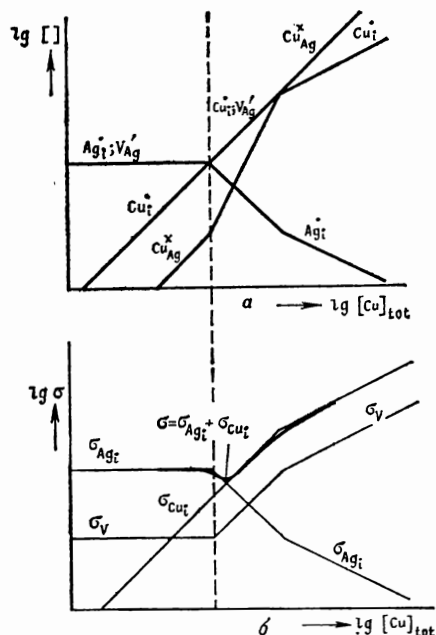
уменьшаться с ростом температуры. Однако вполне возможно, что $\text{Cu}_{\text{Ag}}^{\times}$ образуется в результате эндотермического процесса, и тогда по мере повышения температуры роль этих центров будет увеличиваться. Сложный характер зависимости $\sigma = f([\text{Cu}], T)$ можно объяснить предположением о том, что v_{Ag_i} несколько больше, чем v_{Cu_i} , причем небольшой минимум появляется в результате наложения вкладов, обусловленных Ag_i^{\cdot} и Cu_i^{\cdot} . Первоначально глубина минимума увеличивается с повышением температуры (эффект, противоположный наблюдавшемуся для $\text{AgBr} + \text{Cd}$). Это указывает на то, что энергия активации v_{Ag_i} несколько больше энергии активации v_{Ag_i} . Тогда необходимое предположение

$$v_{\text{Ag}_i} > v_{\text{Cu}_i}$$

будет выполняться, если предэкспоненциальный фактор в выражении для v_{Ag_i} будет больше, чем предэкспоненциальный фактор в выражении для v_{Cu_i} . При повышенных температурах медь в значительной степени инактивируется образованием $\text{Cu}_{\text{Ag}}^{\times}$. В результате минимум исчезает и остается только слабый эффект — увеличение σ пропорционально $[\text{Cu}]^{1/2}$, характеризующее состояние, в котором большая часть меди находится в виде ассоциата. Можно показать, что проводимость кристалла, концентрация меди в котором достаточно велика ($[\text{Cu}] > \sqrt{K_F}$), зависит от окислительной способности окружающей атмосферы (и в связи с этим от стехиометрии). Так, восстановительные или нейтральные условия, когда концентрация Cu_i максимальна, должны вызывать наиболее сильное увеличение проводимости. После обработки кристалла в окислительной атмосфере, при которой Cu_i переходит в Cu_{Ag} по реакции

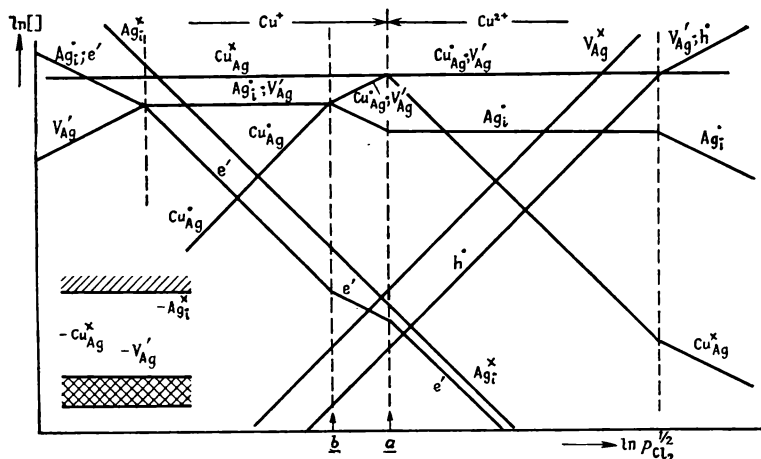


увеличение проводимости не должно наблюдаться. В аналогичных опытах, проведенных с образцами $\text{AgCl} + \text{Cu}$, были получены прямо противоположные результаты [59]. Авторы объясняют это изменением валентности меди от Cu^+ до Cu^{2+} . При этом образующиеся в окислительных условиях ионы Cu^{2+} влияют на проводимость кристалла точно так же, как и более стабильные двухвалентные ионы Cd^{2+} , Ca^{2+} и др. Таким же образом в этих работах объясняется влияние одновалентной меди на способность кристаллов к окрашиванию. Присутствие Cu^{2+} действительно было доказано с помощью парамагнитного резонанса [60] и поэтому должно быть учтено. Последнее можно сделать различными способами. В наиболее общем случае нужно расширить модель Телтова, предположив, что и Cu_i и Cu_{Ag} проявляются в двух валентных состояниях (а Cu_i даже в третьем состоянии — Cu_i^{\times}). Это эквивалентно предположению о том, что Cu_i создает два, а Cu_{Ag} — один уровень в запрещенной зоне. Вместе с тем модель можно несколько упростить, не рассматривая либо междоузельную медь, либо медь в узлах решетки.



Р и с. XVI.18. Концентрации дефектов в системе $\text{AgBr} + \text{Cu}$ (а) и соответствующее изменение ионной проводимости в этой системе (б). Случай, когда медь одновалентна и располагается в междоузлиях и узлах решетки.

По-видимому, большую часть опубликованных до сих пор экспериментальных данных можно правильно интерпретировать, учитывая только медь в узлах решетке. На рис. XVI.19 показана изотерма для случая, когда энергетические уровни дефектов находятся в соответствии со схемой, изображенной в левом нижнем углу рисунка. Как и следует ожидать, при высоких давлениях хлора медь двухвалентна, а при низких — одновалентна; переход осуществляется в точке *a*. Влияние меди на проводимость начинает сказываться справа от точки *b*; поэтому, хотя между точками *a* и *b* большая часть меди одновалентна, электропроводность в этом интервале давлений все же зависит



Р и с. XVI.19. Изотермы для системы $\text{AgBr} + \text{Cu}$; случай, когда медь размещается в узлах решетки и может проявляться в двух валентных состояниях. В левом нижнем углу — схема энергетических уровней.

от концентрации меди. Когда при постоянном значении p_{Cl_2} изменяется (увеличивается) температура, действие данного количества меди на проводимость может уменьшаться и, в конце концов, если изменение температуры приводит к сдвигу состояния системы вправо от границы *b*, исчезнуть вообще, поскольку медь при этом восстанавливается и становится неактивной. Согласно этой модели, ион Cu^{2+} (т. е. $\text{Cu}_{\text{Ag}}^{\times}$), возникающий в результате химического процесса, должен быть эквивалентен иону Cu^{2+} , образуемому посредством оптического возбуждения, что, по-видимому, не противоречит опытным данным [59]. Для окончательной проверки модели и ее перевода на количественную основу требуются дальнейшие исследования.

Принятая схема расположения уровней в некоторой степени произвольна. Если истинное расположение уровней иное, скажем уровень меди лежит ниже, то соответственно изменяются изотермы. Как легко убедиться, понижение уровня меди, приводящее к увеличению K_c константы равновесия реакции

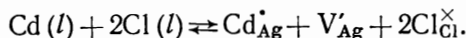


вызовет сужение области, в которой выполняется условие $[\text{Cu}_{\text{Ag}}^{\bullet}] = [\text{V}_{\text{Ag}}']$. При $K_c \gg [\text{Cu}]_{\text{tot}}$ эта область исчезнет вообще. Тем не менее при высоких температурах и больших p_{Cl_2} некоторая часть меди находится в окисленном состоянии. Отметим, однако, что присутствие окисленной меди в охлажденных образцах можно объяснить только тем, что уровень меди лежит выше уровня V_{Ag}' ; в противном случае вакансии V_{Ag}' , необходимая для компенсации положительного заряда $\text{Cu}_{\text{Ag}}^{\bullet}$, передавала бы свой электрон меди, восстанавливая ее тем самым до одновалентного состояния (см. разд. XVI.13).

XVI.7.2. Кривые ликвидуса для системы $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$

Вагнер и Хантельман [61] показали, что наблюдающуюся аномалию T - x -диаграммы системы $\text{AgCl} - \text{CdCl}_2$ (максимум на кривой ликвидуса при содержании кадмия около 10 мол.%) можно объяснить, исходя из механизма внедрения двухвалентных ионов кадмия в AgCl .

Процесс внедрения CdCl_2 в AgCl из расплава можно описать уравнением



Предполагая, что $[\text{Cl}]_l$ и $[\text{Cl}_{\text{Cl}}^{\times}]$ постоянны, и применяя закон действия масс, получим

$$\frac{[\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet}][V_{\text{Ag}}']}{[\text{Cd}]_l} = K_{\text{Cd}}.$$

Или, введя константу распределения k ,

$$k = \frac{[\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet}]}{[\text{Cd}]_l} = \frac{K_{\text{Cd}}}{[V_{\text{Ag}}']}.$$

При низких концентрациях кадмия концентрация вакансий серебра V_{Ag}' равна $\sqrt{K_{\text{F}}'}$ и

$$k = \frac{K_{\text{Cd}}}{[V_{\text{Ag}}']} = \frac{K_{\text{Cd}}}{K_{\text{F}}'^{1/2}}.$$

Оказывается, что константа распределения больше единицы. Это соответствует повышению линии ликвидуса ($T_{\text{пл}}$) с увеличением содержания кадмия (разд. I.1.1, рис. I.2). При больших концентрациях кадмия, когда $[V_{\text{Ag}}'] \approx [\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\bullet}] = [\text{Cd}]_{\text{s. tot}}$, получим

$$k = \frac{K_{\text{Cd}}}{[\text{Cd}]_{\text{tot}}}.$$

Из этого соотношения следует, что при увеличении концентрации кадмия k уменьшается. В результате значения коэффициента распределения изменяются от $k > 1$ до $k < 1$ и, очевидно, проходят через точку, где $k = 1$. Эта точка должна отвечать максимуму на кривой ликвидуса, что и наблюдается в действительности.

Уязвимым пунктом приведенных рассуждений является отсутствие модели, детально описывающей свойства жидкой фазы. По-видимому, для расплава, как и для твердого тела, можно ввести представление о вакансиях. При этом весьма вероятно, что в расплаве концентрация вакансий будет намного выше, чем в кристалле ($= \sqrt{K_{\text{F}}'}$). Поэтому необходимое для изменения концентрации этих вакансий количество кадмия также должно быть соответственно больше, а следовательно, обусловленные микроскопической структурой кристалла эффекты могут проявляться раньше, чем они сбалансированы аналогичными эффектами в расплаве. Однако 10% кадмия, при которых наблюдается максимум, является, по-видимому, слишком большой величиной, для того чтобы ее можно было объяснить только разупорядочением в кристалле.

XVI.8. ДВУХВАЛЕНТНЫЕ АТОМЫ В ГАЛОГЕНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Галогениды щелочных металлов во многих отношениях сходны с галогенидами серебра, но в них наблюдается разупорядочение по Шоттки, а не по Френкелю. На рис. XVI.20, а показано для этого случая изменение концентрации дефектов с температурой при двух постоянных концентрациях примеси двухвалентного металла (например, Mg в LiBr) [63]. Рисунок

очень похож на рис. XVI.13 для системы AgBr + Cd. Кристаллы LiBr имеют ионную проводимость

$$\sigma = \sigma(V_{Li}') + \sigma(V_{Br}') = q \{ [V_{Li}'] v_{Li} + [V_{Br}'] v_{Br} \},$$

$$v_{Li} = v_{Li}^0 \exp(-W(v_{Li})/kT), \quad v_{Br} = v_{Br}^0 \exp(-W(v_{Br})/kT),$$

причем $v_{Li} > v_{Br}$, поскольку $W(v_{Li}) < W(v_{Br})$. В этом и заключается главное отличие от AgBr и AgCl; как и раньше, проводимость представляет собой сумму двух величин, но одна настолько больше другой, что последней можно

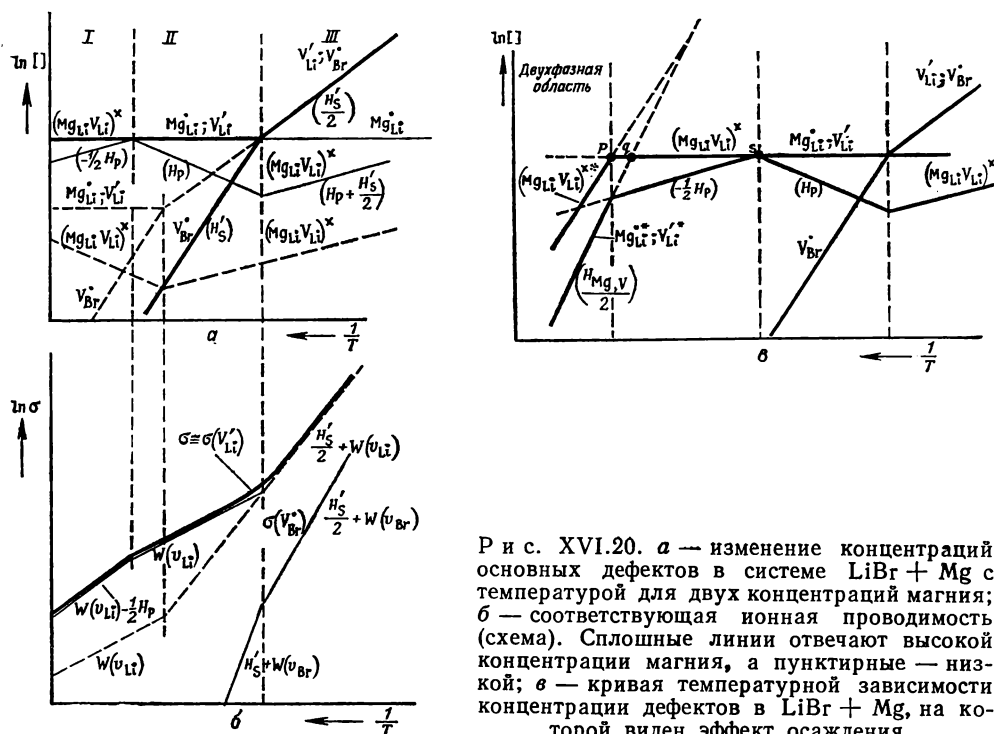


Рис. XVI.20. *a* — изменение концентраций основных дефектов в системе LiBr + Mg с температурой для двух концентраций магния; *б* — соответствующая ионная проводимость (схема). Сплошные линии отвечают высокой концентрации магния, а пунктирные — низкой; *в* — кривая температурной зависимости концентрации дефектов в LiBr + Mg, на которой виден эффект осаждения.

пренебречь. В результате проводимость обусловлена только V_{Li}' и наклон прямой $\lg \sigma = f(1/T)$ в области средних или низких температур равен $W(v_{Li})$, а при высоких температурах $1/2 H_S + W(v_{Li})$. Промежуточный участок очень большого наклона отсутствует (рис. XVI.20, б). На рис. XVI.20 учтена также ассоциация Mg_{Li}^{\bullet} и V_{Li}' . Отметим, что температура, при которой ассоциаты (пары) становятся преобладающими дефектами (граница I — II), тем выше, чем выше концентрация магния; при низких концентрациях эта точка выходит за пределы рисунка. Такой вывод следует непосредственно из анализа процесса образования пар, для которого

$$\frac{[(Mg_{Li} V_{Li})^x]}{[Mg_{Li}^{\bullet}] [V_{Li}']} = K_P = f(T).$$

На границе

$$[(Mg_{Li} V_{Li})^x] = [Mg_{Li}^{\bullet}] = 1/2 [Mg]_{tot},$$

и поэтому

$$(K_P)_{I, II} = \frac{1}{[V_{Li}']} = \frac{1}{[Mg_{Li}^{\bullet}]} = \frac{2}{[Mg]_{tot}}.$$

Чем больше $[Mg]$, тем меньше $(K_P)_{I, II}$ или (поскольку H_P отрицательна) тем выше температура.

Образование пар вызывает увеличение наклона кривой проводимости в низкотемпературной области (I). Подобный эффект уже наблюдался в ряде случаев экспериментально, причем по изменению наклона рассчитывалась энергия образования пар [64].

Следует отметить, что рассматриваемые до сих пор пары не являются единственно возможными. Например, вероятно также образование пар $(V_{Li}V_{Br})^\times$, которые не взаимодействуют с другими дефектами, поскольку они нейтральны и имеют состав «молекул решетки» (или, другими словами, поскольку они являются составляющими единицами). Эти пары образуются по реакции $0 \rightleftharpoons (V_{Li}V_{Br})^\times + H_{Vv}$, а их концентрация задается соотношением [65]

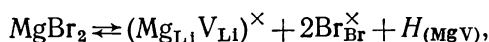
$$[(V_{Li}V_{Br})^\times] = K_{Vv} = \frac{Zf_{Vv}}{\sigma} \exp(-H_{Vv}/kT), \text{ где } Z=6, \sigma=2.$$

Кроме того, могут возникнуть более сложные ассоциаты, такие, как $(Mg_{Li}V_{Li}V_{Li}V_{Br})^\times$, $(V_{Li}^3V_{Br})_n^\times$ и $(Mg_{Li}V_{Li})_n^\times$. Последние являются предвестниками осаждения $MgBr_2$ в виде отдельной фазы. Указания на существование сложных кластеров с $n=3$ были, по-видимому, получены при изучении осаждения $CaCl_2$ из образцов $KCl + Ca$ и $BaCl_2$ и $MnCl_2$ из образцов $NaCl + Ba$ или Mn [66].

В конечном счете возможно образование новой фазы. Следует ожидать, что при этом вследствие уменьшения общего количества примесных атомов в кристалле (осаждение может происходить внутри кристалла, например на дислокациях) будут изменяться многие свойства, в том числе и проводимость. Это явление обсуждалось Лидьяром [67]. Когда $MgBr_2$ присутствует в системе в виде второй фазы, реакцию внедрения — осаждения можно записать следующим образом:



или



где

$$H_{(MgV)} = H_{Mg,v} + H_p.$$

Отсюда следует

$$[(Mg_{Li}V_{Li})^\times]^* = K_{(MgV)} = 12f_{(MgV)} \exp(-H_{(MgV)}/kT)$$

и

$$[Mg_{Li}^\bullet]^* [V_{Li}']^* = K_{Mg,v} = f_{Mg,v} \exp(-H_{Mg,v}/kT).$$

Звездочка указывает на то, что символы относятся к фазовому равновесию; множители f связаны с изменением колебательной энтропии. Если преобладающими заряженными дефектами являются Mg_{Li}^\bullet и V_{Li}' , то

$$[Mg_{Li}^\bullet]^* = [V_{Li}']^* = f_{Mg,v}^{1/2} \exp(-H_{Mg,v}/2kT).$$

Эти соотношения устанавливают верхние пределы концентраций Mg_{Li}^\bullet и $(Mg_{Li}V_{Li})^\times$. Как только концентрации превысят указанные пределы, начинается осаждение; если они меньше, то система представляет собой ненасыщенный твердый раствор. Графически это показано на рис. XVI.20, в, который отвечает обычному случаю, когда предполагается, что $1/2 H_{Mg,v} < H_{(MgV)} < H_{Mg,v}$. На основании рисунка можно сделать несколько интересных заключений, к которым легко также прийти аналитически (Лидьярд [67]).

1. Температура начала выделения второй фазы при наличии ассоциации (точка p) ниже, чем при ее отсутствии (точка q). Это равнозначно утверждению о том, что в результате ассоциации растворимость примесных атомов увеличивается. Указанный эффект аналогичен описанному ранее для пара и жидкости (разд. IV.4.3) и для кристаллов простых веществ (разд. XI.3, XII.2.2).

Если рассматривать ассоциацию как явление, предшествующее осаждению, то такое увеличение растворимости в некоторой степени парадоксально.

2. Наклон прямой для концентрации дефектов, определяющих ионную проводимость (V'_{Li}), изменяется от $-1/2 H_P$ до $1/2 H_{Mg, v}$.

3. При менее ярко выраженной ассоциации точка q могла бы находиться справа от точки s , т. е. осаждение наступало бы до того, как ассоциаты станут преобладающими дефектами. В этом случае наблюдалось бы обусловленное осаждением изменение наклона кривой проводимости (точка q), которое внешне сходно с изменением, вызванным образованием пар (точка s). Указанное обстоятельство легко может привести к неправильному истолкованию экспериментальных данных. Наиболее надежный способ распознавания этих двух случаев заключается в изучении зависимости проводимости от концентрации магния. Если эффект связан с образованием пар, то при низких температурах проводимость пропорциональна корню квадратному из концентрации примеси; если же он обусловлен выделением новой фазы, то проводимость не зависит от концентрации.

Анализируя кривые проводимость — температура для легированных и нелегированных кристаллов и привлекая другие экспериментальные данные, можно определить параметры в уравнении для подвижностей, а также основные параметры, относящиеся к разупорядочению кристалла. Подробнее такие расчеты описаны ниже.

XVI.8.1. Определение параметров, относящихся к разупорядочению, и подвижностей

Как было показано выше, для галогенидов щелочных металлов (MX), легированных двухвалентными ионами (D), могут существовать особые области, где концентрация вакансий металла равна концентрации двухвалентных ионов (рис. XVI.20, a , область II). Проводимость в этой области

$$\sigma_F = q [V'_M] v (V'_M) = q [D'_M] v (V'_M).$$

При $[D]_{tot} = [D'_M] = \text{const}$ отсюда следует, во-первых, что зависимость σ от температуры целиком определяется температурной зависимостью подвижности вакансий $v (V'_M)$ и, во-вторых, что если известна концентрация D_M , то можно определить $v (V'_M)$. В собственной области, где $[V'_M] = [V'_X] = K'_S{}^{1/2}$, проводимость дается выражением

$$\sigma_{int} = q \{v (V'_M) [V'_M] + v (V'_X) [V'_X]\} = q K'_S{}^{1/2} \{v (V'_M) + v (V'_X)\}.$$

Если $v (V'_M) \gg v (V'_X)$, то роль V'_X пренебрежимо мала и, сопоставляя результаты измерений на чистом и легированном кристаллах, можно найти зависимость K'_S от температуры

$$K'_S{}^{1/2} = \frac{\sigma_{int}}{qv (V'_M)} = \frac{\sigma_{int}}{\sigma_D} [D'_M].$$

Такое приближение использовалось Хейвеном [63] при изучении системы $LiX + Mg$. Вместе с тем можно предположить, что

$$v (V'_M) \approx v (V'_X),$$

и тогда из

$$K'_S{}^{1/2} = \frac{\sigma_{int}}{2qv (V'_M)} = \frac{\sigma_{int}}{2\sigma_D} [D],$$

где σ_D — проводимость легированного кристалла при той же температуре, легко определить K'_S как функцию температуры. Подобный расчет был выполнен для KCl [68]. Вагнер и Хангельман [69] предложили более общий метод,

основанный на рассмотрении чисел переноса. Число переноса ионов металла (t_M) в чистом соединении определяется выражением

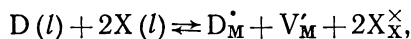
$$t_M = \frac{v(V'_M)[V'_M]}{v(V'_X)[V'_X] + v(V'_M)[V'_M]} = \frac{v(V'_M)}{v(V'_X) + v(V'_M)}.$$

Введя число переноса в выражение для K'_S , получим

$$K_S'^{1/2} = \frac{\sigma_{int} t_M}{qv(V'_M)} = \frac{\sigma_{int} t_M [D]}{\sigma_D}.$$

Заметим, что при t_M , равном 1 или $1/2$, последнее выражение для K'_S сводится к приведенным выше. Нужно еще определить зависимость t_M от температуры. Это можно сделать классическими методами (Тубандт, см. разд. VIII.1) или, если имеется возможность использовать независимый метод определения величины K'_S при температуре плавления, из данных по проводимости.

Предложенный Вагнером [70] метод определения K'_S при температуре плавления основан на детальном рассмотрении равновесия распределения кристалл — расплав. Как уже указывалось в разделе XVI.7.2, внедрение двухвалентного примесного атома D из расплава в кристалл MX можно записать в виде реакции



откуда

$$\frac{[D_M^\bullet][V_M']}{[D]_l} = K.$$

Кроме того, в этом случае выполняются уравнения

$$[V_M'] [V_X^\bullet] = K'_S$$

и

$$[D_M^\bullet] + [V_X^\bullet] = [V_M].$$

Исходя из этих уравнений, можно получить следующее выражение для коэффициента распределения k :

$$k = \frac{[D_M^\bullet]}{[D]_l} = \frac{K}{[V_M']} = \frac{C}{\left(1 + C \frac{[D]_l}{K_S'^{1/2}}\right)^{1/2}},$$

где

$$C = K/K_S'^{1/2}.$$

Отметим, что при низких концентрациях примеси в расплаве k равно C ; при более высоких значениях $[D]_l$ коэффициент распределения уменьшается с увеличением $[D]_l$. Такая закономерность наблюдалась экспериментально. Анализируя экспериментальную кривую на основании данной выше формулы, можно найти C и K'_S и затем K и K'_S по отдельности. Для образцов KCl + Ca, Sr и Ba Келтинг и Витт [68] приводят значения $C = 0,10$; $0,16$ и $0,12$ и $K_S'^{1/2}$ (т. е. $K_S'^{1/2}$ при температуре плавления) = 10^{18} ; $1,2 \cdot 10^{18}$ и $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\sim 0,8 \cdot 10^{-4}$ мольных долей). Экстраполируя экспериментально найденную величину подвижности вакансий металла в легированном кристалле к точке плавления, можно найти σ_M в точке плавления. Тогда, вычитая эту величину из общей проводимости, найдем σ_X :

$$\sigma_X = \sigma_{int} - \sigma_M.$$

Кроме того, можно вычислить $t_M = \sigma_M / \sigma_{int}$ и $t_X = 1 - t_M$. Так как $[V_X^\bullet] = [V_M']$, то легко определить и $v(V_X^\bullet)$ в точке плавления. Если предположить,

что подвижности вакансий обоого типа меняются с температурой в соответствии с выражением

$$v = v^0 \exp(-W/kT),$$

отличаясь величинами W , но не v^0 , то можно определить $v(V_X^\bullet)$ во всей температурной области, а затем из уравнения

$$K_S'^{1/2} = \frac{\sigma_{\text{int}}}{q \{v(V_M') + v(V_X^\bullet)\}}$$

найти K_S' . Теоретически имеется еще один возможный способ нахождения $v(V_X^\bullet)$ по проводимости кристаллов, легированных двухвалентными анионами (O, S, Se, Te). К сожалению, растворимость последних гораздо меньше растворимости двухвалентных катионов, и поэтому указанный способ применим только в очень ограниченных масштабах [71].

И наконец, числа переноса в области собственной проводимости могут быть определены из данных по самодиффузии. Для этого прежде всего необходимо знать индивидуальные коэффициенты диффузии (D), которые связаны с подвижностями уравнением Эйнштейна

$$fv = qD/kT,$$

где f — фактор корреляции (см. разд. VIII. 1). Величины f либо рассчитываются (если известен тип участвующих в диффузии дефектов) [72], либо находятся (по крайней мере для диффузии металла) сравнением значений fv , полученных при изучении самодиффузии, с величиной v , определенной из данных по проводимости легированных кристаллов. Таким образом были определены f для AgCl и AgBr [73]. В любом случае величина f лежит в пределах 0,5—1, так что вводимая при расчете K_S' неопределенность никогда не бывает большой.

Найденные одним из этих способов параметры в уравнениях для констант равновесий процессов разупорядочения и подвижности дефектов приведены в табл. XIII.3 и XIII.4.

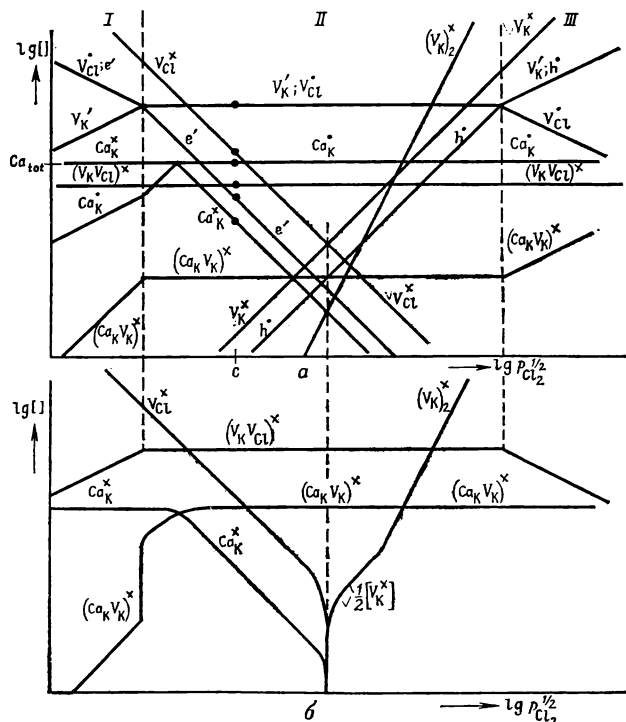
XVI.8.2. Нестехиометричность и центры окраски

До сих пор электронными дефектами, так же как и возможными осложнениями, вызываемыми отклонением состава исходного кристалла от стехиометрии, мы пренебрегали. Теперь остановимся на этих вопросах. На рис. XVI.21,а изображен ряд высокотемпературных изотерм для системы KCl + Ca, рассчитанных обычным способом, исходя из показанной на рис. XVI.22 схемы энергетических уровней. Предполагается, что Ca_K , являющийся, очевидно, донорным центром, создает уровень, расположенный не слишком далеко от уровня F-центра (V_{Cl}^\times). В целом рис. XVI.21 аналогичен рис. XVI.11, но вместе с тем имеются и отличия:

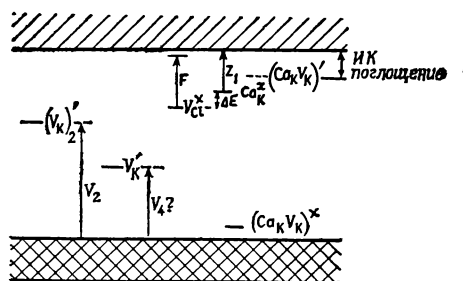
- 1) рассматривается разупорядочение по Шоттки, а не по Френкелю;
- 2) происходит образование ассоциированных нейтральных вакансий металла (V_K^\times) (см. разд. XV.3) *.
- 3) $[\text{Ca}] < K_S'^{1/2}$, т. е. атом примеси не входит в приближенное уравнение нейтральности для высокотемпературного равновесия (в соответствии с областью III рис. XVI.20,а). Отметим, что несмотря на то, что область, где $[\text{Ca}_K] = n$, не проявляется, при низких давлениях хлора внедрение кальция происходит в соответствии с принципом контролируемой (или скорее индуцированной) валентности. Это является следствием образования неионизированного Ca_K^\times ;

* Вполне вероятно, что такие центры образуются также и в галогенидах серебра; однако экспериментально там они пока не обнаружены.

4) образуются ассоциаты $(V_K V_{Cl})^\times$ и $(Ca_K V_K)^\times$. Когда состояние системы описывается приведенной схемой, кальций несущественно влияет на концентрацию электронов. Нетрудно убедиться, что концентрация электронов увеличи-



Р и с. XVI.21. Изотермы концентрации дефектов в системе KCl + Ca (схема): а — высокотемпературное равновесие; б — состояние охлажденных кристаллов.



Р и с. XVI.22. Схема электронных энергетических уровней для системы KCl + Ca.

вается в присутствии кальция в том случае, если концентрация кальция входит в уравнение нейтральности, т. е. при $[Ca] > K_S^{1/2}$.

Если K_b — константа равновесия ионизации F-центра

$$K_b = \frac{n[V_{Cl}^\bullet]}{[V_{Cl}^\times]},$$

то в области, где $[Ca]_{tot} \approx [Ca_K] = [V_K]$, получим

$$n = \frac{K_b}{K_S^{1/2}} [V_{Cl}^\times] [Ca_K]_{tot}.$$

Таким образом, при данной концентрации F-центров концентрация электронов n пропорциональна $[Ca_K]$. Экспериментально эту зависимость можно получить, изучая миграцию F-центров в электрическом поле. Указанный процесс, рассмотренный подробно в разделах XV.3 и XX.3.1, включает наряду с миграцией ионизированных F-центров (V_{Cl}^{\times}) также и миграцию электронов. Если $v(V_{Cl}^{\times}) [V_{Cl}^{\times}] \gg v_e n$, то эффективная подвижность F-центров определяется уравнением

$$v_F = v_e \frac{n}{[V_{Cl}^{\times}]} = v_e \frac{K_b}{K_s^{1/2}} [Ca_K],$$

где v_e — подвижность электрона. Подобная линейная зависимость v_F от $[Ca_K]$ действительно наблюдалась [76, 77].

Некоторые из образующихся центров могут обуславливать возникновение полос в спектре поглощения. Например, из рис. XVI.21, а видно, что в кристаллах, приготовленных при низких давлениях хлора (т. е. в паре металла), имеются F-центры (V_{Cl}^{\times}) ; фактически это те центры, на которые мы ссылались при обсуждении влияния кальция на концентрацию электронов.

Кстати можно упомянуть, что концентрация F-центров в легированных и чистых кристаллах одинакова, причем даже тогда, когда легирующая добавка определяет условие нейтральности. Это нетрудно объяснить. Концентрации двухвалентных ионов, входящие в уравнение нейтральности, влияют на концентрации заряженных вакансий V_K и V_{Cl} , но не должны влиять на концентрацию F-центров, поскольку последние нейтральны [30]. В работах [76, 78] экспериментально показано, что концентрация F-центров действительно не зависит от присутствия примеси.

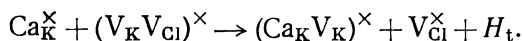
Из рис. XVI.21, а также видно, что в кристаллах, приготовленных при высоких давлениях хлора, присутствуют центры $(V_K)_{\frac{1}{2}}^{\times}$ (V_2 -центры). Кроме того, появляются такие центры, как Ca_K^{\times} , которые, вероятно, вызывают поглощение, аналогичное поглощению на F-центрах.

Действительно, при изучении поглощения на аддитивно окрашенных легированных кристаллах обнаружено несколько новых полос (Z-полосы) [76, 77, 79], отсутствующих в спектрах нелегированных кристаллов. Заметим, однако, что эти измерения выполнены в основном при низких температурах на кристаллах, приготовленных при высоких температурах, затем охлажденных. Поэтому наблюдавшиеся полосы поглощения по крайней мере частично должны быть обусловлены ассоциатами, которые при высоких температурах не образуются. Трудность заключается в том, что такие кристаллы почти наверняка находятся в состоянии частичного равновесия. Для отнесения наблюдаемых полос к конкретным центрам необходимо попытаться выяснить не только вопрос о том, какие ассоциаты должны образоваться, но и о том, какие реакции замораживаются, а какие нет.

На рис. XVI.21, б изображены возможные изотермы для кристаллов, быстро охлажденных от состояния, отвечающего рис. XVI.21, а. Схема построена при следующих предположениях:

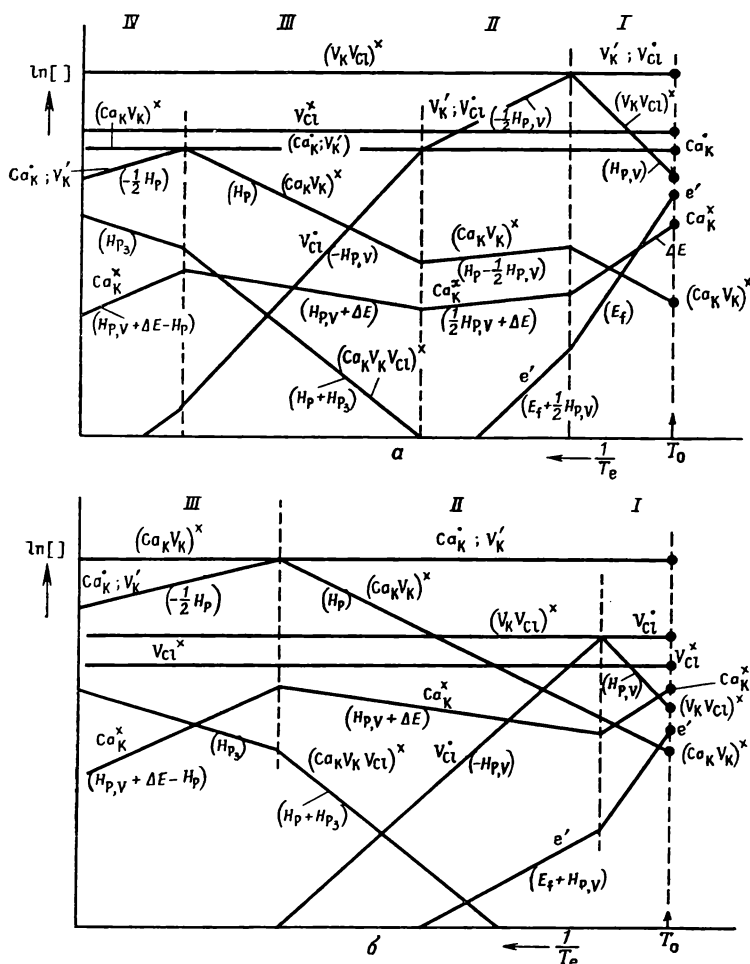
- 1) концентрации электронов достигают равновесных значений, а электроны занимают низкие энергетические состояния;
- 2) суммарный состав кристалла в процессе охлаждения не изменяется (т. е. $CaCl_2$ или избыток компонента основного кристалла не осаждаются в виде новых фаз);
- 3) вакансии не мигрируют из кристалла, а остаются в нем в виде пар;
- 4) достигается равновесие при ассоциации атомных дефектов с образованием $(V_K V_{Cl})^{\times}$, $(Ca_K V_K)^{\times}$ и $(V_K)_{\frac{1}{2}}^{\times}$ (константы ассоциации соответственно $K_{P(V)}$, K_P и $K_{P(V_2)}$).

Кроме того, предполагается, что не протекает реакция



Это вполне вероятно, поскольку энергия ассоциации $(Ca_K V_K)^{\times}$ равна $-0,3$ эв, тогда как энергия ассоциации $(V_K V_{Cl})^{\times}$ равна $-0,7$ эв. (разд. IX.2.2, табл. IX.6) и соответственно $H_t \approx 0,4$ эв.

Наконец, нужно сделать еще одно замечание. При построении кривых на рис. XVI.21, б принималось, что образование всех рассматриваемых ассо-



Р и с. XVI.23. Изменение концентрации дефектов в системе KCl + Ca при быстром охлаждении от T_0 до T_e . Исходное состояние соответствует полному равновесию при T_0 (точка с на рис. XVI.21, а). а — кальций создает неосновные дефекты; б — кальций создает основные дефекты.

циатов проходит полностью. Это не совсем правильно. Фактически необходимо рассчитать обычными методами концентрацию всех дефектов как функцию температуры при следующих граничных условиях:

$$[Ca]_{tot} = \text{const} \quad (1),$$

$$[V_K]_{tot} = \text{const} \quad (2),$$

$$[V_{Cl}]_{tot} = \text{const} \quad (3).$$

При этом константы (2) и (3) равны концентрациям при той температуре, от которой происходит закалка (при температуре, которой отвечает замороженное равновесие кристалл — пар). На рис. XVI.23, а показан результат расчета для случая, когда состояние кристалла соответствует точке с на рис. XVI.21, а.

Расчет выполнен в предположении, что при понижении температуры равновесие кристалл — пар замораживается мгновенно.

Из рис. XVI.23, *а* видно, что концентрация электронов резко уменьшается (с наклоном, определяемым энергией ионизации F-центра, E_I); $[(V_K V_{Cl})]^\times$ и $[(Ca_K V_K)^\times]$ сначала увеличиваются с наклоном, равным энергии ассоциации, но так как энергия ассоциации $(V_K V_{Cl})^\times$ больше, то их концентрация быстрее достигает точки, где ассоциирована большая часть вакансий. Начиная с этого момента (область II), величина $[(Ca_K V_K)^\times]$ уменьшается с наклоном H_P — $-\frac{1}{2}H_{P(V)}$ вплоть до границы новой области (III), где концентрация $[V_K']$ остается постоянной и равной $[Ca_K]$. В этой области концентрация $[(Ca_K V_K)^\times]$ снова увеличивается до тех пор пока, наконец, при очень низких температурах (область IV) большая часть кальция не будет присутствовать в виде ассоциатов $(Ca_K V_K)^\times$, что отвечает состоянию, принятому на рис. XVI.21, *б*.

На рис. XVI.23, *а* отражены, кроме того, ассоциаты $(Ca_K V_K V_{Cl})^\times$, концентрация которых увеличивается с понижением температуры. Аналогичным образом на рис. XVI.23, *б* показана температурная зависимость концентраций различных ассоциатов для случая, когда условие нейтральности определяется в основном атомами кальция. Рис. XVI.23, *а* и *б* различаются главным образом в своей высокотемпературной части; при низких температурах наклоны всех линий одинаковы, причем области II и III рис. *б* соответствуют областям III и IV рис. *а* *.

XVI.9. СУЛЬФИД И ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ

Сульфид кадмия был одним из первых веществ, на котором изучалось [11] поведение примесных доноров (Ga_{Cd} , In_{Cd} , Cl_S , Br_S) и акцепторов (Ag_{Cd} , Cu_{Cd}). При этом найдено, что в соответствии с теорией механизм внедрения примеси зависит от условий приготовления.

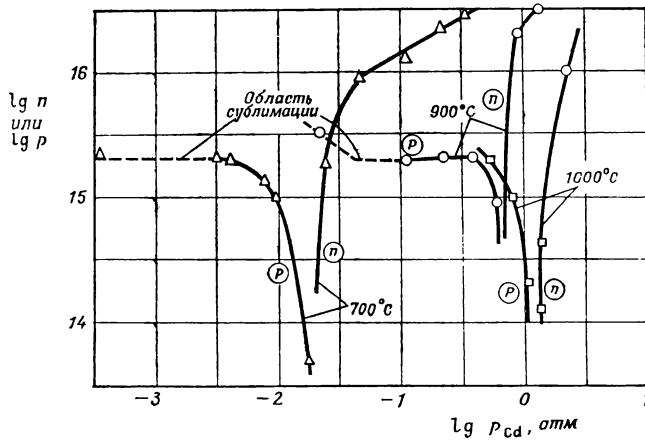
Поскольку исследования проводились при одной температуре, полученные данные позволяют лишь оценить термодинамические параметры (изменения энтальпии и энтропии). Поэтому сначала рассмотрим результаты более поздней и более полной работы, выполненной на теллуриде кадмия [15], а к сульфиду кадмия вернемся в конце этого раздела (разд. XVI.9.2).

XVI.9.1. Теллурид кадмия

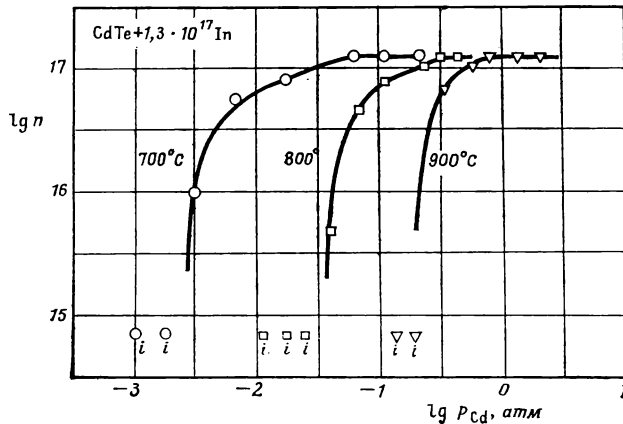
Работы по теллуриду кадмия наглядно показывают, как изучение легированного соединения позволяет найти основные параметры для чистого соединения. Теллурид кадмия кристаллизуется в структуре цинковой обманки. Ширина его запрещенной зоны равна приблизительно 1,5 эв. При избытке кадмия или примесного донора образцы $CdTe$ имеют преимущественно проводимость *n*-типа, а при избытке теллура или примесного акцептора — проводимость *p*-типа. Поведение теллурида кадмия, имеющего проводимость *n*-типа, очень сходно с поведением PbS *n*-типа; в обоих случаях при температурах выше комнатной сопротивление и эффект Холла мало зависят от температуры. Измерения эффекта Холла и термо-э. д. с. при температурах ниже комнатной свидетельствуют о наличии донорных уровней, располагающихся вблизи дна зоны проводимости. Однако в образцах теллурида кадмия *p*-типа указанные свойства зависят от температуры гораздо сильнее, причем по температурной зависимости концентрации носителей можно сделать вывод о том, что акцепторные уровни располагаются на расстоянии 0,15—0,3 эв от потолка

* Окончание этого раздела, посвященное обсуждению экспериментальных данных по спектрам поглощения $NaCl$ и KCl , легированных Ca , Sr , Ba и Cd , представляет ограниченный интерес и поэтому не вошло в русское издание. Перечень оригинальных работ, на которые ссылается автор, сохранен в общем списке литературы к данной главе [80—106]. — *Прим. ред.*

валентной зоны. Следовательно, при комнатной температуре довольно большая часть акцепторов не ионизирована. Точно так же, как и для сульфида свинца, тип проводимости как чистого, так и легированного CdTe можно изменить за счет условий приготовления. Синтез CdTe при высоком давлении кадмия



Р и с. XVI.24а. Концентрация электронов и дырок при $T = 25^\circ \text{C}$ для образцов CdTe + $5 \cdot 10^{16}$ Au/cm³, приготовленных при $T = 700, 900$ и 1000°C в атмосфере с переменным давлением p_{Cd} (Де Нобель [15]).

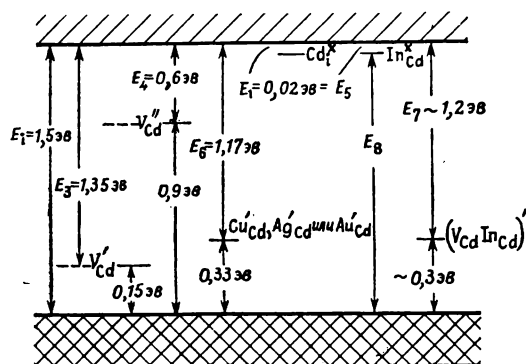


Р и с. XVI.24б. Концентрация электронов и дырок при $T = 25^\circ \text{C}$ для образцов CdTe + $1,3 \cdot 10^{17}$ In/cm³, приготовленных при $T = 700, 800$ и 900°C в атмосфере с переменным давлением p_{Cd} (Де Нобель [15]).

способствует образованию кристаллов CdTe n -типа, а при высоком давлении теллура (или скорее Te₂) возникают кристаллы p -типа.

Как и для PbS, переход проводимости чистого теллурида кадмия и CdTe, легированного примесными акцепторами (Ag, Au), от n -типа к p -типу осуществляется в узкой области давлений. На рис. XVI.24,а это показано для образца CdTe + $5 \cdot 10^{16}$ Au/cm³. Однако для теллурида кадмия, легированного донорами (например, индием), имеется широкая переходная область, в которой сопротивление кристалла крайне высоко; область проводимости p -типа с низким сопротивлением практически никогда не достигается (рис. XVI.24 б). Это свидетельствует о том, что в кристаллах присутствуют центры с энергетическими уровнями, расположенными вблизи середины запрещенной зоны.

Проводимость образцов теллурида кадмия n -типа пропорциональна $P_{Cd}^{1/2}$. В системе $CdTe + In$ наблюдаются две области проводимости n -типа. В одной из них концентрация электронов постоянна и равна концентрации индия (контролируемая электронная проводимость), а в другой, отвечающей более низким давлениям кадмия, концентрация электронов пропорциональна $P_{Cd}^{1/2}$. При понижении давления P_{Cd} внезапно возникает область высокого сопротивления. Ответственные за высокое сопротивление глубокие уровни могут быть обусловлены одним из собственных атомных дефектов (V_{Cd} или Cd_i) или центром, содержащим примесный донор. Рассчитывая концентрацию



Р и с. XVI.25. Электронная энергетическая схема для $CdTe$ при комнатной температуре (по Де Нобелю [15]).

акцепторы (Au), глубокие уровни не проявляются, так как акцепторы уменьшают концентрацию V_{Cd} . Если бы глубокие уровни создавались междоузельным центром Cd_i , то результат оказался бы противоположным; добавление доноров вызывало бы появление резкого p - n -перехода, а при введении атомов золота возникала бы широкая область высокого сопротивления. То что уровень вблизи середины запрещенной зоны обусловлен не примесью In_{Cd} , а вакансией V_{Cd} , вытекает из аналогии в свойствах образцов $CdTe + In$ и кристаллов, содержащих другие примесные доноры (Ga_{Cd} , Cl_s) *. Действительно, экспериментально обнаружено, что вакансии кадмия создает два уровня: один на расстоянии $\sim 0,15$ эВ от потолка валентной зоны и другой около середины запрещенной зоны. Первый проявляется в образцах $CdTe + Te$ как акцепторный уровень. На рис. XVI.25 проведена наиболее хорошо согласующаяся со всеми электрическими и оптическими экспериментальными данными схема энергетических уровней для теллурида кадмия **. Указанные данные не позволяют остановиться на определенном механизме атомного разупорядочения. Однако предварительное изучение самодиффузии при различных отклонениях от стехиометрии указывает на разупорядочение по Френкелю, а не по Шоттки.

Ниже приведены уравнения реакций с участием различных дефектов и выражения закона действия масс для этих реакций. Отметим, что, за исключением первой (собственное возбуждение), все реакции ионизации записаны через электроны. Конечно, можно записать соответствующие реакции и исходя из представления о дырках.

$$0 \rightleftharpoons e' + h' + E_1, \quad np = K_1, \quad (XVI.13)$$

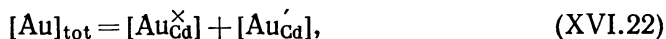
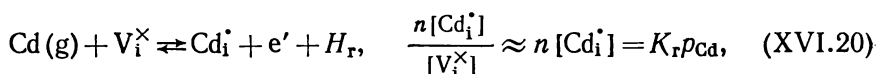
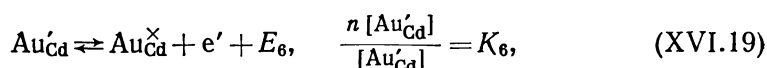
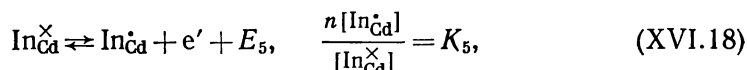
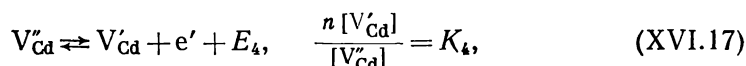
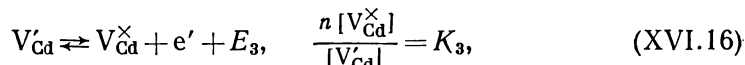
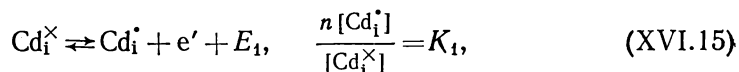
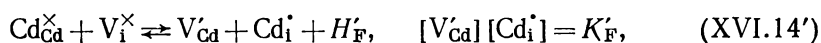
$$Cd_{Cd}^{\times} + V_i^{\times} \rightleftharpoons V_{Cd}^{\times} + Cd_i^{\times} + H_F, \quad [V_{Cd}^{\times}] [Cd_i^{\times}] = K_F, \quad (XVI.14)$$

* Более убедительно это можно было бы доказать на кристаллах, содержащих и доноры и акцепторы, при большей концентрации акцепторов. Тогда, если глубокие уровни создаются донорами, должна наблюдаться область высокого сопротивления. Если же уровни связаны с вакансиями, то такая область будет отсутствовать.

** В работе [107] предлагается несколько иная схема уровней.

разных дефектов как функцию давления и состава газовой фазы для высокотемпературных образцов, делая на основании этих расчетов выводы об ожидаемых свойствах образцов после охлаждения и сопоставляя полученные результаты с экспериментальными данными, можно убедиться, что центры вблизи середины запрещенной зоны обусловлены вакансиями V_{Cd} . Примесные доноры (In_{Cd}) повышают концентрацию этих вакансий до величин, значительно больших, чем в чистом теллуриде кадмия.

В кристаллах, содержащих



Де Нобель считает, что при концентрации примесных атомов

$$\leq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} = 3 \cdot 10^{-5}$$

и температурах $T \geq 700^{\circ}$ ассоциацией можно пренебречь. Как будет показано в конце этого раздела, такое предположение действительно оправдывается. Концентрации собственных дефектов в различных «областях» для кристаллов чистого теллурида кадмия и легированного индием или золотом приведены в табл. XVI.3. Сначала рассмотрим кристаллы, содержащие индий. В соответствии с экспериментальными данными имеется область, где $[e'] \approx [\text{In}]_{\text{tot}}$. При уменьшении величины $K_{\text{r}} p_{\text{Cd}} (R)$ концентрация электронов изменяется пропорционально $R^{1/2}$ и при низких значениях этого параметра кристаллы имеют высокое сопротивление. Очевидно, что первая область является областью (7) табл. XVI.3. Как видно из таблицы, в области (9), где условие нейтральности определяется равенством $2[\text{V}_{\text{Cd}}''] = [\text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet}]$, концентрация электронов пропорциональна $R^{1/2}$. Наконец, нужно ожидать, что кристаллы будут иметь высокое сопротивление, если электроны захватываются центрами V_{Cd}' . Положения этих трех областей показаны на рис. XVI.26, причем рис. XVI.26,а отвечает высоким температурам, а рис. XVI.26,б — состоянию кристалла после быстрого охлаждения. Последний рисунок построен исходя из предположения, что при быстром охлаждении смещения атомов не происходит, а наблюдается только перераспределение электронов. На рис. XVI.26, б отдельно показано состояние при $T = 0^{\circ} \text{ К}$ (донорные центры не ионизированы, все электроны занимают уровни с минимальной энергией) и состояние при комнатной температуре, когда «мелкие» доноры ионизированы полностью, а «глубокие» акцепторы ионизированы частично.

На рис. XVI.27 изображена соответствующая схема для системы $\text{CdTe} + \text{Au}$. Область высокого сопротивления отсутствует, что согласуется с экспериментальными данными.

Наконец, на рис. XVI.28 показан результат расчета для нелегированного теллурида кадмия. Область высокого сопротивления здесь также крайне узка, что и наблюдалось экспериментально. Изображенная на рисунке схема находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, и это дает

Концентрация собственных дефектов в CdTe, CdTe + In или CdTe + Au для случая, когда ассоциация пренебрежимо мала; $R \equiv K_T p_{Cd}$

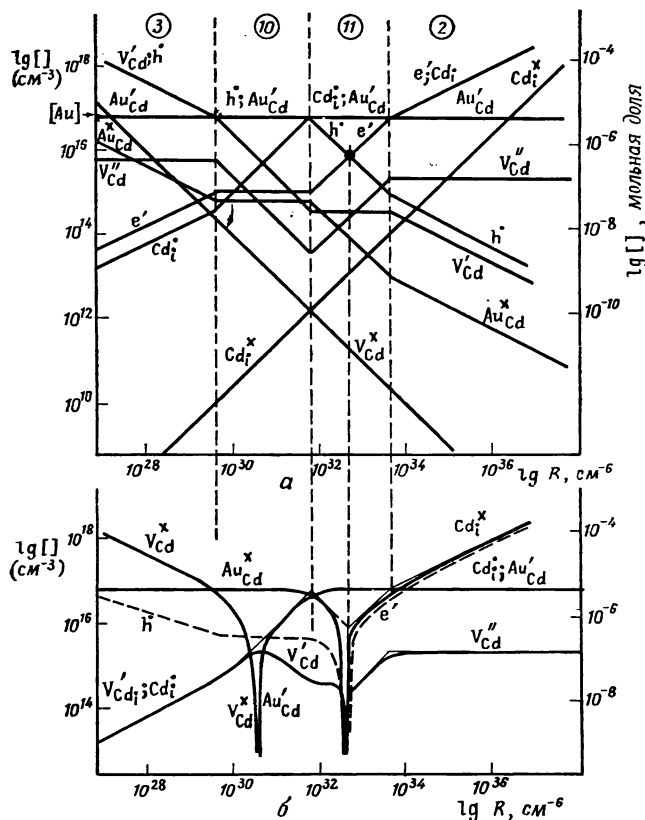
Область	e'	h^*	Cd_i^*	V'_{Cd}	V''_{Cd}
1) $n = p$	$K_1^{1/2}$	$K_1^{1/2}$	$K_1^{-1/2} R$	$K_1^{1/2} K'_F R^{-1}$	$K_1 K_F^{-1/2} K_4^{-1} R^{-1}$
2) $n = [Cd_i^*]$	$R^{1/2}$	$K_1 R^{-1/2}$	$R^{1/2}$	$K'_F R^{-1/2}$	$K'_F K_4^{-1}$
3) $p = [V'_{Cd}]$	$K_1^{1/2} K_F'^{-1/2} R^{1/2}$	$K_1^{1/2} K_F'^{-1/2} R^{-1/2}$	$K_F'^{1/2} K_1^{-1/2} R^{1/2}$	$K_1^{1/2} K_F'^{-1/2} R^{-1/2}$	$K_1 K_4^{-1}$
4) $[Cd_i^*] = [V'_{Cd}]$	$K_F'^{-1/2} R$	$K_1 K_F'^{1/2} R^{-1}$	$K_F'^{1/2}$	$K_F'^{1/2}$	$K_4^{-1} R$
5) $p = 2[V''_{Cd}]$	$\left(\frac{K_1 K_4 R}{2 K_F'} \right)^{1/3}$	$\left(\frac{2 K_1^2 K_F'}{K_4 R} \right)^{1/3}$	$\frac{2 K_F'^2 R^2}{K_1 K_4}$	$\left(\frac{K_1 K_4 K_F'^2}{2 R^2} \right)^{1/3}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{2 K_1^2 K_F'}{K_4 R} \right)^{1/3}$
6) $[Cd_i^*] = 2[V''_{Cd}]$	$\left(\frac{K_4 R^2}{2 K_F'} \right)^{1/3}$	$K_1 \left(\frac{2 K_F'}{K_4 R^2} \right)^{1/3}$	$\left(\frac{2 K_F' R}{K_4} \right)^{1/3}$	$\left(\frac{K_4 K_F'^2}{2 R} \right)^{1/3}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{2 K_F' R}{K_4} \right)^{1/3}$
7) $n = [In_{Cd}^*]$	$[In_{Cd}^*]$	$K_1 [In_{Cd}^*]^{-1}$	$[In_{Cd}^*]^{-1} R$	$K_F' [In_{Cd}^*] R^{-1}$	$K_F' [In_{Cd}^*]^2 K_4^{-1} R^{-1}$
8) $[V'_{Cd}] = [In_{Cd}^*]$	$K_F'^{-1} [In_{Cd}^*] R$	$K_1 K_F' [In_{Cd}^*]^{-1} R^{-1}$	$K_F' [In_{Cd}^*]^{-1}$	$[In_{Cd}^*]$	$[In_{Cd}^*]^2 (K_4 K_F')^{-1} R^{-1}$
9) $2[V''_{Cd}] = [In_{Cd}^*]$	$\left(\frac{[In_{Cd}^*] K_4}{2 K_F'} R \right)^{1/2}$	$\left(\frac{2 K_1^2 K_F'}{[In_{Cd}^*] K_4 R} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{2 K_F' R}{[In_{Cd}^*] K_4} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{2 R}{[In_{Cd}^*] K_4 K_F'} \right)^{-1/2}$	$\frac{1}{2} [In_{Cd}^*]$
10) $p = [Au'_{Cd}]$	$K_1 [Au'_{Cd}]^{-1}$	$[Au'_{Cd}]$	$[Au'_{Cd}] K_1^{-1} R$	$K_1 K_F' [Au'_{Cd}]^{-1} R^{-1}$	$K_1^2 K_F' K_4 [Au'_{Cd}]^{-2} R^{-1}$
11) $[Cd_i^*] = [Au'_{Cd}]$	$[Au'_{Cd}]^{-1} R$	$K_1 [Au'_{Cd}] R^{-1}$	$[Au'_{Cd}]$	$K_F' [Au'_{Cd}]^{-1}$	$K_F' K_4^{-1} [Au'_{Cd}]^{-2} R$

Во всех областях $[V_{Cd}^X] = K_3 K_F' R^{-1}$ и $[Cd_i^X] = K_1^{-1} R$. Во всех выражениях для концентрации дефектов In_{Cd}^* и Au'_{Cd} можно заменить на In_{tot} и Au_{tot} .

в) система CdTe + In; граница области контролируемой электронной проводимости со стороны высоких p_{Cd} [переход между областями (7) и (2) на рис. XVI.26] определяется соотношением

$$n = [\text{Cd}_i^{\bullet}] = [\text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet}] \text{ или } R_{(2), (7)}^{1/2} = [\text{In}]_{\text{tot}}.$$

Практически оказывается, что эта точка находится вне области устойчивости теллурида кадмия и поэтому ее нельзя наблюдать экспериментально.



Р и с. XVI.27. Концентрация дефектов в образце CdTe + $4 \cdot 10^{16}$ Au/cm³ в предположении, что концентрация ассоциатов пренебрежимо мала (Де Нобель [15]). а — состояние при высокой температуре (700° С); б — состояние после охлаждения до $T = 0^\circ$ К (сплошные линии). Пунктирные линии обозначают концентрацию электронов и дырок при комнатной температуре.

г) Система CdTe + In; на границе области контролируемой электронной проводимости со стороны низких значений p_{Cd} [граница областей (7) и (9) на рис. XVI.26]

$$2[V_{\text{Cd}}] = [\text{In}_{\text{Cd}}] = [\text{In}]_{\text{tot}} \text{ или } R_{(7), (9)} = \frac{2K'_F [\text{In}]_{\text{tot}}}{K_4}.$$

д) Система CdTe + In; точка, где проводимость n -типа становится пренебрежимо малой [центр области (9), рис. XVI. 26],

$$n = p + [V_{\text{Cd}}].$$

Используя справедливые для этой области уравнения из табл. XVI.3, находим

$$R_{n,0} = K'_F \left(1 + \frac{2K_1}{[\text{In}] K_4} \right)$$

или при $2K_1 \ll K_4[\text{In}]$ (что выполняется при $T \leq 800^\circ\text{C}$)

$$R_{n,0} = K'_F.$$

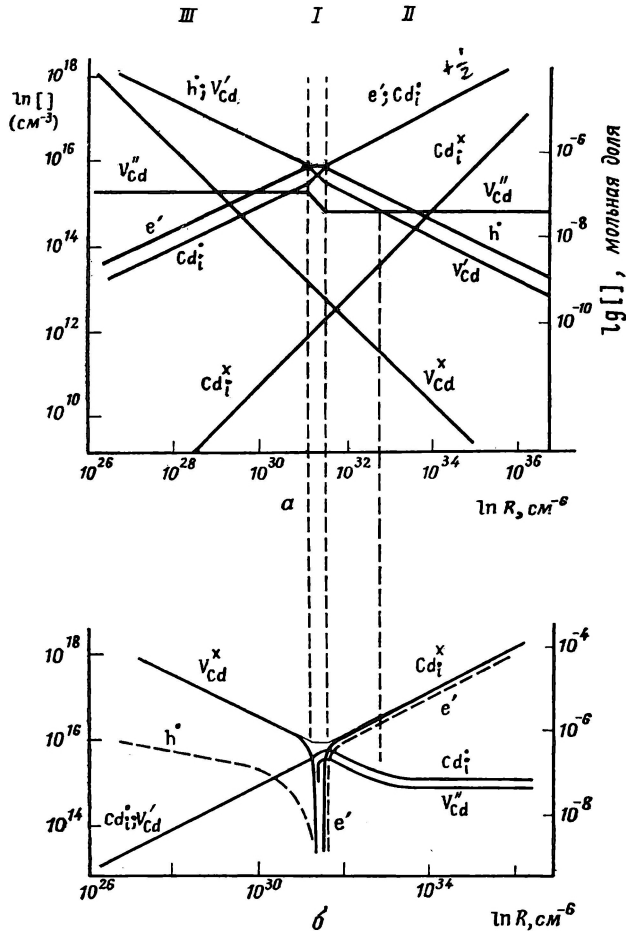
е) Система $\text{CdTe} + \text{In}$; точка, где устанавливается проводимость p -типа [центр области (8), рис. XVI.26], определяется соотношением

$$\rho = 2[V''_{\text{Cd}}].$$

Ей отвечает

$$R_{p,0}^2 = \frac{K_1 K_F'^2 K_4}{[\text{In}]^3}.$$

Эта точка выпадает из области стабильности системы и экспериментально не обнаружена.



Р и с. XVI.28. Концентрация дефектов в чистом теллуриде кадмия (Де Нобель [15]). a — высокотемпературное равновесие (700°C); b — состояние после быстрого охлаждения до $T = 0^\circ\text{K}$ (сплошные линии). Пунктирными линиями показаны концентрации e' и h^* при комнатной температуре.

ж) Система $\text{CdTe} + \text{Au}$; p - n -переход [$n = p$, центр области (11), рис. XVI.27]:

$$R = K_1^{1/2} [\text{Au}].$$

з) Система $\text{CdTe} + \text{Au}$; граница области контролируемой проводимости со стороны высоких значений ρ_{Cd} [граница областей (10) и (11), рис. XVI.27]

$$R_{(10),(11)} = K_1.$$

и) Система $\text{CdTe} + \text{Au}$; граница области контролируемой проводимости со стороны низких значений p_{Cd} [граница областей (3) и [10], рис. XVI.27]:

$$R_{(3), (10)} = \frac{K'_F K_1}{[\text{Au}]^2}.$$

С помощью подобного анализа и используя экспериментальные данные для приготовленных при разных температурах кристаллов, Де Нобель смог определить величины констант как функции температуры, а из графиков в координатах $\lg K - 1/T$ рассчитать изменения энергий и энтропий для соответствующих реакций. Полученные им результаты представлены в табл. XVI.4 *.

Поскольку предполагается, что в кристаллах теллурида кадмия происходит разупорядочение по Френкелю, то можно считать, что $K_S < K_F$ и поэтому $H_S > H_F = 2,37 \text{ эв}$. При сравнении этого значения с теплотой испарения CdTe до простых атомов (4,26 эв) видно, что $H_S/H_{\text{Cd, Te}} > 0,55 \text{ эв}$, т. е. и в данном случае H_S имеет величину, промежуточную между $1/2 H_{\text{Cd, Te}}$ и $H_{\text{Cd, Te}}$ (см. табл. XVI.4).

Кроме того, по величине предэкспоненциального фактора можно рассчитать энтропии различных комбинаций структурных элементов. Вычисленная с помощью формулы из раздела IV.2 величина $s(\text{Cd}_g)$ равна 21,9к.

Тогда по значению $K_{\text{Cd}_i}^0$ находим

$$s^0(\text{Cd}_i^{\times}) - s^0(\text{V}_i^{\times}) = -6,1\text{к}$$

и из K_{Cd}^0

$$s^0(\text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times}) - s^0(\text{V}_{\text{Cd}}^{\times}) = +12,4\text{к}.$$

Отметим, что первая величина отрицательна. Томас [108] установил, что соответствующая величина для ZnO

$$s^0(\text{Zn}_i) - s^0(\text{V}_i) = +4,4\text{к}$$

положительна. Он смог объяснить это, предположив, что атом в междоузлии имеет три колебательные степени свободы с частотой, равной частоте нормальных колебаний решетки. Возможное различие обусловлено тем, что при растворении кадмия в CdTe затрачивается большая энергия. С другой стороны, константа K_{Cd} (и тем самым энтропия вакансий металла) близка K_{Pb} для PbS .

Следует отметить, что экспериментально установлена очень сильная зависимость от скорости охлаждения связанных с проводимостью свойств кристаллов, особенно кристаллов CdTe с большой концентрацией индия. При быстром охлаждении система $\text{CdTe} + \text{In}$ ведет себя так, как и следовало ожидать на основе изложенной теории: при промежуточных значениях p_{Cd} возникает широкая область высокого сопротивления. Однако при медленном охлаждении кристаллов область высокого сопротивления значительно сужается за счет расширения соседних p - и n -областей с низким сопротивлением.

То что концентрация носителей в медленно охлажденных образцах увеличивается так же как и в закаленных образцах пропорционально $R^{1/2}$, имеет особое значение. Из этого факта можно заключить, что рост концентрации носителей в медленно охлажденных образцах обусловлен исчезновением тех дефектов, которые в закаленных образцах вызывают исчезновение проводимости в центральной области, т. е. V_{Cd} , захватывающих дырки, и V_{Cd} , связывающих электроны на уровень вблизи середины запрещенной зоны.

По Де Нобелю такое исчезновение центров объясняется какой-то формой ассоциации. Эта точка зрения подтверждается тем, что изменение свойств кристаллов при быстром охлаждении наблюдается в узкой температурной

* В уравнении (III.43) статьи Де Нобеля был пропущен множитель 2. В результате, опубликованные этим автором значения K_4 и K'_F также в два раза меньше истинных. Мы исправили эту ошибку.

Параметры основных констант равновесия в CdTe по Де Нобелю; $K = K^{0*} \exp(-H^*/kT)$

Реакция	Константа равновесия	K ^{0*}		H* или E*, эв	E, эв	Примечания
		концентрация	мольные доли ^{б)}			
$0 \rightleftharpoons e' + h'$	K_1	$4,58 \cdot 10^{40} \text{ см}^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,73	1,5	Из оптических измерений при $m_e^* = 0,15 m$ и $m_h^* = 0,39 m$
$\text{Cd}_i^X \rightleftharpoons \text{Cd}_i' + e'$	K_1	10^{20} см^{-3}	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,02	Из эффекта Холла
$\text{In}_{\text{Cd}}^X \rightleftharpoons \text{In}_{\text{Cd}}' + e'$	K_5	$2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,02	
$V_{\text{Cd}}' \rightleftharpoons V_{\text{Cd}}^{X'} + e'$	K_3	$2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,20	1,43	
$V_{\text{Cd}}'' \rightleftharpoons V_{\text{Cd}}^{X''} + e'$	K_4	$1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	0,57	0,6	
$\text{Au}_{\text{Cd}}' \rightleftharpoons \text{Au}_{\text{Cd}}^{X'} + e'$	K_8	$2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$		1,25	
$\text{Cd}_{\text{Cd}}^{X'} + V_i^X \rightleftharpoons \text{Cd}_i' + V_{\text{Cd}}'$	K_F'	$7,6 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-6} \text{ а}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,04		$K_F = K_F' K_3 K_1$
$\text{Cd}_{\text{Cd}}^{X'} + V_i^X \rightleftharpoons \text{Cd}_i^X + V_{\text{Cd}}^{X'}$	K_F	$1,9 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-6} \text{ а}$	$8 \cdot 10^{-9}$	2,37		
$\text{Cd}(\text{г}) + V_i^X \rightleftharpoons \text{Cd}_i' + e'$	K_r	$10^{30} \text{ см}^{-6} \cdot \text{атом}^{-1} \text{ а}$	$4 \cdot 10^{-15} \text{ атм}^{-1}$	-0,81		$K_{\text{Cd}_1} = K_r K_1^{-1}$ $K_{\text{Cd}} = K_{\text{Cd}_1} / K_F$ $< K_F$
$\text{Cd}(\text{г}) + V_i^X \rightleftharpoons \text{Cd}_i^X$	K_{Cd_1}	$10^{10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{атом}^{-1} \text{ а}$	$6,2 \cdot 10^{-13} \text{ атм}^{-1}$	-0,95		
$\text{Cd}(\text{г}) + V_{\text{Cd}}^{X'} \rightleftharpoons \text{Cd}_{\text{Cd}}^{X'}$	K_{Cd}		$7,7 \cdot 10^{-5}$	-3,32		
$0 \rightleftharpoons V_{\text{Cd}}^{X'} + V_{\text{Te}}^X$	K_s			$> 2,37$		
$\text{CdTe}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{г}) + 1/2 \text{Te}_2(\text{г})$	K_{CdTe}		$5,8 \cdot 10^{10} \text{ атм}$	3,11		
$\text{Te}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Te}(\text{г})$	K_D		$6,3 \cdot 10^5 \text{ атм}$	2,3		
$\text{CdTe}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{г}) + \text{Te}(\text{г})$	$K_{\text{Cd, Te}}$		$4,6 \cdot 10^{13} \text{ атм}^2$	4,26		
$V_{\text{Cd}}^{X'} + \text{In}_{\text{Cd}}' \rightleftharpoons (V_{\text{Cd}} \text{In}_{\text{Cd}})'$	K_p			$\leq 0,7$		

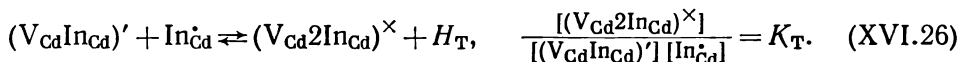
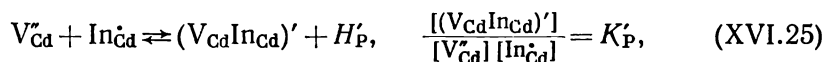
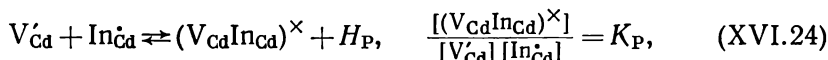
а) Концентрации Cd_{Cd}^X и V_i^X в константу не входят.б) В 1 см³ содержится $1,55 \cdot 10^{23}$ «молекул» CdTe.

области 530—590°. Ниже этих температур подвижность атомов недостаточно велика для возникновения ассоциатов; при более высоких температурах ассоциаты термодинамически неустойчивы.

В системе $\text{CdTe} + \text{In}$ наиболее легко образуется ассоциат $(V_{\text{Cd}}\text{In}_{\text{Cd}})'$. Однако этот центр не может быть ответственным за указанное явление, поскольку он должен создавать уровень в запрещенной зоне (см. рис. XVI.25). Он должен обладать способностью захватывать электроны, и поэтому точка исчезновения проводимости n -типа не будет менять своего положения; в результате такой ассоциации произошла бы замена области высокого сопротивления на область низкого сопротивления p -типа. Поэтому Де Нобель предполагает существование несколько больших кластеров или даже выделение InTe_2 в отдельную фазу. В обоих случаях не должны возникать захватывающие уровни внутри запрещенной зоны.

Но если при температуре около 500° образуются большие кластеры, то можно ожидать, что при более высоких температурах возникают маленькие ассоциаты. Поэтому следует учесть возможность ассоциации и выяснить, оправдано ли пренебрежение ассоциаций при изучении высокотемпературного равновесия, как это делалось до сих пор. Для начала мы ограничимся системой $\text{CdTe} + \text{In}$, для которой, по-видимому, наблюдаемая картина оказывается наиболее простой.

В этом случае возможна ассоциация по следующим схемам:



Величину K_{P} можно оценить из уравнения

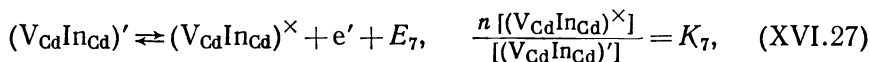
$$K_{\text{P}} = Z \exp(-H_{\text{P}}/kT), \quad \text{где } Z = 4.$$

При первом приближении (только кулоновское взаимодействие)

$$(H_{\text{P}})_{\text{Coul}} = -\frac{q^2}{\epsilon r}.$$

Для $\epsilon = 11$ и $r = 1/4 a \sqrt{3} = 2,77 \text{ \AA}$ это дает $(H_{\text{P}})_{\text{Coul}} = -0,61 \text{ эв}$. Если допустить, что за счет поляризационных эффектов эта величина может быть меньшей, то можно принять приближенно, что $-H_{\text{P}} \leq 0,5 \text{ эв}$. Рассчитанные отсюда для концентраций $\leq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и температур $\geq 700^\circ$ значения K_{P} говорят о невозможности заметной ассоциации. Следовательно, при рассмотрении высокотемпературного равновесия действительно можно пренебречь ассоциатами однократно заряженных дефектов.

Аналогичная оценка H_{P}' приводит к значению $H_{\text{P}}' = 2H_{\text{P}} \leq -1 \text{ эв}$. Расчет на основе схемы энергетических уровней с использованием выражения (IX.65) дает результат, близкий к этому. В том случае, когда ассоциат ионизируется по схеме



нетрудно видеть, что

$$K_{\text{P}}/K_{\text{P}}' = K_7/K_4$$

и поэтому

$$H_{\text{P}}' = H_{\text{P}} + E_4 - E_7 = -0,5 + 0,6 - 1,2 \approx -1,1 \text{ эв}.$$

Полученная величина H_{P}' при рассмотрении вопроса о роли ассоциации является критической. Де Нобель показал, что при $-H_{\text{P}}' \leq 0,7 \text{ эв}$ ассоциа-

цией можно пренебречь (как он и поступил). Однако если $-H_p' = 1,1$ эв, то $K_p' = 2 \cdot 10^6$ при 700° . Для находящихся в области (9) рис. XVI.26 предполагаемых концентраций V_{Cd} и In_{Cd}

$$[V_{Cd}'] = 10^{17} \text{ см}^{-3} = 6,45 \cdot 10^{-6},$$

$$[In_{Cd}] = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} = 1,29 \cdot 10^{-5},$$

это значение K_p' дает

$$[(V_{Cd} In_{Cd})'] = 6 \cdot 10^{-6},$$

$$[V_{Cd}'] = 4,5 \cdot 10^{-7},$$

$$[In_{Cd}] = 6,9 \cdot 10^{-6},$$

т. е. более чем 90% двукратно заряженных вакансий ассоциировано с In_{Cd} . При более высоких температурах ассоциация, очевидно, играет меньшую роль. Тем не менее вопрос о том, каким образом ассоциация может влиять на высокотемпературное равновесие в системе $CdTe + In$ и в теллуриде кадмия с другими примесными донорами *, необходимо, по-видимому, изучить более тщательно. Следует также уточнить и более узкий вопрос о возможности объяснения на этой основе экспериментальных данных Де Нобеля. При расчетах высокотемпературного равновесия ассоциацию можно учесть, используя реакции ассоциации (XVI.24) и ионизации ассоциата (XVI.27) и соответствующим образом дополняя уравнения электронейтральности и материального баланса:

$$[In]_{tot} = [In_{Cd}^{\times}] + [In_{Cd}] + [(In_{Cd} V_{Cd})^{\times}] + [(In_{Cd} V_{Cd})'], \quad (XVI.21')$$

$$n + [(In_{Cd} V_{Cd})'] + [V_{Cd}] + 2[V_{Cd}'] = p + [In_{Cd}]. \quad (XVI.23')$$

На рис. XVI.29 показано решение для этого случая при приемлемых значениях констант. Во многих отношениях это решение такое же, как и при отсутствии ассоциации. Главное отличие заключается в появлении вместо области (9) рис. XVI.26 центральной области (9'), где уравнение нейтральности определяется равенством $[(In_{Cd} V_{Cd})'] = [In_{Cd}] = \frac{1}{2} [In]_{tot}$.

При получении решения, приведенного на рис. XVI.29, обычными приближенными методами сталкиваются со следующей трудностью. Тогда как во внешних областях [области (3), (8), (2) и (7)] $[In_{Cd}] = [In]_{tot}$, в центральной области благодаря ассоциации

$$[In_{Cd}] = \frac{1}{2} [In]_{tot},$$

и поэтому на границах этой области наблюдается искривление прямых линий. Это вызывает определенные затруднения при точном определении положения границ с помощью простых выражений, содержащих основные константы. Лучший способ заключается в подходе к границе с обеих сторон: рассчитывается два положения, при $[In_{Cd}] = [In_{Cd}]_{tot}$ во внешних областях и $[In_{Cd}] = \frac{1}{2} [In_{Cd}]_{tot}$ во внутренней, и в качестве граничного берется среднее значение.

Найденные выражения для концентраций собственных дефектов в области (9') представлены в табл. XVI.5.

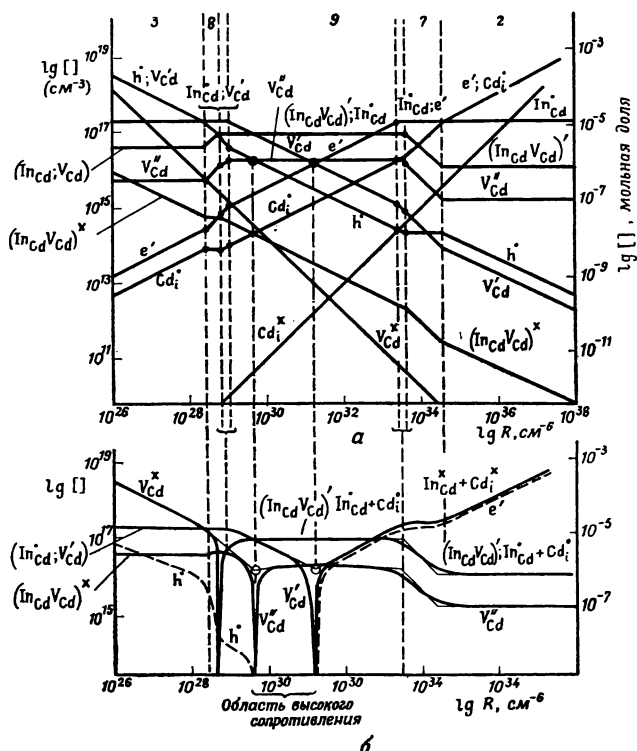
Таблица XVI.5

Концентрации собственных дефектов в системе $CdTe + In$ в области (9'), определяющейся условием $[(In_{Cd} V_{Cd})'] = [In_{Cd}] = \frac{1}{2} [In]_{tot}$

e'	h''	Cd_i'	V_{Cd}'	V_{Cd}''
$\left(\frac{K_4 R}{K_p' K_F'} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{K_p' K_i' K_F'}{K_4 R} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{K_p' K_F' R}{K_4} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{K_4 K_F'}{K_p' R} \right)^{1/2}$	$K_p'^{-1}$

* Как будет показано ниже, в аналогичном случае ($ZnS + Al$) Пренер и Вейл [28] действительно предполагали наличие ассоциатов.

Отметим, что эти выражения можно получить из выражений, справедливых в области (9), рис. XVI.26, заменой $1/2 [\text{In}]$ на $1/K_F'$. Отсюда вытекает несколько интересных следствий. Во-первых, наклоны соответствующих линий в областях (9) и (9') одинаковы. Таким образом, эта модель также находится в согласии с требованием $n W \propto R^{1/2}$. Во-вторых, поскольку n и $[V_{Cd}']$ изменяются одинаковым образом, точка пересечения линий, определяющая обрыв n -области ($R_{n,0}$), остается той же, что и для модели без учета ассоциации, и тем самым



Р и с. XVI.29. Концентрация дефектов в образце $\text{CdTe} + 2 \cdot 10^{17} \text{ In/cm}^3$ с учетом ассоциации при высокой температуре. a — состояние при высокой температуре; b — состояние после охлаждения до $T = 0^\circ \text{K}$ (сплошные линии). Пунктирными линиями показаны концентрации e' и h' при комнатной температуре.

нзиденная по положению этой границы константа (K_F') не зависит от процесса ассоциации. Заметные различия наблюдаются в конце области контролируемой электронной проводимости, отвечающей низким давлениям ($R_{(9),(7)}$ или $R'_{(9),(7)}$), и в точке, где устанавливается проводимость p -типа ($R_{p,0}$)*. Положение границы $R_{(9),(7)}$ определяется равенством

$$[(\text{In}_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}})'] = 1/2 [\text{In}]_{\text{tot}},$$

дающим значение

$$R_{(7),(9')} = \frac{2K_F' K_F' [\text{In}]_{\text{tot}}^2}{K_4},$$

если приближаться к границе со стороны области (7), и равенством $n = [\text{In}]_{\text{tot}}$ приводящим к величине

$$R_{(9'),(7)} = \frac{K_F' K_F' [\text{In}]_{\text{tot}}^2}{K_4},$$

* Поскольку V_{Cd}^x и $(\text{In}_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}})^x$ являются акцепторными центрами и имеют разные энергии ионизации, то следует ожидать, что начиная с точки, где $p \gg [V_{\text{Cd}}]$, концентрация дырок скачкообразно увеличится.

если приближаться к границе со стороны области (9'). Таким образом, эти величины отличаются множителем 2. В качестве среднего положения можно взять

$$R_{(9'), (7)} = {}^{3/2} \frac{K'_P K'_F}{K_4} [\text{In}]_{\text{tot}}^2.$$

На основании этой модели можно попытаться истолковать данные Де Нобеля, определяя K'_F по положению границы области проводимости n -типа и вычисляя K_4 из данных по полупроводниковым свойствам образцов, в которых V_{Cd} действует как донор. Тогда по величине $R_{(9'), (7)}$ получим, что K'_F совсем не зависит от температуры и равна $3,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 = 5,1 \cdot 10^4$ (мольная доля). Однако для подтверждения правильности сделанных допущений необходимо, чтобы величина K'_F была больше 10^5 и сильно зависела от температуры (с энергией активации около 1 эв). Найденная величина указывает на то, что модель может оказаться неправильной; нам придется вернуться к первоначальному объяснению Де Нобеля, причем при высокотемпературном равновесии ассоциация в этой системе, очевидно, действительно мала (а это в свою очередь указывает на то, что энергия ассоциации должна быть немного меньше оцененной выше). Отметим, однако, что значительная ассоциация возможна и, вероятно, она будет происходить при охлаждении ниже 600°C ; сомнительно, возможно ли вообще осуществить настолько быстрое охлаждение, чтобы ассоциация была полностью предотвращена. Влияние ассоциации на поведение системы в этих условиях видно из рис. XVI.26, в. Сравнение с рис. XVI.29 показывает, что в этих двух случаях имеется большое сходство между характером изменения концентраций отдельных центров в зависимости от условий приготовления (p_{Cd}).

XVI.9.2. Сульфид кадмия

Как упоминалось в начале раздела XVI.9, первый всесторонний анализ описанного выше типа был выполнен на сульфиде кадмия. В основу рассмотрения было положено предположение о разупорядочении по Шоттки. В результате получены различные константы равновесия при одной температуре (900°C). Несмотря на то что по значениям указанных констант невозможно рассчитать энтропии и энтальпии разных реакций, их можно использовать для грубой оценки энтальпий. Было установлено, что константа равновесия Шоттки для однократно заряженных вакансий (K'_S) равна $10^{33} \text{ см}^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-12}$ (мольных долей) *. Отсюда, предполагая, что предэкспоненциальный множитель $K'_S{}^0 = 1$, получим $H'_S = 2,7 \text{ эв}$. Для ширины запрещенной зоны (при 900°C). 1,9 эв и расстояний энергетических уровней V_{Cd} и V_S^X получаем соответственно $E_a = 0,5 \text{ эв}$ при отсчете от потолка валентной зоны и $E_b = 0,05 \text{ эв}$ при отсчете от дна зоны проводимости. Это в свою очередь дает следующую величину для энергии образования нейтральных вакансий по Шоттки:

$$H_S = H'_S + E_1 - E_a - E_b = 4 \text{ эв}.$$

Можно опять сравнить эту величину с энтальпией испарения сульфида кадмия до одноатомного пара. По стандартной теплоте образования CdS , равной $34,5 \text{ ккал/моль}$, теплоте испарения Cd , равной 27 ккал/моль , и теплоте испаре-

* Следует упомянуть, то лежащая в основе анализа модель оказалась в одном пункте неправильной: так же, как и в CdTe , в сульфиде кадмия вакансия кадмия создает два акцепторных уровня в запрещенной зоне (а не один), как предполагалось, и ассоциаты $(V_{\text{Cd}}\text{Ga}_{\text{Cd}})'$ между дважды заряженными вакансиями V_{Cd}^+ и ионизированными донорами Ga_{Cd} ответственны за поглощение и флуоресценцию, наблюдавшиеся на умеренно сульфированных образцах [28]. Однако это не влияет на найденную величину K'_S .

ния серы (до отдельных атомов), равной 54 ккал/моль, находим *

$$H_{\text{Cd},s} = 115,5 \text{ ккал/моль} = 5,05 \text{ эв},$$

и поэтому $H_s/H_{\text{Cd},s} = 0,8$ (см. табл. XIII.5).

Если бы предположение о разупорядочении по Шоттки оказалось неправильным, то это привело бы к еще большему значению H_s и соответственному увеличению отношения $H_s/H_{\text{Cd},s}$.

Заметим, что величина H_s , равная 2,7 эв, больше ширины запрещенной зоны, равной $\sim 1,9$ эв при 900° . Поэтому $K_1 > K'_s$. Такой вывод согласуется с тем, что атомы иной валентности при нормальных условиях внедряются по механизму контролируемых электронных дефектов (см. разд. XVI.2).

Можно ожидать, что для CdO и CdSe, а также соответствующих соединений цинка результаты окажутся такими же, как и для CdTe и CdS. Однако не исключено, что с увеличением ширины запрещенной зоны при переходе от соединений кадмия к соединениям цинка K'_s или K'_F (или, если происходит двукратная ионизация, K'_s или K'_F) станут больше K_1 и соответственно этому изменится механизм внедрения примесных атомов.

XVI.10. СУЛЬФИД ЦИНКА

Как указано в предыдущем разделе, можно ожидать, что поведение сульфида цинка во многих отношениях будет сходно с поведением теллурида кадмия. В случае CdTe правильность модели подтверждалась в основном измерениями электрических свойств. Однако в случае сульфида цинка благодаря большей величине запрещенной зоны и более глубоким энергетическим уровням для экспериментальной проверки теоретической модели необходимо исследование главным образом оптических свойств: поглощения, флуоресценции, фотопроводимости. Зависимость оптических и электрических свойств от условий приготовления действительно показывает, что в поведении ZnS и CdTe имеется некоторая аналогия.

1. Если чистый сульфид цинка обычно является полупроводником n -типа, то у образцов $\text{ZnS} + \text{Si}$, приготовленных в сульфидирующих условиях, наблюдается проводимость p -типа [112].

2. Сульфид цинка, легированный примесными донорами и приготовленный при средних давлениях серы (H_2S), показывает голубую полосу люминесценции, которую обычно рассматривают как полосу «самоактивации» [113]. При приготовлении образцов в восстановительной атмосфере (H_2 , т. е. низкое давление серы) эта полоса отсутствует. На основании этого факта и отсутствия парамагнетизма [114] Пренер и Вейл [28] высказали предположение о том, что указанная полоса обусловлена ассоциатом типа $(V_{\text{Zn}}\text{Al}_{\text{Zn}})'$ или $(V_{\text{Zn}}\text{Cl}_{\text{S}})'$, подобно переходу E_7 на рис. XVI.25. Ранее такое объяснение предложил Шлиде [115]**. Джилл и Ротшильд [118] показали, что в спектрах люминесценции образцов, приготовленных в восстановительных условиях, при низких температурах наблюдается коротковолновая полоса, соответствующая переходу между донорным уровнем и валентной зоной (аналогично переходу E_8 на рис. XVI.25). Это находится в хорошем согласии с представлениями, использованными для описания свойств CdTe. Следует отметить, что в соответствии с рис. XVI.26, в приготовление образцов в сильно сульфидирующих условиях также должно приводить к уменьшению полосы самоактивации и увеличению интенсивности другой коротковолновой полосы, относящейся к V_{Zn}

* Эта величина близка к полученной в работах [109, 110] на основании изучения испарения CdS; комбинация $\text{CdS}(s) \rightarrow \text{Cd}(g) + \frac{1}{2}\text{S}_2 - 3,37 \text{ эв}$ с $\frac{1}{2}\text{S}_2(g) \rightarrow \text{S}(g) - 1,8 \text{ эв}$ дает $H_{\text{Cd},s} = 5,17 \text{ эв}$. Разница с найденными в работе [111] меньшими значениями обусловлена, возможно, преобладающим испарением сульфида кадмия в виде молекул CdS при более низких температурах, при которых проводилось это исследование.

** Это объяснение нашло поддержку в недавно опубликованных работах [116, 117].

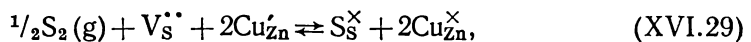
(аналогично переходу E_3 , показанному на рис. XVI.25.) Согласно Ротшильду, имеются некоторые указания на то, что такие эффекты действительно наблюдаются. Подобное уменьшение интенсивности полосы самоактивации, так же как и уменьшение ее при приготовлении образцов в восстановительных условиях, обнаружено, кроме того экспериментально в спектрах поглощения $\text{CdS} + \text{Ga}^*$.

Для системы $\text{ZnS} + \text{Al}$, точно так же как и для $\text{CdTe} + \text{In}$, имеется две возможности объяснения этих данных: а) ассоциация, влияющая на высоко-температурное равновесие, и б) ассоциация, пренебрежимо малая при высоких температурах, но заметная при охлаждении (соответственно рис. XVI.29 и XVI.26 для случая $\text{CdTe} + \text{In}$). В фосфорах концентрация дефектов является величиной порядка 10^{-4} молярной доли. Согласно Пренеру [120], следует ожидать, что при таких концентрациях ассоциация будет практически полной даже при 700° . Пренер и Вейл [28] провели расчеты равновесия «твердое тело — газ» для этой температуры и получили зависимости концентраций дефектов от p_{S_2} . Предполагалось, что после закалки образцов эти зависимости сохраняются. Полученное этими авторами решение аналогично приведенному на рис. XVI.29, б; оно показывает, что концентрация ассоциатов $(\text{Al}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{Zn}})'$ при промежуточных давлениях серы равна $1/2 [\text{Al}]$ и уменьшается как с повышением, так и с понижением парциального давления серы. Однако обычно фосфоры ZnS готовятся при более высоких температурах. Поэтому мы склоняемся к мнению, что в случае сульфида цинка, так же как и для CdTe , ассоциация при таких высоких температурах пренебрежимо мала, но она происходит во время охлаждения в области температур $T_{\text{приг}} > T > 1000^\circ \text{K}$. Для окончательного выяснения этого вопроса необходимы дополнительные, причем желательно количественные, исследования.

Однако между равновесиями дефектов в ZnS и CdTe имеются также и различия. В недавней работе Эппла и Пренера [121] установлено, что в случае $\text{ZnS} + \text{Cu}$ приписываемая $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$ интенсивность флуоресценции в инфракрасной области увеличивается пропорционально $p_{\text{S}_2}^{1/4}$. Это можно объяснить, только предположив наличие двукратно ионизированных собственных дефектов $(\text{V}_{\text{S}}^{\bullet\bullet})$. В области, описываемой условием

$$[\text{Cu}_{\text{Zn}}'] \approx [\text{Cu}]_{\text{total}} = 2 [\text{V}_{\text{S}}^{\bullet\bullet}], \quad (\text{XVI.28})$$

концентрация $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$ изменяется в связи с протеканием реакции



откуда

$$\frac{[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}] [\text{S}_{\text{S}}^{\times}]^{1/2}}{[\text{Cu}_{\text{Zn}}'] [\text{V}_{\text{S}}^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{\text{S}_2}^{1/4}} = K^{1/2}. \quad (\text{XVI.30})$$

Из последнего выражения в сочетании с уравнением (XVI.28) следует, что $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}] \propto p_{\text{S}_2}^{1/4}$. Для однократно заряженных вакансий $\text{V}_{\text{S}}^{\bullet}$ и для области

$$[\text{Cu}_{\text{Zn}}'] \approx [\text{Cu}]_{\text{tot}} = [\text{V}_{\text{S}}^{\bullet}]$$

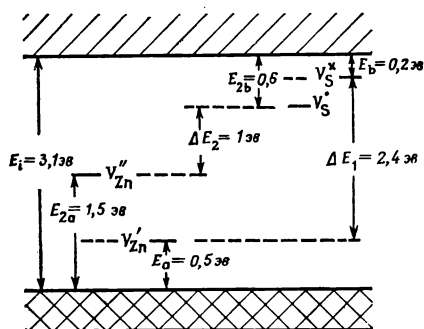
находим соотношение

$$[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}] \propto p_{\text{S}_2}^{1/2},$$

которое не согласуется с экспериментальными данными. Было установлено, что в случае CdTe соответствующие собственные дефекты (Cd_i) ионизированы

* Как отмечалось ранее (примечание на стр. 489) в работе [11], рассматриваемая полоса поглощения приписывалась не $(\text{V}_{\text{Cd}}\text{Ga}_{\text{Cd}})'$, а V_{Cd} и уменьшение полосы самоактивации в результате приготовления образцов при высоких давлениях серы объяснялось осаждением Ga в той или иной форме. Мы не придерживаемся этой точки зрения.

однократно. Формально неважно, (по крайней мере в соединениях АВ), рассматриваем ли мы междоузлия или вакансии, поскольку наклоны линий определяются только эффективным зарядом. Однако вполне возможно, что различие в ионизации обусловлено тем, что для CdTe мы фактически имеем дело с междоузлиями, а в случае ZnS — с вакансиями, причем междоузлия создают один, а вакансии два уровня внутри запрещенной зоны. Тогда различие между CdTe и ZnS окажется связанным с небольшой разницей в энергетическом балансе образования дефектов, способствующей в теллуриде кадмия разупорядочению по Френкелю и разупорядочению по Шоттки в сульфиде цинка.



Р и с. XVI.30. Электронные энергетические уровни собственных дефектов в ZnS.

Комбинируя указанные данные, можно прийти к схеме расположения энергетических уровней, изображенной на рис. XVI.30 *. Другим моментом, нуждающемся в более тщательной проверке, является относительная величина K_1 и K_S (или K_S' , поскольку возможна двукратная ионизация). Значение K_1 можно оценить на основании уравнения

$$K_1 = 4 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^3 \left(\frac{m_e^* m_h^*}{m^2} \right)^{3/2} \times \exp(-E_1/kT) \text{ см}^{-6}.$$

Принимая $m_e^* = m_h^* = m$ и $(E_1)_{1000^\circ\text{C}} = 3,1 \text{ эВ}$ (величина, полученная по оптическому поглощению [123, 124]), находим при $T = 1000^\circ$

$$K_1 = 10^{40} \exp(-3,1q/kT) \text{ см}^{-6}.$$

Изменения энтальпии H_S' и H_S'' в константах равновесия процессов резупорядочения по Шоттки

$$K_S' = [V_S^*][V_{Zn}^+], \quad K_S'' = [V_S^{*'}][V_{Zn}^{*'}]$$

можно оценить по величине H_S (энтальпия образования эффективно нейтральных вакансий V_S^x и V_{Zn}^x) и положению уровней различных дефектов (рис. XVI.30), используя соотношения

$$H_S' = H_S - \Delta E_1 = H_S - E_1 + E_a + E_b,$$

$$H_S'' = H_S' - \Delta E_2 = H_S - \Delta E_1 - \Delta E_2 = H_S - 2E_1 + E_a + E_b + E_{2a} + E_{2b}.$$

В свою очередь H_S можно оценить по теплоте испарения сульфида цинка до пара, состоящего из атомов Zn и S ($H_{Zn,S}$). Если предположить, что для CdTe и ZnS релаксация решетки после удаления нейтральных атомов приблизительно одинакова, то допустимо считать (см. табл. XIII.5, разд. XIII.3), что

$$H_S = (0,75 \pm 0,2) H_{Zn,S}.$$

Согласно стандартным термохимическим данным

$$H_{Zn,S} = 133 \text{ ккал/моль} = 5,77 \text{ эВ}$$

и поэтому

$$H_S = 4,3 \pm 1,2 \text{ эВ}.$$

Предварительно считая, что положения уровней соответствуют рис. XVI.30, т. е. $\Delta E_1 = 2,4 \text{ эВ}$ и $\Delta E_2 = 1 \text{ эВ}$, находим

$$H_S' = 1,9 \pm 1,2 \text{ эВ}, \quad H_S'' = 0,9 \pm 1,2 \text{ эВ}.$$

* Отметим, что Ван Гул [122] более осторожен в своих выводах.

Обе величины оценены весьма неточно *, но они настолько малы, что почти равны E_i , а вероятно, даже меньше E_i . Таким образом, если для теллурида кадмия $K_i \geq K_F'$ (что приводит к наличию узкой центральной области, описываемой равенством $n = p$), то вполне возможно, что для сульфида цинка

$$K_i < K_s' < K_s''.$$

Это приводило бы к возникновению центральной основной области, описываемой уравнением

$$[V_{Zn}^{\bullet}] = [V_s^{\bullet\bullet}],$$

аналогичной области, предполагаемой в случае BaO (разд. XV.3. 3). Существование такой области должно иметь важные последствия для внедрения примесных атомов в сульфид цинка при нейтральных условиях. Действительно, оно объясняет, почему медь внедряется с образованием $V_s^{\bullet\bullet}$, как это установлено Эпплом и Пренером, а также почему доноры (Al, In) внедряются не по механизму контролируемой электронной проводимости, как в случае CdTe, а по механизму контролируемых атомных дефектов (видоизмененному, как это сделано выше, с учетом ассоциации).

Аналогичные оценочные расчеты можно произвести для окиси цинка, для которой также часто предполагают, что $K_i > K_s'$ или K_F' .

В этом случае $H_{Zn,0} = 7,5$ эв, что дает $H_s = 5,3 \pm 1,5$ эв.

Для $(E_i)_{800^\circ C} = 3$ эв и глубины залегания доноров и акцепторов, соответственно, равной 0,05 и $\sim 0,7$ эв, получаем $H_s' = 3 \pm 1,5$ эв, т. е. $H_s' \approx E_i$. При разупорядочении по Френкелю $H_F' < H_s'$ (иначе оно не было бы преобладающим), но разница между ними, вероятно, не очень велика. В этом случае вопрос о том, какая из величин больше, K_i или K_s' (K_F'), очевидно, может быть решен только экспериментально (см. след. разд.).

XVI.11. ОКИСЬ ЦИНКА

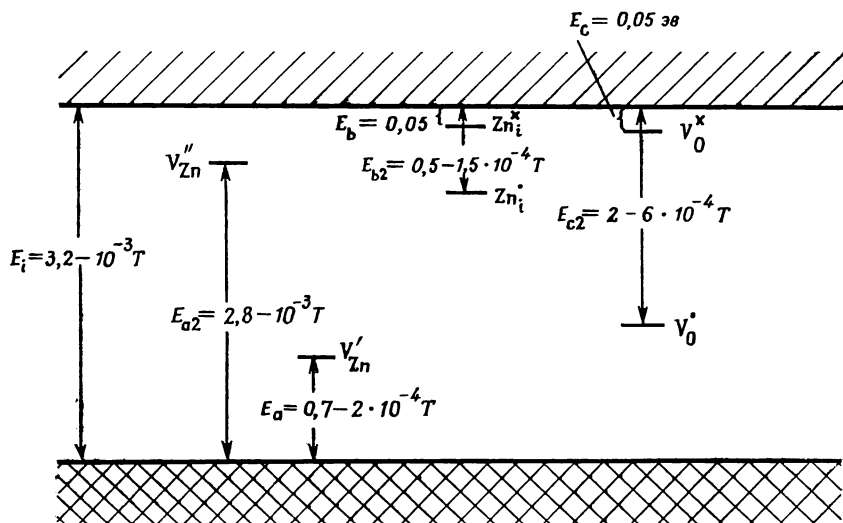
По окиси цинка имеется довольно много экспериментальных данных (см. табл. XIV.1 и XVI.1). Недавно Гаррет [126] попытался, исходя из этих данных, рассчитать величины основных параметров ZnO. Поскольку некоторые из полученных им результатов, в частности энергия образования вакансий цинка, вероятно, ошибочны, то мы также провели аналогичный расчет. Примем, что расположение энергетических уровней отвечает схеме, изображенной на рис. XVI.31. Указанная ширина запрещенной зоны получена по оптическим измерениям Моллово [127], который нашел, что $(E_i)_{opt} = E_i^0 - \beta T = (3,5 - 10^{-3}T)$ эв.

Термическая ширина запрещенной зоны меньше на удвоенную энергию полярона, которую можно принять равной $\sim 0,2$ эв (см. разд. XV.3). Предполагается, что уровни V_{Zn} более или менее похожи на подобные уровни в сульфиде цинка. Положение первого донорного уровня Zn, взято из работы Хатсона [128]. Поскольку In_{Zn} создает аналогичный уровень [129], то предполагается, что уровень V_O^{\times} находится в том же положении; в этом пункте мы расходимся с Богнером, высказывавшим мнение, что этот уровень следует отождествить с уровнем, наблюдавшимся при $\sim 0,5$ эв ниже дна зоны проводимости. Мы считаем, что указанная величина соответствует второму уровню междоузельного цинка. Данные по оптическому поглощению [130—132] и люминесценции [133] восстановленной окиси цинка можно объяснить, исходя из предположения, что второй уровень V_O лежит значительно глубже. Глу-

* Рассчитанные величины энергии разупорядочения по Френкелю ($H_F'' = 4,5-6$ эв, (см. табл. XIII.3) близки к значению H_s , полученному нами. Вероятно, указанные значения H_F'' ошибочны. В недавно опубликованном экспериментальном исследовании Морхеда [125] приводятся величины $H_s' = 1,6$ эв и $H_s = 4$ эв.

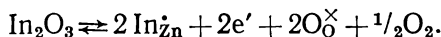
бокий уровень V_0^\bullet , вероятно, ответствен также за высокое сопротивление нагретых в кислороде образцов $ZnO + Li$ [134]. Считается, что температурная зависимость зазоров между уровнями и краями запрещенной зоны пропорциональна изменению ширины запрещенной зоны с температурой.

Как указывалось Гарретом, сведения об энергии образования вакансий цинка можно получить из экспериментальных данных по растворимости



Р и с. XVI.31. Электронные энергетические уровни собственных дефектов в ZnO.

и диффузии индия в ZnO. Тома [135] показал, что индий внедряется в ZnO, находящийся в контакте с избытком In_2O_3 при известном давлении кислорода, преимущественно по схеме



Отсюда следует, что

$$n = [In_{Zn}^\bullet] = [In]_{tot} \propto p_{O_2}^{-1/8}.$$

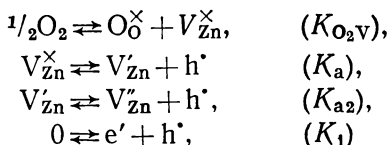
Эксперимент дает $n = 1,74 \cdot 10^{24} \exp(-1,5 q/kT) \text{ см}^{-3} \cdot \text{атм}^{-1/8}$.

Изучение осаждения при температурах между 800 и 1050° показывает, что при этих условиях скорость диффузии индия пропорциональна $p_{O_2}^{1/4}$. Атом индия может диффундировать только тогда, когда он находится вблизи вакансии, и это может быть использовано для определения концентрации ассоциатов «атом индия — вакансия» (см. разд. VIII.1). Такого рода зависимость концентрации от давления кислорода имеет ассоциат $(In_{Zn}V_{Zn})'$, образованный In_{Zn}^\bullet и $V_{Zn}^{\prime\prime}$. Отсюда, между прочим, следует, что V_{Zn} , так же как V_{Cd} в теллуриде кадмия, может связывать два электрона.

$$D_{In} = \frac{[(In_{Zn}V_{Zn})']}{[In]_{tot}} D_{ass}, \quad (XVI.31)$$

$$\frac{[(In_{Zn}V_{Zn})']}{[In_{Zn}^\bullet][V_{Zn}^{\prime\prime}]} = K_p. \quad (XVI.32)$$

Комбинируя выражения закона действия масс для реакций



получаем

$$[V_{Zn}^*] = K_{O_2V} \frac{K_a K_{a2}}{K_i^2} n^2 p_{O_2}^{1/2}. \quad (XVI.33)$$

Поскольку, как было показано выше, $n \propto p_{O_2}^{-1/2}$, комбинация выражений (XVI.31)—(XVI.33) при $[In_{Zn}]_{tot} \approx [In_{Zn}^*]$ дает наблюдавшуюся экспериментально зависимость $D_{In} \propto p_{O_2}^{1/4}$. Комбинируя уравнения (XVI.31)—(XVI.33) и вводя экспериментальные выражения для n , при $p_{O_2} = 1$ атм получим

$$D_{In} = D_{ass} K_P K_{O_2V} K_a K_{a2} K_i^{-2} (1,74 \cdot 10^{24})^2 \exp(-3q/kT).$$

Это выражение нужно приравнять к найденному экспериментально (справедливому в области температур 850—1250° С) значению

$$D_{In} = 2,5 \cdot 10^2 \exp(-3,16q/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{атм}^{1/4}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} 3,16 &= H_{diff(ass)} + H_P + H_{O_2V} + (E_a^{0*} + E_{a2}^{0*} - 2E_i^{0*}) + 3, \\ K_i &= (4,84 \cdot 10^{15})^2 \left(\frac{m_e^*}{m}\right)^{3/2} \left(\frac{m_h^*}{m}\right)^{3/2} T^3 \exp \beta_i/k \exp(-3,1q/kT) \text{ см}^{-6}, \\ K_a &= 9,68 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_h^*}{m}\right)^{3/2} T^{3/2} \exp \beta_a/k \exp(-0,8q/kT) \text{ см}^{-3}, \\ K_{a2} &= 2,42 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_h^*}{m}\right)^{3/2} T^{3/2} \exp \beta_{a2}/k \exp(-2,8q/kT) \text{ см}^{-3}. \end{aligned}$$

Принимая $\beta = 10^{-3}$ эв/град, $\beta_a = 2 \cdot 10^{-4}$ эв/град и $\beta_{a2} = 10^{-3}$ эв/град, $m_e^* = 0,54m$ [123] и $m_h^* = m$ и выражая T^3 в области 850—1250° в виде $T^3 = a \exp b/T = 5 \cdot 10^{10} \exp(-0,34q/kT)$, можем записать

$$\begin{aligned} K_i &= 5,2 \cdot 10^{46} \exp(-3,44q/kT) \text{ см}^{-6} = 29,4 \exp(-3,44q/kT) \text{ (мольная доля)}^2, \\ K_a &= 2,21 \cdot 10^{22} \exp(-0,97q/kT) \text{ см}^{-3} = 0,525 \exp(-0,97q/kT) \text{ мольная доля}, \\ K_{a2} &= 6,07 \cdot 10^{25} \exp(-2,97q/kT) \text{ см}^{-3} = 1,44 \cdot 10^3 \exp(-2,97q/kT) \text{ мольная доля}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$E_i^{0*} = 3,44 \text{ эв}, \quad E_a^{0*} = 0,97 \text{ эв}, \quad E_{a2}^{0*} = 2,97 \text{ эв}.$$

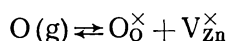
Мы произвольно считаем, что $H_{diff(ass)} = 1,7$ эв, и, оценивая величину H_P с помощью уравнения $H_P = -6/10 \cdot 2q^2/\epsilon r$, где $\epsilon = 8,2$, а r (расстояние металл — металл) равно $3,3 \text{ \AA}$, найдем $H_P = -0,6$ эв. Тогда $H_{O_2V} = 2,0$ эв.

Аналогичным образом можно рассчитать предэкспоненциальные факторы. $D_{ass}^0 = \omega^0 r_{Zn-Zn}^2$, где ω^0 — энтропийный фактор, связанный с частотами перескоков. Хотя рассматриваются перескоки атомов индия и цинка, мы будем предполагать, что перескоки атомов цинка происходят гораздо реже и поэтому определяют скорость всего процесса. Принимая $\omega^0 = 1,25 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ (основная частота решетки ZnO) и $r_{Zn-Zn} = 3,3 \text{ \AA}$, найдем $D_{ass}^0 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Далее, $H_P^0 = 4$ (мольная доля) $^{-1}$. Для n^0 (предэкспоненциальный множитель в выражении для константы равновесия образования электронов), равного $1,74 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$, это дает

$$K_{O_2V}^0 = \frac{[V_{Zn}^*]}{p_{O_2}^{1/2}} = \frac{D_{In}^0}{D_{ass}^0} \frac{1}{K_P^0} \frac{K_i^{02}}{K_a^0 K_{a2}^0} n^{0-2} = 3,06 \text{ (мольная доля)} \cdot \text{атм}^{-1/2} \quad (XVI.34)$$

Комбинируя реакцию, описываемую константой равновесия K_{O_2V} , с реакцией диссоциации O_2 [константа равновесия этой реакции при температурах около 1350° К записывается в виде $K_D = 2,5 \cdot 10^5 \exp(-5,2q/kT)$], получим

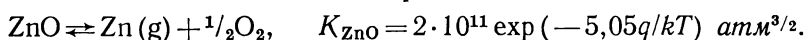
для реакции



величину

$$K_{\text{Ov}} = \frac{K_{\text{O}_2\text{V}}}{K_{\text{D}}^{1/2}} = 6,12 \cdot 10^{-3} \exp(0,6q/kT) \text{ (мольная доля) } \cdot \text{атм}^{-1}. \quad (\text{XVI.35})$$

Испарение окиси цинка описывается реакцией



Вводя поправку на изменение теплоты и энтропии реакции в интервале от комнатной температуры до средней температуры 1350°K (при этом использовались следующие значения теплоемкостей: $(c_p)_{\text{ZnO}} = 12,45 \text{ кал/град}$, $(c_p)_{\text{Zn}} = 5 \text{ кал/град}$, $1/2 (c_p)_{\text{O}_2} = 3,98 \text{ кал/град}$), находим, что

$$(K_{\text{ZnO}})_{1350^\circ \text{K}} = 1,5 \cdot 10^{10} \exp(-4,89q/kT). \quad (\text{XVI.36})$$

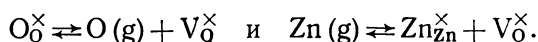
Комбинация полученного выражения с выражением для K_{D} дает

$$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{O}(\text{g}) + \text{Zn}(\text{g}), \quad K_{\text{Zn,O}} = 7,5 \cdot 10^{12} \exp(-7,49q/kT). \quad (\text{XVI.37})$$

Наконец, комбинируя уравнение (XVI.37) с выражением для K_{Ov} , получим

$$\text{Zn}_\text{Zn}^\times \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{g}) + \text{V}_{\text{Zn}}^\times, \quad (K_{\text{Zn}})_{1350^\circ \text{K}} = 4,6 \cdot 10^{10} \exp(-6,89q/kT) \text{ атм}. \quad (\text{XVI.38})$$

Для выяснения вопроса о том, правильна ли величина изменения энтальпии, предварительно будем считать, что $H_{\text{Zn}} = H_{\text{O}}$ и $H_{\text{Ov}} = H_{\text{Znv}}$, где H_{O} и H_{Znv} — энтальпии реакций



Согласно данным для PbS и KBr, такое предположение не очень далеко от истины.

Из основного соотношения $K_{\text{S}} = K_{\text{Zn}} K_{\text{O}} / K_{\text{Zn,O}}$ находим тогда, что $K_{\text{S}} = 2,8 \cdot 10^8 \exp(-6,29q/kT)$ и поэтому $H_{\text{S}}/H_{\text{Zn,O}} = 6,29/7,5 = 0,83$ — вполне приемлемое значение. Используя уравнение $H_{\text{S}}' = H_{\text{S}}' K_{\text{a}} K_{\text{c}} / K_{\text{I}}$, где

$$K_{\text{c}} = 4 \left(\frac{2\pi m_{\text{e}}^* k}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \exp(-0,05q/kT) \approx \\ \approx 2,1 \cdot 10^{-2} \exp(-0,22q/kT) \text{ мольная доля},$$

получим

$$K_{\text{S}}' = 1 \cdot 10^8 \exp(-4,04q/kT). \quad (\text{XVI.39})$$

Отметим, что $H_{\text{S}}' = 4,04 \text{ эв} > E_{\text{I}}^{0*} = 3,44 \text{ эв}$, но

$$K_{\text{S}}'^0 \gg K_{\text{I}}^0.$$

Это дает $K_{\text{S}}' > K_{\text{I}}$, а следовательно, проводимость окиси цинка никогда не бывает собственной, с $n = p$.

Имеется два ряда экспериментальных данных по свойствам окиси ZnO, нагретой в насыщенном паре цинка. Томас [108] * обнаружил присутствие

* Результаты Томаса подвергались критике, поскольку он изучал диффузию в градиенте химического потенциала, не учитывая этого. Однако эта критика не оправдана. Если D^* — экспериментально определяемая величина, а D_{I} — фактический микроскопический коэффициент диффузии, то тогда, согласно работе [136],

$$D^* = D_{\text{I}} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \right) = D_{\text{I}} \frac{d \ln p}{d \ln c},$$

где γ — коэффициент активности, c — концентрация диффундирующих частиц ($\text{Zn}_\text{I}^* + \text{e}'$) и p — давление цинка в паре. Нетрудно показать, что для внедрения по схеме $\text{Zn}(\text{g}) + \text{V}_{\text{I}} \rightleftharpoons \text{Zn}_\text{I}^* + \text{e}'$, $d \ln p / d \ln c = 2$ и тем самым $D^* = 2D_{\text{I}}$, что точно соответствует использованному Томасом выражению. О выводе этого соотношения на основе рассмотрения на молекулярном уровне см. раздел XX.3.1.

быстро диффундирующих доноров, вероятно Zn_i . При этом коэффициент диффузии D_{Zn_i} дается выражением

$$2D_{Zn_i} = 5,3 \cdot 10^{-4} \exp(-0,55q/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (\text{XVI.40})$$

а концентрация междоузельного цинка

$$n^* = [Zn_i]^* = 2,95 \cdot 20^{20} \exp(-0,635q/kT) \text{ см}^{-3}. \quad (\text{XVI.41})$$

Звездочки указывают на то, что величины относятся к кристаллу, находящемуся в контакте с насыщенным паром.

Если использовать эти обозначения, то комбинация последнего выражения с уравнением для давления насыщенного пара цинка в рассматриваемой области температур [137]

$$p_{Zn} = 1,7 \cdot 10^5 \exp(-1,24q/kT) \text{ атм}$$

дает (звездочки опускаются)

$$\frac{n [Zn_i^*]}{p_{Zn}} = 2,9 \cdot 10^{-10} \exp(-0,03q/kT) \quad (\text{XVI.42})$$

или

$$n = [Zn_i^*] = 1,7 \cdot 10^{-5} p_{Zn}^{1/2} \exp(-0,01q/kT) \text{ мольная доля} \cdot \text{атм}^{1/2}. \quad (\text{XVI.43})$$

Полученная величина не очень сильно отличается от данных Парфитта, Мура и Вильямса [138] по растворимости при температуре около 1000°C :

$$[Zn_i]_{\text{tot}} \approx [Zn_i^*] = n = 3,5 \cdot 10^{-4} p_{Zn}^{0,46-0,63} \exp(-0,15q/kT) \text{ мольная доля} \cdot \text{атм}^{1/2}.$$

Кстати заметим, что показатель степени у p_{Zn} действительно близок к $1/2$. Ионизация донора определяется константой

$$\frac{n [Zn_i^*]}{[Zn_i^{\times}]} = K_b, \quad (\text{XVI.44})$$

которая вблизи $T = 900^\circ \text{K}$ описывается уравнением $K_b = 5,4 \cdot 10^{-3} \exp(-0,16q/kT)$ и уравнением $K_b = 10^{-2} \exp(-0,22q/kT)$ вблизи 1350°K . Комбинируя уравнения для 900°K с выражением (XVI.42), получим

$$K_{Zn_i} = \frac{[Zn_i^{\times}]}{p_{Zn}} = 5,3 \cdot 10^{-8} \exp(+0,13q/kT) \text{ мольная доля} \cdot \text{атм}^{-1}. \quad (\text{XVI.45})$$

Поскольку выражение для энтропии пара цинка содержит $\ln T^{5/2}$, то для расчетов при температурах около 1350°K это выражение приобретает вид

$$(K_{Zn_i})_{1350^\circ \text{K}} = 1,8 \cdot 10^{-8} \exp(+0,23q/kT). \quad (\text{XVI.46})$$

Комбинация уравнений (XVI.46) с $(K_{Zn})_{1350^\circ \text{K}}$ дает

$$K_F = [Zn_i^{\times}] [V_{Zn}^{\times}] = K_{Zn} K_{Zn_i} = 8,2 \cdot 10^2 \exp(-6,67q/kT), \quad (\text{XVI.47})$$

$$K'_F = K_F \frac{K_a K_b}{K_i} = 7,9 \cdot 10^{-2} \exp(-4,36q/kT) \text{ (мольная доля)}^2. \quad (\text{XVI.48})$$

Сравнение полученной величины с K'_S показывает, что $K'_F < K'_S$.

Другой ряд экспериментальных данных по окиси цинка, находящейся в контакте с насыщенным паром цинка, относится к исследованиям при более высоких температурах (800 — 1350°C), выполненным Шаровским [132] и Полом [139]. По проводимости при 20°C и в предположении постоянства подвижности ($v_e = 100 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{сек}^{-1}$) получено следующее приближенное уравнение для концентрации доноров:

$$n^* = [D^*]^* = 1,1 \cdot 10^{20} \exp(-0,52q/kT) \text{ см}^{-3}, \quad (\text{XVI.49})$$

которое не очень сильно отличается от уравнения (XVI.41). Донорные свойства образующихся центров также аналогичны свойствам центров с глубиной залегания $\sim 0,05 \text{ \AA}$ [140], наблюдавшихся Томасом. Однако имеется заметное отличие: оказывается, что диффузия центров из кристалла после обработки кислородом при температурах от 400 до 1200° зависит от предварительной обработки образцов, т. е. от величины максимальной температуры (θ), до которой кристаллы нагревались в насыщенном паре цинка

$$D = 1,6 \cdot 10^{-2} \exp(q/k\theta - 1,7q/kT) \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}. \quad (\text{XVI.50})$$

Отсюда можно сделать определенные выводы.

1. В последнем случае, а следовательно, и в случае выполненных при более низких температурах опытах Томаса, равновесие устанавливается на предварительной стадии высоких температур, т. е. мы имеем дело с состоянием частичного равновесия.

2. Идентичные на первый взгляд доноры в рассматриваемых двух случаях должны различаться.

3. Поскольку состав основного кристалла более или менее фиксирован, в любом случае диффузия кислорода не может играть большой роли. Дополнительное свидетельство в пользу этого положения дают результаты исследования кислородного обмена, из которых следует, что

$$D_0 = 6,5 \cdot 10^{11} p_{O_2}^{1/2} \exp(-7,15q/kT) \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}. \quad (\text{XVI.51})$$

Это выражение приводит к коэффициенту диффузии, гораздо меньшему, по крайней мере при более низких температурах, чем коэффициент диффузии цинка. Главная трудность, возникающая при трактовке этих результатов, заключается в выяснении вопроса о полноте замораживания равновесия. Имеются еще два вопроса, требующих ответа:

1) почему кристаллы, нагревавшиеся при высокой температуре (θ) в насыщенном паре цинка, не имеют более высокой проводимости при комнатной температуре по сравнению с наблюдавшейся на опыте ($\sim 2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$);

2) почему время, необходимое для достижения равновесия в течение первого низкотемпературного нагревания в паре цинка, было приблизительно в 1000 раз больше, чем для проведения последующих изменений.

Ясно, что для того, чтобы более полно охарактеризовать состояние кристалла при низких температурах, нужно прежде всего иметь более подробные сведения о высокотемпературном, истинном равновесии.

Аналогичная трудность существует в отношении данных по изучению диффузии методом радиоактивных индикаторов [141]; согласно этим данным, после нагревания в парах цинка при $900 < T < 1000^\circ \text{C}$ коэффициент диффузии цинка равен

$$D_{Zn}^* = 4,8 \exp p_{Zn}^{0,65} (-3,2q/kT) \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}. \quad (\text{XVI.52})$$

Зависимость D_{Zn}^* от давления позволяет считать, что диффузия в этом случае происходит по междоузлиям

$$D_{Zn}^* = D_{Zn_i} [Zn_i].$$

При диффузии с участием вакансий (V'_{Zn}) изменение коэффициента диффузии с давлением имело бы противоположное направление. Изучение растворимости избытка цинка в тех же кристаллах показало, что

$$[Zn]_{\text{excess}} = 1,2 \cdot 10^2 \exp(-1,38q/kT) \text{ мольная доля} \quad (\text{XVI.53})$$

и поэтому, если $[Zn]_{\text{excess}} = [Zn_i]$, то

$$D_{Zn}^* = 4 \cdot 10^{-2} \exp(-1,77q/kT) \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}. \quad (\text{XVI.54})$$

Отметим, что как теплота растворения, так и энергия активации миграции и в данном случае оказались больше найденных Томасом (XVI.40) и (XVI.41),

причем последняя близка к величине, наблюдавшейся Полом при изучении проводимости (XVI.50) [139] и Арнесом при изучении окрашенных центров [130]. Отсюда можно сделать вывод, что здесь также имеет место не диффузия по междоузлиям, а диффузия какого-то другого типа, вероятно диффузия по вакансиям. Такое предположение подтверждается тем, что упомянутая выше зависимость от давления обнаруживается не во всех случаях. Так, Линднер [142] наблюдал, что диффузия меченых атомов почти идентична диффузии, наблюдавшейся Секком и Муром [141] при нагревании образцов не в парах цинка, а на воздухе. Кроме того, более поздние опыты Мура и др. [138] отчетливо не выявляют какую-либо зависимость от давления цинка или кислорода, причем по данным этой работы величина D_{Zn}^* задается выражением

$$D_{Zn}^* = 1,25 \cdot 10^{-5} \exp(-1,87 \pm 0,5q/kT) \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}. \quad (\text{XVI.55})$$

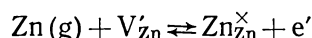
Заметим, что новая величина энергии активации гораздо меньше найденной ранее (XVI.51), но близка к величине, полученной Полом (XVI.50).

Отсутствие зависимости D_{Zn}^* от p_{Zn} можно объяснить собственными атомными дефектами, т. е. либо $[Zn_i^*] = [V_{Zn}^*]$, либо $[V_{Zn}^*] = [V_O^*]$. Согласно оцененным нами константам равновесия, последнее более вероятно. Если это так, то наблюдаемая диффузия представляет собой диффузию V_{Zn}^* . Если бы в течение опытов сохранялось равновесие по Шоттки, то наклон получающейся прямой равнялся бы $1/2 H_S' + H_{diff}(V)$; при $H_S' = 4,04 \text{ эв}$ на долю $H_{diff}(V)$ ничего не остается. Однако если равновесие по Шоттки не поддерживается, то $H_{obs} = 1,87 \text{ эв} \pm 0,5 = H_{diff}(V)$. К тому же это находилось бы в разумном согласии со значением $H_{diff}(ass) = 1,7 \text{ эв}$ для диффузии индия. Первые опыты Мура можно, вероятно, объяснить, если исходить из того, что в применявшихся при этих исследованиях кристаллах поддерживалось равновесие по Шоттки, например, вследствие наличия дислокаций. Тогда наблюдаемая величина

$$H_{obs} = 3,2 \text{ эв} = 1/2 H_S' + H_{diff}(V),$$

откуда $H_{diff}(V) = 1,2 \text{ эв}$, что не очень сильно расходится с величиной, найденной выше. Как уже упоминалось, была обнаружена исключительно высокая энергия активации процесса кислородного обмена $7,15 \text{ эв}$ (XVI.51); после вычитания $1/2 H_D = 2,6 \text{ эв}$ (диссоциация O_2) на долю фактического обмена остается $4,5 \text{ эв}$. Исходя, как и ранее, из предположения о наличии собственных дефектов по Шоттки с $1/2 H_S' = 2 \text{ эв}$, получим для энергии активации диффузии V_O^* приблизительно $2,5 \text{ эв}$, что, по-видимому, является приемлемым значением (см. табл. XIII.4).

К сожалению, на основе этих представлений нельзя рассчитать установленную Секко и Муром [141] (XVI.53) величину растворимости избыточного цинка. При внедрении по схеме



в области, где $[V_{Zn}^*] = [V_O^*] = K_S'^{1/2}$, должна наблюдаться следующая зависимость:

$$[Zn]_{excess} = n = \frac{K_i K_S'^{1/2}}{K_{Zn} K_a} p_{Zn},$$

которая, исходя из использованных нами величин, привела бы к энергии активации $-2,4 \text{ эв}$ вместо $+1,38 \text{ эв}$, как это следует из экспериментальных данных.

Другим указанием на неправильность модели является то, что она не объясняет обнаруженную Полом зависимость свойств образца от его предистории (XVI.50): если бы это было обусловлено равновесием по Шоттки, то наклон соответствующей прямой составлял бы $2,02 \text{ эв}$ вместо наблюдающегося 1 эв .

Секко [143] предложил объяснение диффузионных эффектов, основанное на предположении о том, что диффузия происходит не по вакансиям, а по смешанному междоузельно-вакансионному механизму. Однако совсем не очевидно, что, исходя из этой модели, можно также объяснить все другие экспериментальные данные. Помочь разрешить эту проблему может, вероятно, недавно опубликованная работа Мохенти и др. [144], которым удалось методом рентгенофазового анализа установить, что в образцах присутствует гораздо больше цинка, чем это следует из данных по электропроводности.

Неопределенность, связанная с незнанием точного состояния кристалла и особенно отклонения от равновесия, не относится к измерениям при высокой температуре. Пол [145] показал, что проводимость образцов ZnO , нагретых при $1400-1700^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода, давление которого изменялось от 0 до 40 атм, описывается уравнением

$$\sigma = 8 \cdot 10^6 p_{\text{O}_2}^{-1/5} \exp(-2,3q/kT) \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}, \quad (\text{XVI.56})$$

из которого следует, что с увеличением давления кислорода σ уменьшается. Это приводит к заключению, что проводимость обусловлена донорами.

Принимая $v_e \approx 10 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, получим

$$n = 1,2 \cdot 10^2 p_{\text{O}_2}^{-1/5} \exp(-2,3q/kT) \text{ мольная доля} \cdot \text{атм}^{-1/5}. \quad (\text{XVI.57})$$

Априори образование доноров может показаться странным, поскольку означает, что при высоких давлениях кислорода в ZnO имеется избыток цинка. Однако нетрудно показать, что здесь нет противоречия. Давление кислорода, равное 40 атм при 1500° , соответствует $p_{\text{Zn}} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$. Но оказывается, что давление цинка при G_{min} , т. е. в точке, где $p_{\text{Zn}} = p_0$ (см. разд. XV.2), задаваемое выражением $p_{\text{Zn}} = K_{\text{Zn},0}^{1/2} = K_{\text{ZnO}}^{1/2}/K_{\text{D}}^{1/4}$, равно $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$.

Следовательно, высокое давление кислорода соответствует давлению цинка $p_{\text{Zn}} \approx (p_{\text{Zn}})_{G_{\text{min}}}$ и поэтому мельчайшее отклонение в теплотах образования вакансий кислорода и цинка делает понятным наблюдавшееся восстановление.

Гаррет [126] показал, что эксперимент хорошо согласуется с теорией, если считать, что доноры являются междоузельными атомами цинка. Используя проведенные выражения различных констант равновесия, для $n = [\text{Zn}_i^+]$, находим

$$n = \left(\frac{K_{\text{Zn}_i} K_{\text{ZnO}}}{K_{\text{b}}} \right)^{1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} = 3,8 \cdot 10^2 p_{\text{O}_2}^{-1/4} \exp(-2,3q/kT) \text{ мольная доля} \cdot \text{атм}^{-1/4},$$

что почти точно соответствует экспериментальным данным. Однако не менее хорошее согласие получается и в предположении, что $n = [\text{V}_\text{O}^\bullet]$. Тогда

$$n = \left(\frac{K_{\text{S}} K_{\text{b}}}{K_{\text{O}_2 \text{V}}} \right)^{1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} = 3,3 \cdot 10^3 p_{\text{O}_2}^{-1/4} \exp(-2,48q/kT) \text{ мольная доля} \cdot \text{атм}^{-1/4}.$$

Это указывает на то, что концентрации Zn_i^+ и $\text{V}_\text{O}^\bullet$ являются величинами одного порядка. Кстати, концентрации обоих дефектов немного меньше рассчитанной нами константы равновесия $K_{\text{S}}'^{1/2}$. Это должно бы привести к появлению области $[\text{V}_\text{O}^\bullet] = [\text{V}'_{\text{Zn}}]$, откуда в свою очередь вытекает соотношение $n \propto p_{\text{O}_2}^{-1/2}$ вместо более пологой экспоненциальной зависимости, наблюдавшейся экспериментально. Указанное значение K_{S}' , очевидно, немного (приблизительно в 10 раз) больше, чем нужно. Но если соответственно уменьшить значение K_{S}' , то оно станет близко по величине к K_{i} , что приведет к сильному сужению средней области, описываемой условием $[\text{V}_\text{O}^\bullet] = [\text{V}'_{\text{Zn}}]$ или $n = p$. Заметим, что величина K_{F} остается гораздо меньше указанных констант и не играет поэтому роли при определении положения области.

Полученные выше оценочные значения параметров констант равновесия приведены в табл. XVI.6. Для внесения дальнейших поправок требуются экспериментальные исследования по определению этих параметров.

Таблица XVI.6.

Параметры констант равновесия для окиси цинка при температурах около 1350° К

Реакция	Константа	K^0* , атомные доли, атм	H^* или E^0* , эВ	E^0
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn (g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)}$	K_{ZnO}	$1,5 \cdot 10^{10}$	4,89	
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn (g)} + \text{O (g)}$	$K_{\text{Zn, O}}$	$7,5 \cdot 10^{12}$	7,49	
$\text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{O (g)}$	K_D	$2,5 \cdot 10^5$	5,2	
$0 \rightleftharpoons e' + h^*$	K_i	29,4	3,44	3,1
$\text{V}_{\text{Zn}}^{\times} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Zn}}' + h^*$	K_a	$5,25 \cdot 10^{-1}$	0,97	0,8
$\text{V}_{\text{Zn}}'' \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Zn}}' + h^*$	K_{a2}	$1,44 \cdot 10^3$	2,97	2,8
$\text{V}_{\text{O}}^{\times} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{O}}' + e'$	K_c	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,22	0,05
$\text{V}_{\text{O}}' \rightleftharpoons \text{V}_{\text{O}}^{\bullet} + e'$	K_{c2}			2,0
$\text{Zn}_i^{\times} \rightleftharpoons \text{Zn}_i^{\bullet} + e'$	K_b	10^{-2}	0,22	0,05
$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Zn}}' + \text{V}_{\text{O}}'$	K'_S	10^5	4,04	
$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\times}$	K_S	$2,8 \cdot 10^8$	6,29	
$\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{V}_i^{\times} \rightleftharpoons \text{Zn}_i^{\bullet} + \text{V}_{\text{Zn}}'$	K'_F	$7,9 \cdot 10^{-2}$	4,36	
$\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{V}_i^{\times} \rightleftharpoons \text{Zn}_i^{\times} + \text{V}_{\text{Zn}}^{\times}$	K_F	$8,2 \cdot 10^2$	6,67	
$\frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{V}_{\text{Zn}}^{\times}$	$K_{\text{O}_2\text{V}}$	3,06	2,0	
$\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{V}_{\text{Zn}}^{\times}$	K_{OV}	$6,1 \cdot 10^{-3}$	-0,6	
$\text{Zn (g)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\times}$	K_{ZnV}	$6,1 \cdot 10^{-3} (?)$	-0,6 (?)	
$\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times} \rightleftharpoons \text{Zn (g)} + \text{V}_{\text{Zn}}^{\times}$	K_{Zn}	$4,6 \cdot 10^{10}$	6,89	
$\text{O}_{\text{O}}^{\times} \rightleftharpoons \text{O (g)} + \text{V}_{\text{O}}^{\times}$	K_{O}	$4,6 \cdot 10^{10} (?)$	6,89 (?)	
$\text{In}_{\text{Zn}} + \text{V}_{\text{Zn}}'' \rightleftharpoons (\text{In}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{Zn}})'$	K_P	$4 (?)$	-0,6	

В 1 см³ ZnO содержится $4,21 \cdot 10^{22}$ «молекул» ZnO.

XVI.12. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АМФОТЕРНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ

До сих пор нами рассматривались примесные атомы, занимающие в решетке места только одного типа. Однако известно довольно много случаев, когда одни и те же примесные атомы располагаются в двух разных местах решетки основного кристалла. Например, в системах PbS + Cu [148], PbS + Ni [149], Bi₂Te₃ + Cu [150], GaAs + Li [151], GaAs + Cu [152], ZnO + Li [134] и, вероятно, также в ZnS + Cu [153, 154] атомы примеси размещаются как в междоузлиях, так и в узлах решетки; в системах GaAs + Si [155—157] и GaP + C [158] примесные атомы могут занимать и положения галлия, и положения мышьяка или фосфора.

Это явление представляет большой интерес, поскольку находящиеся в разных местах атомы примеси различным образом влияют на физические свойства кристалла. Так, например, $\text{Cu}_{\text{Pb}}^{\times}$ в PbS является акцептором, а Cu_i^{\times} — донором; Ni_i^{\times} в том же веществе — донор, а $\text{Ni}_{\text{Pb}}^{\times}$ не проявляет ни донорных,

ни акцепторных свойств (этот центр, вероятно, создает пустой уровень, очень близкий к зоне проводимости). Подобным образом в арсениде галлия Si_{Ga} — донор, но Si_{As} — акцептор. По аналогии с атомами, образующими в жидких растворах ионы противоположного знака, такие примеси называют амфотерными [159]. Легко показать, что распределение атомов примеси по разным доступным положениям решетки можно изменять. При этом имеются две возможности:

1) изменение осуществляется путем взаимодействия зарядов в связи с изменением положения уровня Ферми [159, 160];

2) перераспределение достигается за счет влияния, связанного с изменением концентрации собственных атомных дефектов (вакансий, междоузлий) * [160—162].

Изменение активностей компонентов может вызывать изменение как концентраций собственных дефектов, так и положения уровня Ферми. Если оба этих фактора действуют в одном направлении, то общий эффект, обусловленный изменением парциальных давлений компонентов, усиливается. В противоположном случае преобладающую роль играет более сильный фактор. Следует ожидать, что ситуация первого типа имеет место в системе $\text{GaAs} + \text{Si}$: изменение, приводящее к возникновению кристалла n -типа, способствует размещению кремния в таких положениях, где он действует как акцептор (Si_{As}). Вместе с тем изменение, сопровождающееся возникновением вакансий мышьяка и подавлением вакансий галлия, также будет благоприятствовать размещению кремния в узлах мышьяка. Поэтому оба эффекта должны усиливать друг друга.

В случае $\text{ZnO} + \text{Li}$ наблюдается иная картина. Как и раньше, восстановительные условия способствуют повышению уровня Ферми, в результате чего литий должен занимать места, в которых он является акцептором ($\text{Li}_{\text{Zn}}^{\times}$). Но наряду с этим восстановительные условия приводят к заполнению вакансий цинка, и, таким образом, способствуют размещению лития в междоузлиях. Эксперимент показывает, что преобладающим является влияние вакансий, так что в целом восстановительные условия способствуют возникновению Li_i [134]. Теперь рассмотрим оба случая подробнее. Начнем с системы $\text{GaAs} + \text{Si}$.

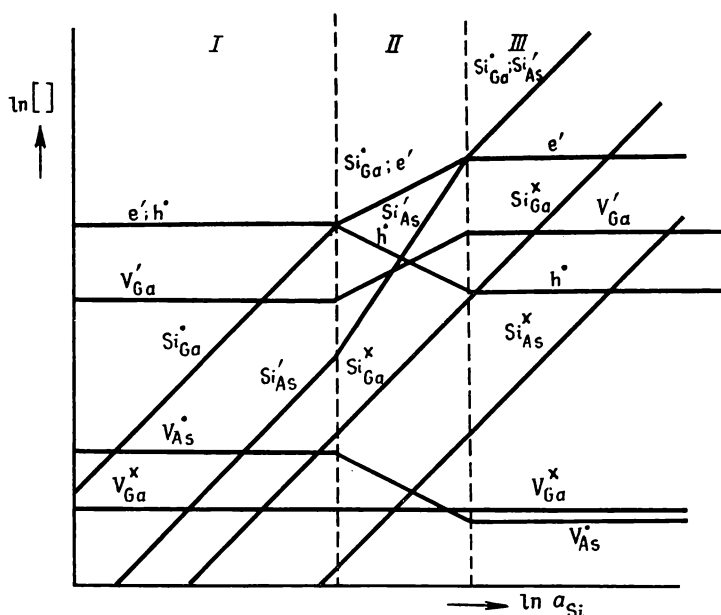
XVI.12.1. Система $\text{GaAs} + \text{Si}$; полное равновесие

Предположим, что в GaAs происходит разупорядочение по Шоттки, причем V_{Ga}^{\times} является однократным акцептором, а V_{As}^{\times} — однократным донором. Тогда, как обычно, равновесие в чистом GaAs описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} 0 &\rightleftharpoons e' + h^{\bullet}, & np &= K_1, \\ 0 &\rightleftharpoons V_{\text{Ga}}^{\times} + V_{\text{As}}^{\times}, & [V_{\text{Ga}}^{\times}][V_{\text{As}}^{\times}] &= K_s, \\ V_{\text{Ga}}^{\times} &\rightleftharpoons V_{\text{Ga}}' + h^{\bullet}, & \frac{p[V_{\text{Ga}}']}{[V_{\text{Ga}}^{\times}]} &= K_a, \\ V_{\text{As}}^{\times} &\rightleftharpoons V_{\text{As}}^{\bullet} + e', & \frac{n[V_{\text{As}}^{\bullet}]}{[V_{\text{As}}^{\times}]} &= K_d, \\ {}^{1/4}\text{As}_4(g) + V_{\text{As}}^{\times} &\rightleftharpoons \text{As}_{\text{As}}^{\times}, & [V_{\text{As}}^{\times}] &= \frac{1}{K_{\text{As}} p_{\text{As}_4}^{1/4}}, \\ n + [V_{\text{Ga}}'] &= p + [V_{\text{As}}^{\bullet}]. \end{aligned}$$

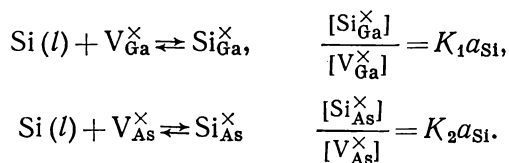
* Об этом уже говорилось при обсуждении зависимости между растворимостью примесных доноров и акцепторов и парциальными давлениями компонентов решетки (разд. XVI.5).

В зависимости от парциального давления p_{As_4} будет наблюдаться либо избыток мышьяка (высокое p_{As_4}), либо избыток галлия (низкое p_{As_4}). Имеются указания на то, что отклонение от стехиометрии в GaAs крайне мало. Поэтому наиболее вероятно, что можно использовать приближенное уравнение нейтральности в виде $n = p$. Рис. XVI. 32 соответствует величине p_{As_4} , при которой имеется небольшой избыток мышьяка ($[V'_{Ga}] > [V^*_{As}]$). Если добавляется



Р и с. XVI.32. Изменение концентрации дефектов в системе GaAs + Si, находящейся в равновесии с внешней фазой, активность кремния в которой переменна. Предполагается, что вакансии действуют как однократные доноры или акцепторы. Отсюда легко получить решение для случая, когда вакансии действуют как многократные доноры или акцепторы.

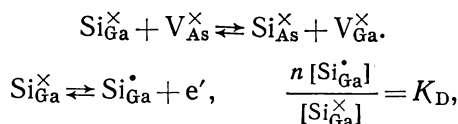
кремний (например, при росте кристалла из содержащего кремний расплава), то концентрации дефектов определяются равновесиями в чистом кристалле и следующими реакциями с участием кремния:

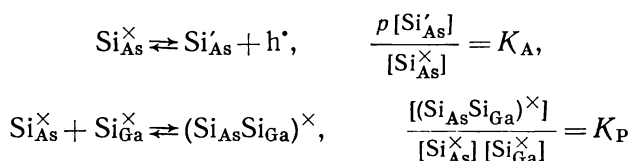


Делением одного из этих соотношений на другое получим

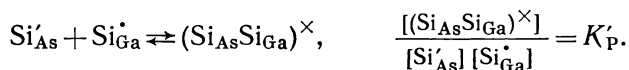
$$\frac{[\text{Si}_{As}^x]}{[\text{Si}_{Ga}^x]} = \frac{[V_{As}^x]}{[V_{Ga}^x]} K_{\text{distr}}, \quad \text{где} \quad K_{\text{distr}} = \frac{K_2}{K_1}.$$

Приведенное выражение можно получить также непосредственно из закона действия масс для реакции перехода





или



Условие нейтральности приходится уточнить следующим образом:

$$n + [\text{V}_{\text{Ga}}'] + [\text{Si}_{\text{As}}'] = p + [\text{V}_{\text{As}}^{\bullet}] + [\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}].$$

При $K_1 \approx K_2$ или $K_{\text{distr}} \approx 1$ нейтральный атом кремния внедряется в соответствии с величиной отношения концентраций вакансий; в том случае когда

$$[\text{V}_{\text{Ga}}^{\times}] > [\text{V}_{\text{As}}^{\times}],$$

имеем

$$[\text{Si}_{\text{Ga}}^{\times}] > [\text{Si}_{\text{As}}^{\times}].$$

Полагая, далее, что глубины залегания уровней $\text{Si}_{\text{Ga}}^{\times}$ и $\text{Si}_{\text{As}}^{\times}$, с одной стороны, и $\text{V}_{\text{As}}^{\times}$ и $\text{V}_{\text{Ga}}^{\times}$ — с другой, сравнимы по величине, получим показанную на рис. XVI.32 область I. Эта область при $[\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}] \geq p$ переходит в область II, где

$$[\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}] = n \propto a_{\text{Si}}^{1/2}.$$

Концентрация вакансий V_{Ga}' в области II увеличивается, а $[\text{V}_{\text{As}}^{\bullet}]$ уменьшается, причем наклон соответствующих прямых одинаков. Далее имеем

$$[\text{Si}_{\text{As}}'] = \frac{n [\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}]}{p} \frac{K_{\text{A}}}{K_{\text{D}}} K_{\text{distr}}; \quad \frac{[\text{V}_{\text{As}}^{\times}]}{[\text{V}_{\text{Ga}}^{\times}]} \propto a_{\text{Si}}^{3/2}.$$

Таким образом, $[\text{Si}_{\text{As}}']$ быстро увеличивается с увеличением активности кремния; в результате возникает область III, определяемая условием

$$[\text{Si}_{\text{As}}'] = [\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}],$$

т. е. два атома кремния замещают «молекулу» GaAs .

Концентрации обоих этих центров пропорциональны a_{Si} , в то время как n и p , а также $[\text{V}_{\text{Ga}}']$ и $[\text{V}_{\text{As}}^{\bullet}]$ постоянны.

Как обычно, характер изменения концентраций нейтральных дефектов одинаков во всех областях, причем $[\text{Si}_{\text{Ga}}^{\times}]$ и $[\text{Si}_{\text{As}}^{\times}]$ пропорциональны активности кремния a_{Si} , а $[\text{V}_{\text{Ga}}^{\times}]$ и $[\text{V}_{\text{As}}^{\times}]$ не зависят от a_{Si} . Концентрация нейтральных пар $(\text{Si}_{\text{As}}\text{Si}_{\text{Ga}})^{\times}$ пропорциональна a_{Si}^2 . Поэтому при больших концентрациях кремния пары становятся преобладающими дефектами.

Показанное на рис. XVI.32 высокотемпературное состояние системы позволяет оценить ее состояние после быстрого охлаждения. Находим, что в области II и в правой части области I, за точкой пересечения линий $\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}$ и V_{Ga}'

$$n \approx [\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}] \approx [\text{Si}]_{\text{tot}}.$$

Слева от этой точки благодаря преобладанию собственных дефектов V_{Ga}' кристалл имеет проводимость p -типа.

С другой стороны, n не зависит от содержания кремния, и в области III выполняется соотношение

$$n < [\text{Si}]_{\text{tot}} = 2 [\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}] = 2 [\text{Si}_{\text{As}}'].$$

Именно такая зависимость и наблюдалась экспериментально [163]: было обнаружено что при концентрации кремния $< 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация электронов пропорциональна содержанию кремния, но не зависит от последнего при более высоких концентрациях.

Влияние активностей компонентов на распределение атомов кремния можно рассчитать исходя из выражений для концентраций $\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}$ и $\text{Si}_{\text{As}}^{\bullet}$ в различных областях рис. XVI.32. Расчет проводится по величинам основных констант равновесия и активностям a_{Si}^{\bullet} и p_{As_4} .

В общем виде получим следующее соотношение для концентраций:

$$[] = k a_{\text{Si}}^r p_{\text{As}_4}^{1/4 t},$$

где k — некоторая функция от основных констант равновесия. В табл. XVI.7 приведены значения параметров r и t *. Как видно из таблицы,

Таблица XVI.7

Параметры r и t , определяющие зависимость концентрации дефектов в системе $\text{GaAs} + \text{Si}$ от a_{Si} и p_{As_4}
(для разных областей рис. XVI.32)

$$[] = k a_{\text{Si}}^r p_{\text{As}_4}^{1/4 t}$$

Дефект	Область I ($n=p$)	Область II $n=[\text{Si}_{\text{Ga}}]$	Область III $[\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}] = [\text{Si}_{\text{As}}^{\bullet}]$
e^{\bullet}	0, 0	$1/2, 1/2$	0, 1
h^{\bullet}	0, 0	$-1/2, -1/2$	0, -1
V_{As}^{\bullet}	0, -1	$-1/2, -3/2$	0, 0
V_{Ga}^{\bullet}	0, 1	$1/2, 3/2$	0, 2
$\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}$	1, 1	$1/2, 1/2$	1, 0
$\text{Si}_{\text{As}}^{\bullet}$	1, -1	$3/2, -1/2$	1, 0
$\frac{\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}}{\text{Si}_{\text{As}}^{\bullet}}$	0, 2	-1, 1	0, 0
V_{Ga}^{\times}		0, 1	
V_{As}^{\times}		0, -1	
$\text{Si}_{\text{Ga}}^{\times}$		1, 1	
$\text{Si}_{\text{As}}^{\times}$		1, -1	
$(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}})^{\times}$		2, 0	

отношение $[\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}]$ к $[\text{Si}_{\text{As}}^{\bullet}]$ увеличивается пропорционально $p_{\text{As}_4}^{1/2}$ в области I и пропорционально $p_{\text{As}_4}^{1/4}$ в области II, тогда как в области III оно не зависит от p_{As_4} .

Величины, приведенные в табл. XVI.7, можно также использовать для определения зависимости между a_{Si} на границах областей и давлением мышьяка

$$(a_{\text{Si}})_{\text{I, II}} \propto p_{\text{As}_4}^{-1/4},$$

$$(a_{\text{Si}})_{\text{II, III}} \propto p_{\text{As}_4}^{1/4}.$$

* Ограничиваясь областями рис. XVI.32, мы допускаем, что чистый GaAs имеет всегда собственную проводимость ($n = p$). Это наблюдается при $K_i \gg K_s'$, что, вероятно, справедливо. Если отбросить это предположение, то в системе $\text{GaAs} + \text{Si}$ могут появиться другие области: $[\text{Si}_{\text{Ga}}^{\bullet}] = [\text{V}_{\text{Ga}}^{\bullet}]$, получающаяся из области $p = [\text{V}_{\text{Ga}}^{\bullet}]$ в чистом GaAs, и $[\text{Si}_{\text{As}}^{\bullet}] = [\text{V}_{\text{As}}^{\bullet}]$, получающаяся из области $n = [\text{V}_{\text{As}}^{\bullet}]$ в чистом GaAs.

При изменении p_{As_4} обе границы смещаются в противоположных направлениях, причем ширина области II изменяется с давлением мышьяка в соответствии с уравнением

$$\Delta_{II} = \frac{(a_{Si})_{II, III}}{(a_{Si})_{I, II}} \propto p_{As_4}^{1/2}.$$

Высоким значениям p_{As_4} отвечает широкая область II, тогда как уменьшение p_{As_4} вызывает сужение этой области, которая может даже исчезнуть полностью; при этом она заменяется другой областью (II'), описываемой условием

$$p = [Si'_{As}].$$

Такое изменение связано с изменением в области I, где Si_{Ga}^{\bullet} и Si'_{As} меняются местами, так что

$$[Si'_{As}] > [Si_{Ga}^{\bullet}].$$

Нетрудно убедиться, что во всех областях (в том числе и в области I) $[Si'_{As}][Si_{Ga}^{\bullet}] = ka_{Si}^2$, где $k = K_A K_D K_S K_1 K_2 / K_1$. При

$$[Si_{Ga}^{\bullet}] = [Si'_{As}] = k^{1/2} a_S$$

области II и II' отсутствуют. Обнаруживаемое на быстро охлажденных образцах влияние кремния на электрические свойства кристалла определяется разностью между $[Si'_{As}]$ и $[Si_{Ga}^{\bullet}]$. При $[Si_{Ga}^{\bullet}] > [Si'_{As}]$ наблюдается донорная активность, и в противоположном случае — акцепторная. Поскольку как $[Si'_{As}]$, так и $[Si_{Ga}^{\bullet}]$ пропорциональны a_{Si} , то независимо от того, какая из этих величин больше, их разность также пропорциональна a_{Si} . Чем ближе указанные концентрации друг к другу, тем ниже эффективная донорная или акцепторная активность примесного атома (рассчитанная как число носителей, приходящееся на общее количество присутствующих атомов примеси). В некоторых случаях, например в системе GaAs + Ge [164], такая низкая активность отмечалась экспериментально, однако изучение ее зависимости от давления мышьяка только началось [161].

Рассмотренный выше вопрос обсуждался также Бребриком [165] и Скоттом [166]. Последний по энергиям связей и напряжениям решетки, обусловленным вхождением примесного атома, оценил параметры распределения для олова в GaSb.

XVI.12.2. Система ZnO + Li, полное равновесие

Оксид цинка является, вероятно, веществом с преобладающим разупорядочением по Шоттки. Для нее K_i меньше K'_S , но K'_F не намного меньше, чем K'_S .

При нейтральных условиях в этом случае имеем центральную область, характеризующуюся равенством $[V_{O}^{\bullet}] = [V_{Zn}^{\bullet}]$; при восстановительных условиях появляется область

$$n = [V_{O}^{\bullet}]$$

и при окислительных условиях

$$p = [V_{Zn}^{\bullet}] \text{ и, возможно, } p = 2[V_{Zn}^{\bullet}].$$

Литий внедряется в решетку в два положения: узлы Li_{Zn} и междоузлия Li_i .

Поступая таким же образом, как и в предыдущем разделе *, можно найти концентрации Li_i , Li_{Zn} и собственных дефектов в различных основных областях как функции от a_{Li} и p_{O_2} .

* Наши рассуждения отличаются от подхода Ландера [134] тем, что мы рассматриваем как вакансии цинка, так и кислорода. На окончательный результат, по крайней мере пока речь идет о распределении лития, это не влияет. Следует отметить, что доказательства существования вакансий цинка в системе ZnO + In получены в работе [167].

Результаты произведенных расчетов приведены в таблице XVI.8. Зависимость концентрации дефектов от величины p_{Li} при постоянных p_{Zn} и температуре показана на рис. XX.4. Этот рисунок очень похож на рис. XVI.32.

Таблица XVI.8

Параметры r и t , определяющие зависимость концентрации дефектов в системе $ZnO + Li$ от a_{Li} и p_{O_2} (для разных областей);

$$[] = ka_{Li}^r p_{O_2}^{1/2 t}$$

Дефект	Область					
	$n=p$	$n=[Li_i^\bullet]$	$p=[Li'_{Zn}]$	$n=[V_O^\bullet]$ или $[Zn_i^\bullet]$	$[Li_i^\bullet]=[Li'_{Zn}]$	$p=[V'_{Zn}]$
e'	0, 0	$1/2, 0$	$-1/2, -1/2$	0, $-1/2$	0, $-1/2$	0, $-1/2$
h^\bullet	0, 0	$-1/2, 0$	$1/2, 1/2$	0, $1/2$	0, $1/2$	0, $1/2$
$V_O^\bullet, Zn_i^\bullet$	0, -1	$-1/2, -1$	$1/2, -1/2$	0, $-1/2$	0, $-1/2$	0, $-1/2$
$V_O^\bullet, Zn_i^{\bullet\bullet}$	0, -1	-1, -1	1, 0	0, 0	0, 0	0, 0
V'_{Zn}	0, 1	$1/2, 1$	$-1/2, 1/2$	0, $1/2$	0, $1/2$	0, $1/2$
V''_{Zn}	0, 1	1, 1	-1, 0	0, 0	0, 0	0, 0
Li_i^\bullet	1, 0	$1/2, 0$	$3/2, 1/2$	1, $1/2$	1, $1/2$	1, $1/2$
Li'_{Zn}	1, 1	$3/2, 1$	$1/2, 1/2$	1, $1/2$	1, $1/2$	1, $1/2$
$\frac{[Li_i^\bullet]}{[Li'_{Zn}]}$	0, -1	-1, -1	1, 0	0, 0	0, 0	0, 0
V_O^\times, Zn_i^\times			0, -1			
V_{Zn}^\times			0, 1			
Li_i^\times			1, 0			
Li_{Zn}^\times			1, 1			
$(Li_{Zn}Li_i)^\times$			2, 1			

Легко убедиться, что независимо от p_{Zn} или p_{O_2} (т. е. независимо от основной области в чистой ZnO) при больших концентрациях лития всегда появляется область

$$[Li_i^\bullet] = [Li'_{Zn}].$$

Это означает, что Zn_{Zn} заменяется на $Li_{Zn} + Li_i$, т. е. возникает твердый раствор $ZnO + Li_2O$. В этой области

$$[Li]_{tot} = [Li_i^\bullet] + [Li'_{Zn}] \propto a_{Li} p_{O_2}^{1/4}.$$

Такая зависимость была подтверждена Ландером [134], который, работая с избытком Li_2O , обнаружил, что $[Li]_{tot}$ не зависит от p_{O_2} . В этом случае

$$p_{Li}^2 p_{O_2}^{1/2} = K_{Li_2O} \text{ и тем самым } a_{Li} \propto p_{Li} \propto p_{O_2}^{-1/4}.$$

Для данной величины a_{Li} (или для встречавшейся выше данной зависимости от a_{Li} или p_{O_2}) изменение давления кислорода p_{O_2} приводит к появлению других областей. На рис. XVI.33 показано возможное решение с дополнительными областями

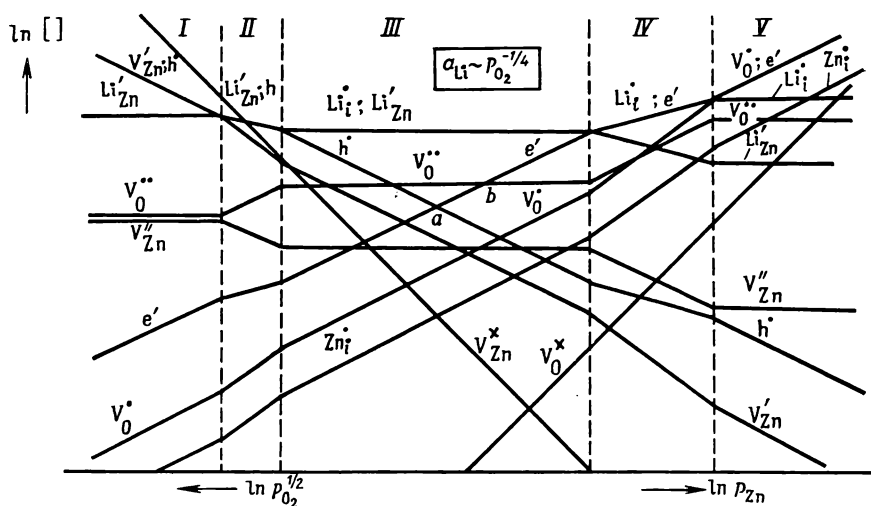
$$n = [Li_i^\bullet] \text{ (IV) и } n = [V_O^\bullet] \text{ (V)}$$

при восстановительных условиях, и

$$p = [Li'_{Zn}] \text{ (II) и } p = [V'_{Zn}] \text{ (I)}$$

при окислительных условиях.

При этих предположениях образцы $\text{ZnO} + \text{Li}$ должны иметь проводимость n -типа справа от точки a и p -типа слева от нее. Выполненные Рудольфом [168] измерения термо-э. д. с. при высокой температуре действительно показали перемену знака проводимости. После охлаждения картина должна стать иной: теперь область проводимости n -типа (обусловленная донорами Li_i^\times) располагается справа от точки b , а область p -типа (обусловленная акцепторами $\text{Li}_{\text{Zn}}^\times$) — слева от точки a ; область высокого сопротивления (обусловленная



Р и с. XVI.33. Изменение концентрации собственных дефектов в ZnO , насыщенном Li_2O , в зависимости от p_{Zn} (или p_{O_2}).

сосуществованием V_0^\bullet и $V_0^{\bullet\bullet}$) находится между точками a и b (см. рис. XVI.31). Ландер действительно наблюдал, что образцы, приготовленные при умеренно окислительных условиях, имеют высокое сопротивление.

XVI.13. ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ИОНОВ

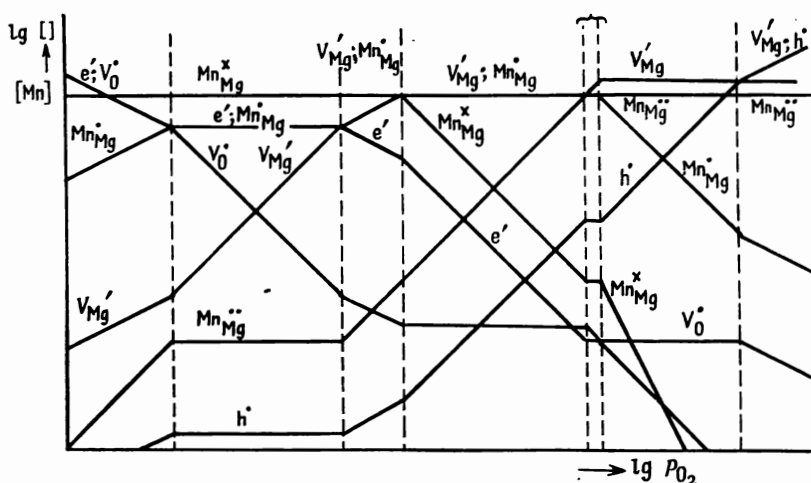
В рассмотренных выше случаях, когда механизм внедрения атомов примеси изменялся от механизма контролируемой электронной проводимости до механизма контролируемых атомных дефектов, менялся также эффективный заряд центра, образованного примесным атомом.

Например, в системе $\text{KCl} + \text{Ca}$ (рис. XVI.21) при высоких давлениях хлора кальций присутствует в виде $\text{Ca}_\text{K}^\bullet$, тогда как при низких давлениях хлора — в виде $\text{Ca}_\text{K}^\times$. Или, другими словами, кальций изменяет свое состояние от Ca_K^{2+} ($\text{Ca}_\text{K}^\bullet$) при высоких давлениях хлора до Ca_K^{+} (Ca) при низких значениях p_{Cl_2} .

Этот эффект становится еще более разительным, когда характеристические свойства разных ионов заметно различаются. В частности, так обстоит дело для переходных металлов, когда как магнитные, так и оптические свойства (поглощение, флуоресценция) зависят от числа валентных электронов. Например, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}$ ванадий может присутствовать в виде V^{2+} , V^{3+} и V^{4+} и в этих состояниях дает характерные отличия в спектрах парамагнитного резонанса [169] *. Келлер [170] показал, что отношение количества

* Авторы работы [169] для изменения валентности ионов применяли физические способы (облучение рентгеновскими лучами), однако это может быть сделано и химическими методами.

Eu^{2+} к Eu^{3+} в образцах $\text{SrS} + \text{Eu}$ может изменяться в результате окислительной или восстановительной обработки образцов. В образцах $\text{MgO} + \text{Mn}$ марганец может присутствовать в валентных состояниях от Mn^{2+} до Mn^{4+} и каждому из них соответствует свой спектр парамагнитного резонанса и люминесценции. Вертц и др. [171] сообщил об изменениях валентности некоторых других ионов переходных металлов в окиси магния. Следует отметить, что для проявления одного иона в трех валентных состояниях необходимо наличие двух уровней в запрещенной зоне. Крёгер и Винк [173] провели модельный расчет, который показывает, каким образом для системы $\text{MgO} + \text{Mn}$ должны изменяться с условиями приготовления образцов * концентрации марганца в разных валентных состояниях. При этом делались определенные предположения о расположении энергетических уровней марганца



Р и с. XVI.34. Концентрация дефектов в системе $\text{MgO} + \text{Mn}$ как функция p_{O_2} (схема по Крёгеру и Винку [173]).

и величине основных констант разупорядочения для окиси магния. Полученные результаты представлены на рис. XVI.34. Как и следовало ожидать, исходя из чисто химических соображений, при больших давлениях кислорода получаются образцы, содержащие марганец в высшем валентном состоянии ($\text{Mn}_{\text{Mg}}^{\cdot\cdot} = \text{Mn}^{4+}$), при малых давлениях — марганец в низшем состоянии ($\text{Mn}_{\text{Mg}}^{\times} = \text{Mn}^{2+}$), а при промежуточных — Mn^{3+} .

Употребляя физическую терминологию, полученные результаты можно объяснить понижением уровня Ферми вследствие приготовления образцов в окислительных условиях и повышением уровня Ферми при приготовлении образцов в восстановительных условиях. В связи с этим обусловленные марганцем энергетические уровни, занятые при восстановительных условиях, становятся пустыми при окислительных условиях. Но заполнение уровней приводит к переходу атома (иона) в низшее валентное состояние, и наоборот. Поэтому, как показано на рис. XVI.34, окисление приводит к высокой, а восстановление к низкой валентности примеси. В разделе XVII.3 приводятся доказательства того, что этому процессу может способствовать одновременное внедрение примесных атомов другого типа с ясно выраженными донорными или акцепторными свойствами. При этом наличие донора стабилизирует высокое положение уровня Ферми и тем самым способствует понижению валентного состояния марганца, а наличие акцептора стабилизирует низкий уровень Ферми и благоприятствует повышению валентности марганца.

* В этих расчетах ассоциация не учитывалась; об учете ассоциации см. [174].

Случаи изменения валентности не ограничиваются только примесными атомами — изменять свою валентность могут и нормальные компоненты кристалла. В чистом соединении такие изменения связаны с отклонением от стехиометрии (см. разд. I.2.2.). Как и ранее, указанные изменения можно усилить или уменьшить, вводя подходящие легирующие добавки. Например, в результате выращивания кристаллов CoFe_2O_4 из расплава при нормальных условиях (нагревание на воздухе или в атмосфере кислорода) получают частично восстановленные кристаллы, содержащие некоторое количество ионов двухвалентного железа. Введение Ni^+ значительно уменьшает концентрацию этих ионов [175]. При введении четырехвалентных ионов, таких, как Ge^{4+} , должен наблюдаться противоположный эффект.

До сих пор рассматривались только состояния высокотемпературного равновесия. Хотя, как уже упоминалось, окисление способствует появлению высшего валентного состояния примесного иона, а восстановление — низшего, в принципе в этом случае представлены все валентные состояния, создающие занятые или не занятые уровни в запрещенной зоне.

При низких температурах, т. е. после охлаждения, дело обстоит иначе. Распределение Ферми при низких температурах сужается; электроны стремятся занять наиболее низкие, а дырки наиболее высокие свободные уровни. Грубо говоря, при низких температурах все уровни, располагающиеся выше уровня Ферми, будут свободными, а все уровни ниже — занятыми. В результате, как правило, примесные ионы оказываются только в одном валентном состоянии, самое большое — в двух, причем появление двух валентных состояний вместе возможно только тогда, когда положение уровня Ферми приблизительно совпадает с центром запрещенной зоны. В кристаллах без примесей положение уровня Ферми определяется собственными дефектами. Оно может изменяться в пределах, зависящих от положения уровней собственных доноров и акцепторов. При наличии примесных атомов эти пределы могут расширяться, причем примесные доноры, уровни которых располагаются выше уровней собственных доноров, повышают верхнюю границу до положения уровня примесного донора, а примесные акцепторы, уровни которых находятся ниже уровней собственных акцепторов, снижают нижнюю границу до положения уровня примесного акцептора. Отсюда вытекают интересные последствия, касающиеся возможных валентных состояний примесного атома в охлажденном кристалле. Если примесные атомы являются донорами, то их валентность может изменяться только тогда, когда их *донорные* уровни лежат выше самых низких собственных *акцепторных* уровней. Это означает, что примесь в таком случае может находиться в виде центров F^\times или F^\cdot (или в виде $F^{\cdot\cdot}$, если рассматривается двойной донорный уровень). Когда уровень примесного донора расположен ниже самого низкого уровня собственного акцептора, он всегда занят, т. е. атом примеси оказывается восстановленным.

Причина этого ясна: если ион находится в окисленном состоянии, то центр заряжен положительно (F^\cdot или $F^{\cdot\cdot}$). Этот заряд должен компенсироваться отрицательно заряженными собственными дефектами, т. е. собственными акцепторами A . Но если уровень центра F^\cdot (или $F^{\cdot\cdot}$) лежит ниже уровня A , то будет происходить перенос электрона $F^\cdot + A' \rightarrow F^\times + A^\times$ или $F^{\cdot\cdot} + A' \rightarrow F^\cdot + A^\times$, вызывающий появление примеси в восстановленном состоянии.

Аналогичное правило справедливо и в случае, когда примесь является акцептором: валентность примесного акцептора может меняться (от F^\times до F^\cdot и $F^{\cdot\cdot}$) только в том случае, если акцепторные уровни располагаются ниже самых высоких уровней собственных доноров; в противоположном случае они всегда будут пустыми и атомы примеси постоянно будут находиться в окисленном состоянии. Примерами доноров переменной валентности могут служить In и Cl в CdS , где донорные уровни $\text{In}_{\text{Cd}}^\times$ и $\text{Cl}_{\text{S}}^\times$ расположены выше акцепторного уровня $\text{V}_{\text{Cd}}^\cdot$. Другим примером является Cu в AgCl . На основании того, что медь может появляться в виде $\text{Cu}_{\text{Ag}}^\times$ и $\text{Cu}_{\text{Ag}}^\cdot$, можно сделать вывод

о том, что уровень меди лежит выше уровня V'_{Ag} (см. разд. XVI.7.1 и рис. XVI.19).

Если имеются два разных примесных атома, один из которых донор, а другой акцептор, то границы изменения валентности любого из них расширяются в такой степени, в какой их уровни лежат вне области между верхним собственным донорным уровнем и нижним собственным акцепторным уровнем, т. е. таким же образом, как они расширяют область, доступную для уровня Ферми (см. разд. XVII.3).

Сделанные выводы справедливы только тогда, когда при низкой температуре поддерживается электронное равновесие. В результате замораживания электронного равновесия при некоторой промежуточной температуре можно получить состояния, промежуточные между равновесными состояниями при высокой и низкой температурах. В этом случае электроны и дырки останутся захваченными на уровнях, располагающихся выше уровня Ферми, и ионы будут появляться в таких валентных состояниях, которые оказались бы не характерными при равновесии.

Имеются качественные данные по зависимости валентности ионов от окислительной способности атмосферы для различных марганцевых фосфоров [176]. Приготовленные в восстановительных условиях образцы $\beta\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Mn}$ содержат двухвалентный марганец и обладают зеленой люминесценцией; если те же образцы готовятся в окислительной атмосфере, то они содержат четырехвалентный марганец и обладают красной люминесценцией.

Аналогичным образом обстоит дело и для $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{Mn}$; единственное отличие заключается в том, что образцы, содержащие ионы Mn^{2+} , не люминесцируют. В образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}$ имеются ионы Mn^{2+} , когда образцы готовятся в восстановительных условиях, и Mn^{3+} при синтезе образцов в окислительных условиях. Обнаруженная у окисленных образцов слабая красная люминесценция, вероятно, обусловлена следами Mn^{4+} . Во всех случаях спектры поглощения образцов имеют характерные отличия, причем последние хорошо согласуются с особенностями спектров флуоресценции. Опубликованы данные [177] об изменении валентности меди в системе $\text{AgCl} + \text{Cu}$ от Cu^+ при низких до Cu^{2+} при высоких p_{Cl_2} ; при этом концентрация Cu^{2+} определялась количественно по спектрам поглощения.

Было бы интересно провести дальнейшее изучение явлений этого типа. Как нетрудно показать с помощью расчетов, аналогичных тем, на основании которых построен рис. XVI.34, давление кислорода, при котором происходит изменение валентности (или, другими словами, «окислительно-восстановительный потенциал»), зависит как от энергии образования собственных дефектов, так и от положения энергетических уровней атомов примеси. Последнее определяется такими характеристиками, как энергия ионизации свободного иона, потенциал Маделунга в месте решетки, занятом примесным атомом, и способом встраивания ионов разной валентности в решетку. Это в свою очередь зависит от размера и «формы» ионов или, более точно, от волновых функций внешних электронов и характера их изменений под влиянием окружающего кристалла (теория кристаллического поля) [178].

Количественные сведения об этих свойствах ионов в различном окружении важны для интерпретации свойств более сложных кристаллов, в которых переходные элементы находятся в различных местах решетки [178, 180] (магнитные шпинели; см. разд. XVIII.1).

Поскольку, как упоминалось выше, окислительно-восстановительный потенциал зависит также и от устойчивости основного кристалла, приходится отдельно определять факторы, связанные с этой устойчивостью. Для этого необходимо глубокое изучение чистого основного материала. Указанные факторы можно исключить, сравнивая свойства одного и того же основного кристалла, содержащего разные примесные ионы.

ЛИТЕРАТУРА *

1. Kröger F. A., *Physica*, **7**, 1 (1940).
2. Lawson W. D., et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 325 (1959).
3. Scanlon W. W., *J. Phys. Chem. Solids*, **8**, 423 (1959).
4. Levitas A., *Phys. Rev.*, **95**, 846 (1954).
5. Austin I. G., Head A., *J. Electronics and Control*, **3**, 236 (1957).
6. Larach S., Shrader R. E., Stocker C. F., *Phys. Rev.*, **108**, 587 (1957).
7. Koch E., Wagner C., *Z. phys. Chem.*, **B38**, 295 (1957).
8. Kröger F. A., Vink H. J., in *Solid State Physics*, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, **3**, 307 (1956).
9. Verwey E.J.W., Haaijman P. W., Romeijn F. C., *Chem. Weekblad*, **44**, 705 (1948);
Verwey E.J.W., *Bull. Soc. Chim. France*, p. D122 (1949);
Verwey E.J.W., Haaijman P. W., Romeijn F. C., Oosterhout G. W., *Philips Res. Rep.*, **5**, 173 (1950).
10. Selwood P. W., Moore T. E., Ellis M., Wethington W., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 693 (1949).
11. Kröger F. A., Vink H. J., van den Boomgaard J., *Z. phys. Chem.*, **203**, 1 (1954).
12. Kröger F. A., Vink H. J., *Physica*, **20**, 950 (1954).
13. Блоем J., *Philips Res. Rep.*, **11**, 273 (1956).
14. Ковальчик Т. Л., Маслаковец Я. П., *Ж. техн. физ.*, **1**, 2337 (1957).
15. Nobel D. de, *Philips Res. Rep.*, **14**, 361, 430 (1959).
16. Kröger F. A., Vink H. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 208 (1958).
17. Prener J. S., Williams F. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **8**, 461 (1959).
18. Jung L., Stasiw O., Teltow J., *Z. phys. Chem.*, **198**, 186 (1951).
19. Mollwo E., *Ann. Phys. (Leipzig)*, **29**, 394 (1937).
20. Tamai, T., *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 2463 (1961).
21. Wooley J. C., Gillet C. M., Evans J. A., *Phys. Chem. Solids*, **16**, 138 (1960).
22. Wooley J. C., Pamplin B. R., Evans J. A., *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 147 (1961).
23. Wooley J. C., Keating P. N., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **78**, 1008 (1961).
24. Наследов Д. Н., Фелтиньш И., *Физика твердого тела*, **1**, 150 (1959).
25. Vieland L. J., Kudman L., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 437. (1963).
26. Наследов Д. Н., Фелтин Н. А., *Физика твердого тела*, **2**, 755 (1960).
27. Gasson D. B., Jennings I. C., Parrott J. E., Penn A. W., *Proc. Intern. Conf. Semiconductor Physics, Exeter, 1962, Institute of Physics-Physical Soc. London*, 1962, p. 681.
28. Prener J. S., Weil D. J., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 409 (1959).
29. Van, Gool W., Thesis Amsterdam 1961; *Philips Rep. suppl. nr. 3* (1961).
30. Wagner C., *J. Phys. Chem.*, **57**, 738 (1953).
31. Kröger F. A., Vink H. J., in *Solid State Physics* Eds. F. Seitz and D. Turnbull, **3**, 406 (1956).
32. Van Gool W., private communication.
33. Fischer W. A., Lorenz G., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **18**, 265, 308 (1959).
34. Fensham P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 969 (1954).
35. Thomas D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 31 (1959).
36. Garrett C. G. B., *Adv. Electronics and Electron Physics*, **14**, 1 (1961).
37. Thomas D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 229 (1957).
38. Lander J. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 324 (1960).
39. Bol J., private communication.
40. Koch E., Wagner C., *Z. phys. Chem.*, **B38**, 295 (1937).
41. Kröger F. A., Vink H. J., in *Semiconductors and Phosphors*, Eds. M. Schön and H. Welker Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1958, p. 17.
42. Jung L., Stasiw O., Teltow J., *Z. phys. Chem.*, **198**, 186 (1951).
43. Hermann K., Diplomarbeit Humboldt Universität, Berlin, cited by Koswig H. D., *Z. Naturf.*, **16a**, 1103 (1951).
44. Compton W. D., Maurer R. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 191 (1956).
45. Teltow J., *Ann., Phys.*, **5**, 63, 71 (1949).
46. Ebert I., Teltow J., *Ann. Physik*, **15**, 268 (1955).
47. Jost W., *Z. phys. Chem.*, **A169**, 129 (1934).
48. Jost W., Nehlep G., *Z. phys. Chem.*, **B24**, 348 (1936).
49. Jost W., Mennenö n S., *Z. phys. Chem.*, **196**, 188 (1950).
50. Liesar H. N., *Z. Phys. Chem. (N. F.)*, **9**, 302 (1956).

* Литературные ссылки [80—106] относятся к невошедшей в русское издание части раздела XVI.8.2.— *Прим. ред.*

51. Kurnick S. W., J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952).
52. Tannhauser D. S., J. Phys. Chem. Solids, **5**, 224 (1958).
53. Biermann W., Oel H. J., Z. phys. Chem. (N. F.), **17**, 163 (1958).
54. Murin A., Lurie B., Lebedjev B., Proc. 4th Intern. Symposium on the Reactivity of Solids, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1961, p. 489.
55. Everett G., Lawson A. W., Smith G. E., Phys. Rev., **123**, 1589 (1961).
56. Schmalzried H., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **22**, 149 (1959).
57. Tel'tov J., Z. phys. Chem., **195**, 197 (1950); Z. Elektrochem., **56**, 767 (1952).
58. Laves F., Z. Elektrochem., **45**, 2 (1939).
59. Moser F., Nail N. R., Urbach F., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 153 (1957); **9**, 217 (1959);
Moser F., J. Appl. Phys., **33S**, 343 (1962);
West W., Saunders V. I., J. Phys. Chem., **63**, 45 (1959).
60. Tucker R. F. Jr., Phys. Rev., **112**, 725 (1958); Ciccarello I. S., Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Phil. Mag., **5**, 723 (1960).
61. Wagner C., Hantelmann P., J. Phys. Chem., **54**, 426 (1950).
62. Lidiard A. B., Handb. der Physik, **20**, J. Springer, Berlin, 1957, p. 246.
63. Haven Y., Rec. trav. chim. Pays Bas, **69**, 1259 (1950).
64. Etzel H. W., Maurer R. J., J. Chem. Phys., **18**, 1003 (1950);
Lidiard A. B., Phys. Phys. Rev., **94**, 29 (1954);
Bergé P., Bull. Soc. Franc. de Min et Cristallogr., **83**, 57 (1960);
Gründig H., Z. Physik, **158**, 577 (1960);
Pierce C. B., Phys. Rev., **123**, 744 (1961);
Jain S. C., Dahake S. L., Phys. Letters, **3**, 308 (1963);
Dreyfus R. W., Nowick A. S., Phys. Rev., **126**, 1367 (1962).
65. Lidiard A. B., Phys. Rev., **112**, 56 (1958).
66. Cook J. S., Dryden J. S., Austral. J. Phys., **13**, 260 (1960); Proc. Phys. Soc. (London), **80**, 479 (1962).
Dreyfus R. W., Phys. Rev., **121**, 1675 (1961).
67. Lidiard A. B., J. Appl. Phys., **33S**, 414 (1962).
68. Kelting H., Witt H., Z. Physik, **126**, 697 (1949).
69. Wagner C., Hantelmann P., J. Chem. Phys., **18**, 72 (1950).
70. Wagner C., [см. [69]].
71. Ronge G., Wagner C., J. Chem. Phys., **18**, 74 (1950).
72. Compaen C., Haven Y., Trans. Faraday Soc., **52**, 786 (1956); **54**, 1498 (1958); Disc. Faraday Soc., **23**, 105 (1957).
73. Compton W. D., Maurer R. J., J. Phys. Chem. Solids, **1**, 191 (1956).
74. Miller A. S., Maurer R. J., J. Phys. Chem. Solids, **4**, 196 (1958).
75. Friauf R. J., J. Appl. Phys., **33S**, 494 (1962).
76. Pick H., Ann. Physik (5), **35**, 73 (1939).
77. Heiland G., Kelting H., Z. Physik, **126**, 689 (1949).
78. Шамо́вский Л. М., Гостева М. И., ЖФХ, **28**, 1266 (1954).
79. Pick H., Z. Physik, **114**, 127 (1939), Ann. Phys., (5) **35**, 73 (1939).
80. Seitz F., Phys. Rev., **83**, 134 (1951).
81. Kawamura H., Ishiwatari K., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 574 (1958).
82. Kleefstra M., Thesis University Groningen (1961).
83. Camagni P., Chiarotti G., Fumi F. G., Giulotto L., Phil. Mag., **45**, 225 (1954).
84. Camagni P., Ceresara S., Chiarotti G., Phys. Rev., **118**, 1226 (1960).
85. Cole G. R., Friauf R. J., Phys. Rev., **107**, 387 (1957).
86. West E. J., Compton W. D., Phys. Rev., **108**, 576 (1957).
87. Ramaut G., de Keyser W., Physica, **24**, 20 (1958).
88. Jacobs G., J. Chem. Phys., **27**, 217 (1957);
Красно́левцев В. В., Физика твердого тела, **4**, 1327 (1963).
89. Takeuchi et al., J. Phys. Soc. Japan, **18**, 743 (1963).
90. Harten H. U., Z. Physik, **126**, 619 (1949).
91. Hayes W., Nichols G. M., Phys. Rev., **117**, 993 (1960).
92. Kelting H., Witt H., Z. Physik, **126**, 697 (1949).
93. Gründig H., Z. Physik, **158**, 577 (1960).
94. Schoeck G., Tiller W. A., Phil. Mag., **5**, 43 (1960).
95. Bartlett J. T., Mitchell J. W., Phil. Mag., **5**, 445 (1960).
96. Hoogenstraaten W., Philips Res. Rep., **13**, 515 (1958).
97. van Doorn C. Z., Haven Y., Philips Res. Rep., **11**, 497 (1956).
98. Smakula A., Z. Physik, **59**, 603 (1930).
99. Etzel H. W., Phys. Rev., **87**, 906 (1952);
Schulman J. H., J. Phys. Chem., **57**, 749 (1953).
100. Hummel H., Thesis Göttingen (1950).
101. Rabin H., Klick C. C., Phys. Rev., **117**, 1005 (1960).
102. Caffyn J. E., Ridley B. K., Proc. Phys. Soc., **77**, 213 (1961).
103. Crawford J. H., Jr., Nelson C. M., Phys. Rev. Letters, **5**, 314 (1960).

104. Hayes W., Nichols G. M., Phys. Rev., **117**, 993 (1960).
105. Delbecq C. J., Yuster P. H., unpublished.
106. Hayes W., J. Appl. Phys., **33S**, 429 (1962).
107. Garlick G. F., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 456 (1959).
108. Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 229 (1957).
109. Погорелый А. Д., ЖФХ, **22**, 731 (1948).
110. Веселовский В. К., Ж. прикл. хим., **15**, 422 (1942).
111. Hsiao C. M., Schlechten A. W., J. Metals, **4**, 65 (1952).
112. Potter R. M., Aven M., Bull. Am. Phys. Soc. (ii), **4**, 227 (1959).
113. Kröger F. A., Dikhoﬀ J. A., M., Physica, **26**, 297 (1960).
114. Bowers R., Melamed N. T., Phys. Rev., **99**, 1781 (1955).
115. Schleede A., Chem. Ber., **90**, 1162 (1957).
116. Koda T., Schionoya S., Phys. Rev. Letters, **11**, 77 (1963).
117. Kassai P. H., Ootomo Y., Phys. Rev., Letters, **7**, 17 (1961); J. Chem. Phys., **37**, 1263 (1962).
118. Gill R. W. A., Rothschild S., Enlarged Abstracts Electrochim. Soc., 1960, p. 72.
119. Rothschild S., private communication.
120. Prener J. S., J. Chem. Phys., **25**, 1294 (1956).
121. Apple E. F., Prener J. S., J. Phys. Chem. Solids, **13**, 81 (1960).
122. van Gool W., Thesis Amsterdam 1961; Philips Res. Rep. Suppl. nr 3, p. 84 (1961).
123. Piper W. W., Phys. Rev., **92**, 23 (1953).
124. van Doorn C. Z., Physica, **20**, 1155 (1954).
125. Morehead F. F., J. Electrochem. Soc., **110**, 285 (1963).
126. Garrett C. G. B., Adv. Electronics and Electron Physics, **14**, 1 (1961).
127. Mollwo E., Z. angew. Physik, **6**, 257 (1954).
128. Hutson E. R., Phys. Rev., **108**, 222 (1957).
129. Bogner G., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 235 (1961).
130. Arneeth R., Diplomarbeit University of Erlangen, 1955.
131. Address B., Z. Physik, **170**, 1 (1962).
132. Scharowsky E., Z. Physik, **135**, 318 (1953).
133. Mollwo E., Z. Physik, **162**, 557 (1961).
134. Lander J. J., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 324 (1960).
135. Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, **9**, 31 (1959).
136. Jost W., Diffusion Academic Press, New York, 1952, p. 156.
137. Meares P., Disc. Faraday Soc. **28**, 126 (1959).
138. Moore W. J., Williams E. L., Disc. Faraday Soc., **28**, 86 (1959).
139. Pohl R., Z. Physik, **155**, 120 (1959).
140. Rupperecht H., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 144 (1958).
141. Secco E. A., Moore W. J., J. Chem. Phys., **23**, 1170 (1955); **26**, 942 (1957).
142. Lindner R., Acta Chem. Scand., **6**, 457 (1952).
143. Secco F. A., Disc. Faraday Soc., **28**, 94 (1959); Proc. 4th Intern. Symp. Reactivity of Solid, Elsevier Publ. Comp Amsterdam, 1961, p. 188.
144. Mohanty G. P., Azaroff L. V., J. Chem. Phys., **35**, 1268 (1961).
145. Pohl R., Diplomarbeit University of Erlangen (1955).
146. Heiland G., Z. Physik, **148**, 15 (1957).
147. Heiland G., Mollwo E., Stockmann F., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, **8**, 254 (1959).
148. Bloem J., Kröger F. A., Philips Res. Rep., **12**, 281 (1951).
149. Bloem J., Kröger F. A., Philips Res. Rep., **12**, 303 (1957).
150. Weiss K., Fielding P., Kröger F. A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **26**, 145, (1960).
151. Hrostowski H. J., Fuller C. S., J. Phys. Chem. Solids, **4**, 155 (1958); Fuller C. S., Wolfstirn K. B., J. Appl. Phys., **33**, 2507 (1962).
152. Fuller C. S., Whelan J. M., J. Phys. Chem., Solids, **6**, 173 (1958); Whelan J. M., Fuller C. S., J. Appl. Phys., **31**, 1507 (1960).
153. Kröger F. A., Hellingman J. E., Smit N. W., Physica, **15**, 990 (1949); Kröger F. A., J. Chem. Phys., **20**, 345 (1952).
154. Bowers R., Melamed N. T., Phys. Rev., **99**, 1781 (1955).
155. Kolm C., Kulin S. A., Averbach B. A., Phys. Rev., **108**, 965 (1957).
156. Rhoderick E. H., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 498 (1959).
157. Whelan J. M. et al., Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 152 (1960); Proc. Intern. Conf. on Semiconductors Physics, 1960, Publ. by Czechosl. Acad. Sci., 1961, p. 943.
158. Frosch C. J. et al., J. Appl. Phys., **32**, 2060 (1961).
159. Longini R. L., Greene R. F., Phys. Rev., **102**, 992 (1956).
160. Kröger F. A., Vink H. J., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, **3**, 391 (1956).
161. McCaldin J. O., Harada R. J., Appl. Phys., **31**, 2065 (1960).

162. van Gool W., Thesis Amsterdam 1961, p. 36; Philips Res. Rep. suppl., nr: 3 (1961).
163. Whelan J. M., Struthers J. D., Ditzemberger J. A., Bull. Am. Phys. Soc., 5, 152 (1960); Proc. Intern. Conference on Semiconductors Physics, Prague, 1960, Publ. by Czechosl. Acad. Sci. 1961, p. 943.
164. Jenny D., Braunstein R., J. Appl. Phys., 29, 596 (1958).
165. Brebrick R. F., J. Appl. Phys., 33S, 422 (1962).
166. Scott A. B., Scientific Report No. 1, Stanford Research Institute (AFCRL-772).
167. Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, 9, 31 (1958).
168. Rudolph J., Z. Naturf., 14a 727 (1958).
169. Lamb J., Kikuchi C., Phys. Rev., 118, 71 (1960).
170. Keller S. P., J. Chem. Phys., 30, 556 (1959).
171. Wertz J. E., Auzins P., Griffiths J. H. E., Orton J. W., Disc. Faraday Soc., 26, 66 (1958).
172. Wertz J. E., Orton J. W., Auzins P., J. Appl. Phys., 33 S, 322 (1962).
173. Kröger F. A., Vink H. J., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz, and D. Turnbull, 3, 412 (1956).
174. Mitoff S. P., J. Chem. Phys., 33, 941 (1960).
175. Feretti A. et al., J. Appl. Phys., 34, 388 (1963).
176. Kröger F. A., Some Aspects of the Luminescence of Solids, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, New York, 1948, p. 57—106.
177. Moser F., J. Appl. Phys., 33S, 343 (1962).
178. Orgel L. E., J. Chem. Phys., 23, 1004, 1824 (1955).
179. Dunitz J. D., Orgel L. E., J. Phys. Chem. Solids, 3, 20, 318 (1957).
180. McClure D. S., J. Phys. Chem. Solids, 3, 311 (1957).

ГЛАВА XVII

Дефекты в соединениях, содержащих примесные атомы двух типов

Если в кристалле имеются примесные атомы двух типов, то они взаимодействуют друг с другом и с собственными дефектами кристалла таким же образом, как и в случае примесных атомов одного типа.

В настоящей главе рассматриваются три вопроса:

- 1) влияние атомов примеси на концентрацию собственных дефектов;
- 2) взаимное влияние примесных атомов на их растворимость;
- 3) изменение валентности ионов в кристаллах.

Во всех этих случаях взаимодействие осуществляется либо путем изменения условия нейтральности (тогда в процессах участвуют только эффективно заряженные простые примесные дефекты), либо через образование ассоциатов (простые незаряженные атомы примесей не взаимодействуют).

Следует отметить, что рассматриваемые системы крайне сложны с физико-химической точки зрения: они по крайней мере четырехкомпонентны и, таким образом, в простейшем случае равновесия кристалл — пар характеризуются четырьмя степенями свободы (концентрации или активности двух примесных атомов, давление или активность одного из компонентов основного кристалла и температура).

XVII.1. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ДВУХ ТИПОВ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ

Когда примесные атомы создают заряженные центры, их концентрации входят в условие нейтральности и поэтому могут оказывать влияние на концентрацию заряженных собственных дефектов кристалла. Грубо говоря, общий эффект от присутствия примесных атомов двух разных типов представляет собой алгебраическую сумму эффектов для примесных атомов каждого типа. При одинаковых зарядах примесных центров (например, если оба они являются либо донорами, либо акцепторами) эффекты складываются; при противоположных зарядах (одна примесь — донор, а другая — акцептор) эффекты вычитаются; если суммарный заряд равен нулю, то эффект отсутствует.

Как уже указывалось, заряд примесного атома одного типа часто можно изменить, изменяя условия приготовления образцов. (Например, в системе $KCl + Ca$ высокие давления хлора p_{Cl_2} способствуют образованию центров Ca_K^\cdot , а низкие значения p_{Cl_2} — центров Ca_K^\times .) Следовательно, можно ожидать, что общее влияние примесных доноров и акцепторов на концентрации собственных дефектов также будет зависеть от условий приготовления образцов. При этом возникают следующие частные случаи:

а) в окислительных условиях доноры находятся в заряженной форме, а акцепторы — в нейтральной; таким образом, на концентрацию собственных заряженных дефектов оказывают влияние только доноры;

б) в восстановительных условиях действует обратное правило, т. е. влияют только акцепторы;

в) в промежуточных случаях активны и доноры и акцепторы, а концентрация собственных дефектов определяется разностью их концентраций.

Ассоциация между примесными атомами разного типа или примесными атомами одного из типов и собственными дефектами может уменьшить концен-

трации простых примесных дефектов. Если ассоциаты заряжены, то они так же, как и простые заряженные примесные дефекты, могут оказывать влияние на концентрации собственных дефектов, поскольку их концентрации входят в уравнение нейтральности. В настоящей книге более подробно эти вопросы не рассматриваются.

XVII.2. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ДВУХ ПРИМЕСЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ

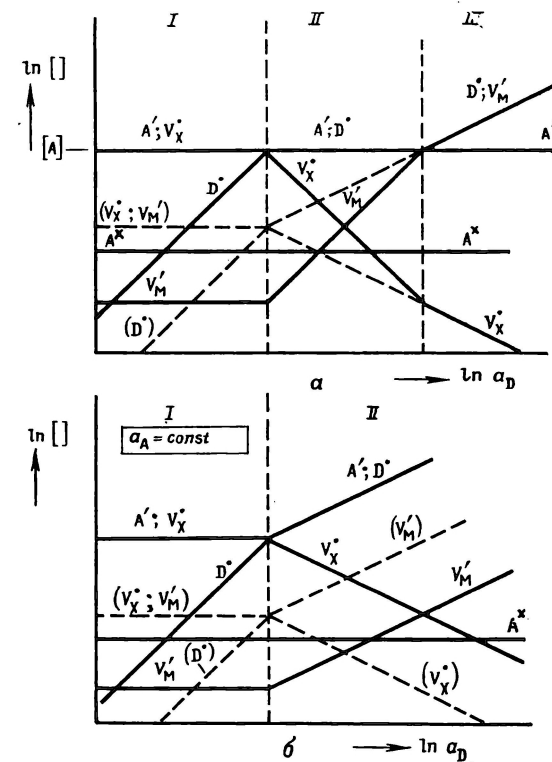
Если атомы примесей находятся в заряженной форме и поэтому их концентрации входят в условие нейтральности, они оказывают влияние на растворимость друг друга [1, 2]. Как нетрудно показать, возможны следующие случаи:

1) концентрации обеих примесей невелики и поэтому не играют основной роли в условии нейтральности; тогда, если только примесные дефекты не образуют ассоциатов, эффект отсутствует;

2) только одна из примесей присутствует в концентрации, достаточно большой для того, чтобы доминировать в условии нейтральности; в этом случае растворимость только одной примеси зависит от концентрации другой;

3) обе примеси присутствуют в концентрациях, достаточно больших для того, чтобы их учитывать в условии нейтральности; в этом случае влияние на растворимость оказывается взаимным.

Характер взаимодействия таков, что растворимость уменьшается, если обе примеси создают центры, заряженные одинаково, т. е. обе примеси являются донорами или акцепторами. Примером может служить система $\text{AgBr} + \text{PbBr}_2 + \text{CdBr}_2$, в которой, как обнаружено, кадмий в виде Cd_{Ag}^+ уменьшает растворимость свинца (Pb_{Ag}^+) [3]. Когда примесные центры имеют противоположные заряды, растворимость обеих примесей увеличивается: доноры увеличивают растворимость акцепторов и наоборот. В последнем случае взаимодействие осуществляется через условие нейтральности типа



Р и с. XVII.1. Изменение концентрации дефектов в кристалле MX , содержащем примесные акцепторы (A), с увеличением активности примесных доноров (D): a — при постоянной концентрации примесного акцептора, b — при постоянной активности примесного акцептора. Пунктирные линии отвечают состоянию системы в отсутствие акцептора.

$$[D^{\bullet}] = [A']$$

или для многозарядных центров

$$[D^{\bullet}] = 2[A''] \quad \text{или} \quad 2[D^{\bullet}] = [A'] \quad \text{и т. д.}$$

Увеличение растворимости донора в присутствии постоянной концентрации ионизированного акцептора показано на рис. XVII.1, a . Рисунок отвечает тому случаю, когда внедрение акцептора в кристалл MX при отсутствии

донора сопровождается образованием равной концентрации вакансий X . Пунктирными линиями показано изменение концентраций дефектов в чистом MX при добавлении доноров.

Из рисунка видно, что акцепторы вызывают значительное увеличение растворимости донора в области I; в области II этот эффект постепенно ослабевает и в области III отсутствует вообще.

Однако более показательным является случай, представленный на рис. XVII.1, б, когда поддерживается постоянной не концентрация акцептора, а его активность. В этом случае в областях I и II присутствие акцептора вызывает увеличение концентрации донора, но в области II наблюдается также и обратный эффект — увеличение растворимости A' под влиянием D' .

В то же время увеличивается концентрация V_M и уменьшается $[V_X]$. При этом характер указанных изменений такой же, как и в кристалле без акцептора, хотя абсолютные значения концентраций другие.

Рассматриваемая ситуация очень близка к наблюдавшейся в простых твердых веществах (гл. XII). Отличие заключается в том, что, как уже подчеркивалось, при наличии двух примесей появляется дополнительная степень свободы, выражающаяся в возможности изменения активности компонентов основного кристалла и посредством этого в изменении механизма внедрения A . Например, если активность X увеличивается (а активность M уменьшается), то концентрацию A^{\times} можно увеличить за счет A' до такой степени, что A' не будет больше влиять на условие нейтральности. Тогда акцептор не будет оказывать влияние на растворимость донора, который растворяется в этом случае так, как если бы MX являлся чистым веществом. Таким же образом можно, конечно, изменять основную область в чистом MX и тем самым изменять механизм внедрения донора.

Усиление эффекта за счет ассоциации противоположно заряженных центров возможно в тех случаях, когда компенсация заряда вызывает увеличение растворимости в результате взаимодействия простых центров. При повышенных концентрациях дефектов это будет происходить всегда. При наличии нейтральных простых центров, концентрации которых не входят в уравнение нейтральности, ассоциация является единственным процессом, который может привести к увеличению растворимости обеих примесей.

Известны многочисленные примеры взаимного увеличения растворимости примесей, в основном в результате компенсации заряда. Это наблюдается и в разбавленных растворах, и в смешанных кристаллах, содержащих большие концентрации атомов другой валентности (в том числе и в случае многих минералов). Примерами твердых растворов такого рода могут служить двукратно активированные фосфоры ZnS [4]. В них наряду с замещающими цинк атомами одновалентного металла, такими, как Cu , Ag или Au , или замещающими серу атомами пентавалентного металлоида, такими, как P (так называемые активаторы), присутствуют в равных концентрациях атомы одновалентных галогенов (Cl , Br , I), замещающие серу, или атомы трехвалентного металла (Al , Ga , In , Se), замещающие цинк (соактиваторы). Все активаторы являются акцепторами, а соактиваторы — однократными донорами.

Было обнаружено, что увеличение растворимости акцепторов вызывает и присутствие двойных доноров, таких, как Si и Th [5]. В этом случае условие компенсации зарядов выглядит следующим образом:

$$[Cu'_{Zn}] = 2[Si\ddot{z}_n] \quad \text{или} \quad [Cu'_{Zn}] = [(Cu_{Zn}Si_{Zn})'],$$

причем возможна дальнейшая ассоциация до $(Cu_{Zn}Si_{Zn}Cu_{Zn})^{\times}$.

В системе $ZnS + Cu + Ga$ взаимное увеличение растворимости настолько велико, что в результате появляется широкая область твердых растворов. Это обусловлено однотипностью кристаллических структур ZnS и $CuGaS_2$; по существу здесь образуется твердый раствор $Zn_2S_2 - CuGaS_2$ [6]. Аналогичная ситуация возникает при одновременном добавлении в $GaAs$ цинка

(акцептор) и селена (донор); тогда возникают смешанные кристаллы GaAs — ZnSe [7]. В обоих случаях следует ожидать большой степени ассоциации доноров и акцепторов при повышенных концентрациях.

Наиболее определенные указания на взаимное увеличение растворимости дает изучение фазовых равновесий. Примером такого исследования может служить определение равновесного распределения трехвалентных ионов редкоземельных металлов между кристаллом CaWO_4 и расплавом, из которого выращивался кристалл [8]. При отсутствии ионов (одновалентных), компенсирующих заряд ионов редкоземельного металла, последние внедряются с образованием вакансий, и коэффициент распределения k (равный отношению концентраций примеси в кристалле и в расплаве) относительно мал. При введении одновалентных ионов (Na^+ , Li^+) найденные на опыте значения k оказались большими. Так, в случае Ho^{3+} коэффициент распределения увеличивался от 0,25 (без Na^+) до 0,38 (с Na^+). Преимущество двойного легирования необязательно ограничивается увеличением растворимости, оно, кроме того, избавляет от некоторых сложностей. Так, в случае ZnS -фосфоров с помощью двойного легирования можно и предотвратить образование собственных дефектов, которое происходило бы при добавлении только одной из примесей, и увеличить растворимость. Поскольку эти собственные дефекты (или ассоциаты между ними и примесными атомами) могут сами по себе вызывать люминесценцию, то двойное легирование служит очень наглядным способом изучения дефектов в этой системе.

Например, для $\text{ZnS} + \text{Cu} + \text{Al}$ [4] (рис. XVI.2) наблюдаются по крайней мере три поля:

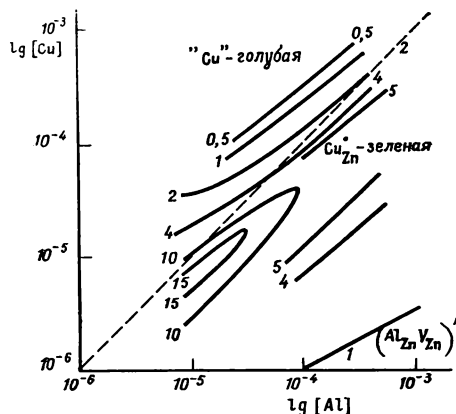
1) $[\text{Al}] > [\text{Cu}]$. По Пренеру и Вейлу (см. разд. XVI.10) внедрение алюминия сопровождается образованием вакансий цинка. При этом возникают ассоциаты $(\text{Al}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{Zn}})'$, которые являются ответственными за голубую полосу самоактивации люминесценции.

2) $[\text{Cu}] > [\text{Al}]$; медь внедряется в какой-то еще не установленной форме и дает другую голубую полосу люминесценции.

3) При $[\text{Cu}] \approx [\text{Al}]$ медь внедряется в соответствии с условием

$$[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] = [\text{Al}'_{\text{Zn}}]$$

и в основном наблюдается зеленая люминесценция, связанная с присутствием Cu'_{Zn} *. Как показано в работе [10], центры Al'_{Zn} служат ловушками электронов. Аналогичный эффект наблюдался в системах $\text{ZnS} + \text{Cu} + \text{Cl}$ [11] и $\text{ZnS} + \text{Ag} + \text{Cl}$ [12]. Доказательства возникновения ассоциатов, отличающихся от тех, которые считаются ответственными за голубую полосу самоактивации, были обнаружены при изучении многих систем типа $\text{ZnS} + \text{M} + \text{T}$ (где $\text{M} - \text{Ag}, \text{Cu}$ или Au , а $\text{T} - \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}$) при $[\text{M}] \leq [\text{T}]$ [13, 14]. Ван

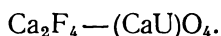


Р и с. XVII.2. Люминесценция образцов $\text{ZnS} + \text{Cu} + \text{Al}$ по Крёгеру и Дикхофу [4]. Числа обозначают отношения интенсивностей зеленой и голубой полос флуоресценции.

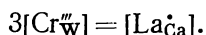
* Было высказано предположение [9], что за эту эмиссию ответственен ассоциат $(\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Al}_{\text{Zn}})^{\times}$ с большим расстоянием между простыми дефектами, в котором Cu и Al не занимают соседние места в решетке; по нашему мнению, активным центром является Cu'_{Zn} .

Гул [14] рассмотрел различные возможные модели этих центров и пришел к выводу, что вероятнее всего они представляют собой ассоциаты $(M_{Zn}, T_{Zn})^{\times}$.

Примером взаимодействия посредством компенсации зарядов, в котором участвуют многозарядные ионы, может служить система $CaF_2 + U$. Установлено, что в этой системе наличие кислорода благоприятствует внедрению шестивалентного урана [15]. При этом избыточный заряд 4^+ , возникающий при замещении Ca^{2+} на U^{6+} , компенсируется избыточным зарядом 4^- , возникающим при замещении $4F^-$ на $4O^{2-}$, т. е. система представляет собой смешанные кристаллы



Вероятно, кислород занимает места, близкие к урану (ассоциация). Еще одним примером является $CaWO_4$, легированный Cr^{3+} вместе с другими (большими) трехвалентными ионами, такими, как Dy^{3+} , Y^{3+} или La^{3+} [8]. Предполагается, что хром занимает места вольфрама, а ионы редкоземельных элементов — места кальция, причем компенсация заряда осуществляется в соответствии с равенством

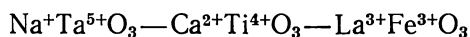


Компенсация заряда, делающая возможным образование твердых растворов с одинаковой кристаллической структурой в широком диапазоне концентраций, уже встречалась в системе $ZnS + CuAlS_2$. Случаи, когда компенсация заряда обеспечивает сохранение исходных простых структур в присутствии атомов примесей, которые благодаря своим большим размерам, казалось бы, должны приводить к искажению этих структур, упоминаются в работах Гудмена [16], Музера и Пирсона [17] и Розенберга и Штрауса [18]. Сюда относится большое число соединений ABX_2 , имеющих структуру цинковой обманки или халькопирита ($CuFeS_2$). Структуры $AgSbS_2$, $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$ и $AgBiTe_2$ аналогичны структурам $PbTe$ [19] и PbS [20]. $LiFeO_2$ имеет структуру типа $NaCl$ и образует твердые растворы в широком диапазоне концентраций с MgO , FeO , NiO и CoO [21].

Флайшман и др. [22] идут еще дальше — они рассматривают компенсацию зарядов трех ионов.

Данный принцип относится также и к более сложным структурам. Наиболее широко известным примером могут служить силикатные минералы, в которых при замещении Si^{4+} на Al^{3+} структура, а также электронейтральность поддерживаются в результате одновременного введения междоузельного Na^+ . То же самое в низких концентрациях наблюдается для SiO_2 [23]. Структура шпинели $CdIn_2S_4$ сохраняется, если 2 атома кадмия заменить на 1 $Cu + 1 In$ [24].

Перовскитная структура сохраняется при следующих комбинациях ионов [25]:



и многих других [26].

Аналогично одинаковую кристаллическую структуру имеют вещества следующего ряда:



Наконец, можно упомянуть, что, руководствуясь этим принципом, были осуществлены многочисленные замещения с целью поиска новых магнитных материалов — как в случае ферритов (структуры шпинели [27]), так и гранатов [28].

Мы уже видели, что если в разбавленных твердых растворах атомы примеси и дефекты распределяются по закону случая, то при высоких концентрациях образуются ассоциаты, причем размер ассоциатов тем больше, чем выше концентрация простых дефектов (разд. XVI.4). Благодаря отталкиванию между

одноименными зарядами ассоциаты, как правило, оказываются нейтральными или несут одинарный заряд; ассоциаты с большим зарядом встречаются редко. В результате этого эффективный заряд, приходящийся на один атом, будет меньше.

При превышении концентрации ассоциатов какой-то определенной величины различить индивидуальные ассоциаты невозможно. Они становятся взаимосвязанными и образуют сеть, пронизывающую весь кристалл. Хотя вследствие этого состояние системы не удастся описать с помощью простой статистики, все же рассуждения, относящиеся к зарядам, остаются в силе. В этой ситуации оказывается уже недостаточным поддерживать электронейтральность кристалла в целом, но необходимо выполнять условия электронейтральности для более локальных участков. Отсюда вытекает сформулированное Полингом и Брэггом правило построения смешанных кристаллов (правило электростатической валентности) [29]: если в структуре имеются катионы разных типов (C_i), окруженные количеством анионов, равным γ_i , и валентности катионов и анионов равны соответственно z_{C_i} и z_A , то

$$-z_A + \sum_i \frac{z_{C_i}}{\gamma_i} = 0.$$

Аналогичное правило выполняется и при наличии анионов разных типов. Из этого следует существование ближнего порядка для разных компонентов и соответствующего дальнего порядка, если различные конфигурации регулярно повторяются на протяжении всего кристалла.

Это правило, конечно, имеет исключения. Однако, поскольку процесс связан с большими энергетическими затратами, отклонения будут достаточно редкими. Участки кристаллов, где возникает нарушение, можно рассматривать как дефекты и их количества опять можно рассчитывать с помощью статистической термодинамики.

Следует подчеркнуть, что, пока речь идет об электронейтральности, поведение концентрированных и разбавленных твердых растворов существенно не отличается: абсолютное число эффективных зарядов в любом случае будет приблизительно одинаковым. Но если в разбавленных твердых растворах «концентрация» эффективных зарядов оказывается величиной того же порядка, что и концентрация примесных атомов (откуда следует возможность проявления значительной части этих атомов в заряженной форме), то в концентрированных твердых растворах она соответствует только маленькой части примесных атомов. Поэтому в данном случае указанное правило Полинга едва ли будет строго выполняться.

Более сложные и расширенные варианты правила валентности уже упоминались при обсуждении дефектных структур типа Ga_2X_3 (разд. XIII.1.8).

XVII.3. ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ

В разделе XVI.3 уже говорилось о том, что если примесный ион создает уровни внутри запрещенной зоны, то степень занятости этих уровней электронами может изменяться в результате повышения или понижения уровня Ферми. Последнее в свою очередь можно достичь изменением условий приготовления, в частности изменяя давление одного из компонентов основного кристалла. Это означает, что возможно изменение валентности атомов (ионов) примеси.

Вместе с тем известно, что на концентрацию электронов и тем самым на положение уровня Ферми оказывают влияние примесные атомы, причем доноры способствуют повышению, а акцепторы — понижению уровня Ферми. Кроме того, положение этого уровня существенно не зависит от парциальных давлений компонентов основного кристалла. Из этих двух положений следует

вывод, что стабилизировать ионы переменной валентности в заданном валентном состоянии можно добавлением примесных атомов другого типа. Это можно также рассматривать как пример разобранного в предыдущем разделе случая компенсации заряда. Примерами могут служить также системы $\text{MgO} + \text{Mn}$ и $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 + \text{Mn}$, где добавление лития (одновалентный элемент) приводит к переходу марганца в высшее валентное состояние [30, 31].

Кроме того, в качестве примеров можно привести факты стабилизации Mn^{4+} в Al_2O_3 в присутствии Mg^{2+} [32], стабилизации трехвалентных ионов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) в ZnWO_4 и CaWO_4 одновалентными ионами (Na^+ , Li^+) [33, 34, 8], различия в стабильности разных валентных состояний ионов переходных металлов в MgO в зависимости от наличия других ионов [35].

Рассмотрим более подробно систему $\text{MgO} + \text{Mn} + \text{Li}$. В зависимости от количества добавляемого лития должны образовываться ионы Mn^{3+} либо Mn^{4+} . Следует ожидать, что Mn^{3+} будет образовываться при равных концентрациях лития и марганца; компенсация заряда при этом будет происходить в соответствии с равенством

$$[\text{Li}'_{\text{Mg}}] = [\text{Mn}''_{\text{Mg}}].$$

Четырехвалентный марганец будет появляться при $[\text{Li}] \geq 2[\text{Mn}]$, когда для компенсации заряда необходимо выполнение условия

$$[\text{Li}'_{\text{Mg}}] = 2[\text{Mn}''_{\text{Mg}}].$$

Крёгер и Винк [36] провели расчеты для системы $\text{MgO} + \text{Mn} + \text{Li}$ при различных отношениях концентраций Mn и Li . Было обнаружено, что указанная компенсация заряда действительно наблюдается при определенных давлениях кислорода. Ранее мы уже видели, что Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} появляются при определенных давлениях кислорода даже в системе $\text{MgO} + \text{Mn}$ (без лития) (рис. XVI.34). Как было показано, в присутствии лития вследствие компенсации заряда эти области давлений расширяются, что способствует, в частности, образованию ионов Mn^{3+} при $[\text{Li}]/[\text{Mn}] = 1$ и Mn^{4+} при $[\text{Li}]/[\text{Mn}] \geq 2$.

Согласно указанным расчетам, в которых учитывались только простые дефекты, Mn^{3+} всегда проявляется в области между Mn^{2+} и Mn^{4+} . Это обстоятельство вызвано тем, что уровень $\text{Mn}^{\times}_{\text{Mg}}$ (соответствующий переходу $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e'$) лежит выше уровня $\text{Mn}^{\times}_{\text{Mg}}$, соответствующего переходу $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + e'$. Если учитывать ассоциаты

$$(\text{Li}_{\text{Mg}}\text{Mn}_{\text{Mg}})' \equiv (\text{Li}^+_{\text{Mg}2+}\text{Mn}^{4+}_{\text{Mg}2+})',$$

то появление Mn^{3+} в области между Mn^{2+} и Mn^{4+} оказывается не обязательным.

Как уже упоминалось (разд. IX.2.6), присутствие Li'_{Mg} вблизи $\text{Mn}^{\times}_{\text{Mg}}$ повышает уровень $\text{Mn}^{\times}_{\text{Mg}}$ (пустой). Если это повышение настолько велико, что уровень $(\text{Li}_{\text{Mg}}\text{Mn}_{\text{Mg}})^{\times}$ располагается выше уровня $\text{Mn}^{\times}_{\text{Mg}}$, то из-за понижения уровня Ферми сначала освобождается уровень ассоциата, а потом уже уровень $\text{Mn}^{\times}_{\text{Mg}}$, т. е. содержащий четырехвалентный марганец ассоциат образуется перед появлением иона Mn^{3+} . Для ответа на вопрос, является ли образовавшийся Mn^{4+} простым центром или он входит в состав ассоциата, необходимо тщательное изучение оптических и парамагнитных свойств. В первом случае должно наблюдаться симметричное окружение, отсутствие анизотропии, а во втором — асимметричное окружение и анизотропия*.

Степень изменения валентности ионов примеси зависит от относительного расположения энергетических уровней примесных атомов и собственных доноров и акцепторов. Более подробно этот вопрос рассмотрен в разделе XVI.13.

Обсужденные здесь явления имеют прикладное значение. Знание их важно не только для осуществления контролируемого приготовления люминесцент-

* В работе [35] сообщается об анизотропии спектра парамагнитного резонанса хрома в MgO , которая приписывается ассоциатам вакансий хрома.

ных материалов и необходимых для оптических мазеров кристаллов с определенными люминесцентными свойствами, но и для приготовления кристаллов с определенными парамагнитными свойствами, требующихся для нормальных мазеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., J. Chem. Phys., **18**, 62 (1950).
2. Wagner C., J. Phys. Chem., **57**, 738 (1953).
3. Wagner C., Zimens K. E., Acta Chem. Scand., **1**, 539 (1947).
4. Kröger F. A., Dikhoff A. M., Physica, **26**, 267 (1950); Addaiano A., J. Electrochem. Soc., **107**, 1006 (1960).
Лавров А. В., Оптика и спектроскопия, **11**, 66 (1961).
5. Wachtel A., J. Electrochem. Soc., **108**, 534 (1961).
6. Apple E. F., J. Electrochem. Soc., **105**, 251 (1958).
7. Горюнов Н. А., Федорова Н. Н., Физика твердого тела, **1**, 307 (1959).
8. Nassau K., Broeyer A. M., J. Appl. Phys., **33**, 3064 (1962).
9. Williams F. E., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl., **4**, S97 (1954);
Prenner J. S., Williams F. E., J. Chem. Phys., **25**, 361 (1956); J. Electrochem. Soc., **103**, 342 (1956).
10. Hoogenstraaten W., Philips Res. Rep., **13**, 515 (1958).
11. Kröger F. A., Hellingman J. E., Smit N. W., Physica, **15**, 990 (1949).
12. van Gool W., Proc. Intern. Colloquium on Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen, 1956, Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1958, p. 602; Philips Res. Rep., **13**, 157 (1958);
Brown F. H., et al., Z. Naturf., **16a**, 879 (1961).
13. Apple E. F., Williams F. E., J. Electrochem. Soc., **106**, 224 (1959);
Williams F. E., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 265 (1960); Wendel G., Z. Naturf., **16a**, 916 (1961); Bicks H. et al. Z. Physik, **163**, 594 (1961).
14. Gool W., van, Thesis, Amsterdam (1961), p. 9, 101; Philips Res. Rep. Suppl., (1961).
15. Kröger F. A., Physica, **14**, 483 (1948).
Runciman W. A., Brit. J. Appl. Phys., **5** Suppl. Nr. 4 S78 (1954).
16. Goodman C. H. L., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 305 (1958).
17. Mooser E., Pearson W. B., J. Chem. Phys., **26**, 893 (1957).
18. Rosenberg A. J., Strauss A. J., Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 83 (1960).
19. Wernick J. H., et al., J. Phys. Chem. Solids, **7**, 240 (1958);
Geller S., Wernick J. H., Acta Crystallogr., **12**, 46;
Wernick J. H., Wolfe R., Electronics, **3**, 7, 103 (1960);
Rodot H., Compt. rend., **249**, 1872 (1959).
20. Wernick J. H., Amer. Mineral, **45**, 591 (1960).
21. Kordes E., Z. Kristallogr., **A92**, 139 (1935).
Colongues R., Chaudron G., Compt. rend., **231**, 243 (1950);
Fayard M., Compt. rend., **253**, 125 (1961).
22. Fleischman H., et al., Z. angew. Phys., **11**, 999 (1959).
23. Cohen A. J., J. Phys. Chem. Solids, **13**, 321 (1960).
24. Koelmans H., Grimmeiss H. G., Physica, **27**, 606 (1961).
25. Jonker G. H., Physica, **20**, 1118 (1954).
26. Roy R., J. Am. Ceram. Soc., **37**, 581 (1954).
27. Gorter E. W., Philips Res. Rep., **9**, 295, 321, 403 (1954).
28. Gilleo M. A., Geller S., J. Appl. Phys., **29**, 380 (1958);
Gentile A. L., Roy R., Amer. Mineral, **45**, 701 (1960).
29. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond; Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, p. 547; (Есть русский перевод первого издания: Паулинг Л., «Природа химической связи», Госхимиздат, 1947 г.)
Bragg W. L., Z. Kristallogr., **74**, 237 (1930);
The Atomic Structure of Minerals, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1937.
30. Prenner J. S., J. Chem. Phys., **21**, 160 (1953).
31. Klasens H. A., Philips Res. Rep., **9**, 377 (1954).
32. Geschwind S. et al., Phys. Rev., **126**, 1684 (1962).
33. van Uitert L. G., Preciosi S. J., J. Appl. Phys., **33**, 2908 (1962).
34. van Uitert L. G., J. Chem. Phys., **37**, 981 (1962).
35. Wertz J. E., Auzins P., Griffiths J. H. E., Orton J. W., Disc., Faraday Soc., **26**, 66 (1958).
36. Kröger F. A., Vink H. J., in Solid State Physics, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, **3**, 409 (1956).

ГЛАВА XVIII

Особенности разупорядочения в шпинелях и льде

XVIII.1. РАВНОВЕСИЕ КАТИОНОВ В СЛОЖНЫХ СТРУКТУРАХ

XVIII.1.1. Нормальные и инверсионные шпинели; валентное распределение в шпинелях и перовскитах

Существует целый ряд кристаллических структур с неодинаковым расположением металлических ионов в решетке. При наличии одного катиона возможен только один способ построения решетки кристалла. Если в структуре присутствуют катионы различных типов, то возникают и различные способы расположения тех или иных катионов в решетке. Подобная картина наблюдается, например, в оксишпинелях. Оксишпинели представляют собой соединения общей формулы AB_2O_4 , в которых атомы А и В находятся в таких валентных состояниях (m, n), что $2n + m = 4 \cdot 2 = 8$, т. е. $m = 2, n = 3$ (в случае $MgAl_2O_4$) или $m = 4, n = 2$ (для Mg_2TiO_4).

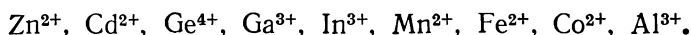
Такие структуры * характеризуются двумя типами мест расположения катионов, а именно одним положением на «молекулу» (восемь — на элементарную ячейку), в котором катионы окружены четырьмя атомами кислорода (a -положения) и двумя положениями на «молекулу» (16 — на элементарную ячейку), в которых катионы окружены шестью кислородными атомами (b -положения).

При расположении катионов в решетке для упорядоченной структуры существует две возможности:



Первая структура отвечает «нормальной», а вторая — «инверсионной» шпинели [1]. Для второй структуры возникает еще возможность упорядоченного или случайного распределения атомов А и В в b -положениях (см. разд. XVIII.1.2). Результаты исследования структуры ряда шпинелей и определения их типа, проведенные с помощью рентгено- и нейтронографических исследований, а также путем изучения их магнитных и оптических свойств, представлены в табл. XVIII.1. Следует отметить, что из-за близкой рассеивающей способности рентгеновских лучей ионами переходных металлов результаты рентгеноструктурных исследований не являются очень точными**. Из таблицы видно, что некоторые ионы имеют ярко выраженную тенденцию занимать a -положения, другая часть ионов занимает b -положения, в то время как для ионов третьей группы достаточно безразлично, в каких положениях они находятся [3, 4].

В качестве примера ионов, стремящихся занять тетраэдрически расположенные пустоты, можно привести следующие:



Ионы $Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Li^{+}$ могут занимать как a -, так и b -положения, а ионы

* Решетка оксишпинелей AB_2O_4 может быть представлена как плотнейшая упаковка ионов O^{2-} , в которой ионы металлов А и В занимают тетраэдрически и октаэдрически расположенные пустоты (места). Каждая элементарная ячейка содержит 8 «молекул» AB_2O_4 и соответственно 64 тетраэдрически расположенные пустоты, каждая из которых окружена четырьмя ионами O^{2-} (к. ч. = 4), а также 32 октаэдрические пустоты с шестью соседними ионами O^{2-} (к. ч. = 6). В шпинели 8 из этих тетраэдрических и 16 из октаэдрических пустот заняты ионами А и В. — *Прим. перев.*

** См. работу по рентгенографическому изучению шпинелей [2].

Таблица XVIII.1

Распределение катионов по тетраэдрическим α -положениям и октаэдрическим β -положениям в различных оксипинелях

Соединения	Ионы в α -положениях	Ионы в β -положениях	Литература
$MnAl_2O_4$	0,9—0,7 Mn^{2+} ; 0,1—0,3 Al^{3+}	0,3 Mn^{2+} ; 1,7 Al^{3+}	1)
$NiAl_2O_4$	0,8 Al^{3+} ; 0,2—0,25 Ni^{2+}	1,2 Al^{3+} ; 0,75—0,8 Ni^{2+}	1, 2)
$MeAl_2O_4$	Me^{2+}	Al^{3+}	2)
$CuCr_2O_4$	0,9 Cu^{2+} , 0,1 Cr^{3+}	1,9 Cr^{3+} , 0,1 Cu^{2+}	3)
$MeCr_2O_4$	Me^{2+}	Cr^{3+}	4)
$Fe_{0,5}Li_{0,5}CrO_4$	Fe^{3+} , Li^{+}	Cr^{3+}	4)
$CdFe_2O_4$	Cd^{2+}	Fe^{3+}	4)
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+} , некоторое количество Cu^{2+}	Cu^{2+} , Fe^{3+}	3—6)
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$			7)
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+} , некоторое количество Mn^{2+}	Mg^{2+} , Fe^{3+}	4, 8, 9)
$MnFe_2O_4$	0,8 Mn^{2+} , 0,2 Fe^{3+}	1,6 Fe^{3+} , 0,2 Mn^{3+} , 0,2 Fe^{2+}	10)
$MeFe_2O_4$	Fe^{3+}	Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	11)
Fe_3O_4	Fe^{3+}	Fe^{2+} , Fe^{3+}	11)
$Ni_{0,5}Ti_{0,5}FeO_4$	Ti^{4+} , Fe^{3+}	Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}	4)
$ZnFe_2O_4$	Zn^{2+}	Fe^{3+}	4)
$Ni(Fe, Ga)_2O_4$	Fe^{3+} , Ga^{3+}	Ni^{2+} , Ga^{3+}	12)
$MgGa_2O_4$	Ga^{3+}	Mg^{2+} , Ga^{3+}	13)
$MgGa_2O_4$	0,67 Ga^{3+} , 0,33 Mg^{2+}	1,35 Ga , 0,67 Mg^{2+}	14)
$NiGa_2O_4$	Ga^{3+}	Ni^{2+} , Ga^{3+}	1)
Co_2GeO_4	Ge^{4+}	Co^{2+}	2)
Ni_2GeO_4	Ge^{4+}	Ni^{2+}	2)
$MgIn_2O_4$	In^{3+}	Mg^{2+} , In^{3+}	13)
Mn_3O_4	Mn^{2+}	Mn^{2+} , Mn^{4+}	15)
$CoRh_2O_4$	Co^{2+}	Rh^{3+}	16)
$CuRh_2O_4$	Cu^{2+}	Rh^{3+}	16)
$MgRh_2O_4$	Mg^{2+}	Rh^{3+}	18)
$NiRh_2O_4$	Ni^{2+}	Rh^{3+}	16)
$ZnRh_2O_4$	Zn^{2+}	Rh^{3+}	18)
Zn_2SnO_4	Zn^{2+}	Sn^{4+} , Zn^{2+}	4)
Me_2TiO_4	Me^{2+}	Ti^{4+} , Me^{2+}	11)
CoV_2O_4	Co^{2+}	V^{3+}	17)
Mg_2VO_4	Mg^{2+}	V^{4+} , Mg^{2+}	4)
MgV_2O_4	Mg^{2+}	V^{3+}	18)
ZnV_2O_4	Zn^{2+}	V^{3+}	18)

¹⁾ Greenwald S., Pickart S. J., Grannis F. H., J. Chem. Phys., 22, 1957 (1954);

Edwards P. L., Phys. Rev., 116, 294 (1959).

²⁾ Romeijn F. C., Philips Res. Rep., 8, 304, 321 (1953).

³⁾ Ohnishi H., Teranishi T., J. Phys. Soc. Japan, 16, 35 (1961).

⁴⁾ Gorter E. W., Philips Res. Rep., 9, 205, 321, 403 (1954).

⁵⁾ Weil L., Bochirol L., Cited by Neel L., Compt. rend. 230, 190 (1950).

⁶⁾ Gorter E. W., Nature, 165, 798 (1950).

⁷⁾ Braun P., Nature, 170, 1123 (1952).

⁸⁾ Pauthenet R., Bochirol L., J. Phys. Radium, 12, 249 (1951).

⁹⁾ Kriesman C. J., Harrison S. E., Phys. Rev., 103, 857 (1956).

¹⁰⁾ Corliss L. M., Hastings J. M., Phys. Rev., 104, 328 (1956).

¹¹⁾ Verwey E. J. W., Heilmann E. L., J. Chem. Phys., 15, 174 (1947). (В этой работе дается много ссылок на более ранние работы по рентгеновским исследованиям.)

¹²⁾ Maxwell L. R., Pickart S. J., Phys. Rev., 92, 1120 (1953).

¹³⁾ Barth T. F. W., Posnjak E. K., Z. Kristallogr., 82, 325 (1932).

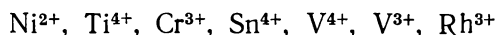
¹⁴⁾ Huber M., Compt. rend. (Paris), 244, 2524 (1957).

¹⁵⁾ B h i d e V. G., D a n i R. H., Physica, 27, 821 (1961).

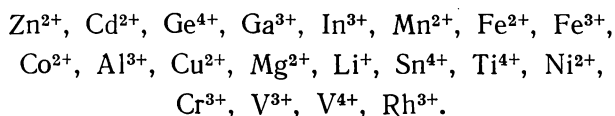
¹⁶⁾ B e r t a u t F. et al., Compt. Rend., 249, 726 (1959); J. Phys. Chem. Solids, 21, 118 (1961).

¹⁷⁾ B o n g e r s P. F., v a n H o u t e n S., private communication.

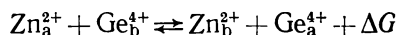
¹⁸⁾ R ü d o r f f W., R e u t e r B., Z. anorg. Chem., 253, 194 (1947).



обычно занимают только октаэдрические пустоты. Для ионов, объединенных в эти группы, возникает дополнительная проблема их расположения по различным местам, например в случае ZnGa_2O_4 или NiCr_2O_4 . Представляет интерес расположить эти ионы в такой последовательности, чтобы ионы, находящиеся в начале рассматриваемого ряда, занимали преимущественно тетраэдрические пустоты. Как мы увидим, подобный ряд не может быть строго обоснован теоретически, но он является полезной основой для качественного обсуждения проблемы. Используя данные табл. XVIII.1, можно составить следующий ряд:



Положение ионов в этом ряду будет определяться изменением свободной энергии Гиббса реакции обмена рассматриваемых ионов, находящихся в разных положениях. Например, из положительного значения изменения свободной энергии Гиббса ΔG для реакции



следует, что Zn^{2+} располагается впереди Ge^{4+} .

Эта задача может быть решена количественно, если каждому атому приписать значение свободной энергии таким образом, чтобы разница в свободной энергии для двух ионов выражалась значением ΔG соответствующей обменной реакции. Как и для электронов, абсолютное значение свободных энергий ионов не имеет значения, поскольку обычно учитываются только изменения свободной энергии. В таком случае значение ΔG будет определяться четырьмя слагаемыми

$$\Delta G = \xi^0(\text{Zn}_b^{2+}) + \xi^0(\text{Ge}_a^{4+}) - \xi^0(\text{Zn}_a^{2+}) - \xi^0(\text{Ge}_b^{4+}),$$

где ξ^0 — мольные свободные энергии ионов в различных положениях при стандартных условиях.

Приведенный ряд содержит не только ионы различных атомов, но и ионы разной валентности. Так, например, если ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} могут находиться в a - и b -положениях, то Fe^{3+} предпочтительно будет занимать положение a , а Fe^{2+} — положение b . Поскольку эти ионы отличаются только одним электроном, то в этом случае задача фактически сводится к нахождению электронного распределения. Аналогичная проблема возникает по отношению к разным ионам, находящимся в различных валентных состояниях и расположенных в одинаковых местах решетки.

Например, если ионы марганца и железа находятся в b -положениях и к тому же один из них является двухвалентным, а другой трехвалентным, то задача заключается в том, чтобы выяснить, каково будет в этом случае распределение зарядов, т. е. имеем ли мы дело с системой $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ или $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$. Решение этого вопроса зависит от величины изменения свободной энергии Гиббса для реакции

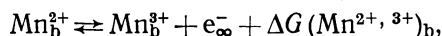


где

$$\Delta G' = \xi^0(\text{Mn}_b^{3+}) + \xi^0(\text{Fe}_b^{2+}) - \xi^0(\text{Mn}_b^{2+}) - \xi^0(\text{Fe}_b^{3+}).$$

Приведенный выше ряд не содержит данных, необходимых для определения значений $\Delta G'$.

В этом случае удобно ввести другой ряд, отвечающий положению уровней энергии электронов так, как это используется в физике полупроводников. Эти уровни определяются энергией, необходимой для удаления электрона на бесконечное расстояние от атома (или иона), находящегося в кристалле:



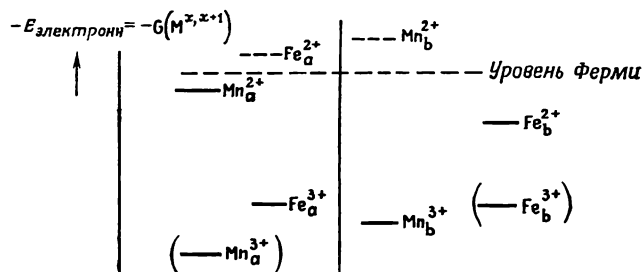
поэтому

$$\Delta G(\text{Mn}^{2+, 3+})_b = \xi^0(\text{Mn}_b^{3+}) - \xi^0(\text{Mn}_b^{2+}) + \mu(e_{\infty}),$$

где $\mu(e_{\infty})$ — химический потенциал электронов при бесконечно большом удалении. Если определять энергии ионов относительно этого уровня, то $\mu(e_{\infty}) = 0$. Подставив соответствующее выражение для Mn и Fe, получаем

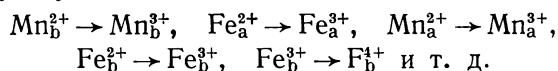
$$\Delta G' = \Delta G(\text{Mn}^{2+, 3+})_b - \Delta G(\text{Fe}^{2+, 3+})_b.$$

При такой подстановке потенциал $\mu(e_{\infty})$ исчезает, а величина $\Delta G'$ будет определяться различным положением энергетических уровней ионов, участ-



Р и с. XVIII.1. Относительные положения электронных энергетических уровней ионов марганца и железа в *a*- и *b*-положениях в шпинели.

вующих в реакции (рис. XVIII.1). Очевидно, что уровни такого типа можно определить для ионов как в *a*-, так и *b*-положениях и, таким образом, полностью описать распределение электронов по всем положениям, занимаемым ионами. Рис. XVIII.1 схематически иллюстрирует это для Fe и Mn. Из рисунка видно, что ионы Fe²⁺ и Mn³⁺ устойчивы в *b*-положениях, а Mn²⁺ и Fe³⁺ — в *a*-положениях. Если уровень Ферми будет располагаться ниже, то можно установить следующую последовательность окисления ионов:

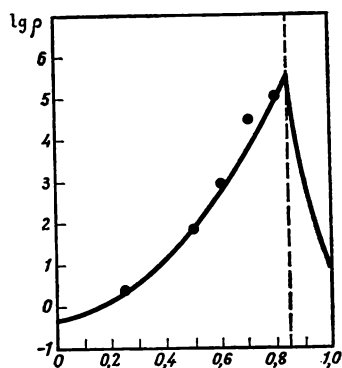


Отсюда следует, что для ионов, располагающихся в одних и тех же положениях, в двух валентных состояниях может находиться только ион одного типа, при этом сосуществование двух таких состояний возможно только в том случае, когда уровень Ферми располагается вблизи рассматриваемых уровней.

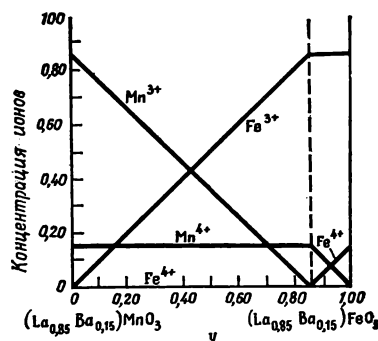
Типы сосуществующих ионов, а следовательно, и относительное положение энергетических уровней можно определить экспериментально по проводимости в правильно выбранных системах. Такой выбор основан на том, что проводимость в изучаемых системах должна возникать в том случае, когда один тип атомов будет одновременно присутствовать в двух различных валентных состояниях [5].

Несколько интересных примеров (правда, относящихся больше к структуре перовскита, а не шпинели) можно найти в работе Енкера [6] по мангана-

там, ферритам и хромитам лантана общей формулы ABO_3 . Вначале Енкер синтезировал соединения с одним переходным металлом, находящимся в двух валентных состояниях, например $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{Mn}^{3+}_{0,85}\text{Mn}^{4+}_{0,15}\text{O}_3$. Это соединение обладает так называемой «марганцевой» проводимостью, т. е. проводимостью электронов через положения, занятые ионами марганца. Затем это же соединение готовилось таким образом, что часть марганца замещалась другим элементом, например, железом, $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. В этих смешанных



Р и с. XVIII.2. Сопротивление смешанного кристалла $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при 20° (по Енкеру [6]).



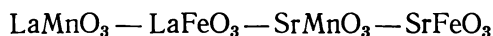
Р и с. XVIII.3. Изменение концентраций различных ионов в системе $(\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})\text{MnO}_3 - (\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})\text{FeO}_3$ (по Енкеру [6]).

кристаллах, как и раньше, доля $\text{Mn} + \text{Fe}$, равная 0,15, должна относиться к трехвалентным ионам. В зависимости от относительного положения энергетических уровней в этой системе возникает две возможности расположения ионов.

1. Если уровень иона Fe^{3+} расположен выше уровня Mn^{3+} , то вначале железо будет превращаться в Fe^{4+} , а концентрация ионов Mn^{4+} начнет уменьшаться при увеличении концентрации Mn^{3+} ; когда количество железа ($[\text{Fe}] = y$) станет равным — 0,15 мольной доли, все железо будет в виде Fe^{4+} , а весь марганец — в виде Mn^{3+} . Для других составов возможно сосуществование ионов $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{4+}$. Таким образом, зависимость сопротивления от состава должна проходить через максимум при $y = 0,15$. При этом будет изменяться сам характер проводимости: при $y < 0,15$ проводимость будет осуществляться за счет ионов марганца, при $y > 0,15$ — за счет ионов железа, а при значении $y = 0,15$ проводимость практически отсутствует (высокое сопротивление).

2. Во втором случае, когда уровень Fe^{3+} располагается ниже уровня Mn^{3+} , возникает аналогичная картина, но с максимумом сопротивления при $(1 - y) = 0,15$ или $y = 0,85$. Последний факт установлен экспериментально (рис. XVIII.2). Изменение концентрации различных ионов в их различных валентных состояниях показано на рис. XVIII.3. Аналогичное объяснение применимо и для других соотношений $\text{La} : \text{Ba}$ (а также для соответствующих соединений со стронцием вместо бария).

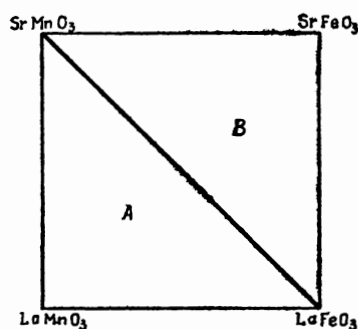
В результате в системе



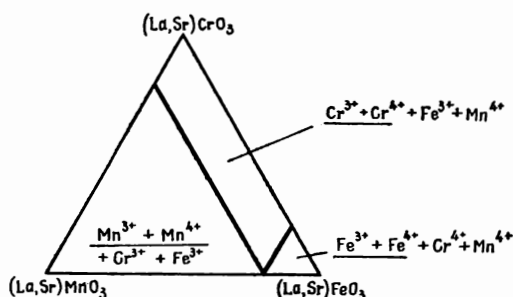
была обнаружена «диагональ» $\text{SrMnO}_3 - \text{LaFeO}_3$, обладающая высоким сопротивлением и разделяющая области «марганцевой» и «железной» проводимости (рис. XVIII.4).

Енкер исследовал также системы с тремя переходными металлами (рис. XVIII.5). Для них характерно два участка с высоким сопротивлением, разделяющих три поля проводимости.

Относительные расположения уровней, полученные на основании этой работы, изображены на рис. XVIII.6. Аналогичные исследования проведены для

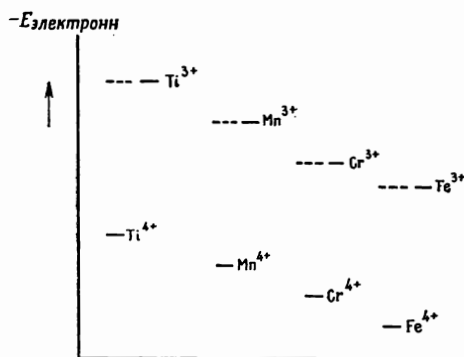


Р и с. XVIII.4. Фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, на которой показаны области проводимости за счет ионов марганца (A) и железа (B). Диагональ, соединяющая SrMnO_3 и LaFeO_3 , отвечает составам, обладающим малой проводимостью (по Енкеру [6]).

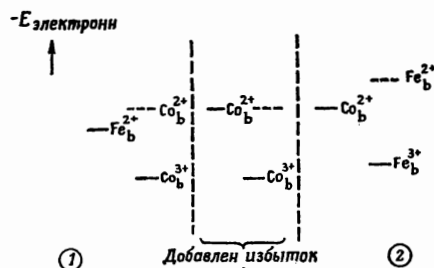


Р и с. XVIII.5. Часть фазовой диаграммы системы $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$ для соотношения $\text{La} : \text{Sr} = 80 : 20$. В каждой области отмечены сосуществующие ионы; подчеркнутые ионы определяют механизм проводимости (по Енкеру [6]).

шпинелей, близких по составу к CoFe_2O_4 [7]. Их можно рассматривать как твердые растворы FeCo_2O_4 или Fe_3O_4 в CoFe_2O_4 или в соответствии с занятыми a - и b -положениями как твердые растворы $\text{Fe}_a^{3+}\text{Co}_b^{2+}\text{Co}_b^{3+}\text{O}_4$ или $\text{Fe}_a^{3+}\text{Fe}_b^{2+}\text{Fe}_b^{3+}\text{O}_4$ в $\text{Fe}_a^{3+}\text{Co}_b^{2+}\text{Fe}_b^{3+}\text{O}_4$ или, возможно, в $\text{Fe}_a^{3+}\text{Co}_b^{3+}\text{Fe}_b^{2+}\text{O}_4$.



Р и с. XVIII.6. Схема электронных энергетических уровней ионов титана, марганца, хрома и железа в перовскитах (по Енкеру [6]).

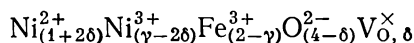


Р и с. XVIII.7. Влияние примеси FeCo_2O_4 или Co_3O_4 в CoFe_2O_4 на два возможных электронных уровня ионов в b -положениях (1); схема 2 соответствует реальной картине. (Добавлен избыток Fe_3O_4).

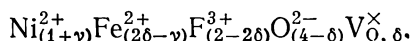
Состав, отвечающий CoFe_2O_4 , обладает максимумом сопротивления независимо от того, находятся ли в b -положениях ионы $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ или $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+}$. В обоих случаях проводимость осуществляется за счет ионов кобальта при добавлении FeCo_2O_4 или за счет ионов железа при добавлении Fe_3O_4 . Тем не менее, как можно видеть из рис. XVIII.7, картина, наблюдаемая при

избытке FeCo_2O_4 , оказывается значительно сложнее. В первом случае, когда уровень Co^{2+} расположен выше уровня Fe^{2+} , уровень Co^{2+} в чистом CoFe_2O_4 оказывается незанятым, поскольку весь кобальт присутствует в виде Co^{3+} . Добавление небольшого количества FeCo_2O_4 , имеющего одинаковую концентрацию Co_B^{2+} и Co_B^{3+} , приводит к распределению небольшого числа ионов Co^{2+} по решетке, содержащей большое число ионов Co^{3+} , или, применяя терминологию физики полупроводников, приводит к образованию нескольких заполненных уровней в пустой зоне Co^{2+} . Это вызывает появление проводимости n -типа. Во втором случае возникает небольшое число ионов Co^{3+} среди множества ионов Co^{2+} , т. е. образуется несколько пустых уровней в заполненной зоне Co^{2+} , что обуславливает появление проводимости p -типа. Измерения термо-э. д. с. позволяют сделать выбор между двумя рассмотренными случаями. В частности, было найдено, что второй случай соответствует реальному положению, причем добавление FeCo_2O_4 вызывает появление p -проводимости с p - n -переходом при стехиометрическом составе CoFe_2O_4 . По температурной зависимости проводимости и термо-э. д. с. удалось определить расстояние между уровнями, которое оказалось равным 0,55 эв.

Аналогичная картина была обнаружена при изучении NiFe_2O_4 [8]. В этом случае исследование осложнялось тем, что NiFe_2O_4 может терять часть кислорода, способствуя тем самым возникновению n -проводимости. Из-за отсутствия экспериментальных данных в настоящий момент трудно сказать, является ли появление n -типа проводимости следствием механизма переноса через ионы никеля (уровень Ni^{2+} выше уровня Fe^{2+}) или ионов железа (уровень Fe^{2+} выше уровня Ni^{2+}). Однако, как и в случае с кобальтом, избыток никеля по сравнению со стехиометрическим отношением $\text{Ni}:\text{Fe} = 1:2$ вызывает появление p -проводимости. Это является доказательством того, что уровень Fe^{2+} располагается выше уровня Ni^{2+} . При избытке никеля, равном γ , и недостатке кислорода δ формула для изучаемых соединений может быть написана двумя способами в зависимости от значения γ , т. е. меньше оно или больше величины 2δ . Не учитывая распределения ионов по a - и b -положениям, получим для случая $\gamma > 2\delta$ (проводимость за счет ионов никеля, p -тип)



и для $\gamma < 2\delta$ (проводимость за счет ионов железа, n -тип):



Следует отметить, что при $\gamma = 2\delta$ происходит переход от n -типа к p -типу проводимости.

Воспользовавшись тем, что потеря кислорода (δ) увеличивается с температурой, Паркер с сотр. [8] приготовили образцы с $\gamma = 2\delta$ путем нагревания при контролируемом давлении кислорода (1 атм) предварительно выбранного феррита с заданным отношением $\text{Ni}:\text{Fe}$ до такой температуры, при которой влияние убыли кислорода компенсировало избыток никеля.

Следует отметить, что наряду с относительным порядком расположения уровней (уже установленным) необходимо определить и точные расстояния между уровнями.

Сравнительно недавно удалось определить положение энергетических уровней для различных переходных металлов в Fe_2O_3 [9].

В последнее время для определения расположения уровней в шпинелях, содержащих Mn^{3+} в b -положениях, было предложено использовать метод, основанный на эффекте Яна — Теллера * [10]. При этом предполагается, что

* Если ионы, находящиеся в симметричном электрическом поле, обладают основным вырожденным электронным состоянием, то при их смещении в поле с низкой симметрией наблюдается снятие вырождения и выигрыш энергии. Этот эффект известен под названием эффекта Яна — Теллера. Теоретические положения изложены в работе [11]; более детальное обсуждение этого вопроса приводится в работе [11а].

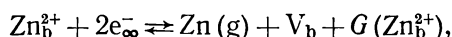
отдельные ионы, в том числе Mn^{3+} , находясь в b -положениях, вызывают местное тетрагональное искажение кристалла. Когда эти ионы присутствуют в достаточно большом количестве, области местного искажения упорядочиваются и наблюдается общее тетрагональное искажение решетки [12].

Определяя значение x , при котором в рядах типа $(ZnMn_2O_4)_x — (Zn_{0,5}Ge_{0,5}MnFeO_4)_{1-x}$ и $(ZnMnFeO_4)_x — (Zn_{0,5}Ge_{0,5}Mn_2O_4)_{1-x}$ исчезает тетрагональное искажение, можно судить об устойчивом сосуществовании ионов $Fe^{2+} + Mn^{3+}$, т. е., другими словами, о более высоком положении Mn^{3+} по сравнению с уровнем Fe^{3+} . Тот же метод применим и к $MnFe_2O_4$.

Однако исследование Лотгеринга [13] показало неправильность сделанного заключения — в действительности уровень Mn^{3+} лежит ниже уровня Fe^{2+} .

Согласно Енкеру [14], аналогичная картина наблюдается для ионов марганца, находящегося в b -положениях $CoFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$, поскольку только таким образом можно объяснить расположение уровня Ферми между уровнями ионов железа, кобальта или никеля, приводящее в конечном счете к высокому удельному сопротивлению этих ферритов, когда они легированы марганцем. Методы расчета положения уровней электронной энергии приводятся в работе [15].

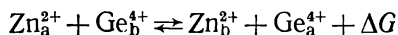
Вернемся еще раз к рассмотрению основных величин, определяющих ионное и электронное распределение в кристалле. Очевидно, здесь можно воспользоваться двумя различными способами описания. Один связан с составлением ряда, определяющего тенденцию ионов занимать то или иное положение в решетке, а другой сводится к построению системы электронных уровней. Между ними должна существовать определенная связь, так как в обоих случаях результаты зависят от фактических значений химических потенциалов ионов разной валентности, находящихся в двух различных положениях в решетке. Существует несколько способов установления расположения атомных (или ионных) энергетических уровней, содержащих все сведения, необходимые для определения как ионного, так и электронного распределения. Наиболее удобно использовать представление о резервуаре электронов, удаленных из решетки на бесконечно большое расстояние. В таком случае взаимодействие электронов с решеткой можно представить в виде процесса, описывающего удаление иона из кристалла и его нейтрализацию электронами из внешнего источника



где V_b представляет собой ионную вакансию в b -положении, а

$$\Delta G(Zn_b^{2+}) = \mu^0(Zn, g) + \xi^0(V_b) - \xi^0(Zn_b^{2+}) - 2\mu^0(e^-).$$

Используя это и аналогичные ему выражения для других ионов, легко выразить изменение свободной энергии Гиббса для любой реакции обмена ионов и электронов; так, например, для реакции



легко получаем

$$\begin{aligned} \Delta G &= \xi^0(Zn_b^{2+}) + \xi^0(Ge_a^{4+}) - \xi^0(Zn_a^{2+}) - \xi^0(Ge_b^{4+}) = \\ &= G(Zn_b^{2+}) + G(Ge_a^{4+}) - G(Zn_a^{2+}) - G(Ge_b^{4+}), \end{aligned}$$

а для переноса электрона через одинаковые положения решетки

$$\begin{aligned} Fe_b^{3+} + Mn_b^{3+} &\rightleftharpoons Fe_b^{3+} + Mn_b^{3+} + \Delta G', \\ \Delta G' &= G(Fe_b^{3+}) + G(Mn_b^{3+}) - G(Fe_b^{3+}) - G(Mn_b^{3+}). \end{aligned}$$

Во всех случаях выражения для свободной энергии Гиббса содержат четыре слагаемых, а интересующие нас значения ΔG определяются разностью свободных энергий (уровней) ионов одного типа.

Однако подобные выражения трудно проверить экспериментально и использовать в расчетах, поэтому такие энергетические диаграммы обычно не применяются. Тем не менее количественные характеристики, содержащиеся в них, используются во всех расчетах, в которых делаются попытки вычислить энергии распределения ионов. В описанном выше способе расчета вакансии введены только для удобства, так как они не участвуют фактически в обмене ионов. Однако те же уравнения можно записать и для вакансий.

Распределение вакансий по a - и b -положениям определяется разницей энергий ионов, находящихся в двух различных положениях. Например,

$$G(Zn_a^{2+}) - G(Zn_b^{2+}) = \{\xi^0(V_a) - \xi^0(V_b)\} - \{\xi^0(Zn_a^{2+}) - \xi^0(Zn_b^{2+})\}.$$

Известно, что положение ионных уровней в кристаллах обусловлено 1) энергией ионизации; 2) электростатической энергией взаимодействия, которая в свою очередь зависит от зарядов окружающих катионов, «кислородного» параметра и размеров элементарной ячейки (d), а также от энергии отталкивания; 3) энергией поляризации решетки; 4) энергией, возникающей в результате действия сил Ван-дер-Ваальса; 5) влиянием окружающего кристаллического поля на рассматриваемый ион (эффекты кристаллического поля).

Вначале делались попытки объяснить распределение катионов за счет только первых четырех эффектов [3, 16]. Не объясняя всех экспериментальных результатов, проведенные расчеты привели к нескольким ценным выводам: а именно оказалось, что

- а) все шпинели 2—4 являются инверсионными;
- б) все алюминаты и хромиты являются нормальными шпинелями;
- в) ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} всегда предпочитают занимать тетраэдрические a -положения;
- г) ионы In^{3+} , Ga^{3+} и Fe^{3+} предпочитают занимать a -положения.

Путем анализа экспериментальных данных для постоянных решетки было также найдено, что для шпинелей с известным распределением ионов в среднем

$$d_{\text{инверс}} = d_{\text{норм}} - 0,07 \text{ \AA}.$$

Поскольку электростатическая энергия в одном узле решетки зависит от зарядов ионов, расположенных в других узлах, то она будет зависеть от окончательного распределения ионов как непосредственно благодаря взаимодействию катионов, так и косвенным образом вследствие того, что катионное распределение влияет на расстояние между ионами кислорода (которое является функцией структуры шпинели). Это в свою очередь влияет на общую электростатическую энергию. Именно поэтому ряд, выражающий тенденцию ионов занимать то или иное положение в решетке, не является полностью обоснованным; такой ряд обосновывается более строго, если при его построении учитывать ближайшее окружение данного катиона, т. е. оболочку из 4 или 6 анионов кислорода.

Дальнейшие расчеты показывают, что устойчивость инверсионных шпинелей значительно увеличивается, например для Fe_3O_4 приблизительно на 1,71 эв/моль, если возникает ближний порядок для двух типов ионов в b -положениях [17] *.

Несмотря на интересные результаты подобного анализа, он тем не менее недостаточен. Остался ряд аномальных явлений, которые не удалось объяснить в рамках принятой модели. Ромейн [4] предложил их объяснить, используя представления о характеристических воздействиях окружающей среды на ионы.

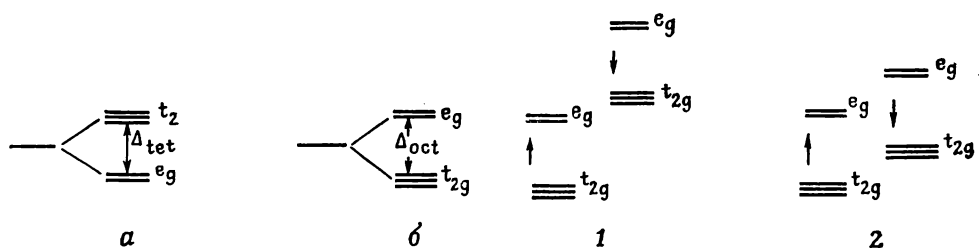
В дальнейшем теория была количественно разработана Дунитцем и Оргелем [18, 19] и Макклором [20, 21] **. Согласно их представлениям, энергетиче-

* Аналогичные расчеты, выполненные сравнительно недавно, см. в работах [17а]. Экспериментальное доказательство ближнего упорядочения (в системе $NiFe_2O_4 - FeNi_{0,5}Ti_{0,5}O_4$) приведено в работе [17б].

** Ознакомиться с теорией кристаллического поля можно по работе [21а].

ческие уровни иона должны расщепляться в электрическом поле кристалла, создаваемом для катионов главным образом соседними ионами кислорода. Это расщепление возникает вследствие тенденции отдельных электронных орбиталей ориентироваться таким образом, чтобы перекрывание с орбиталями соседних ионов кислорода было минимальным. В случае если рассматривается ковалентная модель [22], перекрывание орбиталей электронов, участвующих в образовании связей, будет действительно минимальным.

Для ионов с частично заполненными d -оболочками, находящихся в тетраэдрическом окружении, это приводит к понижению энергии для двух из пяти орбиталей (они ориентированы между двумя соседними ионами, так называе-



Р и с. XVIII.8. Расщепление энергетических уровней конфигурации d^5 за счет полей тетраэдрической (а) и октаэдрической (б) симметрии. Обозначения даны в работе [17а].

Р и с. XVIII.9. Относительные положения орбитальных энергетических уровней в октаэдрически расположенных пустотах для параллельного и антипараллельного направления спина (по Орделю [23]). Направления спина указаны стрелками. 1 — картина, соответствующая правилу Гунда (состояние с большим значением спинового числа); 2 — ненормальное положение (состояние с низким значением спинового числа).

мые несвязывающие орбитали) и повышению энергии трех остальных (орбитали ориентированы по направлению к ионам, так называемые разрыхляющие орбитали). При октаэдрическом окружении наблюдается обратная картина (рис. XVIII.8).

Заполнение отдельных орбиталей происходит согласно принципу Паули (т. е. на каждой из них могут находиться только два электрона с противоположными спинами). Кроме того, основное состояние характеризуется максимальным суммарным спином (правило Гунда). Это правило, запрещающее заполнение низших уровней электронами с противоположными спинами до тех пор, пока не будут заполнены более высокие уровни, можно изобразить на энергетических диаграммах отдельно для параллельного и антипараллельного заполнения; в этом случае уровни энергии для антипараллельных спинов будут располагаться выше, чем для параллельных (рис. XVIII.9).

Подобные диаграммы являются полезными при объяснении различных явлений, но тем не менее их следует использовать осмотрительно. Сложность построения таких диаграмм заключается в том, что добавление электрона к данной конфигурации может повлиять (и, как правило, влияет) как на расщепление уровней в кристаллическом поле, так и на магнитное взаимодействие, а это в свою очередь может изменить относительное расположение энергетических уровней для двух сравниваемых ориентаций спина.

В сильных кристаллических полях ряд уровней для антипараллельной ориентации спинов может располагаться настолько низко, что основные уровни окажутся ниже верхних уровней для параллельной ориентации спинов (рис. XVIII.9 (2)).

В данном случае основным состоянием иона будет не состояние с высокой мультиплетностью (состояние с высоким значением суммарного спинового числа), а, наоборот, состояние с низкой мультиплетностью (состояние с низким значением суммарного спина) [23, 24]. Такая картина может иметь место для ионов, обладающих более чем тремя или менее чем шестью электронами и находящихся в октаэдрически расположенных пустотах. В качестве примера можно привести Co^{2+} в ZnCoO_4 [25]. Напротив, для Co^{3+} в LaCoO_3 относительное расположение уровней с противоположной ориентацией спина является нормальным: ион Co^{3+} в этом кристалле находится в состоянии с высоким значением спинового числа. Примеры состояний с высоким и низким значением спинового числа переходных элементов в $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены в работе [26].

Сумма энергий электронов, находящихся на различных орбиталях, определяет полную энергию иона. Для иона, находящегося в октаэдрическом положении и обладающего m электронами на t_{2g} -орбиталях и n электронами на e_g -орбиталях, расщепление кристаллического поля приводит к понижению полной энергии на величину

$$\Delta E = \frac{1}{10}\Delta (4m - 6n).$$

Для иона, находящегося в тетраэдрическом положении (p электронов на e_g -орбиталях и q электронов на t_2 -орбиталях), выполняется аналогичное уравнение

$$\Delta E = \frac{1}{10}\Delta (6p - 4q).$$

В обоих случаях Δ представляет собой полное расщепление энергии в кристаллическом поле, которое обычно определяется из оптических данных (поглощение, люминесценция). Следует отметить, что для наполовину заполненных и полностью заполненных d -оболочек $\Delta E = 0$. В табл. XVIII.2 приведены энергии стабилизации кристаллического поля для различных ионов

Таблица XVIII.2

Энергии стабилизации кристаллического поля для некоторых ионов переходных металлов в тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотах согласно Дунитцу и Оргелю и Макклору (в круглых скобках)

Ион	$-\Delta E_{\text{окт}}'$ ккал/моль	$-\Delta E_{\text{тетр}}'$ ккал/моль	$-\Delta E_{\text{окт}}'$ ккал/моль	$-\Delta E_{\text{тетр}}'$ эв
Mn^{2+}	0	0	0	0
Fe^{2+}	11,9 (11,4)	7,9 (8,5)	4 (3,9)	0,17 (0,17)
Co^{3+}	— (45)	— (26)	— (19)	(0,8)
Co^{2+}	22,2 (17,1)	14,8 (15)	7,4 (2,1)	0,32 (0,09)
Ni^{2+}	29,2 (29,3)	8,6 (6,5)	20,6 (22,8)	0,89 (1,0)
Cu^{2+}	21,6 (22,2)	6,4 (6,6)	15,2 (15,6)	0,66 (0,69)
Ti^{3+}	20,9 (23,1)	14,0 (15,4)	6,9 (7,7)	0,30 (0,33)
V^{3+}	38,3 (30,7)	25,5 (28,7)	12,8 (12)	0,56 (0,53)
V^{2+}	— (40,2)	— (8,7)	— (31,5)	— (1,37)
Cr^{3+}	53,7 (60)	16,0 (13,3)	37,7 (46,7)	1,63 (2)
Mn^{3+}	32,4 (35,9)	9,6 (10,6)	22,8 (25,3)	0,99 (1,1)
Fe^{3+}	0	0	0	0

переходных металлов в тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотах по данным Дунитца и Оргеля и Макклора. Хотя таблица в основном построена на экспериментальных данных для гидратов, она вполне применима и для окислов. В таблице указана также разность между энергиями стабилизации для двух положений катионов, важная в связи с распределением катионов между двумя типами мест. Обращает на себя внимание тот факт, что стабилизация в кристаллическом поле благоприятствует захвату октаэдрически распо-

ложенных пустот всеми ионами, за исключением ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} , для которых выигрыш энергии равен нулю.

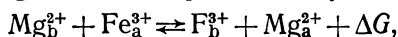
Наиболее заметно стабилизация сказывается для ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} , которые, как было найдено, в действительности всегда стремятся занять октаэдрически расположенные пустоты. Для некоторых ионов, например Cu^{2+} и Mn^{3+} , дополнительная стабилизация осуществляется за счет эффекта Яна — Теллера [22].

Однако полностью объяснить стремление ионов занимать те или иные места в решетке можно только в том случае, если удастся учесть как кулоновские эффекты, так и влияние кристаллического поля. Такое объяснение было дано Миллером [27].

XVIII.1.2. Промежуточное катионное распределение в шпинелях

Хотя энергии, рассмотренные в предыдущем разделе, и отражают тенденцию к упорядоченности кристаллической структуры, которая может быть как нормальной, так и инверсионной шпинелью, тем не менее в этих решетках может и не достигаться полного упорядочения. При достаточно высоких температурах некоторые из катионов будут занимать места, не отвечающие полностью упорядоченной структуре. Разупорядочение сохранится и при охлаждении, если процесс охлаждения протекает достаточно быстро.

Необходимое разупорядочение можно описать количественно, применяя закон действующих масс к реакциям разупорядочения. Например, для шпинели $MgFe_2O_4$, в которой почти полностью упорядоченной структурой является инверсионная $Fe_a^{3+}Fe_b^{3+}Mg_b^{2+}O_4$, такой реакцией будет



откуда на основании закона действующих масс

$$\frac{[Fe_b^{3+}][Mg_a^{2+}]}{[Fe_a^{3+}][Mg_b^{2+}]} = K.$$

Здесь концентрации выражены в долях занимаемых мест. Если обозначить $[Mg_a^{2+}] = x$, получим *

$$\frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = K.$$

Из известного соотношения

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{kT} = -\frac{\sum_i \nu_i \xi_i^0}{kT}$$

следует, что величина K зависит как от изменения энтальпии, так и от энтропии реагирующих веществ. Как правило, энтропии, определенные по частотам колебательного спектра кристалла для рассматриваемых ионов, в двух частях уравнения реакции обычно бывают примерно равны и поэтому их влияние на величину K будет невелико. Тем не менее эта величина не равна нулю.

На основании вышесказанного можно записать

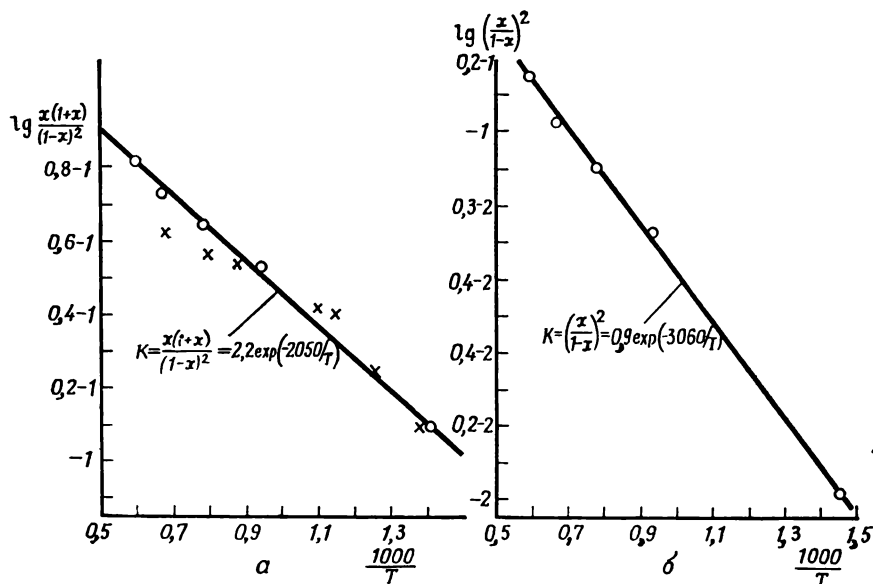
$$K = C \exp(-\Delta H/kT),$$

где константа C близка к единице, но не равна ей, как это иногда предполагается [28, 29, 30] **.

* Следует отметить, что уравнение, выведенное на основании закона действующих масс, вполне аналогично соотношениям, полученным ранее для процессов разупорядочения. Единственная разница заключается в том, что в данном случае концентрации дефектов значительно больше, а следовательно, нельзя рассматривать только случай $x \ll 1$ и величину $(1 \pm x)$ приравнять единице.

** Авторы работы [30] приводят правильное выражение. Вызывает удивление, что те же авторы при анализе собственных экспериментальных данных в другой работе [31] снова используют неверное выражение.

Согласно написанному уравнению, степень разупорядочения (x) зависит от температуры. Эта зависимость в действительности наблюдалась для MgFe_2O_4 [31, 32], CuFe_2O_4 [32, 33, 35, 36], ZnFe_2O_4 [29] и CdFe_2O_4 [37, 38], а также для более сложных систем типа $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [34], NiFeAlO_4 [29], $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [39] и $\text{Co}_2\text{TiO}_4 + (\text{Mg}, \text{Zn})_2\text{TiO}_4$ [40]. Аналогичные явления наблюдались также в других структурах, например в гранатах общей формулы $(1-x)\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{M}_3^{4+}\text{O}_{12}$, где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ или Sn [41]. Большинство из этих катионных распределений было изучено с помощью магнитных измерений. Подобное исследование можно также выполнить, измеряя оптические



Р и с. XVIII.10. Температурная зависимость константы разупорядочения $K = f(1/T)$ для MgFe_2O_4 : а — хаотическое распределение ионов по а- и b-положениям (кружочки — данные Криссмана и Гаррисона, крестики — данные Потене и Бошироля); б — влияние ближнего и дальнего порядка на ионы в b-положениях.

свойства, например поглощение, используя разницу в энергетических уровнях ионов переходных металлов в а- и b-положениях. Впервые это было проделано качественно Ромейном [4]. Рогалла и Шмальцрид [42] развили метод количественно и применили его при исследовании NiAl_2O_4 . Шмальцрид использовал чувствительный метод рентгеноструктурного анализа [2]. Применяя его к системе NiAl_2O_4 , он нашел $\Delta H = 16 \text{ ккал} = 0,69 \text{ эв}$ [43а]. Для простых шпинелей значения K (и соответственно C и ΔH) можно найти по графику зависимости x от температуры, при этом график должен быть в координатах $\ln K - 1/T$, причем

$$\ln K = \ln x(1+x)/(1-x)^2.$$

Такая зависимость изображена для MgFe_2O_4 на рис. XVIII.10,а. Как видно из графика, наиболее надежные данные Криссмана с сотр. ложатся на прямую линию, соответствующую уравнению для константы равновесия

$$K = 2,2 \exp(-2050/T).$$

Отсюда $\Delta H = 0,18 \text{ эв}$.

Предэкспоненциальный множитель в данном случае оказывается примерно равным 2. Аналогичный подход, примененный к CuFe_2O_4 , приводит в зависимости от использованных данных к несколько отличным результатам. По дан-

ным Потене и Бошироля [32] $K = 1 \cdot \exp(-1335/T)$, по данным же Вейла и Бошироля [33] и Гортера [35] $K = 1,1 \cdot \exp(-1730/T)$.

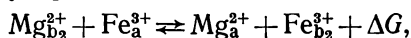
Данные первых авторов отвечают более высоким значениям K и являются, очевидно, наиболее достоверными *. Следует отметить, что в обоих случаях предэкспоненциальный множитель очень близок к единице **.

Линейная зависимость $\ln K$ от $1/T$ определяет значение ΔH , которое в первом приближении не зависит от температуры и степени разупорядочения. Это является довольно интересным фактом, поскольку из приведенного выше рассмотрения следует, что ΔH в основном определяется электростатической энергией, которая в рассмотренных системах должна зависеть от катионного распределения. В таком случае следует ожидать появления слегка изогнутой линии, наклон которой в каждой точке дает значение ΔH для данного ионного распределения.

Возможно, что линейность графика является случайной, так как при использовании закона действующих масс в том виде, в каком он был записан, предполагалось, что разупорядоченные атомы распределяются хаотически по всем возможным местам (т. е. без учета ближнего порядка).

Однако в действительности для ионов Fe^{3+} и Mg^{2+} , находящихся в b -положениях, в значительной степени должно сказываться влияние ближнего порядка [17]. Такое влияние можно продемонстрировать с помощью модели, в которой, помимо ближнего порядка, учитывается и дальний порядок. В этом случае можно выделить два типа b -положений, а именно положения b_1 , обычно занимаемые Fe^{3+} , и положения b_2 , обычно занимаемые Mg^{2+} .

Тогда процесс разупорядочения можно записать следующим образом:



откуда на основании закона действующих масс следует, что

$$\frac{[\text{Fe}_{b_2}^{3+}][\text{Mg}_a^{2+}]}{[\text{Fe}_a^{3+}][\text{Mg}_{b_2}^{2+}]} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = K'.$$

Зависимость $\ln K'$ от $1/T$ снова дает фактически прямую линию (рис. XVIII.10, б), соответствующую уравнению

$$K' = 0,9 \exp(-3060/T)$$

с предэкспоненциальным множителем, близким к единице, и $\Delta H = 0,26$ эв. Реальному положению, очевидно, отвечает нечто среднее между двумя крайними случаями, рассмотренными выше. Это промежуточное состояние формально можно описать на основе модели с двумя типами b -положений, если учитывать равновесие не только между ионами магния в b_2 - и a -положениях, но и между b_2 - и b_1 -положениями (последнее соответствует случаям, когда нарушен ближний порядок).

Дальнейшее приближение теории состоит в учете ближнего порядка в a -положениях.

Эпштейн и Фракиевич [44] изучили релаксацию закаленных образцов MgFe_2O_4 , т. е. ту скорость, с которой достигается равновесное распределение ионов при низких температурах. Они установили, что скорость релаксации подчиняется экспоненциальной зависимости типа

$$\frac{d(x - x_{\text{eq}})}{dt} = -\frac{(x - x_{\text{eq}})}{\tau},$$

где

$$\tau = \tau_0 \exp(\theta/T).$$

* Заниженные значения x , приводящие к меньшим значениям K , могут появляться в том случае, когда закалка проводится слишком медленно.

** Более поздние данные приведены в работе [36].

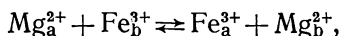
Однако эта зависимость выполняется не вполне точно, поскольку первоначальное уменьшение скорости происходит быстрее, а конечное медленнее, чем это следует из приведенного соотношения. Для того чтобы объяснить это расхождение, авторы вводят переменную θ , связанную с x соотношением

$$\theta = \theta_0 - \theta' x,$$

что приводит к выражению

$$t = -\tau' \ln \left(\frac{x - x_{eq}}{x_0 - x_{eq}} \right) + \frac{\theta' \tau'}{T} (x - x_0),$$

где x_0 — доля ионов Mg_a^{2+} при $t = 0$. Эта формула довольно хорошо описывает экспериментальные данные при $\tau' = 5$ час и $\theta' = 10\,500^\circ \text{K}$. Однако вряд ли следует ожидать появления экспоненциальной зависимости, описывающей скорость релаксации. Дело в том, что катионное равновесие устанавливается согласно реакции



поэтому экспоненциальная зависимость будет наблюдаться в том случае, когда концентрации ионов Fe_b^{3+} и Fe_a^{3+} являются постоянными, что не всегда имеет место. Гораздо удобнее следить за изменением величины

$$K = x(1+x)/(1-x)^2,$$

а не величины x , поскольку K является некоторой функцией, которая стремится к равновесному значению. Однако и эта величина не подчиняется простой экспоненциальной зависимости, описывающей скорость релаксации.

Согласно Ван Уитерту [45], скорость релаксации велика для восстановленных образцов и мала для окисленных, что указывает на необходимость учета анионных вакансий при осуществлении обмена местами. Этот вывод является достаточно неожиданным, так как если бы вакансии играли заметную роль, то они, вероятно, были бы скорее катионными, чем анионными. Гортер [46] подтвердил эту точку зрения, показав, что самая высокая скорость наблюдается у окисленных образцов. Попутно следует отметить, что для осуществления этого процесса необходимо предположить наличие вакансий как в a -, так и b -положениях. Вполне возможно, что вакансии необходимо также учитывать и в теории релаксации.

Влияние нестехиометричности (и, таким образом, вакансий) на равновесие распределения ионов кадмия и галлия в $CdGa_2O_4$ было исследовано Губером [47]. Теоретическое рассмотрение взаимосвязи между равновесием катионного распределения и парциальным давлением кислорода (а через него — с концентрацией вакансий) проведено Менем [48].

В некоторых случаях, особенно для $MnFe_2O_4$ [49], наблюдается заметное разупорядочение, сильно зависящее от температуры. Нейтронографическое исследование этой системы показало, что в температурном интервале $1200\text{—}1400^\circ \text{C}$ примерно 0,8 мольной доли Mn^{2+} располагается в a -положениях, а остальная часть (0,18—0,21) занимает b -положения. Слабая температурная зависимость указывает на то, что для реакции переноса $\Delta H \approx 0$. В этом случае можно было ожидать хаотического распределения ионов марганца по двум типам положений, т. е. 0,67 в b - и 0,33 в a -положениях, чего в действительности не наблюдается.

Близость ΔH к нулю при одновременном упорядоченном распределении ионов марганца можно объяснить [50], если учесть ближний порядок в b -положениях. Однако для упорядоченного состояния шпинели $Mn_a^{2+}(Fe_b^{3+})_2O_4$, в которой в b -положениях присутствуют только ионы Fe^{3+} , ближний порядок практически отсутствует. Поскольку перемещение иона Mn^{2+} требует затраты энергии, то в результате процесса разупорядочения энергия всей системы будет увеличиваться с увеличением x .

При x , больших или меньших некоторого определенного значения, может происходить увеличение энергии системы в результате возникновения ближне-

го порядка в расположении ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} , находящихся в b -положениях.

Особенно благоприятны для возникновения ближнего порядка те случаи, когда концентрации ионов марганца и железа находятся в простом отношении. Поэтому вблизи этих концентраций энергия упорядочения будет проходить через максимум, а на кривой зависимости общей энергии от x будут возникать участки с отрицательным наклоном и минимумами (рис. XVIII.11).

Как видно из рисунка, один из этих минимумов лежит вблизи $x = 0,2$.

Следует подчеркнуть, что при наличии такой сложной зависимости нельзя проанализировать полученные результаты с помощью закона действующих масс, просто выражая K (через ΔH) как функцию от x . Закон действующих масс основывается на представлении о хаотическом распределении атомов по всем возможным положениям. При наличии ближнего порядка такое распределение, очевидно, не будет случайным, и поэтому выражение для концентрации не будет описываться обычными уравнениями.

Важная роль ближнего порядка была показана расчетами Фервея с сотр. и экспериментально изучена для системы $NiFe_2O_4$ — $FeNi_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ Гортером [176].

Вполне возможно, что слабая температурная зависимость катионного распределения объясняется, с одной стороны, компенсационным эффектом, и с другой — процессом окисления — восстановления при взаимодействии с атмосферой [51]. Катионное равновесие с участием вакансий, которые, как правило, всегда могут образоваться в процессе разупорядочения, можно описать так же, как это делалось для чисто ионного равновесия.

Например, для реакции



можно написать

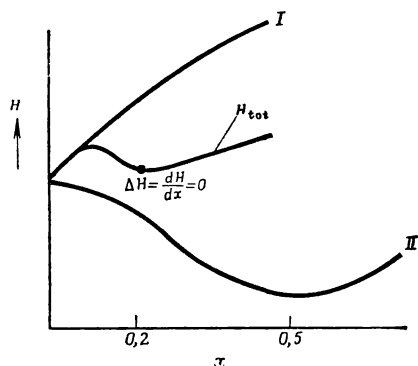
$$\frac{[V_a][Fe_b^{3+}]}{[V_b][Fe_a^{3+}]} = K = \exp(-\Delta G/kT).$$

Здесь возникают те же трудности, что и при описании ионных равновесий. До настоящего времени в литературе отсутствуют экспериментальные данные о распределении вакансий. Поскольку вакансии как в a -, так и b -положениях участвуют в установлении ионного равновесия, их детальное изучение поможет, вероятно, пролить некоторый свет на саму проблему вакансий в шпинелях.

Очевидно, вакансии должны также принимать участие в обменных реакциях с газовой фазой. Реакции такого типа уже использовались для определения энергетических уровней ионов.

Для полного описания равновесия «газ — твердая фаза» с участием сложных структур, как это делалось в случае простых систем типа PbS , $CdFe$ и др., необходимо учитывать как транспортные реакции, так и реакции, описывающие собственное разупорядочение и образование собственных электронных и атомных дефектов (дефекты по Шоттки, см. разд. XIII.1.8), а также условие нейтральности. Хотя для одной из шпинелей (Fe_3O_4) и была определена зависимость состава (отклонение от стехиометрии) от условий эксперимента (T , p_{O_2}) [52], тем не менее до настоящего времени эта задача полностью не решена*.

* Для знакомства с последними исследованиями в этом направлении см. работу [52a].



Р и с. XVIII.11. Схематические кривые зависимости общей энтальпии системы от степени разупорядочения (x) для $(Mn_a^{2+})_{(x-1)}(Fe_a^{3+})(Mn_b^{2+})_x(Fe_b^{3+})_{(1-x)}$. Кривая I относится к нормальному разупорядочению, кривая II — к разупорядочению ближнего порядка. (по данным О'Киффа [50]).

XVIII.2. ЛЕД

XVIII.2.1. Дефекты в чистом льде

Интересным примером равновесия дефектов специфической природы может служить лед. Лед имеет кристаллическую решетку, в которой атомы кислорода образуют упорядоченную сверхструктуру, соответствующую положениям Zn и S в вюрците (гексагональный лед) или сфалерите; структура последнего аналогична структуре алмаза (кубический лед) *. Что касается водорода, то до последнего времени дальний порядок для атомов водорода не был обнаружен. Бернал и Фаулер [54] первыми предположили, что атомы водорода находятся на линиях, соединяющих атомы кислорода. Это предположение приводит к следующим правилам (ближний порядок):

1) один атом водорода приходится на одну связь (образование водородной связи);

2) каждый атом водорода находится ближе к одному из двух атомов кислорода;

3) вблизи каждого атома находятся два атома водорода, т. е. молекула воды как бы сохраняет свою структуру.

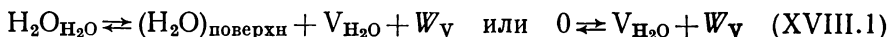
На основе этих правил можно построить большое число различных конфигураций. Так, для N молекул возникает $(3/2)^N$ конфигураций [55, 56], однако только одна из конфигураций будет характеризоваться дальним порядком. Существование энтропии при абсолютном нуле, примерно равной $S = k \ln (3/2)^N = R \ln 3/2$, указывает на то, что фактически все конфигурации осуществляются. Это подтверждает существование ближнего порядка, вытекающего из правил Бернала — Фаулера, и отсутствие дальнего порядка. Различная роль всех конфигураций указывает на возможность перехода от одной конфигурации к другой по крайней мере при высоких температурах. Такой переход был бы затруднен, если бы кристалл был построен согласно рассмотренным выше правилам, поскольку в таком случае каждая возникшая конфигурация оказывается точно фиксированной и не дает своего вклада в описанную выше конфигурационную энтропию. Кроме того, должны были бы отсутствовать диффузия, ионная проводимость и диэлектрическая поляризация. Но поскольку все эти явления наблюдаются в действительности, необходимо несколько видоизменить приведенные выше правила. Нет ничего удивительного в том, что и в данном случае дефекты позволяют указать выход из создавшегося положения.

При рассмотрении свойств льда необходимо учитывать три типа дефектов. Прежде всего, как было найдено, диффузия атомов водорода и кислорода во льду осуществляется с одинаковым коэффициентом диффузии [57, 58]. Это указывает на перемещение целых молекул воды. Для объяснения этого факта необходимо предположить наличие междоузельных молекул воды или вакансий H_2O .

Концентрацию любого из этих дефектов можно описать с помощью выражения

$$c = Nf \exp(-W/kT),$$

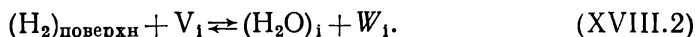
где N — концентрация молекул (в случае вакансий) или междоузлий (в случае междоузельных молекул), f — фактор, учитывающий возможные изменения в колебательной энтропии, а W — изменение энтальпии при образовании дефектов **, число $N = 3 \cdot 10^{22}$ молекул или узлов на 1 см^3 ; коэффициент f , вероятно, близок к единице. В процессе разупорядочения льда образуются два типа дефектов:



* Подробный обзор литературы по этому вопросу содержится в работах Грэнхера и Оустона [53].

** В этом разделе во избежание путаницы с обозначением H , принятым для водорода, для обозначения изменения энтальпии вместо ΔH используется буква W .

или



Концентрации обоих дефектов являются независимыми, так же как и для нейтральных междоузельных атомов и вакансий в элементарных твердых телах. Если не учитывать перегруппировку окружающих вакансию частиц, то величина W_v будет равна теплоте испарения льда, т. е. $W_v = 0,5$ эв. Однако релаксация решетки вблизи вакансии может несколько уменьшить эту величину. Величину W_1 можно представить в виде суммы

$$W_{\text{испар}} + W_{\text{Ван-дер-Ваальс}} + W_{\text{отталки}}.$$

Согласно Грэнихеру * [59] она равна

$$W_1 = 0,53 - 0,15 + 0,3 \approx 0,7 \text{ эв.}$$

Таким образом, оказывается, что вакансии играют основную роль при объяснении свойств льда, в частности диффузию атомов водорода и кислорода можно объяснить миграцией этих вакансий.

Для объяснения перехода от одной конфигурации льда к другой и для объяснения электрических свойств льда необходимо рассмотреть еще два типа дефектов. Ими являются дефекты ионизации и вращения [60]. Первые возникают в результате смещения иона H^+ вдоль связи от одного иона кислорода к другому. В результате одна из молекул H_2O теряет ион водорода, а соседняя приобретает его согласно реакции



Образование дефекта такого типа является нарушением третьего правила Бернала — Фаулера. После первоначального смещения ионы OH' и OH_3^+ по-прежнему продолжают занимать соседние положения. Разделение образовавшихся зарядов может осуществляться путем последовательных аналогичных перемещений с участием ионов H^+ на других связях. Так образуются «свободные» ионы OH' и OH_3^+ .

Второй тип дефектов может возникнуть в результате вращения молекулы H_2O вокруг одной из связей. Это приводит к локализации двух ионов водорода на одной из связей, что является нарушением первого правила Бернала — Фаулера.

Вращение соседних молекул H_2O приводит к разделению на связи дважды занятые (D) и незанятые (L) (от немецкого Lücke — пустота или leer — пустой). Образование этих ориентационных дефектов можно описать уравнением



или, считая, что D- и L-дефекты образуются в идеальном кристалле, уравнением



Необходимо заметить, что ионизация приводит к образованию заряженных дефектов, а вращение — к дефектам, которые являются нейтральными **. Применение к уравнениям (XVIII.3) и (XVIII.4) закона действующих масс позволяет получить для концентраций обоих типов дефектов уравнения типа

* Грэнихер фактически вычисляет одновременно энергию образования вакансии и междоузлия (т. е. дефект по Френкелю). Поскольку эти два процесса являются независимыми, удобнее рассматривать эти энергии раздельно.

** Заряд, о котором здесь идет речь, является тем эффективным зарядом, который входит в уравнение общей нейтральности. Что касается диэлектрической поляризации, то в этом случае оба типа дефектов обладают зарядом, равным в случае ионов $2q$, а в случае ориентационных дефектов $-0,6q$ по данным работы [61] или $(0,4-0,5)q$ по данным работы [61a].

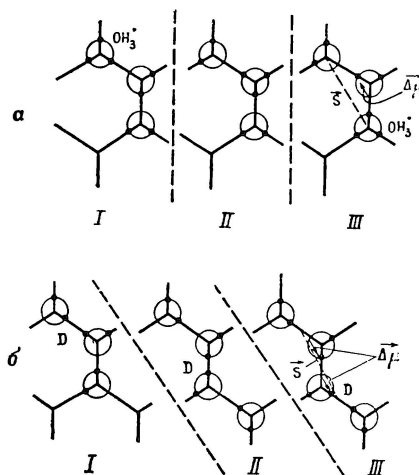
Шоттки [62]

$$[\text{OH}'] [\text{OH}_3^+] = K_I = N^2 f^2 \exp(-W_I/kT) \text{ см}^{-6}, \quad (\text{XVIII.3}')$$

$$[\text{D}] [\text{L}] = K_O = N^2 f'^2 \exp(-W_O/kT) \text{ см}^{-6}, \quad (\text{XVIII.4}')$$

где N — число молекул воды в 1 см^3 , а f и f' — факторы, связанные с изменениями колебательной энтропии за счет изменения колебательных частот вблизи образовавшихся дефектов.

Грэнихер [59] показал, что миграция всех четырех типов дефектов приводит к переориентации перемещающихся молекул воды. Механизм такого вращения



Р и с. XVIII.12. Два последовательных этапа диффузии OH_3^+ (а) и D (б) (по Грэнихеру [59]). Четвертая связь каждой молекулы для простоты на рисунке не показана. S соответствует перемещению после двух этапов; $\Delta\mu$ — изменение дипольного момента перемещающихся молекул. Следует иметь в виду, что значение $\Delta\mu$, определяемое движением двух дефектов в одинаковом направлении, имеет противоположный знак.

рассмотрен на примере OH_3^+ и D (рис. XVIII.12). Аналогичный эффект (но противоположного знака) возникает при перемещении OH' и $-\text{L}$. Теоретический анализ поведения этих дефектов в переменном поле показывает, что ионизационные дефекты должны вызвать появление изотропной диэлектрической проницаемости, равной ~ 23 ; с другой стороны, ориентационные дефекты способствуют возникновению анизотропной диэлектрической проницаемости, равной ~ 100 . Последняя величина, а также величина анизотропии (15%) хорошо совпадают с опытными данными, поэтому наблюдаемую на опыте диэлектрическую проницаемость льда можно объяснить наличием дефектов вращения.

В чистом льде D - и L -дефекты присутствуют в одинаковых концентрациях ($=K_O^{1/2}$). Влияние каждого из этих дефектов на диэлектрическую проницаемость определяется скоростью их миграции. Дальнейший анализ, проведенный на кристаллах льда, легированных HF [63]*, первоначально показал, что D -дефект обладает небольшой энергией активации миграции (энергия активации для D -дефекта примерно равна $0,02 \text{ эв}$ по сравнению с энергией активации L -дефекта, равной $0,095 \text{ эв}$). Это означает, что D -дефекты наиболее сильно

влияют на диэлектрическую проницаемость. Однако в более позднем исследовании Яккард [64] приходит к другому выводу. По его данным

$$W_{\text{diff. D}} \approx W_{\text{diff. L}} = 0,235 \pm 0,01 \text{ эв},$$

т. е. оба дефекта примерно одинаково влияют на диэлектрическую постоянную. В этой работе было также показано, что $W_I = 1,2 \text{ эв}$ и $W_O = 0,68 \text{ эв}$, откуда

$$K_I = 1,4 \cdot 10^{44} \exp(-1,2q/kT) \text{ см}^{-6},$$

$$K_O = 4 \cdot 10^{46} \exp(-0,68q/kT) \text{ см}^{-6}.$$

Таким образом, в чистом льде концентрации D - и L -дефектов будут гораздо больше, чем концентрации OH' и OH_3^+ . В этих выражениях предэкспоненциальные множители по своей величине близки к взятому в квадрате числу молекул воды, находящихся в 1 см^3 , т. е. $\sim 10^{45} \text{ см}^{-6}$, как и следовало ожидать.

* Объяснение эффектов, вызываемых HF , дано в разделе XVIII.2.2.

Значительно больше внимания уделялось энтальпийным членам. Так, делались попытки проверить модель дефектов путем определения энергии образования различных дефектов и сравнения экспериментальных значений с рассчитанными. В случае разупорядочения за счет дефектов вращения

$$W_0 = E_D + E_L - 2E_H,$$

где E_D , E_L и E_H — соответственно энергия связи между двумя атомами водорода, атомами кислорода и водорода и одним атомом водорода (т. е. обычная водородная связь).

Бьеррум [60], предполагая на атомах водорода наличие эффективных зарядов, равных $\sim 0,15q$, нашел, что $E_D = E_L = -E_H \approx 6$ ккал/моль и, таким образом, $W_0 = 24$ ккал/моль = 1 эв. Рассчитанное значение, следовательно, заметно отличается от экспериментального, равного 0,68 эв.

Следует, однако, отметить, что совпадение экспериментальных и рассчитанных величин зависит от предположения о величине малых эффективных зарядов. Полный заряд на водороде приводит к более высокому значению энергии, в частности для D-дефекта.

Коуэн с сотр. [64a] установили, что конфигурация с двумя атомами водорода, расположенными вблизи друг от друга на одной линии с соседними атомами кислорода, не является устойчивой. Выигрыш энергии происходит при перемещении этих атомов в противоположных от связи направлениях. Коуэн с сотр. рассматривал вращение целых молекул воды. Такое вращение, очевидно, приводит к напряжению соседних водородных связей этих молекул; при этом минимум энергии достигается при повороте на $15-20^\circ$. Приняв $E_H = - (0,2-0,3)$ эв и $E_L = 0$, они определили энергию $W_0 = 1,7-2,2$ эв (без учета вращения), которая уменьшалась до $W_0 = 1,3-1,0$ эв при учете эффекта поворота на 20° . Согласно Дунитцу [65] оценка Коуэна является слишком оптимистической. Этот автор нашел для E_D величину 60 ккал/моль $\approx 2,5$ эв, которая исключает возможность существования D-дефекта.

Дунитц высказал предположение о существовании так называемого X-дефекта, а не D-дефекта. X-дефект возникает при повороте молекул H_2O на 60° (вместо 120° , как это необходимо для возникновения D-дефекта); при этом атом водорода находится на свободной связи, направленной по биссектрисе угла между нормальными связями. Дунитц дал оценочное значение $E_X \sim 10$ ккал/моль ($= 0,4$ эв). Используя полученное значение E_X , а также величины $E_H = 0,25$ эв и $E_L = 0$, получаем $W_0 = 0,9$ эв. Следствия, вытекающие из наличия X-дефектов, оказываются такими же, как и для D-дефекта. Тем не менее количественное различие между ними все же существует. Движение X-дефекта связано с перемещением двух молекул на 60° вместо поворота одной молекулы на 120° , как это происходит для D-дефекта. Дунитц оценил $W_{diff X}$ равной 20 ккал ($= 0,85$ эв) по сравнению с величиной 0,25 эв для $W_{diff L}$. Поэтому, хотя X-дефекты и присутствуют в количестве, равном L-дефектам, тем не менее диэлектрические свойства воды, очевидно, объясняются наличием именно L-дефектов. В дальнейшем мы увидим, что существует еще один тип дефекта, появление которого позволяет понизить высокую энергию образования D-дефекта.

Как указывал Грэнихер, интересным свойством миграции единичных дефектов является их способность препятствовать перемещению других дефектов того же типа вдоль выбранного пути за счет поворота молекул H_2O . Поэтому миграция одного типа дефектов не может вызвать постоянный ионный ток, который наблюдался экспериментально [66]. Далее, Грэнихер показал (и это легко увидеть из рис. XVIII.12), что повороты молекул H_2O за счет групп OH_2 и D, перемещающихся в ту же сторону, имеют противоположное направление. Аналогичная картина имеет место для групп OH' и L. Группы OH_2 и OH' (или D и L), перемещающиеся в одинаковом направлении, также оказывают противоположное влияние на повороты молекулы H_2O . Поскольку электриче-

ское поле стремится переместить группы OH_3^- и D в одном направлении, а группы OH' и L — в противоположном, постоянный ионный ток может возникнуть только при условии, если существует одновременная миграция по крайней мере одного иона и одного ориентационного дефекта. Скорость всего процесса будет зависеть от наиболее медленной из этих двух стадий, скорость которой определяется произведением концентрации на подвижность. Как мы уже видели, концентрация ионов OH_3^- и OH' значительно меньше концентрации ориентационных дефектов, причем разница в энергии образования этих дефектов, отнесенная к одному дефекту и равная $1/2 (1,2 - 0,68) = 0,26 \text{ эв}$, способствует образованию последних. В то же время энергия активации миграции ионов близка к нулю, в то время как согласно Яккарду [64] $W_{\text{diff L}} = W_{\text{diff D}} (W_{\text{diff D}}, \text{ очевидно, можно заменить на } W_{\text{diff x}}) \sim 0,24 \text{ эв}$. Таким образом, оба процесса протекают с примерно одинаковыми скоростями, причем, очевидно, скорость миграции ориентационных дефектов будет несколько больше. Благодаря этому ионная проводимость льда в постоянном поле будет определяться миграцией ионов OH_3^- и OH' .

До настоящего момента рассматривалось хаотическое распределение различных дефектов. Согласно Эйгену с сотр. [67] необходимо учесть взаимодействие между ионными дефектами, с одной стороны, и ориентационными дефектами — с другой.

Такое взаимодействие может привести к образованию ассоциатов типа $(\text{OH}_3^-, \text{L})$ или (OH', D) , которые, поскольку L- и D-дефекты двигаются не так быстро, как OH_3^- и OH' , представляют собой ловушки для последних. Концентрация ассоциатов определяется обычным образом с помощью закона действующих масс, например

$$\frac{[(\text{OH}_3^-, \text{L})]}{[\text{OH}_3^-][\text{L}]} = K_{\text{OH}_3\text{L}}.$$

Для заряженных ассоциатов необходимо также учитывать условие нейтральности

$$[\text{OH}_3^-] + [(\text{OH}_3^-, \text{L})'] = [\text{OH}'] + [(\text{OH}, \text{D})'].$$

Поскольку концентрация ассоциатов мала, условие нейтральности, как и раньше, может быть выражено приближенным уравнением

$$[\text{OH}'] = [\text{OH}_3^-].$$

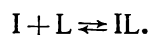
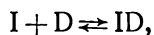
В этом случае ассоциаты участвуют в процессе как примесные частицы, не влияя на общую картину. Однако если концентрация ассоциатов велика, то уравнение нейтральности изменяется и принимает вид

$$[(\text{OH}_3^-, \text{L})'] = [\text{OH}'], \quad [(\text{OH}, \text{D})'] = [\text{OH}_3^-], \quad [(\text{OH}_3^-, \text{L})'] = [(\text{OH}, \text{D})'].$$

Вследствие этого концентрации ионов OH' и OH_3^- могут оказаться различными.

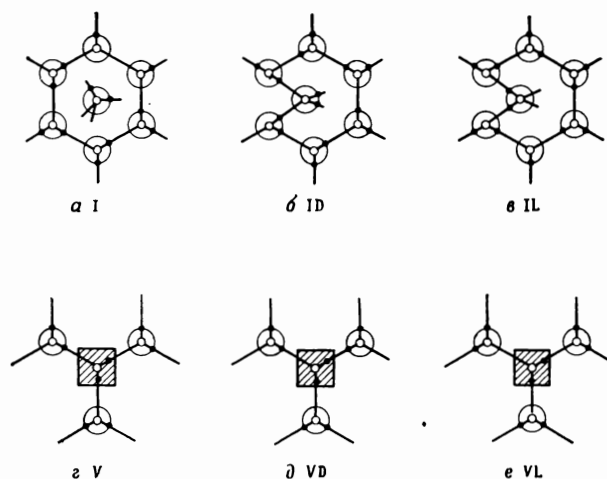
Рассмотренные выше ассоциаты, вероятно, не влияют существенным образом на свойства чистого льда. Однако их необходимо учитывать в случае льда, легированного примесями, в котором концентрация дефектов становится значительно больше (см. разд. XVIII 2.2).

Вполне возможно, что более важную роль играют ассоциаты другого типа. Как указывал Хаазе [68], энергия активации диффузии кислорода и водорода (0,58 эв) по величине такая же, как и для механической и диэлектрической релаксации. Кроме того, частотные факторы для этих двух процессов также почти одинаковы. Хотя такое совпадение может быть и случайным, тем не менее представляется интересным допустить, что все эти эффекты зависят от перемещения одного и того же дефекта. С этой целью Хаазе предположил существование ассоциата между междоузельной молекулой воды I и D- или L-дефектом



Обычно предполагают, что благодаря образованию двух водородных связей энергия образования ассоциатов равна $-0,5$ эв (рис. XVIII. 13, б, в). Если изменение энтальпии при образовании пары D- и L-дефектов принять равным $0,5$ эв и аналогичным образом оценить изменение энтальпии при образовании I-дефекта путем переноса молекулы воды из нормального узла на поверхности кристалла в междоузлие внутри кристалла (включая разрыв двух водородных связей), то изменение энтальпии при образовании одного ассоциата окажется равным $0,25$ эв. В этом случае концентрация ассоциатов при 0°C будет величиной того же порядка, что и для свободных D и L-дефектов ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), и гораздо больше, чем в случае I-дефектов ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$).

На основе соображений, аналогичных выдвинутому Коуэном с сотр. [64a] и Дунитцем [65], Хаазе считает, что теплота образования пары дефектов $D + L$



Р и с. XVIII.13. Схематическое изображение междоузельных молекул воды (I) и ассоциатов ID и IL, предложенное Хаазом [68], а также вакансии воды (V) и ассоциатов VD и VL, предложенное автором. Четвертая связь каждой молекулы на рисунке не изображена, за исключением первого случая.

значительно больше $0,5$ эв из-за электростатического отталкивания. Это приводит к уменьшению концентрации D- и L-дефектов и не влияет на концентрацию ассоциатов. Электростатическое отталкивание способствует также тому, что ассоциаты становятся основными частицами в решетке льда.

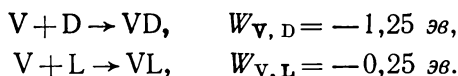
Благодаря энергии сцепления ассоциаты могут мигрировать как отдельные частицы. В этом процессе междоузельные молекулы воды могут выступать в роли замещающих другие молекулы, которые могут затем попасть в междоузлия. Описанные выше ассоциаты совмещают свойства единичных дефектов, из которых они построены. Так, они способны переносить кислород и водород и обуславливать переориентацию молекул воды. Поэтому они оказываются такими дефектами, которые могут быть использованы для объяснения наблюдаемой связи между диффузией и релаксацией. Однако на этот счет существуют некоторые возражения. Как мы видели, Грэнхер [59] предполагал, что изменение энтальпии образования междоузельных молекул воды равно $\sim 0,7$ эв. Полученная энергия оказалась больше той, которая необходима для разрыва двух водородных связей ($0,5$ эв). Разница в этих величинах объясняется главным образом силами отталкивания или, другими словами, пространственными затруднениями. Как видно из рис. XVIII. 13, водородные связи междоузельных молекул H_2O с D- или L-дефектами будут значительно напряжены, поскольку угол между ними несколько меньше половины тетраэдрического угла. В связи с этим энергетический баланс должен быть гораздо менее благоприятным, чем

это предполагалось Хаазе. Ранее энтальпия образования одного из ассоциатов была найдена равной 0,25 эв. Согласно нашей оценке эта величина значительно больше ($\sim 0,6$ эв), что понижает концентрацию ассоциатов при 0°C до $\sim 10^{12}\text{ см}^{-3}$.

Другим типом дефектов, чьи транспортные свойства должны быть аналогичны свойствам дефектов типа ID и IL, являются ассоциаты VD и VL, у которых места междоузельных молекул воды занимают вакансии (рис. XVIII.13 д, е). Для этих дефектов энергетический баланс более благоприятен.

Образование вакансий в совершенном кристалле требует разрыва четырех связей; половина этой энергии возвращается кристаллу, когда удаляемая молекула достигает поверхности. Отсюда следует, что общая затрата энергии эквивалентна энергии двух связей: $W_V = 0,5$ эв. Релаксационные процессы могут понизить эту величину примерно до 0,4 эв. Для образования вакансии вблизи L- или D-дефекта требуется меньше энергии, что облегчает образование VL- или VD-ассоциатов.

При образовании L-дефекта разрываются три связи, а образуются две, так что затрата энергии идет на разрыв одной водородной связи и равняется $\sim 0,25$ эв. В случае D-дефекта картина менее ясна: происходит разрыв как трех нормальных связей, так и D-связи. Если D-связь отвечает большой положительной энергии, что вполне вероятно, исходя из представлений Дунитца [65], то получаемый результат будет больше соответствовать реальной картине. При осторожной оценке энергии разрыва D-связи ($E_D = +1$ эв) в предположении равенства энергии релаксации для ассоциатов и единичных вакансий (0,1 эв) получаем энергии образования вакансий вблизи L- и D-дефектов, равные соответственно $+0,15$ и $-0,85$ эв. Разница между ними и энергией образования нормальных вакансий дает энергию ассоциации



Энтальпия образования пар ассоциатов по реакции



равна

$$W_{VD,VL} = 2W_V + W_0 + W_{V,D} + W_{V,L} = 0,8 + 1,5 - 1,25 - 0,25 = 0,8 \text{ эв}.$$

Благодаря большому значению $W_{V,D}$ концентрация образовавшихся VD-центров будет больше, чем единичных D-дефектов. Это, однако, не наблюдается для VL-дефектов. Поэтому процесс образования центров, содержащих D- и L-дефекты, должен быть переписан следующим образом:



где

$$[VD] \approx [L].$$

Изменение энтальпии этого процесса равно

$$W_{VD,L} = W_V + W_0 + W_{V,D} = 0,65 \text{ эв}.$$

Последняя величина почти точно совпадает с наблюдаемым значением (0,68 эв), которое ранее приписывалось энергии образования единичных ориентационных дефектов. Таким образом, VD- и L-дефекты должны заменить D- и L-дефекты, использованные при первоначальном рассмотрении.

Известно, что процессы релаксации обладают такой же энергией активации, как и диффузия кислорода и водорода. Этот факт легко объяснить, предположив, что оба процесса обусловлены движением VD-дефектов.

В следующем разделе показано, каким образом примесные атомы должны влиять на концентрацию дефектов и, следовательно, на физические свойства кристаллов. Вначале мы проследим это на модели с единичными дефектами, а затем рассмотрим, как введение ассоциатов влияет на полученные результаты.

XVIII.2.2. Равновесие дефектов во льде, легированном HF, NH₃ и LiOH

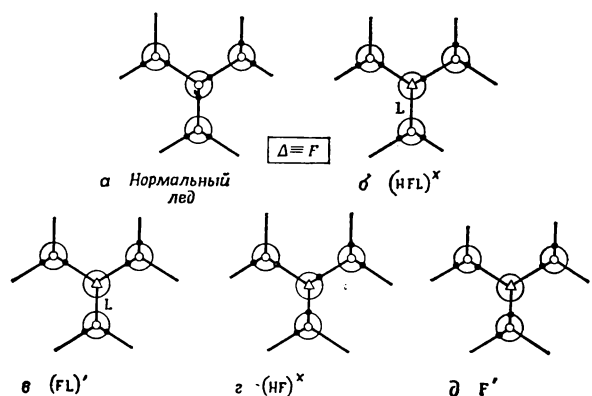
Из предыдущего раздела видно, что лед обладает обычными молекулярными дефектами (вакансиями и междоузельными частицами). Помимо них, существует два аномальных типа дефектов, а именно дефекты, обусловленные группой OH' и OH₃^{*}, где

$$[\text{OH}'] [\text{OH}_3^*] = K_I, \quad (\text{XVIII.3}')$$

а также незаполненные и дважды занятые водородные связи (L- и D-дефекты по Бьерруму), для которых

$$[\text{L}] [\text{D}] = K_O. \quad (\text{XVIII.4}')$$

Введение в лед веществ, подобных HF, влияет на указанные дефекты таким же образом, как в обычных упорядоченных кристаллах примесные атомы переменной валентности влияют на концентрацию собственных электронных или



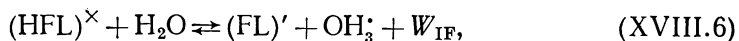
Р и с. XVIII.14. Конфигурации центров фтора во льде, легированном HF (б, в, г, д); картина для чистого льда (а) приводится для сравнения. Как и на рис. XVIII.12, четвертая связь каждой молекулы не показана.

атомных дефектов [62, 64]. Поскольку атом фтора обладает примерно одинаковым радиусом с атомом кислорода, логично предположить, что в решетке фтор занимает место кислорода. Ион водорода, принадлежащий HF, образует нормальную связь, однако благодаря разнице в составе между HF и H₂O одна водородная связь не возникает (т. е. образуется L-дефект).

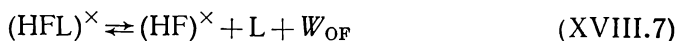
Вначале незаполненная связь может быть расположена вблизи иона фтора и поэтому процесс внедрения можно представить в виде



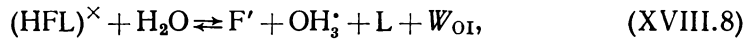
т. е. через образование нейтрального комплекса (рис. XVIII.14, б). Этот комплекс может диссоциировать тремя путями. В первую очередь он может отщеплять ион H⁺ согласно реакции



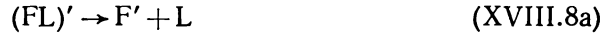
способствуя тем самым образованию (FL)'-центра (рис. XVIII.14, в). Во-вторых, поворот соседних молекул воды может привести к расщеплению незанятой связи



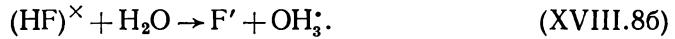
с образованием $(\text{HF})^\times$ -центра (рис. XVIII.14, з). И, наконец, в-третьих, два упомянутых выше процесса диссоциации могут протекать одновременно



приводя к образованию F' -центра (рис. XVIII.14, д). F -центр, конечно, может возникать еще двумя дополнительными путями, а именно за счет отщепления L от $(\text{FL})'$ по реакции (XVIII.6)



и отщепления H^+ от $(\text{HF})^\times$, согласно реакции (XVIII.7)



Помимо этого, могут образовываться ассоциаты OH_3' с L , OH' с D и V с D или L , как это рассматривалось в предыдущем разделе. Здесь ради простоты мы не будем учитывать образование таких ассоциатов. Следует также отметить, что уравнения (XVIII.8) — (XVIII.8, а, б) описывают образование свободных OH_3' и L без учета OH' или D -дефекта, как это требуется по реакциям (XVIII.1) и (XVIII.2).

На основании закона действующих масс для процессов (XVIII.6) — (XVIII.8) легко получить следующие соотношения:

$$\frac{[\text{OH}_3'] [\text{FL})']}{[(\text{HFL})^\times]} = K_{\text{IF}} = N f^{\text{II}} \exp(-W_{\text{IF}}/kT) \quad (\text{XVIII.6'})$$

$$\frac{[(\text{HF})^\times] [\text{L}]}{[(\text{HFL})^\times]} = K_{\text{OF}} = N f^{\text{III}} \exp(-W_{\text{OF}}/kT), \quad (\text{XVIII.7'})$$

и

$$\frac{[\text{F}'] [\text{OH}_3'] [\text{L}]}{[(\text{HFL})^\times]} = K_{\text{OI}} = N^2 f^{\text{IV}} \exp(-W_{\text{OI}}/kT). \quad (\text{XVIII.8'})$$

Аналогичные соотношения можно написать для реакций (XVIII.8a) и (XVIII.8б)

$$\frac{[\text{F}'] [\text{L}]}{[(\text{FL})']} = K_{\text{I, O}} = N f^{\text{V}} \exp(-W_{\text{I, O}}/kT),$$

$$\frac{[\text{F}'] [\text{OH}_3']}{[(\text{HF})^\times]} = K_{\text{O, I}} = N f^{\text{VI}} \exp(-W_{\text{O, I}}/kT).$$

Нетрудно видеть, что

$$K_{\text{OF}} K_{\text{O, I}} = K_{\text{IF}} K_{\text{I, O}} = K_{\text{OI}},$$

откуда

$$W_{\text{OF}} + W_{\text{O, I}} = W_{\text{IF}} + W_{\text{I, O}} = W_{\text{OI}}.$$

В дополнение мы можем воспользоваться условием нейтральности

$$[\text{OH}'] + [(\text{FL})'] + [\text{F}'] = [\text{OH}_3'], \quad (\text{XVIII.9})$$

а также уравнением баланса по фтору

$$[\text{F}]_{\text{tot}} = [(\text{HFL})^\times] + [(\text{HF})^\times] + [(\text{FL})'] + [\text{F}'] \quad (\text{XVIII.10})$$

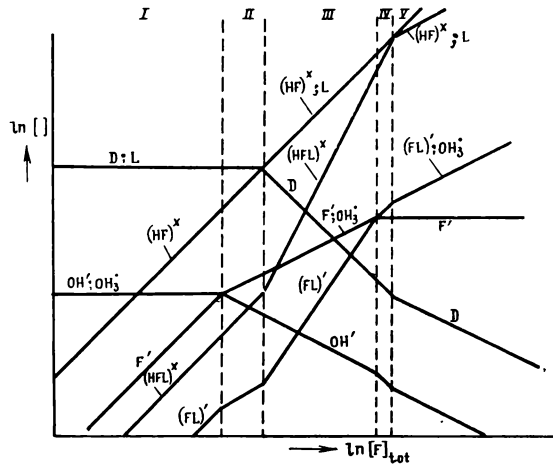
и баланса D-L-дефектов

$$[\text{L}] = [(\text{HF})^\times] + [\text{F}'] + [\text{D}]. \quad (\text{XVIII.11})$$

Из уравнений (XVIII.3') — (XVIII.11), зная необходимые константы, легко вычислить концентрации всех дефектов как функцию $[\text{F}]_{\text{tot}}$. Согласно Штейнману и Грэнихеру [62] $W_{\text{OF}} \approx 0$ (см. рис. XVIII.14, б и з). В то же время энергия ионизации HF , будучи намного меньше, чем соответствующая энергия воды, является заметной величиной. Полагая $W_{\text{OF}} = 0$, примем, что

$$W_{\text{IF}} \approx W_{\text{O, I}} \approx W_{\text{OI}}.$$

Поскольку $W_{OF} = 0$, можно предположить, что диссоциация за счет поворота молекул протекает согласно уравнению (XVIII.7) практически полностью и соответственно концентрация частиц $(HFL)^{\times}$ в уравнении (XVIII.10) будет пренебрежимо малой. Наоборот, процессы ионизации (XVIII.6)



Р и с. XVIII.15. Схематическая диаграмма зависимости концентрации дефектов во льде, легированном HF, от содержания фтора.

и (XVIII.8), сопровождающиеся значительными энергетическими эффектами, не будут идти до конца; поэтому материальный баланс по фтору (XVIII.10) можно описать приближенным соотношением

$$[F]_{tot} \approx [(HF)^{\times}].$$

Если содержание фтора невелико, то уравнение (XVIII.9) можно заменить приближенным соотношением

$$[OH^{\cdot}] \approx [OH_3^{\cdot}],$$

а уравнение (XVIII.11) — соотношением

$$[L] \approx [D].$$

Это позволяет прийти к решению, соответствующему рис. XVIII.15 (область I). При увеличении $(F)_{tot}$ условие нейтральности нарушается, осуществляется переход в область II, которой отвечают приближенные уравнения

$$[F]_{tot} = [(HF)^{\times}], \quad [F^{\cdot}] = [OH_3^{\cdot}], \quad [D] = [L].$$

При более высоких концентрациях за этой областью следует область III, для которой

$$[F^{\cdot}] = [OH_3^{\cdot}], \quad [(HF)^{\times}] = [L] = [F]_{tot}.$$

Поскольку в этой области концентрация $[(HF)^{\times}]$ увеличивается прямо пропорционально тангенсу угла наклона, равному 2, а $[(FL)^{\cdot}]$ растет гораздо быстрее, чем $[F^{\cdot}]$, то при высоких концентрациях следует ожидать появления областей, для которых $[(FL)^{\cdot}] = [OH_3^{\cdot}]$ и $[F]_{tot} = [(HF)^{\times}] = [L]$ (область IV) и $[(FL)^{\cdot}] = [OH_3^{\cdot}]$, $[F]_{tot} = [(HFL)^{\times}]$ (область V). Однако до настоящего времени эксперименты проводились только в областях I—III. Следует отметить, что в области III концентрация L-дефектов увеличивается, а D-дефектов уменьшается пропорционально $[F]_{tot}$; в то же время концентрация $[OH_3^{\cdot}]$ растет пропорционально $[F]_{tot}^{1/2}$. Аналогичное поведение характерно для диэлектрической релак-

сации при высоких частотах (обусловленной D-дефектами) и для ионной проводимости при постоянном токе (за счет OH_3^+ -дефектов). Эта аналогия в поведении помогла выяснить роль указанных дефектов.

Необходимо отметить, что приведенная здесь трактовка, совпадающая в основном с объяснением Штейнмана, Грэнхера и Якарда, отличается только тем, что эти авторы не учитывали наложение ионизационного и ориентационного разупорядочения, приводящего к уравнению (XVIII.8). Тем не менее выводы авторов относительно изменения концентрации возникающих собственных дефектов от этого не изменяются. Анализ экспериментальных данных на основе рассмотренной этими авторами модели приводит к выводу, что

$$W_{\text{OF}} \approx 0, \quad W_{\text{IF}} = W_{\text{OI}} \approx 0,65 \text{ эв},$$

$$K_{\text{O, I}} = 1,6 \cdot 10^{23} \exp(-0,65q/kT) \text{ см}^{-3}.$$

Данное решение* приведено относительно $[\text{F}]_{\text{tot}}$. Таким же образом растворимость фтора можно выразить как функцию активности HF в основной фазе. В этом случае уравнение баланса по фтору необходимо заменить выражением

$$[(\text{HFL})^\times] = K [\text{HF}]_{\text{ext}}, \quad (\text{XVIII.5}')$$

полученным на основании закона действующих масс из уравнения (XVIII.5). Было показано, что линейное соотношение

$$[\text{F}]_{\text{tot}} \approx [(\text{HF})^\times]$$

наблюдается в областях I и II, а квадратичная зависимость — в области III. Аналогичный вид имеет решение для модели Дунитца, отличающееся только тем, что во всех случаях D-дефект заменяется X-дефектом.

Использование вакансий V и ассоциатов VD и VL требует введения дополнительных соотношений типа

$$[\text{V}] = N f_{\text{V}} \exp(-W_{\text{V}}/kT), \quad (\text{XVIII.12})$$

$$\frac{[\text{VD}]}{[\text{V}][\text{D}]} = K_{\text{V, D}} = 2N f_{\text{VD}} \exp(-W_{\text{V, D}}/kT), \quad (\text{XVIII.13})$$

$$\frac{[\text{VL}]}{[\text{V}][\text{D}]} = K_{\text{V, L}} = 2N f_{\text{VL}} \exp(-W_{\text{V, L}}/kT), \quad (\text{XVIII.14})$$

а уравнение материального баланса для D- и L-дефектов (XVIII.11) должно быть записано в виде

$$[\text{L}] + [\text{VL}] = [(\text{HF})^\times] + [\text{F}'] + [\text{D}] + [\text{VD}]. \quad (\text{XVIII.15})$$

Используя значения W_{V} , $W_{\text{V, D}}$, $W_{\text{V, L}}$ и W_{O} , равные соответственно 0,4, —1,25, —0,25 и 1,5 эв, найдем, что для чистого льда

$$[\text{VD}] = [\text{L}] > [\text{V}] > [\text{VL}] > [\text{OH}'], \quad [\text{OH}_3^+] \gg [\text{D}].$$

На рис. XVIII.16 представлены полученные кривые зависимости между концентрацией дефектов и содержанием фтора. Область I соответствует почти чистому льду; здесь концентрации всех фторсодержащих частиц пропорциональны $[\text{F}]_{\text{tot}}$. Области, в которых фтор играет основную роль, расположены в том же порядке, как и ранее. В областях II и III, как и для модели, не учитывающей образование ассоциатов, $[\text{OH}_3^+] \sim [\text{F}]_{\text{tot}}^{1/2}$. В области III

$$[(\text{HF})^\times] = [\text{L}] = [\text{F}]_{\text{tot}}, \\ [\text{VL}] \sim [\text{F}]_{\text{tot}} \text{ и } [\text{VD}] \sim [\text{F}]_{\text{tot}}^{-1}.$$

* Штейнман первоначально нашел меньшее значение, равное 0,08 эв.

Таким образом, предложенная модель может объяснить наблюдаемую линейную зависимость времени диэлектрической релаксации от содержания фтора точно так же, как и модель с единичными ориентационными дефектами, если предположить, что релаксация обусловливается миграцией L-дефектов. Равенство времени релаксации для диффузии кислорода и диэлектрической релаксации свидетельствует о том, что «активным» дефектом должен быть VD-дефект, а концентрация этих частиц будет уменьшаться при добавлении фтора. Однако возможно, что в чистом льде VD- и L-дефекты влияют почти одинаково на диэлектрическую релаксацию. В таком случае можно не заметить уменьшение концентрации VD-дефектов при добавлении фтора.

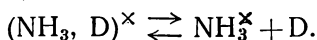
Поскольку кислород и водород переносятся за счет миграции VD-дефектов, то первоначальное линейное уменьшение коэффициентов диффузии этих элементов следует ожидать при сравнительно небольших концентрациях фтора, тогда как при более высоком содержании фтора, когда $[VL] > [VD]$, происходит линейное увеличение коэффициентов диффузии.

Это обстоятельство дает способ экспериментальной проверки модели.

Однако трудно ответить на вопрос, какие пары дефектов, VL и VD, с одной стороны или IL и ID — с другой, определяют диэлектрические свойства льда, поскольку, как указывал Хаазе, аналогичная зависимость существует также для IL- и ID-дефектов.

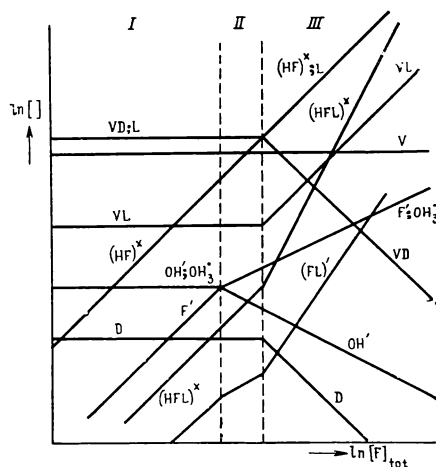
Различие между моделями с участием вакансий и междоузельных частиц можно установить путем соответствующих измерений при высоких давлениях, когда концентрация вакансий будет уменьшаться, а концентрация междоузельных молекул — увеличиваться с ростом давления [70].

При добавлении NH_3 во лед должны возникнуть противоположные эффекты: молекула NH_3 , замещающая OH_2 , будет играть роль D-дефекта, который легко распадается по реакции



При этом NH_3 стремится связать избыточные ионы H^+ , образуя NH_4^+ и OH^- . Как и в случае добавления HF, здесь могут возникнуть несколько структурных дефектов, а именно $(NH_3, D)^{\times}$, NH_3^{\times} , $(NH_4, D)^{\cdot}$ и NH_4^{\cdot} (рис. XVIII.17, а). В результате противоположного влияния молекул NH_3 и HF на образование дефектов льда введение этих соединений в одинаковой концентрации ($=NH_4F$) не должно влиять на электрические свойства льда. Тем не менее в действительности добавление NH_4F сказывается на электропроводности льда [71] *. Возможным, довольно тривиальным объяснением этого может служить тот факт, что использованный в работе [71] NH_4F был частично гидролизован и содержал избыток HF.

Согласно Эйгену с соотр. [67], гидрат окиси лития также оказывает влияние, противоположное действию HF. Этим авторам удалось показать это на ячейке,

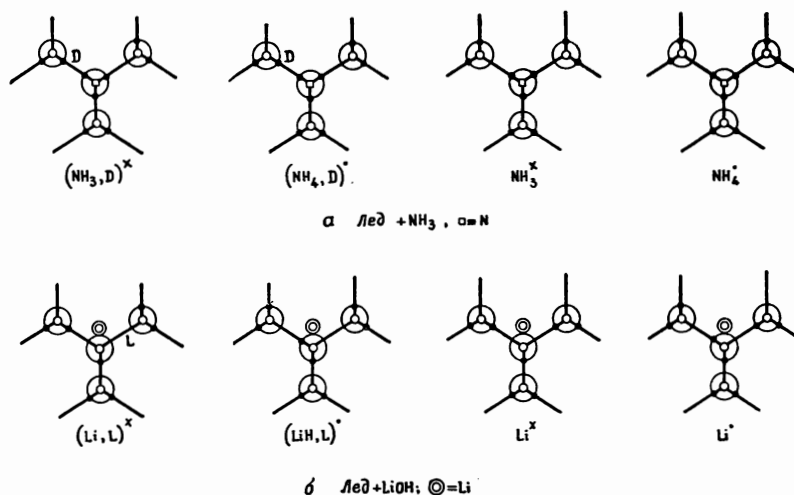


Р и с. XVIII.16. Схематическая диаграмма изменения концентрации дефектов во льде, легированном различными количествами фтора, с учетом образования ассоциатов VD и VL.

* В работе [71а] показано противоположное влияние NH_3 и NF на свойства льда. Авторами было обнаружено, что NH_4F увеличивает проводимость, причем характерное для этой системы значение достигается при небольшом избытке NH_3 . Этот факт объясняется слабыми основными свойствами NH_4OH и еще более слабыми кислотными свойствами HF.

состоящей из льда, легированного HF, находящейся в контакте со льдом, легированным LiOH (с катионными обменными мембранами в контакте с растворами кислот или щелочей в качестве обратимых электродов) *.

Несмотря на способность LiOH притягивать аналогично аммиаку ионы водорода из окружающего кристалла и таким образом увеличивать концентрацию ионов OH^- , это соединение не служит источником D-дефектов. Если ион лития расположен на одной из тетраэдрических связей, то он, очевидно, вообще не оказывает влияния на возникновение ориентационных дефектов. Если ионы



Р и с. XVIII.17. Конфигурации дефектов во льде, легированном NH_3 (а) и LiOH (б).

лития расположены вдали от связей, занимая междоузельные положения, то они могут служить источником L-дефектов, т. е. в этом отношении LiOH действует аналогично HF. Такое предположение кажется наиболее вероятным. На рис. XVIII.17, б схематически показаны конфигурации центров, возможные для этого случая: $(\text{Li}, \text{L})^+$, $(\text{LiH}, \text{L})^+$, Li^+ и Li . Поскольку L- и D-дефекты в одинаковой степени могут использоваться для объяснения механизма проводимости, то предпочтительное образование L-дефектов по сравнению с D-дефектами не будет уменьшать влияния LiOH на проводимость льда. При создании выпрямительного устройства важно, чтобы один и тот же тип ориентационного дефекта присутствовал в обеих секциях ячейки. Этим исключается возможная проблема барьеров. В таком случае свойства перехода будут определяться исключительно разницей в концентрациях ионов: в секции, легированной HF, избыточной проводимостью, а в секции, легированной LiOH, «дырочной» проводимостью за счет иона H^+ . Таким образом, эта ячейка должна вести себя аналогично p-n-переходу в полупроводнике.

Влияние NaOH, NH_4OH и солей на проводимость льда рассмотрено в работе [72].

ЛИТЕРАТУРА

1. Barth T. F. W., Posnjak E., Z. Kristallogr, **82**, 325 (1932).
2. Schmalzried H., Z. Phys. Chem. (N.F.), **28**, 203 (1961).
3. Verwey E. J. W., Heilmann E. L., J. Chem. Phys., **15**, 174 (1947).
4. Romeijn F. C., Philips Res. Rept., **8**, 304, 321 (1953).
5. Verwey E. J. W., de Boer J. H., Rec. trav. chim. Pays Bas, **55**, 531 (1936). Proc. Phys. Soc. (London), **49**, 66 (1937).

* Как оказалось [67], такая ячейка обладает свойствами выпрямителя.

6. Jonker G. H., *Physica*, **20**, 1118 (1954).
7. Jonker G. H., *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 165 (1959).
8. Lord H., Parker R., *Nature (London)*, **188**, 929 (1960);
Parker R., Smith M. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 76 (1961).
9. Jonker G. H., *Proc. Intern Conf. Semiconduct. Physics, Prague, 1960, Czech. Acad. Sci.*, 1961, p. 864.
10. Miller A., *Phys. Rev.*, **116**, 1481 (1959).
11. Orgel L. E., *An Introduction to Transition Metal Chemistry*, Methuen and Co., London, 1960, p. 57—66.
- 11a. Opik V., Pryce M. H. L., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A238**, 425 (1957).
12. Dunitz H. D., Orgel L. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20 (1957).
13. Lotgering F. K., in press.
14. Jonker G. H., private communication.
15. Jonker G. H., van Houten S., in *Halbleiterprobleme*, Ed. F. Sauter, Fr. Vieweg and Sohn Braunschweig, **6**, p. 139, (1961).
16. Verwey E. J. W., de Boer F., van Santen J. H., *J. Chem. Phys.*, **16**, 1091 (1948).
17. de Boer A. F., van Santen J. H., Verwey E. J. W., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1032 (1950).
- 17a. Sakamoto Y., Takahashi U. J., *Sci. Hiroshima Univ. Ser A-II*, **26**, 67 (1962);
Aoki I., *J. Coll. Arts. Sci., Chiba Univ., Nat. Sci. Ser. 2*, 115 (1957).
- 17b. Gorter E. W., *Philips Res. Rep.*, **9**, 295, 321, 403 (1954).
- 17b. Mulliken, *Phys. Rev.*, **43**, 279 (1933).
18. Orgel L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004 (1955).
19. Dunitz J. D., Orgel L. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20, 318 (1957).
20. McClure D. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 311 (1957).
21. McClure D. S., in *Solid State Physics*, Eds. D. Turnbull and F. Seitz, **9**, 400 (1959);
Moffitt W., Balhausen C. J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, (Ann. Rev. Inc. Palo Alto, 1956);
- 21a. Orgel L. E., *An Introduction to Transition Metal Chemistry*, Methuen and Co, London, John Wiley and Sons, New-York, 1960;
Griffith J. S., *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, 1961.
22. Goodenough I. B., Loeb A. L., *Phys. Rev.*, **98**, 391 (1955).
23. Orgel L. E., *J. Chem. Soc.*, 4756 (1952), *J. Chem. Phys.*, **23**, 1819 (1955).
24. Griffith J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 1, 229 (1956).
25. Cossee P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 489 (1958). Cossee P., van Arkel A. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 1 (1960).
26. Geschwind S., Remeka J. P., *J. Appl. Phys.*, **33**, 370 (1962).
27. Miller A., *J. Appl. Phys.*, **30**, Suppl. 2, 248 (1959).
28. Néel L., *Compt. rend*, **230**, 190 (1950).
29. Smart J. S., *Phys. Rev.*, **94**, 847 (1954).
30. Callen H. B., Harrison S. E., Kriessman C. J., *Phys. Rev.*, **103**, 851 (1956).
31. Kriessman C. J., Harrison S. E., *Phys. Rev.*, **103**, 857 (1956).
32. Pauthenet R., Bochirol L., *J. Phys. Radium*, **12**, 249 (1951);
Sakamoto N., Asaki T., Miyahara S., *J. Phys. Soc. Japan*, **8**, 677 (1953).
33. Weil L., Bochirol L., cit by [28].
34. Finch G. I., Sinha A. P. B., Sinha K. P., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A242**, 28 (1957).
35. Gorter E. W., *Nature*, **165**, 798 (1950).
36. Onishi H., Teranishi T., *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 35 (1961).
37. Brockman F. G., *Phys. Rev.*, **77**, 841 (1950).
38. Guiland C. J., *Phys. Radium*, **12**, 239 (1951).
39. Van Uitert L. C., *J. Appl. Phys.*, **28**, 478 (1957).
40. Richardson J. T., *Bull Am Phys. Soc.*, **6**, 353 (1961).
41. Bozorth R. M., Geller S., *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 263 (1959).
42. Rogalla W., Schmalzried H., *Proc. I.U.P.A.C. Conference London, 1963*.
43. Schmalzried H., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **67**, 93 (1963); *Naturwissenschaften*, **20**, 467 (1960).
44. Epstein D. J., Frackiewicz B., *J. Appl. Phys.*, **29**, 376 (1958).
45. Van Uitert L. G., *J. Appl. Phys.*, **28**, 478 (1957).
46. Gorter E. W., *Adv. Physics*, **6**, 336 (1957).
47. Huber M., in *Kinetics of High — Temperature Processes*, Ed. W. D. Kingery, Technology Press. MIT, 1959, p. 19.
48. Мень А. Н., *Физика твердого тела*, **3**, 801 (1961); см. также **3**, 767 (1961), где рассматривается равновесие простого катионного распределения.
49. Hastings J. M., Corliss L. M. *Phys. Rev.*, **104**, 328 (1956).
50. O'Keefe M., private communication.
51. Harrison F. W., private communication.

52. Darken L. S., Gurry R. W., J. Am. Chem. Soc., **68**, 798 (1946).
 Salmon O. N., J. Phys. Chem., **65**, 550 (1961);
 Tannhauser D. S., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 25 (1962);
 Schmalzried H., Wagner C., Phys. Chem. (Frankfurt) **31**, 198 (1962);
 Schmalzried, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **31**, 184 (1962); Ber. Bunsenges phys. Chem., **67**, 93 (1963);
 Morkel A., Schmalzried H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **32**, 76 (1962).
53. Gränicher H. Z., Kristallogr., **110**, 432 (1958);
 Owston A., Adv. in Physics, **7**, 171—297 (1958).
54. Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).
55. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2680 (1935).
56. Meijering J. L., Philips Res. Rep., **12**, 333 (1957).
57. Thürkauf M., Thesis, University Basel, 1956.
58. Kuhn W., Thürkauf M., Helv. Chim. Acta, **41**, 938 (1958).
59. Gränicher H., Z. Kristallogr., **110**, 450 (1958).
60. Bjerrum N., Science, **115**, 385 (1952). Mat. Phys. Medd., Dan. Vid. Selk, **27**, No. 1 (1951).
61. Jaccard C., Helv. Phys. Acta, **32**, 89 (1959).
- 61a. Onsager L., Dupuis M., in: Elektrolytes, Proc. Intern. Symp. Trieste, 1959, Ed. B. Pesce, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1962, p. 27.
62. Steinemann A., Gränicher H., Helv. Phys. Acta, **30**, 553 (1957).
63. Steinemann A., Helv. Phys. Acta, **30**, 581 (1957).
64. Jaccard C., Helv. Phys. Acta, **32**, 89 (1959).
- 64a. Cohan N. V., Cotti M., Iribarne J. V., Weissmann M., Trans. Faraday Soc., **58**, 490 (1962).
65. Dunitz J. D., Nature (London), **197**, 860 (1963).
66. Decroly J. C., Gränicher H., Jaccard C., Helv. Phys. Acta, **30**, 465 (1957).
67. Eigen M., de Maeyer L., Proc. Roy. Soc. (London), **A247**, 505 (1958).
68. Haas C., Physics Letters, **3**, 126 (1962).
69. Jaccard C., Helv. Phys. Acta, **32**, 120 (1959).
70. Birchenall C. E., Metallurg. Rev., **3**, 235 (1958);
 Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1962.
71. Zarembo S., Brill R., J. Chem. Phys., **23**, 895 (1956).
- 71a. Levi L., Milman O., Suraski E., Trans. Farad Soc., **59**, 2064 (1963).
72. Iribarne J. V., Levi L., de Pena R. G., Norscini R., J. Chim. Phys., **58**, 208 (1961).

Равновесие дефектов в поверхностных слоях и вблизи дислокаций

Во всех рассмотренных выше случаях предполагалось, что должно выполняться условие нейтральности. Это условие является справедливым, когда речь идет об объемных свойствах больших кристаллов.

Однако в поверхностных слоях кристалла условие нейтральности может и не выполняться. Как правило, для кристаллов, находящихся в равновесии с газовой фазой, заряд одного знака концентрируется на поверхности раздела (поверхностные состояния). Этот заряд компенсируется пространственным зарядом внутри твердой фазы, последний состоит из заряженных дефектов (электронов, дырок или заряженных атомных дефектов). Если кристаллы находятся в контакте с другой конденсированной фазой, то пространственный заряд может возникать в любой из фаз, при этом заряд на поверхности будет уменьшаться. При соприкосновении двух кристаллических тел их пространственные заряды будут иметь одну и ту же природу, т. е. каждый заряд будет обусловлен дефектами. К этому типу относится система двух одинаковых кристаллов, находящихся в непосредственном контакте друг с другом и отличающихся только содержанием дефектов. Наиболее важным является случай, когда два несоприкасающихся кристалла характеризуются различным расположением уровня Ферми (переход *p-n*-типа) [1]. Если кристалл соприкасается с раствором электролита, то пространственный заряд в жидкости состоит из ионов аналогично тому, как это рассматривается в теории Дебая — Хюккеля и в теории коллоидов (ионная атмосфера Гуи) [2]. Свойства поверхностного слоя зависят от концентрации образующих его заряженных частиц. При этом большие концентрации обуславливают появление тонких слоев пространственного заряда. Поэтому как для металлов (где пространственный заряд образуют электроны), так и в случае концентрированных электролитов толщина слоя пространственного заряда является чрезвычайно малой, приближающейся к поверхностному заряду на плоскости контакта кристалл — газовая фаза.

Рассмотрим поверхностный слой на границе кристалл — газ. В этом случае необходимо различать полное и частичное равновесие.

В качестве примера рассмотрим такую поверхность, атомы на которой находятся в связанном состоянии (например, поверхность, образованная путем разрушения кристалла при низких температурах). В этом случае общая концентрация атомных дефектов является постоянной и равной тому значению, которым она обладает в объеме кристалла. Возникающий вблизи поверхности пространственный заряд обусловлен перераспределением электронов и дырок в валентной зоне и зоне проводимости, а также появлением определенного количества уровней центров и вновь образованных поверхностных уровней.

Теории поверхностных эффектов такого типа предложили ряд авторов [3] *. Основной предпосылкой этих теорий является предположение, что заряд на поверхности, компенсированный размытым пространственным зарядом внутри кристалла, вызывает появление электрического поля. Плотность отдельных заряженных дефектов при этом будет зависеть от величины поля согласно уравнению Больцмана, в то время как плотность пространственного заряда и потенциал поля связаны уравнением Пуассона. Расхождение этих теорий

* Обзор этих теорий дан в работе [3а].

между собой состоит в объяснении природы пространственного заряда. Первые исследователи считали, что поверхностные уровни характерны для чистой поверхности, причем последние возникают главным образом благодаря нарушениям периодичности кристаллической решетки на поверхности (уровни Тамма [4]). Позднее стали предполагать, что эти уровни возникают за счет адсорбированных атомов или молекул газа [5—11] *. Это дает возможность объяснить зависимость поверхностных свойств от газовой среды, т. е. природы газа и его парциального давления. В большинстве поставленных экспериментов изучаемая поверхность не была достаточно чистой, а это не позволяло объяснять наблюдаемые результаты; только свойствами кристалла в подобных случаях адсорбционные теории лучше всего объясняют экспериментальные данные [13]. Высокая степень чистоты поверхности была получена для Ge, поэтому обнаруженные в данном случае свойства можно приписать чистой поверхности [14].

Заряд на поверхности, очевидно, является связанным. Подвижность зарядов наблюдалась только в одном случае. Однако даже в этом случае наблюдаемая подвижность была значительно меньше, чем у нормальных носителей тока в объеме (проводимость примесной зоны [15]).

Часть заряженных дефектов, участвующих в образовании пространственного заряда в кристалле, также может быть связана; другая часть, состоящая из свободных электронов и дырок, является подвижной. Подвижность в поверхностном слое будет меньше, чем в объеме, причем это различие объясняется рассеянием на поверхности [16].

Измерения поверхностной проводимости можно осуществить несколькими способами. 1) Одним из таких способов является измерение общей проводимости в монокристаллах или поликристаллических образцах, состоящих из небольших зерен. Толщина слоя пространственного заряда в этих зернах относительно велика (Cu_2O) [17] **. 2) В тех случаях, когда проводимость поверхностного слоя значительно больше, чем в объеме, т. е. если в объеме кристалл является фактически изолятором (Cu_2O), то можно использовать кристаллы обычных размеров [18]. 3) Использование электрического поля между кристаллом и металлическим плоским электродом, помещенным вблизи поверхности кристалла, изменяет свойства поверхностного слоя как в области пространственного заряда, так и в адсорбционном слое. Исследуя влияние электрических полей различных частот (постоянный или переменный ток от 0,01 гц до высоких частот) на проводимость, можно обнаружить особые состояния — «ловушки» с большими и малыми временами релаксации (так называемые «медленные» и «быстрые» состояния). Теория низкочастотных измерений изложена в работе Моррисона [19], теория высокочастотных эффектов приведена в работе Гаррета [20] и Берца [21]. Измерения такого типа были проведены для Ge [22, 23], Te [24] и PbS [25]. 4) В тех случаях, когда поверхностный слой кристалла обладает проводимостью n -типа, а проводимость его в объеме характеризуется p -типом или наоборот («каналы») [26], ток, идущий от поверхностного слоя к объему, можно запереть с помощью наложения разности потенциалов между поверхностным слоем и объемом кристалла, так что p - n -переход смещается в направлении запираания. При таких условиях возникающий в поверхностном слое ток не проникает в объем кристалла и поверхностная проводимость может быть измерена, даже если объемная проводимость велика. В последнее время оказалось возможным измерить не только проводимость, но и постоянную Холла (R) поверхностного слоя и таким образом определить подвижность носителей $\mu = R\sigma$ [27]. Измерения поверхностной проводимости германия показали, что, если предпринять особые меры для очистки поверхности (ионная бомбардировка, травление путем испарения в высоком вакууме),

* Обзор по этому вопросу дан в работе [12].

** См. также работу [12].

система обладает только «быстрыми» состояниями, которые должны быть приписаны свойствам чистой поверхности. Если поверхность кристалла не очищена, система ведет себя более сложно и состоит из кристалла, тонкого слоя второй твердой фазы (окисла) и газа. «Медленные» состояния, обнаруженные при таких условиях, обычно связывают с внешними окисными поверхностями, а «быстрые» состояния — с поверхностью раздела «кристалл — окисел». Пространственный заряд внутри окисного слоя обычно не учитывается.

Как отмечалось выше, адсорбция газа может влиять на число и тип состояний на внешней поверхности, и поэтому свойства поверхности будут зависеть от состава окружающей ее газовой фазы.

Общий заряд в области пространственного заряда (как подвижного, так и связанного), очевидно, можно определить по емкости. Такие измерения достаточно сложны, потому что определяемая емкость очень велика. Однако измерения такого типа можно провести, используя в качестве обкладки конденсатора слой металла, напыленный на поверхность [28]. Такие данные были получены для кремния [29].

Более сложным и одновременно более интересным является рассмотрение полного равновесия. В этом случае равновесие «поверхность — газ» достигается тогда, когда атомы в кристалле являются подвижными и когда может осуществляться перегруппировка как электронов, так и атомов. Это приводит к изменению числа всех дефектов. Такие эффекты исследовали Гримли с сотр., Леховец и Эшелби с сотр. для ионных кристаллов, например AgBr [30], NaCl [31] и NaCl + Ca [32], а также Мотт [33] и Хауффе с сотр. [34] и Энгелл [12] для электронных полупроводников (Cu_2O). При этом основная нить рассуждений остается прежней. Поверхностный заряд, скомпенсированный пространственным зарядом в кристалле, вызывает появление электрического поля, концентрация отдельных дефектов изменяется согласно соотношению Больцмана, а плотность пространственного заряда и потенциал поля связаны уравнением Пуассона. В таком случае необходимо учитывать равновесие с участием атомных и электронных дефектов. В качестве простого примера можно привести случай, рассмотренный Леховцом. Он исследовал кристалл MX, обладающий точно стехиометрическим составом по всему объему. В случае разупорядочения по Шоттки в объеме кристалла имеем

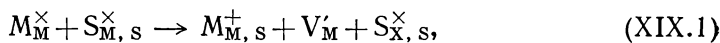
$$[V_M] = [V_X] = K_S'^{1/2}.$$

Поверхностный заряд возникает вследствие того, что энергия образования вакансий путем удаления ионов из кристалла на поверхность неодинакова для обоих типов ионов. Поскольку ионов одного типа удаляется несколько больше, то в результате на поверхности кристалла возникает разница в концентрациях ионов M^+ и X^- , обусловленная различием концентраций вакансий внутри кристалла. Составление уравнений реакций, по которым образуются отдельные вакансии, осложняется тем, что представление об эффективном заряде и вакансии теряет в некоторой степени свой смысл вблизи поверхности. В связи с этим мы должны или избегать использования этих представлений, или пользоваться ими формально при объяснении поверхностных явлений.

Предположим, что в определенных местах поверхности расположены ионы M^+ , а в других — ионы X^- . Обозначим первые положения через $S_{M,s}$, вторые — через $S_{X,s}$. Как правило, таковыми являются не любые места на поверхности, а места на краях и углах растущей грани (так называемые места самозарождения).

Следует отметить, что, так же как и внутри кристалла, $S_{M,s}$ представляют собой вакансии вблизи ионов X^- и аналогично $S_{X,s}$ — вакансии вблизи ионов M^+ . В результате захват ионом X^- незанятого места $S_{X,s}$ способствует образованию нового незанятого места $S_{M,s}$, и наоборот. Поэтому перенос M^+ и X^-

из объема кристалла на поверхность можно записать следующим образом:



Электрохимические потенциалы η_i для структурных элементов с эффективными химическими потенциалами ξ_i и зарядами $z_i q$ определяются уравнением $\eta_i = \xi_i + z_i q \varphi$, где φ — электрический потенциал.

Для любой реакции, в которой принимают участие структурные элементы с числом молей ν_i , при равновесии

$$\sum_i \nu_i \eta_i = 0$$

Для реакции (XIX.1)

$$\eta(V_M') + \eta(M_{M,s}^{+}) - \eta(M_M^{\times}) + \eta(S_{X,s}^{\times}) - \eta(S_{M,s}^{\times}) = 0. \quad (\text{XIX.3})$$

Для незаряженных структурных элементов $\eta_i = \xi_i$. Если принять, что внутри кристалла ($x = \infty$) $\varphi = 0$, а на поверхности ($x = 0$) $\varphi = \varphi_0$, то внутри кристалла $\eta(V_M') = \xi(V_M')$.

В таком случае выражение (XIX.3) можно записать в виде

$$\xi(V_M')_{\infty} + \xi(M_{M,s}^{+}) + q\varphi_0 - \xi(M_M^{\times}) + \xi(S_{X,s}^{\times}) - \xi(S_{M,s}^{\times}) = 0. \quad (\text{XIX.3}')$$

Но, как было показано ранее (раздел X.1),

$$\xi(M_{M,s}^{+}) = \xi(M_M^{\times}),$$

поэтому выражение (XIX.3) приобретает вид

$$\xi(V_M')_{\infty} + \xi(S_{X,s}^{\times}) - \xi(S_{M,s}^{\times}) = -q\varphi_0. \quad (\text{XIX.4})$$

Аналогично

$$\xi(V_X^{\bullet})_{\infty} - \xi(S_{X,s}^{\times}) + \xi(S_{M,s}^{\times}) = q\varphi_0. \quad (\text{XIX.5})$$

Если предположить, что различные структурные элементы подчиняются идеальным законам, то зависимость потенциала ξ от концентрации можно представить в виде

$$\xi_i = \xi_i^0 + kT \ln [i],$$

где $[i]$ соответствует доле мест, занятых структурным элементом i . Отсюда на основании приведенных выражений получаем

$$\xi^0(V_M') + \xi^0(S_{X,s}^{\times}) - \xi^0(S_{M,s}^{\times}) + kT \left\{ \ln [V_M']_{\infty} + \ln \frac{[S_{X,s}^{\times}]}{[S_{M,s}^{\times}]} \right\} = -q\varphi_0 \quad (\text{XIX.6})$$

и

$$\xi^0(V_X^{\bullet}) - \xi^0(S_{X,s}^{\times}) + \xi^0(S_{M,s}^{\times}) + kT \left\{ \ln [V_X^{\bullet}]_{\infty} - \ln \frac{[S_{X,s}^{\times}]}{[S_{M,s}^{\times}]} \right\} = q\varphi_0. \quad (\text{XIX.7})$$

Поскольку величины ξ^0 не зависят от φ , они также не будут зависеть и от x . Поэтому в приведенных выше выражениях подстрочный индекс у $\xi^0(V_M')_{\infty}$ и $\xi^0(V_X^{\bullet})_{\infty}$ опущен.

Первые три слагаемых в левой части равенства соответствуют стандартной свободной энергии образования вакансий при $\varphi_0 = 0$ (т. е. когда к поверхности двигаются одинаковые количества ионов M^{+} и X^{-}). Обозначим их через

$$\xi^0(V_M') + \xi^0(S_{X,s}^{\times}) - \xi^0(S_{M,s}^{\times}) \equiv G(V_M'),$$

$$\xi^0(V_X^{\bullet}) - \xi^0(S_{X,s}^{\times}) + \xi^0(S_{M,s}^{\times}) \equiv G(V_X^{\bullet}).$$

Тогда, вычитая выражение (XIX.6) из (XIX.7), получаем

$$2q\varphi_0 = G(V_{\dot{x}}) - G(V'_M) + kT \left\{ \ln \frac{[V_{\dot{x}}]_{\infty}}{[V'_M]_{\infty}} + 2 \ln \frac{[S_{M,s}^{\times}]}{[S_{X,s}^{\times}]} \right\}. \quad (\text{XIX.8})$$

При разупорядочении по Шоттки внутри кристалла

$$[V_{\dot{x}}]_{\infty} = [V'_M]_{\infty}.$$

В то же время концентрации незанятых поверхностных мест обоих типов не равны между собой, при этом разница будет составлять поверхностный заряд, выраженный в единицах заряда

$$[S_{M,s}^{\times}] - [S_{X,s}^{\times}] = [X_{\bar{x}}] - [M_{M,s}^{+}] = \delta.$$

Если

$$[S_{M,s}^{\times}] = 1 + 1/2\delta,$$

$$[S_{X,s}^{\times}] = 1 - 1/2\delta$$

и

$$\frac{[S_{M,s}^{\times}]}{[S_{X,s}^{\times}]} = \frac{1 + 1/2\delta}{1 - 1/2\delta} \approx 1 + \delta,$$

то, аппроксимируя $\ln(1 + \delta)$ с помощью δ , из уравнения (XIX.8) получим

$$2q\varphi_0 = G(V_{\dot{x}}) - G(V'_M) + 2\delta kT.$$

Или, пренебрегая различием колебательной энтропии, приходим к соотношению

$$2q\varphi_0 = H(V_{\dot{x}}) - H(V'_M) + 2\delta kT.$$

Таким образом, φ_0 зависит от δ и через условие нейтральности — от пространственного заряда в кристалле. В большинстве случаев $\delta \ll 1$. Тогда величиной $2\delta kT$ можно пренебречь, что приводит к уравнению

$$2q\varphi_0 = H(V_{\dot{x}}) - H(V'_M),$$

предложенному Леховцом [31]. Аналогичные соотношения можно получить и для других механизмов разупорядочения. Принимая для величин H значения, вычисленные Моттом и Литлтоном, Леховец показал, что в случае NaCl поверхность заряжается положительно до потенциала, равного $\varphi_0 = +0,28$ в. Поскольку электрохимический потенциал каждой частицы постоянен во всей системе, то $\eta_i = (\eta_i)_x = (\eta_i)_{\infty}$ или

$$\eta_i = \xi_i^0 + kT \ln [i] + zq_i\varphi = \xi_i^0 + kT \ln [i]_{\infty},$$

откуда

$$kT \ln \frac{[i]}{[i]_{\infty}} = -zq_i\varphi.$$

Применительно к V'_M и $V_{\dot{x}}$ получаем

$$[V'_M] = [V'_M]_{\infty} \exp(-\varphi q/kT), \quad (\text{XIX.9})$$

$$[V_{\dot{x}}] = [V_{\dot{x}}]_{\infty} \exp(+\varphi q/kT). \quad (\text{XIX.10})$$

Другими словами, так как $[V'_M]_{\infty} = [V_{\dot{x}}]_{\infty}$, то концентрации двух типов вакансий будут изменяться одинаковым образом.

Изменение потенциала φ и концентраций дефектов в зависимости от x определяется уравнениями (XIX.9) и (XIX.10) и соотношением Пуассона, связывающим потенциал и пространственный заряд ρ :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} = \frac{4\pi}{\epsilon} \{[V'_M] - [V_{\dot{x}}]\}. \quad (\text{XIX.11})$$

Подставляя выражения (XIX.9) и (XIX.10) для $[V'_M]$ и $[V'_X]$ в уравнение (XIX.11) и введя для удобства безразмерные переменные

$$\psi = \frac{q\varphi}{kT} \text{ и } L = \frac{x}{x_D}, \text{ где } x_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi q^2 C_\infty}},$$

$$C_\infty = [V'_M]_\infty = [V'_X]_\infty = K_S'^{1/2} \text{ см}^{-3},$$

запишем выражение (XIX.11) в виде

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial L^2} = \text{sh } \psi. \quad (\text{XIX.12})$$

Следует отметить, что величину x_D , имеющую размерность длины, можно сравнить с радиусом ионной атмосферы в теории Дебая — Хюккеля. Когда $L \gg 1$ или $x \gg x_D$, пространственный заряд практически равен $\varphi_x \approx \varphi_\infty = 0$. Интегрирование уравнения (XIX.12) дает

$$\frac{\partial \psi}{\partial L} = -2 \text{sh }^{1/2} \psi$$

с граничным условием, согласно которому внутри кристалла ($x = \infty$) $\psi_\infty = 0$ и $\left(\frac{\partial \psi}{\partial L}\right)_\infty = 0$. Вторичное интегрирование приводит к выражению

$$\ln \frac{\exp(-1/2\psi) + 1}{\exp(-1/2\psi) - 1} = L +$$

$$+ \ln \frac{\exp(-1/2\psi_0) + 1}{\exp(-1/2\psi_0) - 1}, \quad (\text{XIX.13})$$

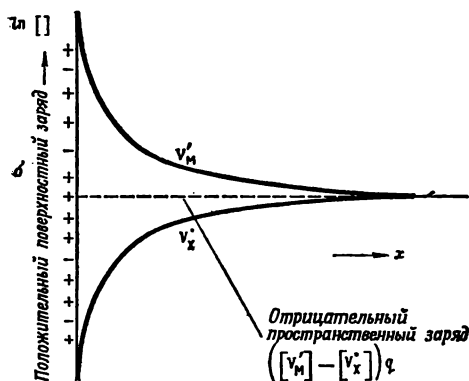
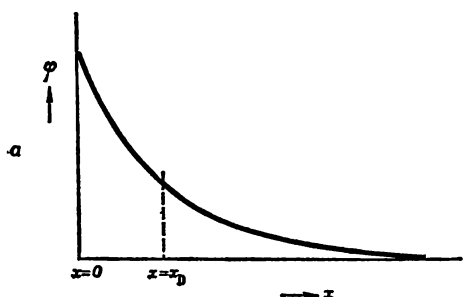
где ψ_0 — значение ψ при $x = 0$.

Схематическое решение этого уравнения показано на рис. XIX.1. Из рисунка видно, что потенциал электрического поля уменьшается почти по экспоненциальному закону, причем $\varphi = (1/e) \varphi_0$ при $x = x_D$. Следует отметить, что сама задача и ее решение очень похожи на задачу плоского двойного электрического слоя, возникающего в растворе электролита, находящегося в контакте с плоской кристаллической поверхностью. Более подробное обсуждение поведения растворов дано в работе [2].

Эшелби с сотр. [32] распространил эту теорию на легированные кристаллы, например $\text{NaCl} + \text{Ca}$. В данном

случае в образовании пространственного заряда участвуют также примесные ионы, при этом концентрации как CaNa , так и вакансий изменяются вблизи поверхности.

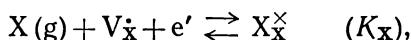
Аналогичный подход можно использовать для описания свойств кристалла (МХ), находящегося в равновесии с газовой фазой (Мотт [13], Хауффе [7], Энгелл [12]). В этом случае газовая фаза влияет двояким образом: 1) парциальное давление компонентов решетки (p_M , p_X), присутствующих в газе, определяет объемные свойства кристалла и 2) частицы, находящиеся в паре, могут адсорбироваться на поверхности.



Р и с. XIX.1. Схематические кривые зависимости потенциала (φ), а также концентраций вакансий V'_M и V'_X от расстояния от поверхности (x) для ионного кристалла с разупорядочением по Шоттки в случае, когда имеется избыток катионов на поверхности.

Для основных элементов решетки (М, Х), из которых состоят кристаллы, это приводит к появлению поверхностного и объемного заряда точно так же, как было описано выше. Однако может возникнуть такое положение, когда примесные атомы (Y), присутствующие в газе, будут поглощаться поверхностью. Если при этом примесные атомы будут образовывать локальные уровни, то при наличии пустых уровней они будут захватывать электроны (примесный атом является акцептором) или дырки, если уровни заполнены (доноры). Это обуславливает появление поверхностного заряда, который в свою очередь вызывает появление противоположного по знаку заряда, распределенного на поверхности кристалла. Подтверждением является поведение элементарных кристаллов, в которых отсутствуют побочные явления, связанные с нестехиометричностью. В то же время это свидетельствует о сложности рассматриваемых явлений. Так, например, в германии чистая поверхность обладает слабыми полупроводниковыми свойствами *p*-типа; давление кислорода порядка 10^{-6} — 10^{-7} мм рт. ст. несколько увеличивает *p*-проводимость, однако при более высоких давлениях O_2 эта проводимость снова уменьшается: при давлении O_2 , равном 10^{-4} мм рт. ст., проводимость *p*-типа совсем исчезает.

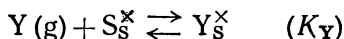
Рассмотрим кристалл, находящийся в равновесии с газовой фазой, в котором основными дефектами в объеме будут $V_{\dot{X}}$ и e' , т. е. кристалл, являющийся полупроводником *n*-типа. Тогда разупорядочение в объеме кристалла ($x = \infty$) будет определяться реакцией



для которой

$$n_{\infty} [V_{\dot{X}}]_{\infty} = (K_X p_X)^{-1} \quad \text{или} \quad n_{\infty} = [V_{\dot{X}}]_{\infty} = (K_X p_X)^{-2}. \quad (XIX.14)$$

Предположим также, что поверхностные свойства кристалла в основном определяются адсорбцией примесных атомов (Y) с акцепторными свойствами и что атомы Y не растворяются в кристалле. В таком случае, согласно Круземайеру и Томасу [11], адсорбцию можно рассматривать на основе представлений о нейтральных атомах, причем ионизация будет только вторичной стадией



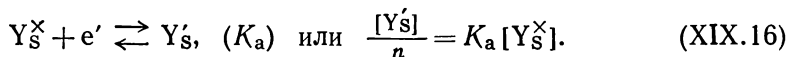
или

$$\frac{[Y_S^{\times}]}{[S_S^{\times}]} = \frac{[Y_S^{\times}]}{1 - \sum [Y_S]} = K_Y p_Y. \quad (XIX.15)$$

Это выражение является изотермой Ленгмюра, где S_S — места на поверхности, которые могут быть заняты атомами Y;

$$\sum [Y_S] = [Y_S^{\times}] + [Y_S'] \quad (\text{см. ниже}).$$

Поведение Y_S^{\times} как акцептора благоприятствует протеканию реакции



Реакция (XIX.16) является как раз той реакцией, которая в данном случае способствует образованию отрицательного поверхностного заряда в поверхностном слое кристалла и тем самым вызывает появление разности потенциалов ϕ_0 между поверхностью ($x = 0$) и объемом ($x = \infty$).

Как и в других случаях, концентрации дефектов в кристалле изменяются с ϕ согласно уравнениям

$$n = n_{\infty} \exp(-q\phi/kT), \quad (XIX.17)$$

$$[V_{\dot{X}}] = [V_{\dot{X}}]_{\infty} \exp(q\phi/kT) = n_{\infty} \exp(q\phi/kT) \quad (XIX.18)$$

и, таким образом, отрицательный заряд на поверхности (потенциал ϕ_0 положителен) вызывает уменьшение n и увеличение ($V_{\dot{X}}$) в приповерхностном слое.

Равновесие других дефектов, описываемое уравнениями

$$np = K_i \quad \text{и} \quad [V_{\dot{x}}][V_{\dot{m}}] = K_s', \quad (\text{XIX.19})$$

приводит к уменьшению n при увеличении p и увеличению $[V_{\dot{x}}]$ при уменьшении $[V_{\dot{m}}]$. Может оказаться, что $p_{x=0} > n_{x=0}$, т. е. поверхность кристалла превращается в полупроводник с p - n -переходом между поверхностным слоем и объемом кристалла, обладающим проводимостью n -типа.

Зависимость между ϕ и x описывается, как и раньше, уравнением Пуассона. В этом случае все заряженные дефекты участвуют в возникновении пространственного заряда и

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} = \frac{4\pi q}{\epsilon} \{ [V_{\dot{m}}] + n - [V_{\dot{x}}] - p \}. \quad (\text{XIX.20})$$

Однако, если $p \ll n$ (и $[V_{\dot{m}}] \ll [V_{\dot{x}}]$), можно ограничиться рассмотрением только двух слагаемых, т. е. в данном случае

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi q}{\epsilon} (n - [V_{\dot{x}}]). \quad (\text{XIX.21})$$

Решение уравнений (XIX.14) — (XIX.19) и (XIX.21) с учетом условия нейтральности позволяет определить неизвестные величины

$$n_{\infty} = [V_{\dot{m}}]_{\infty}, [Y_{\dot{s}}^{\times}], [Y_{\dot{s}}], n, p, [V_{\dot{m}}], [V_{\dot{x}}] \text{ и } \phi.$$

Таким образом, рассматриваемую задачу можно полностью решить, зная p_x и p_y . Это решение аналогично приведенному раньше. Помимо определения концентрации различных дефектов, мы приходим к выводу, что адсорбция нейтральных атомов Y в первый момент времени (малая степень заполнения) не зависит от электронных свойств системы. Адсорбция же Y' увеличивается с повышением уровня Ферми в соединении; она будет сильнее для кристаллов, обладающих свойствами полупроводника n -типа, чем для кристаллов с p -проводимостью. В случае адсорбции атомов X пространственный заряд также будет определяться предпочтительной адсорбцией атомов X (или M) на поверхности. В задаче Леховца адсорбцией нейтральных атомов можно было пренебречь, поскольку для ионных кристаллов уровни электронной энергии для нейтральных атомов располагаются так низко (соответственно высоко), что они являются фактически полностью занятыми (или пустыми), и, следовательно, концентрация нейтральных атомов пренебрежимо мала.

Рассмотренные выше случаи соответствуют тому случаю, когда заряд на поверхности раздела компенсируется пространственным зарядом в прилегающем к поверхности слое кристалла.

Очевидно, модель, в которой пространственные заряды присутствуют в двух фазах, можно использовать в том случае, когда непосредственно контактируют две конденсированные фазы.

Фервей и Ниссен [35] рассмотрели распределение зарядов, возникающее при контакте двух жидких фаз; Гримли и Мотт [30] исследовали поведение ионных кристаллов (AgBr), находящихся в контакте с раствором электролита. В обоих случаях предполагалось, что поверхность контакта не обладает особыми свойствами. В таком случае пространственные заряды в двух фазах будут равны и должны обладать противоположными знаками. Однако при более детальном описании необходимо принять во внимание особую природу поверхности раздела [30]; так же как и в рассмотренных выше случаях, поверхность раздела играет здесь в некоторой степени роль отдельной фазы [36]. Может оказаться, что в такой модели пространственные заряды в обеих фазах одинаковы по знаку, а их сумма компенсируется зарядом адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз.

Подобная картина наблюдалась в действительности у анодно поляризованных ртутных электродов; при этом отрицательный заряд на поверхности ком-

пенсруется положительным зарядом ртути и эквивалентным положительным пространственным зарядом в электролите [37].

Явления, аналогичные поверхностным эффектам, могут возникать внутри кристаллов вблизи дислокаций [38]. При этом, если энергия образования заряженных дефектов на дислокациях меньше для одного типа дефектов, чем для другого, то дефектов первого типа будет образовываться больше. В результате дислокация оказывается заряженной, а ее заряд компенсируется цилиндрическим пространственным зарядом в кристалле вокруг дислокации. Эта картина применима как к электронным, так и к атомным дефектам. В качестве примера можно привести германий, в котором энергия образования свободных дырок вблизи дислокаций меньше, чем энергия образования свободных электронов, или, применяя терминологию физики полупроводников, дислокация в этом случае обладает свойствами акцептора [39] *. В результате дислокация заряжается отрицательно; при этом ее линейный отрицательный заряд компенсируется цилиндрическим каналом свободных дырок (или в случае n -типа — ионизированными донорами), расположенным вокруг нее [40]. При наличии ориентированных под небольшими углами границ зерен, где на одной плоскости может присутствовать больше дислокаций, каналы могут соединяться, образуя непрерывный слой p -типа. В таком случае, если объем кристалла обладает высоким сопротивлением или свойствами n -полупроводника, проводимость этой пленки можно исследовать отдельно [41].

Аналогичное нарушение равновесия дефектов можно ожидать в кристаллах с преобладанием атомных дефектов. Например, если в кристалле AgBr ион Ag_i^+ образуется легче, чем вакансия V_{Ag}' , то положительный пространственный заряд, обусловленный избыточными ионами Ag_i^+ , будет компенсировать отрицательный заряд, обусловленный вакансиями V_{Ag}' (т. е. избытком Br^-) вблизи дислокаций [42, 32].

Наличие заряда на дислокациях в ионном кристалле было доказано многочисленными экспериментами, в которых или движение дислокаций создавало электрическое поле, или наложение поля вызывало перемещение дислокаций. Так, Кэффин и Гудфеллоу [43], изгибая кристаллы, благодаря чему дислокации были вынуждены перемещаться, оставляя за собой окружающее их облако Дебая — Хюккеля, показали, что эти дислокации заряжены положительно в результате адсорбции $V_{\text{Cl}}' (\equiv \text{Na}^+)$, а ионная атмосфера Дебая — Хюккеля заряжена отрицательно вследствие избытка вакансий V_{Na} . Как показали Рюда и Дэкайзер [44], положительный заряд на дислокациях возрастает, когда концентрация V_{Cl}' в кристалле увеличивается за счет легирования кислородом $[V_{\text{Cl}}'] \approx [\text{O}_{\text{Cl}}]$. Наоборот, легирование кадмием, который понижает концентрацию V_{Cl}' за счет увеличения концентрации вакансий V_{Na} до $[V_{\text{Na}}] = [\text{Cd}_{\text{Na}}]$, приводит к тому, что дислокации заряжаются отрицательно. Очевидно, в этом случае адсорбируются вакансии V_{Na} , в то время как ионная атмосфера Дебая — Хюккеля заряжается положительно вследствие влияния ионов Cd_{Na} .

Поскольку влияние кадмия на концентрации дефектов заметно только при низких температурах, то при определенной температуре становится возможным изменение заряда на дислокации [32], что и наблюдалось в действительности. Это дало возможность определить свободные энергии образования положительных и отрицательных ионных вакансий вблизи дислокаций [45]. Движение дислокаций в электрическом поле было показано как в опытах с переменным током (микроволновый диапазон волн [46]), так и в опытах с постоянным током (миграция ямок травления [47]). Заряженный линейный дефект (дислокация) с цилиндрическим пространственным зарядом по своей природе аналогичен как поверхностному заряду на границе раздела с примыкающим к ней приповерхностным зарядом, так и заряженному точечному дефекту с его сферической ионной атмосферой Дебая — Хюккеля.

* Все цитированные работы под ссылкой [39] касаются линейных дислокаций; для знакомства с электронными уровнями винтовых дислокаций см. [39а].

ЛИТЕРАТУРА

1. Shockley W., *Electrons and Holes in Semiconductors* (D. van Nostrand Comp., New York, 1950) p. 302 a.f.
2. Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G., *Theory of Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1948) p. 22.
3. Garrett C. G. B., Brattain W. H., *Phys. Rev.*, **99**, 376 (1955); Kingston R. H., Neustadter S. F., *J. Appl. Phys.*, **26**, 718 (1956); Kingston R. H., *J. Appl. Phys.*, **27**, 101 (1956).
- 3a. Watkins T. B. *in: Progress in Semiconductors*, Eds. A. F. Gibson et al., **5** Heywood and Comp. Ltd., London, 1960, p. 1.; See also: *Proc. Second Conference Semiconductor Surfaces*, *J. Phys. Chem. Solids*, **14** (1960).
4. Tamm I., *Physik Z.*, **1**, 733 (1932).
5. Brattain W. H., Bardeen J., *Bell Syst. Tech. J.*, **32**, 1 (1953).
6. Morrison S. R., *J. Phys. Chem.*, **57**, 860 (1953).
7. Hauffe K., Engell H. J., *Z. Electrochem.*, **56**, 366 (1952).
8. Engell H. J., Hauffe K., *Z. Electrochem.*, **57**, 762 (1953).
9. Aigrain P., Dugas C., *Z. Electrochem.*, **56**, 363 (1952).
10. Weisz P. B., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1483 (1952); **21**, 1531 (1953).
11. Krusemeyer H. J., Thomas D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 78 (1958).
12. Engell H. J., *in Halbleiterprobleme*, Ed. W. Schottky, **1**, Fr. Vieweg, Braunschweig, 1954, 249.
13. Mott N. F., *in Semiconducting Materials*, Ed. H. K. Henisch, Butterworths Scient. Publ., London, 1951, p. 5.
14. Handler P., *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 1, (1960); Handler P., Portnoy W. H., *Phys. Rev.*, **116**, 516 (1959); Sparnaay M. J., van Ruler J., *Physica*, **27**, 153 (1961).
15. Kobayashi A., Oda Z., Kawaji S., Arata H., Sugiyama K., *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 37 (1960).
16. Schrieffer J. R., *Phys. Rev.*, **97**, 641 (1955).
17. Brauer P., *Ann. Physik* (5), **25**, 609 (1936); Ляшенко В. И., Стенко Ю. Ю., *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **16**, 274 (1952).
18. Hahn E. E., *J. Appl. Phys.*, **32**, 855 (1951); Miller P. H., Jr., *in: Semiconducting Materials*, Ed. H. K. Henisch, Butterworths Scient. Publ., London, 1951, p. 172; Volger J., *ibid*, p. 162; *Phys. Rev.*, **79**, 1023 (1950).
19. Morrison S. R., *Phys. Rev.*, **102**, 1297 (1956).
20. Garrett C. G. B., *Phys. Rev.*, **107**, 478 (1957).
21. Berz F., *J. Electronics and Control*, **6**, 97 (1959).
22. Low G. G. E., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B68**, 10 (1955); Montgomery H. C., *Phys. Rev.*, **106**, 441 (1957); Kingston R. H., McWhorter A. L., *Phys. Rev.*, **103**, 534 (1956); Many A., Harnik E., Margoninski Y., *in Semiconductor Surface Physics*, Ed. R. H. Kingston, University of Pennsylvania Press, 1956, p. 85; Brown W. L., Brattain W. H., Garrett C. G. B., Montgomery H. C., *ibid*, p. 111; Statz H., De Mars G. A., Davis L., Adams A., *ibid*, p. 139; See also: many papers in *J. Phys. Chem. Solids*, **8**, 87—119 (1959); Lindsay D. H., Banbury P. C., *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 200 (1960).
23. Statz H., de Mars G. A., Adams A., Davis L., *Phys. Rev.*, **106**, 455 (1957).
24. Godefroy L. R. *in: Progress of Semiconductors*, Ed. A. F. Gibson, **1**, Heywood and Co, London, 1956, p. 197.
25. Petritz R. L., Lummis F. L., Sorrows H. E., Woods J. F. *in: Semiconductor Surface Physics*, p. 229 (1956); Zemel J. N., Varela J. O., *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 142 (1960).
26. Brown W. L., *Phys. Rev.*, **91**, 518 (1953); Statz H., de Mars G. A., Jr., Adams A., Jr., *Phys. Rev.*, **101**, 1272 (1956).
27. Murphy N. St. J., Watkins T. B., *Proc. Intern. Conf. Semiconductor Physics Prague, 1960*, Publ. Czech. Acad. Sci., 1961, p. 552; Petritz R. L., *Phys. Rev.*, **110**, 1254 (1958); Zemel J. N., Petritz R. L., *Phys. Rev.*, **110**, 1263 (1958); Handler P., *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 1 (1960); See also: *Proc. Second Conf. Semiconductor Surfaces*, *J. Phys. Chem. Solids*, **14** (1960); and ref. [13]; Coover R. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 87 (1961).
28. Pfann W. G., Garrett C. G. B., *Proc. IRE*, **47**, 2011 (1959).
29. Moll J. L., *IRE Wexon Conv. Record*, **3**, 132 (1959).
30. Grimley T. B., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A201**, 40 (1950); Grimley T. B., Mott N. F., *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 3 (1947).
31. Lehovec K., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1123 (1953).

32. Eshelby J. D., Newey C. W. A., Pratt P. L., Lidiard A. B., *Phil. Mag.*, **3**, 77 (1958).
33. Mott N. F., *J. Chem. Phys.*, **44**, 172 (1947); *Research*, **2**, 162 (1949); Cabrera N., Mott N. F., *Rep. Progr., Phys.*, **12**, 163 (1949).
34. Hauffe K., Ilschner B., *Z. Electrochem.*, **58**, 467 (1954).
35. Verwey E. J. W., Niessen K. F., *Phil. Mag.* (7), **28**, 435 (1939).
36. Guggenheim E. A., *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 397 (1940).
37. Overbeek J. Th. G., *in Colloid Science*, Ed. H. R. Kruyt, **1**, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1952, p. 159.
38. Ван Бюрен Х. Г., Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1962.
39. Ellis W. C., Greiner E. S., *Phys. Rev.*, **92**, 1061 (1953); Pearson G. L., Read W. T., Jr., Morin F. J., *Phys. Rev.*, **93**, 666 (1954); Arthur J. B., Gibson A. F., Granville J. W., Page E. G. S., *Phil. Mag.*, (8) **3**, 940 (1958); Logan R. A., Pearson G. L., Kleinman D. A., *J. Appl. Phys.*, **30**, 885 (1959).
- 39a. Gold A. et al., *Bull. Am. Phys. Soc.* **7**, 65 (1962).
40. Mueller R. K., *J. Appl. Phys.*, **30**, 2015 (1959).
41. Mataré H. F. et al., *Z. Naturf.*, **10a**, 640 (1955); *Z. Physik*, **145**, 206 (1956); *J. Appl. Phys.*, **30**, 581 (1959); Hogarth C. A., Baynham A. C., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **71**, 647 (1958); Matukura Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 1405 (1962).
42. Johnston W. G., *Phys. Rev.*, **98**, 1777 (1955); Fischbach D. B., Nowick A. S., *Phys. Rev.*, **99**, 1333 (1955); *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 302 (1958); Bassani F., Thomson R., *Phys. Rev.*, **102**, 1264 (1956).
43. Caffyn J. E., Goodfellow T. L., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **79**, 1285 (1962).
44. Rueda F., Dekeyser W., *Acta Met.*, **11**, 35 (1963).
45. Davidge R. W., *Phil. Mag.*, **8**, 1369 (1963); *Physica Stat. Solidi*, **3**, 1851 (1963).
46. Sproull R. L., *Phil. Mag.*, **5**, 58, 815 (1960).
47. Швидковский Е. Г., Тяпунина Н. А., Белозерова Е. П., *Кристаллография*, **7**, 376 (1962).

Эффекты релаксации

В предыдущих разделах рассматривалось главным образом состояние полного равновесия кристалла; при этом нас мало интересовала скорость достижения этого состояния при изменении условий эксперимента.

Кинетический фактор частично обсуждался в связи с процессами, протекающими при закалке. Однако и в этом случае проводилось только разделение на достаточно быстрые процессы, когда равновесие достигается за сравнительно короткое время, и очень медленные процессы, в которых состояние равновесия практически не достигается.

Наличие быстрых и медленных процессов приводит к частичному равновесию системы (разд. X.3).

В этом случае важной проблемой является определение скоростей, с которыми достигается равновесное состояние. С практической точки зрения это помогает установить подходящие условия (температуру, время) проведения эксперимента, а с теоретической — может дать дополнительные сведения о таких процессах, как диффузия в твердом теле и образование центров кристаллизации.

Можно указать на пять типов процессов релаксации в кристаллах.

1. Образование небольших кластеров (пар, триплетов и т. д.) при взаимодействии единичных дефектов или их распаде в процессе диссоциации. В качестве примера можно привести образование акцепторных пар Li в германии и кремнии. Аналогично кинетические зависимости оказываются справедливыми для процессов рекомбинации радиационных дефектов, например рекомбинации междоузельных атомов и вакансий [1, 2].

2. Образование новой фазы. Этот процесс связан с возникновением внутри кристалла больших кластеров (коллоидных частиц). Новая фаза может возникать внутри кристалла (гомогенное образование центров кристаллизации) или на дислокациях. В качестве примера можно указать на выделение лития в германии или коагуляцию F-центров в галогенидах щелочных металлов.

3. Процессы, связанные с перемещением атомов из объема кристалла на внешнюю поверхность. В качестве примера можно привести экстракцию примесных атомов путем извлечения их на поверхность, например экстракцию меди из германия с помощью расплавленного олова.

4. Процессы, связанные с перемещением атомов из источника на поверхности в объем кристалла. Эти процессы противоположны описанным в пункте 3. В качестве примера можно привести диффузию примесных атомов в германии или диффузию свинца или серы в PbS.

5. Достижение равновесного распределения ионов по различным местам решетки; например, иона магния по *a*- и *b*-положениям в MgFe_2O_4 . Относящиеся к этому типу процессы релаксации обсуждались в разделе XVIII.1.2.

Во всех этих случаях необходимо учитывать диффузию. Дальнейшие этапы взаимодействия могут быть достаточно сложными (процесс образования пар, зарождение центров кристаллизации и др.), и любой из них может определять скорость суммарного процесса. Рассмотрим теперь кинетику каждого из пяти процессов.

XX.1. ОБРАЗОВАНИЕ ПАР

Процесс образования небольших кластеров аналогичен процессу образования молекул в жидкой или газовой фазе. Уайт [3] при общем рассмотрении реакций типа



исходил из следующих предположений:

1. А и В являются частицами (или дефектами), которые первоначально были распределены хаотически.

2. Эти частицы совершают беспорядочное движение, которое описывается коэффициентами диффузии D_A и D_B .

3. При сближении частиц А и В до некоторого расстояния захвата r_0 становится возможным протекание реакции (т. е. еще большее сближение частиц).

4. Однако эти частицы могут не прореагировать, что определяется величиной s — отношением вероятности протекания реакции к вероятности того, что она не произойдет.

5. Расстояние r_0 мало по сравнению с первоначальным средним расстоянием между реагирующими частицами.

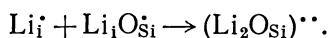
6. Взаимодействия между частицами одного сорта, т. е. взаимодействия А-А или В-В, не учитываются.

Уайт получил следующее выражение, с достаточной точностью применимое для всех возможных случаев (s велико или мало, t велико или мало):

$$\frac{d[A]}{dt} = -4\pi D r_0 \frac{s\{1 + (\pi\tau)^{1/2}\}}{1 + (s+1)(\pi\tau)^{1/2}} [A][B], \quad (XX.2)$$

$$D = D_A + D_B, \quad \tau = \frac{Dt}{r_0^2}.$$

Хотя данная реакция и является бимолекулярной, но в общем она не подчиняется кинетическим законам реакций второго порядка, поскольку константа скорости реакции зависит от времени. Уравнение кинетики реакций второго порядка будет выполняться, только когда $t \gg 1$ (или $\tau \gg 1$) и (или) $s \ll 1$. Выражение (XX.2) оказывается справедливым как в том случае, когда обе частицы являются подвижными, так и тогда, когда одна из них локализована, например $D_B = 0$, $D = D_A$. Из приведенной формулы следует, что скорость реакции будет зависеть от величины s при условии, если s мало, т. е. если существует достаточная вероятность того, что на расстоянии r_0 частицы не будут взаимодействовать. Такое условие будет выполняться при наличии активационного барьера. В качестве примера можно привести реакцию, рассмотренную Пеллом [4], в которой оба участника обладают одноименными зарядами.



При отсутствии дальнедействующих сил r_0 по величине близко к межатомному расстоянию в ассоциатах. При возникновении дальнедействующих сил величина r_0 изменяется. Если участники реакции обладают противоположными эффективными зарядами, то потенциал электростатического взаимодействия $V(r) = -q^2/\epsilon r$ увеличивает r_0 до значения

$$r_{\text{eff}} = \left[\int_{r_0}^{\infty} \exp \frac{V}{kT} \frac{dr}{r^2} \right]^{-1} \approx \frac{q^2}{\epsilon kT}. \quad (XX.3)$$

Это значение соответствует расстоянию, которому отвечает энергия взаимодействия, равная kT .

Если определить значение r_{eff} в частном случае, например для образования пар междоузельного лития (Li_i^+) с акцепторами замещения ($A\dot{S}_i$) в кремнии,

то эта величина оказывается примерно равной 50 \AA , что значительно больше радиуса пары ($\approx 2 \text{ \AA}$).

Рейс с сотр. [5] указывал, что для таких больших значений r_{eff} условие 5 больше не выполняется. Другими словами, частицы с самого начала реакции находятся на расстоянии, меньшем r_{eff} , и в результате этого мы имеем дело с реакцией первого порядка, когда каждый подвижный донор перемещается к закрепленному атому акцептора в своей собственной сфере, а следовательно,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]. \quad (\text{XX.4})$$

Здесь константа скорости k — величина, обратная времени релаксации, задается выражением

$$k = \frac{4\pi Dq^2 [B]_0}{\epsilon kT}. \quad (\text{XX.5})$$

Это выражение эквивалентно уравнению Дебая для образования пар ионов противоположного заряда в водном растворе [6]. Константа рекомбинации содержит величину $[B]_0 = [A]_0$, т. е. первоначальную концентрацию частиц В (или А), а не фактическую, которая устанавливается в процессе, подчиняющемся кинетическому уравнению реакций второго порядка (XX.2). Следует, далее, отметить, что специфическая природа неподвижного участника реакции (В) не влияет на значение k , поскольку $D = D_A$. Приведенное выражение было использовано при объяснении экспериментальных результатов по кинетике образования пар междоузельного лития с акцепторами замещения (В, Al, Ga, Zn) в германии и кремнии. Это, как было показано, приводит к значению D_{Li} , хорошо согласующемуся с данными прямых диффузионных измерений [5, 7]. Несколькими значительными более сложными «молекулами» образуется в кремнии, содержащем кислород. В этом случае из отдельных атомов кислорода возникают пары в результате последовательных этапов



Частицы с $n = 4$ ($=\text{SiO}_4$) играют роль доноров, что позволяет определить их концентрацию. Данный процесс ассоциации изучался Кайзером с сотр. [8]. Авторами была обнаружена довольно сложная кинетическая зависимость, в которой концентрация $[\text{SiO}_4]$ проходит через максимум. Аналогичные эффекты были найдены для кислорода в германии [9]. Кинетику образования и исчезновения разных по размерам кластеров F-центров в KCl, а именно M-, N- и R-центров, изучал Томики [10] *. Поскольку F-центры (V_{Cl}^{\times}) быстрее всего диффундируют в ионизированной форме, т. е. в виде $V_{\text{Cl}}^{\times} + e'$, то скорость образования или распада кластеров будет сильно возрастать, если увеличить ионизацию за счет оптического поглощения [11]. Кроме того, энергию активации термического распада можно сравнить с энергией ионизации распавшегося центра, при этом можно определить положение его энергетического уровня относительно зоны проводимости [10].

Изложенные концепции основывались на предположении, что процесс образования пар является необратимым, причем концентрации свободных участников реакции при $t \rightarrow \infty$ стремятся к нулю. В действительности это часто не совсем так. Дело заключается в том, что существует некоторая равновесная концентрация свободных дефектов, устанавливающаяся при равенстве скоростей образования и распада пар. Рейс с сотр. [5] для этого случая преобразовали выражение (XX.5) следующим образом:

$$k = \frac{4\pi Dq^2 [B]_0}{\epsilon kT} \exp(-t/\tau),$$

* Приписать эти центры соответствующим полосам поглощения можно на основании табл. XV.3.

где

$$\tau = \frac{\epsilon k T \{ [B]_0 - [B]_{eq} \}}{4\pi D q^2 [B]_0^2}, \quad (XX.6)$$

а $[B]_{eq}$ — равновесная концентрация свободных частиц В. Следует, однако, отметить, что это выражение не эквивалентно выражению (XX.5) при $[B]_{eq} \rightarrow 0$, в связи с этим оно не является правильным. Пелл несколько изменил соотношение (XX.4), добавив к его правой части слагаемое $R [AB]$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + R[AB], \quad (XX.7)$$

В выражении (XX.7) константа скорости диссоциации R определяется из условия, что при равновесии $d[A]/dt = 0$.

В рассмотренных случаях был использован принцип корреляции в положении частиц А и В, что привело к кинетике реакции первого порядка. Однако введение этого принципа едва ли является обоснованным, так как если бы в результате диссоциации образовалась значительная концентрация свободных участников реакции, то каждая частица А могла бы рекомбинировать с любой частицей В [12]. Теория этого вопроса рассматривается в работе Пелла и Хэма [13]. Однако если первоначальное распределение участников реакции не является беспорядочным, то возникают различные осложнения. В частности, это наблюдается при образовании радиационных дефектов (Уайт [14]). Проведенное с использованием этой теории исследование процесса отжига радиационных дефектов в германии показало, что 70% междоузельных атомов, образованных при облучении, снова попадают на прежние места (вакансии), из которых они были удалены вначале [1].

Аналогичные трудности возникают при рассмотрении процессов захвата и рекомбинации электронов в фотопроводниках. В этом случае их можно также рассматривать как «заживление» радиационных дефектов, однако благодаря большой подвижности носителей тока доля корреляции в расположении частиц должна быть меньше.

XX.2. ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ

Появление новой фазы обычно происходит в две стадии: 1) образование небольших кластеров (центров кристаллизации) и 2) рост этих центров.

Первая стадия определяет скорость процесса в начальный период, вторая — на последующих этапах.

Образование центров кристаллизации аналогично образованию пар, а поэтому такой процесс должен подчиняться аналогичным кинетическим законам. Опыты по выделению меди в германии показывают, что образование центров кристаллизации является фактором, определяющим скорость выделения меди при плотности дислокаций, не превышающей 10^2 см^{-2} (Твит [14a]). Скорость второго процесса (рост центров кристаллизации) была вычислена Хэмом [15]. Этот исследователь показал, что для глобулярных центров любой формы (т. е. центров, возникших на точечных дефектах) доля дефектов, не связанных за время t , может быть найдена из уравнения

$$f = \frac{[A]}{[A]_0} = \exp - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n, \quad (XX.8)$$

где τ (время релаксации) является константой.

Радиус r_0 для частиц сферической формы определяется объемом частиц новой фазы

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 = \frac{v [A]_0}{N}.$$

Здесь v — объем, отнесенный на один атом выделившейся фазы, а N — число центров кристаллизации. В этом случае мы получаем выражение

$$\tau^{-1} = 8/3 \pi D N r_0, \quad (\text{XX.8a})$$

аналогичное уравнению, описывающему процесс образования пар. Показатель n в выражении (XX.8) будет равен $3/2$ до тех пор, пока $f > 1/2$; при $f < 1/2$ $n = 1$ (большие времена).

Следует отметить, что полученные результаты справедливы независимо от формы выделяющихся частиц до тех пор, пока размеры этих частиц малы по сравнению с расстоянием, на которое частицы удалены друг от друга. Этот вывод отличается от первоначальных теоретических результатов, полученных Зенером [16], согласно которому n зависит от формы частицы. Если образуются цилиндрические частицы, обладающие длиной, соизмеримой с расстоянием между частицами, как это имеет место при выделении новой фазы около дислокаций*, выполняются другие соотношения. Для малых времен релаксации t (меньших чем 10% от общего времени образования новой фазы) применимо уравнение

$$f = 1 - \alpha t^{2/3},$$

а на последних стадиях ($f \leq 0,9$), когда $n = 1$ — уравнение (XX.8). Поскольку образование новой фазы на глобулярных центрах кристаллизации может происходить также при условии $n = 1$, $f < 0,5$, то два указанных механизма можно отличить один от другого только тогда, когда $0,5 < f < 0,9$; в этой области условие $n = 1$ свидетельствует об образовании новой фазы на дислокациях. В этом случае

$$\tau^{-1} = \beta N_D D,$$

где

$$\beta = \frac{2\pi}{\left(\ln \frac{r_s}{R} - 3/5\right)},$$

N_D — плотность дислокаций, R — радиус цилиндрической области выделения фазы (т. е. дислокации), а r_s — радиус цилиндрического объема вокруг дислокации, в котором происходит зарождение частиц и который связан с плотностью дислокаций (длина на 1 см^3) выражением

$$N_D = \frac{1}{\pi r_s^2} \text{ см}^{-2}.$$

Коэффициент β близок к единице и медленно меняется с изменением плотности дислокаций. Пеннинг [20] аналогичным образом рассмотрел образование (и исчезновение) вакансий на дислокациях. Он нашел, что $\beta = 0,5$ при $N_D = 10^2$ и $\beta = 1$ при $N_D = 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Фриш [21] провел несколько отличный анализ, в котором учитывал образование только той фазы, которая присутствует в концентрации, превышающей равновесную (C_∞)

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \frac{C - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Здесь также $\tau^{-1} = \beta N_D D$, однако

$$\beta = \pi S^2 / v \Delta C_0,$$

* Как указывал Пеннинг (частное сообщение), априори не следует, что образование новой фазы вблизи дислокаций подчиняется этому требованию. Так, например, было замечено [17], что в кремнии медь не образует винтовую структуру вдоль дислокаций, а образовавшаяся фаза состоит из изолированных частиц, расположенных на одинаковых расстояниях вдоль дислокаций, при этом длинная ось частиц расположена под некоторым углом к дислокации. Рост такого скопления отдельных частиц вдоль вытянутого цилиндра можно объяснить только быстрой диффузией примесных атомов по дислокации.

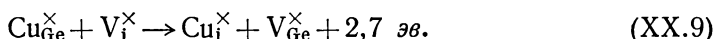
где v — объем, отнесенный к одному атому образующейся фазы, $v\Delta C_0$ — полный объем новой фазы, а S — константа, связанная с объемом этой фазы соотношением

$$\beta = \frac{\pi S^2}{v\Delta C_0} = \frac{2\pi}{\exp^{1/4} S^2 \ln \frac{1,5}{S}}.$$

Это выражение дает значение β , близкое к единице так же, как и при других способах рассмотрения.

Зависимость (XX.8) при $n = 3/2$, описывающая образование глобулярных фаз, наблюдалась для выделения лития в кремнии, не содержащем кислорода [22]. Начальный ход этой зависимости при $n = 3/2$, за которой следует участок с $n = 1$, был обнаружен для лития в германии [23]; значение $n = 1$ в широкой области изменения f , указывающее на образование новой фазы вблизи дислокаций, наблюдалось при выделении меди и никеля в германии [24, 25] и индия в ZnO [21]. Если известен коэффициент диффузии N_D , то плотность дислокаций N_D можно определить по величине τ , и наоборот, зная N_D можно найти D .

В рассмотренных выше теориях предполагалось, что скорость образования новой фазы определяется диффузией, а эффекты, сопровождающие протекание реакции, являются незначительными. Осложнения возникают в связи с тем, что сама диффузия может быть более сложным процессом, включающим и другие стадии. Это в действительности наблюдается при диффузии меди и никеля в германии и кремнии, которые перемещаются в кристалле по механизму диссоциативной диффузии [26, 27]. В то время как основная часть меди, присутствующая в качестве $\text{Cu}_{\text{Ge}}^{\times}$, фактически неподвижна, медь, находящаяся в междоузлиях Cu_i^{\times} , может быстро диффундировать. Однако реакция, по которой образуется Cu_i^{\times} , требует затраты энергии и, таким образом, оказывается относительно медленной стадией процесса *



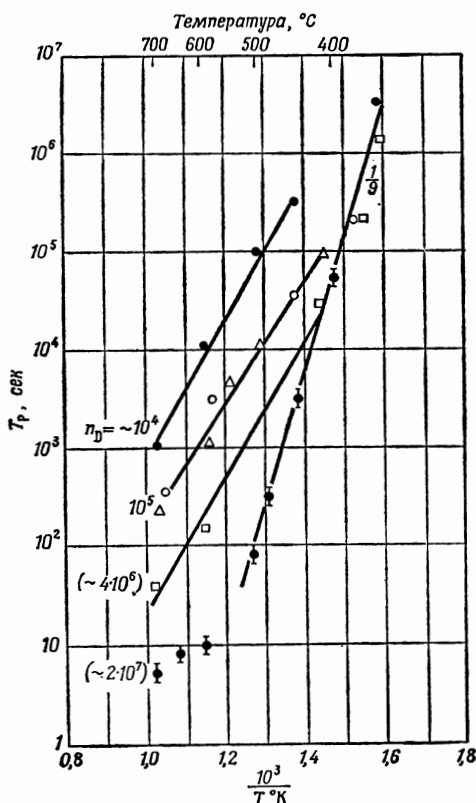
Это приводит к нескольким следствиям. Во-первых, при низких температурах, когда эта реакция протекает медленно, она будет определять скорость образования новой фазы, вследствие чего скорость процесса не будет зависеть от длины диффузионного пути и, таким образом, от плотности дислокаций; такое явление действительно наблюдалось Твитом [24] (рис. XX.1, крутой наклон).

Второе следствие касается метода изучения процесса образования новой фазы. Если изучать этот процесс по изменению полупроводниковых свойств, например концентрации носителей, то необходимо убедиться в том, какие дефекты ответственны за образование новой фазы. В данном случае дефекты $\text{Cu}_{\text{Ge}}^{\times}$ и $\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}$ являются акцепторами, при этом дефект Cu_i^{\times} следует рассматривать как неактивный и поэтому удаление меди не будет влиять на концентрацию дырок, а будет только приводить к замещению $\text{Cu}_{\text{Ge}}^{\times}$ на $\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}$. Концентрация дырок будет уменьшаться лишь тогда, когда вакансии $\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}$ будут диффундировать из кристалла. Значит, при исследовании образования новой фазы в условиях высоких температур, когда диффузия определяет скорость процесса (рис. XX.1, линии с малым наклоном), коэффициент диффузии D следует относить к вакансиям $\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}$, а не к междоузельным атомам меди. Пеннинг [28] показал, что коэффициенты диффузии, найденные по скорости образования новой фазы, в действительности очень хорошо согласуются с величинами, определен-

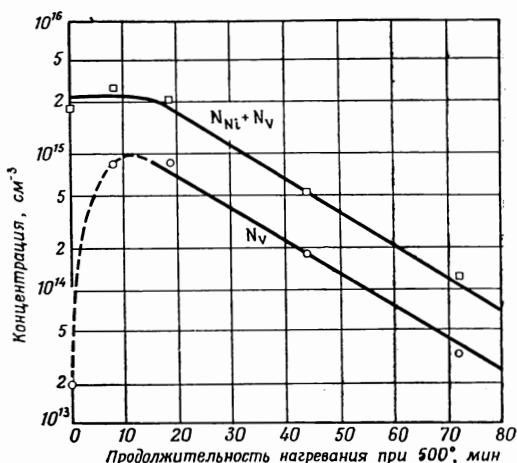
* Рассматриваемая здесь энергия представляет собой изменение энтальпии реакции при равновесных условиях. Поскольку мы рассматриваем неравновесные процессы, то нам при более строгом подходе следовало бы говорить об энергии активации удаления меди из узлов решетки.

ными методом меченых атомов для процесса самодиффузии. Аналогичная картина наблюдалась при изучении выделения никеля в германии. Следует ожидать, что в обоих случаях концентрация вакансий будет проходить через максимум в процессе выделения новой фазы. Пеннинг [25] смог показать это, воспользовавшись различием в энергиях ионизации (положении уровней) у акцепторов

$\text{Cu}_{\text{Ge}}^{\times}$ и $\text{Ni}_{\text{Ge}}^{\times}$ и у вакансии $\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}$. На рис. XX.2 приведены его данные, демонстрирующие ожидаемый максимум для $[\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}]$ и начальное плато для зависимости общей концентрации акцепторов $[\text{Ni}_{\text{Ge}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}]$ от времени. Интересным примером, позволяющим проследить, как образование ассоциата препятствует выделению новой фазы, служит поведение лития в кремнии в присутствии кис-



Р и с. XX.1. Время релаксации для процесса выделения меди в германии согласно Твиту [24]. Крутая линия ($N_D = 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$) относится к той стадии диссоциации, которая определяет общую скорость процесса. Меньшие наклоны ($N_D = 4 \cdot 10^6 - 10^4 \text{ см}^{-2}$) соответствуют процессам диффузии, определяющим скорость образования новой фазы.



Р и с. XX.2. Изменение концентрации акцепторов ($\text{Ni}_{\text{Ge}}^{\times}$ и $\text{V}_{\text{Ge}}^{\times}$), образующихся в процессе выделения никеля в германии (по Пеннингу [25]).

лорода [29]. В данном случае образование новой фазы характеризуется двумя временами релаксации (τ_1 , τ_2), причем одно из них относится к первой стадии образования фазы лития, другое — к следующей стадии. Пелл объяснил это уменьшение диффузии лития образованием пар $(\text{Li}_i\text{O}_{\text{Si}})^{\cdot}$. Введем эффективный коэффициент диффузии лития, равный

$$D_{\text{eff}} = D \frac{[\text{Li}_i^{\cdot}]}{[\text{Li}_i^{\cdot}] + [(\text{Li}_i\text{O}_{\text{Si}})^{\cdot}]} = D \frac{1}{1 + \frac{[(\text{Li}_i\text{O}_{\text{Si}})^{\cdot}]}{[\text{Li}_i^{\cdot}]}} = D \frac{1}{1 + K_P [\text{O}]_{\text{tot}}}.$$

Тогда на начальных стадиях образования новой фазы

$$[\text{Li}_i^{\cdot}] \gg [(\text{Li}_i\text{O}_{\text{Si}})^{\cdot}] \approx [\text{O}]_{\text{tot}}$$

и поэтому $D_{\text{eff}} \approx D$, что соответствует первому времени релаксации τ_1 . На последних стадиях концентрация $[\text{Li}_i^+]$ невелика по сравнению с $[(\text{Li}_i\text{O}_{\text{Si}})^+]$. В таком случае необходимо использовать полное выражение

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + K_P [\text{O}]_{\text{tot}}},$$

где K_P константа равновесия образования пар. Это соответствует времени релаксации τ_2 . Очевидно, что

$$\tau_2 = \tau_1 (1 + K_P [\text{O}]_{\text{tot}}).$$

Было найдено, что τ_1 зависит от концентрации кислорода в степени $-2/3$. Такая зависимость свидетельствует об участии кислорода в образовании центров кристаллизации; при этом кислород будет определять число этих центров, природа которых отличается от природы центров в случае чистого кремния. В чистом кремнии эту функцию выполняют вакансии [22]. В работах Фермана и Сволина [30] указывается, что механизм этого процесса является более сложным, поскольку в образовании центров кристаллизации участвуют как кислород, так и собственные дефекты. Та же картина была выявлена при изучении германия [23].

Аналогичным, однако еще более сложным случаем является выделение кислорода из кремния, которое осуществляется через промежуточные частицы SiO_n , где $n = 1, 2, 3, 4$ и т. д. Этот процесс рассматривался Кайзером, Фришем и Рейсом [8]. Выделение новой фазы с предварительным образованием пар (с участием акцепторов) наблюдалось для междоузельного железа в кремнии [31].

XX.3. ДИФФУЗИЯ

При рассмотрении фазовых равновесий использовались два способа описания, а именно:

1) макроскопическое на основе представлений об абсолютных концентрациях, которые часто приходится заменять активностями, значительно отличающимися от концентраций, и

2) микроскопическое атомное описание, для которого в гораздо большей степени оправдано отождествление активностей с концентрациями. Для кристаллов это влечет за собой необходимость использования структурных элементов (дефектов и основных элементов кристалла).

Аналогичное положение создается и при рассмотрении диффузии. Исследовать процесс диффузии можно без учета точного механизма, по которому она протекает. В этом случае диффузия описывается макроскопическим коэффициентом диффузии, который определяется дифференциальным уравнением, связывающим поток рассматриваемых частиц и градиент концентрации

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \text{ (первый закон Фика).}$$

Дифференцирование этого уравнения приводит к соотношению

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right).$$

Это уравнение упрощается, если D не зависит от C , и принимает следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{ (второй закон Фика).}$$

Решение дифференциального уравнения для диффузии в бесконечно большом кристалле при условии, что концентрация на поверхности поддерживается

постоянной, имеет вид

$$C_{x,t} = C_{\text{surface}} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

где

$$\operatorname{erfc} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi.$$

Решения при различных граничных условиях даны в работе [32].

Приведенные выше дифференциальные уравнения, будучи по существу правильными, фактически не имеют глубокого физического смысла, поскольку D является чисто формальной величиной, не связанной простым соотношением с реальными процессами диффузии. Коэффициент D , как правило, зависит от концентрации и может принимать отрицательные значения. Возникающие в связи с этим трудности можно устранить, если рассмотреть диффузию на микроскопическом уровне. Поскольку диффузия в кристаллах обычно связана с наличием дефектов, то, очевидно, дефекты и представляют собой те элементы структуры, на которых должно основываться микроскопическое рассмотрение. Такое рассмотрение показывает, что изменения макроскопических коэффициентов диффузии являются следствием двух эффектов, а именно: а) взаимодействия между различными дефектами и б) влияния электрических полей. Последний эффект, очевидно, будет сказываться только в случае заряженных дефектов. Одновременно можно также выяснить те условия, при которых диффузия, описываемая с помощью макроскопического приближения, подчиняется закону Фика с постоянным коэффициентом D . Общая теория диффузии, в которой учитываются два указанных выше фактора, была разработана на основе термодинамики необратимых процессов [33]. Здесь мы не будем излагать этот довольно формальный метод, а рассмотрим лишь некоторые частные случаи.

Взаимодействие между дефектами рассмотрено в разделе VIII.1. Там было показано, что в галогенидах щелочных металлов диффузия примесных атомов через нормальные узлы решетки происходит только тогда, когда вакансии расположены вблизи примесных атомов. Это в свою очередь приводит к заключению о том, что диффундирующими частицами в этом случае являются ассоциаты (FV).

Если примесные атомы двухвалентны, то условие электронейтральности требует образования одинаковой концентрации вакансий металла. Если эта избыточная концентрация велика по сравнению с концентрацией вакансий, образующихся в результате собственного атомного разупорядочения, то концентрация ассоциатов (FV) будет пропорциональна квадратному корню из концентрации частиц F. Поэтому в отличие от диффузии ассоциатов диффузия частиц F не подчиняется законам Фика. В этом случае макроскопический коэффициент диффузии будет пропорционален концентрации. Если концентрация вакансий, образованных за счет примесных атомов, мала по сравнению с концентрацией «собственных» вакансий, то $[(FV)]$ будет линейно зависеть от $[F]$, при этом закон Фика будет снова выполняться. В данном случае на наблюдаемые значения коэффициента D будет влиять ассоциация, и энергия активации окажется равной сумме энергии активации процесса миграции и энергии ассоциации.

XX.3.1. Амбиполярная диффузия [5, 34]

В качестве простейшего примера влияния электрического поля можно привести диффузию через междоузлия примесного атома в ионной форме. Предположим, что F является полностью ионизированным донором, т. е. $F^x \rightarrow F^+ + e^-$. Поскольку электроны, как правило, диффундируют гораздо

быстрее, чем атомы, то они стремятся двигаться впереди ионов. Это вызывает появление пространственного заряда, создающего поле $d\varphi/dx$, которое в свою очередь заставляет ионы перемещаться вместе с электронами. В таком случае поток частиц F^* (j_{F^*}) равен потоку электронов (j_e). Потоки одинаковых частиц, состоящих из заряженных дефектов, удобно выразить через эффективный электрохимический потенциал η рассматриваемого элемента структуры. Например,

$$j_{F^*} = -[F^*] \frac{D_{F^*}}{kT} \frac{d\eta_{F^*}}{dx},$$

где

$$\eta_{F^*} = \xi_{F^*} + z\varphi q$$

и zq — заряд F^* (т. е. $z = +1$), φ — потенциал, а ξ_{F^*} — эффективный химический потенциал иона F^* , зависящий от концентрации согласно выражению

$$\xi_{F^*} = \xi_{F^*}^0 + kT \ln [F^*].$$

Комбинируя различные уравнения, находим

$$j_{F^*} = -D_{F^*} \frac{d[F^*]}{dx} - \frac{D_{F^*} q}{kT} [F^*] \frac{d\varphi}{dx}.$$

Используя соотношение Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии с подвижностью (v_{F^*})

$$\frac{D_{F^*} q}{kT} = v_{F^*},$$

получаем

$$j_{F^*} = -D_{F^*} \frac{d[F^*]}{dx} - v_{F^*} [F^*] \frac{d\varphi}{dx}.$$

Это уравнение показывает, что поток частиц складывается из потока истинной диффузии и проводимости. Для потока электронов справедливо аналогичное уравнение

$$j_e = -D_e \frac{dn}{dx} + v_e n \frac{d\varphi}{dx}.$$

Градиент потенциала $d\varphi/dx$ таков, что $j_e = j_{F^*}$. Отсюда следует, что

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{kT}{q} \frac{D_e \frac{dn}{dx} - D_{F^*} \frac{d[F^*]}{dx}}{D_e n + D_{F^*} [F^*]}.$$

Если концентрация электронов, образующихся из частиц F , велика по сравнению с концентрацией электронов, возникающих в результате «собственного» разупорядочения кристалла, т. е. $n \gg K_1^{1/2}$, справедливо соотношение $[F^*] \approx n$, и поэтому

$$\frac{d[F^*]}{dx} \approx \frac{dn}{dx}$$

и

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{kT}{q} \frac{1}{[F^*]} \frac{D_e - D_{F^*}}{D_e + D_{F^*}} \frac{d[F^*]}{dx}.$$

Подстановка этого выражения в уравнения для потока дает

$$j_{F^*} = j_e = -\frac{2D_{F^*} D_e}{(D_e + D_{F^*})} \frac{d[F^*]}{dx} = -D^* \frac{d[F^*]}{dx}.$$

Если $D_e \gg D_{F^*}$, то $D_{F^*} = 2D_{F^*}$; другими словами, эффективный коэффициент диффузии равен удвоенному микроскопическому коэффициенту диффузии F^* . С другой стороны, если $D_{F^*} \gg D_e$, то $D^* = 2D_e$. Таким образом, именно наименьший из двух микроскопических коэффициентов диффузии будет определять скорость процесса, при этом влияние более быстрого партнера обуславливает появление множителя 2.

Если $[F^*] \ll n = K_i^{1/2}$, что имеет место при малых концентрациях F или при больших значениях K_i (повышенные температуры), получим $[F^*] + p = n$. Отсюда $d[F^*] + dp = dn$. Или (поскольку $pn = K_i$) $dn = -dp$ и $d[F^*] = 2dn$. Это приводит к выражениям

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{kT}{q} \frac{(1/2 D_e - D_{F^*})}{D_{F^*} [F^*] + D_e n} \frac{d[F^*]}{dx},$$

$$j_{F^*} = j_e = - \frac{D_{F^*} D_e n}{D_{F^*} [F^*] + D_e n} \frac{d[F^*]}{dx} = - D^* \frac{d[F]}{dx}.$$

Если $D_e n \gg D_{F^*} [F^*]$, то $D^* = D_{F^*}$. Отсюда следует, что множителя 2 здесь не должно быть.

Подобный подход применим к диффузии ионных центров, образующихся в результате отклонения соединений от стехиометрии. В дополнение к двум уже разобранным рассмотрим теперь третью возможность, когда ионизированные центры присутствуют в большой концентрации, определяемой собственным атомным разупорядочением, например в результате разупорядочения по Шоттки (если F является вакансией)

$$n \ll [F^*] = \sqrt{K_s'}.$$

Если $D_e n \ll D_{F^*} [F^*]$, что может иметь место при $n \ll [F^*]$, получим $j = - D^* dn/dx$, где $D^* = D_e$. Отсюда следует, что здесь мы опять имеем дело с медленной диффузией, которая определяет общую скорость процесса, несмотря на соотношение $D_e > D_{F^*}$.

Если дефекты ионизированы только частично, то может происходить диффузия нейтральных центров. В связи с этим необходимо ввести дополнительное уравнение, описывающее диффузию этих частиц

$$j_{F^\times} = - D_{F^\times} \frac{d[F^\times]}{dx}.$$

Кроме того, необходимо принять во внимание, что F^\times , F^* и e' находятся в равновесии и

$$\frac{n [F^*]}{[F^\times]} = K_t.$$

Здесь мы должны снова рассмотреть три случая:

а) $[F^*] \approx n \gg K_i^{1/2}$ или $K_s'^{1/2}$;

б) $[F^*] \ll n = K_i^{1/2}$;

в) $[F^*] \approx K_s'^{1/2} \gg n$.

Случай (а). Дифференцирование уравнения

$$n = [F^*] = K_t^{1/2} [F^\times]$$

дает

$$\frac{dn}{dx} = \frac{d[F^*]}{dx} = 1/2 K_t^{1/2} [F^\times]^{-1/2} \frac{d[F^\times]}{dx}.$$

Если в ионизированном состоянии находится только небольшая доля молекул, то $[F^\times] \approx [F]_{\text{tot}}$; это позволяет определить эффективную константу диффузии

с помощью соотношения

$$j_F = j_{F\times} + j_{F\cdot} = -D^* \frac{d[F]_{\text{tot}}}{dx}.$$

Для коэффициента диффузии D^* находим

$$D^* = D_{F\times} + \frac{K_f^{1/2}}{[F\times]^{1/2}} \frac{D_{F\cdot} D_e}{D_{F\cdot} + D_e}$$

или, когда $D_e \gg D_{F\cdot}$,

$$D^* = D_{F\times} + \frac{K_f^{1/2}}{[F\times]^{1/2}} D_{F\cdot}.$$

При $D_{F\times} \gg D_{F\cdot}$ это выражение переходит в $D^* = D_{F\times}$, т. е. атомы F в основном диффундируют в неионизированной форме. Когда

$$D_{F\times} \ll D_{F\cdot}, \quad D^* = \frac{K_f^{1/2}}{[F\times]^{1/2}} D_{F\cdot}$$

и, таким образом, коэффициент диффузии D^* зависит от $D_{F\cdot}$ и обратно пропорционален $[F\times]^{1/2}$.

Случай (б).

$$\frac{d[F\cdot]}{dx} \approx \frac{K_f}{K_i^{1/2}} \frac{d[F\times]}{dx}.$$

Комбинируя это выражение с уравнением

$$j_F = j_{F\times} + j_{F\cdot} = - \left(D_{F\times} \frac{d[F\times]}{dx} + \frac{D_{F\cdot} D_e n}{D_{F\cdot} [F\cdot] + D_e n} \frac{d[F\cdot]}{dx} \right),$$

получаем

$$j_F = -D^* \frac{d[F\times]}{dx},$$

где

$$D^* = D_{F\times} + D_{F\cdot} \frac{K_f}{K_i^{1/2}}.$$

Последнее выражение опять будет равно $D_{F\times}$, когда $D_{F\times} \gg D_{F\cdot}$, однако

$$D^* = D_{F\cdot} \frac{K_f}{K_i^{1/2}} = D_{F\cdot} \frac{[F\cdot]}{[F\times]}$$

при $D_{F\times} \ll D_{F\cdot}$.

Случай (в). Здесь мы получаем результат, очень похожий на результат в случае (б). Если $D_{F\cdot} [F\cdot] \gg D_e n$, то

$$D^* = D_{F\times} + D_e \frac{K_f}{K_s^{1/2}} = D_{F\times} + D_e \frac{n}{[F\times]}.$$

Это выражение при условии, что $D_{F\times} \ll D_e$, применяется для описания диффузии F-центров в галогенидах щелочных металлов. В присутствии электрического поля сказывается только второй член этого выражения (см. разд. XV.3.1). Однако при обычной диффузии, по-видимому, основную роль играет первое слагаемое [34а, б]. Диффузия нейтральных F-центров в принципе может осуществляться двумя путями, а именно: путем прямой диффузии, за счет обмена электрона F-центра с соседним катионом, или при участии вакансий, когда электрон F-центра как бы перескакивает на соседнюю катионную вакансию. Очевидно, первый процесс характеризуется высокой энергией активации,

но, поскольку в этом случае другие дефекты не принимают участия, предэкспоненциальный множитель будет сравнительно большим. С другой стороны, второму механизму должно соответствовать более низкая энергия активации, но и меньший по величине предэкспоненциальный множитель.

По мнению Кузинского и сотр. [346], более вероятным является второй механизм, однако нам кажется, что имеющиеся данные больше свидетельствуют в пользу первого. Попутно следует отметить, что во всех трех случаях диффузии F-центров электрон ведет себя по существу как посторонний атом, при этом ионная диффузия аналогична «диссоциативной диффузии», которая рассматривается в разделе XX.3.2.

Микроскопический коэффициент диффузии D_e соответствует микроскопической подвижности или, как ее иногда называют, подвижности электронов по Холлу. Эффективный же коэффициент диффузии $D_{en}/[F^\times]$ отвечает направленной подвижности электронов [35]. Если F-центры вызывают оптическое поглощение — как это имеет место в случае F-центров у галогенидов щелочных металлов — коэффициент диффузии может быть найден по скорости перемещения центров окрашивания. Диффузия, а следовательно, и направленная подвижность может быть изучена путем измерения концентрации электронов. Исследования подобного рода основываются на изменении во времени потенциала электрода, чувствительного только к электронам (т. е. инертного электронного проводника, например Pb или C) [36]; в таком случае

$$\Delta V = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_t}{n_0}.$$

Для аналогичного исследования в случае (б) приходится использовать в качестве электрода ионный проводник, потенциал которого чувствителен к ионам.

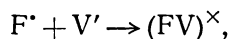
Изложенное выше основывалось на предположении о наличии ионного равновесия в кристалле. При более детальном рассмотрении следует, однако, учитывать возможность отсутствия такого равновесия. Это можно сделать, записав соответствующие дифференциальные уравнения (второй закон Фика) и добавив к ним члены, описывающие процессы возникновения и исчезновения различных дефектов, каждый из которых обладает своей собственной константой скорости. Подобные расчеты были проделаны Джаффе [37] при разработке теории релаксационных эффектов и Эйгеном и Майером [38] при рассмотрении диэлектрических свойств воды. Аналогичная картина наблюдается также в теории окисления металлов.

Диффузия заряженных дефектов при отсутствии множителя 2 была обнаружена при изучении вакансий в германии [20].

Амбиполярная диффузия ионизированных междоузельных атомов с учетом фактора 2 была обнаружена в окиси цинка, когда цинк расположен в междоузлиях ZnO [39]. В ряде работ высказана точка зрения, что атомы Ga [40], В [41] и Р [42], диффундирующие в кремнии, ведут себя аналогичным образом. Однако правильность этого предположения вызывает сомнение. Возможно, что в этом случае картина осложняется тем, что эти атомы диффундируют не по междоузлиям, а через узлы решетки по механизму вакансий. Поскольку концентрация примесных атомов мала по сравнению с $K_1^{1/2}$, концентрация атомов F не влияет на концентрацию вакансий (см. разд. XI.2.). В таком случае, как было уже показано, отсутствует и амбиполярная диффузия. Однако, когда $[F] > K_1^{1/2}$, примесные атомы F будут увеличивать или уменьшать концентрацию вакансий в зависимости от того, являются ли они соответственно донорами или акцепторами. Влияние примесных атомов на концентрацию вакансий необходимо учитывать при объяснении диффузии. Поскольку атом F может диффундировать только при наличии по соседству свободной вакансии, то в этом случае диффундирующими частицами будут пары (FV)[×]

$$j_F = j_{(FV)^\times} = -D_{(FV)^\times} \frac{d[(FV)^\times]}{dx}.$$

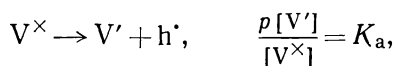
С одной стороны, пары образуются из F^\bullet и V' по реакции,



для которой

$$\frac{[(FV)^\times]}{[F^\bullet][V']} = K_P.$$

С другой стороны, сами F^\bullet и V' образуются по реакциям:



Комбинирование этих уравнений дает

$$[(FV)^\times] = [F^\bullet]^2 \frac{K_a K_V K_P}{K_i}.$$

Поэтому

$$d[(FV)^\times] = \frac{2K_a K_V K_P}{K_i} [F^\bullet] d[F^\bullet].$$

Откуда

$$j_F = -D^* \frac{d[F^\bullet]}{dx},$$

где

$$D^* = \frac{2K_P K_a K_V}{K_i} [F^\bullet] D_{(FV)^\times}.$$

Из этих соотношений следует, что коэффициент диффузии зависит от концентрации, а энергия активации, входящая в выражение для эффективного коэффициента диффузии D^* , соответствует энергии активации в выражении для микроскопической константы скорости диффузии $D_{(FV)^\times}$ и энергиям активации, входящим в константы K_P , K_a , K_V и K_i .

Сволин [43] впервые подчеркнул необходимость учитывать в подобных случаях роль K_P в D^* .

Следует отметить, что хотя выражение для D^* содержит множитель 2, оно по своей природе отличается от выражения для амбиполярной диффузии. В данном примере, когда ион F^\bullet неподвижен, действие поля $d\phi/dx$ сводится к удерживанию избыточных электронов вблизи F^\bullet ; в то же время поле не влияет на диффундирующие частицы $(VF)^\times$, поскольку они являются нейтральными.

В приведенном выше обсуждении мы использовали соотношение Эйнштейна, которое связывает коэффициент диффузии D с подвижностью v

$$v/D = zq/kT.$$

Данное выражение будет совершенно правильным только в том случае, когда отдельные перескоки, с помощью которых осуществляется диффузия, будут независимыми. Это условие является справедливым для некоторых типов диффузии (диффузия по междоузлиям, самодиффузия по вакансиям) и не выполняется для ряда других (диффузия примесных или меченых атомов по механизму вакансий, диффузия примесных атомов одновременно по междоузлиям и нормальным узлам решетки). Во втором случае необходимо ввести поправоч-

ный множитель f

$$\frac{v}{D} = \frac{1}{f} \frac{zq}{kT}, \text{ где } 1/2 \leq f \leq 1.$$

Этот вопрос уже был рассмотрен в разделе VIII.1; там же были приведены значения f , рассчитанные для некоторых частных случаев.

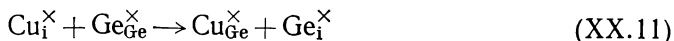
XX.3.2. Диссоциативная диффузия

Диссоциативной диффузией называется такой процесс, в котором примесные атомы, расположенные в одних местах решетки, например в нормальных узлах решетки, мигрируют через другие, например через междоузлия. Этот тип диффузии впервые был обнаружен для меди в германии, причем рассматриваемый процесс может быть записан так:



В разделе XX.2 показано, как эта реакция влияет на осаждение меди. Диссоциативная диффузия объясняет аномальное поведение меди при ее диффузии в германии из внешнего источника: простой закон диффузии здесь не применим [26]. Диффузия меди благодаря ее акцепторным свойствам (как $\text{Cu}_{\text{Ge}}^{\times}$) протекает быстро в кристаллах с большим числом дислокаций и медленно в кристаллах с малым числом дислокаций [44].

Эти аномальные явления как раз и привели к представлению о диссоциативной диффузии. Для приведенного примера механизм диффузии сводится к тому, что медь свободно диффундирует в германий через междоузлия, но энергетически ей выгоднее захватывать вакантные узлы в решетке Ge. Для перехода в это энергетически более выгодное состояние необходимо заместить атом германия. Поскольку прямое замещение германия по реакции



по-видимому, не происходит, перемещение меди к нормальному узлу решетки наблюдается, только когда медь встречает вакансию. В таком случае реакция (XX.10) будет протекать справа налево. Поскольку в результате реакции (XX.10) происходит исчезновение вакансий, то процесс протекает только при образовании новых вакансий. При отсутствии дислокаций новые вакансии должны диффундировать в кристалл с внешней поверхности. Поскольку $D_{\text{V}} \ll D_{\text{Cu}_{\text{I}}}$, диффузия через вакансии будет лимитировать образование значительной концентрации меди $[\text{Cu}_{\text{Ge}}^{\times}] \gg [\text{V}_{\text{Ge}}]$. При наличии дислокаций вакансии могут образовываться около них, т. е. внутри самого кристалла. Это в значительной степени сокращает диффузионный путь вакансий, и скорость проникновения меди (в виде $\text{Cu}_{\text{Ge}}^{\times}$) становится близкой к скорости диффузии меди через междоузлия ($D_{\text{Cu}_{\text{I}}}$). Как было показано экспериментально при работе с радиоактивной медью [45], наличие дислокаций не влияет на междоузельную диффузию. При полном описании процесса диффузии следует также принимать во внимание и скорость образования вакансий [46].

Таким образом, при рассмотрении диссоциативной диффузии необходимо учитывать четыре параметра:

эффективную диффузию по междоузлиям с коэффициентом диффузии

$$D_{\text{I}}^* = \frac{[\text{Cu}_{\text{I}}]}{[\text{Cu}_{\text{I}}] + [\text{Cu}_{\text{Ge}}]} D_{\text{Cu}_{\text{I}}},$$

эффективную диффузию с помощью вакансии с коэффициентом диффузии

$$D_{\text{V}}^* = \frac{[\text{V}_{\text{Ge}}]}{[\text{V}_{\text{Ge}}] + [\text{Cu}_{\text{Ge}}]} D_{\text{V}},$$

характеристическое время τ транспортной реакции (XX.10) и характеристическое время θ образования или уничтожения источника вакансий (поверхность, дислокация).

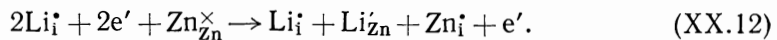
В тех случаях, когда присутствуют скопления вакансий, они могут быть распределены по всему объему кристалла и их количество определено путем заполнения вакансий медью через диффузионные каналы [47].

Помимо меди в германии, диссоциативная диффузия была также обнаружена для Ni в Ge [25], Cu в Ag и Ni в PbS при $T < 400^\circ \text{C}$ [48], а также для Li в ZnO [49]. Во всех этих системах междоузельные атомы выполняют роль доноров. Такое поведение междоузельных атомов не было обнаружено при диффузии меди в германии, что связано с быстрым выделением меди, находящейся в междоузлиях решетки германия.

В системе ZnO + Li наблюдается интересный побочный эффект, связанный с образованием максимума на кинетической кривой электронной проводимости при диффузии лития в кристалл (рис. XX.3). Для того чтобы понять природу этого эффекта, необходимо вначале рассмотреть исходное и конечное состояния. При условиях эксперимента ($T_{\text{cryst}} = 500^\circ \text{C}$, $T_{\text{Zn}} = 450^\circ \text{C}$) условие нейтральности в чистом ZnO, очевидно, будет определяться соотношением $n = [\text{V}_\text{O}]$ (см. разд. XVI.2). Внедрение лития в ZnO, очевидно, должно происходить как в междоузлия, так и в замещенные узлы; при этом концентрация Li_i будет несколько больше, чем концентрация Li_Zn (см. разд. XVI.12.2). Только при этом условии можно действительно ожидать наблюдаемое на опыте увеличение концентрации электронов.

В таком случае изменение концентрации основных типов дефектов в зависимости от активностей лития будет соответствовать кривым, представленным на рис. XX.4. Из рис. XX.4 следует, что концентрация электронов в области II несколько увеличивается и затем остается постоянной в области III; концентрации V_O и $\text{Zn}_\text{i}^\times$ в этой области, наоборот, уменьшаются. Если концентрация внедренного лития является значительной (область III), то основная доля лития присутствует в виде $\text{Li}_\text{i}^\times$ и $\text{Li}_\text{Zn}^\times$, причем $[\text{Li}_\text{i}^\times] \approx [\text{Li}_\text{Zn}^\times]$.

Из рассмотрения свойств области III следует, что для того, чтобы получить указанную выше картину (начиная с ZnO, свободного от лития), почти половина лития, диффундирующего по междоузлиям в кристалле, должна занимать места в решетке согласно реакции [49]



Таким образом, несмотря на то что два донора ($\text{Li}_\text{i}^\times$) замещаются одним ($\text{Zn}_\text{i}^\times$), достигаемое состояние обеспечивает большее по сравнению с исходным количество доноров. Однако избыточный $\text{Zn}_\text{i}^\times$, образовавшийся по реакции (XX.12), является неустойчивым: из рис. XX.3 видно, что в состоянии равновесия концентрации V_O и $\text{Zn}_\text{i}^\times$ должны уменьшаться, а не увеличиваться, как это следует из уравнения (XX.12). Поэтому для объяснения уменьшения электропроводности кристалла необходимо допустить возможность диффузии цинка (вместе со своим электроном) из объема кристалла на поверхность. Как видно из рис. XX.4, концентрация оставшихся избыточных электронов в ZnO (по сравнению с первоначальным ZnO) обусловлена главным образом долей атомов

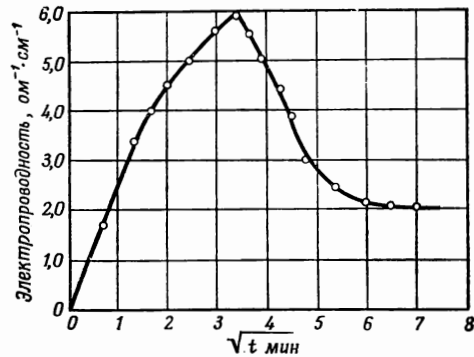


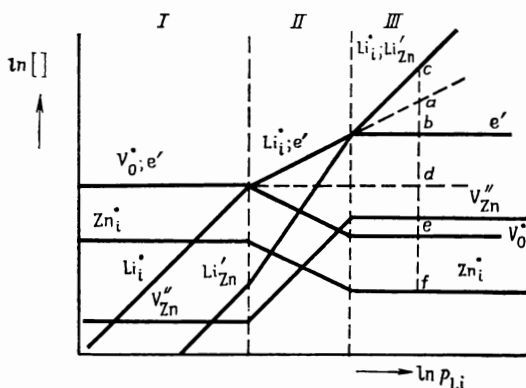
Рис. XX.3. Изменение проводимости ZnO при диффузии лития из источника, содержащего LiOH. Кристалл ZnO выдержан при 500° в парах цинка, поступающих из источника цинка, находящегося при 450° (по Ландеру [49]).

лития, находящихся в междоузлиях и не скомпенсированных Li'_{Zn} (а не количеством V_0 и Zn_i , как это предполагал Ландер).

Существует три возможных объяснения максимума проводимости. Согласно первому, предложенному Ландером, реакция (XX.12) должна протекать быстро, а максимум электропроводности связан с медленным удалением избыточных атомов цинка за счет диффузии. Хотя существование максимума качественно можно объяснить таким образом, тем не менее отношение $\Delta\sigma_m/\Delta\sigma_\infty$

должно быть меньше 3, найденного экспериментально, поскольку атомы Zn_i диффундируют примерно в 10 раз быстрее, чем атомы Li_i .

Второе объяснение основывается на медленном протекании реакции (XX.12). Это означает, что в первоначальный момент не должно образовываться значительного количества Li'_{Zn} , т. е. область III определить нельзя; система же достигает такого состояния, в котором присутствуют только одни атомы Li_i (что соответствует точке *a*). По истечении некоторого времени начинает протекать реакция (XX.12), понижающая концентрации электронов от точки *a* до точки *b* и способствующая в то же время внедрению дополнительного количества атомов лития до содержания его в точке *c*.



Р и с. XX.4. Равновесная концентрация основных типов дефектов в зависимости от давления пара лития ($\ln P_{\text{Li}}$) над ZnO при 500° и постоянной активности цинка (p_{Zn} соответствует $T_{\text{Zn}} = 450^\circ$).

В таком случае отношение

$$\frac{\Delta\sigma_m}{\Delta\sigma_\infty} = \frac{n_a - n_d}{n_b - n_d}$$

может достичь наблюдаемого на опыте значения 3. И, наконец, максимум электропроводности может быть связан с медленным уменьшением концентрации доноров V_0 , необходимых для установления равновесия (рис. XX.4).

XX.3.3. Диффузия в простых веществах, содержащих примесные атомы различных типов

В кристаллах, содержащих примесные атомы других типов, могут существовать весьма сложные взаимодействия. Тем не менее и здесь можно применить обобщенное уравнение Фика

$$j = - \sum_i \frac{D_i}{kT} \left[l_i \frac{d\eta_i}{dx} \right].$$

Взаимодействие между различными частицами может повлиять на диффузию следующим образом:

- 1) путем изменения концентраций рассматриваемых частиц, возможно за счет создания новых (например, ассоциатов);
- 2) путем изменения электрохимического потенциала η_i за счет слагаемого, содержащего потенциал поля ϕ , или за счет изменения эффективного химического потенциала. Перечисленные факторы часто могут действовать в противоположных направлениях, в результате чего не всегда удается предвидеть окончательный результат.

Рассмотрим в качестве примера диффузию лития из германия через междоузлия, а также диффузию лития в германий, содержащего в качестве примеси

замещения A_{Ge} . В этой системе существуют следующие дефекты: A'_{Ge} , Li_i , $(A_{Ge}Li_i)^{\times}$, e' , h^{\cdot} . Электронные дефекты и дефекты Li_i очень подвижны, причем $D_e > D_h > D_{Li}$. Два других центра, содержащих A, являются значительно менее подвижными.

В месте контакта германия с литием * диффузия последнего осуществляется по амбиполярному механизму, причем $D^* = 2D_{Li}$. В месте контакта диффузия обычно увеличивается в результате возникновения электрического поля между n -типом $Ge + Li$ и p -типом $Ge + A$, а также в связи с понижением химического потенциала Li_i в $Ge + A$ за счет акцепторов, образующихся в результате взаимодействия зарядов.

С другой стороны, образование пар приводит к замедлению диффузии, поскольку в результате этого процесса не только понижается химический потенциал, но и происходит переход лития в малоподвижную форму.

Таким образом, литий активно диффундирует в кристалл, содержащий большое число акцепторов, однако диффузия значительно замедляется при внедрении лития внутрь кристалла.

Уменьшение скорости диффузии атомов лития при образовании пар наблюдалось Пеллом [50]. В этих опытах электрическое поле в месте p - n -перехода увеличивалось за счет внешнего электрического поля, запирающего этот переход [51] **. При замене акцептора на донор (D) наблюдалась обратная картина, а именно присутствующее электрическое поле тормозило диффузию. Аналогичное влияние оказывает градиент химического потенциала, поскольку в системе $Ge + D$ он выше, чем в германии. В этом случае не будет происходить образования пар, поскольку как атом лития, так и донор несут одинаковые положительные заряды.

Запирающее действие n^+ - n -перехода в сочетании с областью низкой растворимости лития вследствие наличия фиксированных доноров наблюдалось для $Si + Li$. В этой системе поверхностный слой кремния с введенным в него фосфором (являющимся донором) затрудняет проникновение лития через внешнюю поверхность [5]. Донорные примеси замещения влияют аналогичным образом на диффузию акцепторных примесей замещения, при этом доноры перемещаются в область высокой концентрации акцепторов, и наоборот [53].

В данном случае возникает более сложная картина, чем для лития, поскольку замещающие атомы способны диффундировать только при наличии вакансий. Как видно из рассмотрения диффузии единичных атомов замещения, концентрация вакансий будет зависеть от концентрации доноров или акцепторов, увеличиваясь с ростом числа доноров и уменьшаясь с увеличением концентрации акцепторов.

В результате избыток доноров увеличивает диффузию акцепторов и, наоборот, избыток акцепторов должен приводить к уменьшению диффузии доноров.

В рассмотренных выше случаях внутренние электрические поля будут возникать в кристаллах, если при наличии градиента концентрации кристаллы содержат доноры или акцепторы. Такие поля вызывают диффузию не только ионов, но и электронов. Следствием этого и являются представляющие интерес электронные свойства p - n -переходов [54]. Влияние поля, возникающего вследствие градиента концентрации доноров, на скорость диффузии дырок использовалось в работе [55] для сокращения времени прохождения дырок в основном слое транзистора. Аналогичные явления возникают также при наличии градиента в запрещенной зоне полупроводника [56]. Трудности, связанные с ассоциацией дефектов, возникают при объяснении диффузии примесных атомов в металлах. При этом ассоциация часто проходит настолько глубоко, что

* Здесь и далее автор имеет в виду полупроводниковые системы, содержащие области электронной и дырочной проводимости в одном и том же образце, так называемые p - n -переходы. — Прим. перев.

** Теория изложена в работе [52].

возникают новые фазы (внутреннее окисление). Так, например, при диффузии кислорода через медь, содержащую магний, образуется MgO [57]. Для более детального знакомства с этим вопросом автор рекомендует обратиться к монографии Хауффе [58].

XX.3.4. Отклонения от стехиометрии и легирование

Как уже отмечалось в разделах VIII.1 и XX.3, диффузия атомов в кристалле возможна только при наличии дефектов (междоузельных атомов и вакансий). С другой стороны, известно, что концентрация дефектов зависит от состава и условий синтеза. Поэтому следует ожидать, что диффузия также будет зависеть от этих факторов. Влияние примесных атомов переменной валентности изучено достаточно подробно. В качестве примера можно указать систему $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$, где внедрение кадмия в определенной концентрации способствует образованию одинаковой концентрации металлических вакансий и, таким образом, благоприятствует диффузии ионов серебра (Кох и Вагнер, см. разд. XVI.7). Подобные эффекты могут возникать и в твердых телах, состоящих из чистых элементов.

Так, например, достаточно большая концентрация доноров в германии увеличивает концентрацию вакансий и в связи с этим скорость самодиффузии (разд. XI.2 и XX.3.1). Отклонение соединений от стехиометрии вызывает аналогичные явления [59].

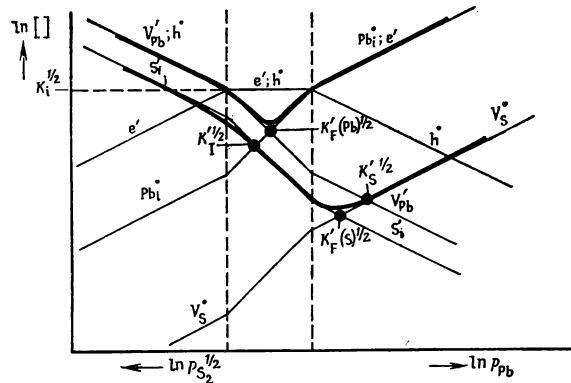
Влияние отклонения от стехиометрии на скорость диффузии зависит от механизма разупорядочения [59]. Поэтому исследование диффузии при различных условиях синтеза и сравнение экспериментальных результатов с теоретическими, полученными для той или иной модели, способствует выяснению механизма разупорядочения.

В качестве примера рассмотрим соединение типа PbS . Если это соединение, как обычно считают, обладает разупорядоченностью по Шоттки, то избыток свинца будет связан с образованием вакансий серы и с соответствующим уменьшением концентрации вакансии самого свинца (рис. XIII.5). В кристалле PbS с избытком серы наблюдается обратное явление. В результате диффузия свинца будет протекать быстрее в кристаллах, обогащенных серой, и медленнее в кристаллах, богатых свинцом; при диффузии серы будет наблюдаться обратная картина. Бребрик [60] получил уравнения, описывающие скорости диффузии в PbS . Однако если бы соединение PbS обладало френкелевским типом разупорядочения, то ионы вели бы себя совершенно иначе. Разупорядочение ионов свинца по Френкелю при избытке свинца приводит к возникновению Pb_i , а избыток серы — к наличию V_{Pb} . Если оба типа дефектов обладают примерно одинаковой подвижностью, то диффузия свинца должна возрастать как при увеличении избыточного содержания свинца, так и при избытке серы; при определенном содержании избыточного свинца или серы должен возникать некоторый минимум. Аналогичное объяснение можно привести и для диффузии серы при разупорядочении по Френкелю в подрешетке серы.

Предварительные опыты Андерсона и Ричардса [61] показали, что самодиффузия свинца в образцах, богатых серой, больше, чем самодиффузия свинца в стехиометрических образцах, а также образцах, обогащенных свинцом, что, очевидно, должно указывать на разупорядочение сульфида свинца по Шоттки. Однако более поздние опыты Симковича и Бруса Вагнера [62] показали, что скорость самодиффузии свинца имеет минимум вблизи стехиометрического состава, что указывает на преобладающий тип разупорядочения свинца по Френкелю. Эта точка зрения была подтверждена также экспериментами для образцов, легированных серебром и висмутом. Предварительные опыты Зельцера и Бруса Вагнера [63] показали, что самодиффузия серы происходит быстро в сульфиде свинца, богатой серой. В сульфиде свинца стехиометрического состава или имеющем небольшой избыток свинца самодиффузия проте-

кает значительно медленнее, однако при больших содержаниях свинца наблюдается некоторое увеличение скорости самодиффузии.

Проведенные эксперименты показывают, что избыток серы вызывает появление как междоузельной серы, так и вакансий свинца, которые можно определить с помощью опытов по диффузии свинца. Поскольку образование междоузельной серы указывает на разупорядочение серы по Френкелю, то реальная картина разупорядочения сульфида свинца, очевидно, будет заключаться в комбинации френкелевского типа разупорядочения как для атомов свинца, так и для атомов серы, причем разупорядочение свинца по Френкелю является более вероятным. Поскольку в этом случае образуются Pb_i совместно с Si ,



Р и с. XX.5. Изотерма концентрации дефектов в PbS , построенная на основании диффузионных экспериментов Бруса Вагнера с сотр. Жирные линии соответствуют изменению константы самодиффузии свинца (верхняя линия) и серы (нижняя линия) в предположении, что все дефекты обладают одинаковой подвижностью.

то эту систему можно также рассматривать как разупорядочение атомов по междоузлиям (см. разд. XIII.1) с некоторой долей разупорядочения свинца по Френкелю.

На рис. XX.5 изображены возможные изотермы, соответствующие случаю

$$K_i > K_F'(Pb) > K_i > K_S' > K_F'(S).$$

Жирные линии отвечают основным дефектам, посредством которых осуществляется диффузия свинца и серы. Они соответствуют наблюдаемому изменению констант диффузии при равенстве констант скоростей микроскопической диффузии для всех этих дефектов. Различие в подвижностях отдельных ионов можно легко учесть путем смещения вдоль ординаты рассматриваемых отрезков линий относительно других на величину логарифма отношения подвижностей. Если разница в подвижностях междоузельных частиц и вакансий значительна, то можно предположить наличие в сульфиде свинца преимущественного разупорядочения по Шоттки (как это предполагалось в разд. XV.1); в этом случае междоузельные частицы, определяющие диффузию, не являются основным типом дефектов в сульфиде свинца. Те же авторы путем аналогичных экспериментов с селенидом свинца установили, как и в предыдущем случае, наличие для свинца разупорядочения по Френкелю [64]. В качестве других примеров можно привести CdO [65], CaO [65a] и ZnO [65b] (разд. XVI.11).

В работе [66] приводятся результаты исследования влияния дефектов на диффузию примесных атомов индия в ZnO ; авторы показали, что скорость диффузии, определяющая выделение свободного индия, пропорциональна $p_{O_2}^{1/2}$. Этот факт можно объяснить влиянием вакансий V_{Zn}'' .

Ван Уитерт [67] исследовал влияние нестехиометричности на скорость перераспределения ионов магния и железа в MgFe_2O_4 ; аналогичное влияние наблюдалось также для перегруппировки кобальта в магнитных шпинелях [68].

Более сложная картина наблюдается при исследовании диффузии определенного типа атомов в условиях, когда диффундирующие в кристалле атомы изменяют стехиометрические отношения кристалла и тем самым эффективный коэффициент диффузии. Подобные эффекты встречаются при окислении металлов (разд. XX.2) и при образовании новой фазы [66].

Эффекты такого типа, очевидно, также ответственны за аномальную диффузию цинка и кадмия в соединении GaAs [69]. Описанные выше условия не удобны для определения коэффициентов диффузии. В подобных случаях целесообразнее изучать самодиффузию с помощью изотопного обмена, когда кристалл находится в равновесии с окружающей средой; для этого используются меченые атомы или изотопы с различной массой (например, ^{18}O). Этот метод применялся для изучения большого числа уже упоминавшихся соединений, а именно ZnO [70], PbS [62, 63], PbSe [64], CdO [65] и CoO [65a].

Для более подробного ознакомления с этими работами можно обратиться к обзору [65b]. Влияние образования пар между «собственными» дефектами и примесными атомами на диффузию примесных атомов обсуждалось в разделах XIII.1 и XX.3.3.

XX.3.5, Поверхностные эффекты при диффузии

До сих пор при изучении диффузии нами учитывалось только влияние взаимодействия дефектов внутри кристалла. В реальных системах заметную роль могут играть и поверхностные эффекты. Два таких эффекта были рассмотрены Смитсом с сотр. [71]. Первый эффект обусловлен ограничениями поверхностной концентрации, которые возникают из-за малой скорости переноса между кристаллом и соседней фазой. Этот эффект необходимо учитывать при диффузии вещества из кристалла в газовую фазу или наоборот. Авторы работы [71] приводят формулы, с помощью которых можно определить как коэффициент диффузии, так и скорость переноса вещества на поверхность. Эта теория была применена для объяснения диффузии калия из газовой фазы в KCl [34a]. Второй эффект, возникающий у кристаллов, находящихся в контакте с газовой фазой (или вакуумом), связан с испарением самого кристалла. Этот эффект обуславливает стационарную диффузию с такой глубиной проникновения в кристалл, при которой скорость внедрения примесного атома равна скорости испарения поверхностных слоев.

Третий эффект связан с диффузией вдоль поверхности, или поверхностной диффузией. В общем случае поверхностная диффузия представляет собой диффузию атомов вдоль поверхности кристалла или, при наличии контакта между двумя кристаллами, диффузию по границе контакта. Поскольку относительное число атомов, находящихся на такой границе, исключительно мало, то количество вещества, перенесенное таким образом, обычно бывает невелико даже при большом значении коэффициента диффузии.

При рассмотрении поверхностной диффузии обычно полагают, что она осуществляется в приповерхностном слое, структура которого отличается от строения основной массы вещества кристалла вследствие особых условий, в которых находятся частицы вблизи поверхности.

Влияние поверхностных зарядов, рассмотренное в главе XIX, позволяет предположить особый механизм увеличения скорости при поверхностной диффузии. В частности, разница в энергии образования анионных и катионных вакансий в галогенидах щелочных металлов приводит к положительному поверхностному заряду, который компенсируется пространственным зарядом в приповерхностном слое за счет избытка ионных вакансий металла по сравнению с ионными вакансиями галогена. Это в свою очередь ведет к увеличению

скорости диффузии металла и некоторому уменьшению скорости диффузии галогена, что можно наблюдать, сравнивая скорость диффузии, для образцов с различной величиной зерен.

Подобные эффекты наблюдались на опыте, однако действие их оказалось противоположным описанному выше [72].

До настоящего времени неясно, связано ли это противоречие со знаком реального пространственного заряда, который противоположен рассчитанному по методу Мотта — Литлттона, или здесь сказывается влияние других типов дефектов, например междоузельных атомов галогена [73].

Эффекты такого рода играют роль при спекании MgO и Al_2O_3 . В этом случае металлические ионы диффундируют через основную массу вещества, а кислород — путем повышенной приповерхностной диффузии [74].

Аналогичные эффекты возможны и внутри кристаллов вблизи дислокации [74].

ЛИТЕРАТУРА

1. Reiss H. J., Appl. Phys., **30**, 1141 (1959).
2. Tweet A. G., J. Appl. Phys., **30**, 1244 (1959).
3. Waite T. R., J. Chem. Phys., **32**, 21 (1960); see also [1].
4. Pell E. M., J. Appl. Phys., **31**, 1675 (1960).
5. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., Bell. Syst. Techn. J. **35**, 535 (1956).
6. Debye P., Trans. Electrochem. Soc., **82**, 265 (1942).
7. Morin F. J., Reiss H., Phys. Rev., **105**, 384 (1957);
Maita J. P., J. Phys. Chem. Solids, **4**, 68 (1958).
8. Kaiser W., Frisch H. L., Reiss H., Phys. Rev., **112**, 1546 (1958).
9. Bloem J. et al., J. Phys. Chem. Solids, **12**, 22 (1959);
Fuller C. S., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 18 (1961);
Fuller C. S., Wolfstrin K. B., J. Appl. Phys., **33** S, 438 (1962);
Keiser W. et al., J. Appl. Phys., **32**, 115 (1961).
10. Tomiki T., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 488 (1960).
11. Petroff S., Z. Physik, **127**, 443 (1950).
12. Pell E. M., Phys. Rev., **119**, 1222 (1960).
13. Pell E. M., Ham F. S., J. Appl. Phys., **32**, 1052 (1961).
14. Waite T. R., Phys. Rev., **107**, 463, 471 (1957); J. Chem. Phys., **28**, 103 (1958);
Юрков В. Я., Физика твердого тела, **4**, 626 (1962).
- 14a. Tweet A. G., Phys. Rev., **106**, 221 (1957).
15. Ham F. S., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 335 (1958).
16. Zener C., J. Appl. Phys., **20**, 950 (1949).
17. Dash W. C., J. Appl. Phys., **27**, 1193 (1956).
18. Cottrell A. H., Bilby B. A., Proc. Phys. Soc. (London), **A62**, 49 (1949).
19. Ham F. S., J. Appl. Phys., **30**, 915 (1959).
20. Penning P., Philips Res. Rep., **14**, 337 (1959).
21. Frisch H. L., cited by Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, **9**, 31 (1958).
22. Morin F. J., Reiss H., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 196 (1957).
23. Carter J. R., Swalin R. A., J. Appl. Phys., **31**, 1191 (1960).
24. Tweet A. G., Phys. Rev., **106**, 221 (1957).
25. Penning P., Phys. Rev., **102**, 1414 (1956); Philips Res. Rep., **13**, 17 (1958).
26. Van der Maesen F., Brenkman J. A., J. Electrochem. Soc., **102**, 229 (1955).
27. Frank F. C., Turnbull D., Phys. Rev., **104**, 617 (1956).
28. Penning P., Phys. Rev., **110**, 586 (1958).
29. Pell E. M., Proc. Symposium Solid State Physics and Telecommunication, Brussels, 1958, Academic Press, 1960, vol. 1, p. 261.
30. Ferman J. W., Swalin R. A., Proc. 4th Intwn. Symp. Reactivity of Solids, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1961, p. 264.
31. Shepherd W. H., Turner J. A., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1697 (1962).
32. Barrer R. M., Diffusion in and through solids, Cambridge University Press, 1951;
Jost W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press, New York, 1960;
Schewmon P. G., Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1963.
33. de Groot S. R., Thermodynamics and Irreversible Processes North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1951, pp. 100—106. See also: Zaromb S., IBM J. Res. Dev., **1**, 57 (1957).
34. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, Clarendon Press, 1940, p. 256;
Bardeen J., Brattain W. H., Shockley W., J. Chem. Phys., **14**, 714 (1946);

- Oel H. J., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **10**, 165 (1957); Wagner C., Z. Phys. Chem., **32**, 447 (1936).
- 34a. Mizuno H., Miyamoto S., Physica, **27**, 800 (1961).
- 34b. Kuszynski G. C., Ichinose H., Swaroop B. in Science of Ceramics, Vol 3, The British Ceramic Society, London, 1964.
35. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand Comp. Inc., New York, 1950, p. 209—211.
36. Heitkamp D., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **25**, 109 (1960).
37. Jaffé G., Phys. Rev., **85**, 354 (1952).
38. Eigen M., de Mayer L., Z. Electrochem., **60**, 1037 (1956).
39. Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 229 (1957).
40. Kurtz A. D., Gravel C. L., J. Appl. Phys., **29**, 1456 (1958).
41. Kurtz A. D., Yu R., J. Appl. Phys., **31**, 303 (1960).
42. Опыты Howard'a, рассмотренные в работе: Smits F. M., Proc. IRE, **46**, 1049 (1958).
43. Swalin R. A., J. Appl. Phys., **29**, 670 (1958).
44. Fuller C. S., Ditzemberger H. A., J. Appl. Phys., **28**, 40 (1957).
45. Tweet A. G., Gallagher C. J., Phys. Rev., **103**, 828 (1956).
46. Sturge M. D., Proc. Phys. Soc. (London), **73**, 297 (1959).
47. Tweet A. G., Bull. Am. Phys. Soc. (II), **4**, 146 (1959).
48. Bloem J., Kröger F. A., Philips Res. Rep., **12**, 281, 303 (1957).
49. Lander J. J., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 324 (1960).
50. Pell E. M., J. Appl. Phys., **31**, 1675 (1970).
51. Pell E. M., J. Appl. Phys., **31**, 291 (1960).
52. Reiss H., Lehrer F. A. Bull. Am. Phys. Soc., **6**, 437 (1961).
53. McCaldin J. O., J. Appl. Phys., **31**, 89 (1960);
Потемкин А. Я., Потапов В. И., Физика твердого тела, **2**, 1668 (1961);
Акимченко И. П., Милевский Л. С., Физика твердого тела, **2**, 1891 (1961);
Zuleeg C. F., Zuleeg R., Solid State Electronics, **3**, 18 (1961).
54. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand Comp. Ins. New York, 1950;
Spence E., Electronic Semiconductors, McGraw-Hill, New York, 1958.
55. Krömer H., Naturwissenschaften, **40**, 578 (1953);
Kerr J. S. S., J. Appl. Phys., **25**, 578 (1953);
Kostenbaum A. I., RCA Rev., **18**, 12 (1957).
56. Krömer H. Z., Physik, **134**, 435 (1953); Proc. IRE, **45**, 1533 (1957).
57. Meijering J. L., Druivesteijn M. J., Philips Res. Rep., **2**, 81, 260 (1947);
Meijering J. L., Report Bristol Conf. Strength of Solids, 1947, p. 140; Z. Electrochem., **63**, 824 (1959); Trans. AIME, **218**, 968 (1960).
58. Хауффе К., Реакции в твердых телах и на поверхности, ИЛ, 1962.
59. Wagner C., J. Chem. Phys., **18**, 62 (1950).
60. Brebrick R. F., J. Appl. Phys., **30**, 811 (1959).
61. Anderson J. S., Richards J. R., J. Chem. Soc. London, 537 (1946).
62. Simkovich G., Bruce Wagner J., Jr. J. Chem. Phys., **38**, 1368 (1963).
63. Seltzer M. J., Bruce Wagner J., Jr., private communication.
64. Seltzer M., Bruce Wagner J., Jr., J. Chem. Phys. **36**, 130 (1962).
65. Haul R., Just D., J. Appl. Phys., **33**, S 487 (1962).
- 65a. Carter R. E., Richardson F. D., Trans. AIME, **200**, 1244 (1954).
- 65b. Birchenall C. E., Met. Revs., **3**, 325 (1958).
66. Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, **9**, 31 (1958).
67. Van Uitert L. G., J. Appl. Phys., **28**, 478 (1957).
68. Bickford L. R., Brownlow J. M., Penoyer R. F., J. Appl. Phys., **29**, 441 (1958);
Palmer W., Phys. Rev., **120**, 342 (1960);
Iida S., Sekizawa H., Aiyama Y., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 907 (1955);
13, 58 (1958);
69. Cunnell F. A., Gooch C. H., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 127 (1960);
Vieland L. J., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 318 (1961).
70. Secco E. A., Moore W. J., J. Chem. Phys., **23**, 1170 (1955); **26**, 942 (1957);
Moore W. J., Williams E. L., Disc. Faraday Soc., **28**, 86, (1959).
71. Smits F. M., Miller R. C., Batdorf E. L., in Proc. Intern. Colloq. on Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen, 1956, Fr. Wieweg. and Sohn, Braunschweig, 1958, p. 329;
Smits F. M., Miller R. C., Phys. Rev., **104**, 1241 (1956).
72. Laurent J. F., Benard J., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 7 (1957).
73. Kingery W. D., Kuszynski G. C., in papers presented at the joint meeting of the British and Dutch Ceramic Society, Noordwijk, May, 1963.
74. Paladino A. E., Coble R. L., J. Am. Ceram. Soc., **46**, 133 (1963).

Электрохимия несовершенных кристаллов

В предыдущих главах уже использовались электрохимические представления о реакциях, протекающих в твердых фазах. Согласно теории окисления Вагнера * возникающий диффузионный потенциал непосредственно связан с изменением свободной энергии реакции. При рассмотрении реакций двойного обмена для определения движущей силы реакции использовался метод измерения разности потенциалов (ЭДС). Во всех этих случаях потенциал возникает за счет диффузии частиц при наличии градиента их концентрации, который в свою очередь определяется градиентом химического потенциала в рассматриваемой системе.

С другой стороны, в бесконечно разбавленной гомогенной системе с помощью электрического поля можно вызвать появление градиента концентрации (поляризацию), а в случае сильных полей, когда градиент концентрации превосходит пределы устойчивости системы,—разложение системы (электролиз).

В работах Вагнера [1] и Хэбба [2] было показано, что доля тока, переносимого атомными дефектами, обычно не равна той доле, которая определяется объемными свойствами твердого тела, а в значительной степени определяется свойствами границы раздела фаз (контактами).

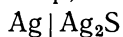
Можно различать четыре типа контактов или, используя электрохимическую терминологию, четыре вида электродов:

- а) обратимые электроды;
- б) электроды только с ионной проводимостью (полупроводящие электроды);
- в) электроды только с электронной проводимостью (полупроводящие электроды);
- г) непроводящие электроды (блокирующие электроды).

В первом случае вещество электрода и исследуемое соединение должны обладать общим ионом, а реакции с участием электронов и дырок должны свободно протекать на границе раздела фаз.

Запирание потока электронов происходит или благодаря тому, что материал электрода обладает только ионной проводимостью (случай «б») или благодаря возникновению потенциальных барьеров на границе раздела фаз, препятствующих переходу электронов из кристалла в электрод (случай «г»). Запирание ионного тока произойдет в том случае, когда электрод является электронным проводником или когда потенциальный барьер на границе раздела фаз препятствует переносу ионов.

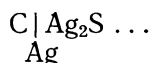
В электрохимии твердых тел обратимые электроды играют двоякую роль: во-первых, они позволяют определить химический потенциал одного из компонентов смешанного проводника и, во-вторых, служат токоподводами и (или) зондами при измерениях потенциалов. Если электрод является электронным проводником, то прохождение тока и появление потенциала на электроде обусловлено наличием свободных электронов в проводнике. Если электрод является ионным проводником, то ток и соответствующий потенциал будут определяться перемещением ионов. Во многих случаях эти две функции совмещаются в одном материале. Например, в полуячейке



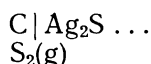
* См. например, К. Х а у ф ф е, Реакции в твердых телах и на их поверхности, перевод с немецкого, ИЛ, 1962.— *Прим. перев.*

серебряный электрод одновременно обуславливает возникновение на границе раздела химического потенциала серебра и выступает в роли электронного проводника.

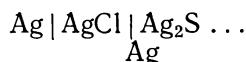
Свойства серебряного электрода не изменятся, если описанные выше функции разделить на две: использовать серебро в качестве потенциалобразующего компонента и измерять потенциал с помощью другого электронного проводника. Для этой цели пригоден и любой другой инертный электронный проводник, например графит. Если записать формулу вещества, служащего тоководом, на строке, а символ потенциалобразующего элемента — под вертикальной чертой, то такой полуэлемент можно представить в виде



Разделение функций оказывается необходимым, если потенциалобразующее вещество является изолятором (например, газом) или ионным проводником. Например,



Разделение функций также бывает необходимо в том случае, когда потенциалобразующим веществом служит электронный проводник, а измерить потенциал необходимо относительно ионов



В этом примере ионный проводник AgCl обуславливает чисто ионную проводимость и вследствие этого появление потенциала только относительно иона серебра.

Таблица XXI.1

Электрохимические ячейки с различными электродами по Вагнеру [3]

Тип электродов	Примеры
1. Два одинаковых обратимых электрода (электронная проводимость)	$\begin{array}{c} \text{Ag} \text{AgI} \text{Ag} \\ \text{Pt} \text{Cu}_2\text{O} \text{Pt} \\ \text{O}_2(\text{g}) \quad \text{O}_2(\text{g}) \\ 0,05 \text{ атм} \quad 0,05 \text{ атм} \end{array}$
2. Различные по своей природе обратимые электроды:	
а) электроды, обладающие электронной проводимостью	$\begin{array}{c} \text{I} \quad \quad \text{II} \\ \text{C (графит)} \text{AgBr} \text{C (графит)} \\ \text{Ag} \quad \quad \text{Br}_2(\text{g}) \end{array}$
б) электроды, обладающие ионной проводимостью	$\begin{array}{c} \text{Ag} \text{AgCl} \text{Ag}_2\text{S} \text{AgCl} \text{Ag} \\ \quad \quad \text{Ag} \quad \quad \text{S} \end{array}$
3. Обратимый электрод с электронной проводимостью относительно электронного проводника	$\text{Ag} \text{Ag}_2\text{S} \text{Pt}$
4. Обратимый электрод с электронной проводимостью в паре с ионным проводником	$\text{Ag} \text{Ag}_2\text{S} \text{AgI} \text{Ag}$
5. Два необратимых электрода, обладающих электронной проводимостью	$\text{Pt} \text{Ag}_2\text{S} \text{Pt}$
6. Два необратимых электрода, обладающих ионной проводимостью	$\text{Ag} \text{AgI} \text{Ag}_2\text{S} \text{AgI} \text{Ag}$
7. Необратимый электрод с ионной проводимостью относительно необратимого электрода, обладающего электронной проводимостью	$\text{Ag} \text{AgI} \text{Ag}_2\text{S} \text{Pt}$
8. Электрод, обладающий ионной проводимостью постороннего иона по отношению к инертному электроду с электронной проводимостью	$\text{Cu} \text{CuI} \text{Ag}_2\text{S} \text{Pt}$

Если серебро на границе раздела $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ отсутствует, то электрод не является обратимым (см. ниже разделы 6 и 7).

Электроды типа «б», «в» и «г» отличаются от обратимых электродов тем, что для этих электродов не проявляется скачок химического потенциала одного из компонентов смешанного проводника.

Вагнер [3] проанализировал все возможные случаи влияния смешанного проводника, помещенного между различными сочетаниями приведенных выше электродов, на потенциал, возникающий в электрохимической ячейке. Рассмотренные им типы ячеек представлены в табл. XXI.1.

Как видно из таблицы, в некоторых случаях ячейки одного типа легко превратить в ячейки другого типа. Например, пропускание тока через ячейку типа 3 справа налево при потенциалах, превосходящих потенциал разложения Ag_2S , приводит к выделению чистой серы на поверхности платины и, таким образом, к превращению ячейки типа 3 в ячейку типа 2,а. Пропускание тока в обратном направлении приводит к выделению серебра на поверхности платины и тем самым к возникновению ячейки типа (1).

Ниже рассматриваются важнейшие типы электрохимических ячеек.

XXI.1. ЯЧЕЙКИ С ОДИНАКОВЫМИ ОБРАТИМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В ячейках с одинаковыми обратимыми электродами химические потенциалы компонентов в обеих частях равны.

При достижении в ячейке электрохимического равновесия это же значение химического потенциала устанавливается во всех частях системы.

Если ячейка не поляризована, то потенциал (ϕ) остается постоянным, $\Delta\phi = 0$. При наложении на ячейку некоторого потенциала доля тока, переносимая ионами и электронами в ячейке, будет определяться парциальной ионной и электронной проводимостью. В свою очередь тип проводимости зависит от концентрации тех или иных дефектов при данных значениях химических потенциалов компонентов

$$\mu(M)_{\text{соед}} = \mu(M)$$

и

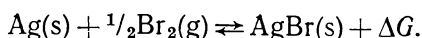
$$\mu(X)_{\text{соед}} = \mu(MX) - \mu(M)_{\text{соед}} = \mu(MX) - \mu(M).$$

В реальных ячейках такого типа электроды никогда не являются полностью обратимыми, поскольку для растворения металла на одном электроде и удаления неметалла за счет реакции с электродом — на другом необходимо достаточно быстрое установление градиента концентрации, в связи с чем концентрации заряженных частиц у электродов не будут соответствовать равновесным. Такая картина наблюдалась, в частности, Фриауфом [4] для ячейки $\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{Ag}$.

Аналогичный вывод можно сделать, анализируя данные Габера и Завадского [4а], полученные для бромида, иодида и сульфата серебра в ячейках с серебряными электродами. Согласно этим авторам при пропускании постоянного тока через ячейку потенциал не превышает

$$E = -\frac{\Delta G}{F},$$

где ΔG — свободная энергия Гиббса (образования изучаемого соединения). Например, для бромида серебра



В этом случае на катоде происходит электролиз бромида серебра, но реакция взаимодействия брома с серебром на аноде протекает настолько медленно, что электрохимическое равновесие на этом электроде не успевает устанавливаться.

Это ограничение наблюдается при тем меньших значениях плотностей тока, чем ниже температура ячейки, т. е. чем медленнее скорость реакции на аноде. Это приводит к заметному изменению концентрации дефектов в кристалле у анода и таким образом влияет на его проводимость.

Истинную проводимость можно определить по силе тока и падению потенциала в слое кристалла известной толщины при условиях, когда влияние контактов сведено до минимума, а именно:

- 1) при измерениях на толстых образцах;
- 2) когда измерение разности потенциалов проводится на значительном расстоянии от токоподводящих контактов и
- 3) при измерениях на переменном токе.

В первых двух случаях числа переноса можно определить по общему количеству тока, пропущенного через образец, и количествам металла и неметалла, выделившимся или поглощенным на электродах, т. е. применив классический метод Тубандта [5].

XXI.2. ЯЧЕЙКИ С РАЗЛИЧАЮЩИМИСЯ ОБРАТИМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В ячейках с различными по своей природе обратимыми электродами химические потенциалы компонентов в двух полуэлементах различны. Это вызывает появление градиента концентрации компонентов решетки, в том числе и дефектов, и, таким образом, обуславливает их диффузию.

Если рассматриваемые частицы являются заряженными (ионы или заряженные атомные дефекты и (или) электроны), а коэффициенты диффузии этих частиц отличаются друг от друга, что обычно и имеет место, то устанавливающийся диффузионный потенциал стремится выравнивать потоки ионов и электронов. Аналогичная задача обычно возникает при рассмотрении окисления металлов (см. также разд. XX.3.1).

При наличии у соединения MX дефектов V_X^\bullet , V_M' , e' и h^\bullet , числа переноса которых связаны соотношениями $t_i = t_M + t_X$ и $t_{e1} = t_e + t_h$, градиент диффузионного потенциала в некоторой точке x будет равен

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{kT}{q} \left\{ t_1 \frac{d \ln [V_X^\bullet] n}{dx} - \frac{d \ln n}{dx} \right\} = \frac{1}{q} \left\{ t_1 \frac{d\mu(X)}{dx} + \frac{d\mu(e)}{dx} \right\}.$$

Интегрирование этого выражения по толщине слоя дает

$$\Delta\varphi = \varphi_{II} - \varphi_I = -\frac{kT}{q} \int_I^{II} \{ t_1 d \ln [V_X^\bullet] - t_{e1} d \ln n \}. \quad (XXI.1)$$

Используя соотношение $t_i + t_{e1} = 1$, это выражение можно записать двояко:

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta\varphi &= -\frac{kT}{q} \int_I^{II} \{ t_1 d \ln [V_X^\bullet] n - d \ln n \} = \\ &= \frac{1}{q} \int_I^{II} t_1 d\mu(X) + \frac{1}{q} \{ \mu(e)_{II} - \mu(e)_I \} \end{aligned} \quad (XXI.2)$$

или

$$\text{б) } \Delta\varphi = -\frac{1}{q} \int_I^{II} t_{e1} d\mu(X) - \frac{1}{q} \{ \xi(V_X^\bullet)_{II} - \xi(V_X^\bullet)_I \}. \quad (XXI.3)$$

Аналогичным образом можно получить более общие выражения для соединения M_aX_b , обладающего дефектами $V_M^{m'}$ и $V_X^{r\bullet}$ с числами переноса

t_M и t_X . Тогда

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &= -\frac{kT}{q} \int_I^{\text{II}} \left\{ \left(\frac{t_M}{am} + \frac{t_X}{br} \right) b d \ln [V_X^{r*}] - d \ln n \right\} = \\ &= -\frac{1}{q} \int_I^{\text{II}} \left(\frac{t_M}{am} + \frac{t_X}{br} \right) b d\mu(X) + \frac{1}{q} \{ \mu(e)_{\text{II}} - \mu(e)_I \}. \quad (\text{XXI.4})\end{aligned}$$

Если дефекты обладают «нормальными» валентностями, то $am = br$, и выражение (XXI.4) принимает вид

$$\Delta\varphi = \frac{1}{qam} \int_I^{\text{II}} t_1 b d\mu(X) + \frac{1}{q} \{ \mu(e)_{\text{II}} - \mu(e)_I \}. \quad (\text{XXI.5})$$

Общее выражение для случая «б», аналогичное соотношению (XXI.3), как правило слишком громоздко. При $am = br$ оно несколько упрощается

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{qam} \int_I^{\text{II}} t_{e1} b d\mu(X) - \frac{1}{qr} \{ \xi(V_X^{r*})_{\text{II}} - \xi(V_X^{r*})_I \}. \quad (\text{XXI.6})$$

Невозможно полностью определить диффузионный потенциал $\Delta\varphi$, но можно измерить его части, обусловленные перемещением электронов или ионов [6]. Первую из этих величин определяют с помощью электродов с чисто электронной проводимостью (табл. XXI.1.2,а), а ионный потенциал — с помощью электродов, проводящих только ионы (табл. XXI.1.2,б).

Рассмотрим вначале первый случай. Если сконструировать ячейку, состоящую из двух одинаковых инертных металлических электродов, соприкасающихся на границах I и II с соединением, образующимся в результате реакции потенциалобразующих элементов (Ag и Br_2 в табл. XXI.1), то на границах электродов с соединением возникнет разность потенциалов, определяемая равновесием электронов между веществом электрода и изучаемым соединением [1, 7].

Возникающие в такой ячейке так называемые контактные потенциалы можно определить из условия электрохимического равновесия, когда электрохимический потенциал электронов $\eta(e)$ в двух фазах одинаков:

$$\eta(e)_{\text{электрод}} = \eta(e)_{\text{соединение}}.$$

Согласно Ланге [7] электрохимический потенциал η равен

$$\eta = \mu + zq\varphi.$$

Для электронов $z = -1$ и $\eta = \mu - q\varphi$. Откуда

$$\mu(e)_{\text{электрод}}^I - q\varphi_{\text{электрод}}^I = \mu(e)_I - q\varphi_I. \quad (\text{XXI.7})$$

Верхний индекс I относится к электроду I, нижний индекс I — к соединению, находящемуся в контакте с электродом I.

Аналогичным образом имеем

$$\mu(e)_{\text{электрод}}^{\text{II}} - q\varphi_{\text{электрод}}^{\text{II}} = \mu(e)_{\text{II}} - q\varphi_{\text{II}}. \quad (\text{XXI.8})$$

Поскольку $\mu(e)_{\text{электрод}}^I$ равно $\mu(e)_{\text{электрод}}^{\text{II}}$, то, вычитая уравнение (XXI.7) из (XXI.8), получаем

$$\begin{aligned}E_e &= \varphi_{\text{электрод}}^{\text{II}} - \varphi_{\text{электрод}}^I = \frac{1}{q} \{ \eta(e)_I - \eta(e)_{\text{II}} \} = \\ &= \frac{1}{q} \{ \mu(e)_I - \mu(e)_{\text{II}} \} + (\varphi_{\text{II}} - \varphi_I). \quad (\text{XXI.9})\end{aligned}$$

Подставляя значения диффузионного потенциала $\phi_{II} - \phi_I$ из выражения (XXI.2) или (XXI.4) для разности потенциалов E_e на границах контакта инертных электронов с образовавшимся слоем химического соединения, получим

$$E_e = \frac{1}{q} \int_I^{II} t_i d\mu(X). \quad (XXI.10)$$

В более общем случае

$$E_e = \frac{1}{q} \int_I^{II} \left(\frac{t_M}{am} + \frac{t_X}{br} \right) b d\mu(X). \quad (XXI.11)$$

Это выражение при $am = br$ принимает вид

$$E_e = \frac{1}{qam} \int_I^{II} t_i b d\mu(X). \quad (XXI.12)$$

Если величины t_i или t_M и t_X незначительно изменяются с изменением x или $\mu(X)$, их можно заменить средними значениями и вынести за знак интеграла; такие средние значения чисел переноса обозначаются соответствующими символами с чертой наверху.

Используя известное соотношение

$$\int_I^{II} b d\mu(X) = b \{ \mu(X)_{II} - \mu(X)_I \} = -\Delta G,$$

для соединения MX , обладающего однозарядными дефектами, получим

$$E_e = -\frac{\Delta G}{q} t_i, \quad (XXI.13)$$

а для соединения M_aX_b , обладающего дефектами с зарядами m и r ,

$$E_e = -\left(\frac{\bar{t}_M}{am} + \frac{\bar{t}_X}{br} \right) \frac{\Delta G}{q}. \quad (XXI.14)$$

Если $am = br$, то

$$E_e = -\frac{\Delta G}{qam} \bar{t}_i. \quad (XXI.15)$$

Следует отметить, что здесь, как и в предыдущей главе книги, при описании реакций расчет проводится на атом или молекулу. При проведении соответствующих расчетов на грамм-молекулу вещества ΔG возрастает в N_{Av} раз, а константа q в таких случаях заменяется числом Фарадея ($N_{Av}q = F$), равным 96 500 кулонов.

Из выражений (XXI.13), (XXI.14) и (XXI.15) следует, что числа переноса \bar{t}_i , $(\bar{t}_M/am + \bar{t}_X/br)$ или \bar{t}_i/am можно легко определить, сравнивая рассчитанные значения $\Delta G/q$ с измеренными величинами E_e .

Этот метод лучше подходит для определения небольших значений чисел переноса ионов, хотя он может быть использован и в других случаях. Вагнер [1] использовал этот метод для измерения небольшой ионной составляющей в общую проводимость Ag_2S . Дравникс и Макдональд [8] применили этот метод для определения чисел переноса в $AgCl$, $AgBr$, $PbCl_2$ и $PbBr_2$, для которых $t_i \approx 1$; для закиси меди, где $\bar{t}_i \approx 10^{-3}$, и для иодида меди, для которого значение \bar{t}_i в зависимости от p_{I_2} изменялось в пределах от 0,1 до 0,6. Исикава с сотр. [8a] использовали описанный выше метод для окислов тантала и кремния. Этот метод был применен для изучения ряда других окислов (см. разд.

разд. XXI.9). До настоящего времени единственной системой, в которой, как предполагается, необходимо учитывать атомные дефекты с необычным типом зарядов, является Al_2O_3 при температуре ниже 1200°C [86].

Согласно Вагнеру числа переноса на границе II в зависимости от μ (X) можно определить дифференцированием полученной экспериментально зависимости E_e от μ (X). Так, например, дифференцирование уравнения (XXI.10) дает

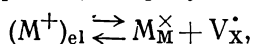
$$(t_i)_{II} = q \frac{dE_e}{d\mu(X)}. \quad (\text{XXI.16})$$

Аналогичное выражение получается из уравнения (XXI.12). Этот метод наиболее удобен в тех случаях, когда $t_i \ll 1$. Если $\bar{t}_i = 1$, то из соотношений (XXI.13) и (XXI.15) видно, что ЭДС ячейки будут равны $\Delta G/q$ и $\Delta G/qam$. Таким образом, можно определить значение свободной энергии Гиббса, если с помощью других методов показано, что $t = 1$, известны действительные значения m и справедливо соотношение $am = br$.

Путем аналогичных измерений были определены свободные энергии образования AgCl , AgBr , AgI , PbCl_2 и PbBr_2 [9], см. также раздел XXI.9.

Если измерять падение потенциала в слое образующегося соединения с помощью электродов, обладающих ионной, а не электронной проводимостью (случай 2,6 в табл. XXI.1), то возникающая разность потенциалов E_1 будет отличаться от E_e [10].

В этом случае контактная разность потенциалов $\varphi_{el} - \varphi_{comp}$ определяется равновесием ионов (или дефектов), образующихся по реакции



и описывается выражением

$$\mu(M^+)_{el} + q\varphi_{el} = \xi(M_M^{\times})_I + \xi(V_X^{\bullet})_I + q\varphi_I.$$

Аналогичное выражение справедливо для границы II. Если электроды одинаковые, то $\mu(M^+)_{el} = \mu(M^+)_{II}$. Далее необходимо учесть, что $\xi(M_M^{\times})$ является практически постоянной величиной. Тогда, вычитая одно из другого выражения, полученные для φ_{el} на границах I и II, и исключая с помощью уравнения (XXI.3) разность $\xi(V_X^{\bullet})_{II} - \xi(V_X^{\bullet})_I$, находим

$$E_1 = \varphi_{el}^{II} - \varphi_{el}^I = -\frac{1}{q} \int_I^{II} t_{el} d\mu(X). \quad (\text{XXI.17})$$

Измеренная таким образом разность потенциалов будет зависеть от числа переноса электронов (или дырок), а не от числа переноса ионов, как в предыдущем случае. Отсюда, зная величины $\mu(X)$, из выражения

$$(t_{el})_{II} = -q \frac{dE_1}{d\mu(X)}. \quad (\text{XXI.18})$$

можно определить t_{el} так, как это делалось выше.

Соответствующие выражения для более общего случая получаются из уравнений (XXI.6) и (XXI.12). Если t_{el} равно единице, то по величине ЭДС можно определить свободную энергию токообразующей реакции.

XXI.3. ЯЧЕЙКИ С ОДНИМ ОБРАТИМЫМ И ОДНИМ ИНЕРТНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ, ОБЛАДАЮЩИМ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

В ячейке с одним обратимым и другим инертным электродом, обладающим электронной проводимостью (случай 3, табл. XXI.1), в одном полуэлементе (обратимый электрод) химический потенциал остается постоянным. На другом электроде он изменяется. Через довольно большой промежуток времени состав

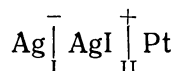
соединения выравнивается по всему объему независимо от первоначального состояния и потенциал ячейки становится равным нулю.

Внешняя разность потенциалов в зависимости от полярности по-разному влияет на ячейку.

1) Если обратимый электрод заряжать положительно, а инертный — отрицательно, то ячейка будет вести себя как элемент с двумя обратимыми электродами. В таком элементе ток, переносимый электронами и ионами в соотношении, зависящем от количества дефектов в соединении, будет протекать по направлению к инертному электроду. При этом некоторое количество металла выделится на поверхности инертного электрода, в результате чего инертный электрод начнет превращаться в обратимый, а ячейка — в ячейку типа «а».

2) Если обратимый электрод заряжать отрицательно, а инертный — положительно, то ток, возникающий в ячейке, будет направлен от инертного электрода к обратимому [2].

В первый момент ток будет определяться перемещением ионов и электронов; например, для ячейки



ионы серебра $\text{Ag}^+(=\text{Ag}^i)$ начнут перемещаться справа налево, а электроны (e') — слева направо.

Перемещение серебра справа налево приводит к обеднению серебром границы II. Возникающий при этом градиент концентрации приводит к диффузии ионов серебра слева направо, что компенсирует перемещение ионов серебра в противоположном направлении под влиянием разности потенциалов в ячейке.

Градиент концентрации ионов влияет и на распределение электронов, поскольку в промежуточном слое должно выполняться условие электронейтральности. Изменение концентрации ионов должно компенсироваться соответствующим изменением концентраций других заряженных дефектов. Если такими дефектами являются электроны, то концентрация электронов будет изменяться в той же степени, что и концентрация ионов. В этом случае градиент концентрации ионов способствует перемещению электронов и появлению постоянного потока электронов.

Рассмотрим картину, возникающую в общем случае в кристаллическом соединении типа МХ.

Потоки частиц вещества j_s можно записать в виде

$$j_s = -D_s \frac{dc_s}{dx} - c_s v_s \frac{d\varphi}{dx}, \quad (\text{XXII.19})$$

где D_s — коэффициент диффузии, c_s — концентрация и v_s — подвижность s -й частицы.

Согласно уравнению Эйнштейна

$$\frac{v_s}{D_s} = \frac{qz_s}{kT}, \quad (\text{XXI.20})$$

где z_s — заряд мигрирующей частицы (в единицах заряда q). Далее

$$\mu(s) = \mu(s)^0 + kT \ln c_s \quad (\text{XXI.21})$$

или

$$d\mu(s) = kT d \ln c_s. \quad (\text{XXI.22})$$

Комбинируя эти выражения, получим

$$j_s = -\frac{c_s v_s}{qz_s} \left\{ \frac{d\mu(s)}{dx} + qz_s \frac{d\varphi}{dx} \right\}. \quad (\text{XXI.23})$$

Вводя выражение для электрохимического потенциала

$$\eta(s) = \mu(s) + z_s q$$

и парциальной проводимости

$$\sigma_s = c_s v_s q z_s,$$

получаем

$$j_s = - \frac{c_s v_s}{q z_s} \frac{d\eta(s)}{dx} = - \frac{\sigma_s}{q^2 z_s^2} \frac{d\eta(s)}{dx}. \quad (\text{XXII.24})$$

Поток частиц j_s переносит электрический ток

$$J_s = q z_s j_s.$$

Следовательно,

$$J_s = - \frac{\sigma_s}{q z_s} \frac{d\eta(s)}{dx}. \quad (\text{XXI.25})$$

В рассматриваемом случае

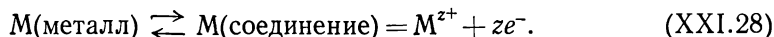
$$J_{\text{ion}} = 0 \text{ или } \frac{d\eta(\text{ion})}{dx} = 0. \quad (\text{XXI.26})$$

Поэтому $\sigma = \sigma_e$ и

$$J = J_{\text{el}} = \frac{\sigma_e}{q} \cdot \frac{d\eta(e)}{dx} \text{ или } \frac{J}{\sigma_e} = \frac{dE}{dx} = \frac{1}{q} \frac{d\eta(e)}{dx}. \quad (\text{XXI.27})$$

Значения $\eta(e)$ и $\eta(\text{ion})$ на границе I связаны с химическим потенциалом компонента, например металла M, определяющего равновесие между металлом (M) электрода и кристаллом.

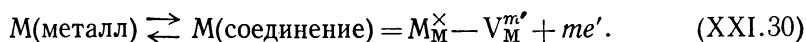
Вагнер рассмотрел следующее электрохимическое равновесие с участием только ионов и электронов, но без учета возможного образования дефектов:



В этом случае

$$\mu(M) = \mu(M^{z+}) + z\mu(e) = \eta(M^{z+}) + z\eta(e). \quad (\text{XXI.29})$$

Очевидно, правильнее описывать этот процесс, используя представления о структурных элементах, особенно если учитываются подвижные дефекты. Если ионный ток обусловлен подвижностью вакансий $V_M^{m'}$, то процесс на электроде можно представить в виде *



В этом случае

$$\mu(M) = \xi(M_M^{\times}) - \xi(\bar{V}_M^{m'}) + m\mu(e),$$

где ξ — эффективный химический потенциал. Вводя представления об электрохимическом и эффективном электрохимическом потенциалах, которые по определению равны

$$\eta = \mu + z_s q, \quad \bar{\eta} = \xi + z_s q,$$

получаем

$$\mu_M = \xi(M_M^{\times}) - \bar{\eta}(V_M^{m'}) + m\eta(e) \quad (\text{XXI.31})$$

и

$$d\mu(M) = d\xi(M_M^{\times}) - d\bar{\eta}(V_M^{m'}) + m\eta(e), \quad (\text{XXI.32})$$

* В соединении типа AgI более вероятными переносчиками тока являются междоузельные ионы M_i^{\times} . Мы ввели представление о подвижных вакансиях главным образом для того, чтобы показать, как, используя представления о дефектах, можно получить выражение для химического потенциала для наиболее сложного случая.

где $d\xi(M_M^{\times})=0$, поскольку $[M_M^{\times}] \approx 1 = \text{const.}$ Далее, согласно уравнению (XXI.26)

$$\frac{d\bar{\eta}(V_M^{m'})}{dx} \equiv \frac{d\eta(\text{ion})}{dx} = 0,$$

откуда

$$\frac{d\eta(e)}{dx} = \frac{1}{m} \frac{d\mu(M)}{dx}. \quad (\text{XXI.33})$$

Аналогичное соотношение можно получить из уравнения (XXI.29), подставляя вместо m величину z . В теории Вагнера z представляет собой валентность металла. В нашем рассмотрении m является эффективным зарядом подвижных атомных дефектов, причем эти две величины могут быть не равны друг другу.

Из уравнений (XXI.33) и (XXI.27) находим

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{qm} \frac{d\mu(M)}{dx}. \quad (\text{XXI.34})$$

Интегрируя это выражение от границы металл-соединение (I) до точки x , получим

$$\mu(M)_x - \mu(M)_I = qmE_{x,I}. \quad (\text{XXI.35})$$

Таким образом, измеряя с помощью электродов потенциал E в некоторой точке по отношению к потенциалу на границе I (используя в качестве зонда электронный проводник), можно найти $\mu(M)$ как функцию x . Далее из уравнения (XXI.27) следует, что

$$\sigma_e = J_e q \int \frac{d\eta(e)}{dx} = J_e \int \frac{dE}{dx}. \quad (\text{XXI.36})$$

Используя полученную зависимость E от $\mu(M)$ и выражение (XXI.36), получим $\mu(M)$ как функцию σ_e , что позволяет определить $\mu(M)$ как функцию концентрации, и наоборот. Подобные измерения состоят в определении скачка потенциала при наложении некоторой постоянной разности потенциалов E . Вагнер использовал другую методику, согласно которой при изменяемой внешней разности потенциала E измеряются скачки потенциала на границах ячейки (т. е. в качестве зондов используются сами электроды ячейки).

Согласно уравнениям (XXI.27) и (XXI.33) поток электронов задается уравнением

$$J_e = \frac{\sigma_e}{q} \frac{d\eta(e)}{dx} = \frac{\sigma_e}{mq} \frac{d\mu(M)}{dx}. \quad (\text{XXI.37})$$

Поток обычно постоянен во всем слое. Интегрирование по толщине слоя (l) дает

$$J_e = \frac{1}{mql} \int_I^{II} \sigma_e d\mu(M). \quad (\text{XXI.38})$$

Дифференцируя это выражение по $\mu(M)$ и используя уравнение (XXI.34), получаем

$$(\sigma_e)_{II} = mql \left(\frac{dJ_e}{d\mu(M)} \right)_{II} = l \left(\frac{dJ_e}{dE} \right)_{II}, \quad (\text{XXI.39})$$

где

$$\mu(M)_{II} = \mu(M)_I - mq(E_{II,I}). \quad (\text{XXI.40})$$

Из этих соотношений видно, что величины σ_e и $\mu(M)$ на границе II являются функциями от E и, следовательно, величина σ_e зависит от $\mu(M)$. Описанная выше ячейка, в которой в начале эксперимента слой вещества находился

в равновесии с металлическим серебром, обычно поляризуется таким образом (Ag^- , Pt^+), что возникающий ток определяется миграцией ионов серебра из кристалла к серебряному электроду. Через некоторое время ток уменьшается до некоторого небольшого постоянного значения. Этот остаточный ток полностью обусловлен движением электронов. Общий ионный ток пропорционален количеству выделившегося серебра, что позволяет определить изменение стехиометрического состава соединения в объеме кристалла. Поэтому описанный метод измерения потенциала при контролируемых значениях σ_e в сочетании с кулонометрическим титрованием позволяет не только определить электрические свойства кристалла и его химический потенциал, но и исследовать его состав. Принцип этого метода впервые был предложен Вагнером, который вначале применил его к ячейке с более сложной системой электродов *.

Описанный выше метод, очевидно, применим только в тех случаях, когда приложенное напряжение значительно меньше потенциала разложения соединения. В данном примере потенциал разложения определяется как величина, при которой количество выделившегося металла, а следовательно, и металлоида настолько велико, что избыток металлоида превышает предел его растворимости в изучаемом соединении. В конечном счете это приводит к выделению металлоида в твердом или жидком состоянии на инертном электроде (т. е. происходит электролиз).

Начиная с этого момента элемент ведет себя как ячейка с двумя различными обратимыми электродами, и ее потенциал стремится достичь равновесного значения (тип 2,а, табл. XXI.1).

Следует отметить, что даже при потенциалах, не превышающих потенциала разложения, необходимо учитывать возможность распада соединения. Так, например, распад соединения может происходить в результате его испарения. Наложение электрического поля на ячейку вызывает понижение химического потенциала μ_m и соответственно увеличение μ_x на границе II. Увеличение μ_x вызывает в свою очередь увеличение парциального давления компонента X (p_x , p_{x_2} и т. д.) в зависимости от наличия тех или иных молекул этого компонента в газовой фазе. Парциальные давления нетрудно рассчитать. Если проводить эксперимент в токе инертного газа со скоростью $dy/dt \text{ атом} \cdot \text{сек}^{-1}$ и давлении P в предположении, что скорость достижения равновесия между кристаллом и газовой фазой достаточно велика для быстрого установления равновесия, то вклад в ток за счет испарения согласно [11] будет равен

$$J_{\text{decomp}} = J_x + J_{x_2} + J_{x_n} = z_x q \frac{dy}{dt} \left(\frac{p_x + 2p_{x_2} + np_{x_n}}{P} \right). \quad (\text{XXI.41})$$

Рикерт в своей работе [12] испарял серу в вакууме из Ag_2S . В этих условиях, используя ячейку, описание которой приведено в разделе XXI.7, он установил, что изучаемое равновесие в действительности не устанавливается и скорость испарения серы (главным образом в виде молекул S_2) в 100—1000 раз меньше, чем скорость, соответствующая равновесному испарению. В этом случае стадией, определяющей скорость, является взаимодействие атомов серы на поверхности с образованием молекул S_2 . Аналогичные эксперименты проводились с Ag_2Se [13]. См. также работу [14].

Описанные методы были использованы для изучения галогенидов серебра и меди [11, 15, 16], TlBr [17] и PbCl_2 [18].

Если сделанные предположения справедливы, то экспериментальная зависимость $\sigma_{el} = f\{\mu(M)\} = f(E)$ должна подчиняться основным законам теории дефектов.

Для того чтобы проверить эту зависимость, необходимо знать, какие дефекты присутствуют в данном случае и, что наиболее важно, какие из заряженных дефектов определяют условие электронейтральности. Другими слова..

* Подробнее об этом см. раздел XXI.7.

ми, необходимо знать области существования дефектов. Поскольку перечисленные выше вещества обладают, как правило, катионной проводимостью [19, 20], то условие электронейтральности, очевидно, будет определяться заряженными междоузельными атомами и вакансиями металла, образующимися в результате разупорядочения по Френкелю:

$$[M_i^*] = [V_M'] = K_F'^{1/2}.$$

Небольшие изменения в составе заметно не влияют на это соотношение. Если ток в ячейке переносится вакансиями V_M' , что будет иметь место в случае их высокой подвижности $v(V_M') > v(M_i^*)$, то электропроводность соединения не будет зависеть от изменений в его составе. В результате этого не изменятся и полученные соотношения.

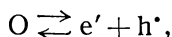
Из уравнения (XXI.33) следует, что

$$d\eta(e) = \frac{1}{m} d\mu(M).$$

В рассмотренной ячейке в результате запирания ионного тока величина $d\mu(V_M')$ равна нулю; одновременно вследствие преимущественного разупорядочения по Френкелю выполняется соотношение $d\xi(V_M') \approx 0$. Поэтому в объеме соединения $d\varphi/dx \approx 0$, т. е. градиент потенциала в слое изучаемого соединения сравнительно невелик, а наибольшее падение потенциала наблюдается у платинового контакта (граница II). Отсюда следует, что $d\eta(e) = d\mu(e)$.

При рассмотрении электрохимического равновесия в ячейке, помимо электронов (e'), следует учитывать возможность образования дырок (h').

При равновесии



откуда следует, что

$$\mu(e) + \mu(h) = 0 \quad \text{или} \quad d\mu(e) = -d\mu(h).$$

При небольших концентрациях

$$\mu(e) = \mu(e)^0 + kT \ln n.$$

Аналогичное выражение справедливо для $\mu(h)$, откуда

$$kT d \ln n = -kT d \ln p = \frac{1}{m} d\mu(M).$$

Интегрирование этих выражений с использованием в качестве одного из пределов такого состояния, когда чистый металл находится в равновесии с соединением ($\mu_{M,I}$, n_I и p_I), позволяет найти n и p в любой точке

$$n = n_I \exp \frac{\mu(M) - \mu(M)_I}{mkT}, \quad p = p_I \exp \left\{ -\frac{\mu(M) - \mu(M)_I}{mkT} \right\}.$$

В таком случае электронная проводимость

$$\sigma_{el} = \sigma_e + \sigma_h = (\sigma_e)_I \exp \frac{\mu(M) - \mu(M)_I}{mkT} + (\sigma_h)_I \exp \left\{ -\frac{\mu(M) - \mu(M)_I}{mkT} \right\}.$$

Подстановка σ_{el} в уравнение (XXI.39) с использованием соотношения (XXI.40) позволяет провести интегрирование в пределах от $E_{II,I} = 0$ до $E_{II,I} = E$ и определить поток J_e

$$J_e = \frac{kT}{ql} \left\{ (\sigma_e)_I \left[1 - \exp \left(-E \frac{q}{kT} \right) \right] + (\sigma_h)_I \left[\exp \left(E \frac{q}{kT} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (XXI.42)$$

Таким образом, значения $(\sigma_e)_I$ и $(\sigma_h)_I$ влияют на наблюдаемую на опыте зависимость J_e от E . Если $(\sigma_e)_I \gg (\sigma_h)_I$, т. е. если соединение, находящееся в равновесии с чистым металлом, является полупроводником n -типа, то,

как видно из уравнения (XXI.42), J_e непрерывно увеличивается с ростом E , достигая постоянного значения, равного $J_e = (\sigma_e)_I kT/ql$. Такое значение J_e наблюдалось для AgBr [15, 16] и TlBr [17]. Однако при достаточно высоких значениях E начинает сказываться ток, обусловленный перемещением дырок. В этом случае увеличение тока с напряжением происходит по кривой, касательная к которой определяется вторым слагаемым в уравнении (XXI.42). Когда $Eq/kT \gg 1$, выражение для $\lg J_e$ принимает вид

$$\lg J_e \approx \lg (\sigma_h)_I \frac{kT}{ql} + E \frac{q}{2,3kT}.$$

Другими словами, график зависимости $\lg J_e$ от E должен иметь вид прямой с тангенсом угла наклона $q/2,3 kT$.

Такую зависимость во всем интервале возможных значений E дают соединения, для которых $(\sigma_h)_I \gg (\sigma_e)_I$. В качестве примера можно привести галогениды меди в интервале E от 0,2 до 0,4 в при температурах 300—750° [11]. Аналогичным образом ведет себя AgCl и AgI, однако соответствующие тангенсы составляют 0,3 и 1,2 от их теоретических значений [16].

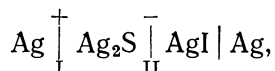
Наблюдаемые на опыте значения дырочной проводимости хорошо совпадают с величинами σ_h для тех же соединений в том случае, когда они находятся в равновесии с собственным паром. Очевидно, для этих соединений при больших значениях E доля дырочной проводимости значительно больше доли ионной проводимости.

Следует отметить, что в рассмотренных примерах должно, по-видимому, выполняться соотношение $[V'_M] = [M'_I] \gg p$, поскольку в противном случае приведенные выражения не будут справедливы. Действительно, если $d\xi(V'_M)/dx \neq 0$, то $d\phi/dx \neq 0$ и $d\eta(e)/dx \neq d\mu(e)/dx$, что противоречит исходному предположению. Другими словами, мы попадаем в новую область равновесия дефектов и, следовательно, должны получить другое значение для тангенса угла наклона касательной к кривой, которое будет вдвое меньше найденного.

Зависимость этой величины от наличия определенных типов дефектов по своей природе идентична зависимости наклона кривой в координатах логарифм концентрации дефектов — парциальное давление компонента. Такое явление наблюдалось Хэббом [2] для двух модификаций Ag_2S . Этим, очевидно, объясняется и малая величина наклона, полученная в работе [16] для AgCl.

XXI.4. ЯЧЕЙКИ С ОДНИМ ОБРАТИМЫМ И ОДНИМ НЕОБРАТИМЫМ ЭЛЕКТРОДОМ, ОБЛАДАЮЩИМ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

В качестве примера ячейки с одним обратимым и одним необратимым электродом, обладающим ионной проводимостью, можно привести ячейку



в которой AgI является проводником ионов серебра, а Ag_2S — смешанным проводником, служащим объектом исследования. Если в такой ячейке пропускать ток слева направо (согласно принятому написанию ячейки), то сначала ток в Ag_2S будет переноситься электронами, движущимися справа налево, ионами Ag^+ , перемещающимися слева направо, и в небольшой степени ионами серы, движущимися справа налево.

Поскольку AgI является ионным проводником, не проводящим электроны, то поглощение электронов будет происходить вблизи границы Ag_2S — AgI точно так же, как и выделение серебра в предыдущем случае. Это приводит к возникновению градиента концентрации электронов, направленного слева направо.

В стационарном состоянии установившийся градиент концентрации настолько велик, что диффузия электронов слева направо компенсирует ток проводимости справа налево

$$J_e = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\eta(e)}{dx} = 0. \quad (\text{XXI.43})$$

Описанная выше ячейка первоначально использовалась для измерения чисел переноса Ag_2S , а кристаллы AgI применялись для того, чтобы избежать образования нитевидных кристаллов серебра. Как указывал Вагнер [1], найденное значение числа переноса для Ag_2S ($t_1 = 1$) не является истинным. В действительности это значение искажено за счет запираания электронного тока электродом, содержащим AgI .

В отличие от электронов движение ионов серы не подавляется, последние перемещаются через слой Ag_2S к границе $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$, образуя новые кристаллы Ag_2S . Поскольку ионы серы могут образовываться только из Ag_2S , на границе $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{S}$ происходит разложение сульфида серебра. В результате обе границы Ag_2S перемещаются влево или, другими словами, вся фаза Ag_2S как бы перемещается справа налево.

Такая ячейка может быть исследована с помощью потенциометрических измерений так же, как это было сделано в предыдущем разделе, при условии, что в качестве электродов вместо электронного проводника используется ионный проводник (т. е. AgI/Ag). Другими словами, для изучения ячеек такого типа необходимо использовать электроды, обладающие свойствами необратимых электродов. Если, как и раньше, предположить, что ионный ток переносится заряженными вакансиями $V_M^{m'}$, то разность потенциалов, измеренная между границей I и некоторой точкой x в изучаемом соединении, будет равна

$$E_{x, I} = \frac{\bar{\eta}(V_M^{m'})_x - \bar{\eta}(V_M^{m'})_I}{mq}. \quad (\text{XXI.44})$$

Это выражение эквивалентно полученному Вагнером с учетом только ионов и электронов

$$E_{x, I} = \frac{\eta(M^{z+})_x - \eta(M^{z+})_I}{zq}. \quad (\text{XXI.45})$$

Далее, имеем

$$\frac{d\mu(M)}{dx} = \frac{d\bar{\eta}(V_M^{m'})}{dx} + m \frac{d\eta(e)}{dx}. \quad (\text{XXI.46})$$

Поскольку электронный ток подавлен, то $d\eta(e)/dx = 0$; на основании этого из уравнений (XXI.44) и (XXI.46) следует, что

$$\Delta\mu(M)_{x, I} = mqE_{x, I} \quad (\text{XXI.47})$$

и

$$(\sigma_1)_x = J \left/ \frac{dE_{x, I}}{dx} \right., \quad \text{где} \quad J \approx J_1. \quad (\text{XXI.48})$$

Таким образом, одновременно можно получить зависимость ионной проводимости и $\mu(M)$ от E , откуда легко найти $\mu(M)$ как функцию σ , и наоборот [2]. В этом случае, как и в предыдущем разделе, можно не использовать в качестве зондов несколько одинаковых электродов, а измерять разность потенциалов между электродами I и II при различных значениях тока

$$J = J_1 = \sigma_1 \frac{dE_{x, I}}{dx} = \frac{\sigma_1}{mq} \frac{d\mu(M)}{dx}. \quad (\text{XXI.49})$$

Интегрирование (XXI.49) по толщине слоя при постоянном ионном токе с последующим дифференцированием $\mu(M)$ при $x=l$ дает

$$Jl = - \int_I^{II} \frac{\sigma_i}{mq} d\mu(M) \quad (\text{XXI.50})$$

и

$$\sigma_i = l \left(\frac{dJ}{dE} \right)_{II}, \quad (\text{XXI.51})$$

где

$$\mu(M)_{II} = \mu(M)_I + mqE_{II, I}. \quad (\text{XXI.52})$$

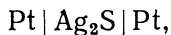
Уравнения (XXI.51) и (XXI.52) аналогичны (XXI.39) и (XXI.40), полученным в предыдущем разделе.

В описанном выше методе при проведении эксперимента можно не использовать обычные зонды. Однако возможная поляризация электродов (неравновесное состояние) приводит часто к искажению результатов. Для получения надежных данных необходимо проводить дополнительные измерения на образцах разной толщины.

Наиболее удобным, очевидно, является измерение разности потенциалов при различной силе тока с использованием в качестве контактов не подвижных, как предлагал Хэбб, а фиксированных зондов.

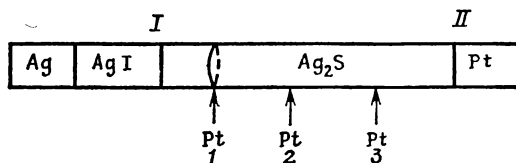
XXI.5. СИММЕТРИЧНЫЕ ЯЧЕЙКИ С ДВУМЯ НЕОБРАТИМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ, ОБЛАДАЮЩИМИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

В ячейках с двумя необратимыми электродами, например



химические потенциалы компонентов не постоянны на обоих электродах, поэтому проводимость соединения будет полностью зависеть от способа его получения.

Если пропускать ток при внешнем напряжении, не превышающем потенциал разложения вещества, то в первый момент времени ионы и электроны



Р и с. XXI.1. Электролитическая ячейка для изучения свойств Ag_2S (Миятани [21]).

начинают перемещаться. Поскольку на электродах не происходит разрядки ионов, то устанавливаются такие градиенты концентрации ионов, которые компенсируют ионный ток.

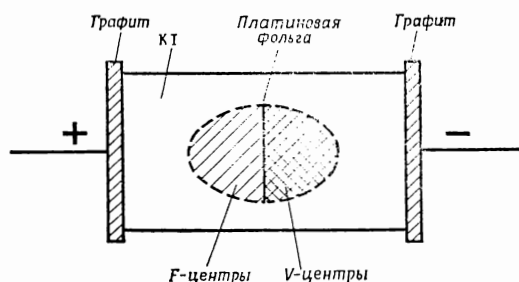
Измерения потенциалов на электродах или зондах, проводящих электроны, дают такие же значения σ_{e1} , как и указанные в разделе XXI.3. Однако, поскольку в ячейках такого типа нельзя определить химические потенциалы, потенциметрические измерения не позволяют определить зависимость σ_{e1} как функцию от $\mu(M)$. Эти измерения дают полезную информацию в тех случаях, когда значения $\mu(M)$ для изучаемого соединения известны из независимых источников.

Так, Миятани [21] и Вагнер с сотр. [22, 23], используя метод, описание которого приводится в разделе XXI.7, с помощью ячейки, изображенной на рис. XXI.1, изучили свойства Ag_2S , Cu_2S , состав которых изменялся за счет прохождения электрического тока. После достижения с помощью наложенной

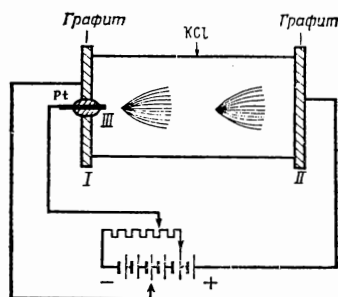
разности потенциалов I—II определенного состава можно путем пропускания тока в направлении от I к II и определения скачка потенциала между контактами 2 и 3 измерить долю электронной проводимости соединения. При этом необходимо, чтобы возникающий при наложении разности потенциалов градиент концентрации ионов компенсировал ионный ток.

В тех случаях, когда атомные дефекты вызывают оптическое поглощение (или флюоресценцию), градиент концентрации этих дефектов можно определить невооруженным глазом по различной окраске кристалла вблизи электродов. Классическим примером является окрашивание галогенидов щелочных металлов, у которых F-центры (V_X^\times) образуются у катода, а V-центры [V_M^\times и $(V_M)_2^\times$] на аноде [24].

Возникающие таким образом центры окрашивания перемещаются в поле в направлении от электрода, где они образовались: F-центры движутся от



Р и с. XXI.2. Образование F- и V-центров у плоского инертного платинового электрода (Хайленд [24]).



Р и с. XXI.3. Образование и миграция скоплений F-центров в KCl (Хайленд [24]).

катода к аноду [25], а V-центры — в противоположном направлении [26]. С помощью смещающего напряжения, подаваемого на управляемый электрод, расположенный в центре кристалла, и на электроды ячейки, можно задавать определенный поток F-центров (твердофазный триод) [26a].

Вначале считали, что центры окрашивания возникают только у точечных электродов, для чего необходимы сильные электрические поля [27]. Однако Хайленд смог показать, что центры окрашивания могут возникать и у плоских электродов, если исключить побочные процессы, связанные с окислением и испарением компонентов на электродах, что мешает образованию избыточной концентрации центров окрашивания на границе электрода с кристаллом.

Влияние этих процессов на концентрацию центров окрашивания в значительной степени зависит от скорости проникновения газа к поверхности раздела или скорости его удаления.

Так, например, было найдено, что пористый графит эффективно препятствует образованию центров окрашивания. Наиболее убедительно это было показано в опыте с плоской тонкой платиновой пластинкой, помещенной в середине кристалла параллельно эквипотенциальным поверхностям (рис. XXI.2). Если через кристалл с помощью графитовых электродов пропускать электрический ток, то на одной из сторон центральной пластинки можно заметить образование F-центров и соответственно V-центров — на другой. Постепенно скопления дефектов начинают перемещаться от центра к поверхности кристалла; при этом свободный центральный электрод оказывается заряженным положительно по отношению к одному из электродов и отрицательно — по отношению к другому, в результате чего платиновая пластина становится анодом для одного из внешних электродов и катодом — для другого.

Это явление можно объяснить иначе, рассматривая платину в качестве полупроницаемой мембраны, пропускающей только электроны.

Образование центров окрашивания вблизи точечных электродов даже при наличии кислорода, вероятно, можно объяснить влиянием сильного поля, которое перемещает возникающие центры окрашивания из «опасной» зоны вблизи поверхности внутрь кристалла, где окисление отсутствует.

Применение различных типов электродов расширило возможности экспериментальных исследований.

Используя обычный и игольчатый электроды, можно окрасить определенную часть кристалла путем перемещения скопления центров окрашивания через весь кристалл от одного конца к другому. Такой эксперимент был проделан с F- и V-центрами в галогенидах щелочных металлов [25, 26].

С помощью двух игольчатых электродов удастся перемещать образовавшиеся на разных электродах F- и V-центры по направлению друг к другу. Та область кристалла, где происходит аннигиляция образовавшихся F- и V-центров, становится прозрачной [28].

При некотором стационарном состоянии область кристалла вблизи катода содержит избыток металла (вызывая тем самым образование F-центров), а область вблизи анода — избыток галогена (вызывая образование V-центров). Обе избыточные концентрации уменьшаются по направлению к центру кристалла, где его состав является стехиометрическим.

Хайленд [24] использовал ячейку в виде триода с двумя обычными электродами I, II и одним платиновым игольчатым электродом III вблизи одного из обычных электродов (рис. XXI.3). В этом случае образование F-центров вблизи игольчатого электрода происходит только в том случае, когда платиновый электрод заряжен отрицательно относительно графитового электрода (I). Изменяя разность потенциалов между этими электродами, можно изменять концентрацию F-центров вблизи игольчатого электрода.

Способность образовавшегося облака F-центров перемещаться в электрическом поле вызывает в кристалле последовательное перемещение отдельных скоплений F-центров.

На рис. XXI.3 изображены два таких облака. Хайленд с сотр. [29] использовал перемещение F-центров в электрическом поле для объяснения природы Z_4 -центров в $KCl + Ca + K$.

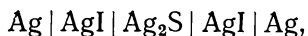
Использование инертных электродов позволяет наблюдать образование окрашенных центров в электрических полях и в ряде других случаев: SiO_2 [30], ThO_2 [31], MgO [32] и TiO_2 [33].

Аналогичным образом можно вызвать перемещение примесных атомов In в CdS [33a].

Если миграция центров окрашивания связана с их ионизацией, то перемещение центров может быть ускорено действием света. Такое явление наблюдалось для галогенидов щелочных металлов и центров окрашивания в PbO [34].

XXI.6. ЯЧЕЙКИ С ДВУМЯ НЕОБРАТИМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ, ОБЛАДАЮЩИМИ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

В ячейке с двумя ионными проводниками, используемыми в качестве необратимых электродов, например



пропускание постоянного тока приводит к появлению градиента концентрации электронов, который в свою очередь подавляет электронный ток в ячейке.

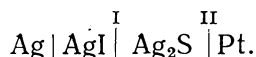
Поскольку смешанный проводник в объеме должен оставаться электронейтральным, устанавливающийся градиент концентрации электронов сопровождается возникновением соответствующего градиента концентрации ионов (т. е. атомных дефектов). Если последний вызывает такие оптические эффекты, как поглощение света или люминесценцию, то, как и в случае электродов, обладающих электронной проводимостью, вблизи необратимых электродов

с ионной проводимостью можно наблюдать образование окрашенных участков кристалла (см. предыдущий раздел).

Определяя соотношения между током и потенциалом, можно найти зависимость $\sigma_{\text{ион}} = f(\Delta E)$. Однако, как и в предыдущем случае, химические потенциалы на электродах не постоянны. Поэтому получаемые результаты будут целиком зависеть от способа приготовления образца.

XXI.7. ЯЧЕЙКИ С ДВУМЯ НЕОБРАТИМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ. ОДИН ЭЛЕКТРОД ЯВЛЯЕТСЯ ЭЛЕКТРОННЫМ, А ДРУГОЙ — ИОННЫМ ПРОВОДНИКОМ

Примером элемента, содержащего два необратимых электрода, из которых один обладает электронной, а другой — ионной проводимостью, может служить ячейка



Если на левый электрод этой ячейки подать положительный потенциал, то ионы серебра начнут перемещаться от границы I направо, а электроны от границы II налево. Поскольку AgI обладает только ионной проводимостью, электроны должны накапливаться в слое сульфида серебра. Исходя из условия электронейтральности, в таблетке Ag_2S должно возникать такое же количество положительно заряженных дефектов Ag_i^+ . В результате произойдет диффузия серебра в Ag_2S . При этом количество перенесенного серебра будет определяться числом кулонов, прошедших через ячейку, что позволяет определить изменение состава Ag_2S . Если поле направлено в противоположную сторону, то наблюдается обратная картина: обеднение соединения Ag_2S серебром за счет диффузии ионов серебра через слой AgI и движения электронов по направлению к платине.

Представляет интерес выяснить, почему подавление тока заряженных частиц блокирующими электродами не приводит к возникновению градиентов концентрации в Ag_2S , как это имеет место в других случаях, где использовались аналогичные электроды. Причина заключается в том, что возникающие градиенты концентрации направлены в сторону, противоположную движению электронов или ионов. Однако в силу принципа электронейтральности градиент концентрации одних частиц должен компенсироваться аналогичным градиентом концентрации других частиц. В результате суммарный градиент концентрации должен быть равен нулю.

Если приложенная разность потенциалов E меньше потенциала разложения, то диффузия серебра из (или в) кристаллы Ag_2S будет равной нулю при условии

$$\mu(\text{Ag})_{\text{мет}} - \mu(\text{Ag})_{\text{Ag}_2\text{S}} = qE. \quad (\text{XXI.53})$$

Это соотношение дает значение (ЭДС) разомкнутой цепи для рассмотренного выше примера. В общем случае, когда эффективный заряд мигрирующих частиц равен m , получаем

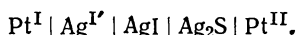
$$E = \frac{\mu(M)_{\text{мет}} - \mu(M)_{\text{соед}}}{mq}, \quad (\text{XXI.54})$$

что равно

$$E = -(kT/mq) \ln a_M, \quad (\text{XXI.55})$$

где a_M — активность компонента M.

Уравнение (XXI.54) легко проверить, если принять во внимание, что в фактически измеряемой цепи токоподводы всегда изготовлены из одинакового материала. Таким образом, рассмотренную ячейку необходимо представить в виде



Используя надстрочные индексы I и II для обозначения электродов, а подстрочные — для обозначения соединения, в случае электрохимического равновесия можем записать

$$\eta(\text{Ag}^+)^{I'} = \eta(\text{Ag}^+)_{\text{Ag}_2\text{S}, I'}$$

или

$$\mu(\text{Ag}^+)^{I'} + q\varphi^{I'} = \mu(\text{Ag}^+)_{\text{Ag}_2\text{S}, I'} + q\varphi_{\text{Ag}_2\text{S}}. \quad (\text{XXI.56})$$

Аналогичным образом

$$\eta(e^{\text{II}}) = \eta(e)_{\text{Ag}_2\text{S}, \text{II}}$$

или

$$\mu(e)^{\text{II}} - q\varphi^{\text{II}} = \mu(e)_{\text{Ag}_2\text{S}, \text{II}} - q\varphi_{\text{Ag}_2\text{S}, \text{II}}. \quad (\text{XXI.57})$$

И, наконец,

$$\eta(e)^{I'} = \eta(e)^I$$

или

$$\mu(e)^{I'} - q\varphi^{I'} = \mu(e)^I - q\varphi^I. \quad (\text{XXI.58})$$

Суммируя выражения (XXI.56) — (XXI.58), получаем

$$\{\mu(\text{Ag}^+) + \mu(e)\}^{I'} + \mu(e)^{\text{II}} - \mu(e)^I + q(\varphi^I - \varphi^{\text{II}}) = \{\mu(\text{Ag}^+) + \mu(e)\}_{\text{Ag}_2\text{S}}.$$

Поскольку $\mu(e)^{\text{II}} = \mu(e)^I$ и $\mu(\text{Ag}^+) + \mu(e) = \mu(\text{Ag})$, а $E = \varphi^{\text{II}} - \varphi^I$, полученное выражение преобразуется в уравнение (XXI.54).

Таким образом, изменяя состав Ag_2S за счет пропуска тока через ячейку и определяя соответствующее изменение $\mu(M)$ посредством измерения потенциала, легко найти зависимость $\mu(M)$ от состава, поскольку последний известен в одной точке.

Это несколько напоминает рассмотренное в гл. XIII и XV изменение состава твердой фазы путем равновесного испарения образца. В обоих случаях новые фазы (чистые компоненты или соединения различного состава) будут образовываться в том случае, когда химические потенциалы $\mu(M)$ и $\mu(X)$ примут значения, выходящие за пределы устойчивости данной фазы, т. е. когда парциальные давления (или соответственно потенциалы) достигнут экстремальных значений.

Электрохимический метод обладает двумя преимуществами. Во-первых, он является более точным, поскольку количество вещества, проходящего через фазу, можно определить по количеству прошедшего через ячейку электричества. Во-вторых, он позволяет легче достигать экстремальных значений μ . В этом случае необходимо сравнивать значения qE при электрохимических измерениях с $kT \ln p$ при измерениях давления пара *. Эквивалентные изменения этих величин связаны соотношением

$$kT \Delta \ln p = q \Delta E.$$

Если $\Delta E = 1$ в и $T = 300^\circ \text{K}$, значение $\Delta \ln p$ будет равно 40, т. е. $p_1/p_2 \approx 10^{17}$.

Необходимо отметить, что при разности потенциалов в один вольт в первый момент давления пара над твердыми фазами могут не отвечать расчетным значениям. Тем не менее в процессе изменения состава при кулонометрическом титровании парциальные давления стремятся достичь термодинамических равновесных величин.

Значительные давления могут вызвать распад соединения в процессе испарения [12—14], если не будут приняты специальные меры (например, использование инертного газа под высоким давлением).

* Обсуждение аналогичных эффектов в электрических ячейках дано в работе [35].

Применение электрохимического метода, очевидно, ограничивается такими веществами, для которых можно подобрать соответствующий электрод, обладающий преимущественно ионной проводимостью. Этот метод был использован Вагнером и сотр. [22, 23, 36] для изучения сульфидов серебра и меди, а также селенида и теллурида меди; Миятани и сотр. [37] для изучения сульфида, селенида и теллурида серебра; Робертсом и сотр. [37a] для исследования закиси урана (в качестве ионного проводника в работе [37a] применялись твердые растворы в системах $ZrO_2 + CaO$ или $ThO_2 + Y_2O_3$).

В своих исследованиях этим авторам удалось ответить на два вопроса. Во-первых, изучая изменение состава соединения в зависимости от μ (М) или E , они смогли определить степень отклонения от стехиометрии для соединения, находящегося в равновесии с металлом. Во-вторых, комбинируя электрохимические измерения, описанные в этом параграфе, с измерениями проводимости на инертном электроде (см. разд. XXI.5), авторы этих работ установили зависимость электронного тока от μ (М) и, таким образом, от состава. Рассмотрим в качестве примера ячейку, изображенную на рис. XXI.1. После определения состава соединения (Ag_2S) в некоторой фиксированной точке путем пропускания тока между электродами I и II или путем компенсации разницы потенциалов $E_{I, II}$ некоторым внешним потенциалом между платиновым электродом I и электродом II пропускается электрический ток. Поскольку оба этих электрода являются инертными и обладают электронной проводимостью, происходит подавление ионного тока (см. разд. XXI.5). Зная падение потенциала между электродами 2 и 3 и силу тока J_e , протекающего через образец, легко определить электронную проводимость σ_{el} . Измеряя в той же цепи проводимость на переменном токе, можно найти значение общей проводимости $\sigma = \sigma_{el} + \sigma_i$ и, таким образом, определить числа переноса $t_{el} = \frac{\sigma_{el}}{\sigma}$ и $t_i = 1 - \frac{\sigma_{el}}{\sigma}$.

При анализе зависимости состава соединения от μ_M или E необходимо знать концентрацию дефектов, особенно таких, которые определяют условие электронейтральности. Другими словами, используя термин, введенный в главах, посвященных равновесию между твердым телом и газом, необходимо знать «область существования» интересующих нас дефектов. Поскольку Ag_2S и Cu_2S являются в основном ионными проводниками, то условие нейтральности будет, очевидно, определяться заряженными атомными дефектами. Например, для Ag_2S приближенное соотношение электронейтральности можно записать в виде

$$[Ag_i] = [V'_{Ag}],$$

в то время как полное условие электронейтральности описывается уравнением

$$p + [Ag_i] = n + [V'_{Ag}].$$

Отклонение от стехиометрии определяется разницей концентраций двух типов атомных дефектов, т. е. недостаток металла (δ) будет равен

$$\delta = p - n.$$

Положительный потенциал, поданный в течение некоторого времени на платиновый электрод II, переводит исследуемое соединение в состояние равновесия с чистым металлом, характеризующееся составом δ , равным δ_I . Пропуская известные количества электричества в противоположном направлении, можно изменить первоначальный состав соединения (δ_I) на величину $\Delta\delta$, откуда

$$\delta = \delta_I + \Delta\delta.$$

Химический потенциал металла М связан с эффективным химическим потенциалом дефектов, участвующих в реакциях типа М (металл) + $V'_M \rightleftharpoons M_M^x + e'$,

$0 \rightleftharpoons e' + h^*$, следующими соотношениями:

$$\mu(M) = \xi(M_M^x) - \xi(V_M') + \mu(e), \quad \mu(e) + \mu(h) = 0.$$

Поскольку $\xi = \xi^0 + kT \ln []$, где

$$[M_M^x] = 1 - [V_M'] \approx 1 = \text{const}$$

и

$$[V_M'] = [M_i] = K_F^{1/2} = \text{const},$$

имеем

$$d\mu(M) = d\mu(e) = -d\mu(h).$$

Как уже говорилось выше, изменение потенциала ячейки ΔE вызывает аналогичное изменение величины $\mu(M)$

$$d\mu(M) = -d(qE).$$

Далее,

$$d\mu(e) = kT d \ln n,$$

$$d\mu(h) = kT d \ln p.$$

Интегрирование этих выражений от некоторого стандартного состояния (0) дает

$$n = n_0 \exp \frac{\mu(e) - \mu(e)^0}{kT} = n_0 \exp \left[-(E - E_0) \frac{q}{kT} \right],$$

$$p = p_0 \exp \frac{\mu(h) - \mu(h)^0}{kT} = p_0 \exp \left[(E - E_0) \frac{q}{kT} \right].$$

Если принять в качестве стандартного состояния стехиометрический кристалл, для которого $n = p = K_i^{1/2}$, получим

$$\delta = \delta_I + \Delta\delta = p - n = 2p_0 \text{sh} \left[(E - E_0) \frac{q}{kT} \right] = 2p_0 (\text{sh } \varepsilon \text{ch } \varepsilon_0 - \text{ch } \varepsilon \text{sh } \varepsilon_0), \quad (\text{XXI.59})$$

где $\varepsilon = (q/kT)E$. Когда $\Delta\delta = 0$, $E = 0$ и, таким образом, $\varepsilon = 0$, откуда

$$\delta_I = -2p_0 \text{sh } \varepsilon_0. \quad (\text{XXI.60})$$

Если исключить с помощью этого уравнения $\text{sh } \varepsilon_0$, то выражение для δ можно привести к виду

$$\frac{\Delta\delta}{\text{sh } \varepsilon} = \delta_I \frac{\text{ch } \varepsilon - 1}{\text{sh } \varepsilon} + 2p_0 \text{ch } \varepsilon_0. \quad (\text{XXI.61})$$

В уравнении (XXI.61) переменными являются только $\Delta\delta$ и ε . Зависимость $\Delta\delta/\text{sh } \varepsilon$ от $(\text{ch } \varepsilon - 1)/\text{sh } \varepsilon$ должна давать прямую линию с тангенсом угла наклона, равным δ_I . На вертикальной оси эта линия отсекает отрезок, равный $2p_0 \text{ch } \varepsilon_0$. Используя полученные значения и выражение (XXI.60), можно определить p_0 . Так, например, было установлено [22], что для Cu_2S $p_0 = K_i^{1/2} = 3,5 \cdot 10^4$ и $\delta_I = 4 \cdot 10^{-4}$, т. е. что сульфид меди, находящийся в равновесии с медью, обладает небольшим дефицитом металла (избыток S).

В случае когда $\delta \gg \delta_I$,

$$\delta \approx \Delta\delta = p_0 \exp \left[(E - E_0) \frac{q}{kT} \right]$$

или

$$\lg \Delta\delta = \frac{E}{2,3} \frac{q}{kT} + \left\{ \lg p_0 - \frac{E_0}{2,3} \frac{q}{kT} \right\},$$

то есть между $\Delta\delta$ и E должна существовать линейная связь.

Вагнер с сотр. [22] объяснили наблюдаемое отклонение от линейной зависимости неидеальным поведением электронного (дырочного) газа, связанным с вырождением уровней Ферми. Рассмотрение данных с использованием статистики Ферми приводит к эффективной массе дырок $m_h^* = 7m_0$. Лоренц и Вагнер [23] нашли аналогичные, правда несколько меньшие по величине, значения эффективной массы дырок в Cu_2Se и Cu_2Te . Вайс и Хаммер [38] применили подобный метод для изучения свойств αAgI .

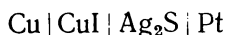
Работа Лоренца и Вагнера [23] интересна и с другой точки зрения: зависимость $\Delta\delta$ от разности потенциалов ячейки E дает три области с постоянными значениями E . Это указывает на существование трех теллуридных фаз, состав которых приближенно выражается формулами Cu_2Te , $\text{Cu}_{1,4}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1,3}\text{Te}$. Горизонтальные участки кривой соответствуют областям равновесия двух фаз.

Кобаяси и Вагнер [40] использовали ячейки, описанные в этом разделе, для изучения зависимости изменения активности металла от скорости восстановления Ag_2S и Cu_2S водородом.

Шмальцрид и Вагнер [40], используя этот же метод, определили активность серебра в Ag_2S при образовании зародышей серебра в процессе восстановления Ag_2S водородом. Авторы обнаружили заметные отклонения активностей от их равновесных значений.

XXI.8. ЯЧЕЙКА, В КОТОРОЙ ОДИН ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ ЯВЛЯЕТСЯ ПРОВОДНИКОМ, ОБЛАДАЮЩИМ ПРОВОДИМОСТЬЮ ЗА СЧЕТ ПОСТОРОННИХ ИОНОВ, А В КАЧЕСТВЕ ДРУГОГО ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ИНЕРТНЫЙ ПРОВОДНИК С ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Если в рассмотренной в предыдущем параграфе ячейке заменить электродную пару Ag/AgI на аналогичную, содержащую вместо серебра какой-либо другой металл, то эту ячейку можно использовать для изучения процессов легирования. Например, при прохождении через ячейку



тока слева направо в Ag_2S будет переходить медь в количестве, определяемом числом прошедших кулонов. Разность потенциалов для разомкнутой цепи такой ячейки можно записать в виде

$$E = \frac{\mu(\text{Cu})_{\text{металл}} - \mu(\text{Cu})_{\text{Ag}_2\text{S}}}{z_{\text{Cu}}q}$$

Вайс [41] использовал этот метод для изучения диффузии меди в электронный проводник Bi_2Te_3 . Мартцу с сотр. [42] удалось легировать сульфид свинца натрием, применяя в качестве ионного проводника стекло. Катц [43] использовал высокотемпературный электролиз для введения лития, натрия и калия в кварц.

Образование заряженных подвижных дефектов за счет примесных атомов влияет на ионную проводимость кристалла.

Электрическое поле, приложенное к кристаллу, обладающему такими дефектами, может вызвать их перемещение. Такое явление наблюдалось для ионов щелочных металлов в кварце [44] и для ионов меди и лития в кремнии и германии [45, 46].

XXI.9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ РЕАКЦИЙ

Ячейки с различными обратимыми электродами могут быть использованы для двух целей: во-первых, для определения свободной энергии токообразующей реакции и, во-вторых, для превращения химической энергии в электрическую (например, топливные элементы). Рассмотрим первое применение этих

ячеек. В разделе XXI.2 было показано, что ячейки, где в качестве токоотводов служат электронные проводники, дают значения ЭДС, отвечающие изменению свободной энергии Гиббса токообразующей реакции $\Delta G = -nFE$ при условии, что ток переносится главным образом ионами [уравнения (XXI.13) и (XXI.15)].

Измерения такого типа были использованы для определения свободной энергии образования преимущественно ионных проводников: AgCl , AgBr , AgI , PbCl_2 и PbBr_2 [9, 48, 49]. Как указывалось в разделе XXI.2, дефекты, обуславливающие ионный ток, могут обладать зарядом, отличным от заряда иона (как правило, меньшим). В этом случае значение ΔG можно определить, если известны эффективные заряды мигрирующих частиц и их числа переноса [см. уравнение (XXI.14)]. Примером такого рода служит пока только Al_2O_3 (ниже 1200°C) [86]. Однако необходимо показать, что некоторые эффекты, возникающие в Al_2O_3 за счет электронной проводимости (см. ниже), не связаны с наличием эффективных зарядов в дефектной структуре Al_2O_3 .

Наконец, возможно, что реакция, по крайней мере частично, протекает за счет диффузии реагентов в нейтральной форме. Этот процесс может осуществляться путем диффузии одного или двух компонентов по границам зерен или путем объемной диффузии с участием нейтральных дефектов. Такого рода объемная диффузия наблюдается для галогенидов щелочных металлов при высоких давлениях галогена (см. разд. XV.3).

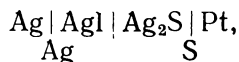
Из общих термодинамических соображений, с помощью которых были получены выражения для ЭДС, следует, что рассмотренные выше побочные диффузионные процессы не влияют на величину ЭДС при двух условиях:

1) если они не препятствуют установлению требуемых значений активностей компонентов на границах электродов с электролитом (т. е. диффузия компонентов в виде нейтральных частиц должна быть мала) и

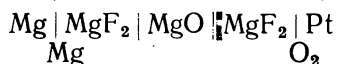
2) если число заряженных дефектов, присутствующих в твердой фазе, достаточно для установления равновесного значения потенциала.

Хотя диффузия нейтральных атомов может и не влиять на величину ЭДС, тем не менее она понижает к. п. д., когда ячейки используются в качестве топливных элементов. В этом случае необходимо полностью исключить диффузию нейтральных частиц.

Если исследуемое соединение не является преимущественно ионным проводником, то, используя в качестве промежуточного электролита другое соединение, обладающее чисто ионной проводимостью, можно подавить электронный ток в ячейке. Например, с помощью ячейки



в которой, как уже говорилось в разделе XXI.4, ионный проводник AgI подавляет электронную составляющую тока в смешанном проводнике Ag_2S , можно определить изменение свободной энергии Гиббса образования Ag_2S из элементов [39]. Тредвелл и сотр. [50] использовал ячейку



для определения свободной энергии образования MgO . В этом случае MgO является ионным проводником. Для проверки того, является ли MgO в действительности чисто ионным проводником, Шмальцрид [51] измерил потенциалы ячейки



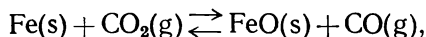
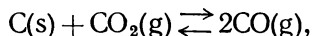
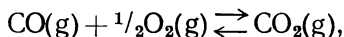
Полученное им экспериментальное значение ЭДС соответствовало изменению свободной энергии токообразующей реакции $\text{NiO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Ni} + \text{FeO}$, на основании чего автором был сделан вывод об ионном характере проводимости окиси

магния. Митофф [52], вторично измеривший ЭДС этой ячейки, нашел, что число переноса ионов (t_1) равно $\sim 0,8$.

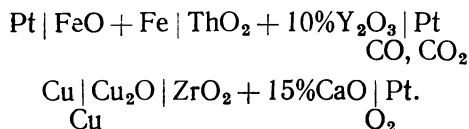
В другой работе Митофф [53] показал, что на числа переноса в окиси магния влияют температура и давление кислорода. При низких температурах и сравнительно невысоких давлениях (10^{-5} атм) t_1 примерно равно единице. При более высоких температурах и более высоких или более низких парциальных давлениях кислорода t_1 уменьшается до величины, примерно равной 0,2.

Влияние газовой фазы на значения t_1 и E наблюдалось для таких ячеек, где в качестве твердого электролита использовались кристаллы BeO, CaO и SrO [54], а также смешанные кристаллы в системах $\text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ [55] и $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ [56]. С увеличением давления кислорода (больше чем 10^{-6} атм) значение t_1 для смешанных кристаллов в системе $\text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ начинает уменьшаться. При таких давлениях происходит частичное взаимодействие кислородных вакансий, образовавшихся при растворении Y_2O_3 в решетке ThO_2 , с кислородом газовой фазы, а иттрий выступает как акцептор электронов, вызывая тем самым дырочную проводимость. Смешанные кристаллы в системе $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ ведут себя противоположным образом: низкие давления кислорода вызывают уменьшение t_1 за счет увеличения электронной проводимости*. Поскольку кальций является акцептором и вызывает появление дырочной проводимости при высоких давлениях кислорода, представляет интерес выяснить, почему в этих условиях на опыте не наблюдается уменьшения t_1 .

Смешанные кристаллы в системах $\text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ [59], $\text{ThO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$ [60], $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ [60] и $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ [61], а также стекло и фарфор [60] были использованы в качестве твердых электролитов для изучения газовых равновесий и равновесий между газовой и твердой фазой, например:



в ячейках типа



Твердые растворы в системах $\text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ в подобных ячейках служат в качестве твердых электролитов, обладающих проводимостью только ионов кислорода.

Во всех рассмотренных случаях равновесная разность потенциалов ячейки определяется активностью кислорода справа и слева от электролита согласно выражению

$$E = \frac{kTt_1}{2qr} \ln \frac{(\rho_{\text{O}_2})_{\text{справа}}}{(\rho_{\text{O}_2})_{\text{слева}}}.$$

Это выражение соответствует уравнениям (XXI.15) и (XXI.12), а более сложное выражение — уравнению (XXI.14). Поскольку до настоящего времени

* В опубликованных за последнее время работах по измерению электропроводности и чисел переноса в твердых электролитах на основе ThO_2 , а также по измерению ЭДС ячеек с электролитом на основе ThO_2 показано [57], что в электролите на основе ThO_2 с добавками La_2O_3 (0,15 мол. % La_2O_3) при 1273°K доля электронной проводимости в интервале давлений кислорода от 10^{-5} до 10^{-25} атм практически отсутствует ($t_1 \gg 0,99$). Аналогичные измерения с электролитом на основе ZrO_2 с добавками CaO (0,15 мол. %) показали [39, 56, 58], что этот электролит применим только при более высоких парциальных давлениях кислорода ($t \approx 1$ в интервале давлений от 1 до 10^{-24} атм при 1000°K). — Прим. перев.

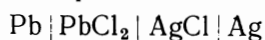
не удалось синтезировать полностью газонепроницаемые образцы, изготовленные из ThO_2 и ZrO_2 с добавками окислов щелочноземельных металлов или окислов редкоземельных металлов, то необходимо принимать особые меры для уменьшения диффузии кислорода. Подавление диффузии нейтральных частиц само по себе является причиной использования вспомогательного ионного проводника (электролита).

Вспомогательный ионный проводник применяется, например, для систем с жидкими электродами, обладающими ионной проводимостью: введение твердого ионного проводника (электролита) препятствует смешению катодной и анодной жидкости, что в противном случае привело бы к падению ЭДС. Для этих целей использовались стекло и фарфор [63], а также чистая окись магния [64].

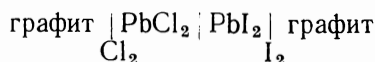
Отличие состава твердого электролита и жидкости может привести к возникновению смешанных потенциалов [47, 65]. В связи с этим в качестве вспомогательных твердых электролитов желательно использовать такие вещества, которые обладают общим ионом с изучаемой системой.

Если ни одна из упомянутых выше ячеек не применима для непосредственного определения ΔG интересующей нас реакции, то часто искомую величину ΔG можно вычислить, воспользовавшись ячейками, в которых протекают реакции замещения или двойного обмена с участием исследуемого соединения. Измерив ЭДС таких ячеек, нетрудно рассчитать интересующую нас величину ΔG , если известны значения ΔG образования остальных соединений, участвующих в токообразующей реакции.

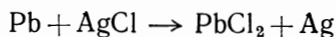
В качестве примера можно привести ячейки



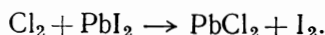
и



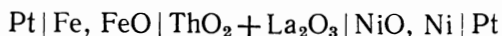
с соответствующими токообразующими реакциями



и



В таких ячейках для подавления электронных токов необходимо использовать вспомогательные ионные проводники (твердые электролиты). Киукока и Вагнер [39] исследовали ячейки типа

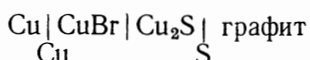


с токообразующей реакцией



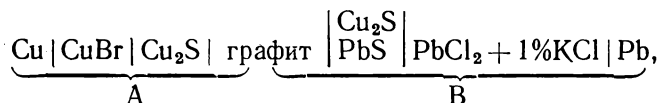
В качестве вспомогательного твердого электролита для подавления электронного тока использовались смешанные кристаллы в системе $\text{ThO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$, обладающие чисто кислородной проводимостью*.

Вагнер с сотр. [16] с помощью более сложной ячейки определили ΔG для реакции образования Cu_2S из меди и серы. Использование для этих целей ячейки



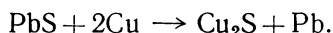
* В настоящее время метод ЭДС с твердым электролитом, обладающим кислородной проводимостью, нашел широкое применение для определения ΔG , ΔH и ΔS образования окислов, кислородсодержащих солей и сплавов при повышенных температурах (800—1300° С).— *Прим. перев.*

невозможно, так как кристаллы Cu_2S на границе раздела с правым электродом (серой) образуют CuS . Авторы использовали более сложную ячейку



которая фактически представляет собой комбинацию ячеек А и В. Ионными проводниками (электролитами) в этих ячейках являются соответственно кристаллы CuBr и $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$.

Суммарным токообразующим процессом написанной выше ячейки является реакция



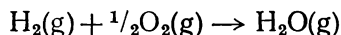
С помощью электрохимических измерений в ячейке можно установить области существования фаз $\text{Pb} + \text{PbS} + \text{Cu}_2\text{S}$ и $\text{Cu} + \text{PbS} + \text{Cu}_2\text{S}$.

Температура фазового перехода, равная 279°C , была определена по зависимости $E = f(T)$ при $E = 0$. Бенц и Вагнер [66] * электрохимическим методом изучили термодинамические свойства силикатов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Шмальцрид [68], используя метод ЭДС, определил свободные энергии образования ряда шпинелей **.

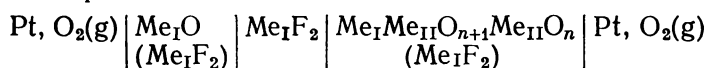
XXI.10. ТВЕРДЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Если побочные электродные процессы и утечка тока в ячейках с разными обратимыми электродами и небольшим внутренним сопротивлением сведены до минимума, то такие ячейки можно использовать в качестве источника электрической энергии [70]. Первыми топливными элементами служили такие ячейки, в которых энергия газообразного «топлива» превращалась в электрическую.

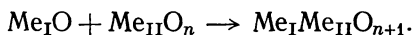
Габер [62] в своих ячейках в качестве электролита использовал стекло и фарфор; токообразующими процессами этих ячеек являлись реакции



* Этими авторами показано, что фториды щелочноземельных металлов благодаря наличию у них анти-френкелевского типа разупорядочения можно использовать в качестве твердых электролитов в ячейках

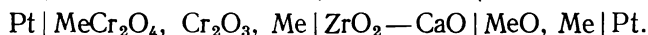
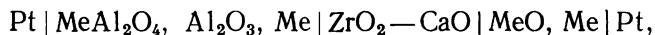


для определения свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия окисных фаз, например



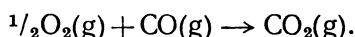
Ячейки такого типа удобны для изучения диаграмм состояния и определения термодинамических свойств многокомпонентных окисных систем, содержащих окислы щелочноземельных металлов и высшие окислы переходных металлов и редких металлов. См., например, [67]. — *Прим. перев.*

** Для определения свободных энергий образования некоторых шпинелей типа MeCr_2O_4 и MeAl_2O_4 , где $\text{Me} - \text{Fe}, \text{Co}$ или Ni , Шмальцрид [68] измерял при 1000°C ЭДС ячеек типа

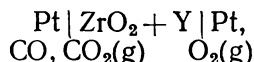


Получить устойчивые значения ЭДС ячеек с CoCr_2O_4 , FeAl_2O_4 и FeCr_2O_4 Шмальцриду не удалось. В ячейках с NiCr_2O_4 , CoAl_2O_4 и NiAl_2O_4 ЭДС устанавливались, однако полученные из них значения $\Delta G_{1273^\circ \text{K}}$ оказались явно заниженными. Как показано в работах [69], неработоспособность ячеек Шмальцрида, по-видимому, связана с окислением металла, находящегося в смеси с хромитом, до окисла и изменением фазового состава на поверхности электрода. В случае алюминатов кобальта и никеля возможно их восстановление следами восстановителей в инертном газе, в атмосфере которого проводились измерения. — *Прим. перев.*

и



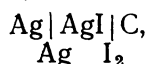
Баур и Прайс [71] предложили другой топливный элемент



основанный на анионной проводимости ZrO_2 с добавками Y_2O_3 . Недавно был предложен новый вариант этого элемента, в котором в качестве твердого электролита использовались твердые растворы в системе $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ [72, 73].

Во многих ячейках, предложенных за последнее время, вместо твердых электролитов используются расплавленные соли [74].

Ячейки, в которых химическая энергия выделяется в результате взаимодействия твердых фаз, также можно использовать в качестве источников энергии (твердые топливные элементы) [75]. Примером такого элемента может служить ячейка



значение ЭДС которой равно 0,7 в, а также аналогичные ячейки с Ag_2HgI_4 или $\text{Ag}_2\text{Cu}_{1-x}\text{I}_4$ [76].

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., Z. Phys. Chem., **B21** 42 (1933); **B23**, 469 (1933).
2. Hebb M. H., J. Chem. Phys., **20**, 185 (1952); Phys. Rev. **83**, 857 (1951).
3. Wagner C., in Proc. 7 Meeting of the International Commission of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Butterworths Scientific Publ., London, 1957, p. 361.
4. Friauf R. J., J. Chem. Phys., **22**, 1329 (1954).
- 4a. Haber F., Zawadzki J., Z. Phys. Chem., **78**, 228 (1911).
5. Tubandt C., Handl. Experimentalphysik, Eds. Wien and Harms, 12, part 1, Akademische Verlagsges., Leipzig, 1933, p. 412.
6. Guggenheim E. A., J. Phys. Chem., **33**, 842 (1929), **34**, 1540 (1930).
7. Lange E., Koenig F. O., Handl. Exp. Physik, 12, part 2, Akademische Verlagsges., Leipzig, 1933, p. 263.
8. Dravnieks A., McDonald H. J., Trans. Electrochem. Soc., **93**, 177 (1948).
- 8a. Ishikawa Y., Sasaki Y., Seki Y., Inowaki S., J. Appl. Phys., **34**, 792 (1963).
- 8b. Cooper R., Kröger F. A., unpublished EMF measurements;
9. Katayam M., Z. Phys. Chem., **61**, 566 (1908);
Haber F., Tolloczko S., Z. anorg. Chem., **171**, 181 (1928);
Reinhold H., Z. anorg. Chem., **171**, 181 (1928), Z. Elektrochem., **40**, 361 (1936);
Groatto U., Bruno C., Ricerca Sci., **17**, 1998 (1947).
10. Yokota I., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 2213 (1961).
11. Wagner J., Bruce Jr., Wagner C., J. Chem. Phys., **26**, 1597 (1957).
12. Rickert H., Z. Elektrochem., **65**, 463 (1961).
13. Ratchford R. T., Rickert H., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **67**, 97 (1963).
14. Birks N., Rickert H., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **67**, 79 (1963).
15. Wagner C., Z. Elektrochem., **60**, 4 (1956).
16. Ilschner B., J. Chem. Phys., **28**, 1109 (1958).
17. Morkel A., Schmalzried H., J. Chem. Phys., **36**, 3101 (1962).
18. Wagner J., Bruce Jr., Wagner C., J. Electrochem. Soc., **104**, 509 (1957).
19. Tubandt C., Rundtorff, Jost W., Z. anorg. Chem., **165**, 195 (1927).
20. Frers J. N., Ber. deutsche Chem. Ges., **60**, 864 (1929);
Frers J. N., Leopoldi F., Ber. deutsche Chem. Ges., **61**, 377 (1928).
21. Miyatani S., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 786 (1955).
22. Wagner J., Bruce Jr., Wagner C., J. Chem. Phys., **26**, 1602 (1957).
23. Lorenz G., Wagner C., J. Chem. Phys., **26**, 1607 (1957).
24. Heiland G., Z. Physik, **128**, 144 (1950);
Yuzhakov V. M., Chem. Abstr., **55**, 12984c (1961).
25. Stasiw O., Physik. Z., **36**, 737 (1935), Z. techn. Phys., **16**, 343 (1935);
Rögener H., Ann. Phys., **29**, 386 (1937).
26. Mollwo E., Ann. Phys., **29**, 394 (1937);
Uchida Y., Nakai Y., J. Phys. Soc. Japan, **8**, 795 (1953).
- 26a. Hilsch R., Pohl R. W., Z. Physik, **111**, 399 (1938).

27. Gudden B., *Ergebn. exakt. Naturw.*, **3**, 116 (1924);
Pohl R., *Naturwissenschaften*, **20**, 932 (1932).
28. Mollwo E., *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. Math. Phys. Kl.*, N.r 3, p. 89 (1943).
29. Heiland G., Kelting H., *Z. Physik*, **126**, 689 (1949).
30. Lietz J., Hänisch M. R., *Naturwissenschaften*, **46**, 67 (1959).
31. Danforth W. E., *Phys. Rev.*, **86**, 416 (1952).
32. Кауер Е., private communication.
33. Горелик С. А., *ЖЭТФ*, **21**, 833 (1951);
Богорозитский Н. П., *Ж. техн. физ.*, **26**, 1890 (1956);
Koller A., Pospíšil Z., *Czechoslov. J. Phys.*, **8**, 315 (1958).
- 33a. Bockemuhl R. R., Eddy D. S., *J. Appl. Phys.*, **34**, 1529 (1963).
34. Коссман М. С., Извозчиков В. А., *ЖФТТ*, **3**, 85 (1961).
35. Denbigh K. G., *The Principles of Chemical equilibrium*, Cambridge University Press, 1957, p. 167.
36. Wagner C., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1819 (1953).
37. Miyatani S. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 786 (1955), **13**, 317, 341 (1958); **14**, 750, 996 (1959).
- 37a. Roberts L. E., Markin T. L., paper presented at the IUPAC, Conference London, 1963.
38. Weiss K., Hammer F., private communication.
39. Kiukkola K., Wagner C., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 379 (1957).
40. Kobayashi H., Wagner C., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1610 (1957);
Schmalzried H., Wagner C., *Trans. AIME*, **227**, 539 (1963).
41. Weiss K., private communication.
42. Martz D. E., La Marca L. G., Witte R. S., *J. Appl. Phys.*, **27**, 1382 (1956).
43. Kats A., *Philips Res. Rep.*, **17**, 158 (1962).
44. Wood D. L., *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 326 (1960).
45. Fuller C. S., Severiens J. C., *Phys. Rev.*, **92**, 1322 (1953), **96**, 21 (1954).
46. Gallagher C. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 82 (1957).
47. Kiukkola K., Wagner C., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 308 (1957).
48. Sator A., *Comp. rend.*, **234**, 2283 (1952).
49. Rose B. M., Davis G. J., Ellingham H. J. T., *Disc. Faraday Soc.*, **4**, 1954 (1948).
50. Treadwell W. D., Ammann H., Zürcher Th., *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1255 (1936).
51. Schmalzried H., *J. Chem. Phys.*, **33**, 940 (1960).
52. Mitoff S. P., *J. Chem. Phys.*, **33**, 951 (1960).
53. Mitoff S. P., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1383 (1962).
54. Пальгуев С. Ф., Нейумин А. Д., *ЖФТТ*, **4**, 629 (1962).
55. Peters H., Möbius H. H., *Naturwissenschaften*, **45**, 309 (1958); *Z. phys. Chem.*, **209**, 298 (1958).
56. Schmalzried H., *Z. Elektrochem.*, **66**, 572 (1962).
57. Лаврентьев В. И., Герасимов Я. И., Резухина Т. Н., *ДАН СССР*, **136**, 1372 (1961);
Голубенко А. Н., Резухина Т. Н., *ЖФХ*, **38**, 2920 (1964);
Дробышев В. Н., Резухина Т. Н., *ЖФХ*, **39**, 151 (1965);
Steele B. C. H., Alcock C. B., *Trans. Metallurg. Soc., AIME*, **233**, 1359 (1965).
58. Пальгуев С. Ф., Нейумин А. Д., *Сб. трудов ин-та электрохимии АН СССР, УФАН*, вып. 1, 111 (1960);
Волченкова З. С., Пальгуев С. Ф., *Сб. трудов ин-та электрохимии АН СССР, УФАН*, вып. 1, 119, 127 (1960).
59. Peters H., Mann G., *Naturwissenschaften*, **45**, 309 (1958), *Z. phys. Chem.*, **209**, 298 (1958).
60. Weissbart J., Ruka R., *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 593 (1961).
61. Peters H., Mann G., *Z. Elektrochem.*, **63**, 244 (1959).
62. Haber F., *Z. Elektrochem.*, **11**, 593 (1905); **12**, 415 (1906); *Z. anorg. Chem.*, **51**, 245, 289 (1906).
63. Grube G., Rau E. A., *Z. Elektrochem.*, **40**, 352 (1934);
Treadwell W. D., Terebesi L., *Helv. Chim. Acta*, **16**, 922 (1933);
Tammann G., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **133**, 267 (1924);
Stern K. H., *J. Phys. Chem.*, **67**, 893 (1963);
O'M Bockris J., Hills G. J., Inman D., Young L., *Electrochim. Acta*, **3**, 270 (1961).
64. Есин О. А., с сотр., *ДАН АН СССР*, **88**, 713 (1953), *Изв. АН СССР*, **9**, 114 (1957);
Coll Palagos M., Masson C. R., *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 1621 (1961).
65. Laity R. W., in: *Reference Electrodes*, Eds. D.J.G. Ives G. J. Janz, Academic Press, New York, 1961 ch. 12.
66. Benz R., Wagner C. J., *Phys. Chem.*, **65**, 1308 (1961).

67. Taylor R., Schmalzried H., J. Phys. Chem., **68**, 2444 (1964);
Резухина Т. Н., Левицкий В. А., Френкель М. Я., Неорганические материалы, **2**, 325 (1966);
Резухина Т. Н., Багинская Я., Электрохимия, **3**, 1146 (1967).
68. Schmalzried H., Z. phys. Chem., **25**, 178 (1960).
69. Резухина Т. Н., Левицкий В. А., Истомин Б. А., Электрохимия, **1**, 467, (1965);
Левицкий В. А., Резухина Т. Н., Днепрова В. Г., Электрохимия, **1**, 933 (1965);
Левицкий В. А., Резухина Т. Н., Неорганические материалы, **2**, 145 (1966).
70. Schottky W., Wiss. Veröffentl. Siemenswerke, **14**, 10 (1935).
71. Baur E. Preis H., Z. Elektrochem., **43**, 727 (1937); **44**, 695 (1938);
Baur E., Brennstoffchem, **20**, 385 (1939).
72. Weissbart J., Ruka R., J. Electrochem Soc., **109**, 723 (1962).
73. Даниэль-Бек В. С. с сотр., Труды 4-го совещ. по электрохимии АН СССР, ОХН, М., 1956 (1959) 794, ЖПХ, **32**, 649 (1959);
Давтян О. К., Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 215 (1946); № 1, 107 (1961).
74. Yeager J. F. in Direct Conversion of Heat to Electricity Eds. J. Kaye and J. A. Welsh, John Wiley and Sons, New York, London, 1960 Chapter 23, see also Fuel Cells, Ed. W. Mitchell, Jr., Academic Press, New York, 1963.
75. Lehovec K., Broder J., J. Electrochem. Soc., **101**, 208 (1954); Justi E. et al., Abh. Math.-naturw. Kl. Akad. Wiss. u. Literatur No. 1, 3 (1956).
76. Engell H. J., Hauffe K., Metall., **6**, 285 (1952).

Дефектность решеток и фазовые переходы

Из термодинамики известно, что относительная стабильность фаз определяется значениями их свободной энергии Гиббса.

В первом приближении можно считать, что свободные энергии Гиббса различных фаз независимы. Для однокомпонентных систем свободная энергия Гиббса определяется выражением типа $G = f(P, T)$, а стабильной оказывается фаза с более низкой величиной G . Зависимость свободной энергии G от давления P и температуры T для различных фаз не одинакова, поэтому изменение T и P может привести к соответствующему фазовому переходу.

Для фаз переменного состава свободная энергия зависит не только от температуры T и давления P , но также от состава x : $G = f(P, T, x)$. Различные фазы, находящиеся в равновесии, обычно имеют не одинаковый состав, поэтому равновесию фаз отвечает некоторая область переменных P, T, x . Однако и в этом случае можно считать, что свободные энергии различных фаз взаимно независимы.

Такое предположение, по-видимому, справедливо, когда структуры двух фаз заметно различаются, так что их взаимный переход нельзя рассматривать как непрерывный. В качестве примера можно привести фазовый переход «кристалл — пар» и некоторые переходы «в твердых телах».

Однако для ряда переходов в твердых телах указанное условие не выполняется. Структуры двух фаз оказываются близкими, и одну субрешетку удается трансформировать в другую [2, 3]. С классическим примером единой модели (и одной общей поверхностью свободной энергии Гиббса), используемой для описания двух фаз, мы встречаемся при изучении равновесия жидкости и пара. Ван-дер-Ваальс исходил из предположения о плавном переходе от структуры жидкости к структуре пара, поскольку обе структуры характеризуются произвольным распределением частиц в обеих фазах.

Примерами фазовых переходов, когда характерные черты атомного распределения остаются неизменными, являются различные переходы «порядок — беспорядок»: низкотемпературные фазовые переходы в галогенидах аммония, в которых упорядоченное расположение колеблющихся групп NH_4 заменяется расположением с произвольной ориентацией [4]; превращения в галогенводородных кислотах, связанные с взаимной разориентацией осей молекул и диполя [5]; переходы, обусловленные разупорядочением в ориентации ионов и их слегка искаженного окружения в шпинелях, содержащих асимметрические ионы переходного металла (Mn^{3+}) [6]. Наконец, примером могут служить переходы магнитных материалов из ферромагнитного в парамагнитное состояние (точки Кюри и Нееля), связанные с понижением степени ориентации атомных магнитных моментов. Все эти явления относятся к ориентационному разупорядочению в кристаллах. Наблюдается также позиционное разупорядочение. Например, в иодистом серебре при низких температурах (β AgI) ионы серебра образуют упорядоченную решетку; выше точки перехода (α AgI) ионы Ag размещаются хаотически [7]. К этому же типу разупорядочения относится переход «вюрцит-сфалерит» в соединениях, аналогичных сульфиду цинка [3].

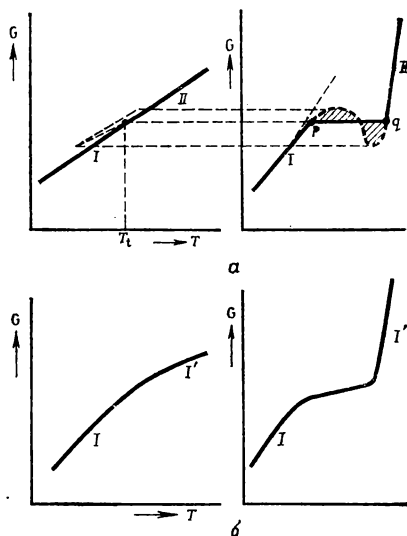
Другим примером является упорядочение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (т. е. электронов) в b -узлах закиси-окиси железа, что приводит к низкой проводимости [8] этого соединения.

Любые неупорядоченно расположенные атомы или группы атомов можно рассматривать как некоторые дефекты. При этом степень упорядочения оказывается наибольшей при низкой температуре. С повышением температуры разупорядочение (иными словами, концентрация дефектов) увеличивается.

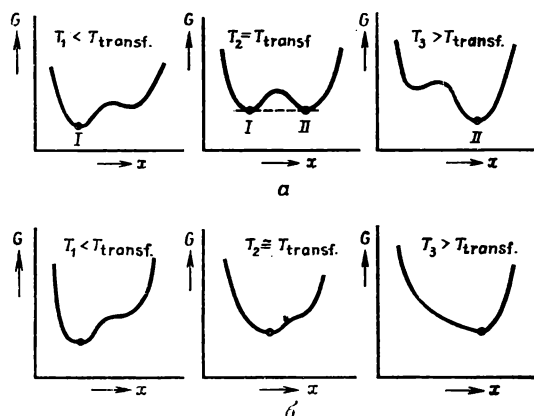
Как правило, энергия разупорядочения понижается с ростом концентрации дефектов. Это приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса системы в целом. Возможны два случая.

1. Понижение энергии образования дефектов настолько велико, что с увеличением температуры свободная энергия Гиббса проходит через минимум. В соответствии с термодинамикой в этом случае наблюдается скачкообразный переход от состояния с небольшим к состоянию с большим количеством дефектов, как фазовый переход первого рода (рис. XXII.1, а).

2. Понижение энергии с ростом разупорядочения решетки невелико, свободная энергия Гиббса уменьшается, но не проходит через минимум. В этом случае с ростом температуры наблюдается более или менее быстрое, но непрерывное повышение концентрации дефектов (рис. XXII.1, б). Характер изменения G -функции можно проанализировать и с помощью кривых зависимости свободной энергии Гиббса от степени разупорядочения при постоянной температуре. На рис. XXII.2, а показаны такие кривые для переходов первого рода. При $T_1 < T_{tr}$ состоянию с самой низкой свободной энергией Гиббса отвечает низкая степень разупорядочения (I). При $T_2 = T_{tr}$



Р и с. XXII.1. Зависимость свободной энергии Гиббса от степени разупорядочения кристалла (справа) и температуры (слева). а — функция G проходит через минимум (фазовый переход первого рода); б — функция G изменяется монотонно (фазовый переход второго рода).

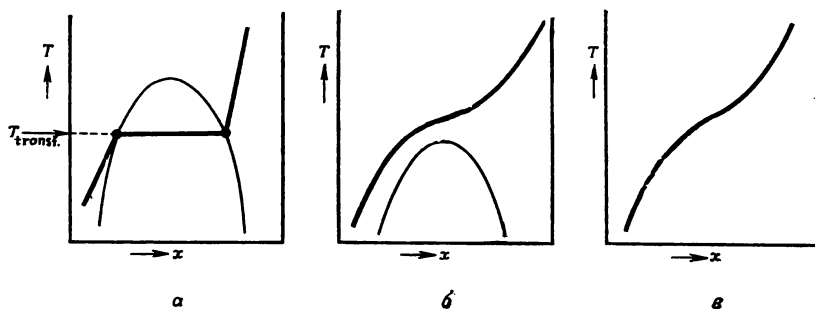


Р и с. XXII.2. Графики зависимости свободной энергии Гиббса G от степени разупорядочения (x) при различных температурах. а — для системы, в которой происходит фазовый переход первого рода; б — для системы с непрерывным переходом.

состояния с высокой и низкой степенью разупорядочения имеют одинаковую свободную энергию Гиббса $G_1 = G_2$. При $T_3 > T_{tr}$ более стабильным окажется состояние с высокой степенью разупорядочения (II). Ветви I и II кривой на рис.

XXII.1, *a*, очевидно, соответствуют траектории движения точек I и II, указанных на рис. XXII.2, *a* при изменении температуры. На рис. XXII.2, *б* изображены аналогичные кривые для непрерывного превращения. Предполагается, что при низких температурах на кривых имеется экстремальная точка, однако с увеличением разупорядоченности она исчезает раньше, чем наступает скачкообразное превращение. Возможно, что экстремальная точка отсутствует и изменение формы кривых происходит за счет постепенного смещения минимума *G*-функции от низкой к высокой степени разупорядочения.

Интересно сравнить представленную интерпретацию переходов с той, которую предложил Смитс [9]. Этот автор рассматривал чистое твердое тело как псевдобинарную систему, состоящую из двух псевдокомпонентов. Один



Р и с. XXII.3. Кривые «температура — степень разупорядочения», иллюстрирующие теорию аллотропии Смитса [9]. Жирные линии соответствуют внутреннему равновесию, тонкие — псевдобинарной системе. *a* — система с фазовым переходом первого рода; *б* и *в* — системы с непрерывным переходом.

псевдокомпонент — это совокупность атомов или групп, расположенных упорядоченно, другому соответствуют неупорядоченно расположенные атомы или группы.

Свойства такой псевдобинарной системы позволяют изучать условия равновесия. Псевдосистема, изображенная на рис. XXII.3, *a* и *б* обнаруживает несмешиваемость, однако только на рис. XXII.3, *a* линия внутреннего равновесия пересекает двухфазную линию. Это соответствует переходу первого рода. Рис. XXII.3, *б* и *в* (когда нет несмешиваемости) соответствует непрерывному переходу.

Характер перехода (непрерывный или скачкообразный) сильно зависит от малых изменений параметров. Например, NH_4Cl отличается от ND_4Cl только тем, что дейтерий замещен на водород, однако в NH_4Cl наблюдается фазовый переход первого рода, а в ND_4Cl — непрерывный переход [10].

Следует отметить, что в рассмотренных случаях фазовому переходу предшествует значительное увеличение концентрации дефектов в исходной фазе. Такие эффекты действительно наблюдались. Если свободные энергии Гиббса двух фаз независимы, то образование дефектов, конечно, будет влиять на *G*-функции, а следовательно, и на фазовый переход. Однако нет никаких причин, по которым в этом случае дефекты должны наблюдаться непосредственно вблизи перехода.

Для объяснения плавления и образования новых фаз различного состава предложена также модель взаимосвязанных *G*-функций. Предполагается, что плавление происходит, когда концентрация атомных дефектов, таких, как вакансии или междоузельные атомы в твердом теле, превышает некоторую критическую величину, при этом расплав рассматривается как сильно разупорядоченный кристалл [11]. Различные явления, предшествующие плавлению (предплавление), рассмотрены в работе [12].

Для фазового перехода первого рода существенно, что энергия образования дефектов должна сильно уменьшаться с повышением их концентрации.

Леннард-Джонс и Девоншир [11] объясняют это, исходя из того, что число связей атомов с соседями уменьшается при увеличении концентраций вакансий. Хотя это приводит к переходу второго рода, концентрация дефектов, необходимая для разрушения кристаллов, намного больше той, которая наблюдается вблизи точки плавления [13].

Другое объяснение предложил Куросава [11], который пытался объяснить плавление галогенидов щелочных металлов, учитывая понижение энергии образования вакансий за счет экранирующего эффекта Дебая — Хюккеля. Однако вряд ли этот эффект может играть существенную роль, поскольку при низких концентрациях дефектов поправка Дебая — Хюккеля пренебрежимо мала (см. разд. IX.2), а при больших концентрациях, т. е. как раз в рассматриваемой области, теория Дебая — Хюккеля неприменима. В этом случае лучшим приближением оказывается модель ассоциатов. Образование ассоциатов или кластеров действительно приводит к снижению энергии образования дефектов с ростом их концентрации, поскольку за счет энергии ассоциации энергия образования кластеров оказывается меньшей, чем энергия образования того же числа одиночных дефектов.

Модель, в которой плавление связывается с ассоциацией дефектов, экспериментально не проверена. В модели, предложенной Стюартом и Бенцем [14] и исследованной Моттом и Герни [15], жидкость рассматривается как скопление маленьких кристаллитов. Более современным вариантом является модель, согласно которой жидкость рассматривается как твердое тело с большим числом дислокаций [16]. Появление достаточно крупных ассоциатов вакансий можно действительно рассматривать как первый шаг к разрушению кристаллитов на более мелкие части, особенно если предположить, что они имеют форму пластинок.

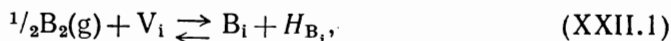
Модель Стюарта — Бенца, по-видимому, подтверждается данными, полученными при изучении галлия, висмута, германия, золота, олова: на рентгенограммах, полученных при температурах несколько выше точки плавления, видны достаточно четкие линии твердой фазы. Это свидетельствует о том, что в жидкости имеются области, сохраняющие структуру твердой фазы. Переход к новой координации в жидкости обнаруживается значительно выше точки плавления [17].

В жидком теллуре рентгенографически наблюдаются те же цепи, что и в твердом веществе [18]. На присутствие кристаллитов указывают и результаты анализа энтропий плавления металлов [19]. Аномалии других физических свойств вблизи точки плавления, например вязкости [20], также могут быть интерпретированы как результат присутствия в жидкости областей со структурой, подобной структуре твердого вещества [20]. Предкристаллизационные явления в расплавах антимонидов алюминия, галлия и индия рассмотрены в работе [21], а некоторые другие примеры — в работе [12]. Следует особо отметить, что проблема плавления и структуры жидкостей далеко не решена. Хороший обзор современного состояния рассматриваемого вопроса имеется в работе Тернбалла [22].

Обсуждение образования новых фаз различного состава с использованием связанных G -функций проводилось Лечером [23], Андерсоном [24] и Ризом [25].

Во всех случаях используется один и тот же принцип. В качестве примера рассмотрим образование фаз состава A , AB , AB_2 (например, Pt , PtS и PtS_2) так, как это делал Андерсон. Если выбрать в качестве стандартного состояния соединение состава AB с правильной кристаллической структурой, то фазу A можно получить из него удалением атомов B , т. е. созданием вакансий атомов B , а кристаллы соединения состава AB_2 — прибавлением атомов B , т. е. созданием междоузельных атомов B . Предположим сначала, что образование этих дефектов связано с некоторой затратой энергии, которая не зависит

от степени разупорядочения. Это значит, что взаимодействие между атомами в междоузлиях и (или) вакансиями отсутствует. Тогда для соединения АВ, нагреваемого в парах В₂, т. е. для процесса



условия равновесия записываются в виде

$$\frac{[\text{B}_\text{i}]}{[\text{V}_\text{i}]} = K_{\text{B}_\text{i}} p_{\text{B}_2}^{1/2} \quad (\text{XXII.2})$$

или, так как

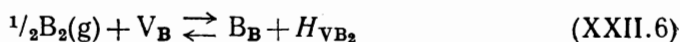
$$[\text{V}_\text{i}] + [\text{B}_\text{i}] = 1, \quad (\text{XXII.3})$$

$$\frac{[\text{B}_\text{i}]}{1 - [\text{B}_\text{i}]} = K_{\text{B}_\text{i}} p_{\text{B}_2}^{1/2} \quad (\text{XXII.4})$$

и

$$-kT \ln K_{\text{B}_\text{i}} = \xi^0(\text{B}_\text{i}) - \xi^0(\text{V}_\text{i}) - ^{1/2}\mu^0(\text{B}_2). \quad (\text{XXII.5})$$

Точно так же для реакции



условие равновесия имеет вид

$$\frac{[\text{B}_\text{B}]}{[\text{V}_\text{B}]} = \frac{1 - [\text{V}_\text{B}]}{[\text{V}_\text{B}]} = K_{\text{V}_\text{B}} p_{\text{B}_2}^{1/2} \quad (\text{XXII.7})$$

с соответствующим выражением для константы K_{V} через стандартные (эффективные) химические потенциалы ξ^0 и μ^0 .

Выражения (XXII.4) и (XXII.7) совпадают с уравнениями изотерм Ленгмюра, которые не обнаруживают нестабильности: система образует одну твердую фазу. Далее учтем взаимодействие между соседними междоузельными атомами или соседними вакансиями. Это значит, что энтальпия образования дефектов различна для изолированных дефектов и дефектов, представляющих собой часть пары или кластера, т. е. делается то же предположение, что и в теории плавления Леннард-Джонса и Девоншира [11]. Следуя модели, использованной Фаулером для монослоев [26], предположим, что взаимодействие не влияет на распределение дефектов, т. е. что оно остается произвольным.

Пусть имеется $N_\text{A} = N_\text{B} = N_\text{i}$ узлов, $N(\text{B}_\text{i})$ междоузельных атомов В и $N(\text{V}_\text{B})$ незанятых В-узлов. Если каждое междоузлие имеет в соседстве с ним Z_i других междоузлий и каждый В-узел — Z_V других В-узлов, то число пар $\text{B}_\text{i} - \text{B}_\text{i}$ и $\text{V}_\text{B} - \text{V}_\text{B}$ равно

$$N_{\text{ii}} = \frac{Z_\text{i} N(\text{B}_\text{i})^2}{2N_\text{B}}, \quad N_{\text{VV}} = \frac{Z_\text{V} N(\text{V}_\text{B})^2}{2N_\text{B}}.$$

Если энтальпии взаимодействия в расчете на пару междоузельных атомов или пару вакансий H'_{ii} и H'_{VV} обозначить $H'_{\text{ii}} = 2H_{\text{ii}}/Z_\text{i}$ и $H'_{\text{VV}} = 2H_{\text{VV}}/Z_\text{V}$, то составляющая свободной энергии Гиббса, связанная с этим взаимодействием, выразится так:

$$G_{\text{int. i}} = \frac{N(\text{B}_\text{i})^2}{N_\text{B}} H_{\text{ii}} \quad \text{и} \quad G_{\text{int. V}} = \frac{N(\text{V}_\text{B})^2}{N_\text{B}} H_{\text{VV}}.$$

Следовательно, вклад взаимодействия в кажущиеся термодинамические потенциалы дефектов можно представить в виде

$$\xi_{\text{int. i}}^0 = \frac{\partial G_{\text{int. i}}}{\partial N(\text{B}_\text{i})} = \frac{2N(\text{B}_\text{i})}{N_\text{B}} H_{\text{ii}} = 2[\text{B}_\text{i}] H_{\text{ii}},$$

$$\xi_{\text{int. V}}^0 = \frac{\partial G_{\text{int. V}}}{\partial N(\text{V}_\text{B})} = \frac{2N(\text{V}_\text{B})}{N_\text{B}} H_{\text{VV}} = 2[\text{V}_\text{B}] H_{\text{VV}}.$$

В результате константа K_{B_1} при высоких концентрациях междоузельных атомов (избыток В) будет описываться не уравнением (XXII.5), а уравнением, имеющим вид

$$-kT \ln K'_{B_1} = \xi^0(B_1) - \xi^0(V_1) - \frac{1}{2}\mu^0(B_2) + 2[B_1]H_{11}.$$

Соответствующее выражение с H_{VV} вместо H_{11} выполняется для K'_V , если велика концентрация вакансий В (недостаток атомов В). Следовательно,

$$K'_{B_1} = K_{B_1} \exp \left(-\frac{2[B_1]H_{11}}{kT} \right)$$

или

$$K_{B_1} p_{B_2}^{1/2} = \frac{[B_1]}{1-[B_1]} \exp \left(\frac{2[B_1]H_{11}}{kT} \right). \quad (XXII.4')$$

Точно так же для вакансий

$$K_V p_{B_2}^{1/2} = \frac{1-[V_B]}{[V_B]} \exp \left(-\frac{2[V_B]H_{VV}}{kT} \right). \quad (XXII.7')$$

Эти изотермы обладают интересными свойствами. Если H_{11} и H_{VV} отрицательны, т. е. наблюдается притяжение между дефектами, то используются критические температуры

$$T_{V, \text{crit}} = -H_{VV}/2k \quad \text{и} \quad T_{1, \text{crit}} = -H_{11}/2k:$$

При $T > T_{\text{crit}}$ эти изотермы однозначны во всей области, поэтому так же, как при отсутствии взаимодействия, возможен непрерывный переход от А до АВ₂ при изменении парциального давления p_{B_2} . Однако при $T < T_{\text{crit}}$ изотермы имеют S-образную форму и одному и тому же значению давления пара p_{B_2} соответствуют три значения $[B_1]$ или $[V_B]$. Это приводит к неустойчивости, и при парциальном давлении B_2 , соответствующем условию $[B_1] = [V_B] = 0,5$, происходит фазовое превращение. Очевидно, что

$$K_{B_1} (p_{B_2}^{1/2})_{0,5,1} = \exp \left(\frac{H_{11}}{kT} \right)$$

и

$$K_V (p_{B_2}^{1/2})_{0,5,V} = \exp \left(-\frac{H_{VV}}{kT} \right).$$

Величины $(p_{B_2})_{0,5}$ зависят от численных значений H_{11} и K_{B_1} (а поэтому и от H_{B_1}) и от H_{VV} и K_V (поэтому и от H_V).

Особый интерес представляет также величина $(p_{B_2})_\alpha$, т. е. парциальное давление компонента В₂, при котором соединение АВ является стехиометрическим и концентрация дефектов равна $[B_1] = [V_B] = \alpha$. Подставив это выражение в соотношения (XXII.4') и (XXII.7'), находим, что

$$K_{B_1} (p_{B_2}^{1/2})_\alpha = \frac{\alpha}{1-\alpha} \exp \left(\frac{2\alpha H_{11}}{kT} \right), \quad (XXII.4'')$$

$$K_V (p_{B_2}^{1/2})_\alpha = \frac{1-\alpha}{\alpha} \exp \left(-\frac{2\alpha H_{VV}}{kT} \right). \quad (XXII.7'')$$

Исключая $(p_{B_2}^{1/2})_\alpha$ с помощью уравнений (XXII.4'') и (XXII.7'') и имея в виду, что $K_{B_1}/K_V = K_F$ (константа равновесия для разупорядочения по Френкелю), можно получить

$$\left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^2 = K_F \exp \left\{ -\frac{2\alpha (H_{11} + H_{VV})}{kT} \right\}. \quad (XXII.8)$$

Следовательно, взаимодействие дефектов привело к видоизменению уравнения, описывающего разупорядочение по Френкелю, которое при отсутствии

взаимодействия описывалось просто выражением

$$\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2 \approx \alpha^2 = K_F.$$

Интересно сравнить величины $(p_{B_2})_{0,5}$ и $(p_{B_2})_\alpha$. Разделив выражения (XXII.4') на (XXII.4'') и (XXII.7') на (XXII.7''), получаем при избытке атомов В

$$\left(\frac{p_{B_2}}{(p_{B_2})_\alpha}\right)^{1/2} = \frac{[B_1]}{1-[B_1]} \frac{1-\alpha}{\alpha} \exp \left\{ \frac{2([B_1]-\alpha) H_{11}}{kT} \right\} \approx \quad (XXII.9)$$

$$\approx \frac{[B_1]}{1-[B_1]} \frac{1}{\alpha} \exp \left(+ \frac{2[B_1] H_{11}}{kT} \right), \quad (XXII.9')$$

при недостатке атомов В

$$\left(\frac{p_{B_2}}{(p_{B_2})_\alpha}\right)^{1/2} = \frac{1-[V_B]}{[V_B]} \frac{\alpha}{1-\alpha} \exp \left(\frac{2(\alpha-[V_B]) H_{VV}}{kT} \right) \approx \quad (XXII.10)$$

$$\approx \frac{1-[V_B]}{[V_B]} \alpha \exp \left(- \frac{2[V_B] H_{VV}}{kT} \right). \quad (XXII.10')$$

Соответствующие выражения для значений p_{B_2} , при которых происходит фазовый переход, имеют вид

$$\frac{(p_{B_2})_{0,5,i}^{1/2}}{(p_{B_2})_\alpha^{1/2}} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \exp \left(\frac{(1-2\alpha) H_{11}}{kT} \right), \quad (XXII.11)$$

$$\frac{(p_{B_2})_{0,5,v}^{1/2}}{(p_{B_2})_\alpha^{1/2}} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \exp \left(- \frac{(1-2\alpha) H_{VV}}{kT} \right). \quad (XXII.12)$$

Возможны три случая, которые действительно встречаются на практике:

$$(1) \quad (p_{B_2})_{0,5,i} > (p_{B_2})_\alpha > (p_{B_2})_{0,5,v}.$$

Соединение АВ стабильно и с избытком атомов А, и с избытком атомов В (рис. XXII.4, а).

$$(2) \quad (p_{B_2})_{0,5,i} < (p_{B_2})_\alpha < (p_{B_2})_{0,5,v}; \quad (p_{B_2})_{0,5,i} > (p_{B_2})_{0,5,v}.$$

Соединение АВ может существовать только с избытком атомов А, стехиометрическое соединение АВ нестабильно (рис. XXII.4, б). Обратная картина (АВ существует только с избытком В) наблюдается в том случае, если

$$(p_{B_2})_{0,5,i} > (p_{B_2})_\alpha < (p_{B_2})_{0,5,v}.$$

$$(3) \quad (p_{B_2})_\alpha > (p_{B_2})_{0,5,i} < (p_{B_2})_{0,5,v}.$$

Соединение АВ не может существовать, а в равновесии находятся фазы А—АВ₂ (рис. XXII.4, в).

В точке, где $(p_{B_2})_{0,5,i} = (p_{B_2})_{0,5,v}$, соединение АВ становится нестабильным.

Из уравнений (XXII.11) и (XXII.12) нетрудно сделать вывод, что возможен случай, когда

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} \exp \left\{ (1-2\alpha) \frac{H_{11}}{kT} \right\} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \exp \left\{ -(1-2\alpha) \frac{H_{VV}}{kT} \right\}$$

или

$$\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2 = \exp \left\{ \frac{(1-2\alpha)(H_{11}+H_{VV})}{kT} \right\},$$

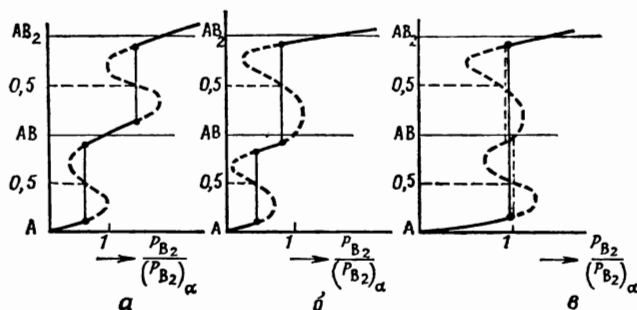
что вместе с уравнением (XXII.8) дает

$$K_F = \exp \left(\frac{H_{11}+H_{VV}}{kT} \right).$$

Так как $K_F = K_F^0 \exp(-H_F/kT)$, где $K_F^0 \approx 1$, это соответствует выражению $-H_F \approx H_{11} + H_{VV}$. Соединение АВ стабильно до тех пор, пока $-H_F > H_{11} +$

+ H_{VV} , и становится нестабильным в противоположном случае, т. е. когда выигрыш энергии при спаривании дефектов больше, чем энергия, необходимая для их образования. Полученный результат имеет ясный физический смысл.

К аналогичным результатам приводит и метод, предложенный Ризом [25]. Основное отличие этого метода заключается в том, что в качестве стандартного состояния берется чистое вещество А, а не соединение АВ, как в методе Андерсона. С этим связана необходимость рассмотрения двух типов междоузлий. Первый тип эквивалентен обычным В-узлам атомов В в решетке соединения АВ, второй — междоузлиям в АВ, при заполнении которых образуется соединение АВ₂. Междоузлия второго типа принимаются в расчет только тогда, когда



Р и с. XXII.4. Изотермы зависимости относительной активности компонента В (B_2) от состава для системы А — В по Ризу [25]. а — фазы А, АВ, АВ₂ устойчивы и обнаруживают отклонения от стехиометрического состава; б — фазы А, АВ, АВ₂ устойчивы, но фаза АВ существует только с избытком компонента А; в — устойчивы фазы А и АВ₂.

междоузлия первого типа вблизи от них заняты. Метод Андерсона представляется более простым. Однако метод Риза имеет то преимущество, что он не ограничен тремя фазами, а может описывать сравнительную стабильность неограниченного числа фаз различного состава, если для каждой фазы вводить дополнительный тип междоузлий.

Трактовка Андерсона основана на анализе разупорядочения по Френкелю для атомов В в соединении АВ, причем учитываются отклонения от стехиометрии в обе стороны. Либовиц [27] применил этот метод для соединений АВ_s, где $s \neq 1$, учитывая образование междоузельных атомов А или вакансий атомов В, но ограничиваясь случаем дефицита атомов В.

Если n — действительное отношение числа атомов В к числу атомов А, а s — отношение числа узлов, характеризующее кристаллическую структуру соединения, то давление пара p_{B_2} над кристаллом определенного состава описывается уравнением

$$\ln p_{B_2} = \mu(B)^0 + 2 \ln \left(\frac{n}{s-n} \right) + \frac{2}{kT} \left\{ \frac{1}{2} D - H_V + 2 \left(\frac{s-n}{s} \right) H_{VV} \right\}, \quad (\text{XXII.13})$$

где $\mu(B)^0$ — стандартный химический потенциал атомов В в паре. При более точном рассмотрении это слагаемое должно содержать также вклад, зависящий от изменения колебательной энтропии кристалла при образовании вакансий. D — это энергия диссоциации молекул B_2 в паре, H_V — энтальпия образования вакансий атомов В при переходе атомов В из кристалла в газовую фазу, а H_{VV} — приведенная энтальпия взаимодействия двух вакансий.

Новая фаза, обогащенная компонентом А, образуется при давлении, когда $n/s = 1/2$. Замена $n = 1/2 s$ в уравнении (XXII.13) дает для давления p_{B_2} , соответствующего фазовому равновесию,

$$\ln (p_{B_2})_{0,5} = \mu(B)^0 + \frac{2}{kT} \left\{ \frac{1}{2} D - H_V + H_{VV} \right\}. \quad (\text{XXII.14})$$

Комбинируя выражения (XXII.13) и (XXII.14), получаем

$$\ln p_{B_2} = \ln (p_{B_2})_{0,5} + 2 \ln \left(\frac{n}{s-n} \right) + 2(s-2n) \frac{H_{VV}}{skT}. \quad (XXII.15)$$

При избытке атомов А образуются дефекты A_i , а не V_B . Предполагая, что на каждый А-узел приходится β -междоузлий, можно таким же образом найти

$$\ln p_{B_2} = \mu(B)^0 + \frac{2}{s} \ln \left(\frac{n\beta + n - s}{s - n} \right) + \frac{2\beta}{s} \ln \left(\frac{n\beta + n - s}{\beta n} \right) + \\ + \frac{D}{kT} - \frac{2}{skT} \left\{ H_i - \frac{H_{i1}}{\beta} \left(\frac{s^2 - n^2}{n^2} \right) \right\}. \quad (XXII.16)$$

Новая фаза опять образуется при давлении, когда занята половина междоузлий, или $(s-n)/\beta n = 1/2$, т. е. при давлении пара $(p_{B_2})_{0,5}$, отвечающем уравнению

$$\ln (p_{B_2})_{0,5} = \mu(B)^0 - \frac{2\beta}{s} \ln 2 + \frac{D}{kT} - \frac{2}{skT} \frac{H_i - 1/4 H_{i1}}{\beta + 4} \quad (XXII.17)$$

и

$$\ln p_{B_2} = \ln (p_{B_2})_{0,5} + \frac{2}{\beta} \ln \left(\frac{n\beta + n - s}{s - n} \right) + \frac{2\beta}{s} \ln 2 \left(\frac{n\beta + n - s}{\beta n} \right) + \\ + \{4s^2 - n^2(\beta + 2)^2\} \frac{H_{i1}}{2\beta sn^2 kT}. \quad (XXII.18)$$

Отметим, что приведенные уравнения для случаев, когда присутствуют междоузельные атомы и вакансии, оказываются различными даже при $\beta = 1$ и $s = 1$. Это зависит от того, что для вакансий изменение содержания компонента В не меняет числа узлов решетки, а для междоузельных атомов изменяет его. Анализ экспериментальных данных с применением этих уравнений можно использовать, чтобы установить, какой из случаев действительно осуществляется в данной системе. Либовиц провел такой анализ для UH_3 и $PdH_{0,7}$. Для UH_3 найдено, что недостаток атомов водорода приводит к появлению вакансий V_H , а не атомов урана в междоузлиях U_i с $H_V = 2,96$ эв и $H_{VV} = 0,19$ эв. Полученные значения s изменяются в пределах от 2,929 при 650° до 3,001 при 450° , т. е. разумно согласуются с требуемой величиной $s = 3$.

В случае гидрида палладия анализ показывает, что как для вакансии атомов водорода, так и для междоузельных атомов металла результаты получаются одинаковыми. Для вакансионного механизма $H_{VV} = 0,15$ эв и $H_V = 2,5$ эв при величине s , изменяющейся от 0,66 при 160° до 0,61 при 290° . Хотя изменение параметра s относительно невелико, абсолютные значения далеки от $s = 1$, отвечающей структуре каменной соли. Можно предположить, что атомы водорода распределены не хаотично, а упорядочены, так что структура фактически не является структурой каменной соли. Однако это не подтверждается экспериментом: не было обнаружено никакого дальнего порядка [28]. Не исключено, что возникает ближний порядок, приводящий к структуре с параметром s , близким к 0,6—0,7, причем остающиеся узлы оказываются недоступными. Такой ближний порядок может быть обусловлен электронной структурой (зоны Бриллюэна), что и подтверждается рядом экспериментальных данных. Например, магнитные измерения показывают, что вплоть до состава $PdH_{0,7}$ атомы водорода вводятся в решетку в виде ионов H^+ , а их электроны используются для заполнения дырок в d-зоне палладия [28]. При более высоких концентрациях атомы водорода должны вводиться в кристалл либо в виде H^\times , либо в виде комбинации $H^+ +$ электрон, причем такому состоянию отвечает более высокая энергия. Это приводит к увеличению общей энергии, а следовательно, и к тому, что остающиеся узлы оказываются недоступными.

Отметим, что энтальпия образования вакансий H_V путем удаления атома Н из кристалла включает энергию, необходимую для удаления электрона из d-зоны палладия. Фактически речь идет о реакции



Так как энергия заполнения дырок в d-зоне палладия зависит от степени заполнения и характера краев зоны Бриллюэна, соответствующей высоким энергиям, то следует ожидать, что энтальпия H_V будет изменяться с изменением n . Возможно, что изменение V с температурой связано с предположением о постоянстве энтальпии H_V .

Либовиц попытался применить эту теорию и к системам Ti — H, Hf — H и Zr — H, но экспериментальные данные очень плохо согласовались с результатами модельных расчетов. Теория применялась также для описания упорядочения в α Ti + O и TiO [29].

Рассмотренную теорию можно усовершенствовать, если учесть влияние взаимодействия между дефектами на их распределение. Очевидно, когда дефекты притягиваются друг к другу, то пар и кластеров возникает больше, чем при хаотическом распределении. Поэтому фазовый переход будет происходить при более низкой концентрации дефектов.

Однако даже описанная здесь грубая теория, по-видимому, дает хорошее представление о факторах, влияющих на относительную стабильность фаз и наличие или отсутствие непрерывности функции, описывающей взаимную растворимость.

Модели, подобные обсужденным выше, применялись также для описания изотерм поглощения на цеолитах, шабазитах, фауызитах и подобных соединениях (молекулярные сита) [30]. Эти системы характеризуются значительной величиной внутренней поверхности и представляют интерес как переходные системы между обычными кристаллами со сравнительно небольшими пустотами, и состоянием, отвечающим наружным поверхностям этих кристаллов.

Возвращаясь к фазовым переходам, можно сделать следующие выводы. В приближении непрерывных G -функций можно объяснить фазовые переходы первого и второго рода как в чистых веществах, так и при образовании фаз различного состава. Если считать, что G -функции двух фаз независимы, то переход первого рода является, по-видимому, нормальным результатом. Переходы второго рода в этом случае можно ожидать, если соприкасаются поверхности, описывающие G -функции двух фаз [31].

XXII.1. ГИСТЕРЕЗИС И МЕТАСТАБИЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

В соответствии с правилом фаз в чистых одноатомных веществах или стехиометрических соединениях, которые можно рассматривать как однокомпонентные системы, при фазовом переходе первого рода каждая фаза устойчива в определенной температурной области, и переход одной фазы в другую происходит скачком. В равновесии обе фазы могут находиться только в точке перехода. Однако экспериментальные данные показывают, что некоторые фазы могут существовать также и за точкой фазового перехода, причем форма кривой, описывающей равновесие фаз, зависит от направления перехода из одной области в другую (гистерезис). Более того, было установлено, что внутри гистерезисной области обе фазы находятся в равновесии (например, NH_4Cl) [31].

Установлено также, что гистерезис связан с фазовым переходом первого рода и ширина петли тем больше, чем больше изменение объема, сопровождающее переход [32]. Гистерезис наблюдается и в системах, в которых при постоянной температуре и изменении активности (давления пара) фазовые переходы происходят между фазами различного состава (циклы адсорбции и десорбции). В качестве примеров можно привести системы $Pd + H_2$, $U +$

+ H_2 [33], графит + Br_2 [34], монтмориллонит + H_2O , NH_3 , CH_3OH или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [35].

Такие факты нельзя объяснить на основе рассмотренных выше моделей, которые предполагают полное равновесие. Была высказана мысль, что гистерезис обусловлен трудностями зарождения новой фазы [32]. Однако без соответствующих поправок ее нельзя считать правильной. Затруднения в образовании зародышей (зародыши устойчивы, если их размеры превосходят определенные кристаллические величины [36, 37]) могут задержать образование новой фазы и таким образом привести к переохлаждению или перегреву. Если же зародыши образовались и фазовый переход происходит, то поглощенная теплота должна вернуть систему к истинной температуре превращения. При другой же температуре стабильного равновесия быть не может [38].

В связи с этим рассмотрим модель, когда стабильными оказываются домены двух одновременно присутствующих фаз. Такая стабилизация, согласно Уббелюде [39], обусловлена поверхностной энергией и напряжением (или натяжением). Стабильность определяется свободными энергиями Гиббса. Для обеих фаз эти функции должны включать слагаемые, связанные с напряжением η и поверхностной энергией ξ : $G = f(p, T, \eta, \xi)$. Так как величины η и ξ зависят от размера доменов новых фаз (что обычно не учитывается при анализе стабильных равновесий), то фаза 1 + домены фазы 2 могут сосуществовать при различных температурах. Таким образом, по аналогии с внешними полями учитываются новые степени свободы. Состояние, в котором домены двух фаз находятся в равновесии при температуре, отличающейся от истинной температуры перехода, очевидно, отвечает не истинному, а метастабильному равновесию. Если домены одной фазы не контактируют между собой, то они могут расти только за счет разрушения другой фазы, что запрещено условием метастабильного равновесия. Следовательно, рекристаллизации, которая могла бы привести к установлению истинного равновесия, не происходит. Эверетт [40] и Эндерби [41] предложили модель доменов, обладающих следующими свойствами:

1) они имеют слегка различающиеся свободные энергии Гиббса и разные точки перехода;

2) превращение в одном из доменов не затрагивает другого, хотя между ними и может быть некоторое взаимодействие [41]. Поскольку различие в G -функциях, вероятно, обусловлено теми же причинами, которые рассматривал Уббелюде, то модели, предложенные в работах [39—41], по существу, очень похожи.

XXII.2. ПОВЫШЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Известно, что реакционная способность твердых фаз, принимающих участие в химических реакциях, исключительно высока вблизи точек фазового перехода первого рода [42]. Примерами могут служить реакции взаимодействия BaO , SrO и CaO с AgNO_3 при температуре превращения AgNO_3 (160°) [43]; взаимодействие BaO с AgI , скорость которого максимальна вблизи 146° , т. е. температуры превращения $\alpha \rightarrow \beta \text{ AgI}$ [44]; реакция $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, протекающая при температуре перехода $\alpha \rightarrow \beta \text{ SiO}_2$ (575°) [45].

Имеются данные и о резком увеличении скорости самодиффузии вблизи фазового перехода, например свинца в силикате свинца PbSiO_3 при 585° [46].

Возможно, что указанные эффекты обусловлены увеличением скорости диффузии за счет возникновения внутренних поверхностей (дислокаций), которые образуются при разрыве кристалла как следствие напряжений, создаваемых новой фазой [34]. Не исключено, что напряжения вызывают пластическую деформацию. Последняя связана с движением дислокаций, что в свою очередь может привести к увеличению концентрации вакансий в кристалле [47].

ЛИТЕРАТУРА

1. Temperley H. N. V., *Changes of State*, Cleaver-Hume Press Ltd., London; Interscience Publ. Inc., New York, 1956;
- Partington J. R., *Advanced Treatise on Physical Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 3, 399 (1952);
- Ubbelohde A. R., *Quarterly Rev. (The Chem. Soc., London)*, 11, 246 (1957);
- Turnbull D., *in Solid State Physics*, 3, 225 (1956);
- Mayer J. E., *Proc. Symp. Thermodynamics*, IUPAC, Butterworth Scient. Publ., 215, (1961); см. также статьи о молекулярном вращении в журнале: *J. Phys. Chem. Solids*, 18, № 1 (1961).
2. Риз А. Л., *Химия кристаллов с дефектами*, ИЛ, 1956.
3. Allen J. W., Eagles D. M., *Physica*, 26, 492 (1960).
4. Френкель Я., *Известия физ.-хим. об-ва СССР*, 3, 23 (1953);
- Wagner E. L., Hornig D. F., *J. Chem. Phys.*, 18, 206, 305 (1950);
- Levy H. A., Peterson S. W., *Phys. Rev.*, 83, 1270 (1951); 86, 766 (1952); *J. Chem. Phys.*, 21, 366 (1953);
- Plumb R. C., Hornig D. F., *J. Chem. Phys.*, 21, 366 (1953);
- Cooke A. H., Drain L. H., *Proc. Phys. Soc. (London)*, A65, 894 (1952).
5. Powles J. G., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 430 (1952).
6. Wojtowicz P. J., *Phys. Rev.*, 116, 32 (1959);
- Irani K. S. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 101 (1960);
- Cervinka L., Krupčika S., Syněčev V., *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 167 (1961).
7. Krieger T. J., James H. M., *J. Chem. Phys.*, 22, 796 (1954).
8. Verveey E. J. W., Haaijman P. W., *Physica*, 8, 979 (1941);
- Verveey E. J. W., Haaijman P. W., Romeyn F. C., *J. Chem. Phys.*, 15, 181 (1947);
- Bickford L. R. Jr., *Rev. Mod. Phys.*, 25, 75 (1953);
- Calhoun B. A., *Phys. Rev.*, 94, 1577 (1954).
9. Smits A., *The Theory of Allotropy* Longmans, Green and Co., 1922.
10. Smits A., Muller G. J., Kröger F. A., *Z. phys. Chem.*, B38, 177 (1937).
11. Frenkel J., *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, Clarendon Press (1946);
- Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A169, 317 (1939); A170, 464 (1939);
- Frank F. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A170, 182, (1939);
- Matyas M., *Czechoslov. J. Phys.*, 4, 14 (1954);
- Kurosawa T., *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 338 (1957);
- Borelius G., *Arkiv Fysik*, 6, 191 (1952/53); 11, 217 (1956/57);
- Pople J. A., Karasz F. E., *J. Phys. Solids*, 18, 28, 78 (1961).
12. Ubbelohde A. R., *Proc. Symp. Thermodynamics*, IUPAC, 1959, Butterworth's Scient. Publ., 1961, p. 251.
13. Kurnick S. W., *J. Chem. Phys.*, 20, 218 (1952);
- Strelkow P. G., *Physik Z. Sowjetunion*, 12, 77 (1937);
- Kobayashi K., *Phys. Rev.*, 85, 150 (1952);
- Plester D. W., Rogers S. E., Ubbelohde A. R., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A235, 469 (1960);
- Rhodes E., Ubbelohde A. R., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A251, 156 (1959).
14. Stewart G. W., Benz C. A., *Phys. Rev.*, 46, 703 (1934).
15. Mott N. F., Gurney R. W., *Trans. Faraday Soc.*, 35, 364 (1939); *Rep. Progr. Phys.*, 5, 46 (1938).
16. Mizushima S., *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 70 (1960).
17. Hendus H., *Z. Naturf.*, 2a, 505 (1947);
- Glocker R., *Ergebn. Exakt. Naturw.*, 22, 186 (1949);
- Sauerwald F., Teske W., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 210, 247 (1933).
18. Макровский Н. П., Регель Р., *Ж. техн. физ.*, 25, 2093 (1955);
- Buschert R., Geid I. G., Horowitz K. Lark, *Phys. Rev.*, 102, 31 (1956).
19. Oriani, *J. Chem. Phys.*, 19, 93 (1951).
20. Frost B. R. T., *Progr. Metal Phys.*, 5, 96 (1954);
- Kozakevitch Cavalier, cited by Schneider A., Heymer G., *Proc. Symposium on Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, Her Majesty's Stationary Office, London, 1959, vol. II, 4a;
- Блюм А. И., Регель А. Р., *Ж. техн. физ.*, 23, 964 (1953);
- Laughlin E. Mc, Ubbelohde A. R., *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1804 (1958);
- Mitra S. S., Sharma L. P., *J. Chem. Phys.*, 38, 1287 (1963).
21. Петров Д. А., Глазов В. М., *ДАН СССР*, 3, 640 (1958).
22. Turnbull D., *Trans. AIME*, 221, 422 (1961).
23. Lacher J. R., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A161, 525 (1937).
24. Anderson J. S., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A185, 69 (1946).

25. Rees A. L. G., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 335 (1954);
Риз А. Л., *Химия кристаллов с дефектами*, ИЛ, 1956.
26. Fowler R. H., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **32**, 144 (1936).
27. Libowitz G. G., *J. Chem. Phys.*, **27**, 514 (1957); *J. Appl. Phys.*, **33S**, 399 (1962).
28. Worsham J. E., Wilkinson M. K., Shull C. G., *J. Phys. Chem. Solids.*, **3**, 303 (1957);
Friedel J., *Phil. Mag.*, **43**, 153 (1952);
Hoare J. P., Schuldiner S., *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 485 (1955); **103**, 178, 237 (1956).
Evans U. R., *Corrosion and Oxidation of Metals*, Edw. Arnold, Publ. London, 1960, p. 398.
29. Hoch M., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 157 (1963).
30. Barrer R. M., *Physical Chemistry of Non-Stoichiometric Phases*, Report to the 10th Solvay Council, Brussels, 1956.
31. Dinichert P., *Helv. Phys. Acta*, **15**, 462 (1942).
32. Thomas D. G., Staveley L. A. K., *J. Chem. Soc. London*, 1420, 2572 (1951).
33. Lacher J. R., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A161**, 525 (1937).
34. Wertz J., Weltner W., Whitehurst H. B., OANAR Report (1951);
цит. по Barrer R. M., Report 10th Solvay Council, Brussels, 1956, p. 26.
35. Barrer R. M., McLeod D. M., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 980 (1954).
36. Becker R., Döring W., *Ann. Phys. (Leipzig)*, **24**, 719 (1935).
37. Turnbull D., *in Solid State Physics*, **3**, 225 (1956).
38. Everett D. H., Whitton W. I., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 749 (1952).
39. Ubbelohde A. R., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A159**, 301, (1937); *Quarterly Rev. Chem. Soc. London*, **11**, 246 (1957); *Proc. 4th Symp. Reactivity of Solids*, Ed. J. de Boer, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1960, 249.
40. Everett D. H., Whitton W. I., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 749 (1952);
Everett D. H., Smith F. W., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 187 (1954);
Everett D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1077 (1954); **51**, 1551 (1955).
41. Enderby J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 835 (1955); **52**, 106 (1956).
42. Hedvall J. A., *Handbuch der Katalyse*, **6**, 578, 628 (1943); *Einführung in die Festkörperchemie*, Fr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, (1952) p. 180, 183.
43. Hedvall J. A., Heuberger J., *Z. angew. Chem.*, **140**, 251 (1924).
44. Hedvall J. A., Linderkrantz N., *Z. anorg. Chem.*, **197**, 399 (1931).
45. Hedvall J. A., Sjoman P. S., *Z. Elektrochem.*, **37**, 130 (1931).
46. Lindner, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 735 (1951).
47. Seitz F., *Phil. Mag.*, **1**, 43S (1952);
Keating D. T., Krasner S., *J. Phys. Chem. Solids*, **20**, 150 (1961);
Gyulai Z., Hartley D., *Z. Physik*, **51**, 378 (1928);
Fischbach D. B., Nowick A. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 302 (1958);
Neuman C. H., Lazarus D., Fitchen D. B., *J. Phys. Chem. Solids*, **20**, 170 (1961).

Обозначения

Ниже приводятся использованные в книге обозначения с указанием глав, в которых тот или иной символ имеет другое значение. Список составлен в алфавитном порядке, причем вначале идут латинские (I), а затем греческие буквы (II), в последнем разделе (III) даны обозначения структурных элементов.

I. ЛАТИНСКИЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a, a_A — активность (a_A — активность компонента A);
 a (гл. IX, XIII) — расстояние максимального сближения атомов или дефектов в решетке;
 a (гл. XIII) — параметр асимметричности;
 c — концентрация;
 c_s, c_l — концентрация вещества в твердой (c_s) или жидкой (c_l) фазах;
 C — число компонентов;
 C (гл. XXI) — емкость;
 c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении;
 D, D_i — коэффициент диффузии (компонента i);
 D^*, D_M — макроскопический коэффициент диффузии, выраженный относительно общей концентрации диффундирующего вещества;
 D_{ass} — коэффициент диффузии ассоциата;
 D_0 — энергия диссоциации двухатомных молекул;
 E — разность потенциалов между электродами;
 E_e, E_i — разность потенциалов между электродами, обладающими электронной (ионной) проводимостью;
 E_i — ширина запрещенной зоны в неметалле;
 E_i^* — эффективное значение ширины запрещенной зоны;
 E_i (гл. IV) — энергия активации;
 $(E_D)_{term., abs., fl}$ — энергия перехода с донорного уровня в зону проводимости в случае термического возбуждения, поглощения света, флуоресценции;
 E_B — сродство к электрону;
 e' — квазисвободный электрон в кристалле;
 F — свободная энергия, $F = U - TS$;
 F (гл. X) — число степеней свободы в правиле фаз;
 F (гл. XXI) — один фарадей $F (= N_{Av} \cdot q = 96\,500 \text{ кулон} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1})$;
 F -центр — $V \overset{\times}{\underset{\cdot}{Cl}}$;
 f — коэффициент активности;
 f (гл. I) — доля расплава, выделяющегося в виде твердой фазы;
 f (гл. IV) — летучесть;
 f — различные множители;
 f_{ef} — приведенная функция свободной энергии Гиббса (приведенный изобарный потенциал);
 G — свободная энергия Гиббса $G = U + PV - TS = H - TS$.
 ΔG — изменение свободной энергии Гиббса при реакции;
 G (гл. II) — кривая давления пара;
 $g(r)$ — функция распределения;
 H — энтальпия, $H = U + PV$;
 ΔH — изменение энтальпии реакции;
 H_p — изменение энтальпии при образовании пара;
 H_T — изменение энтальпии при образовании триплета;
 H_L — энергия кристаллической решетки;
 H_S, H'_S, H''_S — изменение энтальпии при образовании нейтральных, одно- и двухзарядных дефектов по Шоттки;
 H_F, H'_F, H''_F — изменение энтальпии при образовании нейтральных, одно- и двухзарядных дефектов по Френкелю;
 H_f, H_{fA} — изменение энтальпии при плавлении (вещества A);

- $H_{\text{evap}}, h_{\text{evap}}$ — изменение энтальпии при испарении (на моль или на молекулу);
 Δh_{21} — изменение энтальпии при переходе одного моля смеси из фазы 2 в фазу 1;
 h — постоянная Планка (6,6252 джоуль·сек);
 h^* — дырка (отсутствие электрона);
 I — главный момент инерции;
 I (гл. IV) — ионная сила;
 I_A — энергия ионизации;
 J — поток электронов;
 J_{ext} — поток электронов во внешней цепи;
 j, j_i — поток частиц (i -го компонента);
 j_{growth} — скорость роста, выраженная в молекулах или эквивалентах за 1 сек на 1 см²;
 K — константы равновесия;
 K_1 — константа равновесия внутреннего электронного разупорядочения;
 K_S, K'_S, K''_S — константы равновесия процесса разупорядочения по Шоттки с участием нейтральных одно- и двухзарядных вакансий;
 K_F, K'_F, K''_F — константы равновесия процесса разупорядочения по Френкелю с участием нейтральных одно- и двухзарядных дефектов;
 K_P — константа равновесия процесса образования пар;
 K_P — константа равновесия, выраженная через парциальные давления газообразных реагентов;
 K_Σ — константа равновесия процесса образования пар из различных ассоциатов;
 k_t — константа скорости окисления;
 k — постоянная Больцмана ($k = R/N_{\text{Av}} = 1,38042 \cdot 10^{-23}$ джоуль/град);
 k, k_{eff} — коэффициент распределения (эффективный);
 k_{ads} — константа распределения между расплавом и адсорбированным слоем;
 L (гл. I) — общая длина твердого тела продолговатой формы;
 L (гл. II) — линия ликвидуса;
 l (гл. I) — протяженность расплавленной зоны;
 l_D — радиус ионной атмосферы вокруг рассматриваемого иона (по Дебаю);
 M (гл. IV) — молекулярный вес;
 M (гл. XIII) — приведенный молекулярный вес;
 m^*, m_e^*, m_h^* — эффективная масса квазисвободных электронов или дырок;
 m, m_0 — масса свободных электронов;
 N, N_A — число молекул или атомов (A);
 N_{Av} — число Авогадро ($N_{\text{Av}} = 6,02403 \cdot 10^{23}$);
 N_v, N_c — число возможных уровней в валентной зоне и зоне проводимости;
 n — концентрация электронов;
 n (гл. I) — нейтрон;
 n (гл. IX) — коэффициент преломления;
 P, P_{tot} — общее давление;
 P (гл. X) — число фаз в правиле фаз;
 P_0 — давление инертного газа;
 P_{min} — минимальное давление пара соединения;
 p — концентрация дырок;
 p_i — парциальное давление i -го компонента в газовой фазе;
 p_{SiO}^* — парциальное давление газообразного SiO вблизи поверхности;
 $p_{\text{maj}}, p_{\text{min}}$ — парциальное давление компонента в газовой фазе, присутствующего в относительно большем, соответственно относительно меньшем количестве в соединении;
 $Q(\alpha)$ (гл. IX) — основная функция распределения при рассмотрении процесса образования пар;
 q — единица положительного электрического заряда ($q = 1,60207 \times 10^{-19}$ кулон), заряд электрона равен $-q$;
 q (гл. II) — коэффициент разделения;
 R — универсальная газовая постоянная ($R = 1,986$ кал·град⁻¹·моль⁻¹);
 r — расстояние между атомами или дефектами;
 r_s, r_0 — радиус выпадающих в осадок частиц, обладающих цилиндрической или соответственно сферической формой;
 S, s — энтропия (на моль или на молекулу);
 $S^0(x)$ — энтропия вещества x при стандартных условиях;
 ΔS — изменение энтропии при реакции;
 S_{conf} — конфигурационная энтропия;
 ΔS_{21} — изменение энтропии при переходе одного моля смеси из фазы 2 в фазу 1;
 S (гл. II) — линия солидуса;
 T — температура;

- T_t — температура плавления;
 $T_{\text{obs}}, T_{\text{prep}}$ — температура опыта и приготовления;
 t — число переноса;
 t_i — число переноса ионов;
 t_e — число переноса электронов ($t_{el} = t_e + t_h$);
 U, u — внутренняя энергия (на моль);
 V_X — вакансия в узле X;
 $v_i, v(i)$ — подвижность частиц i -го компонента;
 v — скорость роста кристаллов;
 v_{SI}, v_{IS} — скорость перехода атомов из твердой в жидкую фазу и наоборот;
 v — мольный объем;
 Δv — изменение мольного объема при изменении давления (на 1 атм);
 Δv_{21} — изменение объема при переходе одного моля смеси из фазы 2 в фазу 1;
 W (разд. XVIII.2) — энтальпия;
 w_{AB} — энергия взаимодействия компонента A с компонентом B;
 x_A — концентрация компонента A (в кристаллах—[A]);
 $x_{A, s}, x_{A, l}$ — концентрация компонента A в твердой (соответственно в жидкой) фазе;
 Z (гл. IV) — сумма по состояниям;
 z (гл. IV) — сумма по состояниям, отнесенная к одной молекуле;
 Z (гл. IX) — число возможных положений ассоциатов в кристалле;
 Z_p, Z_T — число возможных расположений пар и соответственно триплетов в кристалле;
 z_i — валентность ионов i -го компонента.

II. ГРЕЧЕСКИЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- α — термо-э. д. с.;
 $\alpha_{\text{het}}, \alpha_{\text{hom}}$ — гетерогенная, гомогенная части термо-э. д. с.;
 α (гл. II) — константа разделения при термодиффузии;
 α (гл. VIII) — $(K'_S/K_I)^{1/2}$;
 α (гл. XII) — степень внутреннего разупорядочения;
 α_e — степень диссоциации жидкости;
 α_{vol} — коэффициент объемного расширения;
 β, β' — коэффициент линейного изменения с температурой E_1, E_D, H и G ;
 β (гл. I) — бета-лучи;
 β (гл. XX) — константа осаждения;
 β_Σ — доля спаренных частиц;
 γ (гл. I) — гамма-лучи;
 γ (гл. VII, IX) — коэффициент активности электронов или дырок;
 γ (гл. XVII) — координационное число;
 Δ — энергия расщепления кристаллического поля;
 δ (гл. I, VI) — толщина диффузионного слоя;
 δ — отклонение от стехиометрии;
 δ (гл. XIX) — поверхностный заряд;
 ϵ — диэлектрическая проницаемость в постоянном поле;
 ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость в поле высокой частоты ($\epsilon_\infty = n^2$);
 $\eta(A)$ — электрохимический потенциал частиц A;
 $\bar{\eta}(A)$ — фактический электрохимический потенциал структурного элемента A;
 θ_v, θ_r — колебательная, соответственно вращательная, характеристическая температура;
 κ — сжимаемость;
 λ — число возможных состояний, равно N_c, N_v или N ;
 $\mu(A)$ — химический потенциал компонента A;
 ν_A — число молекул или структурных элементов, участвующих в реакции;
 ν_t — частота поперечных колебаний;
 ν_i (гл. VIII) — частота колебаний i -го компонента;
 $\xi(A)$ — фактический химический потенциал структурного элемента A;
 Π — оператор умножения;
 ρ — сопротивление;
 ρ (гл. XIX) — плотность пространственного заряда;
 σ — проводимость;
 σ (гл. IV, IX) — число симметрии;
 τ — время релаксации;
 Φ — контактная разность потенциалов;
 ϕ — внутренний потенциал (гальвани-потенциал);
 χ — сродство кристалла к электрону;
 ω — круговая частота;
 ω_i — частота колебаний i -го элемента.

III. ОБОЗНАЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Cu_i^+ — ион меди с эффективным зарядом $+q$ в междоузлии;
 Cd_{Ag} — ион кадмия с эффективным зарядом $+q$, расположенный в узле серебра;
 S_0^\times — атом серы, замещающий атом кислорода; эффективный заряд равен нулю;
 V_{Ag}' — вакансия серебра с эффективным зарядом $-q$;
 V_X^\times — нейтральная вакансия компонента X;
 V_{Ba}'' — вакансия бария с эффективным зарядом $-2q$;
 $(\text{V}_M \text{V}_X)^\times$ — ассоциат ближайших вакансий V_M^\times и V_X^\times или V_M' и V_X'' с эффективным зарядом, равным нулю;
 $(\text{V}_M - \text{V}_X)^\times$ — нейтральный ассоциат, образованный из вакансий V_M и V_X , расположенных на некотором расстоянии друг от друга;
 e' — квазисвободный электрон с эффективным зарядом $-q$;
 h^* — квазисвободная дырка с эффективным зарядом $+q$;
 $[\text{V}^\times]$ — концентрация V^\times ;
 n, p — концентрация электронов, дырок;
 $|\text{Cl}|^\times$ — нейтральная вакансия хлора по Шоттки;
 $\text{Cd}|\text{Ag}|^*$ — кадмий с эффективным зарядом $+q$, замещающий атом серебра (обозначение по Шоттки);
 $+$, $-$ — эффективные локализованные электрические заряды $+q$, $-q$;
 \cdot , $'$ — эффективные заряды $+q$, $-q$ в идеальном кристалле без примесей.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ *

А

- Активность 94, 109, 187
 - дефектов 211
 - примесей 258—259
- Акцепторы
 - влияние на растворимость амфотерных атомов 295—299
 - меди в германии 297, 298
 - меди в кремнии 296
- Анализ
 - колориметрический 23
 - масс-спектрометрический 24
 - методом меченых атомов 23
 - нейтронно-активационный 24
 - полярографический 23
 - расплавлением в вакууме 24
 - рентгеновский, флюоресцентный 24
 - спектральный 23
 - флюориметрический 23
- Антиферромагнетизм, связь с числом вакансий 179
- Ассоциаты дефектов 155—156, 170—173
 - исчезновение локальных уровней 229
 - концентрация, расчет 238
 - крупные 221—228
 - образование 156, 203
 - разрушение 156
 - стабильность 203
 - уровни энергии 228—232
 - электронные пары 156
 - энергия связи 214—216
- Ассоциация дефектов 195—233
 - влияние на растворимость примесей 284—285
 - зависимость от общего давления 322
 - нейтральных 211—221
 - противоположно заряженных примесных атомов 202
 - система $\text{AgBr} + \text{Cd}$ 457
 - степень 199, 211
 - энергия взаимодействия 200, 201
- Ассоциация примесных атомов в германии
 - галлия с литием 285—289
 - — с сурьмой 300—302
 - лития с бором 286, 287
 - — с цинком 290—295
 - меди с донорами 297—299
 - кремнии
 - меди с донорами 295—297
- Атомное разупорядочение 305—312

Б

- Бария окись 410—420
 - вакансии, энергия образования 416, 417
 - дефекты
 - концентрация 411—415
 - образование 411
 - типы 411
 - уровни энергии 412—414
 - отклонения от стехиометрии 415
 - полосы поглощения 410
 - проводимость 417
 - равновесие 411—419
 - замороженное 415
 - электропроводность 410, 411
- Бартона — Прима — Сливтера теория распределения примеси 13
- Борна — Габера цикл, применение к расчету энергий разупорядочения 313
- Броуэра метод расчета равновесия дефектов 240, 241

В

- Вакансии 151
 - ассоциация с примесными атомами 253—254
 - замороженные, концентрация 249
 - нейтральные, концентрация 237, 239, 240
 - образование 237
 - в $\gamma\text{-CuAl}$ и NiAl 302, 303
- Ван-дер-Ваальса уравнение 95
- Ван-Доорна метод регулирования состава кристаллов 80
- Ван-Лаара уравнение кривой ликвидуса бинарной системы 98
- Вернейля метод выращивания кристаллов 33, 35, 36
- Выращивание кристаллов; см. также табл. I.5, стр. 49—53
 - из газовой фазы 29—33, 89
 - вытягиванием из паровой фазы 30
 - диспропорционированием 32
 - с использованием химических реакций 31, 32
 - методом зонной сублимации 31
 - регулирование состава 75
 - сублимацией 29
 - термическим разложением 32

* В предметный указатель не включены соединения, свойства и структура которых приведены в таблицах I.5, XIV.1, XVI.1 и XVIII.1.

Выращивание кристаллов из газовой фазы на электродах 32
из гидротермальных растворов 47, 90
— жидких растворителей 46
— жидкой фазы 33—42
— расплава 33—37
— растворов 45—47
— растворов в расплавах 42—44
— твердой фазы 47.
методы 48—65
соединений, плавящихся инконгруэнтно 45
твердых растворов 44

Г

Галлия арсенид 502—506
отклонения от стехиометрии 503
равновесие дефектов 502
— в присутствии кремния, концентрации 503, 504
распределение кремния, зависимость от активности компонентов 505, 506
Генри закон 98
Германий
ассоциация дефектов 204
— лития с бором 206, 207
— — галлием 206
— — цинком 207
— кислорода 269—271
— — с литием 220, 221
вакансии, концентрация 239, 244, 245
— влияние примесей 257—258
взаимодействие с кислородом в открытой системе 140—142
диаграмма состояния с кислородом 138
осаждения лития 288, 289
примеси, распределение между кристаллом и расплавом 272, 273
растворимость галлия и лития 285—289
— галлия и сурьмы 299—302
— лития и цинка 289—295
— меди 297—299
электроны и дырки, концентрации 244
Гистерезис 627
Гунда правило 533

Д

Дебая — Хюккеля
поправки 211, 212
теория, применение к твердым телам 172, 187, 211
Дефекты; см. также табл. XIV.1, стр. 353—357
акцепторы 154, 155
ассоциаты см. Ассоциаты дефектов
ассоциация см. Ассоциация дефектов
атомные 150
— антиструктурные 151, 305
— вакансии 151, 305
— замораживание 248, 262, 263
— заряженные 9
— междоузельные 305
— нейтральные 151
— собственные 237—240
в кристаллах
— взаимодействия 186—233
— примесных 422—511, 516—523
— простых веществ 237—252

Дефекты атомные, соединений 305—353
Дефекты, влияние на
— параметры решетки 180
— плотность 181
— теплосмкость 181
— теплопроводность 180
— физические свойства кристаллов 166—182
движение 168—173
— энергия активации перескока 170
— эффект корреляции 170, 171
двумерные 9
доноры 154, 155
заряженные см. Заряженные дефекты
захват электронов 176—177
изменение объема
— вследствие миграции 322—324
— при образовании 321, 322
ионизация 192—194
— многократная
— — влияние на механизм внедрения примесей 264—267
— — концентрация дефектов 265
— — электронейтральности условие 265, 266
— — энергетические уровни 265
— — энергия 193
квазихимические реакции 187
линейные 9, 159
нейтральные
— ассоциация 269—271
— концентрация 237
— энергия образования, связь с энергией решетки 239
обозначение 151, 153—155
определение 160, 161
примесные 9, 150, 157—159
— ассоциация с дислокациями 233
— взаимодействие с собственными дефектами 254—269
принципы изучения 166—167
расположение зарядов 154
собственные 9, 150—155
— влияние на растворимость примесей 254, 259—263, 267
— равновесие полное 240—248
точечные 9
электронные 150, 151—153
энергетические уровни 154—155
Диаграммы состояния 66
двухкомпонентных систем
— не образующих соединений 66—68
— образующих одно химическое соединение 68—81
— образующих несколько химических соединений 82—89
систем
— железо — кислород 85—89
— кадмий — телур 84—85
— кремний — углерод 88—89
— медь — кислород 87—88
— однокомпонентных 66
— свинец — сера 81—84

Дислокации
ассоциация с примесными дефектами 233
движение 563
образование 35, 39, 159
плотность 570
Диссоциация 104, 105, 132, 137

- Диффузия 168—173, 573—587
 амбиполярная 574—580
 — зависимость коэффициента диффузии от концентрации 579
 — F-центров 576—578
 влияние
 — легирования 584
 — отклонения от стехиометрии 584—586
 — — в сульфиде свинца 584, 585
 — поверхностных эффектов 586
 диссоциативная 580—582
 — лития в окиси цинка 581, 582
 — меди в германии 580, 581
 поверхностная 586, 587
 примесных атомов 582—584
 — индия в окиси цинка 585
 — лития в германии 583
 Эйнштейна соотношение 575, 579
Доноры, влияние на растворимость
 амфотерных атомов 295—299
 — меди в германии 297—299
 — меди в кремнии 295—297
Дырки
 возникновение 191
 концентрации 249
 подвижность в присутствии примесных атомов 204
 распределение в кристалле 153

Ж

- Железо, диаграмма состояния железо — кислород 85—88
Жидкие растворы
 идеальное поведение 114
 ионные 115
 — активности и соотношения растворимости 126—129
 — образование пар 115—118
 — равновесие слабых и сильных кислот 124—126
 — химический потенциал 118—120
 — эффект Дебая — Хюккеля 115—117
 свойства и строение 107—118
 упорядочение 115
 эффективные взаимодействия между компонентами 114—115

З

- Закалка 248, 249, 262, 263
 образование дислокаций 341
Заряженные дефекты; см. также Дефекты
 ассоциаты 187
 ассоциация в
 — неполярных кристаллах 201—207
 — полярных кристаллах 208—210
 концентрация, зависимость от
 — присутствия других дефектов 238
 — температура 242
 энергия взаимодействия 201—207
Зона
 валентная 153
 запрещенная 153
 — ширина 192, 193
 проводимости 152, 153,
Зонная модель 152, 153
Зонная плавка 10, 17—20
 жидкостей 20

- Зонная плавка
 использование магнитного поля 21
 летучих соединений 18—19
 нестехиометрических соединений 19, 20
 применение 18
 — для выращивания кристаллов 36, 43
 через газовую фазу 20

И

- Индикаторы p - n —перехода 445
Ионный проектор, наблюдение дефектов 182

К

- Кадмий, диаграмма состояния системы кадмий — теллур 84—85
Кадмия сульфид 489—490
 энергия образования нейтральных вакансий 489
 энтальпия испарения 490
Кадмия теллурид 476—489
 ассоциация дефектов 486, 487
 — влияние на концентрацию дефектов 488
 концентрации дефектов 478—483
 проводимость, тип, зависимость от
 — давления пара компонентов 477—478
 — природы примесей 476—477
 — скорости охлаждения 484
 энергетическая диаграмма 478
Калия бромид 389—410
 ассоциаты, образование 227
 дефекты
 — ассоциаты 398—400
 — концентрация 406—410
 — типы 389
 — уровни энергии 389
 диффузия брома 408, 409
 осаждение брома 227
 равновесие дефектов 389—410
 — константы, оценка 390—402, 404, 405
 — миграция F-центров 392, 393
 — подвижность электронов 393—394
 — F-центры, энергия ионизации 394
 — V_2 -центры 395—397
 энергия образования 400—402
Калия хлорид
 ассоциация дефектов 208—210
 F-центры, уровни энергии 230, 231
 M-центры
 — образование 216, 217
 — уровни энергии 230, 231
Квазихимические реакции
 ассоциации дефектов 195
 дефектов 187
 закон действия масс 188
Квазихимический метод 186
Киропулоса метод выращивания кристаллов 36
Кислород, образование ассоциатов в германии и кремнии 269—271
Кластеры
 образование 566—569
 осаждение 228
 принцип корреляции 568, 569

- Кластеры
размеры, зависимость от температуры 224—228
рост 228
- Клаузиуса—Клапейрона уравнение 95
- Константа равновесия
влияние неидеальности системы 350—352
квазихимической реакции 188, 189
— ассоциации дефектов 195, 196, 199
— ионизации дефектов 192
— температурная зависимость 189
— эффективная 189
процесса разупорядочения 313
— влияние общего давления 321, 322
— поправки Дебая — Хюккеля 319
— предэкспоненциальный множитель 319—321
— расчет энергий 313—318
- Концентрация дефектов; см. также Дефекты
единицы измерения 190
изотермическая 334—337
— условие сохранения отношения числа узлов разных типов 334
— электронной нейтральности условие 335
в кристаллах с переменным содержанием
— акцепторов 278—280
— примесей 258—261
в кристаллах с постоянным содержанием
— акцепторов 276—278
— примесей 255—257
при ассоциации 195—199
— ионизации 192
— термическом возбуждении электронов 191
температурная зависимость 256, 260, 261, 341—349
— определение 341, 342
— при постоянной активности одного из компонентов 345—348
— при частичном равновесии 348, 349
- Корреляции принцип 568, 569
- Корреляционный эффект 170, 171
- Коэффициент активности 94, 99, 116, 163
дефекта 172, 194, 211, 319
- Коэффициент распределения 10
примеси
— между твердой фазой и расплавом 271—273
— в твердой фазе 100
связь с диаграммой состояния 10
температурная зависимость 100—104
теория
— Бартон — Прима — Сликтера 13
— Холла 14
эффективный 13
— зависимость от скорости роста кристалла 14—17
- Кремний
ассоциация примесных дефектов 204
— бора и
— — железа 207
— — лития 205, 206
— кислорода 269—271
— — и лития 220, 221
взаимодействие с кислородом в открытой системе 140—142
- Кремний, двуокись 137, 138, 142
диаграмма состояния систем кремния с
— кислородом 138
— углеродом 88—89
моноокись 129, 137, 138, 140—142
растворимость
— меди 295—297
— примесей, ретроградная 100
- Кристаллизация направленная 10—17
- Кристаллическое поле
расщепление 533
энергия стабилизации ионов переходных металлов 534
- Кристаллы
бездислокационные, получение 39
выращивание см. Выращивание кристаллов
концентрация собственных дефектов, влияние примесей 445
поле см. Кристаллическое поле
равновесие с
— паром 249—251
— расплавом 271—273
свойства и строение 107—114
составляющие единицы 160
стехиометрические 327
— отклонения, связь с концентрацией дефектов 327—329
структурные элементы 160
термодинамические функции 110—114
электронные свойства, влияние примесей 445, 446
эпитаксиальный рост 32
- Л**
- Легирование кристаллов 39—42
ионной бомбардировкой 28
с помощью диффузии 28
облучением нейтронами 28
способы 27
- Лед 540—552
ближний порядок 540
вакансии молекул воды 540
дефекты
— вращения 541
— ионизация 549
легирование
— HF 542, 547—551
— LiOH 551, 552
— NH₃ 551
междоузельные молекулы воды 540—541
миграция единичных дефектов 543, 544
образование ассоциатов 544—546
- Легучесть 109
- Ликвидуса линии
в системе AgCl—CdCl₂ 467
уравнение для бинарной системы 98
- Литий
ассоциация с акцепторами в германии и кремнии 204
подвижность в кремнии 204
- Людвига — Соре эффект 173
- М**
- Маделунга потенциал 194
энергия 158

Майера — Нелдея правило 351
 Манганаты
 лантана 527, 528
 стронция 529
 Материального балланса уравнение 109
 Медь
 диаграмма состояния системы медь — кислород 87, 88
 координационное число 464
 подвижность в междоузлиях кристалла AgBr 464
 растворимость в германии и кремнии 295—299
 Междоузельные атомы
 концентрация 237
 образование 237
 Метод плавающей зоны 21
 Механизм внедрения примесных атомов 262—254
 влияние
 — ассоциации 447
 — многократной ионизации 447
 — условий приготовления кристалла 423, 438
 — типа собственной разупорядоченности 263
 зависимость от
 — концентрации 264—267
 — числа валентных электронов 508—511
 индуцируемая валентность 423
 контролируемых атомных дефектов 422, 423
 контролируемых электронных дефектов 423
 Модель перескакивающего электрона 152, 153
 Мозаичная структура 159

Н

Наккена метод выращивания кристаллов 36
 Натрия хлорид
 дефекты
 — ассоциация 208—210, 213—216, 224
 — концентрация общая 224
 кластеры, зависимость размеров от температуры 224, 225
 образование
 — F-центров 213
 — M-центров 217
 — P-центров 217
 осаждение натрия 228
 энергия образования дефектов по Шоттки 313

О

Образование новой фазы 275—288; см. также Центры кристаллизации
 Образование пар
 ионов в жидких растворах 115, 118
 лития в германии и кремнии с
 — акцепторами 567, 568
 — кислородом 567, 568
 Отклонения от стехиометрии, связь с концентрацией дефектов 327—329

Охлаждение кристаллов, скорость 339
 Очистка веществ
 методы 9
 — дополнительные 22
 — комбинированные 21
 предельная 18

П

Пары, образование см. Образование пар
 Пассивность 142
 Паули принцип 533
 Переохлаждение концентрационное 39
 Перовскиты 527—535
 проводимость 528—530
 Плотность состояний 162
 зависимость от концентрации электронов 163
 Поверхностные слои
 адсорбция примесных атомов 561, 562
 измерение проводимости 556
 равновесие дефектов 555—563
 — вблизи дислокаций 563
 — влияние газовой фазы 560—562
 — полное 557—560
 — частичное 555—557
 Подвижность
 дефектов 168, 323, 324
 — связь с коэффициентом диффузии 169
 меди междоузельной в бромистом серебре 464
 электронов 152
 — зависимость от температуры 153, 174
 Полупроводимость самоактивированная 243, 349
 Поляризация
 атомная 208
 электронная 208
 Потенциал
 диффузионный 592—594
 контактный 593—595
 химический 94, 107, 118, 119
 — на молекулу 109
 — эффективный 186, 188, 597
 электрохимический 593, 596, 607
 Приближения метод, расчет концентраций 120—128
 Примеси; см. также табл. XVI.1, стр. 424—429
 неравномерность распределения при легировании 42
 растворимость
 — влияние ассоциации 280, 281
 — температурная зависимость при
 — — ассоциации дефектов 283—285
 — — отсутствии ассоциации 281—283
 Примесные атомы 157—159
 адсорбция 561, 562
 амфотерные 501—508
 — перераспределение в кристаллической решетке 502
 ассоциаты 158
 ассоциация с собственными дефектами 253, 254
 — концентрация, зависимость от температуры 254
 — F-центров с вакансиями 253

- Примесные атомы в кристаллах
 — простых веществ 253—304
 — соединений 422—523
 влияние на
 — концентрацию собственных дефектов 254, 259—263, 516, 517
 — — в германии 257, 258
 — растворимость 517
 — — роль ассоциации 518, 520—521
 — физические свойства соединений 424—429
 замещения 157
 — донорные и акцепторные свойства 157
 — уровни энергии 157—158
 концентрация, связь с активностями компонентов кристалла 453
 междоузельные 158—159
 — амфотерные свойства 158
 механизм внедрения см. Механизм внедрения примесей разных типов, равновесие кристалла с
 — парами примесей 274—276
 — собственным паром 276—295
 распределение см. Распределение примесных атомов
 растворимость
 — влияние избытка компонента кристалла 451, 452
 — пределы 453—456
 стабилизация валентности 522
- Проводимость
 в галогенидах
 — серебра 461—466
 — щелочных металлов 468, 470—472
 измерение в поверхностных слоях 556
 — кристалла 592
 ионная 158, 169, 172, 173
 — влияние ассоциации дефектов 211
 — иодида серебра 325, 326
 механизм, влияние избытка компонента 337
 переходы *p-n*-типа 266, 583
 примесная 243
 собственная 243
 тип, влияние природы разупорядочения 338
 электронная 173, 174
- Производство растворимости 259—264

Р

- Равновесие
 ассоциация — диссоциация в паре 249, 250
 внутреннее 186—194
 дефектов
 — вблизи дислокаций 563
 — в поверхностных слоях 555—563
 — замораживание 248, 262, 263, 339—341
 — в кристаллах
 — — магнетита 311, 312
 — — сульфида галлия 310, 311
 — многокомпонентных систем 353
 — полное 250—248, 274, 299—302
 — — в чистых соединениях 333—353
 — частичное 248, 249, 255—258, 274
 жидкость — пар 98
 кристалл — пар 249—251, 329—333

- Равновесие кристалл — пар
 — зависимость давления пара от концентрации дефектов 251
 — энергия
 — — испарения 330—333
 — — образования дефектов 330—333
 полное 186
 твердая фаза — жидкость 97, 271—273
 — в присутствии примесных атомов двух типов 299—302
 твердая фаза — жидкость — газ 70
 твердая фаза — пар 73
 — галогениды — галогены 218
 частичное 186
 электронов и дырок 191, 192
 — вырожденные состояния 194

- Разупорядочение
 антиструктурное 219
 атомное
 — при распределении катионов 310
 — типы см. Типы атомного разупорядочения
 влияние на свободную энергию Гиббса 619
 движения 150
 зависимость от температуры 535—539
 льда 540—552
 ориентационное 150, 151
 примесное 150
 при фазовых переходах 618, 619
 собственное 150
 — влияние на механизм внедрения примесей 263
 — донорные и акцепторные эффекты 349, 350
 шпинельных структур 524—540
 энергия, зависимость от концентрации дефектов 619, 621
- Распределение примесных атомов между кристаллом и расплавом 271—273
 — ионизация 272
 — концентрация электронов и дырок 272
 — коэффициент распределения 217—273
 — электронейтральности условие 272
 произвольное 267—269
 — концентрация, связь с концентрацией электронов и дырок 268
 — механизм внедрения 267
 — равновесие высокотемпературное 267
 — скорость диффузии 268—269
 — электронейтральности условие 267
 — энергетические уровни 267

- Рассеяние
 примесное 174
 решеточное 174
 фононное 152
- Растворимость
 в жидких электролитах 126—129
 галлия с сурьмой в германии 229—302
 лития в германии, легированном
 — галлием 285, 286
 — цинком 289—295
 меди в
 — германии 297—299
 — кремнии 295—297
 ретроградная 70
 — примесей в германии и кремнии 100

Растворимость ретроградная
— в твердом состоянии 100—102
— теллура в кадмии 84
Растворы; см. также Жидкие растворы
разбавленные, свойства 97
твердые см. Твердые растворы
Рауля закон 98
Релаксация, эффекты 566—587

С

Сакур — Тетроде уравнение 113
Свинец
 диаграмма состояния системы свинец
 — сера 82—84
 сульфиды 366—385, 438—444
 — *p-x*-диаграмма 375, 376
 — изотермы концентраций электронов и дырок 366
 — отклонение от стехиометрии 367, 368
 — *p-n*-переходы в кристаллах с примесными атомами 442
 — проводимость
 — — зависимость от типа примесного атома 441
 — — тип 366
 — равновесие дефектов 368—375
 — равновесие с висмутом 438—441
 — — концентрации дефектов 439—442
 — — механизм внедрения Bi 440
 — — пределы растворимости 454
 — состав пара 375
 теллурид, теплопроводность 180
Свободные электроны 151—153
 возникновение 191
 зависимость подвижности от температуры 153
 модель системы 152, 153
 подвижность в присутствии примесных атомов 204
 энергия активации перескока 153, 170
Свободная энергия 108—112
 прирост при ассоциации дефектов 195
 электронов и дырок 162
Сегрегация, методы устранения 40
Сера как индикатор в системе $\text{AgBr} + \text{Cd}$ 459, 460
Серебро, галогениды
 дефекты
 — ассоциация 457, 462, 464
 — диффузия 460
 — концентрации 461, 462
 — подвижность 461
 — типы 456
 — энергетические уровни 456, 466
 зависимость теплоемкости от концентрации дефектов 181
 кластеры крупные 227
 линии ликвидуса системы $\text{AgCl}-\text{CdCl}_2$ 467
 механизм внедрения кадмия 457
 проводимость ионная 461
 — зависимость от концентрации примесей 461—463, 465, 466
 — изотермы 461—463
 равновесие в системах
 — $\text{AgBr}-\text{Cd}$ 456—464, 467
 — $\text{AgBr}-\text{Cu}$ 464—466
 стехиометрические кристаллы 463, 464

Система $\text{In}-\text{Sb}-\text{Te}$
 ассоциация дефектов 449—450
 концентрация дефектов, влияние на механизм внедрения теллура 448—450
 полупроводниковые свойства, зависимость от концентрации теллура 448

Системы
 закрытые 69
 — регулирование состава пара 79
 открытые 69, 140—149
 — регулирование состава пара 77
 сульфиды, поведение
 — идеальное 107
 — неидеальное 107, 132
 термодинамические, модель 107, 111, 112, 114, 132, 140
Составляющие единицы 160, 161
Стерический фактор 157
Структурные элементы 160, 161
 γ -Структуры 302
Структуры сдвига 159
Сульфиды
 ассоциаты сложные 222
 взаимодействия
 — в токе водорода и сероводорода 142—144
 — с кислородом в открытых системах 144—148
Сумма по состояниям 112

Т

Твердые растворы
 на основе двуокиси тория и циркония 612, 613
 — использование в качестве твердых электролитов 612—615
 систем
 — $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 528
 — $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$ 529
 — $\text{FeCo}_2\text{O}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4)-\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 529
 — — зависимость проводимости от состава 528—530
Теллур; см. также Система $\text{In}-\text{Sb}-\text{Te}$
 вакансии, концентрация 240, 245, 246
 механизм внедрения 448—450
 растворимость ретроградная в кадмии 84
 электрические свойства, аномалии 245, 246
 электроны и дырки, концентрация 246
Термодинамические функции
 газов 111—114
 кристаллических веществ 110, 111
 методы расчета 110—114
Термостимулированный ток 177
Типы атомного разупорядочения 305—312
 антиструктурное 308
 междоузельное 307, 308
 I-A-разупорядочение 309
 S-A-разупорядочение 309
 Френкеля 308, 309
 — ассоциация 309
 — механизм образования 309
 Шоттки 306, 307
 — ассоциация 306, 307
 — механизм образования 306
 — энергетическая диаграмма 306

Титрование кислотно-основное 125—129
 Топливные элементы 614, 615
 Травление 22

Ф

Фазовые переходы
 влияние разупорядочения 619—627
 повышенная реакционная способность 628
 Фазовые равновесия 326, 327
 влияние
 — дефектов 181, 182
 — постороннего газа 68
 кривые давления пара 135—139
 линии
 — ликвидуса 132; см. также Ликвидуса линии
 — солидуса 135
 систем
 — германий — кислород 138
 — кремний — кислород 138
 термодинамика 94—106
 — двухкомпонентных систем 95—97
 — однокомпонентных систем 95
 Ферми уровень 352
 Фононное рассеяние 153
 Ферриты
 лантана 528
 стронция 528, 529
 Фика законы 573, 574, 582

Х

Химический потенциал 94, 107, 118, 119
 компонентов кристалла 333
 — температурная зависимость 344, 345
 структурного элемента 186
 электронов и дырок, влияние концентрации электронов 161—164, 352
 эффективный 186, 188, 597
 Холла теория коэффициента распределения примесей 14
 Хорна метод выращивания кристаллов 36
 Хромиты, фазовые диаграммы
 лантана 529
 стронция 529

Ц

Центры кристаллизации 566
 скорость образования 569—571
 — вблизи дислокаций 570
 — в германии
 — — меди 571, 572
 — — никеля 571, 572
 — в кремнии
 — — кислорода 573
 — — лития 572, 573

Центры

F-центры
 — ассоциация 216, 217
 — в галогенидах щелочных металлов 177, 178, 213
 — — ассоциаты крупные 223, 225
 — — миграция 392, 393
 — — образование пар 230
 — — энергия ионизации 394, 395
 — энергетические уровни 230, 231

Центры

H-центры, в галогенидах щелочных металлов 178
 M-центры, энергетические уровни 230, 231
 N-центры, в галогенидах щелочных металлов 223, 225, 226
 P-центры 217
 R-центры, в галогенидах щелочных металлов 223, 225, 226
 V-центры
 — в галогенидах щелочных металлов 178, 217
 — захват электронов 248
 Цинк, влияние на растворимость лития в германии 289-295
 Цинка окись 493—501
 диффузия
 — доноров 497
 — индия 494
 — кислорода 498
 — лития 581, 582
 — цинка 498, 499
 константы равновесия дефектов 495—497, 501
 осаждение индия 571
 проводимость 500
 — зависимость от температуры и активностей компонентов 508
 растворимость
 — избыточного цинка 499
 — индия 494
 — лития 506—508
 энергетические уровни собственных дефектов 494
 Цинка сульфид
 ассоциаты дефектов 203
 — уровни энергии 230
 ассоциация примесей с вакансиями 490, 491
 механизм внедрения доноров 493
 проводимость примесная 490
 равновесие дефектов 491, 492
 степень ковалентности связей 314
 энергетическая диаграмма 492
 энтальпия разупорядочения 492

Ч

Числа переноса 592—595, 608
 в галогенидах щелочных металлов 471
 влияние газовой фазы 612
 определение 169
 Чохральского метод выращивания кристаллов 36

Ш

Шпинели; см. также табл. XVIII.1, стр. 525
 ближний порядок 537—539
 инверсионные 524—526
 нормальные 524—526
 — определение свободных энергий образования из окислов 614
 проводимость 529—531
 распределение
 — валентное 524—535
 — промежуточное 535—540
 скорость достижения равновесного

Шпинели

- распределения ионов 537, 538
- степень разупорядочения 535, 536
- зависимость от температуры 536, 539

Щ**Щелочные металлы, галогениды**

- ассоциация дефектов с примесными атомами 468—470, 473
- концентрации дефектов 468
- кристаллы примесные 467—476
- нестехиометричность 472—476
- осаждение 469, 470
- кластеров металлов 227, 228, 288
- подвижность
- вакансий 470, 472
- F-центров 474
- полосы поглощения 385, 386
- проводимость
- ионная 468, 470—472,
- характер 387, 388
- энергетическая диаграмма 385
- системы KCl—Ca 473
- энергии ионизации F-центров 394, 395

Э**Эйнштейна соотношение 169**

- обобщенное 170

Экситоны 175, 390**Электроды**

- необратимые (блокирующие) 589, 590
- обратимые 589, 590

Электролиты

- влияние газовой фазы на числа переноса 611, 612
- галогениды 590, 591, 596, 601—614
- на основе окислов
- тория 612, 613
- циркония 612, 613
- окислы щелочноземельных металлов 611, 612

Электронейтральности условие 240—243, 247, 248, 253, 255, 260**Электрохимические ячейки 590—610****Электрохимический метод**

- изменения состава соединения 607—610

Электрохимический метод

- определения свободных энергий Гиббса 595, 610—614

Эллингхема диаграммы 104**Энергия решетки ковалентных соединений 315****Энтальпия**

- изменение 108
- при квазихимических реакциях 189
- образования ассоциатов дефектов 195, 197

стандартная 110**Энтропия**

- изменение 108
- при квазихимических реакциях 189
- колебательная, изменение при образовании дефектов 319, 320

мольная 113

- прирост при ассоциации дефектов 195, 196

стандартная 110**Эффективный заряд иона 161, 168****Эффекты**

- магнитные 177—180
- парамагнитный резонанс 177
- циклотронный резонанс 179
- электронно-ядерный резонанс 178
- ядерный резонанс 179
- оптические 175—176
- в дефектных кристаллах
- — возбуждение атомных дефектов 175
- — ионизация атомных дефектов 175
- — люминесценция 176
- — поглощение свободными носителями 175
- — рекомбинация возбужденных носителей 176
- — фотопроводимость 176
- в идеальных кристаллах
- — возбуждение компонентов кристалла 175
- — образование свободных носителей 175
- — образование экситонов 175

Я**Яна — Теллера эффект 175, 530**

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абдулаев Г. В. 58, 358, 362
 Аверкиева Г. К. 431
 Айрапетянц С. В. 64
 Акимченко И. П. 279, 588
 Алкок (Alcock C. B.) 81
 Альберс (Albers W.) 79, 220, 339
 Алявдин Н. В. 58
 Анвар Б. И. 130
 Андерко К. 68
 Андерсон (Anderson J. S.) 621, 625
 Аникин И. Н. 58
 Арнес (Arneth R.) 499
 Арцыбашев С. А. 432, 433
 Асано (Asano S.) 208
 Ахундов Г. А. 58, 362
- Бабин В. Н. 58
 Багинская Я. 617
 Банасевич С. Н. 183, 209, 234, 437
 Барановский В. И. 358
 Барицневский В. А. 358
 Баррис (Burris L.) 18
 Бартон (Burton J. A.) 13—17, 47
 Бассани (Bassani F.) 208
 Бассет (Basset) 89
 Баур (Baur E.) 615
 Бауэрс (Bowers R.) 177
 Бейкер (Baker C.) 332
 Бекон (Bacon R.) 89
 Белкина А. В. 358
 Белозерова Е. П. 565
 Беляев А. В. 92
 Беляев Л. Н. 54
 Беннетт (Bennett A. I.) 15
 Бенц (Benz R.) 614, 621
 Бергманн Г. А. 139
 Бернал (Bernal J. D.) 540
 Берри (Berry C.) 322
 Берц (Berz F.) 556
 Бирман (Biermann W.) 325, 326, 462
 Блум (Bloem J.) 76, 219, 269, 367, 414, 417, 418, 440, 443
 Блюм А. И. 629
 Богнер (Bogner J.) 493
 Богорозитский Н. П. 616
 Бол (Bol W.) 264
 Болтакс Б. И. 362, 431, 433
 Большаков П. Е. 139
 Борисов Н. Б. 433
 Бошироль (Bochirol L.) 536, 537
 Брауэр (Brauer P.) 318
 Бребрик (Brebrick R. F.) 371, 376, 382—384, 506, 584
 Бреккенридж (Breckenridge R. G.) 173
 Бригевич Р. Ф. 209, 234, 437
 Бриджмен (Bridgman P. W.) 34
 Брикце Э. В. 130
- Броуэр (Brouwer G.) 121, 122, 241
 Брэгг (Bragg W. L.) 521
 Брюер (Brewer L.) 89, 138, 140
 Буш (Busch G. A.) 33, 36, 177
 Бьеррум (Bjerrum N.) 116, 117, 187, 199, 543, 547
 Бьессем (Buessem W. R.) 164
- Вагнер (Wagner Bruce J.) 375, 584, 585, 603, 608, 610
 Вагнер (Wagner C.) 5, 25, 134, 156, 168, 181, 353, 423, 462, 467, 470, 471, 584, 589—591, 594, 595, 597, 598, 602, 610, 613, 614
 Вайс (Weiss K.) 610
 Ван Бюрен (Van Bueren H. G.) 233
 Ван Гул (Van Gool W.) 144, 149, 210, 452, 453, 492, 520
 Ван-ден-Боомгаард (van den Boomgaard J.) 20, 43, 88
 Ван Доорн (Van Doorn C. Z.) 80, 216, 217, 231, 398
 Ван-Лаар (van Laar J. J.) 98, 99, 100
 Ван-Сантен (van Santen J. H.) 320
 Ван Уитерт (Van Uitert L. G.) 538, 586
 Васенин Ф. И. 359
 Вейда (Wajda E. S.) 319
 Вейзер (Weiser K.) 157, 273
 Вейл (Weil D. J.) 144, 487, 490, 491, 519
 Вейл (Weil L.) 537
 Вейсберг (Weisberg L.) 20
 Вернейль (Verneuil A.) 35
 Верт (Wert C.) 320
 Вертц (Wertz J. E.) 210, 509
 Веселовский Б. К. 130, 514
 Виланд (Vieland L. J.) 105
 Вильямс (Williams E. L.) 497
 Винеярд (Vineyard G. H.) 319, 321
 Винк (Vink H. J.) 151, 191, 423, 509, 522
 Витт (Witt H.) 471
 Власова Р. М. 359
 Волченкова З. С. 616
 Волчок В. А. 64
 Воробьев Ю. В. 365
 Вудбери (Woodbury H. H.) 298, 299
 Вукалович М. П. 130
 Вулей (Wooley J. C.) 448—450
- Габер (Haber F.) 591, 614
 Гаммель (Hammel J. L.) 208
 Гаррет (Garrett C. G. B.) 493, 494, 500, 556
 Гаррисон (Harrison S. E.) 536
 Гассон (Gasson D. B.) 450
 Гастева М. Т. 432, 513
 Герасимов Я. И. 130, 616

- Герни (Garny R.) 215, 319, 320, 393, 406, 621
 Герстрикен Г. Д. 332
 Герцберг (Herzberg E.) 214
 Глазов В. М. 299, 629
 Голдфингер Р. 214
 Голей (Golay J. E.) 35
 Голубенко А. Н. 616
 Гордякова Г. И. 430
 Горелик С. А. 616
 Горин Ю. И. 56
 Гортер (Gorter E. W.) 537, 538
 Горюнов Н. А. 523
 Гохберг Б. М. 362, 363
 Гражданкина Н. П. 359
 Греммельмайер (Gremmelmaier R.) 38
 Григорюк Л. В. 358
 Гримли (Grimley T. B.) 557, 562
 Грин (Greene R. F.) 258, 268
 Гришко Ю. С. 183, 209, 234, 437
 Гросс Е. Ф. 391
 Грэнихер (Gränicher H.) 540—543, 545—547, 550
 Грюндиг (Gründig H.) 210
 Грязнов В. М. 130
 Губер (Huber M.) 538, 539
 Губоров Я. А. 431
 Гуггенгейм (Guggenheim E. A.) 94, 99
 Гудмен (Goodman C. H. L.) 520
 Гудффеллоу (Goodfellow T. L.) 563
 Гуриссен (Goorissen J.) 41
 Гурри (Gurry R. W.) 85, 86
 Гусев С. В. 431
 Гусейнов Г. Л. 58
- Давтян О. К. 617
 Даниэль-Бек В. С. 617
 Даркен (Darken L. S.) 85, 86
 Дебай (Debye P.) 116, 117, 211
 Де Бур (De Boer J. H.) 213
 Девошир (Devonshire A. F.) 621, 622
 Девятова Е. Д. 363
 Декам (Descamps J.) 25
 Делимарский Ю. К. 433
 Дельбек (Delbecq C. J.) 397
 Де ля Рю (de la Rue R. E.) 35
 Демпстер (Dempster A. J.) 24
 Джаффе (Jaffé G.) 578
 Джебол (Geballe T. H.) 295
 Джеймс (James H. M.) 321
 Джилл (Gill R. W. A.) 490
 Диккель (Dickel G.) 79
 Дикхофф (Dikhoff J. A. M.) 42, 519
 Диллон (Dillon I. G.) 18
 Динес (Dienes G.) 319
 Дипен (Diepen G. A.) 90
 Днепров В. Г. 617
 Доллоф (Doloff R. T.) 410, 413, 416, 417
 Дравникс (Dravnieks A.) 594
 Древинг В. П. 130
 Дробышев В. Н. 616
 Дудкин Л. Д. 152
 Дунина А. А. 358
 Дунитц (Dunitz J. D.) 532, 534, 543, 545
 Дэкайзер (Dekeyser W.) 563
 Дэш (Dash W. C.) 413
 Дюнвальд (Dünwald H.) 25, 516
 Дюстерхёфт (Düsterhöft H.) 247
- Емильянко О. В. 431
 Енкер (Jonker G. H.) 164, 527—529, 531
 Еремин Е. Н. 130
 Есин О. А. 616
- Жузе В. П. 360, 365
- Завадская Е. К. 436
 Завадский (Zawadzki J.) 591
 Зарипов М. М. 430
 Зверев Г. М. 430
 Зенер (Zener C.) 320, 570
 Зернике (Zernike J.) 134
 Зильберман Г. Е. 60
 Зитен (Zieten W.) 322
 Зуев К. П. 58, 360
- Иванов И. Л. 298
 Извозчиков В. А. 616
 Иида (Iida S.) 180
 Икорникова Н. И. 54
 Иноуэ (Inoue T.) 180
 Иоффе А. Ф. 164
 Йост (Jost W.) 320, 325, 326, 462
- Кайзер (Kaiser W.) 568, 573
 Капица П. 34, 35, 54
 Капланский А. А. 361
 Капустинский А. Ф. 130
 Карапетьянц М. П. 130
 Карапетьянц М. Х. 130
 Карстенсен (Karstensen F.) 41
 Карханин Ю. И. 365
 Кастен (Castaing G.) 25
 Катц (Kats A.) 610
 Катц М. Л. 433
 Кек (Kek P. H.) 35, 36
 Келлер (Keller S. P.) 508
 Келли (Kelly A.) 332
 Келтинг (Kelting H.) 471
 Кингсли (Kingsley J.) 395
 Кип (Kip A. F.) 178
 Кириллин В. А. 130
 Киропулос (Kyropoulos S.) 34
 Киселев А. В. 130
 Киуккола (Kiukkola K.) 613
 Клайншрод (Kleinschrod E. G.) 399
 Клеппа (Kleppa O. J.) 115
 Клифстра (Kleefstra M.) 391
 Клузиус (Clusius K.) 79
 Кобаяси (Kobayashi H.) 610
 Ковальчик Т. Л. 433
 Козловская В. М. 105
 Козырев О. Т. 56
 Кокориш Е. Ю. 55
 Корнеева И. В. 92
 Корниенко Л. С. 430
 Косизев П. Т. 63
 Коссман М. С. 616
 Кот М. В. 58
 Коуэн (Cohan N. V.) 543—545
 Кох (Koch E.) 423, 462, 584
 Коханенко П. Н. 358
 Краснопевцев В. В. 513
 Крафтмакер Ю. А. 332
 Крёгер (Kröger F. A.) 76, 151, 210, 423, 509, 519, 522
 Крестовников А. Н. 130
 Крецу И. В. 58
 Криссман (Kriessman C. J.) 536

- Кричевский И. Р. 139
 Кройт (Kruyt H. K.) 135, 385
 Круземайер (Krusemeyer H. J.) 561
 Крумхансл (Krumhansl J. A.) 177
 Крыжановский Б. П. 364
 Крылов Е. И. 432
 Кузинский (Kuszyński G. C.) 578
 Кузнецов А. Я. 364
 Кузьмин И. П. 54
 Кулиев А. А. 358
 Кулик И. О. 60
 Курник (Kurnick S. W.) 322, 462—464
 Куросава (Kurosawa T.) 621
 Курчатова Б. В. 360
 Кэффин (Caffyn J. E.) 563
- Лавес (Laves F.) 464
 Лаврентьев В. И. 616
 Лавров А. В. 523
 Лазарев В. Г. 332
 Ланге (Lange E.) 593
 Ландер (Lander J. J.) 506, 507, 581, 582
 Ландсберг (Landsberg P. T.) 321
 Латимер (Latimer W. M.) 372, 403
 Лаховский Г. П. 54
 Лебедев В. П. 130
 Левин (Levine E. M.) 68
 Левицкий В. А. 617
 Лели (Lely) 89
 Леммлейн Г. Г. 42
 Леннард-Джонс (Lennard-Jones J. E.) 621, 622
 Леховец (Lehovec K.) 273, 557, 559, 562
 Лечер (Lacher J. R.) 621
 Либовиц (Libowitz G. G.) 625, 626
 Лидьярд (Lidiard A. B.) 171, 187, 212, 462
 Лизер (Lieser H. N.) 462
 Лин (Lin L. Y.) 181
 Линднер (Lindner R.) 499
 Литтлтон (Littleton M. J.) 391, 403, 406, 559
 Логан (Logan R. A.) 244, 245
 Лонжини (Longini R. L.) 15, 258, 268
 Лоренц (Lorenz G.) 610
 Лоренц (Lorenz M. R.) 84, 85
 Лотгеринг (Lotgering F. K.) 48
 Лоусон (Lawson A. W.) 212, 322
 Лурье Б. Г. 209, 234, 358, 437
 Лушик Н. Е. 435
 Лушик Ч. Б. 437
 Льюис (Lewis G. N.) 94
 Лященко В. И. 437
- Маделунг (Madelung G.) 20
 Майбург (Mayburg S.) 244
 Майер (Mayer L.) 578
 Макдональд (McDonald H. J.) 594
 Мак-Калдин (McKaldin J. O.) 279, 299, 302
 Макклур (McClure D. S.) 532, 534
 Макровский Н. П. 629
 Максимова Г. В. 62
 Маненков О. А. 430
 Манка (Manca P.) 243
 Мартинсен (Martienssen W.) 390
 Мартц (Mart D. E.) 610
 Маслаковец И. П. 363, 433
 Медников А. К. 61
 Мейер (Meyer W.) 351
 Мейеринг (Meijering J. L.) 100, 101
 Мейта (Maita J. P.) 204, 206, 244, 286, 292
- Мелик-Гайказян И. Я. 436
 Мень А. Н. 538
 Мизецкая И. В. 54
 Милевский Л. С. 64, 279, 588
 Миллер (Miller A.) 535
 Митофф (Mitoff S. P.) 612
 Миятани (Miyatani S.) 603, 608
 Моллово (Mollwo E.) 218, 227, 392, 395, 396, 399, 400, 408—410, 493
 Морехед (Morehead F. F.) 493
 Морин (Morin F. J.) 152, 207, 244, 279, 286, 287, 291, 292, 294, 295
 Моррисон (Morrison S. R.) 556
 Мортон (Morton G. A.) 44, 45
 Мотт (Mott N. F.) 211, 215, 319, 320, 391, 393, 403, 406, 557, 559, 560, 562, 621
 Мохенти (Mohanty G. P.) 500
 Мохов И. П. 362, 433
 Музер (Mooser E.) 232, 520
 Мур (Moore W. J.) 497, 499
 Мушин А. Н. 183, 209, 234, 358, 361, 437, 462
 Мэдор (Mador I. L.) 217
- Наккен (Nacken R.) 34, 46
 Наследов Д. Н. 512
 Нелдел (Neldel H.) 351
 Неуймин А. Д. 365, 616
 Ниссен (Niessen K. F.) 562
 Ниче (Nitsche R.) 46
 Нобель де (Nobel D., de) 84, 477—479, 481—484, 486, 487, 489
 Новосёлова А. В. 58, 92
 Ньюмен (Newman P. C.) 311
 Ньюмен (Newman R. C.) 228
- Обреимов И. 35, 54
 Овчаренко О. Н. 332
 Озеров Р. П. 434
 О'Кифф (O'Keef M.) 539
 Олсен (Olsen K. M.) 34
 Оргел (Orgel L. E.) 532—534
 Оско В. В. 62
 Оустон А. 540
 Оэл (Oel H. J.) 462
- Пальгуев С. Ф. 365, 616
 Панченков Г. М. 130
 Паркер (Parker R.) 530
 Пастернак И. 391
 Пашинин П. П. 430
 Пелл (Pell E. M.) 205, 206, 220, 221, 286, 416, 417, 567, 569, 583
 Пеннинг (Penning P.) 570—572
 Петров Д. А. 64, 629
 Пизарелло (Pizzarello F.) 31
 Пилат И. М. 431
 Пирсон (Pearson W. B.) 232, 520
 Погодин С. 433
 Погорелый А. Д. 514
 Пол (Pohl R. W.) 385, 497, 499, 509
 Полинг (Pauling L.) 296, 314, 521
 Политов Н. Г. 361
 Попова А. А. 54, 57
 Потапов В. И. 279, 588
 Потемкин А. Я. 279, 588
 Потене (Pauthenet R.) 536, 537
 Поттер (Potter R. F.) 314
 Почер (Pocher) 87, 88
 Прайор (Prior A. C.) 30

- Прайс (Preis H.) 615
 Пренер (Prenner J. S.) 144, 201, 487, 490, 491, 495, 519
 Прим (Prim R. C.) 13—17
 Прингсгейм (Pringsheim P.) 217
 Притчард (Pritchard H. O.) 232
 Прохоров А. М. 430
 Пфанн (Pfann W. G.) 10, 13, 17, 18, 20, 34, 35, 41
 Рабин (Rabin H.) 181
 Ракетте (Racette J. H.) 295—298
 Ракин Г. В. 431
 Рашбрук (Rushbrooke C. S.) 321
 Регель Р. 629
 Рёгенер (Rögener H.) 78, 392—394, 400, 401
 Редингтон (Redington R. W.) 416, 417
 Резухина Т. Н. 616, 617
 Рей (Ray B.) 450
 Реймеров Л. И. 183
 Рейс (Reiss H.) 116, 117, 187, 201, 202, 204—207, 279, 280, 283—292, 294, 295, 568, 573
 Рейтц (Reitz J. R.) 208
 Ремизов С. А. 130
 Рубинштейн Р. Н. 105
 Рид (Read W. T.) 17
 Риз (Rees A. L.) 621, 625
 Рикерт (Rickert H.) 599
 Рикки (Ricci J. E.) 124
 Риль (Riehl N.) 46
 Ричардс (Richards J. L.) 38
 Ричардсон (Richardson A. J.) 90
 Ричман (Richman) 43
 Рогалла (Rogalla W.) 536
 Розенберг (Rosenberg A. J.) 163, 194, 520
 Романенко В. Н. 60
 Ромейн (Romeijn F. C.) 532, 536
 Роос (Roos W.) 392
 Роси (Rosi F. D.) 20
 Ротшильд (Rothschild S.) 490, 491
 Роулинсон (Rowlinson J. S.) 90
 Рудольф (Rudolph J.) 410, 412, 415, 416, 508
 Руппель (Ruppel W.) 243
 Рывкин С. М. 362
 Рюда (Rueda F.) 563
 Сволин (Swalin R. A.) 195, 245, 573, 579
 Секко (Secco E. A.) 499, 500
 Селвуд (Selwood P. W.) 423
 Сергеева В. М. 365
 Сибли (Sibley W. A.) 217
 Силецкий В. С. 130
 Симкович (Simkovich G.) 584
 Синани С. С. 430
 Скотт (Scott A. B.) 223, 226, 506
 Скубенко А. Ф. 437
 Сlichter (Slichter W. P.) 13—17
 Смакула (Smakula A.) 392, 394, 399
 Смитленс (Smiltens J.) 87, 88
 Смирнов С. П. 54
 Смит (Smith G. E.) 212
 Смитс (Smits A.) 620
 Смитс (Smits F. M.) 586
 Соболев В. П. 58
 Соминский М. С. 362, 363
 Сосинов И. И. 433
 Спроул (Sproull R. L.) 410, 416
 Стасив (Stasiw O.) 322, 393, 394
 Стьюбенс Л. С. 363
 Стьюбинс Р. 359
 Стокбаргер (Stockbarger D. C.) 34, 44
 Стокман (Stockman C. H.) 18
 Стразерс (Struthers J. D.) 69, 102
 Стрелков Р. Г. 332
 Стюарт (Stewart G. W.) 621
 Сцигети (Szigeti B.) 314
 Тайлер (Tyler W. W.) 220, 298
 Тамм (Tamm I.) 556
 Тамман (Tammann G.) 34
 Таннхаузер (Tannhauser D. S.) 462—464
 Танума (Tanuma S.) 245, 246
 Твит (Tweet A. G.) 239, 244, 245, 569, 571, 572
 Теймер (Theimer O.) 373, 391, 403
 Телтов (Teltow J.) 187, 462, 463
 Термонд (Thurmond C. D.) 14—16, 102
 Тернбалл (Turnbull D.) 621
 Тиммер (Timmer C.) 410, 412, 416—419
 Тимофеев В. Н. 130
 Тимуск (Timusk T.) 390, 406
 Тойерер (Theuerer H. C.) 21
 Тойозава (Toyozaawa Y.) 398
 Томас (Thomas D. G.) 484, 496, 498, 561
 Томики (Tomiki T.) 217, 231, 568
 Томисима (Tomishima Y.) 208, 315
 Тоси (Tosi M. P.) 208, 313, 399
 Трамбор (Trumbore F. A.) 102, 103
 Тредвелл (Treadwell W. D.) 611
 Трейнор (Trainor A.) 16
 Третьякова Ю. Д. 87
 Трешкина М. Н. 436
 Трофименко А. П. 54
 Тубандт (Tubandt C.) 169, 471, 592
 Турнбалл (Turnbull D.) 118, 228
 Тяпунина Н. А. 565
 Уайтт (Whaite T. R.) 569
 Уббеллоде (Ubbelohde A. R.) 628
 Уилан (Whelan J. M.) 38
 Уиттри (Wittry D. B.) 298
 Уодсли (Wadsley A. D.) 159
 Уотсон (Watson R. B.) 205, 206
 Утида (Uchida Y.) 395
 Фарадей (Faraday B. J.) 217
 Фаулер (Fowler R. H.) 540, 622
 Федорова З. И. 58
 Федорова Н. Н. 523
 Феер (Feher G.) 178
 Фелтиньш И. 512
 Феофилов П. П. 184, 217, 361
 Фервей (Verwey E. J.) 539, 562
 Ферланд (Förland T.) 189
 Ферман (Ferman W. J.) 573
 Фещенко В. Г. 433
 Флайшман (Fleischman H.) 520
 Фокс (Fochs P. D.) 30
 Фракиевич (Frackiewicz B.) 537
 Фрелих (Fröhlich H.) 391
 Френкель (Frenkel J.) 168, 181, 305, 308, 309, 317, 320, 350, 629
 Френкель М. Я. 617
 Фриауф (Friauf R. J.) 171, 591
 Фришше (Fritsche H.) 245, 247
 Фриш (Frisch H. L.) 570, 573
 Фрост А. В. 130

- Фуллер (Fuller C. S.) 69, 207, 221, 269—271, 279, 283, 286—290, 294
Фуми (Fumi F. G.) 208, 313, 373, 399
Фуосс (Fuoss R. M.) 116, 117, 187, 199, 201
- Хааз (Haas C.) 220, 339, 544—546, 551
Хайленд (Heiland G.) 604, 605
Хансен М. 68
Хантельман (Hantelmann P.) 467, 470
Хантингдон (Huntingdon H. B.) 319, 321
Харвей (Harvey W. W.) 164, 212
Харлен (Hurlen T.) 182
Харман (Harman T. G.) 38
Хатсон (Hutson E. R.) 493
Хауффе (Hauffe K.) 557, 560, 584
Хедвалл (Hedwall J. A.) 48
Хейвен (Haven Y.) 231, 320, 470
Хенней (Hannay N. B.) 47
Хогарт (Hogarth) 47
Ходкинсон (Hodkinson R. J.) 134, 135, 384
Холл (Hall R. N.) 14—16, 46, 101, 295—299
Хорн (Horn F. H.) 33, 35, 36, 40, 41
Христи (Christy R. W.) 322
Хэбб (Hebb M.) 589, 601, 603
Хэм (Ham F. S.) 569
Хэммен (Hammen H.) 181
Хюккель (Hückel E.) 116, 117, 211
Хюттиг (Hüttig G. F.) 48
- Циклис Д. С. 139
Цоллвер (Zollwey J.) 418
- Ченг (Cheng L. L.) 81
Черенцова Л. Г. 130
Чернов А. А. 16
Чохральский (Czochralski J.) 33, 34
- Шавлов (Shawlow A. L.) 210
Шалимова К. В. 358
Шамовский Л. М. 358, 360, 432, 513
Шарманин Ю. 430
Шарнин А. А. 432
- Шаровский (Scharowsky F.) 77, 497
Шахов А. В. 130
Швидковский Е. Г. 565
Шейко Л. Н. 433
Шефталъ Н. Н. 58
Шеффер (Scheffer F. E.) 90
Шен (Schön M.) 385
Ширн (Shirn G. A.) 319
Шлиде (Schleede A.) 490
Шлыгин А. И. 160
Шмальцрид (Schmalzried H.) 353, 536, 610, 611, 614
Шол (Schol K.) 43, 88
Шоттки (Schottky W.) 5, 133, 154, 160, 168, 181, 187, 243, 305, 306, 308, 316, 320, 350
Штёбер (Stöber F.) 33, 34
Штейнман (Steinemann A.) 548, 550
Штокманн (Stockmann F.) 154
Штраус (Strauss A. J.) 520
Шубников В. Л. 54
Шубников Л. В. 34, 54
- Эберт (Ebert I.) 462
Эверетт (Everett D. H.) 628
Эверетт (Everett G.) 212
Эдвардс (Edwards R. K.) 140
Эйген (Eigen M.) 544, 551, 554, 578
Эллингхем (Ellingham H. J.) 105
Энгелл (Engell H. J.) 26, 557, 560
Эндерби (Enderby J. A.) 628
Эппл (Apple E. F.) 491, 493
Эпштейн (Epstein D. J.) 537
Эшелби (Eshelby J. D.) 557
- Юм-Розери (Hume-Rothery W.) 302
Юнг (Jung L.) 459, 460
Юрков В. Я. 587
- Яккард (Jaccard C.) 542, 544, 550
Яндер (Jander W.) 48

Содержание

Предисловие	5
Предисловие автора	7
Глава I. Получение, очистка и анализ исходных материалов	9
1. Очистка	9
1.1. Направленная кристаллизация	10
1.2. Зонная плавка	17
1.3. Зонная очистка через паровую фазу	20
1.4. Способы предотвращения загрязнения вещества стенками контейнера; метод плавающей зоны	20
1.5. Комбинированные методы очистки	21
1.6. Дополнительные методы очистки	22
2. Методы анализа	23
2.1. Определение концентрации примесных атомов	23
2.2. Отклонения от стехиометрии	26
2.3. Определение валентности примесных атомов	27
3. Легирование кристаллов	27
4. Выращивание кристаллов и легирование	29
4.1. Выращивание кристаллов из газовой фазы	29
4.2. Выращивание кристаллов из жидкой фазы	33
4.3. Выращивание кристаллов из растворов в расплаве	42
4.4. Выращивание кристаллов из растворов	45
4.5. Кристаллизация в гидротермальных растворах	47
4.6. Выращивание кристаллов с использованием реакций между веществами в твердом состоянии	47
4.7. Сводка методов выращивания монокристаллов различных веществ	48
Литература	60
Глава II. Фазовые равновесия. Диаграммы состояния	66
1. Однокомпонентные системы	66
2. Двухкомпонентные системы, не образующие химических соединений	66
3. Обычные T - x -диаграммы. Влияние постороннего газа	68
4. Двухкомпонентные системы с одним химическим соединением	70
4.1. Равновесия твердая фаза — жидкость — газ. Выращивание кристаллов из расплава	70
4.2. Равновесие твердая фаза — пар. Сублимация	73
4.3. Предотвращение сублимации	75
4.4. Использование равновесий твердая фаза — пар для регулирования состава твердой фазы	75
4.5. Методы регулирования состава пара	77
4.6. Системы, образующие несколько промежуточных химических соединений	81
4.7. Системы свинец — сера, кадмий — теллур, железо — кислород, медь — кислород и кремний — углерод	81
5. Фазовые диаграммы и выращивание кристаллов из пара	89
6. Гидротермальный рост кристаллов. Надкритические явления	90
Литература	92
Глава III. Термодинамика фазовых равновесий	94
1. Однокомпонентные системы	95
2. Двухкомпонентные системы. Уравнение Ван-дер-Ваальса	95
3. Свойства разбавленных растворов	97

3.1. Равновесие твердая фаза — жидкость. Понижение температуры затвердевания растворов	97
3.2. Равновесие жидкость — пар. Повышение температуры кипения растворов. Законы Рауля и Генри	98
4. Общие аналитические выражения для линий ликвидуса. Активности	98
5. Ретроградная растворимость в твердом состоянии. Температурная зависимость коэффициента распределения	100
6. Давление диссоциации соединений. Диаграммы Эллингема	104
7. Расчет P - T - x -диаграмм	105
Литература	105
Глава IV. Свойства и строение кристаллов, жидкостей и газов	107
1. Равновесие в газовой фазе	107
2. Термодинамические функции твердых тел и газов	110
3. Структура жидких растворов	114
3.1. Эффективные взаимодействия между компонентами в жидких смесях	114
3.2. Ионные растворы; эффект Дебая — Хюккеля и образование пар	115
3.3. Химический потенциал; молекулы и ионы	118
4. Некоторые примеры	120
4.1. Равновесие $H_2 + Cl_2$	120
4.2. Равновесие в жидкой фазе; слабые и сильные кислоты в водных растворах	124
4.3. Равновесие между газом и жидкостью; активности и соотношения растворимости	126
Литература	129
Глава V. Фазовые равновесия. Молекулярная теория	132
1. Линии ликвидуса	132
2. Форма кривых давления пара в зависимости от состава газовой фазы	135
Литература	139
Глава VI. Реакции между конденсированными фазами и газовой фазой в открытых системах	140
1. Кремний и германий, нагретые в потоке инертного газа, содержащего кислород. Пассивность	140
2. Сульфиды, нагреваемые в токе $H_2 + H_2S$	142
3. Взаимодействие между сульфидами и газовой фазой, содержащей кислород	144
Литература	149
Глава VII. Дефекты кристаллической решетки	150
1. Нейтральные атомные дефекты	151
2. Электронные дефекты; свободные электроны и дырки	151
3. Заряженные атомные дефекты; энергетические уровни дефектов	154
4. Ассоциаты дефектов	155
5. Примесные атомы и ионы. Простые и ассоциированные примесные дефекты	157
6. Линейные дефекты, дислокации	159
7. Структуры сдвига	159
8. Более точное определение дефектов	160
9. Химические потенциалы электронов и дырок	161
Литература	164
Глава VIII. Влияние дефектов на физические свойства кристаллов	166
1. Свойства, связанные с перемещением атомов	168
2. Свойства, связанные с движением электронов в неосвещаемом кристалле	173
3. Оптические эффекты	175
4. Явления, связанные с захватом электронов	176
5. Магнитные эффекты; парамагнитный, ядерный и циклотронный резонансы	177
6. Теплопроводность	180
7. Параметры решетки и плотность	181
8. Теплоемкость	181

9. Фазовые равновесия	181
10. Химический анализ; отклонения от стехиометрии и валентности ионов	182
11. Ионный проектор	182
Литература	182
Глава IX. Взаимодействие дефектов в кристаллах	186
1. Внутренние равновесия в кристаллах	186
1.1. Квазихимические реакции с участием дефектов	187
1.2. Закон действия масс и эффективные параметры констант равновесия	188
1.3. Различные единицы для выражения концентраций и констант	190
1.4. Последовательность изложения	191
1.5. Равновесие электронов и дырок	191
1.6. Ионизация	192
1.7. Электронные равновесия с участием вырожденных состояний электронов	194
2. Ассоциация	195
2.1. Ассоциация противоположно заряженных дефектов в неполярных кристаллах	201
2.2. Ассоциация противоположно заряженных дефектов в полярных твердых телах (соединениях)	208
2.3. Поправки Дебая — Хюккеля	211
2.4. Ассоциация нейтральных дефектов; образование пар	212
2.5. Образование более крупных ассоциатов; осаждение	221
2.6. Электронные энергетические уровни ассоциатов противоположно заряженных дефектов	228
2.7. Электронные уровни ассоциатов нейтральных дефектов и их связь с энергиями образования	230
2.8. Ассоциация примесных дефектов и дислокаций	233
Литература	234
Глава X. Дефекты в кристаллах чистых простых веществ	237
1. Собственные атомные дефекты	237
2. Полное равновесие дефектов. Метод Броуэра	240
3. Частичное равновесие. Закалка	248
4. Равновесие с паром	249
Литература	251
Глава XI. Дефекты в кристаллах простых веществ, содержащих примесные атомы одного типа	253
1. Образование ассоциатов между примесными атомами и собственными дефектами	253
2. Взаимодействие между примесными и собственными дефектами, связанное с изменением условия нейтральности	254
2.1. Случай, когда концентрация примесных атомов постоянна	255
2.2. Случай, когда активность примесного компонента постоянна	258
2.3. Механизм внедрения примесных атомов и растворимость	259
2.4. Осложнения, возникающие при многократной ионизации дефектов; изменение механизма внедрения примесных атомов в зависимости от их концентрации	264
2.5. Случай, когда атомы примеси располагаются в разных местах решетки	267
3. Общие эффекты взаимодействия	269
4. Ассоциация нейтральных дефектов. Образование кластеров кислорода в германии	269
5. Равновесие твердое тело — жидкость; коэффициенты распределения	271
Литература	273
Глава XII. Дефекты в кристаллах простых веществ, содержащих примесные атомы двух типов	274
1. Кристалл простого вещества, содержащий примесные атомы двух типов, в равновесии с паром	274
2. Частичное равновесие между кристаллом простого вещества, содержащего примесные атомы двух типов, и его паром	276
2.1. Изотермы концентраций дефектов при переменной концентрации акцепторов	278

2.2. Влияние ассоциации на растворимость примесей	280
2.3. Температурная зависимость растворимости примесей при отсутствии ассоциации	281
2.4. Температурная зависимость растворимостей примесей при ассоциации однозарядных дефектов	283
2.5. Температурная зависимость растворимостей примесей при ассоциации двухзарядных дефектов	289
3. Влияние доноров и акцепторов на растворимость амфотерных атомов: системы германий — медь и кремний — медь	295
4. Полное равновесие между кристаллом простого вещества и жидкой фазой, содержащей примесные атомы двух типов	299
5. Аналогия свойств полупроводников и металлов; образование вакансий в γ CuAl и NiAl	302
Литература	303
Глава XIII. Дефекты в кристаллах чистых соединений	305
1. Шесть типов собственного атомного разупорядочения	305
1.1. Разупорядочение по Шоттки	306
1.2. Разупорядочение в междоузлиях	307
1.3. Антиструктурное разупорядочение	308
1.4. Разупорядочение по Френкелю	308
1.5. S-A-разупорядочение	309
1.6. I-A-разупорядочение	309
1.7. Разупорядочение при распределении катионов	310
1.8. Равновесия дефектов в кристаллах с разупорядочением в отдельных подрешетках; иодид серебра (α AgI), сульфид галлия (Ga_2S_3), магнетит (Fe_3O_4), вода (H_2O)	310
2. Расчет констант равновесия	312
2.1. Расчет энергий разупорядочения	313
2.2. Поправки, вытекающие из теории Дебая — Хюккеля	319
2.3. Предэкспоненциальные множители	319
2.4. Влияние общего давления на концентрацию собственных атомных дефектов	321
2.5. Изменения энтропии, энтальпии и объема, связанные с миграцией дефектов	322
3. Фазовые равновесия	326
3.1. Отклонения от стехиометрии и концентрации дефектов	327
3.2. Парциальные давления компонентов	329
3.3. Химические потенциалы компонентов решетки	333
4. Полное равновесие собственных дефектов в чистых соединениях	334
4.1. Высокотемпературные изотермы концентраций дефектов в соединении АВ с разупорядочением по Шоттки	334
4.2. Концентрации дефектов в кристаллах после охлаждения	339
4.3. Температурная зависимость концентраций собственных дефектов	341
4.4. Температурная зависимость концентраций собственных дефектов и давления пара компонентов для соединения АВ, имеющего постоянный состав	342
4.5. Температурная зависимость концентраций собственных дефектов в соединении АВ при постоянном парциальном давлении одного из компонентов	345
4.6. Температурная зависимость концентраций дефектов при частичном равновесии	348
4.7. Донорные и акцепторные эффекты, связанные с собственным атомным разупорядочением	349
4.8. Экспериментальные ограничения. Области устойчивости фаз	350
4.9. Осложнения, связанные с неидеальным поведением системы	350
4.10. Уровень Ферми	352
5. Многокомпонентные соединения	353
Литература	353
Глава XIV. Обзор экспериментальных данных о равновесиях дефектов в кристаллах чистых соединений	355
Литература	358
Глава XV. Сопоставление теории с опытом. Определение констант равновесия	366
1. Сульфид свинца PbS	366

2. Расчет поверхностей свободной энергии и фазовых диаграмм. <i>P</i> - <i>x</i> -сечение для сульфида свинца	375
3. Галогениды щелочных металлов	385
3.1. Бромистый калий KBr	389
4. Окись бария BaO	410
Литература	420
Глава XVI. Дефекты в соединениях, содержащих примесные атомы одного типа	422
1. Изменение механизма внедрения в зависимости от условий приготовления образцов	423
2. Система PbS + Bi или Ag	438
3. Изменение свойств кристалла при введении малых количеств атомов примеси; индикаторы	444
4. Изменение механизма внедрения с концентрацией, обусловленное многократной ионизацией и ассоциацией	447
5. Взаимное влияние избытка компонентов и примеси на растворимость	451
5.1. Механизмы внедрения и фазовые равновесия	453
6. Пределы растворимости; равновесия в присутствии второй конденсированной фазы	453
7. Двухвалентные примесные атомы в галогенидах серебра; система AgBr + Cd	456
7.1. Система AgBr + Cu	464
7.2. Кривые ликвидуса для системы AgCl + CdCl ₂	467
8. Двухвалентные атомы в галогенидах щелочных металлов	467
8.1. Определение параметров, относящихся к разупорядочению, и подвижностей	470
8.2. Нестехиометричность и центры окраски	472
9. Сульфид и теллурид кадмия	476
9.1. Теллурид кадмия	476
9.2. Сульфид кадмия	489
10. Сульфид цинка	490
11. Окись цинка	493
12. Соединения, содержащие амфотерные примесные атомы	501
12.1. Система GaAs + Si; полное равновесие	502
12.2. Система ZnO + Li; полное равновесие	506
13. Изменение валентности ионов	508
Литература	512
Глава XVII. Дефекты в соединениях, содержащих примесные атомы двух типов	516
1. Влияние примесных атомов двух типов на концентрацию собственных дефектов в кристалле	516
2. Взаимное влияние двух примесей на растворимость	517
3. Изменение валентности примесных ионов	521
Литература	523
Глава XVIII. Особенности разупорядочения в шпинелях и льде	524
1. Равновесие катионов в сплошных структурах	
1.1. Нормальные и инверсионные шпинели; валентное распределение в шпинелях и перовскитах	524
1.2. Промежуточное катионное распределение в шпинелях	535
2. Лед	540
2.1. Дефекты в чистом льде	540
2.2. Равновесие дефектов во льде, легированном HF, NH ₃ , и LiOH	547
Литература	552
Глава XIX Равновесие дефектов в поверхностных слоях и вблизи дислокаций	555
Литература	564
Глава XX. Эффекты релаксации	566
1. Образование пар	567
2. Образование новой фазы	569
3. Диффузия	573

3.1. Амбиполярная диффузия	574
3.2. Диссоциативная диффузия	580
3.3. Диффузия в простых веществах, содержащих примесные атомы различных типов	582
3.4. Отклонения от стехиометрии и легирование	584
3.5. Поверхностные эффекты при диффузии	586
Литература	587
Глава XXI. Электрохимия несовершенных кристаллов	589
1. Ячейки с одинаковыми обратимыми электродами	591
2. Ячейки с различающимися обратимыми электродами	592
3. Ячейки с одним обратимым и одним инертным электродом, обладающим электронной проводимостью	595
4. Ячейки с одним обратимым и одним необратимым электродом, обладающим ионной проводимостью	601
5. Симметричные ячейки с двумя необратимыми электродами, обладающими электронной проводимостью	603
6. Ячейки с двумя необратимыми электродами, обладающими ионной проводимостью	605
7. Ячейки с двумя необратимыми электродами. Один электрод является электронным, а другой — ионным проводником	606
8. Ячейка, в которой один из электродов является проводником, обладающим проводимостью за счет посторонних ионов, а в качестве другого используется инертный проводник с электронной проводимостью	610
9. Использование электрохимических ячеек для определения свободных энергий реакций	610
10. Твердые топливные элементы	614
Литература	615
Глава XXIII. Дефектность решеток и фазовые переходы	618
1. Гистерезис и метастабильное равновесие	627
2. Повышенная реакционная способность вблизи точки фазового перехода	628
Литература	629
Обозначения	631
Предметный указатель	635
Указатель авторов	644

Ф. Крёгер

ХИМИЯ НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Редактор *В. С А Х А Р О В*

Художник *Н. Фильчагина*

Художественный редактор *Р. Свирик*

Технический редактор *И. Дерва*

Сдано в производство 27/III—1969 г.

Подписано к печати 23/X—1969 г.

Бумага № 1. Формат 70×108¹/₁₆=20,5 бум. л.

Усл. печ. л. 57,4. Уч.-изд. л. 55,87.

Изд. № 3/4456. Цена 4 р. 93 к. Зак. 947.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9

