

Б. Ф. Ормонт

ВВЕДЕНИЕ
В ФИЗИЧЕСКУЮ
ХИМИЮ
И КРИСТАЛЛО-
ХИМИЮ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ

ГРУППА	I	II	III	IV	V	VI	VII
Максимальная валентность по кислороду. Распределение электронов в атоме	1	2	3	4	5	6	7
1	1	2	—	—	—	—	—
K	H 1 1,00797 1(99,986) 1(0,014)						
L	Li 3 6,941 2(42,7) 1(57,3)	Be 4 9,01218 2(91,000)					
K							
M	Na 11 22,98977 8(23,100)	Mg 12 24,305 8(24,78,6) 2(25,11,3) 2(26,10,1)					
N	K 19 39,098 2(39,03,08) 6(41,6,91) 2(40,0,121)	Ca 20 40,08 2(40,06,96) 6(44,2,06) 2(42,0,64) 2(48,0,19) 8(43,0,15) 2(46,0,0034)	Sc 21 44,9559 1(45,100)	Ti 22 47,90 2(47,73,45) 6(46,0,95) 2(47,7,75) 2(49,5,51) 2(50,5,34)	V 23 50,9414 3(51,99,75) 6(50,0,25)	Cr 24 51,996 5(52,83,79) 6(53,9,43) 2(50,4,49) 8(54,2,30)	Mn 25 54,9380 5(55,100)
O	Rb 37 85,4678 2(85,72,8) 8(87,27,2)	Sr 38 87,62 2(88,82,56) 6(86,9,86) 6(87,7,02) 6(84,0,56)	Y 39 88,9059 0(89,100)	Zr 40 91,22 2(90,51,6) 2(94,17,5) 6(92,17,1) 2(91,11,0) 2(96,2,4)	Nb 41 92,9064 0(93,100)	Mo 42 95,94 1(96,2,4) 5(96,16,6) 6(95,16,1) 2(92,14,9) 2(97,9,65)	Tc 43 98,9062
P	Cs 55 132,9054 1(133,100)	Ba 56 137,33 2(138,71,66) 0(137,11,32) 6(136,7,81) 2(135,6,59)	La 57 138,9055 1(139,99,91) 1(138,0,09)	Hf 72 178,49 2(180,35,14) 6(178,27,13) 2(177,18,47) 2(179,13,85)	Ta 73 180,9479 3(181,100)	W 74 183,85 4(184,20,1) 6(186,29,8) 2(182,22,6) 2(183,17,3)	Re 75 186,27 5(187,62,93) 6(185,37,07)
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,100)	Pa 91 231,0359 6(232,100)	U 92 238,03 1(237,0482)	Np 93 237,0482
P							
O							
N							
M							
L							
K							
Q	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 [227]	Th 90 232,038 2(232,10			

СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

VIII	IX	X	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
8	6	4	2-3	2	3	4	5	6	7	0
—	—	—			3	4	3	2	1	0
									(H)	He ² _{4,00260}
										¹³ (0,005) ⁴ (100)
					1 B ⁵ _{10,811}	2 C ⁶ _{12,01115}	3 N ⁷ _{14,0067}	4 O ⁸ _{15,9994}	5 F ⁹ _{18,998403}	6 Ne ¹⁰ _{20,179}
					2 11(81,2)	2 12(98,9)	2 14(99,62)	2 16(99,76)	2 19(100)	2 20(90,51)
					2 10(18,4)	2 13(1,1)	2 15(0,38)	2 17(0,04)	2 22(9,21)	2 21(0,21)
					1 Al ¹³ _{26,98154}	2 Si ¹⁴ _{28,086}	3 P ¹⁵ _{30,97376}	4 S ¹⁶ _{32,064}	5 Cl ¹⁷ _{35,453}	6 Ar ¹⁸ _{39,948}
					2 27(100)	2 28(92,2)	2 31(100)	2 32(95,1)	2 35(75,4)	2 40(99,632)
					8 29(4,7)	8 30(3,1)	8 31(100)	8 34(4,2)	8 37(24,6)	8 36(0,307)
					2 2	2 2	2 2	2 33(0,74)	2 36(0,016)	2 38(0,061)
0 Fe ²⁶ _{55,847}	0 Co ²⁷ _{58,9332}	0 Ni ²⁸ _{58,70}	0 Cu ²⁹ _{63,546}	0 Zn ³⁰ _{65,38}	1 Ga ³¹ _{69,72}	2 Ge ³² _{72,59}	3 As ³³ _{74,9216}	4 Se ³⁴ _{78,96}	5 Br ³⁵ _{79,904}	6 Kr ³⁶ _{83,80}
2 56(91,7)	2 59(100)	2 58(67,6)	2 63(69,1)	2 64(48,9)	2 69(60,2)	2 70(76,5)	2 75(100)	2 80(49,9)	2 81(49,4)	2 84(57,1)
6 54(6,04)	6 60(26,7)	6 62(3,8)	6 65(30,9)	6 66(27,8)	6 67(18,6)	6 72(27,4)	6 73(27,4)	6 78(23,6)	6 79(50,6)	6 86(17,47)
6 57(2,11)	6 61(1,2)	6 64(0,88)	6 67(4,1)	6 68(18,6)	6 70(0,6)	6 73(7,8)	6 76(7,7)	6 82(9,1)	6 83(11,53)	6 88(2,01)
8 58(0,28)	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2
2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2
0 Ru ⁴⁴ _{101,07}	0 Rh ⁴⁵ _{102,9055}	0 Pd ⁴⁶ _{106,4}	0 Ag ⁴⁷ _{107,868}	0 Cd ⁴⁸ _{112,41}	1 In ⁴⁹ _{114,82}	2 Sn ⁵⁰ _{118,69}	3 Sb ⁵¹ _{121,75}	4 Te ⁵² _{127,60}	5 I ⁵³ _{126,9045}	6 Xe ⁵⁴ _{131,30}
1 102(31,34)	1 103(100)	1 106(2,7)	1 107(51,35)	1 114(28,0)	1 115(95,5)	1 120(32,9)	1 121(57,25)	1 130(34,4)	1 127(100)	1 132(26,96)
0 104(18,27)	0 108(26,8)	0 105(22,6)	0 109(48,65)	0 112(24,2)	0 113(4,5)	0 118(23,9)	0 123(42,75)	0 128(31,8)	0 129(26,23)	0 133(21,17)
0 101(16,98)	0 110(13,3)	0 106(27,2)	0 111(13,0)	0 110(12,9)	0 112(14,2)	0 116(14,2)	0 119(8,6)	0 125(7,0)	0 124(4,6)	0 134(10,54)
6 98(12,83)	6 102(0,8)	6 104(5,3)	6 113(12,3)	6 114(7,3)	6 117(7,6)	6 124(6,0)	6 125(7,0)	6 126(6,0)	6 127(6,0)	6 135(8,95)
6 100(12,70)	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2
2 96(5,68)	2 18	2 18	2 18	2 18	2 18	2 18	2 18	2 18	2 18	2 18
8 98(2,22)	8 8	8 8	8 8	8 8	8 8	8 8	8 8	8 8	8 8	8 8
2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2
0 Os ⁷⁶ _{190,2}	0 Ir ⁷⁷ _{192,22}	0 Pt ⁷⁸ _{195,09}	0 Au ⁷⁹ _{196,9665}	0 Hg ⁸⁰ _{200,59}	1 Tl ⁸¹ _{204,37}	2 Pb ⁸² _{207,19}	3 Bi ⁸³ _{208,9804}	4 Po ⁸⁴ _[210]	5 At ⁸⁵ _[210]	6 Rn ⁸⁶ _[222]
2 192(41,0)	2 193(61,5)	2 195(33,7)	2 196(100)	2 202(29,6)	2 205(70,9)	2 208(52,3)	2 209(100)	2 210(100)	2 210(100)	2 210(100)
6 190(26,4)	6 191(38,5)	6 194(32,8)	6 197(100)	6 200(23,3)	6 203(29,1)	6 206(23,6)	6 207(22,6)	6 208(22,6)	6 209(22,6)	6 210(22,6)
6 189(16,1)	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2
2 188(13,3)	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2
32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)	32 187(1,64)
18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)	18 186(1,59)
8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)	8 184(0,018)
2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2

Примечания к периодической системе по Ормонту (1932-1934)

Оболочкам от K до Q отвечает монотонный рост главного квантового числа и от 1 до 7.

В клетке каждого элемента показаны:

1. Химическое обозначение и атомный номер (вверху справа).

2. Распределение электронов по уровням (слева).

3. Атомная масса (вторая строка).

4. Массовые числа изотопов, встречающихся в природном элементе, и в скобках их процентное содержание в порядке убывания. Радиоактивные изотопы отмечены звездочкой. В таблицу не включены некоторые ионы редких земель.

Распределение электронов в оболочках элементов актиноидов в их основном состоянии отличается тем, что ввиду близости энергетических 5f- и 6d-уровней электроны не занимают монотонно 5f-уровни от 1 до 14 электронов, сохраняя на 5f-уровне 1 электрон (такое распределение имеет место лишь у Pa, U, Cm, Lr), но то образуют конфигурацию 5f²6d² (у Th), то полностью переходят на 5f-уровень (Np, Pu, Am, Bk, Cf, Es, Fm, Md и No).

Ввиду близости квантовых уровней валентных электронов (5d и 6f) элементы Th-U ранее рассматривались как гомологи Hf-W. Это отмечено в таблице в группах 4-6 (в скобках).

Б. Ф. Ормонт

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ И КРИСТАЛЛО- ХИМИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Издание третье,
исправленное и дополненное

Под редакцией
проф. В. М. ГЛАЗОВА

Допущено
Министерством высшего и среднего специального
образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов высших
технических учебных заведений



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1982

ББК 24.5

О-67

УДК [541.1+548.3]: 621.315.59(075)

Рецензент: проф. А. Н. Харин
(Таганрогский радиотехнический институт)

Ормонт Б. Ф.
О-67 Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: Учеб. пособие для студентов техн. вузов / Под ред. В. М. Глазова. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. школа, 1982. — 528 с., ил.
В пер.: 1 р. 50 к.

Рассматриваются физико-химические и кристаллохимические аспекты теории полупроводников: элементы теории симметрии и теории кристаллической решетки, физико-химического, рентгенографического, электронографического и нейтронографического фазового анализа, химической термодинамики и кинетики. Особое внимание уделено влиянию термодинамических условий синтеза на свойства полупроводниковых материалов в проблеме зависимости между их энергетическими, механическими и электрохимическими свойствами. Третье издание (2-е вышло в 1973 г.) существенно переработано и дополнено новыми данными (фазовые переходы в жидких кристаллах, ионное внедрение в полупроводники).

Предназначается для студентов высших технических учебных заведений.

О $\frac{1805000000-582}{001(01)-82}$ 49—82

ББК 24.5
541 : 6Ф0.32

© Издательство «Высшая школа», 1973
© Издательство «Высшая школа», 1982, с изменениями

Автор предлагаемого пособия, один из крупных физико-химиков нашей страны, проф. Б. Ф. Ормонт скоропостижно скончался в 1978 г. В это время рукопись его книги «Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников» была полностью им подготовлена для переиздания и сдана в издательство. Два предыдущих издания (I — в 1968 г., II — в 1973 г.) хорошо зарекомендовали себя и получили заслуженное признание специалистов.

В связи с некоторыми изменениями в программах, по которым готовят специалистов с привлечением данного учебного пособия, издательство «Высшая школа» обратилось ко мне с просьбой взять на себя труд по его научному редактированию.

Автор книги проф. Б. Ф. Ормонт был признанным специалистом в области физической химии и кристаллохимии полупроводников и весьма квалифицированным педагогом. Он апробировал свой курс на протяжении многих лет, читая его студентам Ленинградского электротехнического института им. В. И. Ульянова (Ленина). Рукопись весьма значительно переработана проф. Б. Ф. Ормонтом и содержит доброкачественный материал, отражающий современные достижения физической химии и кристаллохимии полупроводников. Книга в основном отвечает требованиям и программе курсов, читаемых студентам технических вузов, выпускающих инженеров по специальностям 0629, 0604, 0643 и смежным с ними.

Научное редактирование книги коснулось главным образом разделов, посвященных анализу фазовых равновесий и термодинамике фаз переменного состава и свелось, по сути дела, к частичным сокращениям. В частности, из книги изъяты отдельные параграфы по фазам внедрения, которые не являются полупроводниками и представляют узкоспециальный интерес. Кроме того, удалены некоторые дискуссионные положения, развитые покойным автором.

Третье издание книги Б. Ф. Ормонта будет, на наш взгляд, весьма ценным пособием при подготовке инженеров по указанным специальностям. Кроме того, книга будет несомненно полезна аспирантам и научным работникам, в той или иной степени связанным с полупроводниками.

Выход в свет этой книги явится лучшим памятником покойному автору, который внес весомый вклад в развитие наших представлений о структуре и свойствах твердых тел, являющихся полупроводниками.

При подготовке третьего издания большую помощь оказали рецензент книги проф. А. Н. Харин и доц. В. И. Смирнова, которым редакция приносит свою благодарность.

Проф. В. М. Глазов

Интерес к электрофизическим свойствам веществ начал проявляться с XVIII в. и особенно усилился к концу XIX в. с открытием возможности передачи электрической энергии на большие расстояния.

В результате исследований выявилась группа веществ, проводящих электрический ток плохо по сравнению с металлами, но хорошо по сравнению с диэлектриками. Удельная электрическая проводимость металлов от $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и выше, диэлектриков $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и ниже [1]. Вещества с промежуточными значениями удельной электрической проводимости — от 10^6 до $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, названные полупроводниками, естественно, были непригодны ни в качестве материалов для передачи электрического тока, ни для изоляции последнего от утечки и большого интереса в электротехнике не вызывали. Такие из них, как селен, теллур, кремний и др., известны в химии с начала XIX в. Другие, как германий или карбид кремния, — с конца того же столетия; некоторые применялись в технике для целей, не связанных с их полупроводниковыми свойствами. Например, селен использовался для обесцвечивания и окрашивания стекла, карбид кремния — как абразив при изготовлении инструментов, как жаростойкое тело сопротивления электропечей и т. п.

Только с 1920 г. селен, а с 1926 г. куприт (Cu_2O) стали применять как полупроводники для производства выпрямителей тока. В 1923 г. Шоттки опубликовал теорию сухих выпрямителей.

Хотя явление термоэлектричества и ряд Зеебека известны с 1822 г. (причем в этом ряду фигурировали и вещества, позже оказавшиеся полупроводниками), но лишь в 1929 г. А. Ф. Иоффе впервые указал на особую перспективность повышения к. п. д. термоэлектродвигателя на полупроводниках. Таким образом, к 1930 г. значение полупроводников для техники только начинало вырисовываться. Потребовалось создание современной теории твердого тела — теории реального кристалла и квантовой статистики, бурное развитие химии особочистых веществ, активный рост (на базе применения полупроводников) производства фотосопротивлений, фотоэлементов, термисторов, выпрямителей тока, варисторов, термоэлектродвигателей и др. и, наконец, открытие транзистора (1947), чтобы полупроводниковая электроника заняла свое современное место в новой технике — в радиоэлектронике, телемеханике, вычислительной технике, электровозрождении, атомной энергетике, ракетной технике, освоении космоса и т. д. Гигантский рывок вперед был вызван бурным развитием м и к р о э л е к т р о н и к и.

Физика полупроводников в настоящее время опирается на детально разработанную теорию и весьма богатый экспериментальный материал. В ее становлении очень большую роль сыграли советские ученые во главе с А. Ф. Иоффе и другими выдающимися исследователями.

Напротив, химия, особенно физическая химия полупроводников, стала развиваться во всем мире гораздо позже. Дело в том, что специфические особенности полупроводников обнаруживаются лишь при достаточной степени чистоты и определенном строении полупроводниковой фазы и притом в условиях постановки всего исследования под определенным углом зрения. Все это, как правило, в прежние годы не имело места. Лишь за последние 20 лет во многих странах исследования по физической химии особочистых материалов и полупроводников получили быстрое развитие. За эти годы на развитой научной базе создано полупроводниковое материаловедение.

Перед современной физической химией стоят задачи, требующие творческого видоизменения многих ее теоретических подходов и экспериментальных методов исследования и в результате — создания физической химии полупроводников. Это вызвано, в частности, рядом особенностей их свойств. Важнейшими особенностями полупроводников являются:

1) очень высокая чувствительность свойств

а) к малейшим следам примесей; специально различают электрическую проводимость чистого («собственного») полупроводника и примесного полупроводника (см. гл. VIII) [4];

б) к малым изменениям температуры; температурный коэффициент электрической проводимости положителен (в отличие от металлов);

в) к действию света и вообще различных излучений;

г) для соединений (например, бинарных AB_{1-y}) — к малейшим изменениям основного состава в пределах самых узких областей гомогенности (самых малых значений y) с образованием или исчезновением незанятых узлов — вакансий, связанных с зарядом;

2) значительные термоэлектродвижущие силы и способность к выпрямлению тока.

Примеси и, в случае соединений переменного состава, ничтожные изменения основного состава в пределах области гомогенности (например, от AB до AB_{1-y} , где $y = 0 \div 0,01$ и даже до $0,001$) могут изменить электрическую проводимость полупроводника на 8—10 порядков.

Диэлектрики сходны с полупроводниками по поведению при воздействиях, названных в п. 1, и температурный коэффициент их электрической проводимости также положителен (у металлов он отрицателен).

Согласно современной теории твердого тела часть валентных электронов активно участвует в процессе электрической проводимости, который описывается уравнением

$$\sigma = ne\mu_- + pe\mu_+,$$

где σ — удельная электрическая проводимость; e — заряд электрона, n и p — концентрация отрицательных (электронов) и положительных (дырок) носителей заряда; μ_+ и μ_- — их подвижности, под которыми понимают среднюю скорость передвижения носителей заряда (см/с) при напряженности поля 1 В/см, т. е. размерность подвижности равна $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

У металлов примерно каждый атом участвует в проводимости хотя бы одним электроном, т. е. концентрация электронов проводимости порядка $\sim 10^{22} - 10^{23}$ в 1 см^3 . Увеличение температуры, не меняя существенно n , уменьшает μ вследствие рассеяния электронов проводимости решеткой; электрическая проводимость с температурой падает.

У полупроводников при комнатной температуре концентрация носителей n или p на несколько порядков ниже, чем у метал-

лов, но очень быстро растет с температурой, резко перекрывая эффект уменьшения подвижности: электрическая проводимость полупроводников уже в области температур, близких к комнатной, становится значительной. Более точно см. § VIII. 3.

У д и э л е к т р и к о в концентрация электронов проводимости при комнатной температуре на много порядков ниже, чем у металлов. И хотя с температурой концентрация, а с ней и электрическая проводимость быстро растет, абсолютные значения последней в области умеренно высоких температур еще очень малы. Диэлектрики скорее пригодны в этих интервалах температур к роли пассивных элементов схем в отличие от полупроводников, из которых создают активные элементы.

Однако современная техника стремительно движется в сторону использования высоких температур. Поэтому вряд ли может вызвать сомнения вывод, что и диэлектрики в этом отношении весьма перспективны. Особое место в технике занимают пьезо- и сегнетоэлектрики.

В полупроводниковой электронике важнейшую роль играет, как известно, граница между областями с отрицательными (—) и положительными (+) носителями заряда в полупроводнике — электронно-дырочный $p-n$ -переход. На нем можно осуществить выпрямление тока (1929), а система из нескольких $p-n$ -переходов образует транзистор — феноменальный прибор электроники.

Развитие микроэлектроники в последние 20 лет продиктовано бурным развитием космической техники, ракетостроения, сверхзвуковой авиации — областей техники, где требуется микроминиатюризация электронной аппаратуры, уменьшение ее массы и объемов в сотни тысяч и миллионы раз, увеличение быстродействия этой аппаратуры до миллиардов и десятков миллиардов раз в секунду; резкое уменьшение энергозатрат на ее функционирование, увеличение надежности работы электронной аппаратуры до степени практически стопроцентной гарантии.

Осуществить подобные неслыханные научно-технические требования простой пропорциональной миниатюризацией аппаратуры невозможно; требовалось создавать активные элементы приборов (например, транзисторы) размером в десяток атомных диаметров. При таких размерах невозможно применение механического монтажа и необходимо перейти к физико-химическим методам осуществления производства (например, конденсация на подложку пленок, образующих сколь угодно малый электронный прибор). Отсюда и необходимость выработки новых теоретических принципов управления подобными технологиями, рожденных диалектическим синтезом законов физической химии и передовой электронной техники.

Если полупроводниковая электроника в большой мере опирается на физическую химию, то микроэлектроника по самому характеру производственных процессов является ветвью современной физической химии. Изучение физической химии и кристаллохимии необходимо инженерам электроники и микроэлектроники.

Важнейшие единицы по Международной системе (СИ) и внесистемные*

Меры	СИ	Внесистемные	Примечания
Длины	метр (м, <i>m</i>)	сантиметр (см, <i>cm</i>) = = 10^{-2} м микрон (мкм) = 10^{-6} м ангстрем (А) = $0,1$ нм = = 10^{-8} см = 10^{-10} м килоикс (кХ) = = $1,00202$ А = = $1,00202 \cdot 10^{-10}$ м	1 м = 1650763,73 длин волн в вакууме излучения атома К86 для перехода $2p_{10}-5d_5$ (оранжевая линия) $\lambda = 0,6057$ мкм (μ)
Объема	кубический метр (м ³)	литр = $1,000028 \cdot 10^{-3}$ м ³ кубический сантиметр = = 10^{-6} м ³ кубический ангстрем = = 10^{-24} см ³ = 10^{-30} м ³	
Массы	килограмм, (кг, <i>kg</i>)	грамм (г, <i>g</i>) = 10^{-3} кг миллиграмм (мг) = = 10^{-6} кг	1 кг — масса платинового эталона, хранящегося в Национальном Архиве Франции. Не отвечает точно массе 1 кубического дециметра воды
Силы (веса)	ньютон (Н, <i>N</i>)	килограмм-сила, килопонд (кп, <i>kp</i>) = = $9,80665$ Н	1 Н — сила, сообщаемая телу с постоянной массой 1 кг ускорение в 1 м/с ² кп — сила, сообщаемая телу с постоянной массой в 1 кг ускорение $g = 9,80665$ м/с ²
Давления	ньютон/м ² = паскаль (Па, <i>Pa</i>)	атмосфера техн. (ата) = = кг-сила/см ² = = $9,80665 \cdot 10^4$ Н/м ² = = $9,80665 \cdot 10^4$ Па 1 мм рт. ст. = 1 торр = = $133\,322$ Н/м ² = = $133\,322$ Па	
Времени	секунда (с, <i>s</i>)		
Энергии	джоуль (Дж, <i>J</i>) = = ватт-секунда = = 10^7 эрг	калория термохимическая = $4,1840$ Дж калория международная = $4,1868$ Дж электрон-вольт (эВ) =	электрон-вольт $\cdot N_0$ (где N_0 — постоянная Авогадро), электрон-вольт на 1 моль, обозначаемый также эВ, приме-

Продолжение табл.

Меры	СИ	Внесистемные	Примечания
		$= 1,60207 \cdot 10^{-19}$ Дж = $= 1,60207 \cdot 10^{-12}$ эрг = $= 3,82904 \cdot 10^{-20}$ кал электрон-вольт $\cdot N_0 =$ $= 23,0689 \approx$ $\approx 23,07$ ккал	няется в термодинамических расчетах для перехода к величинам ΔH (изменение энтальпии) и другим термодинамическим функциям
Температуры	градус (град)		
Силы электрического тока	ампер (А)		
Количества электрического тока	кулон (Кл) = ампер-секунда = А·с		

* В книге внесистемные единицы используются в тех случаях, когда приводятся графики, а также другие данные, заимствованные из литературы.

Важнейшие постоянные

Постоянная Авогадро	$N_0 = 6,02407 \cdot 10^{23}$
Заряд электрона	$e = 1,60207 \cdot 10^{-19}$ Кл
Фарадей	$F = eN_0 = 96520$ Кл
Постоянная Больцмана	$k = 1,38042 \cdot 10^{-23}$ Дж/град
Универсальная газовая постоянная	$R = kN_0 = 8314,31$ Дж/кмоль $\times$ $\times$ град (по углеродной шкале)
Килограмм-молекулярный объем в нормальных условиях	$V_0 = 22,4135$ м ³ /кмоль
Масса покоя электрона	$m_0 = 9,1085 \cdot 10^{-31}$ кг
Постоянная Планка	$h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Скорость света в вакууме	$c = 2,997927 \cdot 10^8$ м/с
Энергия фотона с длиной волны $\lambda = 1$ мкм	$E = 1,23977 \approx 1,24$ эВ
Постоянная Ридберга	$\bar{R}_H = 10967759,6$ м ⁻¹
для водорода (через волновое число)	$R_H = \bar{R}_H c = 3,2881 \cdot 10^{15}$ с ⁻¹
(через частоту)	
для бесконечной массы	$R_\infty = 3,2898 \cdot 10^{15}$ с ⁻¹

Литература

1. Хенней Н. и др. Полупроводники. — М. — Л.: ИЛ, 1962, с. 5 и сл.
2. Ормонт Б. Ф. О значении физической химии для развития полупроводниковой электроники. — Радиоэлектроника, вып. 8 и 9, 1960, с. 3.
3. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
4. Полупроводниковые приборы. Терминология. АН СССР. Комитет научно-технической терминологии. Вып. 69. — М.: Наука, 1965.
5. Ормонт Б. Ф. и Смирнов В. И. Создание управляющих микроприборов физико-химическими методами. Новое в жизни, науке, технике. Серия химия, 4. — М.: Знание, 1977.

**§ 1. Химические системы, компоненты и фазы.
Агрегатные состояния**

Химическая система. Совокупность химических веществ (компонентов системы), находящихся в том или ином фазовом состоянии, мысленно выделенная (изолированная) из окружающей среды, называется *химической системой*.

Химическая система описывается уравнением реакции. Например, $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{вода}}$ — реакция плавления льда. Лед и вода образованы одним и тем же веществом H_2O , находящимся в двух разных состояниях. В реальных условиях они могут помещаться в сосуде, над ними может быть воздух в смеси с водяным паром и т. д. Рассматривая процесс плавления льда, мы можем не включить в систему все остальные вещества, кроме льда и воды. В других случаях включить только некоторые, например водяной пар и т. д.*

Как известно, *химический элемент* — это род атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра. Соединяясь друг с другом, однородные атомы образуют *простые вещества*; разнородные атомы образуют *химические соединения*, или *растворы* друг в друге, или *механическую смесь* простых веществ.

Химический компонент. Вещества, образующие данную химическую систему, называются ее *химическими компонентами* **. В системе $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ один и тот же химический компонент H_2O переходит из одного агрегатного состояния в другое. Эта система *однокомпонентная*.

Агрегатные состояния. Известны четыре основных агрегатных состояния вещества (определение понятия «агрегатное состояние» см. § 1. 23): твердое, жидкое, газообразное (парообразное), плазменное. Из них первые три известны давно. Четвертое до последнего времени не изучалось. Теперь в связи с развитием техники стали возможны исследования плазмы.

* Исходя из уравнения $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{вода}}$ можно подумать, что при описании системы задается лишь агрегатное состояние. Следует иметь в виду, что одно и то же вещество в данном агрегатном состоянии может иметь разное фазовое состояние (например, Сграфит и Салмаз или $\text{O}_{2,\text{газ}}$ и $\text{O}_{2,\text{газ}}$), которое должно быть указано.

** Не смешивать с понятием *независимого химического компонента*, используемым в правиле фаз (см. § III.17).

Согласно классическому определению в твердом состоянии вещество с трудом изменяет объем и форму (ничтожно мало сжимается и деформируется), в жидком — с трудом изменяет объем, но легко форму (ничтожно мало сжимается, но легко деформируется), в газообразном (или парообразном) легко изменяет и объем и форму. Во всех этих трех состояниях вещества химическая целостность и индивидуальность атомов сохраняются. В плазменном состоянии атомы под воздействием огромных температур, измеряемых миллионами градусов, распались на составные части, утратили химическую индивидуальность.

Характеристика агрегатных состояний по их сжимаемости и деформируемости более или менее справедлива для газов. Для твердых тел и жидкостей ее следует считать неточной и пользоваться структурными (см. гл. I и II) и термодинамическими (см. гл. III) критериями. Поэтому классическое определение жидкого и твердого состояний при строгой трактовке вопроса непригодно.

Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы. Химические системы могут быть *гомогенными* — физически однородными, даже если они и неоднородны в химическом отношении. Смесь химических компонентов (азот, кислород и др.), составляющих воздух, или их раствор в воде образуют гомогенную — однофазную химическую систему.

Согласно классическому определению *фаза* — это гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела. Как мы увидим (см. гл. III), это определение неточно, но здесь им можно удовлетвориться. Системы, состоящие более чем из одной фазы, называются *гетерогенными*.

Если бросить в воду кристалл хлорида натрия, система станет двухфазной (соль + раствор), если соль полностью не растворится, система не превратится в однофазную (раствор).

Все гомогенные части гетерогенной системы (телá), одинаковые по химическому составу, строению и агрегатному состоянию, с о с т а в л я ю т о д н у ф а з у.

Если нас интересуют какие-то конкретные, например полупроводниковые, свойства твердого тела, следует точно установить, является оно однофазным или нет. В последнем случае надо выявить, к какой из фаз относится важное для нас свойство. Выделив соответствующую фазу, можно усилить его проявления. Иногда же необходимые свойства достигаются именно в двухфазной или трехфазной системе.

Определяя количество фаз в системе, не следует делать поспешных выводов. Можно ли считать систему однофазной, поместив кусочек селена в пробирку и откачав из нее газ (воздух)? Нет, ибо селен способен испаряться и в пробирке образуется пар селена. Такая система является минимум двухфазной. Если бы в пробирке остался воздух, его смесь с парами селена все равно образовала бы одну газовую фазу. Но не исключено, что в твердом кусочке селена присутствует не одна, а несколько разных твердых фаз селена, например серый и красный селен, т. е. система может оказаться трехфазной, и т. д.

Вещества одного и того же химического состава, в одном и том же твердом агрегатном состоянии могут иметь совершенно различные

свойства, например алмаз и графит — разные кристаллические формы углерода. Фазовое состояние их различно. Различие свойств вызывается разным строением, разной энергией образования из атомов и другими различными термодинамическими функциями.

Фазовая характеристика твердого тела (особенно полупроводника) имеет не только большое практическое, но и принципиальное значение, ибо *формой существования химического соединения в твердом агрегатном состоянии * является фаза.*

§ 2. О твердом — кристаллическом — состоянии вещества.

Закон постоянства углов кристалла

Выше мы говорили о неточности классического определения твердого и жидкого состояний вещества. «Твердые» с классической точки зрения стекло или застывшая смола в действительности оказываются переохлажденными жидкостями. Подлинно твердым состоянием является кристаллическое. Кристаллы очень разнообразны по форме. Кому не приходилось любоваться причудливыми узорами льда на стекле, красивыми шестилучевыми звездочками. Каменная соль, часто встречающаяся в природе, образует кубические (рис. I.1, а), алмаз — октаэдрические кристаллы (рис. I.1, б).

По определению Г. В. Вульфа [5], *кристаллом называется тело, ограниченное в силу своих внутренних свойств плоскими поверхностями — гранями.* Многогранная и плоскогранная форма кристалла служит лишь одним из выражений свойств составляющего его вещества, и правильное, исчерпывающее определение кристалла должно, очевидно, характеризовать именно те внутренние свойства вещества, которые отличают кристаллизованное вещество от аморфного или жидкости и внешним выражением которого является многогранная форма кристалла.

Наука о кристаллах и о кристаллическом состоянии вещества называется *кристаллографией*. Для кристаллов характерны правильные формы и их симметрия. Исследованием геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов занимается *геометрическая кристаллография*. Связь между геометрией внешней формы и внутренним строением кристаллов, с одной стороны, и их физическими свой-

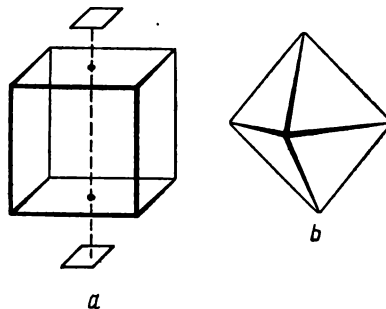


Рис. I.1. Кристаллы каменной соли (а) и алмаза (б)

*За исключением молекулярных кристаллов.

ствами — с другой, устанавливается *физической кристаллографией*, являющейся мостом в физику твердого тела.

Наука, изучающая связь между химическим составом твердой фазы, ее кристаллическим строением и свойствами, называется *кристаллохимией*.

В кристаллографии широко применяются термины, образованные производными от греческих слов. Так, монос — один; ди, три, тетра, пента, гекса, окта, додека, поли — соответственно, два, три, четыре, пять, шесть, восемь, двенадцать, много.

Эдра — грань. Моноэдр, диэдр, тетраэдр, гексаэдр, октаэдр, додекаэдр — соответственно одно-, двух-, четырех-, шести-, восьми-, двенадцатиграннык. Правильный гексаэдр — куб.

Гонос — угол. Тригон, тетрагон, пентагон, гексагон — соответственно равносторонний треугольник, четырехугольник (квадрат), пятиугольник, шестиугольник. Дитригон, дитетрагон, дигексагон — шестиугольник, восьмиугольник и двенадцатиугольник, у которых все стороны равны, а углы равны попеременно.

Скалена — разносторонний треугольник; трапеца — четырехугольник с двумя равными смежными сторонами (не смешивать с трапецией).

Монокристаллы. В природе иногда встречаются достаточно крупные кристаллы. Их линейные размеры обычно составляют от 10 мкм до 1 м. Грани такого кристалла хорошо различимы визуально, а его внутренняя структура свидетельствует о том, что мы имеем дело именно с одиночным кристаллом. Такие кристаллы называют монокристаллами. Для полупроводниковой техники и современного приборостроения задача выращивания монокристаллов является одной из важнейших. Монокристаллы размерами в десятки сантиметров выращивают искусственно на заводах. Созданы специальные методы, аппаратура для выращивания монокристаллов и т. п.

Поликристаллические вещества. Гораздо более распространены твердые тела, состоящие из множества очень мелких кристаллов (размером от 10^{-3} до 10 мкм), сцепленных друг с другом межатомными и межмолекулярными силами и по-разному ориентированных по отношению друг к другу. Такие компактные тела носят название поликристаллических. Поликристаллические металлы, полученные быстрым охлаждением расплава. Часто говорят вместо «поликристаллическое вещество» «поликристалл». Это бессмыслица.

При конденсации (осаждении) атомов из пара иногда возникают обломки структуры, приближающиеся по размерам к 1—2 нм. Такие образования называются аморфными. В качестве примера укажем, что при горении углеводородов коптящим пламенем в условиях недостатка кислорода (например, $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C}_{\text{сажа}} + 2\text{H}_2\text{O}$) образуется сажа — углерод в аморфном состоянии (см. гл. III).

Полиморфизм. Аллотропия. Одно и то же вещество, как известно, может образовать разные кристаллические структуры. Это явление получило название полиморфизма. Сами формы (модификации) называются аллотропическими.

Известно, что обычное белое олово при -8°C и ниже может переходить в серое олово. Распространенная прежде оловянная посуда, хранившаяся зимой в плохо отапливаемых помещениях, внезапно рассыпалась, обращаясь в серый порошок. Следов этого порошка в таких условиях достаточно, чтобы вызвать быстрое «заражение» и гибель остальной посуды. Это явление получило название «оловянной чумы».

Превращение белого олова в серое, как и плавление льда, является одним из примеров фазовых переходов I рода (подробнее см. гл. III).

Формы роста кристаллов. Закон постоянства междугранных углов. В процессе роста кристаллов данной модификации возможно возникновение различных форм роста в зависимости от того, например, какова скорость поступления вещества из расплава или раствора к растущей грани, от наличия примесей и т. д. Поэтому, например, монокристаллы каменной соли могут образоваться в виде не только кубов, но и псевдотетрагональных призм и даже октаэдров.

Разнообразие форм роста дало повод к сравнительному изучению кристаллов одной и той же модификации одного и того же вещества, что привело к установлению закона постоянства междугранных углов: *кристаллы одной и той же модификации данного вещества могут иметь разные величины, форму и количество граней, но углы между соответствующими гранями при данной температуре и давлении остаются постоянными* (Закон Ромэ де л'Иля — Стенона) (рис. 1.2).

Законы плоскогранности кристаллов и постоянства междугранных углов справедливы лишь в первом приближении, при визуальном изучении кристаллов. Если вдуматься в возможный механизм роста кристаллов, нетрудно прийти к выводу, что нарушения этих законов неизбежны. В самом деле, представим себе идеально плоскую грань. На эту грань в процессе роста кристалла налетают частицы (атомы или молекулы) из пара, расплава или раствора. Очевидно, эти частицы тем сильнее удерживаются поверхностью, чем больше соседей на ней могут осуществить с ними связь. Например, атом на ребре кристалла удерживается меньшим количеством соседей, а значит, слабее, чем атом на грани вдали от ребра. Это вызывает образование пирамидок роста, отклонение от плоскогранности и изменение междугранных углов.

Так, Толанский (с помощью превосходно разработанной интерферометрической методики, позволившей различать разницу в рельефе грани в $0,5\text{--}2\text{ нм}$) показал, что на «плоских» гранях кальцита, топаза,

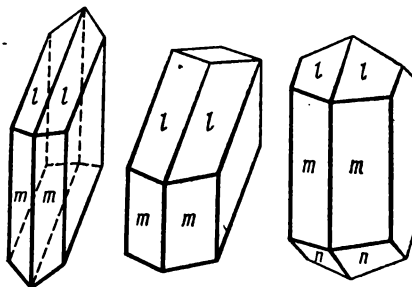


Рис. 1.2. Закон постоянства междугранных углов (разные формы кристаллов гипса одной и той же модификации)

кварца, гипса, каменной соли имеется рельеф глубиной в разных точках от 0,5 до 100 нм и более.

В литературе [6] отмечается, что величины междугранных углов кристалла практически изменяются для данной модификации в пределах нескольких минут.

§ 3. Симметрия внешней формы, структуры, физического процесса. Кристаллографическая точка

Для всестороннего изучения строения кристаллов используется несколько дисциплин. Геометрическая характеристика структур, позволяющая представить пространственное расположение частиц, осуществляется на основе теории симметрии.

Симметрия. Явление симметрии в геометрических формах широко известно. Е. С. Федоров так определил это понятие: «Симметрия есть свойство геометрических фигур ... в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением». Так, при повороте цветка (рис. 1.3) на 360° вокруг оси, проходящей через его центр перпендикулярно чертежу, цветок 5 раз совмещается с первоначальным положением.

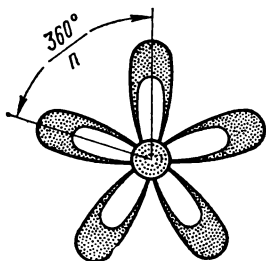


Рис. 1.3. Симметрия цветка

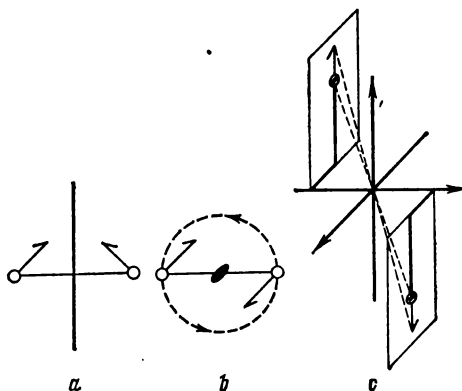


Рис. 1.4. Действие на кристаллографическую точку:

a — плоскости симметрии; b — поворотной оси 2-го порядка; c — центра инверсии

Симметрия внешней формы. Кристаллам свойственна симметрия внешней формы. Так, кристаллы хлорида натрия и алмаза (соответственно куб и октаэдр) на рис. 1.1 четырежды совмещаются с исходным положением при повороте вокруг оси, проходящей через центры противоположных граней куба или через две противоположные вершины октаэдра.

Симметрия структуры. Симметрия физического процесса. Симметрии формы кристалла должна соответствовать симметрия его внутрен-

ней структуры (см. § 1.19 и сл.). Следствием же последней должна явиться симметрия физического процесса в кристалле (см. гл. V).

Теория симметрии рассматривает специально симметрию в н е ш н и х ф о р м кристаллов (теория симметрии континуума; теория точечных групп) и симметрию и х в н у т р е н н е г о с т р о е н и я (теория симметрии д и с к о н т и н у м а — прерывного пространства, каким оно представляется при изучении положения в кристалле отдельных атомов или молекул: теория трансляционных и пространственных групп).

Кристаллографическая точка. В теории симметрии объектом исследования является фигура, т. е. некоторая пространственная совокупность точек. Кристаллографическая точка в отличие от математической имеет объем, форму, собственную симметрию и ориентировку в пространстве, являясь тем самым абстракцией грани кристалла (в теории симметрии внешних форм кристаллов) и абстракцией атома, молекулы или иона (в теории симметрии внутреннего строения кристаллов).

Для характеристики ориентировки и симметрии кристаллографической точки в пространстве в разных учебниках их изображают разными фигурами, как у нас на рис. 1.4, а также в виде запятой, разностороннего треугольника и т. д.

§ 4. Операции и элементы симметрии

Симметрия характеризуется с помощью элементов и операций симметрии. *Операцией симметрии называют операцию совмещения точки (или части фигуры) с другой точкой (или частью фигуры).* Обе совмещаемые части фигуры симметричны.

Элементом симметрии называется воображаемый геометрический элемент, с помощью которого осуществляется операция симметрии.

Различают элементы симметрии первого и второго рода. К первым относятся плоскость симметрии, поворотные оси симметрии и центр инверсии (симметрии). Ко вторым — сложные элементы симметрии — инверсионные и зеркально-поворотные оси.

Плоскостью симметрии называется плоскость зеркального отражения, осуществляющая совмещение симметрично равных точек (рис. 1.4, а).

Плоскость симметрии обозначается буквой *m* (франц. *miroir* — зеркало) и делит пополам все перпендикулярные ей прямые, соединяющие симметричные (симметрично равные) точки (части фигуры).

Поворотной осью симметрии n-го порядка (гирой) называется ось, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол $\alpha = 360^\circ/n$, именуемый элементарным углом, происходит совмещение симметричных (совместимо равных) точек.

Порядок оси *n* определяет, сколько раз произойдет совмещение симметричной фигуры с самой собой при повороте вокруг оси на 360° . Порядок поворотной оси на рис. 1.3 равен пяти, на рис. 1.4, б — двум.

При оси 1-го порядка в данном направлении элемент симметрии отсутствует. Собственная симметрия каждой из точек в отдельности, изображенных на рис. 1.4, определяется осью 1-го порядка.

Если речь идет не о кристалле, а о произвольной фигуре, порядок поворотной оси может быть любым. Так, шар имеет бесконечно большое число поворотных осей, в том числе бесконечного порядка (т. е. приходит в совмещение с исходным положением при повороте на любой, в том числе и бесконечно малый, угол). Цилиндр имеет одну ось бесконечного порядка и бесконечно большое число осей 2-го порядка. Правильные многоугольники с количеством сторон n имеют оси того же порядка, что и количество сторон.

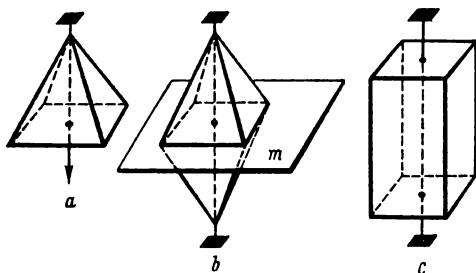


Рис. 1.5. Полярная и биполярная поворотные оси 4-го порядка:

a — тетрагональная пирамида; b — тетрагональная бипирамида; c — тетрагональная призма. Вертикальных плоскостей симметрии, параллельных оси 4, эти фигуры не имеют. См. рис. 1.18

могут быть разными (полярная ось), например в случае оси 4, проходящей через тетрагональную пирамиду (рис. 1.5, a), или одинаковыми (биполярная ось), например, в случае поворотной оси 4, проходящей через тетрагональную бипирамиду ** (рис. 1.5, b).

Во втором случае имеется плоскость симметрии, перпендикулярная оси 4, что обозначается $4/m$. В подобных случаях поворотная ось рассматривается как установленная вертикально, а перпендикулярная ей плоскость симметрии, следовательно, горизонтальная. Плоскость симметрии, параллельная поворотной оси, вертикальна. Соответствующие обозначения: $2m$, $3m$, $4m$, $6m$. Этот более сложный случай рассматривается в § 8 и сл. Ось, порядок которой выше 2, называется *главной*.

На рис. 1.6 показаны оси 2, 3, 4, 6, $2/m$, $3/m$, $4/m$, $6/m$ и графические обозначения осей (обозначения элементов симметрии см. в табл. 1.1).

Центром инверсии (центром симметрии, центром обратного равенства) называется математическая точка пересечения линий, соединяющих части фигуры противоположные, параллельные, равные, но

* Дигира, тригира, тетрагира, гексагира в терминах федоровской школы.

** Бипирамида — фигура, составленная из двух пирамид, соединенных основаниями.

обратно направленные (антисимметричные) (рис. 1. 4, с). В этой точке, подобно фотообъективу, изображение инвертируется. Соответствующие кристаллографические точки называются *обратно равными*, *антисимметричными*. Центр инверсии обозначается $\bar{1}$.

Симметрично равные, совместно равные и обратно равные точки носят общее название *эквивалентных* точек.

На рис. 1. 7 показан кристалл анортита, имеющий центр инверсии.

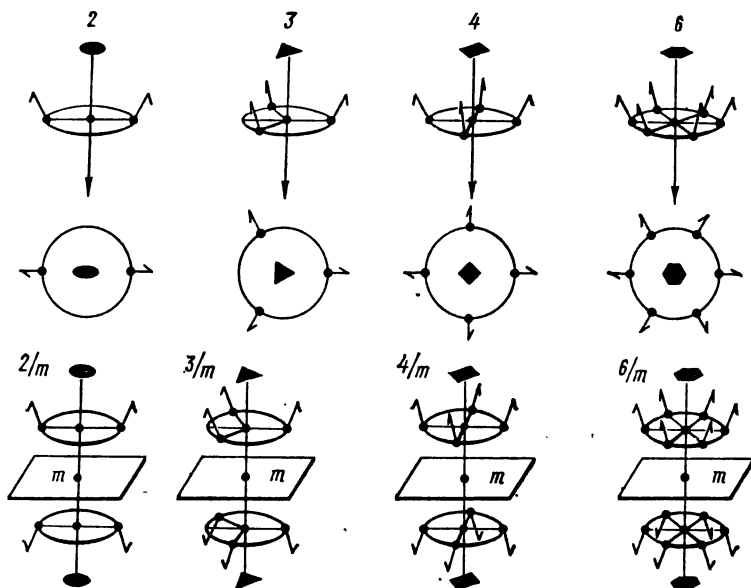


Рис. 1.6. Поворотные оси 2, 3, 4, 6, $2/m$, $3/m$, $4/m$, $6/m$

Энантиоморфизм. Две симметрично равные фигуры могут быть совмещаемы друг с другом (например, 2 равных куба), но могут и не быть совмещаемы иначе, как с помощью зеркального отражения, например правая и левая перчатки. *Фигуры, которые могут быть совмещены друг с другом только путем зеркального отражения* (рис. 1. 8), называются *энантиоморфными*.

Энантиоморфными могут быть структурные элементы кристаллов, в частности и молекулы (рис. 1.8, а). Наличие энантиоморфных структурных элементов влечет за собой энантиоморфизм кристаллических форм.

Явление энантиоморфизма кристаллов, выраженное в образовании левых и правых форм, например кристаллов хлората натрия, влечет за собой «энантиоморфизм» и физических свойств, например враще-

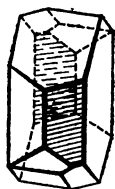


Рис. I.7. Кристалл анортита (центр инверсии)

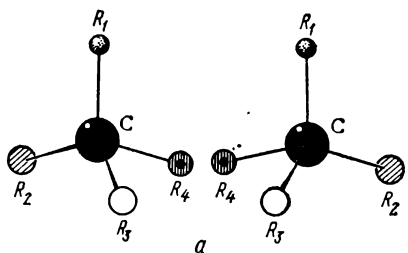
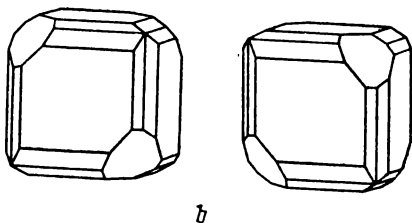


Рис. I.8. Энантиоморфные молекулы и кристаллы:

a — молекулы $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$; *b* — форма лево- и правовращающих кристаллов хлората натрия



ние плоскости поляризации света по и против часовой стрелки. Это очень важно с точки зрения практического использования таких кристаллов. См. гл. V.

§ 5. Инверсионные и зеркально-поворотные оси

В некоторых случаях для совмещения с исходным положением необходимо осуществить не только поворот фигуры на элементарный угол, но и отражение в действующей совместно и нераздельно вспомогательной плоскости, перпендикулярной оси, вокруг которой поворачивается фигура. Эта плоскость, как мы сейчас увидим, не обязательно является плоскостью симметрии фигуры.

Подобные сложные оси или оси сложной симметрии называются *зеркально-поворотными осями*.

Операции, выполняемые с помощью зеркально-поворотных осей, могут быть осуществлены и с помощью *инверсионных осей*.

Инверсионными осями *n*-го порядка называют оси, сочетающие действие поворотной оси того же порядка и совместно и нераздельно — центра инверсии.

Иногда затрудняются различить независимое действие поворотной оси и горизонтальной (перпендикулярной ей) плоскости симметрии, с одной стороны, и совместное и нераздельное действие поворотной оси и зеркальной плоскости отражения — с другой. То же относится к независимому и совместному и нераздельному действиям поворотной оси и центра инверсии. Объяснить это различие нетрудно, если прибегнуть к теории игры в шахматы. Ладья может быть передвинута на одну клетку вперед (например, A2—A3), и затем на две клетки впра-

во (АЗ — СЗ); при этом она бьет фигуры дважды: и на клетке АЗ и на клетке СЗ. Это два самостоятельных хода. Конь может быть подвинут также на одну клетку вперед (А2 — АЗ) и затем на две клетки вправо (АЗ — СЗ), но совместно и нераздельно. При этом в клетке АЗ он оставляет «след», т. е. фигуру не бьет; бьет ее только один раз в конце хода, в клетке СЗ.

Инверсионная ось 1-го порядка ($\bar{1}$) и зеркально-поворотная ось 2-го порядка. Повернем точку P_1 (рис. 1.9, а) вокруг поворотной оси 1-го порядка на 360° . Точка P_1 совместится сама с собой. Отразим ее теперь через центр инверсии O и переведем в точку P_2 . Очевидно, инверсионная ось 1-го порядка ($\bar{1}$) эквивалентна центру инверсии.

Теперь рассмотрим действие зеркально-поворотной оси 2-го порядка.

Проведем плоскость зеркального отражения π и под прямым углом к ней ось 2 (рис. 1.9, б), пересекающую плоскость π в точке O . Осуществив поворот на 180° , переведем точку P_1 в промежуточное положение S_1 . Последующее отражение в плоскости π переведет точку в окончательное положение P_2 ; в совокупности получим действие зеркально-поворотной оси 2-го порядка.

Из сопоставления обоих рисунков видно, что в обоих случаях расположение точек одинаково. В этой фигуре имеется центр инверсии $\bar{1}$, но нет плоскости симметрии, т. е. центр инверсии, являющийся инверсионной осью 1-го порядка, эквивалентен зеркально-поворотной оси 2-го порядка. Обозначается $\bullet$.

Если бы вместо поворотной оси 2 и совместно и нераздельно действующей плоскости зеркального отражения π была бы самостоятельная горизонтальная плоскость симметрии, т. е. пространственная совокупность элементов симметрии $2/m$, то получилась бы фигура из четырех, а не из двух точек (см. рис. 1.6).

Инверсионная ось 2-го порядка ($\bar{2}$) и зеркально-поворотная ось 1-го порядка. Очевидно, что инверсионная ось 2-го порядка равнозначна плоскости симметрии (рис. 1.10, а). Повернув точку P_1 вокруг оси 2 на 180° , переведем ее в положение S_1 , но отражение через центр инверсии переводит ее в положение P_2 , куда точка P_1 попала бы просто в результате отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной оси в точке O .

Воспользуемся теперь зеркально-поворотной осью 1-го порядка (рис. 1.10, б). Повернув точку P_1 вокруг оси 1, вернем эту точку в ис-

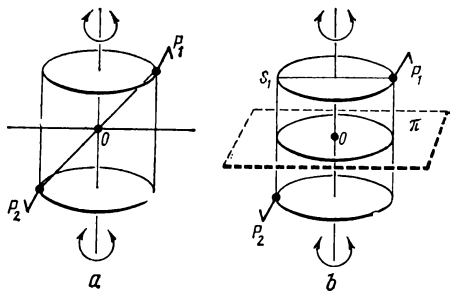


Рис. 1.9. Инверсионная ось 1-го порядка ($\bar{1}$) (а); зеркально-поворотная ось 2-го порядка (б)

ходное положение. Последующее отражение в плоскости переведет точку P_1 в положение P_2 и т. д. Очевидно, что зеркально-поворотная ось 1-го порядка эквивалентна по результату оси $\bar{2}$. Плоскость π является плоскостью симметрии m . Обозначается

Если бы вместо оси 2 и совместно и нераздельно действующего центра инверсии $\bar{1}$, образующих ось $\bar{2}=m$, была бы пространственная совокупность независимых элементов симметрии $(2+\bar{1})$, то обра-

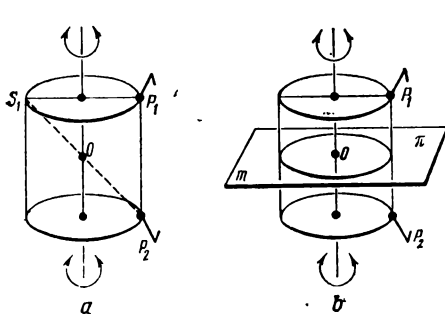


Рис. 1.10. Инверсионная ось 2-го порядка (m) (a); зеркально-поворотная ось 1-го порядка (b)

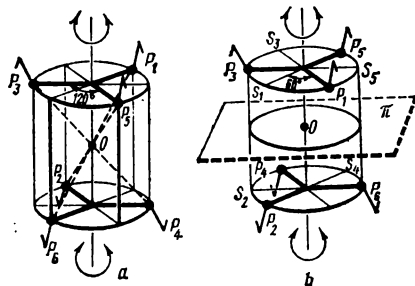


Рис. 1.11. Инверсионная ось 3-го порядка ($\bar{3}$) (a); зеркально-поворотная ось 6-го порядка (b)

зовалась бы конфигурация из 4, а не из 2 точек, тождественная рис. 1.6. Иначе говоря, $2/m$ равна по действию $2+\bar{1}$. Поэтому $2/m$ обозначается

ется

Инверсионная ось 3-го порядка ($\bar{3}$) и зеркально-поворотная ось 6-го порядка. Инверсионная ось 3-го порядка эквивалентна по результату поворотной оси 3-го порядка плюс совместно и нераздельно действующий центр инверсии.

На рис. 1.11, a точка P_1 поворотом на 120° переводится в положение P_2 и через центр инверсии — в положение P_3 . Точка P_3 поворотом на 120° — в промежуточное положение P_4 и через центр инверсии — в положение P_5 и т. д. В результате получим в верхней плоскости три положения — P_1 , P_3 и P_5 , в нижней — также три положения — P_2 , P_4 и P_6 , причем три верхних положения находятся над незанятыми местами между тремя нижними положениями.

Очевидно, что зеркально-поворотная ось 6-го порядка приводит к тому же результату (рис. 1.11, b). Поворотом P_1 на 60° и отражением в плоскости π (перпендикулярной оси) находим точку P_2 и т. д. Плоскость π не является плоскостью симметрии. Центр инверсии есть. Обозначение

значение

Поворотная ось 6 и горизонтальная плоскость симметрии, т. е. $6/m$, образовали бы фигуру из 12 точек (см. рис. 1.6). Аналогичный результат был бы получен при действии независимых элементов симметрии $6 + \bar{1}$. Поэтому $6/m = 6 + \bar{1}$ обозначается $\blacklozenge$

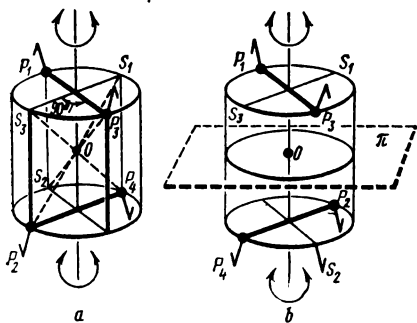


Рис. 1.12. Инверсионная ось 4-го порядка ($\bar{4}$) (a); зеркально-поворотная ось 4-го порядка (b)

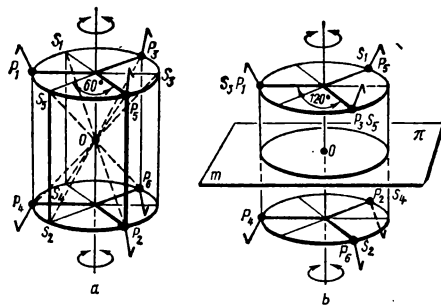


Рис. 1.13. Инверсионная ось 6-го порядка ($\bar{6}$) (a); зеркально-поворотная ось 3-го порядка ($\bar{3}$) (b)

Инверсионная ось 4-го порядка ($\bar{4}$) и зеркально-поворотная ось 4-го порядка. Инверсионная ось 4-го порядка и зеркально-поворотная ось 4-го порядка дают один и тот же конечный результат (рис. 1.12).

Обозначение $\blacklozenge$

На рис. 1.12 видно, что ось $\bar{4}$ является также осью 2. Напротив, ось 2 не всегда является осью $\bar{4}$. Плоскость π не является плоскостью симметрии фигуры; центра инверсии нет.

Нетрудно представить, что поворотная ось $4 + \bar{1}$, равно как и $4/m$, образуют фигуру из 8 точек (см. рис. 1.6). Обозначение такой пространственной совокупности элементов симметрии $\blacklozenge$.

Инверсионная ось 6-го порядка ($\bar{6}$) и зеркально-поворотная ось 3-го порядка. Инверсионная ось $\bar{6}$ и зеркально-поворотная ось 3-го порядка ведут себя, как поворотная ось 3-го порядка плюс перпендикулярная ей плоскость симметрии (рис. 1.13). Обозначение $\blacklozenge$.

Теперь ясно, что нельзя считать плоскость отражения, являющуюся элементом зеркально-поворотной оси, всегда эквивалентной плоскости симметрии фигуры, а инверсионную ось — как признак обязательного наличия у фигуры центра инверсии.

Из расположения точек на рис. 1.9—1.13 с очевидностью вытекает, что фигуры, полученные при действии на точку нечетных инверсионных осей $\bar{1}$ и $\bar{3}$, имеют центр инверсии; фигуры, полученные при действии четных осей $\bar{2}$ и $\bar{6}$, имеют горизонтальную плоскость симметрии, а фигуры, полученные при действии оси 4, не имеют ни центра инверсии, ни горизонтальной плоскости симметрии.

Как мы видели, зеркально-поворотные оси по конечному результату их действия могут быть полностью заменены соответствующими инверсионными и наоборот. В зарубежной литературе за последние годы под влиянием интернациональных таблиц IT пользуются инверсионными осями.

Обозначения элементов точечной симметрии. В табл. 1.1 приведены обозначения элементов симметрии по IT, принятые и в СССР (система Могена — Германа).

Таблица 1.1

Обозначение элементов точечной симметрии

Элемент симметрии	1	2	3	4	6	$\bar{1}$	$\bar{2}=m$
Изображение							
Число точек	1	2	3	4	6	2	2

Продолжение

Элемент симметрии	$\bar{3}=3+\bar{1}$	$\bar{4}$	$\bar{6}=3/m$	$2/m=2+\bar{1}$	$4/m=4+\bar{1}$	$6/m=6+\bar{1}$
Изображение						
Число точек	6	4	6	4	8	12

Примечание. При действии на точку только одного элемента симметрии число возникающих точек равно кратности элемента (от 1 до 6). Если же на точку действует два элемента симметрии (например, $2+\bar{1}$; $3+\bar{1}$; $4+\bar{1}$; $6+\bar{1}$, а также $3/m$), число точек равно произведению кратностей, т. е. в наших примерах удваивается. В случае инверсионных осей 1, 2 и 4 действует только один элемент симметрии и число точек остается равным 2, 2 соответственно. 4. Расположение точек, образованных осями $\bar{4}$ и 4, различно.

Подытожим и дополним характеристики поворотных осей по ИТ. Как мы знаем (§ 1.4), поворотные оси 3-го порядка и более называются главными. Оси 2, если есть главная ось, называются побочными. При рассмотрении пространственной совокупности элементов симметрии главные оси (если они имеются) устанавливаются вертикально. Проходящие через них плоскости симметрии называются вертикальными и обозначаются m или m_v ; плоскости, перпендикулярные главной оси, называются горизонтальными и обозначаются h или m_h (см. рис. 1.6). Поэтому знаком $4m$ обозначают вертикальную ось 4 и проходя-

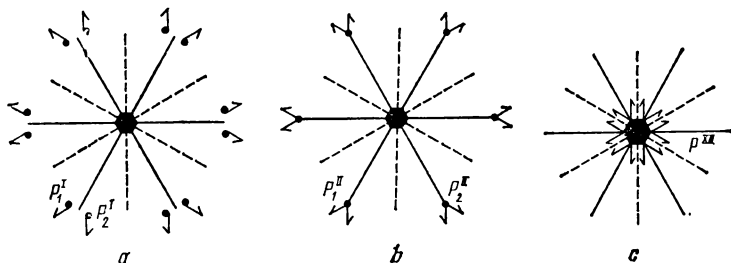


Рис. 1.14. Изменение кратности позиции точки и кратности точки

щие через нее четыре плоскости симметрии. Знаком $4/m$ — вертикальную ось 4 и перпендикулярную ей горизонтальную плоскость симметрии. Элементы симметрии шестигранной геометрической призмы запишем так: $6^{12}2^6m_v^6m_h^1\bar{1}$. Число элементов указано справа сверху: одна ось 6, шесть осей 2; шесть вертикальных и одна горизонтальная плоскость симметрии; центр инверсии.

Эквивалентные точки. Все точки, образующиеся из данной при действии на нее элемента или вида симметрии (см. § 1.7) (симметрично равные, совместно равные, обратно равные, см. § 1.4), называются эквивалентными.

Кратность точки, кратность позиции точки. Рассмотрим рис. 1.14, отвечающий совокупности элементов симметрии $6m$. Точка с собственной симметрией 1 не лежит на элементе симметрии. Она повторена 12 раз. Кратность позиции точки $p = 12$. Положение, которое не находится на элементе симметрии, называется *общим* положением (рис. 1.14, а). Если мы будем смещать точку к плоскости симметрии, остальные 11 точек повторяют ее движение. Когда точка попадет на плоскость симметрии, она сольется с симметричной точкой в одну. Кратность позиции упадет до $p = 6$.

Положение, которое находится на элементе симметрии, называется *частным*. Кратность точки, т. е. число, показывающее, сколько точек возникнет из данной, если она перейдет из частного положения в общее, $v = 2$ (рис. 1.14, б). Собственная симметрия точек равна m .

Сместив точку в позицию, где все плоскости симметрии пересекаются (рис. 1.14, в), мы обнаружим, что $p = 1$, $v = 12$, собственная сим-

метрия точки равна 6 *m*. Резюмируя, находим, что для выбранной совокупности элементов симметрии справедливо правило $pv = \text{const}$ и в данном случае $12 \times 1 = 6 \times 2 = 1 \times 12 = 12$.

§ 6. Скалярные, векторные свойства. Закон анизотропии

Изучение свойств кристаллического состояния на монокристаллах показало, что эти свойства делятся на две группы: не зависящие и зависящие от направления. Первые (например, теплоемкость) получили название *скалярных*, вторые (например, теплопроводность, электрическая проводимость) — *векторных*.

Согласно закону анизотропии кристаллическое вещество однородно и анизотропно: его векторные свойства в любых внутренних точках кристалла в параллельных и симметричных направлениях одинаковы, в других направлениях — различны*. Значения векторных свойств монокристалла в разных направлениях могут отличаться в тысячи раз и более. Чтобы правильно разрезать полупроводниковый монокристалл на пластинки с одинаковыми свойствами, надо различать не только параллельные или непараллельные направления, но и симметричные и не-

симметричные, т. е. разбираться в теории симметрии кристаллов. На практике это означает также объединение станка для резания монокристаллов с рентгениометром (см. § 1.12).

Разделение свойств на скалярные и векторные, с нашей точки зрения, в некоторой мере условно и зависит от постановки эксперимента. По-видимому, с развитием теории и техники экс-

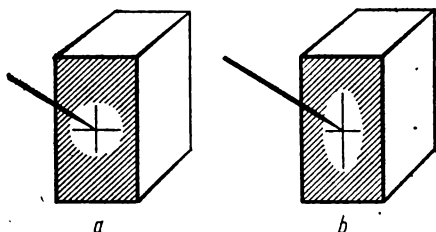


Рис. 1.15. Фигуры плавления парафина

периментального исследования число известных скалярных свойств, по нашему мнению, будет сокращаться, а векторных — расти (см. гл. V).

Поликристаллические вещества изотропны в массе, но каждый микрорекристалл анизотропен. Жидкость изотропна. Особый случай — жидкие кристаллы — здесь не рассматривается (см. § 1.23).

Если на боковой грани монокристалла, например белого олова, со структурой тетрагональной (квадратной) призмы расплавить парафин, дать застыть его пленке и затем прикоснуться к ней нагретой иглой, то окажется, что фигура плавления в отличие от фигуры плавления на стеклянной призме (рис. 1.15, *a*) будет иметь форму эллипса (рис. 1.15, *b*), а не круга: стекло изотропно, как всякая жидкость, т. е. любые свойства его не зависят от направления.

* Точнее: могут быть различны, см. гл. V.

§ 7. Виды симметрии. Точечные группы. Сингонии. О классах кристаллов. Кристаллографический ряд чисел

Вид симметрии. Точечная группа. Полная пространственная совокупность элементов симметрии данной группы точек называется ее видом симметрии. Отвечающая ему совокупность операций симметрии называется точечной группой (не путать понятия «группа точек» и «точечная группа»).

Так же, как тот или иной элемент симметрии отвечает определенной операции симметрии, тот или иной вид симметрии отвечает определенной точечной группе.

Точка, в которой пересекаются все элементы симметрии, имеет максимальную кратность.

Число возможных кристаллографических видов симметрии (соответственно точечных групп) ограничено не только тем, что некоторые из элементов симметрии друг друга взаимно исключают (например, оси 6 и 4), но и тем, что комбинируемые элементы симметрии могут пересекаться лишь под определенными углами друг к другу.

Геометрический анализ показывает, что возможны лишь немногие сочетания поворотных осей.

Оси 2 могут пересекаться под углами 90° и 180° , а при наличии главных осей 6 и 3 — также под углами 30° , 60° , 120° , 150° (в зависимости от кратности главной оси) как следствие шестикратного или трехкратного повторения оси 2 перпендикулярной к ней осью 6 или 3. Угол 180° означает, что ось 2 биполярна.

Оси 3 пересекаются под углами $70^\circ 31', 8$ (угол между диагоналями куба, примыкающими к одному ребру) и $109^\circ 28', 2$ (угол между диагоналями куба, примыкающими к концам диагонали грани) (рис. I.16).

Оси 3, 4, 6 пересекают оси 2 под углом 90° , а оси 3 также (см. ниже, кубическая сингония) и под углом $70^\circ 31', 8/2 = 35^\circ 15', 9$ и т. д. Эти и подобные ограничения весьма сокращают количество возможных кристаллографических видов симметрии. Как показал русский ученый А. В. Гадолин, их всего 32.

Сингонии, системы. Виды симметрии распределяются по сингониям («со сходными углами») и по системам. По симметрии внешней формы различают 6 систем, по симметрии внутренней структуры — 7 сингоний. Сингонии делятся на низшие (без главных осей) — триклинная, моноклинная и ромбическая; средние (с одной главной осью: 3, или 4, или 6) — тригональная (ромбоэдрическая): ось 3; тетрагональная: ось 4, гексагональная: ось 6, и высшую (с более чем одной главной осью) — кубическая или правильная.

Симметрия внешней формы иногда не позволяет наглядно установить различия между гексагональной и тригональной сингониями. В связи с этим давно возникло деление на 6 систем.

Классы кристаллов. Может показаться, что вопрос о числе видов симметрии (соответственно точечных групп симметрии) чисто теорети-

ческий. Это далеко не так. На Земле найдены тысячи минералов, имеющих огромное значение для техники. Кристаллические формы этих минералов разнообразны. Если не учитывать формы роста различных кристаллов данной модификации данного вещества и все кристаллы данного вида симметрии причислять к одному классу, то всего может быть не более классов кристаллов, чем имеется видов симметрии, т. е. 32, ибо *кристаллы, имеющие одну и ту же точечную группу симметрии, составляют класс*. Это совпадение далеко не случайно. Действие элемента симметрии на кристаллографическую точку, на грань и на эле-

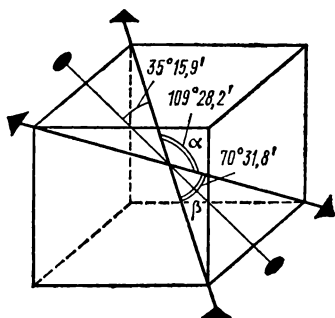


Рис. I.16. Угол между диагоналями куба $\alpha = 109^\circ 28,2'$; $\beta = 70^\circ 31,8'$; $\alpha + \beta = 180^\circ$

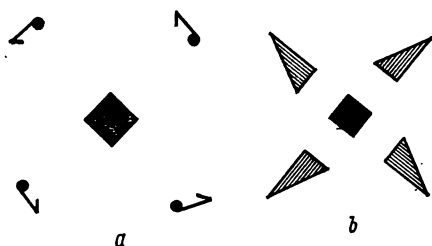


Рис. I.17. Действие элемента симметрии:

a — на кристаллографическую точку; *b* — на грань.

мент симметрии (см. табл. I.4—I.9) совершенно тождественно (рис. I.17). Это же относится к любой возможной пространственной совокупности элементов симметрии, т. е. виду симметрии.

Кристаллографический ряд чисел. При действии различных видов симметрии на точку возможно образование различно, но определенным образом расположенных в пространстве групп точек, содержащих 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24 или 48 точек, и только (см. § I.10). Этот ряд из десяти чисел называется кристаллографическим рядом чисел.

Простые кристаллографические формы. При действии совокупности элементов симметрии на грань возможно образование различно, но определенным образом расположенных в пространстве комбинаций граней, называемых простыми формами и содержащих 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24 или 48 граней. Эти простые формы (общее их число 47) распределяются по 32 классам, полностью соответствующим возможным видам симметрии.

Общие и частные формы. При рассмотрении вопроса о кратности позиции точек и кратности точек мы установили, что точка может быть в общем и специальном положениях. От этого зависит число позиций точек в правильной системе точек и их кратность.

Полная аналогия имеет место при действии вида симметрии на грань. Грань может быть в общем положении (когда она не параллель-

на и не перпендикулярна элементу симметрии) и в частном положении (параллельна или перпендикулярна элементу симметрии). Примером первого случая является образование пирамиды (см. рис. 1.5, а), примером второго — образование призмы или пинакоида (см. рис. 1.5, с).

Теоретический вывод возможных кристаллографических видов симметрии (и классов кристаллов) — наглядная и изящная операция, выполняемая в течение немногих часов. Ниже мы познакомимся с принципами этого вывода (§ 1.10).

§ 8. Простые формы кристаллов

Как мы знаем, простой формой называется форма, все грани которой выводятся из одной посредством данной совокупности элементов симметрии. Так, кристаллографическая тетрагональная призма получается действием оси 4 на параллельную ей грань (см. рис. 1.5, с). Геометрическая призма — сложная форма; она является комбинацией двух простых кристаллографических форм — призмы и пинакоида. Пинакоид (от греч. *πίναξ* — доска) — простая форма, состоящая из двух параллельных граней, образующих в нашем примере грани верхнего и нижнего основания. Грани пинакоида могут быть симметрично равными, совместно равными и обратно равными.

Кристаллографическая тетрагональная пирамида получается (см. рис. 1.5, а) действием оси 4 на непараллельную ей грань. Она не имеет основания и является простой формой.

Геометрическая пирамида — сложная форма. Она является комбинацией двух простых кристаллографических форм: пирамиды и моноэдра (одиночная грань основания).

В табл. 1.2 и 1.3 сопоставлено 47 возможных простых кристаллографических форм. Из них 32 относятся к низшим и средним видам симметрии и 15 — к кубическим видам симметрии, характеристику которых см. в § 1.10.

Названия «пирамида», «призма», «бипирамида» и «моноэдр» не используются в комментариях.

Возможно, приведенные в табл. 1.2 названия «дитригональная», «дитетрагональная», «дигексагональная» (призма, пирамида, бипирамида) неизвестны читателю. В сечении этих форм лежат многоугольники дитригон, дитетрагон и дигексагон, у которых все стороны одинаковы, но углы равны друг другу попеременно.

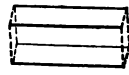
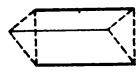
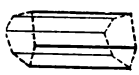
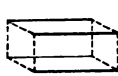
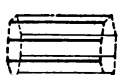
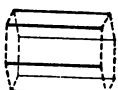
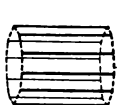
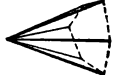
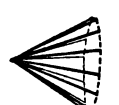
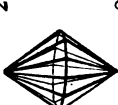
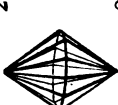
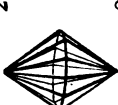
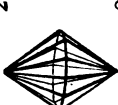
Практически дитригональные, дитетрагональные, дигексагональные призмы, пирамиды и бипирамиды в соответствующих видах симметрии являются редко присутствующими общими формами, а тригональные, тетрагональные и гексагональные — частными формами.

Принадлежность кристалла, например, к тетрагональному или дитетрагональному виду симметрии может не отражаться на его форме, которой может оказаться по внешнему виду тетрагональная пирами-

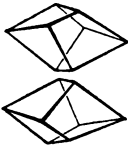
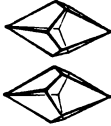
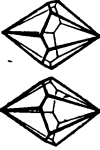
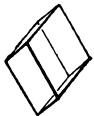
Таблица 1.2

Простые формы низших и средних сингоний

(Цифры в клетках указывают: вверху — нумерацию форм, внизу — число граней)

Наименование	Ромбическая*	Тригональная*	Дитригональная**	Тетрагональная*	Дитетрагональная**	Гексагональная*	Дигексагональная**
							
Призма	1 	2 	3 	4 	5 	6 	7 
	4 	3 	6 	4 	8 	6 	12 
Пирамида	8 	9 	10 	11 	12 	13 	14 
	4 	3 	6 	4 	8 	6 	12 
Бипирамида	15 	16 	17 	18 	19 	20 	21 
	8 	6 	12 	8 	16 	12 	24 

Продолжение табл. 1.2

Наименование	Ромбическая*	Тригональная*	Дитригональная**	Тетрагональная*	Дитетрагональная**	Гексагональная*	Дигексагональная**
Трапецоэдр (правый и левый)		22  6		23 		 24 12	
Скаленоедр				25  8		 26 12	
Ромбоэдр		27  6					

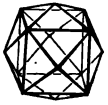
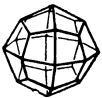
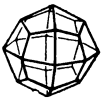
Продолжение табл. 1.2

пробуждение тиом. 1.								
Наименование	Ромбическая*	Тригональная*	Дитригональная**	Тетрагональ- ная*	Дитетраго- нальная**	Гексагональная*	Дигексагональ- ная**	
	левый и 28 							
Сфеноэдр (тетра- эдр)	правый ромбиче- ские тетраэдры 4			тетрагональ- ный тетраэдр	осевой	безосевой	пинаконт	моноэдр
				29 	30 	31 	32 	1

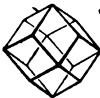
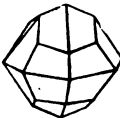
* Призма, пирамида, бипирамида вертикальных плоскостей симметрии не имеют.
 ** Призма, пирамида, бипирамида имеют вертикальные плоскости симметрии.

Таблица 1.3

Простые формы кубической сингонии*
(цифры указывают число граней)

Куб	Куб (гексаэдр) 	6	Пирамидальный куб, тетра- гексаэдр 	24	Тетрагон- триоктаэдр 	24	Пентагон- триоктаэдр правый левый  	24	Гексаоктаэдр 	48
Октаэдр	Октаэдр 	8	Тригон- триоктаэдр 	24	Тетрагон- триоктаэдр 	24	Пентагон- триоктаэдр правый левый  	24	Гексаоктаэдр 	48

Продолжение табл. I.3

Тетраэдр	Тетраэдр	Тригон- тригтетраэдр	Тетрагон- тригтетраэдр	Пентагон- тригтетраэдр правый левый	Гексатетраэдр
					
	4	12	12	12	24
Додекаэдр	Ромбо- додекаэдр			Пентагон- додекаэдр	Дидо- декаэдр
					
	12			12	24

* Здесь терминами триоктаэдр и тригтетраэдр указывается на число граней: 8Х3, соответственно 4Х3. Форма граней определяется терминами тригон-, тетрагон- или пентагон-, а также ромбо-.

да. Однако если кристалл относится к виду симметрии 4, общая форма — тетрагональная пирамида и кристалл вертикальных плоскостей симметрии не имеет. Если же он относится к виду симметрии 4 *m*, тетрагональная пирамида — частная форма, не отражающая присутствия вертикальных плоскостей симметрии, которые в этом случае действительно имеются.

На рис. 1.18 показано различие в симметрии граней тетрагональных по внешнему виду призм: тетрагональных (а) и дитетрагональных (b) кристаллов.

В табл. 1.8 помещен рисунок кристалла берилла, на котором показаны зачерненные маленькие грани дигексагональных бипирамид (общей формы), тогда как основные грани кристалла — гексагональные призма и пирамида.

Теория симметрии различает два типа диедров: осевой и безосный.

Трапецоэдры и скаленоэдры происходят от соответствующих дигексагональной, дитетрагональной, дитригональной бипирамид (см. табл. 1.2).

Тригональные, тетрагональные, гексагональные призма, пирамида и бипирамида имеют главные оси 3, соответственно 4 и 6, но не имеют вертикальных плоскостей симметрии. Дитригональные, дитетрагональные и дигексагональные имеют оси 3, соответственно 4 и 6 и 3, соответственно 4 и 6 вертикальных плоскостей симметрии.

Такие названия, как тригонтриоктаэдр, пентагонтриоктаэдр и т. п., означают триоктаэдр (24-гранник) с треугольными, соответственно пятиугольными гранями. Отметим, что гироэдром называют пентагонтриоктаэдр — фигуру, имеющую только поворотные оси (гиры).

Известны различные комбинации простых форм, возможных в данной сингонии.

На рис. 1. 19 показаны кристаллы, имеющие грани куба (помечены 100), октаэдра (111) и додекаэдра (110*).

Полногранные и неполногранные кристаллографические формы. Кристаллографические формы бывают полногранные (голоэдрические) и неполногранные. Последние могут быть *гемиздрические* (с половинным количеством граней), *тетартэдрические* (с 1/4 частью граней) и т. п.

Коротко поясним происхождение таких неполногранных форм, как трапецоэдры, скаленоэдры, сфеноэдры, тетраэдры (тетрагональный и ромбический), ромбоэдры. Возьмем за исходную форму дибипирамиду. Перенумеруем после-

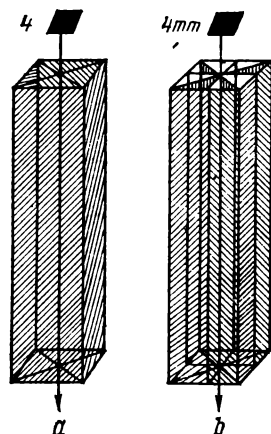


Рис. 1.18. Симметрия призм при одинаковой внешней форме:

а — тетрагональной, без плоскости симметрии, вид симметрии 4; б — дитетрагональной, 4 вертикальные плоскости симметрии, вид симметрии 4 *m*.

*О смысле таких обозначений см. § 1.11.

довательно 1, 2, 3, ... ее верхние и симметрично равные нижние грани (рис. I.20). Схематически обозначим эту нумерацию так: $\frac{123 \dots}{123 \dots}$, где точки обозначают следующие числа натурального ряда. Выше черты — номера граней верхней части

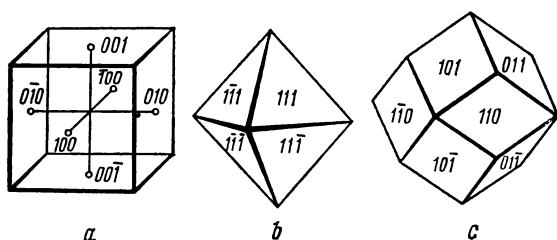


Рис. I.19. Кристаллы с гранями:
а — куба; б — октаэдра; в — ромбо-додекаэдра (обозначения 100, 010 и т. д. см. § I.11).

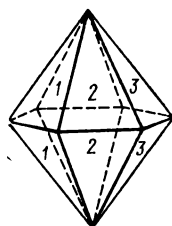


Рис. I.20. Удаление пронумерованных граней бипирамиды при образовании гемиморфных форм

фигуры, ниже черты — нижней части. Если мы теперь удалим, например, половину граней, то в зависимости от последовательности их удаления оставшиеся, разрастаясь до пересечения друг с другом, образуют разные формы.

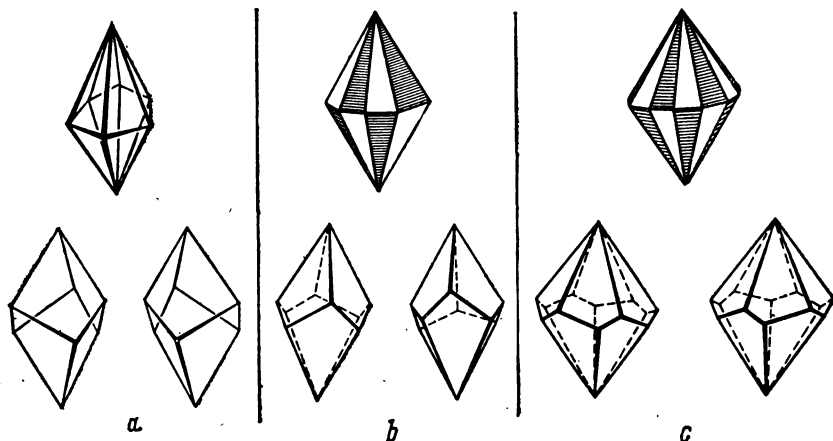


Рис. I.21. Образование трапецоэдров:
а — тригонального; б — тетрагонального; в — гексагонального

Гемиморфная гемимедрия возникает, если удаляются все нижние (или все верхние) грани дибипирамиды, например, по закону: $\frac{12 \dots}{\times \times \dots}$, где цифры обозначают оставшиеся грани верхней половины дибипирамиды, а крестики — удаленные в нижней ее части. Из бипирамид образуются пирамиды.

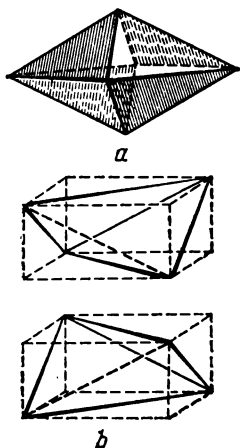


Рис. 1.22. Образование ромбических тетраэдров (сфеноэдров)

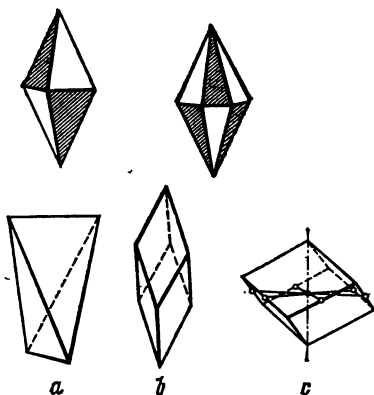


Рис. 1.23. Образование тетрагонального тетраэдра и ромбоэдров — вытянутого и сплюсненного

Если из наиболее полногранных дигексагональной, дитетрагональной и дитригональной бипирамид удалять грани по закону $\frac{1 \times \dots}{\times 2 \dots}$, то образуются трапецеэдры, соответственно гексагональный, тетрагональный и тригональный (рис. 1.21). Так как при этом исчезают все плоскости симметрии, образуется правая или левая энантиоморфные формы в зависимости от того, выбраны ли для удаления грани по законам $\frac{1 \times}{\times 2}$ или $\frac{\times 2}{1 \times}$. Если по тем же законам удалить грани ромбической бипирамиды (рис. 1.22, а), то образуются энантиоморфные ромбические правый и левый тетраэдры (рис. 1.22, б). Такая форма гемиедри называется *энантиоморфной*.

Если по тому же закону удалять грани простых тетрагональной и гексагональной (рис. 1.23) бипирамид, то в первом случае (а) возникает тетрагональный тетраэдр (сфеноэдр), во втором — ромбоэдр (b — вытянутый или c — сплюснутый). Энантиоморфизм не наблюдается: фигуры имеют плоскости симметрии, и «левая» и «правая» формы пространственно совмещаются друг с другом.

Если произвести удаление граней дитетрагональной и дигексагональной бипирамид

(рис. 1.24, а, б) по закону $\frac{1 \times \times \dots}{\times \times 3 \times 4}$, то возникнут соответствующие скаленоэдры (рис. 1.24, c, d). Так как плоскости симметрии проходят между гранями 1 и 2, соответственно 3 и 4, то в отличие от трапецеэдров у скаленоэдров они сохраняются.

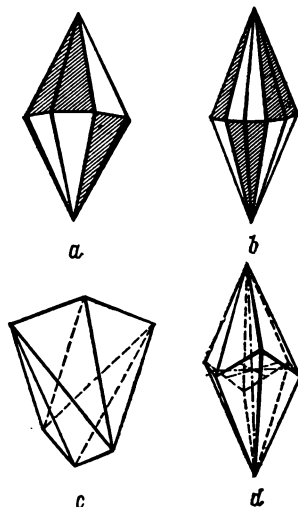


Рис. 1.24. Образование скаленоэдров:
а, с — тетрагонального; б, d — гексагонального

Из 15 кубических простых форм голоэдрической является 48-гранник — гексаоктаэдр. Удаляя в разном порядке те или иные грани, получаем неполногранные формы. Количество граней, встречающееся в различных простых формах, соответствует одному из чисел кристаллографического ряда (см. § 1.7).

В последующем изложении нам придется сопоставлять формы кристаллов и пространственное расположение различных групп кристаллографических точек. Эта задача значительно упрощается, если пользоваться методом стереографической проекции.

§ 9. О стереографической проекции

Метод стереографической проекции разработан Ф. Нейманом, В. Х. Миллером, А. В. Гадолиным, Е. С. Федоровым, Г. В. Вульфом и др. В его основе лежит тот факт, что размеры, взаимное расстояние граней и ребер кристалла или их расстояние от какой-либо одной точки, взятой внутри его, не являются существенными признаками. Существенным признаком для граней и ребер данного кристаллического вещества является их взаимный наклон.

Поэтому для удобства изучения все грани и ребра кристалла переносят мысленно в одну и ту же точку O пространства параллельно самим себе и эту совокупность граней и ребер называют кристаллическим пучком, а точку O — центром пучка. В ту же точку переносят параллельно самим себе все направления и плоскости, характеризующие оптические и многие другие физические свойства кристалла (рис. 1.25).

Из центра пучка O произвольным радиусом описывают шар, именуемый шаром проекции. Через экватор шара проводят плоскость π , которая называется плоскостью

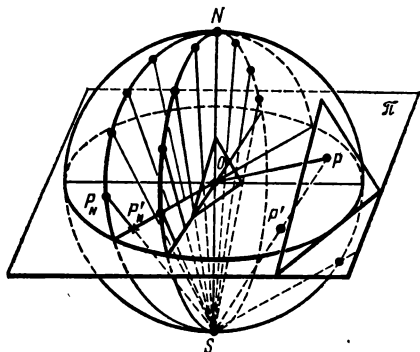


Рис. 1.25. Построение стереографической проекции

проекции. Диаметр шара $N—S$, перпендикулярный плоскости π , называется осью проекции. Точка S (N) называется точкой зрения. Она совпадает с южным (северным) полюсом шара. На поверхности шара мысленно проводят сетку меридианов и параллелей (долгот и широт).

Для построения стереографической проекции грани восставим в точке O перпендикуляр OP к данной грани (рис. 1.25) до пересечения с поверхностью шара в точке P , именуемой *полюсом грани*. Для определения положения точки P на шаре достаточно знать полярные координаты в градусах ($0—360^\circ$) долготы и ($0—90^\circ$) широты.

Соединив точку P , лежащую в северном полушарии, с полюсом S прямой PS , найдем в пересечении последней с плоскостью экватора

точку P_1 — проекцию точки P . Проекция полюса N лежит в центре круга проекции (в точке O); если точки лежат на экваторе, они совпадают со своими проекциями P' . Проекции P' точек P (лежащих в верхнем полушарии на меридианах) находятся на прямых линиях, проходящих через O (диаметрах).

Согласно теореме проекции окружности есть окружность — в частном случае проекции точек, лежащих на окружности (дуге большого круга), по которой пересекается с поверхностью шара любая плос-

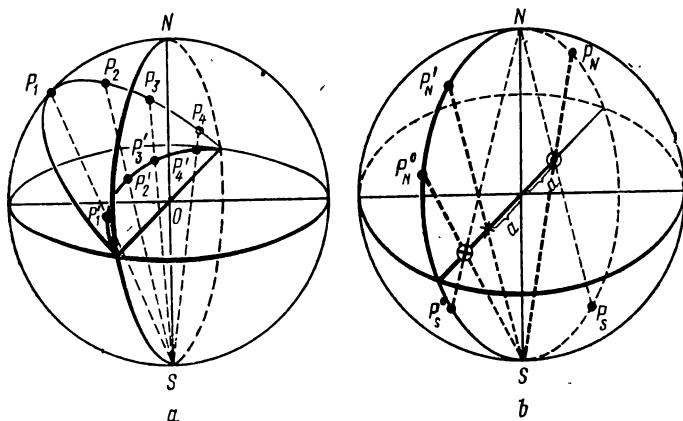


Рис. 1.26. Стереографические проекции точек:
 a — на дугах, по которым пересекаются плоскости с поверхностью шара; b — на меридианах

кость, проходящая через его центр O под углом к оси NS , отличным от 0 и 90° , также лежат на дугах круга. Хордой этих дуг является диаметр круга, по которому плоскость π пересекает плоскость экватора (рис. 1.26, a).

При проекции точек южного полушария их соединяют с полюсом N (метод Гадолина).

Точки северного и южного полушарий обозначаются соответственно $\oplus$ (или $\bullet$) и $\ominus$. На рис. 1.26, b показаны проекции точек P_N и P_S , лежащих на одинаковых параллелях северной и южной широты. Если две точки P_N и P_S обоих полушарий лежат на одном меридиане и на одинаковом градусе северной (соответственно южной) широты, их проекции совпадают, что обозначается $\oplus$ или $\ominus$. Если точки P_N и P_S находятся в диаметрально противоположных частях полушария, их проекции лежат на прямой, проходящей через центр, но по разные стороны от последнего (рис. 1.26, b).

На рис. 1.27, a показано построение стереографической проекции кристалла, а на нижнем рис. 1.27, b — сама проекция.

Так как любое направление в кристалле может быть задано точкой, образуемой пересечением вектора, характеризующего это направление

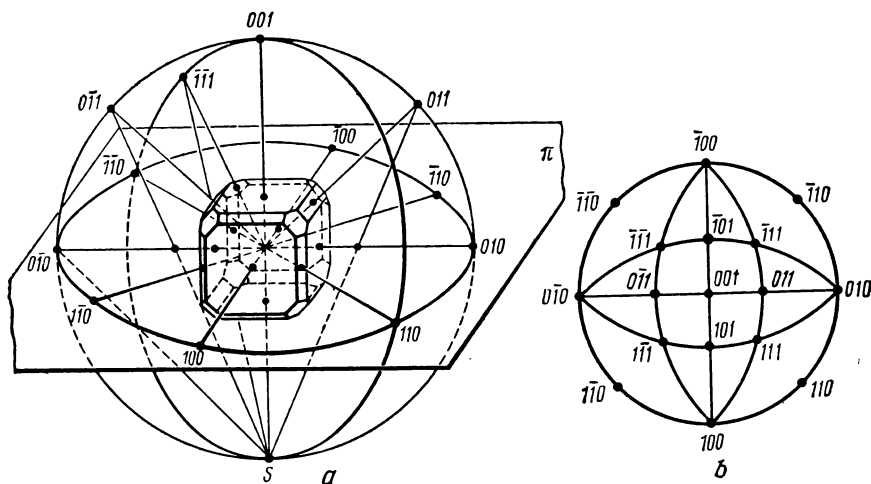


Рис. 1.27. Построение стереографической проекции кристалла

ние, со сферой, то очевидно, что все горизонтальные направления, «полюса» которых лежат на вертикальных гранях, проектируются на экваторе, все вертикальные — в центре проекции и т. д.

В курсах кристаллографии даются примеры решения различных задач с использованием метода стереографической проекции.

§ 10. Схема вывода возможных кристаллографических видов симметрии

В литературе описаны разные схемы вывода возможных кристаллографических видов симметрии и образуемых последними правильных групп точек, а следовательно, правильных многогранников.

Обозначения видов симметрии. Общеприняты две системы обозначений: по Шенфлису и по IT, используемые одновременно.

По Шенфлису, «циклический» вид симметрии, имеющий только одну ось симметрии, обозначается соответственно C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 . При наличии горизонтальной плоскости симметрии добавляется индекс h , например C_{4h} . При наличии вертикальной — индекс v , например C_{4v} ; C_s означает наличие только плоскости симметрии (простейшая III ступень, моноклинная сингония) и C_i — только центра инверсии. Если помимо одной поворотной оси (или $\bar{1}$ или m) имеются и другие элементы симметрии, вводится обозначение D ; при наличии только поворотных осей — D_2 (222); D_3 (32); D_4 (422); D_6 (622); при наличии инверсионных осей — D_{2d} ($4\bar{2}m$) и D_{3d} ($\bar{3}m$); при наличии горизонтальных и вертикальных плоскостей симметрии — D_{2h} (mmm); D_{3h} ($\bar{6}m2$);

D_{4h} ($4/mmm$). (Напоминаем, что $\bar{6} = 3/m$). Особо отмечаются виды симметрии кубической сингонии (T или O) с индексами h , если плоскость симметрии горизонтальна (перпендикулярна оси 2), и d , если диагональна (под углом к оси 2).

Система $\bar{1}T$ обозначает известным нам методом часть важнейших элементов симметрии данного вида симметрии, т. е. также является условной. $C_3 - 3$ — так по Шенфлису и по $\bar{1}T$ обозначается вид симметрии, состоящий только из оси 3.

Схема вывода 32 кристаллографических видов симметрии. Выделим пять исходных простейших кристаллографических видов симметрии или пять исходных ступеней (табл. I.4).

I. Примитивная, ось 1, моноэдр.

II. Центральная, центр инверсии $\bar{1}$, пинаконт.

III. Плантальная, плоскость симметрии m , диэдр безосный.

IV. Аксиальная, ось 2, диэдр осевой.

V. Планаксиальная, ось 2 и горизонтальная плоскость симметрии ($2/m$), призма.

Виды симметрии триклинной и моноклинной сингоний. Первые два вида симметрии $C_1 - 1$ и $C_2 - 1$ составляют *триклинную*, следующие три: $C_s - m$, $C_3 - 2$ и $C_{2h} - 2/m$ — *моноклинную сингонии* (табл. I.4).

В табл. I. 4—I.9 в первой строке приведено название исходной ступени; в строке 1а — исходная простая форма, во 2-й — ее стереографическая проекция; 2а — элемент симметрии, добавляемый к исходной ступени с целью образования нового вида симметрии; 3 — стереографическая проекция образуемой им простой формы; 4 — пространственная совокупность его элементов симметрии; 5 — их обозначения по $\bar{1}T$ и полное число (показатель справа вверху); 6 — название вида симметрии по $\bar{1}T$ и в федоровской системе и обозначение; 7 — внешний вид кристаллов одного из веществ, относящихся к данному виду симметрии.

В качестве примера рассмотрим первые две ступени. Кристаллы I ступени не имеют элементов симметрии (табл. I.4) (поворотная ось 1), кристалл образован моноэдрами, вид симметрии $C_1 - 1$. У кристаллов II ступени (центральной) вследствие наличия только центра инверсии имеются лишь попарно равные, параллельные и обратно направленные грани пинаконт (например, у кристалла анортита, см. рис. I.7), вид симметрии $C_2 - \bar{1}$.

Ступени III и IV обуславливают (так же, как и ступень II) образование из точки двух точек, из грани двух граней (диэдра планального и диэдра осевого, из которых и образованы кристаллы). Ступень V, пространственная совокупность поворотной оси 2 и перпендикулярной ей плоскости симметрии ($2/m$) ведет к образованию из точки 4 точек, из грани — призмы.

Ступени III отвечает вид симметрии $C_s - m$. В табл. I. 4 представлен кристаллом водного метасиликата натрия $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, об-

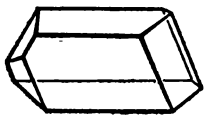
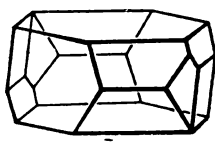
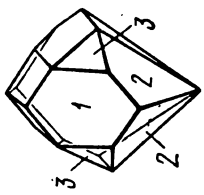
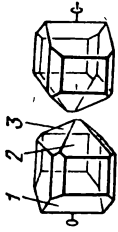
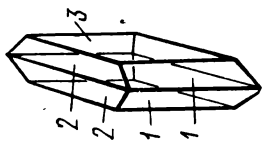
Таблица 1.4

Вывод видов симметрии триклинной и моноклинной сингоний

1	Примитивная (полярная)	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V
1a	I моноэдр	II пинакоид	III диэдр безосный	IV диэдр осевой	V призма
2					
4	1	$\bar{1}$	m	2	$2m\bar{1}$
6	Моноэдрический агирно-примитивный * $C_1 - 1$	Пинакоидальный агирно-центральный $C_2 - \bar{1}$	Диэдрический планальный; моногирно-планальный $C_3 - m$	Диэдрический осевой; моногирно-аксиальный $C_2 - 2$	Призматический: моногирно-планаксиальный $C_2h - 2/m$
6a	Триклинная сингония		Моноклинная сингония		

* Здесь и далее первое обозначение по Шенфлису, второе — по системе IT.

Продолжение табл. 1.4

7	 Кислый вянно-кислый стронций $[\text{COOH}(\text{CHON})_2\text{COO}]_2\text{Sr}$	 Анортит $\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	 Водный метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	 Винная кислота, правая и левая $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	 Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
---	---	--	--	--	---

разованным гранью моноэдра (1) и парными гранями бесосных диэдров, например 2, 3 и т. п.

Ступени IV отвечает вид симметрии C_2 — 2. Ввиду отсутствия плоскостей симметрии кристаллы образуют энантиоморфные левые и правые формы (см. гл. V). В качестве примера приведены кристаллы правой и левой винной кислоты $C_4H_6O_6$. Эти кристаллы образованы гранями трех осевых диэдров: 1; 2; 3. (Прохождение полярных осей 2 показано.) Остальные — грани четырех пинакоидов.

Ступени V отвечает вид симметрии C_{2h} — $2/m$. В качестве примера приведен кристалл гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, образованный гранями ромбических призм 1 и 2 (общая форма) и пинакоида 3.

Виды симметрии ромбической сингонии. Добавим к исходным 5 ступеням ось 2 (табл. I.5). Пространственная совокупность осей $1+2$, а также $\bar{1}+2=2/m$ дает два уже найденных вида симметрии моноклинной сингонии: C_2 — 2 и C_{2h} — $2/m$ (в табл. I.5 не включены). Следующие три ступени с добавлением оси 2 образуют 3 новых кристаллографических вида симметрии, составляющих ромбическую сингонию. При их действии на кристаллографическую точку возникает 4, 4 и 8 точек и соответственно граней (виды симметрии ромбопирамидальный C_{2v} — mm , ромботетраэдрический D_2 — 222 и ромбобипирамидальный D_{2h} — mmm).

III. Вид симметрии C_{2v} — mm представлен кристаллом к а л а м и н а $Zn_2(OH)_2SiO_3$. Общая форма — ромбическая пирамида (1). Частные формы: ромбическая призма (2), диэдр (3), пинакоид (4), моноэдр (5).

IV. Вид симметрии D_2 — 222 представлен кристаллом э п с о м и т а (английской горькой соли) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Кристалл образован гранями общей формы — ромбического тетраэдра (1) и частными формами, например ромбической призмой (2) и пинакоидом.

V. Вид симметрии V_h — mmm : кристалл с е р ы. Общая форма — ромбическая бипирамида (1), частная — пинакоид (2).

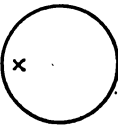
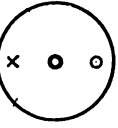
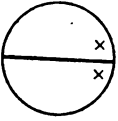
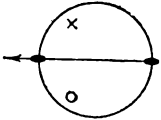
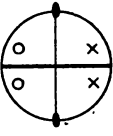
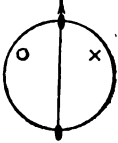
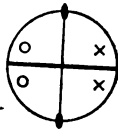
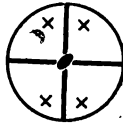
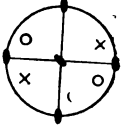
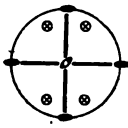
Виды симметрии тригональной сингонии. Добавив к исходным пяти ступеням ось 3, получим пять кристаллографических видов симметрии тригональной (ромбоэдрической) сингонии (табл. I.6) (I. C_3 — 3; II. C_{3i} — $\bar{3}$; III. C_{3v} — $3m$; IV. D_3 — 32 ; V. D_{3d} — $\bar{3}m$).

I. Кристалл п е р и о д а т а н а т р и я, ось $3\downarrow$ полярна. Общая форма — тригональная пирамида (1), частная форма — моноэдр (2). II. Кристалл д о л о м и т а. Общая форма — ромбоэдр (1). Частные формы — гексагональная призма и пинакоид (2). III. Кристалл т у р м а л и н а. Общая форма — дитригональная пирамида, тригональные пирамиды, дитригональная призма, моноэдр. IV. Кристаллы н и з к о т е м п е р а т у р н о г о к в а р ц а. Общая форма — тригональный трапецоэдр. Частные формы — гексагональная призма, тригональная дипирамида, ромбоэдры. V. Кристалл к а л ь ц и т а.

Виды симметрии тетрагональной сингонии. К исходным пяти ступеням добавим ось 4 и получим пять видов симметрии *тетраго-*

Таблица 1.5

Виды симметрии ромбической сингонии

1	Примитивная I (полярная)	Центральная	Планиальная III	Аксиальная IV	Планиксияль- ная V
2					
2а	Поверотная ось 2-го порядка				
3					

Продолжение табл. 1.5

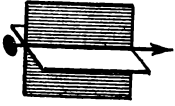
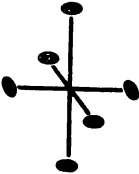
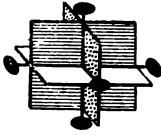
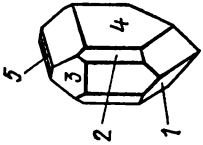
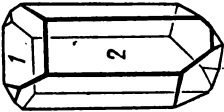
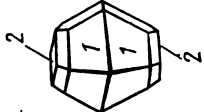
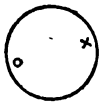
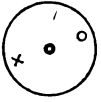
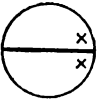
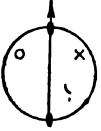
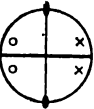
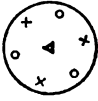
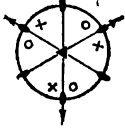
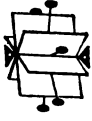
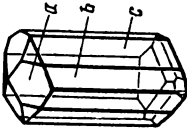
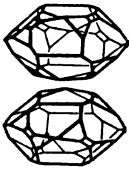
4	Первые две ступени не дают новых видов симметрии — это виды симметрии C_2-2 и $C_{2h}-2/m$ моноклинной сингонии. См. табл. 1.4						
5		$2/m$	2^3	$2^3m\bar{1}$	Ромбопирамидальный, дигирно-плоский $C_{2v}-mm$	Ромбогексаэдрический, дигирно-аксиальный D_2-222	Ромбодипирамидальный, дигирно-плоский $V_h = D_{3h}-m\bar{1}$
7		Каламин, гемиморфит $Zn_3(OH)_2SiO_3$	Эпсомит, англитовая соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Серя			

Таблица 16

Виды симметрии тригональной сингонии

1	Примитивная I (полярная)	Центральная II	Планиальная III	Аксиальная IV	Планиальная V
2					
2а					
3					

Продолжение табл. 1.6

4					
5	$3l$	$\bar{3}=3\bar{l}$	$3l$	$32l$	$32^3 m^3 \bar{l}$
6	Тригонально-пирамидальный; триги́рно-при́митивный $C_3=3$	Ромбоэдрический; триги́рно-це́нтральный $C_3l=3\bar{3}$	Дитригонально-пирамидальный; триги́рно-пирамидальный $C_3=3m$	Тригонально-трапецоэдрический; триги́рно-аксиальный $D_3=32$	Дитригонально-скеленоэдрический; триги́рно-пирамидальный $D_{3d}=3m\bar{l}$
7	Периодат натрия $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Доломит CaMgCO_3	Турмалин $\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BOH})_4\text{R}_3\text{Al}_6$ где $\text{R} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+$	Низкотемпературный кварц SiO_2	Кальцит CaCO_3
					

нальной сингонии; добавив ось $\bar{4}$, получим еще два новых, т. е. всего семь видов симметрии тетрагональной сингонии (табл. 1.7) ($C_4 — 4$; $C_{4h} — 4/m$; $C_{4v} — 4\ mm$; $D_4 — 42$; $D_{4h} — 4/mmm$; $S_4 — \bar{4}$; $V_{2d} = = D_{2d} — \bar{4}2$).

На первом рисунке в у л ь ф е н и т а отчетливо видно, что ось $4\downarrow$ полярна. Вертикальных плоскостей симметрии нет. Общая форма — тетрагональная пирамида. Кристалл с у к ц и н и м и д а также имеет полярную ось $4\downarrow$, но, судя по фигурам травления, имеются вертикальные плоскости симметрии. Однако граней общей формы — дитетрагональной пирамиды — не видно. Имеются только грани тетрагональных пирамид. На кристалле трихлор а ц е т а т а к а л и я видны грани общей формы — тетрагонального трапецоэдра (1) и частной — тетрагональной бипирамиды (2). На рисунке кристалла к а с с и т е р и т а видны грани общей формы — дитетрагональной бипирамиды (1) и частных форм — тетрагональных бипирамид и призм.

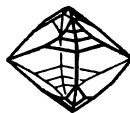
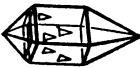
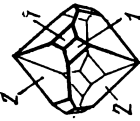
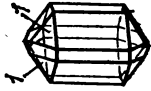
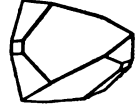
Кристалл п е н т а э р и т р и т а имеет грани общей формы — тетрагонального тетраэдра и частной — тетрагональной призмы. Кристалл м е д н о г о к о л ч е д а н а: грани общей формы — тетрагонального скаленоэдра (1) и частных форм — тетрагонального тетраэдра, тетрагональной бипирамиды.

Виды симметрии гексагональной сингонии. Добавив к исходным пяти ступеням ось 6, получим пять видов симметрии; добавив ось $\bar{6}$, — еще два вида, т. е. всего семь видов симметрии гексагональной сингонии (табл. 1.8): $C_6 — 6$; $C_{6h} — 6/m$; $C_{6v} — 6\ mm$; $D_6 — 62$; $D_{6h} — 6/mmm$; $C_{3h} — \bar{6}$; $D_{3h} — \bar{6}\ m2$.

Кристалл н е ф е л и н а, судя по фигурам травления, имеет только полярную поворотную ось $6\downarrow$, т. е. ни вертикальных, ни горизонтальных плоскостей симметрии нет. Последняя отчетливо видна у кристалла а п а т и т а. Общая форма — гексагональная бипирамида, частные формы — гексагональная призма и пинакоид. Кристалл г р е н о к и т а тоже имеет полярную ось $6\downarrow$. Однако в этом виде симметрии $6\ mm$ имеются вертикальные плоскости симметрии. Общая форма (дигексагональная пирамида) не представлена. Видны грани частных форм: гексагональной призмы, гексагональных пирамид; сверху и снизу не пинакоид, но два моноэдра (центра инверсии или горизонтальной плоскости симметрии нет, ось 6 полярна). Кристалл в ы с о к о т е м п е р а т у р н о г о к в а р ц а. Общая форма — гексагональный трапецоэдр, частные формы — гексагональная призма, гексагональная бипирамида и др. К р и с т а л л б е р и л л а. Общая форма — дигексагональная бипирамида (грани заштрихованы). Частные формы — гексагональная призма, три гексагональные бипирамиды и пинакоид.

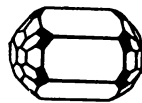
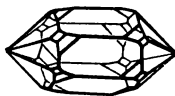
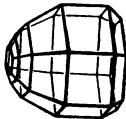
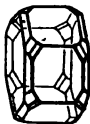
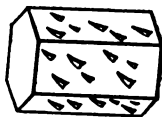
Необходимо подчеркнуть, что грани общей формы очень редко образуют большую часть поверхности кристалла. Как и в приведенных выше примерах, это чаще всего небольшие грани, не бросающиеся в

Продолжение табл. 1.7

5	$4\downarrow$	$4m_h\bar{1}$	$4m_o^4$	42°	$42^4m_o^4m_h\bar{1}$	$\bar{4}$	42^2m^2v
6	Тетрагонально-пирамидальный; тетрагино-примитивный $C_4\downarrow$	Тетрагонально-бипирамидальный; тетрагино-центральный $C_{4h}\downarrow 4/m$	Дитетрагонально-пирамидальный; тетрагино-планальный $C_{4v}\downarrow 4mm$	Тетрагонально-трапецедрический; тетрагино-аксальный $D_4\downarrow 42$	Дитетрагонально-бипирамидальный; тетрагино-планаксальный $D_{4h}\downarrow 4/mmm$	Тетрагонально-тетраэдрический; тетрагинодопримитивный $S_4\downarrow 4$	Тетрагонально-скеленоэдрический; тетрагинодо-планальный $V_{2d} = D_{2d}\downarrow 42$
7	Вульфенит $PbMoO_4$ 	Шеелит $CaWO_4$ 	Сукцинимид $C_4H_4O_2Ni$ 	Трихлорацетат калия (CCl_3COOK, CCl_3COOH) 	Касситерит SnO_2 	Пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ 	Медный колчедан $CuFeS_2$ 

Продолжение табл. 1.8

5	64	$6/m_h \bar{1}$	$6m_v^6$	62°	$62^\circ m_v^6 m_h \bar{1}$	$\bar{6} = 3m_h = 3/m$	$\bar{6} 2^\circ \downarrow m_v^6 = 32^\circ \downarrow m_v^6 m_h$
6	Гексагонально-пирамидальный; гексагирно-примитивный C_6-6	Гексагонально-бипирамидальный; гексагирно-центральный $C_{6h}-6/m$	Дигексагонально-пирамидальный; гексагирно-плоскостной $C_{6v}-6mm$	Гексагонально-трапезоэдрический; гексагирно-аксиальный D_6-62 (или 622)	Дигексагонально-бипирамидальный; гексагирно-плоскостной $D_{6h}-6/mmm$	Тригонально-бипирамидальный; гексагирно-примитивный $S_6 = C_{3h}-\bar{6}$	Дитригонально-бипирамидальный; гексагирно-плоскостной $D_{3h}-\bar{6}m2$
7	Нефелин (только по фигурам травления)	Апатит $\text{Ca}(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2$ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Гренокит CdS	Высокотемпературный кварц	Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Нет надежных примеров $\text{Ag}_3\text{HPO}_4?$	Бенитонит $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$



глаза среди граней частных форм. Сплошь и рядом грани общей формы вообще отсутствуют и отнесение к тому или иному виду симметрии требует внимательного рассмотрения фигур травления, различий поверхности граней. Так, например, грани двух тригональных бипирамид низкотемпературного кварца (табл. I.6) имеют разный блеск, свидетельствующий о наличии оси $\bar{3}$ (а не 6). Наконец, отметим, что надежного представителя вида симметрии $\bar{6}$ до сих пор не нашли, а Ag_2HPO_4 вызывает сомнения кристаллографов.

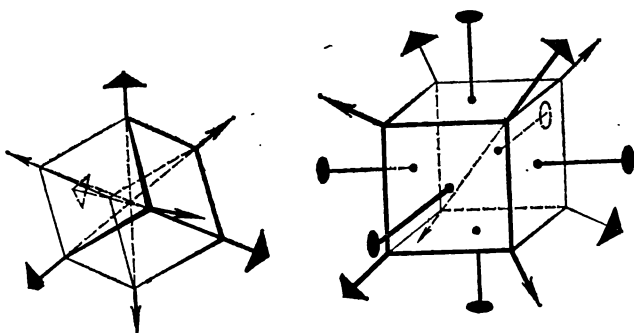


Рис. I.28. Вид симметрии $T-23$

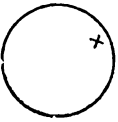
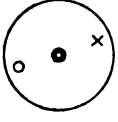
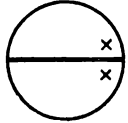
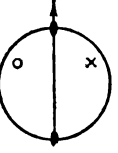
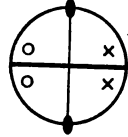
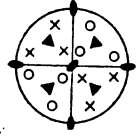
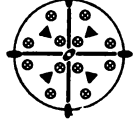
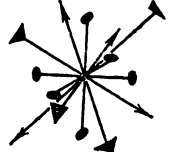
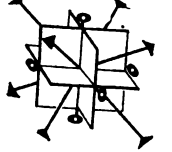
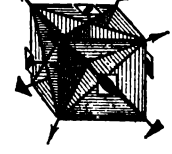
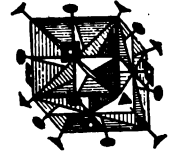
Виды симметрии высшей — кубической — сингонии. Добавим к исходным 5 ступеням две оси 3 (табл. I.9); получаем 5 видов симметрии кубической сингонии: $T-23$; T_h-m3 ; $T_d-\bar{4}3m$; $O-432$; $O_h-m\bar{3}m$. Характерным признаком кубической сингонии являются не оси 4, как часто полагают (у трех кубических видов симметрии T , T_h , T_d их вообще нет), а четыре оси 3 (т. е. 3^4). Вводя две оси 3, которые могут располагаться (см. § I.7) только под углами $109^\circ 28', 2$ (дополнительный угол $70^\circ 31', 8$) и совпадают с объемными диагоналями куба, мы сразу получаем, что одна ось $3\downarrow$ повторяется второй осью три раза и образуются четыре полярные оси $3\downarrow$, а значит, и три биполярные оси 2, проходящие через центры граней куба (рис. I.28) (вид симметрии $T-23$).

В случае **ц е н т р а л ь н о й** ступени добавляется центр инверсии. Оси 3 становятся биполярными, появляются три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, параллельные граням куба. Сохраняются три оси 2, лежащие в их пересечении (класс T_h-m3) (рис. I.29). В табл. I.9. на верхнем рисунке пирита грань 1 — куба, грань 2 — пентагонального додекаэдра. Такие же обозначения на рис. I.29 (кристалл пирита).

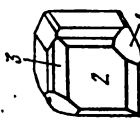
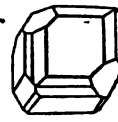
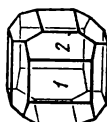
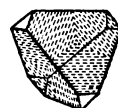
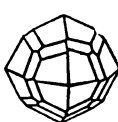
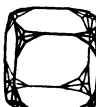
В случае **п л а н а л ь н о й** ступени к четырем полярным осям 3 добавляется плоскость симметрии. Если она параллельна стороне куба, получаем такой же результат, как и в предыдущем случае (вид симметрии $m3$). Но если провести плоскость симметрии через два проти-

Таблица 1.9

Виды симметрии кубической сингонии

1	Примитивная I (полярная)	Центральная II	Планиальная III	Аксиальная IV	Планиксальная V
2					
2a	Две оси 3 под углом 109°28' друг к другу				
3					
4					

Продолжение табл. 1.9

5	$3^4 2^3$	$3^4 2^3 m^3 \bar{1}$	$3^4 \bar{4} m^3 = 3^4 2^3 m^6$	$3^4 3^2 6$	$3^4 3^2 m^3 \bar{1}$
6	Пентагонитетраздрический; полигирно-примитивный $T-23$	Дидокаэдрический; полигирно-центральный T_h-m3	Гексатетраэдрический; полигирно-планаальный T_4-43m	Пентагонтрико-таэдрический или гироэдрический; полигирно-аксиальный $O-43$	Гексаоктаэдрический; полигирно-планаальный O_h-m3m
7	$NaClO_3$ левый   правый	FeS_2 пирит  	ZnS сфалерит 	NH_4Cl^* нашатырь   фигуры травления	CaF_2 

* NH_4Cl , по-видимому, все же относится к виду симметрии $m3m$.

воположных ребра куба по диагонали грани, получится новый вид симметрии $T_d - \bar{4}3m$ с четырьмя полярными осями 3, шестью плоскостями симметрии, тремя осями 2 (4) (рис. 1.30).

В случае а к с и а л ь н о й степени к четырем полярным осям 3 и трем осям 2 добавляется ось 2 (рис. 1.31). Она может пройти только через середины противоположных ребер. Тогда четыре оси 3 стано-

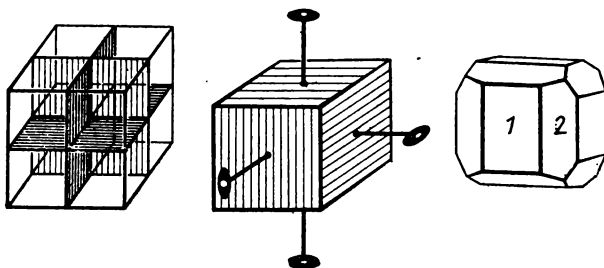


Рис. 1.29. Вид симметрии $T_h - m\bar{3}$

вятся биполярными: оси 2, проходящие через центры противоположных граней куба, превращаются в оси 4. Возникает вид симметрии $O - 432$, сокращенно $O - 432$: $3^4 4^3 2^6$.

Наконец, п л а н а к с и а л ь н а я степень образует вид симметрии $O_h - m\bar{3}m : 3^4 4^3 2^6 \bar{4}^1$ (рис. 1.32). Только этот вид симметрии имеет полную совокупность элементов симметрии, отвечающую геометрическому кубу.

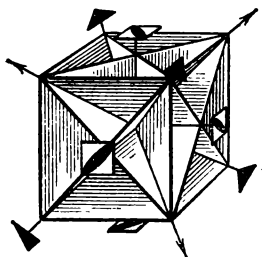


Рис. 1.30. Вид симметрии $T_d - \bar{4}3m$

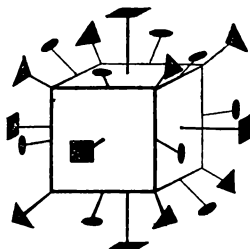


Рис. 1.31. Вид симметрии $O - 432$

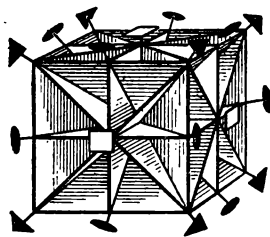


Рис. 1.32. Вид симметрии $O_h - m\bar{3}m$

Обратимся к отдельным рисункам. I. Кристаллы х л о р а т а н а т р и я NaClO_3 образуют правую и левую энантиоморфные формы. Вид симметрии $T - 23$ возникает вследствие жесткой ориентировки иона ClO_3^- вдоль полярной оси 3 и так, что через центры противоположных граней куба проходят оси 2 (см. рис. 1.28). Общая форма — пентагон-тригетраэдр. Частные формы — тетраэдр (1), куб (2), ромб-додекаэдр (3). II. Кристаллы п и р и т а FeS_2 . Вид симметрии $T_h - m\bar{3}$. Общая форма — дидодекаэдр — на рисунке отсутствует. Част-

ные формы — куб (1), пентагон-додекаэдр (2). Штриховка граней свидетельствует о наличии трех взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии, перпендикулярных граням $[100]$. III. Кристаллы с ф а л е р и т а ZnS . Вид симметрии $T_d - \bar{4}3m$. Общая форма — гексатетраэдр, частные формы — куб, тетраэдр. На рисунке тетраэдр. IV. Кристалл н а ш а т ы р я NH_4Cl . Истинный вид симметрии, по-видимому, не $O - 43$, а $O_h - m\bar{3}m$. В последнее время к этому виду симметрии иногда причисляют Hg_4Ni , Hg_4Pt . Кристалл ф л у о р и т а CaF_2 . Общая форма — гексаоктаэдр (грани гексаоктаэдра прекрасно видны в вершинах куба). Таким образом, на этом рисунке мы впервые видим грани 48-гранника. Частная форма — куб.

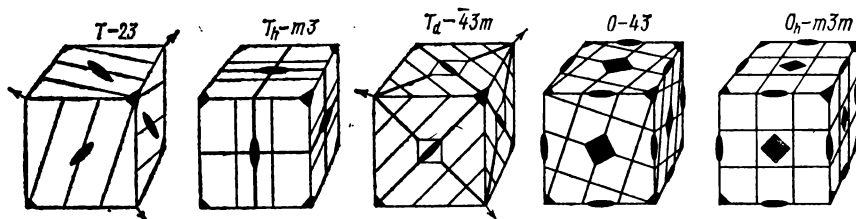


Рис. I.33. 5 разных кубов кубической сингонии

Очень важным выводом из рассмотренных выше примеров является то; что кристаллы разных видов симметрии данной сингонии могут иметь одну и ту же по внешности форму, однако фактическая симметрия будет совершенно различной. Так, куб является частной формой всех пяти видов симметрии кубической сингонии. Однако симметрия их резко различается.

Для наглядности А. В. Шубников предложил схемы штриховки граней пяти разных кубов кубической сингонии. Мы несколько видоизменили чертежи, представив по три грани, сходящиеся в одной вершине куба (рис. I.33).

Всего имеем в трех низших сингониях $2+3+3 = 8$ видов симметрии, в трех средних $5 + 7 + 7 = 19$ и в кубической 5, в общей сложности 32 кристаллографических вида симметрии.

Стереографические проекции 32 видов симметрии, определяющих 32 класса кристаллов, сопоставлены в табл. I.10. Физические свойства кристаллов сильно зависят от их видов симметрии, см. гл. V.

Важнейшие полупроводники распределяются по классам кристаллов следующим образом.

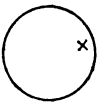
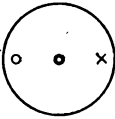
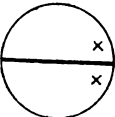
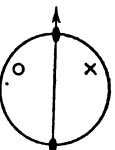
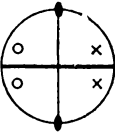
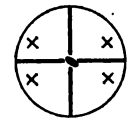
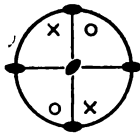
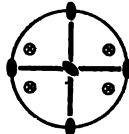
Кубическая сингония: классы $O_h = m\bar{3}m$: С (алмаз), кремний, германий, серое олово PbS , PbSe , PbTe , CdO , Cu_2O , Ag_2O , Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn и $T_d - \bar{4}3m$: ZnS , CdS , CdTe , AlP , AlAs , AlSb , GaP , GaAs , GaSb , InP , InAs , InSb .

Гексагональная сингония: класс $C_{6v} - 6mm$: ZnO , ZnS , CdS , CdSe , GaN .

Тригональная сингония: класс $D_{3d} - 32$: Se и др.

Таблица 1.10

Стереографические проекции 32 видов симметрии

Примитивная I	Центральная II	Планальная III	Аксальная IV	Планаксальная V	Инвертная I'	Планинвертная III'
C_1 	C_i * 	C_2 	C_2 	* C_{2h} 	Инвертная I'	Планинвертная III'
триклинная гемимедрия (1)	триклинная гемимедрия (2)	моноклиновая гемимедрия (2)	моноклиновая гемиморфная гемимедрия (2)	моноклиновая голоэдриа (4)	Жирной чертой обведены 8 видов симметрии, образованные только одним элементом симметрии 1, 2, 3, 4, 6, 1, 2 ($=m$), 4 Звездочкой в левом верхнем углу отмечены 11 видов симметрии, имеющие центр инверсии В скобках — количество точек в общих положениях. Эти числа 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 48 образуют кристаллографический ряд чисел. Наименования видов симметрии по IT	
см. C_2	см. C_{2h}	C_{2v} 	D_2 	* D_{2h} 		
		ромбическая гемиморфная гемимедрия (4)	ромбическая энантиоморфная гемимедрия (6)	ромбическая голоэдриа (8)		

Продолжение табл. I.10

C_3		ромбоэдрическая тетраэдря (3)
C_{3i}		гексагональная тетраэдря 2-го рода (6)
C_{3v}		ромбоэдрическая гемиморфная гемиздря (6)
D_3		ромбоэдрическая голоэдря (6)
D_{3d}		ромбоэдрическая голоэдря (12)
C_4		тетрагональная тетраэдря (4)
C_{4h}		тетрагональная параморфная гемиздря (8)
C_{4v}		тетрагональная гемиморфная гемиздря (8)
D_4		тетрагональная энантиоморфная гемиздря (8)
D_{4h}		тетрагональная голоэдря (16)
S_4		тетрагональная тетраэдря 2-го рода (4)
$V_d = D_{2d}$		тетрагональная гемиздря 2-го рода (8)

Продолжение табл. 1.10

C_6		гексагональная тетартондрия (6)
C_{6h}		гексагональная параморфная гемиздрия (12)
C_{6v}		гексагональная гемиморфная гемиздрия (12)
D_6		гексагональная энантиоморфная гемиздрия (12)
D_6h		гексагональная голоэдриа (24)
*		тригональная параморфная гемиздрия (6)
D_{3h}		тригональная гемиморфная голоэдриа (12)
Различия между 1) параморфной, 2) гемиморфной и 3) энантиоморфной гемиздрией четко видны из стереографических проекций, отмеченных знаком **; например: 1) тетрагональная бипирамида, 2) дитетрагональная пирамида, 3) тетрагональный трапещоэдр (или аналогичных гексагональных видов симметрии)		
O		кубическая энантиоморфная гемиздрия (24)
O_h		кубическая голоэдриа (48)
T_d		кубическая гемиморфная гемиздрия (24)
T_h		кубическая параморфная гемиздрия (24)
C_2		кубическая тетартондрия (12)

§ 11. Закон рациональных отношений

Для описания положения граней кристалла естественно пользоваться приемами аналитической геометрии, а именно системой осей координат. Но если в аналитической геометрии предпочитают декартовы координаты (угол между осями составляет 90°), то в кристаллографии выбирают систему координат так, чтобы оси координат были параллельны ребрам кристалла и совпадали с поворотными осями (если таковые имеются).

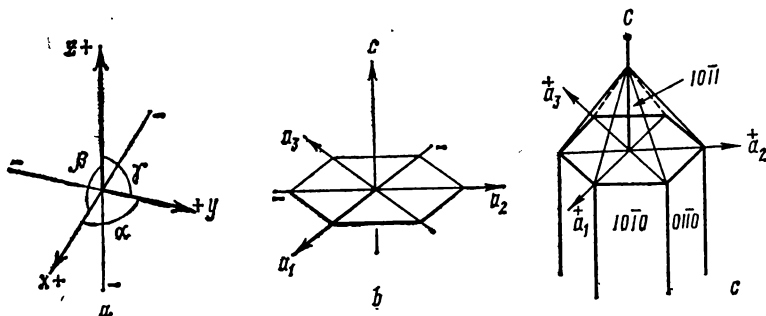


Рис. 1.34. Направления кристаллографических осей

Напомним, что в аналитической геометрии, как и в кристаллографии, положительным направлением часто считают (рис. 1.34, а) для оси x — вперед к читателю, для оси y — вправо от читателя и для оси z — вверх. Или для оси x — вправо, для оси y — назад, в глубь чертежа, для оси z — вверх. В кристаллографии в некоторых случаях (гексагональная сингония) пользуются не тремя, а четырьмя осями (рис. 1.34, б) — a_1 , a_2 , a_3 и c , из которых одна (c) совпадает с осью z , а три другие лежат в плоскости, перпендикулярной оси z , проходя через противоположные ребра призмы (бипирамиды) (рис. 1.34, б, с). Положительное направление на рис. 1.34 показано стрелками на концах осей. Систему координат кристалла иногда называют «крест осей».

Второй особенностью в определении положения плоскости в кристаллографии по сравнению с аналитической геометрией является выбор самостоятельного масштаба измерений по каждой оси, ибо хотя единицы измерений по разным осям (осевые единицы) и могут быть равны, но в общем случае они не равны друг другу.

При описании внешней формы кристалла нас интересуют, собственно, не абсолютные значения осевых единиц, а их отношение ($a : b : c$). Разным сингониям отвечают следующие характеристики (рис. 1.35): кубическая: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; тетрагональная: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; ромбическая: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; тригональная: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$; моноклинная: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$; триклинная: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; гексагональная: углы между осями a равны 120° , между

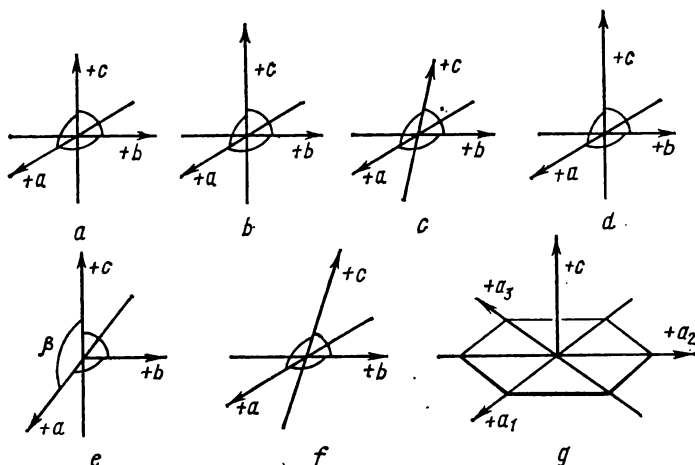


Рис. 1.35. Отношения осевых отрезков и углы между осями кристаллов разных сингоний:

a — кубическая; b — тетрагональная; c — тригональная; d — ромбическая; e — моноклиная; f — триклинная; g — гексагональная

осью c и осями a равны 90° . Совокупность углов между осями и отношений осевых единиц называют иногда «метрикой» данного вида кристаллов.

Для нахождения осевых единиц кристалла одну из граней кристалла, которая пересекает все три оси координат, принимают за единичную грань. *Единичной гранью* называется грань, пересекающая оси на расстоянии одной осевой единицы от центра. Грань ABC на рис. 1.36 является единичной.

Положение любой грани кристалла можно задать так называемыми параметрами грани x, y, z . *Параметрами грани* называются величины отрезков, отсекаемых плоскостью грани на осях, выраженные числом осевых единиц.

Если оси координат принимать параллельными ребрам кристалла и параметры граней измерять осевыми единицами (отсекаемыми единичной гранью), то при таком методе характеристики положения граней выявляется весьма важный второй закон кристаллографии — закон рациональных отношений: *отношения параметров любой грани кристалла $x : y : z$, выраженных в осевых единицах, являются рациональными числами.*

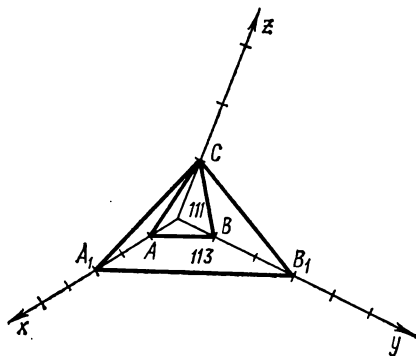


Рис. 1.36. Закон рациональных отношений. Единичная грань

Так как рациональными числами являются дроби m/n , где m и n — целые числа, причем $n \neq 0$, то этот закон часто формулируется по-иному, например: параметры любой грани кристалла x , y , z , выраженные в осевых единицах, относятся как (небольшие) целые числа. Это действительно наблюдается для большинства реальных граней кристалла. Однако это не всегда так, ибо для граней, параллельных одной из осей, параметр по этой оси равен бесконечности (см. ниже).

Отношение осевых отрезков $a : b : c$ и углы, характерные для различных сингоний (см. рис. I.35), непосредственно зависят от конфигураций соответствующих бипирамид (или призм).

Казалось бы, простой метод описания положения граней совокупностью параметров x , y , z вполне удовлетворителен. Но в кристаллографии и рентгенографии пользуются не параметрами, а *индексами* грани: h , k , l . Индексы грани — это величины, обратно пропорциональные параметрам грани x , y , z .

Следовательно, если плоскость отсекает на осях отрезки (параметры), равные числам осевых единиц x , y , z , то вместо отношения отрезков $x : y : z$ берут отношение

$$\frac{1}{x} : \frac{1}{y} : \frac{1}{z} = h : k : l. \quad (I.1)$$

Совокупность индексов грани называется *символом грани*. Символ грани в общем случае записывается (hkl) ; символ единичной грани (111) . Если грань пересекает отрицательные направления осей, символ запишется $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$; $(\bar{h}\bar{k}l)$ означает, что грань пересекает положительные направления осей x и z и отрицательное направление оси y .

Найдем, например, символ грани с параметрами: $x = 3$, $y = 3$, $z = 1$ (см. грань A_1B_1C , рис. I.35); $x : y : z = 3:3:1$. Отношение индексов граней

$$h : k : l = \frac{1}{3} : \frac{1}{3} : \frac{1}{1}.$$

Приведем дроби к общему знаменателю, который после этого отбросим. Получим $h : k : l = 1 : 1 : 3$. Следовательно, символ грани (113) . Если грань параллельна одной из осей, например x , отношение ее параметров запишется $x : y : z = \infty : y : z$; значит,

$$h : k : l = \frac{1}{\infty} : \frac{1}{y} : \frac{1}{z} = 0 : k : l.$$

Символ данной грани $(0kl)$. Если грань параллельна двум осям, например y и z , ее символом будет $(h00)$. Разделив на h , получаем окончательно (100) .

Так как для кубической системы $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, то, выбрав декартовы координаты, поскольку оси их параллельны ребрам куба и осям 4, найдем, что (как видно из рис. I. 27) каждая грань куба перпендикулярна одной из осей и параллельна двум другим. Символ перед-

ней грани куба (100), правой (010), верхней (001), задней ($\bar{1}00$), левой ($0\bar{1}0$), нижней ($00\bar{1}$).

Помимо обозначений отдельных граней (hkl), например (100), в кристаллохимии применяются обозначения для совокупности сходных граней. Например, обозначение {100} заменяет совокупность (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$).

Грани ромбо-додекаэдра обозначаются символом {110}, грани октаэдра — {111} и т.п. Символ ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) означает грань октаэдра в передней левой нижней его части (см. рис. 1. 19).

Иногда трудно разобраться в символах граней гексагональных кристаллов, состоящих из четырех чисел, соответственно четырем осям (см. рис. 1. 34, *b*). На рис. 1.34, *a* показаны обозначения нескольких граней гексагональной призмы и пирамиды. Индекс 0 на втором месте означает, что грань параллельна оси a_2 , индекс 0 на четвертом месте, — что она параллельна оси c , индекс 1, — что грань пересекает положительный, индекс $\bar{1}$ — отрицательный концы соответствующих осей.

Направление, перпендикулярное грани (hkl), например (100), обозначается [100]. Совокупность направлений, перпендикулярных граням hkl , например {100}, обозначается через $\langle hkl \rangle$, в нашем примере $\langle 100 \rangle$.

§ 12. Закон анизотропии и требования к ориентировке по отношению к осям кристалла вырезаемых из монокристалла пластинок

Полупроводниковая электроника, равно как и ряд новейших отраслей техники, использующих монокристаллы диэлектриков (лазерная техника, кварцевые стабилизаторы частот и др.), стоят перед жесткой необходимостью, в зависимости от типа прибора, от его назначения, от условий эксплуатации, очень точно ориентировать направления «реза», иначе говоря, поверхности пластинки по отношению к осям кристалла (рис. 1. 37, *a*). Насколько неумолимы технические условия, можно видеть из требований промышленности США на ориентировку пластинок кварца для стабилизации частот (рис. 1.37, *b*).

Одним из важнейших условий высокого качества прибора является равный (или близкий) нулю температурный частотный коэффициент кварцевых пластинок. Для высоких частот рекомендовалисьрезы АТ и ВТ, для низких частот —резы СТ, DT, ЕТ и FT. Для фиксации направлений реза Международная комиссия IRE пользуется схемой, приведенной на рис. 1. 38.

Вырежем из сферы сегмент, ограниченный экватором в пределах осей x , y , и z (на рис. 1.38, *a* концы осей $+x$, $+y$ и $+z$). Поместим пластину в исходное положение в начало координат, так чтобы ее ребра совпадали с направлением осей x , y , z . Теперь сместим ее вдоль одной из осей, например z (рис. 1.38, *b*), параллельно самой себе до точки

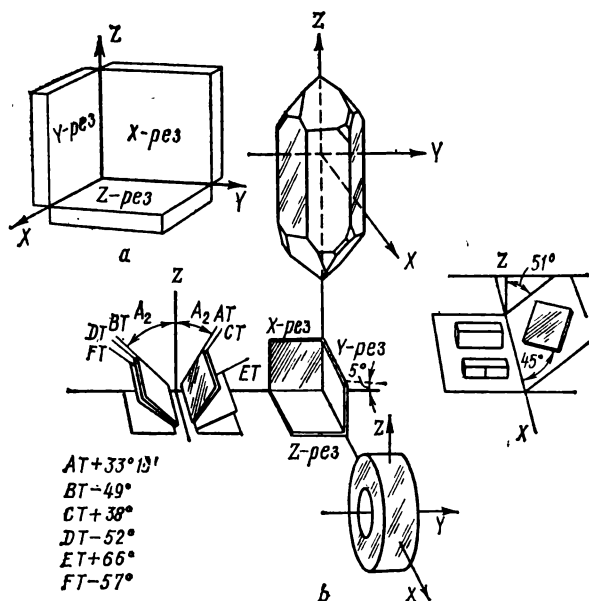
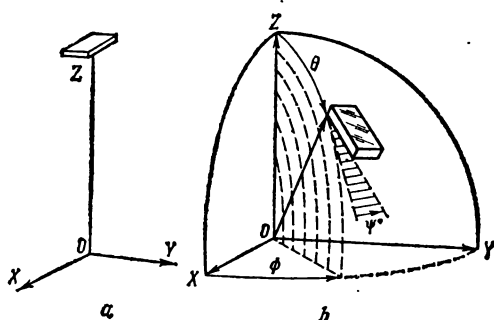


Рис. 1.37. Закон анизотропии:
 а — резы X, Y, Z; б — углы резов пластинок кварца AT, BT, CT, DT, ET, FT по нормам промышленности США

Рис. 1.38. Определение положения пластины по отношению к осям кристалла:

а — исходное положение параллельно двум осям; б — любое положение (с помощью углов Φ , θ и ψ)



00 z_1); плоскость xOz повернем на угол Φ , ребро Oz пластинки повернем на угол θ , и, наконец, ребро Oy — на угол ψ . Эти три угла по отношению к осям x , y и z точно определяют ориентировку пластины и, значит, углы реза.

§ 13. Форма кристалла и его вид симметрии

Хотя во всех классах кубической сингонии вещества могут кристаллизоваться в виде куба (или комбинации куба с другой формой), геометрически совершенный куб кристалла другого класса, чем O_h , не имеет положенного геометрическому кубу комплекса элементов сим-

метрии ($3^4 4^3 2^6 m^9 \bar{1}$), ибо его физические (кристаллографические) свойства не отвечают его форме и, например, куб в классе T или T_h не имеет осей 4.

В качестве другого примера рассмотрим группу кристаллов разных веществ, имеющих внешнюю форму гексагональной призмы, с углами между гранями 120° .

Если судить лишь по симметрии призм, их все можно было бы отнести к одному и тому же классу. Но если мы попробуем химически воздействовать на грани кристаллов, подобрав соответствующие вещества, то получатся своеобразные фигуры травления, форма которых зависит прежде всего от внутреннего строения вещества.

На рис. 1.39 сопоставлены фигуры травления нефелина, апатита и кальцита. Мы ясно видим, что нефелин имеет только (полярную) ось 6 и относится к классу C_{6h} — 6 гексагональной сингонии; апатит имеет симметрию $6/m$ и относится к классу C_{6h} — $6/m$ также гексагональной сингонии, а кальцит имеет симметрию $32^3 m^3$ и принадлежит к классу D_{3d} тригональной сингонии: три оси 2 проходят через ребра призмы, три плоскости m — через середины ее граней.

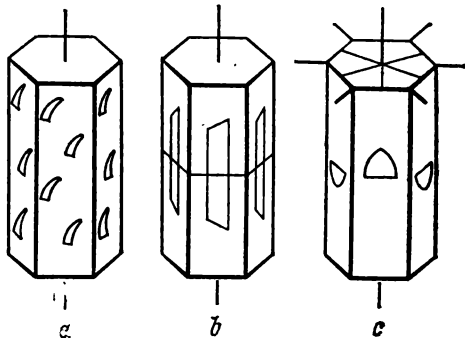


Рис. 1.39. Фигуры травления:

a — нефелина, вид симметрии 6; *b* — апатита, вид симметрии $6/m$; *c* — кальцита, вид симметрии D_{3d} — $3m$

Оговоримся, что исследования разных свойств кристаллов разными методами по-разному выявляют симметрию внутреннего строения кристалла. Например, изучение скорости прохождения света приводит к выводу о более высокой симметрии кристалла (так, все кристаллы кубической сингонии изотропны в отношении скорости света и неотличимы таким образом друг от друга). Травление обычно (но не всегда) позволяет открыть пониженную (по сравнению с симметрией внешней формы) симметрию кристалла, причем на результат влияют также наличие в травителе примесей и другие факторы (см. гл. V).

Очевидно, что для выяснения существа таких явлений необходимо прежде всего рассмотреть собственную симметрию и ориентировку атомов, ионов, молекул и других структурных узлов, составляющих кристалл. Исследование симметрии внутреннего строения кристалла требует введения новых принципов. Это осуществляется теорией симметрии дисконтинуума — прерывного пространства, к изложению элементов которой мы и переходим.

§ 14. Пространственная решетка. Трансляция. Трансляционные группы

Пространственная решетка. Понятие об элементарной ячейке. Уже давно в кристаллографии наметилась тенденция объяснять симметрию формы и свойства кристаллов тем, что кристалл складывается из более мелких многогранников, параллелепипедов, несущих в себе все элементы его симметрии. Мысленное дробление его приводит, в конце концов, к некоторому элементарному многограннику (рис. I. 40, а), сохраняющему все элементы симметрии и структуры исходного кристалла и теряющему эти свойства при дальнейшем дроблении.

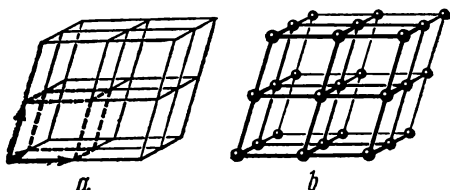


Рис. I.40. Пространная решетка и элементарная ячейка

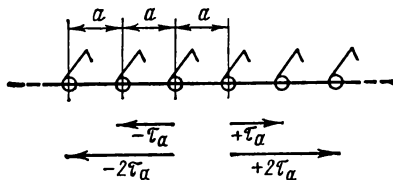


Рис. I.41. Трансляционный ряд

Однако теория впоследствии эволюционировала к представлениям о пространственной решетке как бесконечной системе узлов, составляющих бесконечные ряды плоских сеток (рис. I.40, б), что позволило создать теорию кристаллической структуры в ее современном виде.

Пространственная решетка состоит из системы узлов — кристаллографических точек. Следует различать понятия «пространственная решетка» и «кристаллическая решетка» (или «структура кристалла»), предусматривающие в первом случае определенную совокупность кристаллографических, а во втором — материальных точек.

Трансляция. Представим себе бесконечный ряд кристаллографических точек, расположенных по прямой линии на одном и том же расстоянии a одна от другой, определяемом величиной и направлением бивектора $\pm \tau_a$ (рис. I. 41).

Операция бесконечного количества смещений в направлении и на расстояние τ_a , приводящая к образованию из каждой данной точки бесконечного ряда точек, называется трансляцией. Все возникающие точки имеют параллельно одинаковое расположение и параллельно одинаковое окружение и называются параллельно равными или идентичными.

Расстояние a (скаляр) между двумя ближайшими идентичными точками ряда (вдоль вектора τ_a) называется *периодом идентичности*.

Соответствующий трансляции элемент симметрии дисконтинуума называется переносом, трансляционным вектором (или бивектором). Его можно было бы назвать вектором идентичности.

При отсутствии бесконечного ряда точек трансляция не имеет места.

Двумерная трансляционная группа. Представим себе теперь плоскую сетку, состоящую из бесконечной совокупности узлов (точек), возникающих друг из друга в результате трансляций τ_a и τ_b в одном направлении (параллельно оси x) на расстояние a и в другом (параллельно оси y) — на расстояние b (рис. I.42).

Операция бесконечного количества смещений в направлениях x и y на расстояния τ_a и τ_b параллельно осям x и y , приводящая к образованию из каждой данной точки бесконечной плоской сетки, называется *двумерной трансляционной группой*.

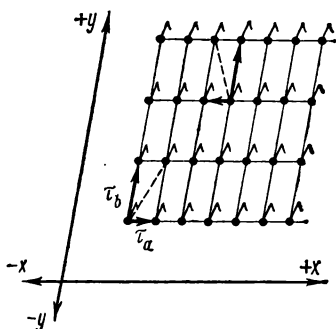


Рис. I.42. Двумерная трансляционная группа. Образование плоской сетки

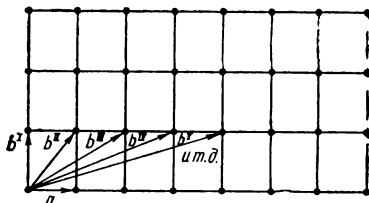


Рис. I.43. Различный выбор двумерной трансляционной группы

Элемент симметрии — пространственная совокупность векторов τ_a и τ_b .

Скалярные величины — кратчайшие расстояния a и соответственно b между ближайшими узлами сетки — являются ее периодами идентичности (в направлении осей x и соответственно y).

Осуществив сначала смещение $\pm \tau_a$, затем $\pm \tau_b$, мы приведем точку к совмещению с другой точкой той же сетки (пунктиром показаны смещения $+\tau_a + \tau_b$ и $-\tau_a - \tau_b$). В равной мере, подвергнув все точки нашей бесконечной плоской сетки такому смещению, мы как бы совместим ее с исходным положением.

Данной трансляционной группе, действующей на точку, отвечает одна определенная бесконечная плоская сетка. Напротив, данная плоская сетка может быть образована бесконечным множеством трансляционных векторов, подчиняющихся условию

$$\tau' = m\tau_a + n\tau_b, \quad (I.2)$$

где m и n — целые числа (рис. I. 43).

Очевидно, что чем меньше период идентичности в направлении данной оси, тем плотнее сидят узлы в данном направлении (рис. I. 44).

Параллелограммы (ячейки плоской сетки), имеющие узлы решетки только в вершинах (рис. I. 44), называются *однократнопримитивными*

или просто *примитивными*. Так как каждый узел принадлежит одновременно четырем соседним параллелограммам, а каждому данному на $1/4$, то каждый такой параллелограмм содержит $(1/4) \times 4 = 1$ узел.

На рис. 1.44 очевидно также, что плоскую сетку можно представить себе как построенную из разных примитивных параллелограммов, имеющих одинаковое основание и высоту, а следовательно, одинаковую

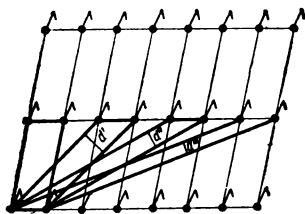


Рис. 1.44. Величины межплоскостных расстояний и плотность узлов

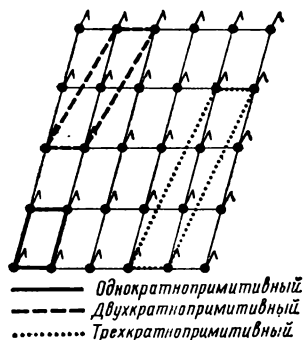


Рис. 1.45. Одно-, дву-, и трехкратнопримитивные параллелограммы

площадь. С уменьшением расстояний d' , d'' , d''' между трансляционными рядами увеличивается расстояние между точками в пределах ряда, т. е. уменьшается плотность узлов.

В зависимости от выбора трансляционной группы элементарный параллелограмм может содержать внутри еще 1 узел, а всего 2 узла; внутри еще 2 узла, а всего 3 узла и т. д. (рис. 1.45). Если внутри параллелограмма имеется m узлов, его кратность $n = m + 1$. Такие параллелограммы называются дву-, трех-, соответственно n -кратнопримитивными.

Так как данная площадь сетки F см² содержит N узлов, то на 1 узел приходится площадь

$$f = \frac{F}{N} \text{ см}^2, \quad (1.3)$$

на 2 узла — площадь $2f$ и т. д. Иначе говоря, площади элементарных параллелограммов данной плоской сетки относятся, как их кратности. Если последние одинаковы, то площади равны.

Трехмерная трансляционная группа. Операция бесконечного количества смещений в направлениях (и на расстояния) τ_a , τ_b , τ_c , параллельных осям x , y и z , приводящая к образованию из каждой данной точки бесконечной трехмерной совокупности идентичных точек, называется трехмерной трансляционной группой (рис. 1.46).

Бесконечная совокупность точек, возникающих при действии на данную точку трехмерной трансляционной группы (τ_a , τ_b , τ_c), называется

пространственной решеткой, а расстояния a , b и c между идентичными точками (узлами решетки) — периодами идентичности пространственной решетки (скаляры).

Элементарный параллелепипед — элементарная ячейка пространственной решетки, определяемой трансляционной группой (τ_a , τ_b , τ_c), часто называется *параллелепипедом повторяемости*.

В то время как данной трехмерной трансляционной группе (τ_a , τ_b , τ_c), действующей на точку, отвечает одна единственная, строго определенная пространственная решетка, данная пространственная решетка может быть образована бесконечным множеством трехмерных трансляционных групп (τ'_a , τ'_b , τ'_c), векторов, подчиняющихся условию

$$\tau' = \pm m\tau_a \pm n\tau_b \pm p\tau_c, \quad (1.4)$$

т. е. представляющих собой векторную сумму или разность исходных или кратных им векторов (m , n , p — целые числа).

Очевидно, что в пространственной решетке можно выбрать трансляционные векторы, а значит, и параллелепипеды повторяемости различно.

Параллелепипеды, внутри и на поверхности которых нет узлов, называются однократнопримитивными (или простыми); они имеют 8 узлов (вершин), каждый из которых принадлежит одновременно 8 соседним параллелепипедам, а каждому данному — на 1/8. Таким образом, $n = (1/8) \times 8 = (8/8) = 1$.

Если внутри параллелепипеда имеются еще m узлов, его кратность $n = (8/8) + m = m + 1$. (Более сложные случаи рассматриваются ниже).

Такие параллелепипеды называются соответственно дву-, трех-, кратнопримитивными. Если объем, занимаемый N узлами пространственной решетки, равен V , то объем, занимаемый одним узлом, равен

$$v = V/N \text{ см}^3, \quad (1.5)$$

двумя узлами — $2v$ и т.д.

Иначе говоря, *объемы элементарных параллелепипедов данной пространственной решетки относятся, как их кратности*. Если последние одинаковы, то объемы параллелепипедов равны.

Тогда как *кратчайшие расстояния между узлами решетки определяются периодами идентичности, межплоскостные расстояния в решетке зависят от выбора плоскостей (сеток)*. Это отчетливо видно на рис. 1.44, который можно представить как проекцию трехмерной пространственной решетки с межплоскостными расстояниями d' , d'' , d''' .

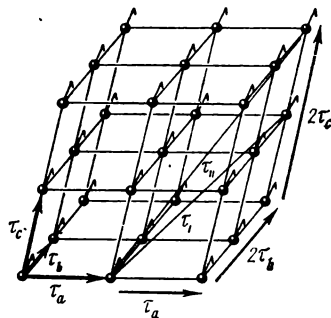


Рис. 1.46. Трехмерная трансляционная группа. Образование пространственной решетки. Замена трансляционных векторов в той же пространственной решетке

Образование пространственных решеток можно представить себе как результат действия трехмерной трансляционной группы на элементарную ячейку (рис. I. 47, *a*), или трехмерной трансляционной группы на кристаллографическую точку (рис. I. 46 и I. 47, *a*), или двумерной трансляционной группы на трансляционный ряд (рис. I. 47, *b*),

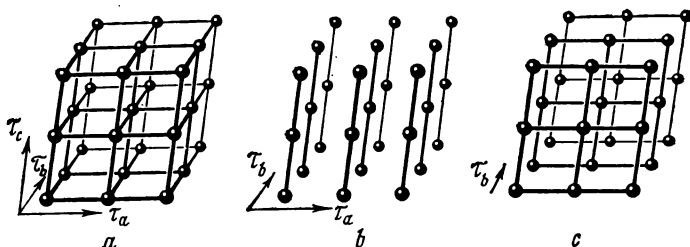


Рис. I.47. Различные способы образования пространственной решетки

или трансляционного вектора на трансляционную двумерную сетку (рис. I.47, *c*). Последние варианты целесообразны при рассмотрении образования кристаллических решеток из цепей, сеток и других структурных элементов (см. § I. 25).

§ 15. О сложных пространственных решетках. Кратность сложных элементарных ячеек

Рассмотрим простые, примитивные, обозначаемые буквой *P* решетки, образованные в нашем примере трансляционной группой (τ_a , τ_b , τ_c) кубической сингонии (рис. I. 48, *a*).

Если мысленно взяв две такие решетки, вдвинуть одну в другую так, что узел одной из них окажется в центре элементарной ячейки другой, получим объемноцентрированные элементарные ячейки (рис. I. 48, *a* справа). Такие решетки и элементарные ячейки обозначаются буквой *I*.

Вдвинув в исходную *P*-решетку еще три так, чтобы две вершины каждой центрировали две противоположные грани элементарной ячейки первой решетки, получим кубическую *F*-гранецентрированную элементарную ячейку, а путем ее трансляции и решетку (рис. I.48, *b*).

Подсчитаем кратность элементарной ячейки, пользуясь уже знакомыми читателю дробями, числитель которых показывает, сколько узлов (кристаллографических точек) в элементарной ячейке, а знаменатель — какому количеству элементарных ячеек каждый данный узел принадлежит. Такие дроби будем называть *структурными дробями*.

Точка в вершине принадлежит 8 элементарным ячейкам: на ребре между вершинами — 4 элементарным ячейкам; на грани внутри ее

периметра — 2 элементарным ячейкам; внутри элементарной ячейки — только ей одной. Поэтому кратность сложных элементарных ячеек равна сумме структурных дробей:

$$\text{для I-ячейки } n = \frac{8}{8} + \frac{1}{1} = 2, \text{ для F-ячейки } n = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4.$$

Сложную решетку можно разбить на примитивные элементарные ячейки. В таких решетках примитивные элементарные ячейки иногда

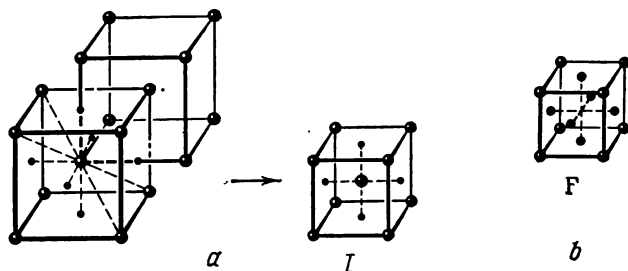


Рис. I.48. Образование кубических I и F элементарных ячеек (и решеток)

находятся в прямом и наглядном соответствии с симметрией самой решетки, иногда не находятся. Примером первого случая является тетрагональная С-ячейка, соответственно F-ячейка. Выбрав вместо трансля-

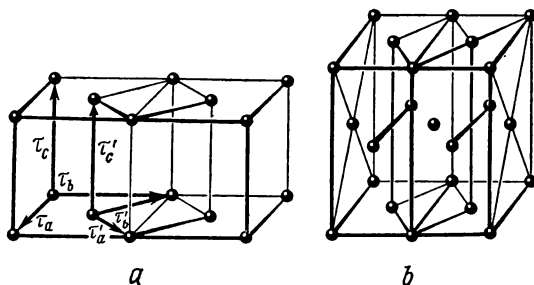


Рис. I.49. Выбор различных элементарных тетрагональных ячеек в одной и той же пространственной тетрагональной решетке:

a — переход от С-двугранецентрированной к примитивной; *b* — переход от всесторонне гранецентрированной к объемноцентрированной

ционных групп (τ_a, τ_b, τ_c) трансляционные группы ($\tau'_a, \tau'_b, \tau'_c$), как показано на рис. I.49, получим тетрагональные однократнопримитивную Р-ячейку, соответственно I-ячейку (см. также рис. II.45, структуру ZrH_2). Примером второго случая является замена кубических I- и F-ячеек ромбоэдрическими элементарными ячейками с углами $\alpha = 109^\circ 28'$ (рис. I.50, *a*) в первом случае и 60° (рис. I.50, *b*) во втором.

Очевидно, однако, что описывать n -кратнопримитивные кубические решетки однократнопримитивными ромбоэдрическими элементарными ячейками в большинстве случаев нецелесообразно, ибо характер сингонии не будет наглядно виден. На рис. 1.51, *e* показан тот же ромбоэдр, но отчетливо видна ромбоэдрическая решетка. Если угол ромбоэдра равен 60° , то эта решетка оказывается плотной кубической упаковкой, совершенно тождественной кубической решетке, представленной на рис. 1.50, *b*. На рис. 1.51, *f* показана вдвое меньшая, чем на рис. 1.51, *e*, элементарная ячейка.

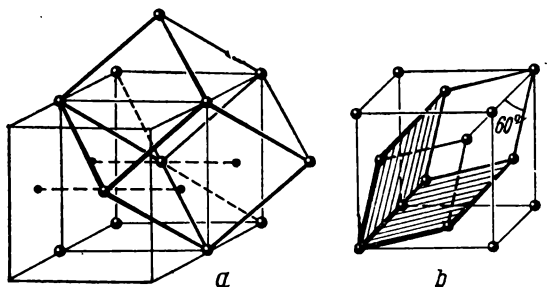


Рис. 1.50. Выбор ромбоэдрических элементарных ячеек для описания кубических пространственных решеток и переход к ромбоэдрической

На рис. 1.51 показаны три способа выбора гексагональной элементарной ячейки: *a* — трехкратнопримитивная; *b* — однократнопримитивная (выделена жирными линиями); *c* — двукратнопримитивная, орторомбическая (показана жирными линиями); на рис. 1.51, *d* показана шестикратнопримитивная ячейка плотной гексагональной упаковки (см. § 1.20).

Из рассмотренных разных типов пространственных решеток и элементарных ячеек непосредственно вытекают следующие определения этих понятий.

Пространственной решеткой называется бесконечная совокупность идентичных точек, образующих идеальный дальний порядок (находящихся в строго определенных направлениях и расстояниях друг от друга), возникающих при действии трехмерной трансляционной группы на точку или на элементарную ячейку; или двумерной трансляционной группы на трансляционный ряд, или трансляции на бесконечную плоскую сетку, образованную действием на точку двумерной трансляционной группы.

Элементарной ячейкой называется элементарный n -кратный параллелепипед, действием на который трехмерной трансляционной группы образуется данная пространственная решетка.

В зависимости от выбора трансляционной группы одна и та же пространственная решетка образуется из разных элементарных ячеек.

Точечная симметрия последних может соответствовать симметрии внешней формы кристаллов (кубическая элементарная ячейка в случае кубических кристаллов), но может и не соответствовать (ромбоэдрические элементарные ячейки в случае кубических кристаллов). Так как

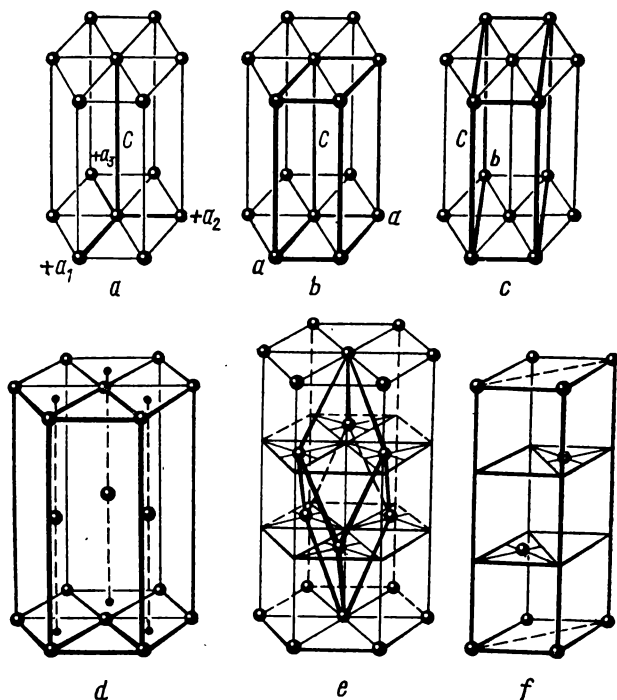


Рис. 1.51. Различные способы выбора элементарной ячейки:

a, b, c — в гексагональной пространственной решетке; *d* — элементарная ячейка гексагональной решетки с плотной упаковкой; *e, f* — ромбоэдрические элементарные ячейки, отвечающие кубической решетке в случае угла ромбоэдра 60°

элементарная ячейка содержит небольшое, а пространственная решетка — бесконечное количество точек, то симметрия элементарной ячейки не полностью соответствует симметрии пространственной решетки. В последней возникают новые операции и элементы симметрии.

§ 16. 14 решеток Браве

Возникновение сложных элементарных ячеек, действием на которые трехмерной трансляционной группы образуется пространственная решетка, выдвинуло важную задачу о возможных разных элементарных ячейках в 6 системах (7 сингониях), представляющих собой пространство неидентичности. Эти разные структуры усложняют теорию

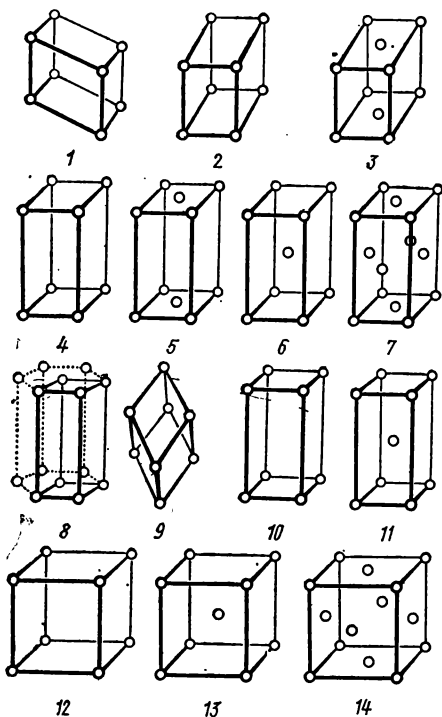


Рис. 1.52. 14 решеток Бравэ

кристаллах; она явилась первым шагом к решению Е. С. Федоровым важнейшей задачи теории строения — вывода 230 пространственных групп (см. § 1.24 и сл.).

§ 17. Действие трансляции на элементы симметрии. Координаты точек и линий в элементарной ячейке

При действии трансляции на элементы симметрии важны два случая: а) трансляция перпендикулярна элементу симметрии и б) трансляция параллельна последнему.

Если трансляция перпендикулярна направлению элемента симметрии, например поворотной оси (рис. 1.53, а, б и в), то происходит трансляция этого элемента симметрии, т. е. образуется бесконечное множество этих элементов симметрии (допустим, поворотных осей 6). Этот процесс имеет важную особенность (рис. 1.53, б и в): трансляция осей, кратность которых n может быть представлена как произведение двух отличных от единицы целых чисел $n = tp$ (т. е. $4 = 2 \cdot 2$ и $6 = 2 \cdot 3$), приводит к образованию кроме семейства осей n также семейств осей низшей кратности: t и p (2, соответственно 3 и 2).

симметрии, свидетельствуя о том, что в пределах одного и того же кристаллографического вида симметрии неминуемы разные структурные варианты.

Важным обобщением был вывод Бравэ о возможности 14 разных решеток в 6 системах (рис. 1.52), а именно: в триклинной 1; в моноклинной 2 и 3; в ромбической 4, 5, 6, 7; в тетрагональной 10, 11; в гексагональной 8, 9; в кубической 12, 13, 14. Этот вывод понятен из сказанного выше. Например, тетрагональная F-гранцентрированная может быть сведена к тетрагональной объемноцентрированной (см. рис. 1.49) и т. п. Напротив, ромбическая F-гранцентрированная не может быть сведена к ромбической объемноцентрированной по рис. 1.49, ибо угол между осями a' и b' не равен 90° .

Из теории Бравэ просто выводится невозможность осей 5 в

Идентичными называются элементы симметрии, возникающие друг из друга* в результате трансляции. Трансляция образует бесконечное множество идентичных элементов симметрии. (Эквивалентными, равнозначными, называются элементы симметрии, совмещаемые друг с другом с помощью операций точечной симметрии.)

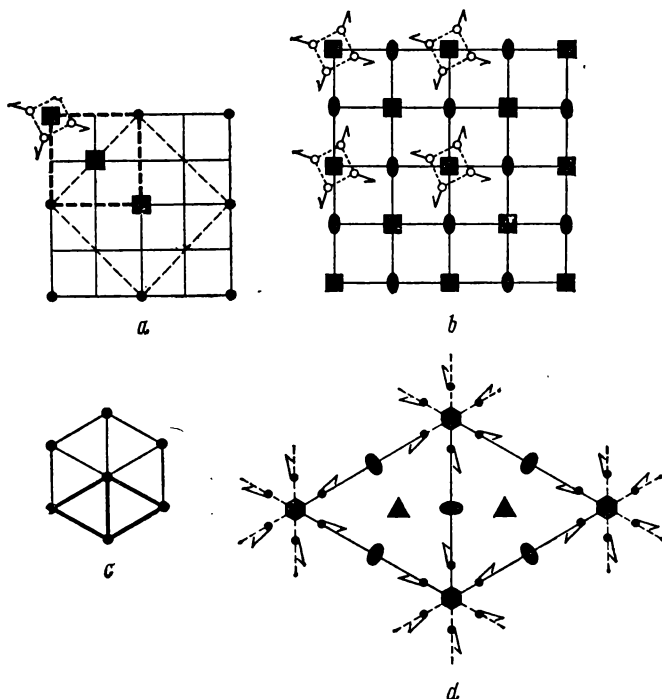


Рис. 1.53. Действие трансляционного вектора на перпендикулярные ему оси 4 и 6

Скользящая плоскость симметрии. Если трансляция параллельна плоскости симметрии, то возможно осуществление новой операции симметрии.

Операция симметрии, являющаяся результатом совместного и нераздельного действия зеркального отражения и трансляции, параллельной зеркальной плоскости отражения, на расстояние, равное полупериоду идентичности, называется операцией скользящего отражения, а соответствующий ей элемент симметрии — плоскостью скользящего отражения или скользящей плоскостью симметрии.

На рис. 1.54, а и б точка P_1 дает зеркальное изображение (след) в S_1 и в результате трансляции $\tau/2$ попадает в положение P_2 . Точка P_2 дает зеркальное изображение в S_2 и в результате трансляции $\tau/2$ попадает в положение P'_1 .

*Т. е. совмещаемые друг с другом.

Вектор $\tau/2$ называется *компонентой скольжения*.

В отличие от точки, смещенной из общего положения на плоскость или на ось симметрии, у точки, смещенной на скользящую плоскость симметрии или на винтовую ось, не только кратность v и кратность позиции p , но и ее собственная симметрия не меняются, равно как и не налагаются никакие ограничения на ее ориентировку (рис. 1.54, *c* и *d*).

Если компонента скольжения (a значит, и сама плоскость скользящего отражения) параллельна оси a , b или c , то и плоскость обозначается a , b или c . [Плоскость a не может быть (100), которая перпенди-

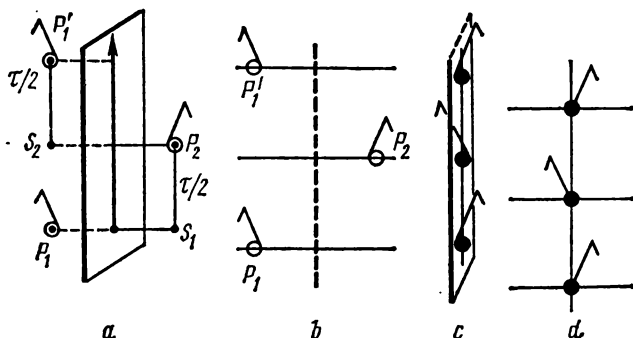


Рис. 1.54. Скользящая плоскость симметрии

кулярна a , но может быть (010) или (001)]. Если плоскость скользящего отражения параллельна диагонали основания, ее обозначают n и называют *клиноплоскостью скольжения*. В этом случае компонента скольжения $\tau/2$ равна векторной полусумме двух векторов, т. е. $(\tau_a + \tau_b)/2$ или $(\tau_b + \tau_c)/2$, или $(\tau_a + \tau_c)/2$, т. е. половине диагонали соответствующего параллелограмма. На рис. 1.54, *c* и *d* рассмотрен случай, когда точка лежит на скользящей плоскости симметрии.

Наконец, если компонента скольжения параллельна пространственной диагонали элементарной ячейки, равна $1/4$ суммарного вектора $\tau_a + \tau_b + \tau_c$, плоскость обозначают d и называют *плоскостью алмазного скольжения*.

Винтовые оси. Если трансляция параллельна поворотным осям, возникают винтовые оси.

Операция симметрии, являющаяся результатом совместного и нераздельного действия вращения вокруг поворотной оси (гиры) n -го порядка и трансляции, параллельной оси, называется винтовым преобразованием, а соответствующий элемент симметрии — винтовоповоротной или винтовой осью (геликогирой) n -го порядка.

Винтовые оси одного и того же n -го порядка могут различаться ходом, зависящим от числа исходных точек, на которые действует винтовая ось.

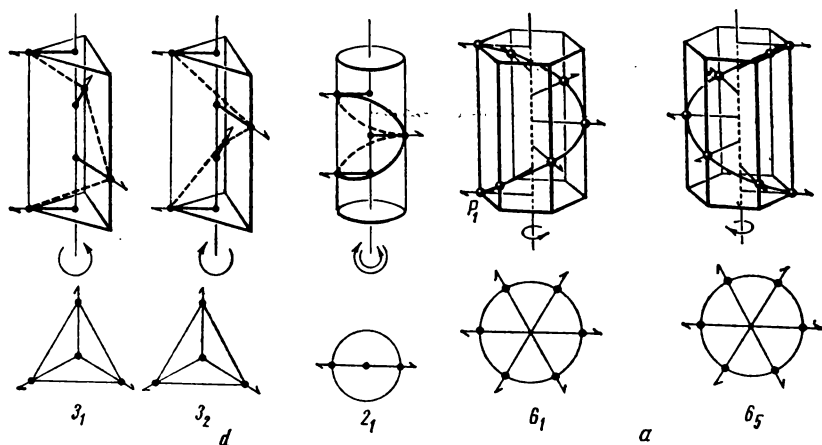
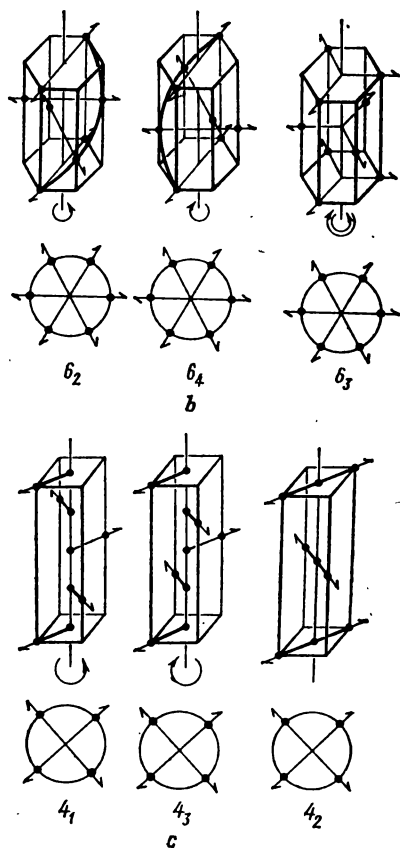


Рис. 1.55. Винтовые оси

Наименьший угол α поворота винтовой оси, который осуществляет (при одновременной трансляции всех точек на величину τ/n) совмещение с исходным положением, называется *элементарным углом* а соответствующий вектор τ/n — *элементарной трансляцией* (ходом) этой винтовой оси.

Величины α и τ/n тесно связаны между собой через величину $n = 360^\circ/\alpha$. При винтовой оси $n = 6$, действующей на одну точку, совмещение произойдет, если элементарный ход оси составит $1/6\tau$. Вращение же влево вверх на $1/6\tau$ или вниз на $-5/6\tau$ приведет к возникновению фигуры, показанной на рис. 1.55, а, которая энантиоморфна предыдущей. Если направленная к читателю точка P_1 при повороте смещается вправо вверх, ось называется *правой* и обозначается (6_1) , если влево вверх — ось называется *левой* и обозначается (6_5) .

Принятый нами в согласии с ИТ способ обозначения винтовых



осей (например, b_1) позволяет сразу найти величину элементарной трансляции в долях τ . Сделав индекс обозначения числителем, а порядок оси — знаменателем, сразу находим величину элементарной трансляции: $\tau/6$.

Помимо рассмотренных возможны еще винтовые оси b_2 и b_4 , действующие на 2 точки (ход равен $1/3\tau$), а также b_3 , действующая на 3 точки (ход равен $1/2\tau$) (рис. 1.55, *b*).

Повторяем: в этих случаях подвергается винтовому преобразованию совокупность из двух, соответственно трех точек, расположенных в плоскости, перпендикулярной винтовой оси.

Если сумма индексов двух осей одного и того же порядка равна порядку n оси, то получающиеся фигуры энантиоморфны. Пример: b_1 и b_5 ($1 + 5 = 6$) или b_2 и b_4 . Если индекс равен $n/2$, различить левое и правое вращение по расположению точек невозможно (b_3).

На рис. 1.55, *c* и *d* показаны винтовые оси и других порядков: 4_1 , 4_2 , 4_3 , 3_1 , 3_2 , 2_1 .

Следует обратить внимание на то, что, например, в случае осей 6 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 проекции точек на плоскость, перпендикулярную оси, во всех случаях одинаковы и оси по этому признаку неразличимы. Лишь изучение разреза параллельно оси позволяет установить, с какой осью мы имеем дело. То же относится к винтовым осям других порядков.

Таким образом, в теории симметрии дисконтинуума мы должны различать следующие элементы симметрии: 1 , $\bar{1}$; 2 , 2_1 ; 3 , $\bar{3}$, 3_1 , 3_2 ; 4 , $\bar{4}$, 4_1 , 4_2 , 4_3 ; 6 , $\bar{6}$, 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 ; $m = \bar{2}$, a , b , c , n , d .

В табл. 1.11 приведены изображения винтовых осей по IT.

Координаты точек и линий в элементарной ячейке. Как мы знаем, вектор $\tau = m\tau_a + n\tau_b + p\tau_c$ (где m , n , p — целые числа) определяет положение в пространственной решетке любой идентичной точки (узла) по отношению к одному из узлов, принятому за нулевую точку.

Для описания положения любой точки внутри элементарной ячейки, т. е. базиса, пригодно то же уравнение, однако m , n и p в этом случае — дробные числа, характеризующие значения координат точек по отношению к нулевой точке в долях от величины описывающих данную ячейку векторов a , b , c (ее осей). Координаты точек элементарных ячеек прежде писали в двойных квадратных скобках, но в современной литературе, как правило, пользуются круглыми скобками.

За нулевую точку (000) чаще принимается позиция в левой нижней передней вершине элементарной ячейки, но иногда точке (000) отвечает левая нижняя задняя вершина.

В литературе пользуются также разными направлениями осей a , b , c .

В IT и пояснениях к ним ось a обычно уходит от читателя в глубь ячейки, ось b — вправо, ось c — вверх; в [9] ось a обычно уходит вправо от читателя, ось b — вглубь, ось c — вверх. Иногда ось a направлена вперед к читателю, ось b — вправо, ось c — вверх (рис. 1.56).

Таблица I.11

Изображение винтовых осей по ГТ

Обозначение	Изображение		
	вертикальные без центра инверсии	вертикальные с центром инверсии	горизонтальные
2_1			
3_1			
3_2			
4_1			
4_2			
4_3			
6_1			
6_2			
6_3			
6_4			
6_5			

При рассмотрении рисунков элементарных ячеек надо обращать внимание на направление осей.

На рис. I.57 оси направлены, как в [9], и показаны точки

$$P_1 \left(0 \frac{2}{3} \frac{3}{4} \right); P_2 \left(\frac{2}{3} 0 \frac{1}{2} \right); P_3 \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \right); P_4 \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right).$$

При этом, например, $P_3 \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \right)$ означает, что для нахождения точки P_3 надо отложить $2/3a$, $1/3b$ и $1/2c$. Точка P_4 лежит в центре элементарной ячейки. Точки с тремя одинаковыми координатами, т. е. например,

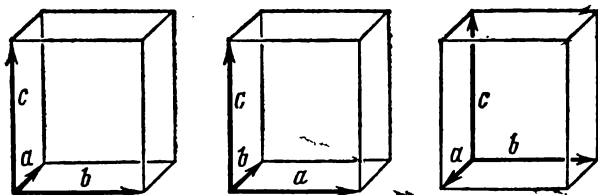


Рис. I.56. Различный выбор направления осей элементарной ячейки

$$A_1 \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right); A_2 \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right); A_3 \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right); A_4 \left(\frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \right),$$

лежат на диагонали элементарной ячейки.

Если все три координаты точки фиксированы, например $P_4 \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$, число степеней свободы точки равно 0.

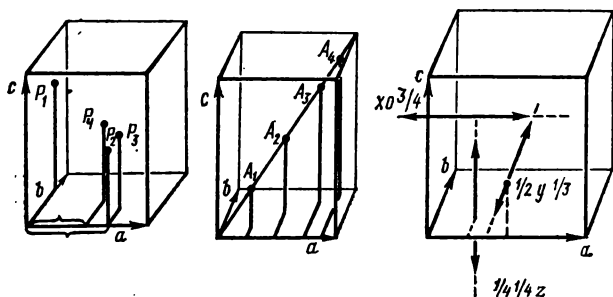


Рис. 1.57. Координаты точек и линий в элементарной ячейке

Если одна координата может быть переменной, например $\left(\frac{1}{2} y \frac{1}{3} \right)$, возникает одна степень свободы. Точка может иметь любые значения y — от 0 до 1. Следовательно, запись $\left(\frac{1}{2} y \frac{1}{3} \right)$ отвечает геометрическому месту бесконечно большого количества точек, в данном случае прямой линии, параллельной оси y .

На рис. 1.57 показаны прямые $\left(\frac{1}{2} y \frac{1}{3} \right)$; $\left(x 0 \frac{3}{4} \right)$; $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} z \right)$.

Прямые $(x00)$, $(0y0)$ $(00z)$ совпадают с осями x , y , z ; I, A, B, C и F-ячейкам отвечают координаты точек:

$$I: \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right); A: \left(000, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right); B: \left(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right);$$

$$C: \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right); F: \left(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right).$$

При описании координат точек во избежание повторного выписывания меняющихся местами одних и тех же дробей, характеризующих позиции нескольких точек, иногда приводят координаты одной из

них, после чего ставится знак $\odot$. Например, положение

точек в F-гранецентрированной ячейке записывается так:

$$\left(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \odot \right),$$

§ 18. О расчетах расстояний и объемов в пространственных решетках

Расстояния между двумя точками в пространственной решетке могут быть охарактеризованы радиусом-вектором [см. уравнение (1.4)]:

$$r_0 = m\tau_a + n\tau_b + p\tau_c. \quad (1.6)$$

Иначе говоря, если за нулевую точку выбрана некоторая идентичная точка (узел) и m , n и p — целые числа, уравнение (1.6) определяет, как мы знаем, положения других идентичных точек; если же m , n и p — правильные дроби, то уравнение (1.6) определяет положения точки внутри элементарной ячейки. Для определения абсолютной величины расстояния от точки (000) до любой точки (mnp), например, внутри элементарной ячейки, надо умножить вектор r_0 скалярно на самого себя, причем получим функцию $r_0^2 = f(m, n, p)$ в виде квадратичной формы

$$r_0^2 = m^2 a^2 + n^2 b^2 + p^2 c^2 + 2npbc \cos \alpha + 2mpac \cos \beta + 2mnab \cos \gamma, \quad (1.7)$$

где a , b , c — скаляры соответствующих векторов (периоды идентичности).

С повышением симметрии решетки формула (1.7) упрощается. Для ромбической сингонии ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $\cos \alpha = \cos \beta = \cos \gamma = 0$)

$$r_0^2 = m^2 a^2 + n^2 b^2 + p^2 c^2. \quad (1.8)$$

Для кубической сингонии ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

$$r_0^2 = a^2 (m^2 + n^2 + p^2), \quad r_0 = a \sqrt{m^2 + n^2 + p^2}. \quad (1.9)$$

Квадратичная функция (1.7) характеризует сингонию пространственной решетки.

Нетрудно видеть, что уравнение (1.9) является частным случаем известного уравнения аналитической геометрии

$$r_0 = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (1.10)$$

для пространства в декартовых координатах, где x_1 , y_1 , z_1 — координаты первой, x_2 , y_2 , z_2 — координаты второй точки; уравнение (1.10) превращается в (1.9), при $x_2 = y_2 = z_2 = 0$ для точек (000) и $x_1 = ma$, $y_1 = na$, $z_1 = pa$. Оно пригодно и для тетрагональных и ромбических структур с учетом (1.8).

Так, например, для точек $P_1 \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ и P_2 (000) в кубической элементарной ячейке

$$r_0 = a \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2} = a \sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{a\sqrt{3}}{2}.$$

Это расстояние равно половине объемной диагонали куба. Для точек $P_1 \left(\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4} \right)$ и $P_2 \left(\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

$$r_0 = a \sqrt{\left(\frac{1}{2} \right)^2 + 0 + \left(\frac{1}{4} \right)^2} = \frac{a\sqrt{5}}{4}.$$

В кристаллохимии и рентгеновском анализе принято выражать межплоскостные расстояния как функцию (hkl) .

Для более подробного рассмотрения этого очень важного вопроса нам необходимо разобрать принципы индирования плоскостей кристаллической решетки. Выше (см. § 1.11) мы познакомились с принци-

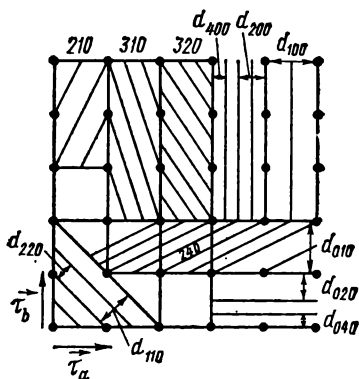


Рис. 1.58. Плоскости с разными (hkl) в кубической решетке (параллельные оси c)

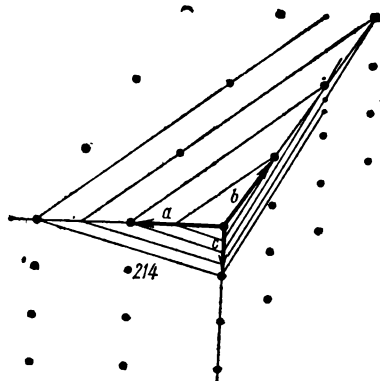


Рис. 1.59. Плоскости (214) в кубической решетке

пами индирования граней и знаем, что, например, грань (100) или (110) параллельна оси c . Но при исследовании строения кристалла нам приходится индировать не грани кристалла, а плоскости кристаллической решетки. Помимо плоскостей (100) мы встречаемся с плоскостями (200), (300) и др., помимо плоскости (110) — с плоскостями (220), (330) и др., помимо плоскости (111) — с плоскостями (222), (333) и т. д. Как проходят эти плоскости и как различаются межплоскостные расстояния?

Начнем с плоскостей, параллельных оси c (соответствующий индекс $l = 0$): пересекая плоскость, образованную трансляционными векторами τ_a и τ_b , они оставляют следы пересечения, показанные для некоторых плоскостей на рис. 1.58. Сформулируем общее правило: значения индексов определяются числом плоскостей, пересекаемых соответствующим трансляционным вектором от одного узла решетки до другого, идентичного.

Как применять это несложное правило, видно из рис. 1.58 (см. § 1.11). Этот раздел важен также для правильного понимания выводов из уравнения Вульфа—Брэгга (см. гл. II).

Очевидно, что межплоскостное расстояние d_{hkl} вдвое больше расстояния d_{2h2k2l} , второе больше межплоскостного расстояния d_{3h3k3l} и т. д. Следовательно, расстояние $d_{(100)}$ вдвое больше расстояния $d_{(200)}$ и вчетверо больше межплоскостного расстояния $d_{(400)}$.

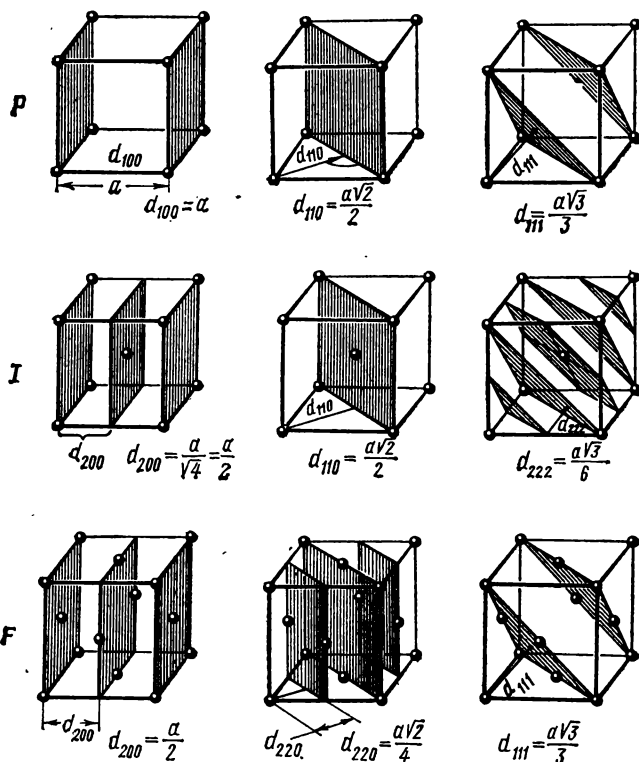


Рис. 1.60. Наибольшие расстояния d_{hkl} в кубических P-, I- и F-решетках

Теперь рассмотрим плоскость, пересекающую все три оси (рис. 1.59). Подсчет значений индексов, как указано выше, приводит нас к символу плоскости (214).

В случае кубической сингонии величина межплоскостного расстояния, определенная в единицах периода идентичности a как функция (hkl) , выражается уравнением

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1.11)$$

или

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{m}} \quad (1.12)$$

и, например, $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$, $d_{220} = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$, т. е. $d_{220} = 0,5d_{110}$.

Из (1.8) и (1.12) вытекает важный вывод: с увеличением $m = h^2 + k^2 + l^2$ межплоскостные расстояния уменьшаются.

На рис. 1.60 представлены межплоскостные расстояния в кубических Р-, I- и F-решетках. Из рисунка видно, что в случае Р-решетки наибольшим реально возможным является расстояние d_{100} . На основании формулы (1.12) это же межплоскостное расстояние должно было бы быть наибольшим реальным и для объемноцентрированной I- и для гранецентрированной F-решетки. Однако из рис. 1.60 видно, что это не совсем так. В случае I-решетки в центре элементарной ячейки имеются атомы, т. е. параллельно плоскостям (100) проходят плоскости (200), расстояния между которыми равны $a/2$. Это же вытекает и из уравнения (1.12). Таким образом, наибольшими в данном случае являются расстояния d_{110} . В случае F-решетки атомы лежат не только в плоскостях (200), но и (220) и наибольшим реальным является расстояние d_{111} , следующим оказывается d_{200} , еще меньше d_{220} . Естественно, это следует и из (1.12).

§ 19. Симметрия элементарной ячейки

Симметрия элементарной ячейки определяется следующими факторами:

а) метрикой элементарной ячейки (т. е. осявыми отрезками a , b , c и углами α , β , γ);

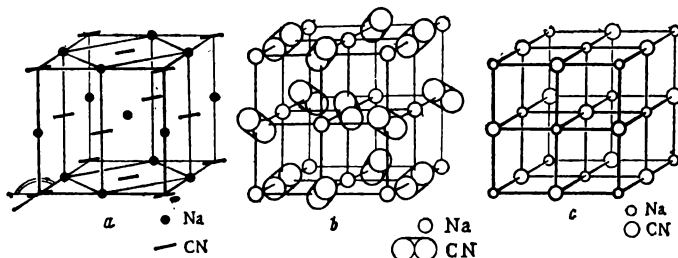


Рис. 1.61. Влияние собственной симметрии и ориентировки CN-групп на структуру и вид симметрии NaCN:

а — ромбическая (низкотемпературная); показаны большие ось эллипсоидов CN-ионов; б — кубическая, вид симметрии T_h ; в — кубическая, вид симметрии O_h

б) расположением центров тяжести точек (частиц) в элементарной ячейке;

в) собственной симметрией точек;

г) их ориентировкой по отношению к осям элементарных ячеек.

Например, у цианидов типа NaCN при низких температурах гантельные сигарообразные группы CN ориентируются перпендикулярно оси c , так что $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, элементарная ячейка

$\alpha = \text{NaCN}$ ромбическая. Вид симметрии $C_{2v} - mm$ (рис. 1.61, а). Структура — деформированный тип NaCl. При более высоких температурах группы CN статистически равномерно ориентированы по отношению ко всем трем осям так, что $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ и вид симметрии $T_h - m\bar{3}$; кубическая структура пирита FeS_2 , т. е. тоже деформированный тип структуры NaCl, но симметрия элементарной ячейки уже значительно выше (рис. 1.61, б). Наконец, при высоких температурах группа CN, вращаясь, приобретает шаровую симметрию и $\beta\text{-NaCN}$ образует структуру типа NaCl (рис. 1.61, в) вид симметрии $O_h - m\bar{3}m$. Условия фазовых переходов неясны из-за недостатка надежных данных.

§ 20. Об основных типах пространственных решеток

В настоящее время известны многие сотни различных структур. Здесь мы остановимся на важнейших, представляющих либо теоретический, либо практический интерес в кристаллохимии полупроводников.

Плотные упаковки. Если условно рассматривать атомы в кристалле как касающиеся друг друга шары, то возникает вопрос, каким образом можно их наиболее плотно уложить, т. е. создать структуру с максимально плотной упаковкой (с минимальным незанятым атомами объемом). Анализ приводит нас к выводу, что возможны только лишь две исходные плотнейшие упаковки: кубическая и гексагональная. С ними мы уже в общих чертах знакомы (см. рис. 1.51, е и д). Рассмотрим их подробнее.

Существует только одно решение задачи плотнейшей упаковки шаров одинакового диаметра в одной плоскости: вокруг центрального шара должно быть расположено 6 шаров в вершинах правильного шестиугольника (рис. 1.62, а). Если следующий ряд укладывать на первый так, чтобы центры тяжести шаров приходились друг над другом, плотная упаковка не получится: надо укладывать шары второго ряда в промежутки между шарами первого ряда (рис. 1.62, а — пунктир). Центры тяжести шаров второго ряда показаны черными кружками. До сих пор упаковка по кубическому и гексагональному закону совпадает.

Если теперь шары третьего ряда уложить так, что их центры тяжести придутся над центрами тяжести шаров первого ряда (рис. 1.62, б), получится плотнейшая гексагональная упаковка. Если шары третьего ряда уложить так, что их центры тяжести придутся над позициями, отмеченными белыми кружками на рис. 1.62, а, а шары четвертого ряда — над шарами первого ряда, то получим плотнейшую кубическую упаковку (рис. 1.62, в). На рис. 1.62, д, е показано расположение атомов первой координационной сферы в плотнейшей гексагональной и плотнейшей кубической упаковках. Обратим внимание,

что в гексагональной упаковке треугольники верхнего и нижнего оснований повернуты в одну и ту же сторону, а в кубической — в разные.

Необходимо привлечь внимание читателя к следующему важнейшему обстоятельству. В гексагональной плотнейшей упаковке мы кладем шары первого и третьего ряда друг над другом, занимая «черные» позиции. «Белые» позиции остаются свободными. В результате по всей

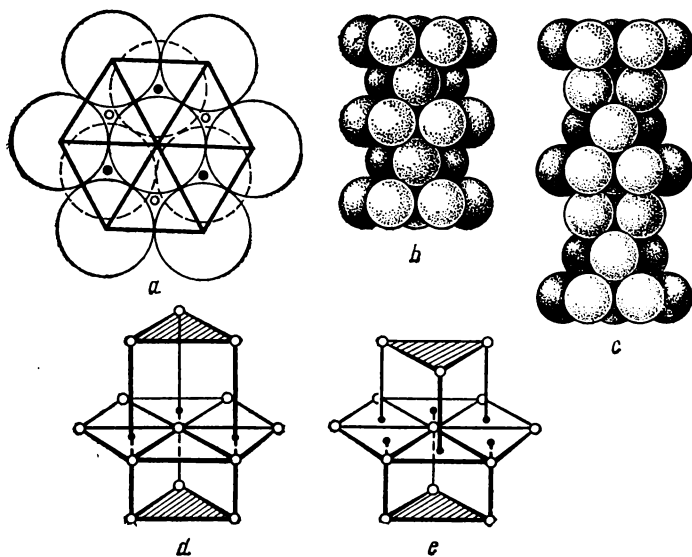


Рис. 1.62. Плотные упаковки

вертикали, проходящей через белые позиции, сохраняются незанятые места, люки, похожие на шахты лифтов. По этим люкам может происходить диффузия примесей.

Напротив, в кубической упаковке шары второго и третьего, пятого и шестого и т. д. рядов поочередно занимают то «белые», то «черные» позиции, уничтожая сквозные люки.

Тогда как плотнейшая гексагональная упаковка отвечает элементарной ячейке (см. рис. 1.51, *d*), не нуждающейся в пояснениях, плотнейшая кубическая упаковка не сразу ассоциируется с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой (см. рис. 1.66, *d*). Эта упаковка видна на рис. 1.63, *a*, где представлены две смежные элементарные ячейки. Центральный атом шестиугольника лежит на середине смежной грани двух ячеек и имеет 12 соседей. Чтобы показать для этой структуры расположение атомов в вершинах правильного шестиугольника, он выделен пунктиром, так и два треугольника, отвечающие рис. 1.62, *e* (см. рис. 1.51, *e*, а также рис. 1.63, *b*).

Междоузлия (промежуточные позиции между узлами в элементарной ячейке) плотных упаковок бывают двух типов: октаэдрические

и тетраэдрические. На рис. 1.64 показаны междоузлия элементарной ячейки плотной кубической упаковки. Октаэдрические междоузлия располагаются в центрах 12 ребер и в центре элементарной ячейки: всего их $(12/4) + (1/1) = 4$ (т. е. столько же, сколько позиций атомов). Тетраэдрические междоузлия располагаются в центрах 8 октантов (кубов с ребром, равным $a/2$, т. е. объемом, равным $1/8$ объема ячейки), всего их имеется в элементарной ячейке $8/1 = 8$, т. е. вдвое больше, чем позиций атомов.

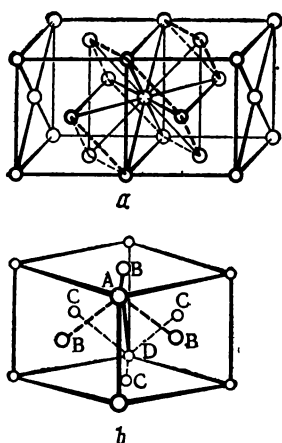


Рис. 1.63. Плотная кубическая упаковка в кубической гранецентрированной решетке

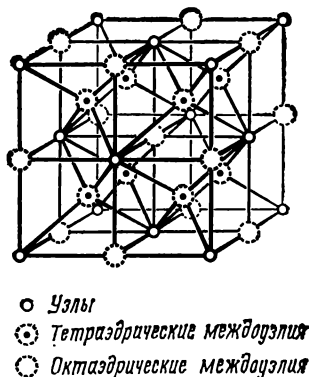


Рис. 1.64. Октаэдрические и тетраэдрические междоузлия в плотной кубической упаковке

Роль междоузлий в протекании физических процессов очень велика. Атомы могут смещаться в междоузлия, диффундировать, передвигаясь по ним. Позиции в междоузлиях могут целиком или частично быть заняты атомами других элементов, что приводит к изменению свойств и к образованию иных структур.

В теории структур часто пользуются методом укладки тетраэдров, а не шаров для интерпретации процесса образования тех же (и других) упаковок (рис. 1.65) См. [10]. Можно мысленно соединить линиями центры шести шаров первого ряда, образовав верхние грани трех тетраэдров. Затем, проведя ребра этих тетраэдров к трем шарам, лежащим в нижнем ряду, получим средние три тетраэдра (рис. 1.65, а), на котором также показано расположение тетраэдров двух рядов, примыкающих снизу и сверху к тетраэдрам среднего ряда.

Необходимо подчеркнуть, что в гексагональной упаковке тетраэдры двух соседних рядов повернуты вершинами в разные стороны, как показано стрелками на рис. 1.65, б. Так как тетраэдры первого и третьего рядов лежат точно друг под другом, то образуются сквозные люки, хорошо видные на рис. 1.65, с.

На рис. 1.65, а' показана «четырёхэтажная» постройка кубической упаковки из тетраэдров, в которой тетраэдры соседних рядов повернуты вершинами в одну и ту же сторону (рис. 1.65, б'), так что люки перекрываются (рис. 1.65, с').

О структурах чередования (термин наш). Не может не возникнуть вопрос: неужели тетраэдры ориентируются в ту или иную сторону только по гексагональному или только по кубическому порядку. Не могут ли оказаться в плотной кубической упаковке гексагональные области или наоборот, ведь расстояния между центрами атомов в обеих

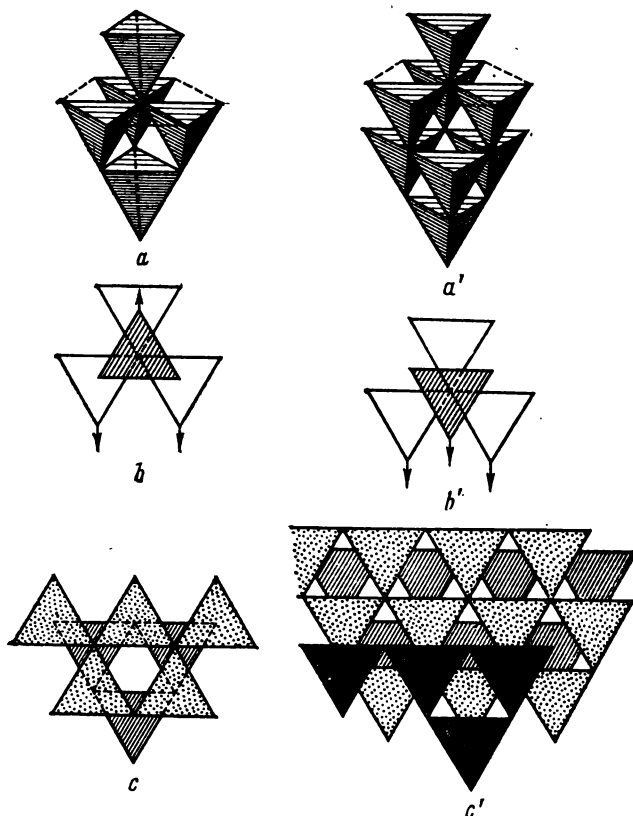


Рис. 1.65. Гексагональная (a , b , c) и кубическая (a' , b' , c') плотные упаковки, интерпретируемые путём укладки тетраэдров (Н. В. Белов)

упаковках, естественно, одинаковы (если речь идет о геометрических шарах) или ничтожно различаются (если речь идет о реальных атомах). Если мы обратимся к экспериментальным данным, то обнаружим (см. [3], с. 361), что некоторые металлы образуют структуру только с плотной кубической упаковкой (Cu, Ag, Au), другие только с плотной гексагональной (Mg, Zn, Cd), но некоторые образуют обе структуры (Ca, Ni, Co). Для последних характерен фазовый переход 1 рода (ниже некоторой температуры устойчива одна, выше — вторая модифи-

кация). Именно в этих случаях особенно реально застревание в решетке одного типа слоев (очагов) решетки второго типа. Подобное явление описано для кобальта (см. гл. VII).

Мы еще неоднократно будем возвращаться к этой проблеме. Но уже здесь отметим, что классическое определение понятия «фаза» применительно к твердому агрегатному состоянию ([3], с. 219) может нуждаться в оговорках.

Физически однородная (гомогенная) часть гетерогенной системы может содержать в себе не только микрофлуктуации, но и достаточно протяженные области иной (очень близкой) структуры.

§ 21. Основные типы кубических структур

На рис. I.66 показаны следующие типы структур кубических видов симметрии (дробью даны координационные числа двух соседних атомов, в скобках примеры): *a* — Р-примитивная (α -Рс). Вид симметрии O_h — $m\bar{3}m$, к. ч. 6/6; *b* — I-объемноцентрированная двукратнопримитивная, к. ч. 8/8, тип W (вольфрам, щелочные металлы, ванадий, ниобий, тантал и др.). Вид симметрии O_h — $m\bar{3}m$; *c* — объемноцентрированная двукратнопримитивная, типа CsCl, к. ч. 8/8 (CsBr, CsI, RbCl и др.). Вид симметрии O_h — $m\bar{3}m^*$; *d* — кубическая гранецентрированная четырехкратнопримитивная, типа меди, знакомая нам плотнейшая упаковка. к. ч. 12/12, вид симметрии O_h — $m\bar{3}m$ (см. рис. I.63).

Рассматривая структурный тип меди на рис. I.64, видим, что в нем имеются две группы междоузлий: октаэдрические и тетраэдрические.

Если ввести в кубическую гранецентрированную решетку вторую такую же, так чтобы точка $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ второй совпала с точкой (000) первой, то возникнет знакомая нам решетка типа NaCl (см. рис. I.66, *e*) с восьмикратнопримитивной элементарной ячейкой, к. ч. 6/6, в которой и будут заняты все четыре октаэдрические междоузлия. Вид симметрии O_h — $m\bar{3}m$ (полупроводники PbS, PbSe, PbTe и т. д.).

В кубической гранецентрированной ячейке (тип меди) можно занять атомами и различные тетраэдрические междоузлия в центрах октантов. Так, можно занять атомами кислорода два октанта по диагонали. При этом возникает шестикратнопримитивная решетка куприта Cu_2O , к. ч. 4/2 (рис. I.66, *f*). В литературе обычно дается другая структура куприта (рис. I.66, *f'*): в объемноцентрированную I-ячейку из атомов O вставлены четыре атома меди в центрах четырех октантов посередине расстояний O—O в тетраэдрическом координационном многограннике. Вид симметрии O_h — $m\bar{3}m$.

*В решетке CsCl, таким образом, можно различить две одинаковые по числу атомов и структуре подрешетки: первая — подрешетка Cs и вторая — подрешетка хлор (обе простые кубические). Решетки описываемых ниже структур соединений (NaCl, ZnS, CaF_2 , NiAs и др.) также состоят из подрешеток металла и неметалла. В теории твердого тела удобно раздельно рассматривать процессы, происходящие в каждой из подрешеток (см. гл. II, IV, VI).

Если в решетку типа меди ввести вторую такую же, но так, чтобы (000) атом второй занял $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ позицию первой, получим восьмикратнопримитивную решетку алмаза, к. ч. 4/4 (рис. 1.66, *g*) (полупроводники — кремний, германий, серое олово). Вид симметрии $O_h - m\bar{3}m$.

Если же вторая решетка будет состоять из атомов иного элемента, чем первая, получается восьмикратнопримитивная элементарная ячейка типа сфалерита, цинковой обманки ZnS , к. ч. 4/4 (рис. 1.66, *h*). Вид симметрии $T_d - \bar{4}3m$ (полупроводники AlP , $AlAs$, $AlSb$ и др.).

Если в решетку типа меди ввести две такие же, но образованные атомами иного элемента и притом так, что нулевой атом второй займет $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ позицию первой, а нулевой атом третьей $\left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ позицию первой, то получится решетка флуорита CaF_2 с двенадцатикратнопримитивной элементарной ячейкой, к. ч. 8/4 (рис. 1.66, *i*). Вид симметрии $O_h - m\bar{3}m$ (полупроводники Mg_2Si , Mg_2Ge и др.).

На рис. 1.67 показаны проекции этих структур. Цифры около кружков, представляющих собой проекции центров тяжести атомов на площадь основания ячейки, указывают высоту данной позиции в ячейках в долях a . Нуль означает, что позиция лежит в основании ячейки.

Решетки алмаза и цинковой обманки (рис. 1.66, *g* и *h*) весьма близки. В то же время структура алмаза относится к виду симметрии O_h , тогда как структура цинковой обманки — к гораздо более низкосимметричному виду T_d .

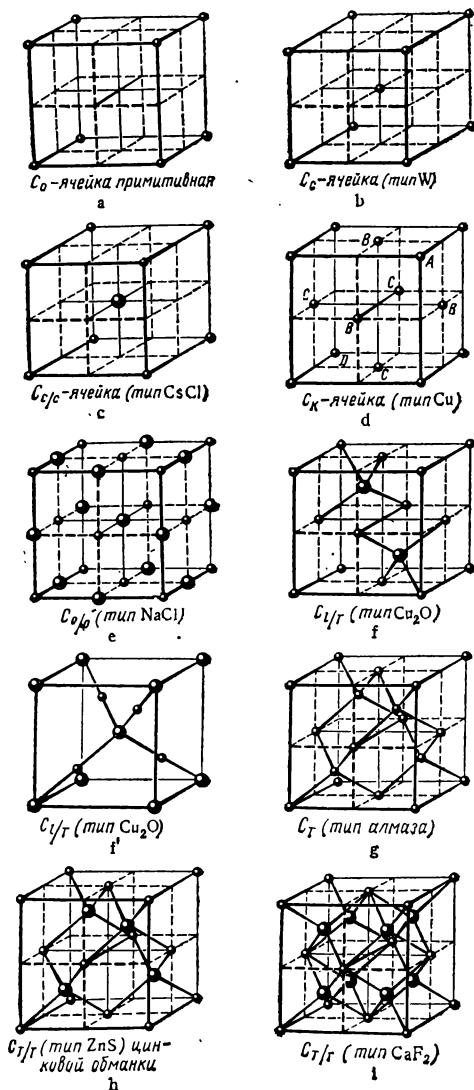


Рис. 1.66. Основные типы кубических структур (элементарные ячейки)

На рис. 1.68, *a* видно, что, например, в структуре алмаза имеются винтовые оси 4_1 и 4_3 , тогда как в структуре ZnS (рис. 1.68, *b*) — только оси 2, $(\bar{4})$, винтовые же оси 4_1 и 4_3 полностью отсутствуют.

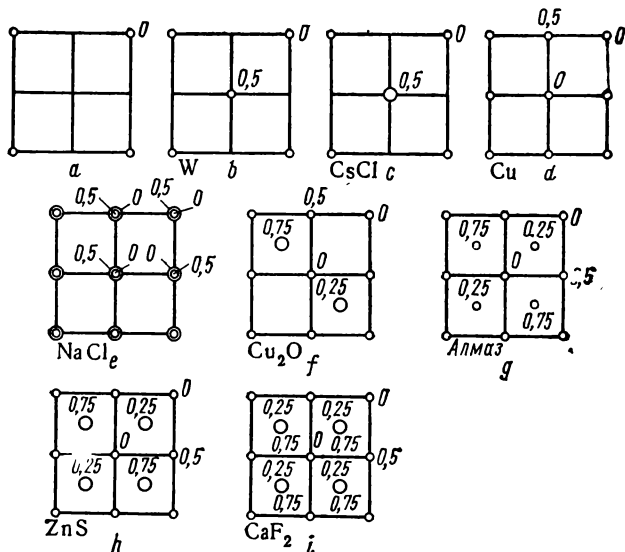


Рис. 1.67. Проекция структур рис. 1.66 на основание элементарной ячейки

(*a*, *b*, *c* и т. д. — см. рис. 1.66)

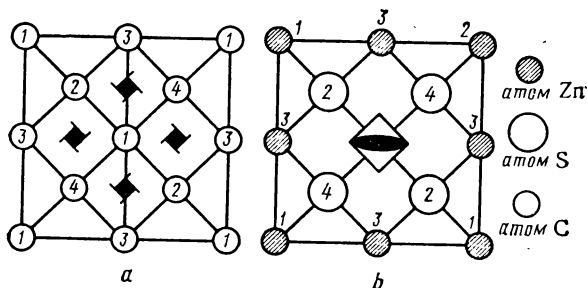


Рис. 1.68. Различная симметрия структур алмаза и цинковой обманки:

a — проекция элементарной ячейки алмаза; *b* — проекция структуры сфалерита; 1, 2, 3, 4 — относительная высота атомов над плоскостью основания

В теории полупроводников в последнее время распространился термин «алмазоподобные полупроводники». Однако его относят, например, не к кремнию, который кристаллизуется в структуре алмаза, а к соединениям типа ZnS, GaAs или AlAs со структурой сфалерита.

С точки зрения структуры подобие в этом случае весьма далекое.

§ 22. Основные типы гексагональных структур

Из гексагональных структур, помимо ранее рассмотренной плотнейшей, остановимся на следующих (рис. 1.69).

Структура вюрцита ZnS , к. ч. 4/4; для ее образования надо совместить две плотные гексагональные упаковки так, чтобы нулевая точка одной центрировала тетраэдр другой решетки (рис. 1.69, а).

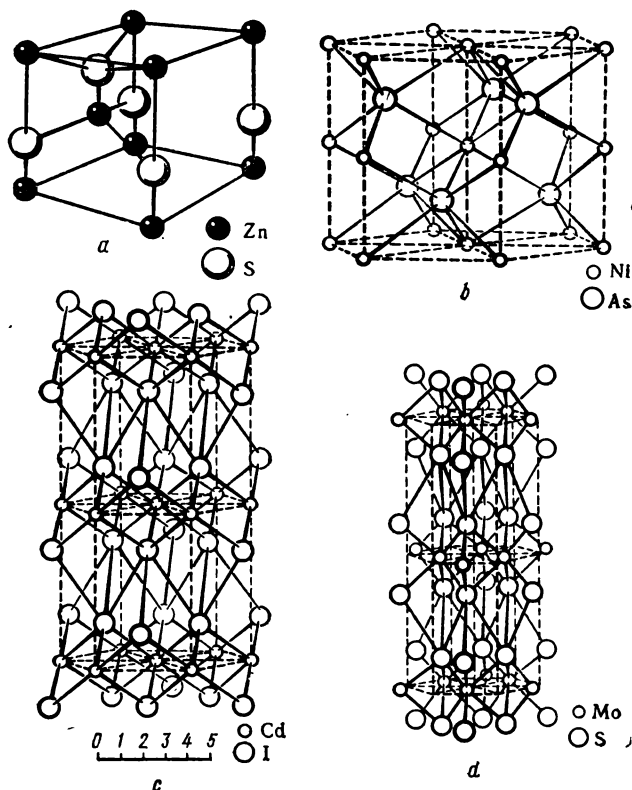


Рис. 1.69. Основные типы гексагональных структур:
а — вюрцита ZnS ; б — арсенида никеля NiAs ; в — иодида кадмия CdI_2 ; д — сульфида молибдена MoS_2

Оба координационных многогранника тетраэдры. Вид симметрии $C_{6v} — 6mm$.

Структура арсенида никеля NiAs . Октаэдрически-призматическая координация, к. ч. 6/6. Каждый атом никеля окружен 6 атомами мышьяка, расположенными в вершинах октаэдра. Каждый атом мышьяка окружен 6 атомами никеля, расположенными в вершинах тригональной призмы (рис. 1.69, б). Вид симметрии $D_{6h} — 6/mmm$.

Структуры типа NiAs длительное время считали типично металлическими, как и сам NiAs. Но в последние годы появились новые данные, согласно которым некоторые вещества типа NiAs оказались полупроводниками. Представляется вероятным, что вещества, кристаллизующиеся в этом типе, являются металлическими, если для их элементарных ячеек значение $(c/a) < 1,67$, и полупроводниковыми, если $(c/a) \geq 1,67$.

К первым относится большинство изученных фаз этой структуры: арсенид NiAs ($c/a = 1,30_4$) и др.; антимониды: MSb [где $M = \text{Cr}$,

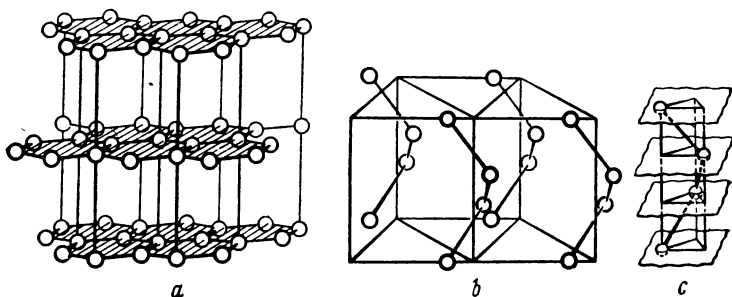


Рис. 1.70. Структуры:
а — графита; б и с — селена

Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt; $(c/a) = 1,35 \div 1,55$]; сульфиды, селениды, теллуриды MS, MSe, MTe [где $M = \text{Ni}; \text{Co}; (c/a) = 1,35 \div 1,55$] и, может быть, Cr [$(c/a) = 1,63$].

Ко вторым относятся $V_{1-x}\text{S}$ [$(c/a) = 1,73$], $V_{1-x}\text{Se}$ [$(c/a) = 1,67$], Fe_{1-x}S [$(c/a) = 1,70_7$], Fe_{1-x}Se [$(c/a) = 1,66_8(?)$].

Слоистая решетка типа CdI_2 . Октаэдрически-треугольная координация, к. ч. 6/3; атомы неметалла образуют плотную гексагональную упаковку: GeI_2 , PbI_2 , TiS_2 , ZrS_2 , TiSe_2 , ZrSe_2 , TiTe_2 и др. (рис. 1.69, с).

Слоистая решетка типа сульфида молибдена MoS_2 . Призматически-треугольная координация, к. ч. 6/3: MoS_2 , WS_2 и др. (рис. 1.69, d).

Форма координационных многогранников имеет большое значение в теории химической связи. См. § 1.23.

На рис. 1.70, а показана структура графита — гексагональная, слоистая. Если в структуре алмаза расстояния между атомами равны 0,154 нм, то в структуре графита расстояния между атомами в плоскости сеток равны 0,142 нм, а между плоскостями — 0,335 нм (известна также вторая модификация графита — ромбоэдрическая). Структура селена (и теллура) — гексагональная цепная, с расстояниями А—А для селена 0,232 нм (для теллура 0,286 нм) (рис. 1.70, б и с).

На рис. 1.70, а более четко виден элемент винтового хода цепи. Некоторые другие структуры будут рассмотрены позже.

§ 23. Ближний и дальний порядок. Формы координационных многогранников в кристаллах

Понятие *ближнего порядка* вскрывается прежде всего в свете теории комплексных соединений. Согласно периодической системе в соединениях SO_3 и H_2O валентности V атомов серы по кислороду ($V = 6$) и кислорода по водороду ($V = 2$) насыщены. И все же имеет место, за счет побочных (по Вернеру) валентностей, реакция $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2[\text{SO}_4]$. В образующейся серной кислоте все 4 атома O

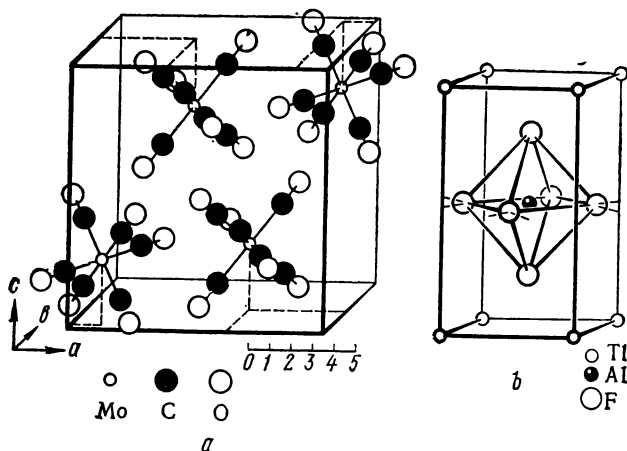


Рис. 1.71. Структуры:
a — $\text{Mo}(\text{CO})_6$; b — TiAlF_4

соединены с атомом S одинаково прочно и образуют координационную сферу $[\text{SO}_4]$, ограниченную квадратными скобками. Число периферических атомов (O) или молекул (лигандов) вокруг центрального атома называется *координационным числом* (к. ч.).

При конденсации атомов меди образуется координационный металлический кристалл с кубической гранецентрированной решеткой, в котором каждый атом Cu окружен 12 соседями (см. рис. 1.62, a и 1.66, d).

При конденсации молекул с образованием кристалла иногда молекулярная структура сохраняется: $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{\text{пар}} = [\text{Mo}(\text{CO})_6]_{\text{кристалл}}$ (рис. 1.71, a), иногда не сохраняется: $[\text{NaCl}]_{\text{пар}} = [\text{NaCl}]_{\text{кристалл}}$ (см. рис. 1.66, e). Каждый ион одного знака равномерно связан с 6 ионами другого. В последнем примере молекул в кристалле нет. Возникает координационный ионный кристалл. При конденсации атомов Si (или молекул ZnS и т. д.) образуется координационный кристалл с атомной решеткой и четырьмя ковалентными связями (см. гл. IV),

которыми атом Si равно прочно связан с каждым из четырех соседних атомов Si (см. ниже).

Ионные, ковалентные и металлические решетки образуют очень важный класс *координационных решеток*, в которых силы связи между центральным атомом и всеми его соседями в координационной сфере одинаковы и молекулы в решетке отсутствуют.

В случае координационных решеток представление о координационных сферах несколько изменяется. Возьмем в кристалле NaCl любой из ионов, например Na^+ , за нулевой и представим себе, что из него, как из центра, распространяется сферическая волна. Сперва она достигнет первого слоя из 6 ионов Cl^- в центрах граней элементарной ячейки (к. ч. 6) (форма фигуры из 6 ионов, лежащих на этой первой координационной сфере, — октаэдр), затем второго слоя из 12 ионов Na^+ в центрах ребер (к. ч. 12), затем третьего слоя из 8 ионов Cl^- в вершинах куба (к. ч. 6), в 5-й 24 иона Cl^- (к. ч. 24) и т. д. Образуется структура, состоящая из множества концентрических многогранников, образованных разноименными A^{p+} - и B^{p-} -ионами (где p в общем случае — дробь) (рис. 1.72).

При расчете энергетических характеристик координационных решеток существенно важны: а) относительные и абсолютные значения радиусов первой, второй, третьей и т. д. координационных сфер; б) количество атомов (ионов) в каждом из многогранников; в) конфигурация — многогранник, в вершинах которого эти атомы расположены; и г) величины валентных углов между связями от центрального атома к периферическим.

В химии по традиции применяют к координационным кристаллам понятие о координационных сферах, как это было принято еще в координационной теории комплексных соединений Вернера. В кристаллохимии правильнее пользоваться термином «координационный многогранник» (вместо «координационная сфера»).

Возможны и существуют решетки, в узлах которых находятся целые группы атомов, комплексные ионы (радикалы и др.), каждый из которых ведет себя как одно целое. Так, например, при конденсации молекул PCl_5 образуется два комплексных иона $2\text{PCl}_5 = [\text{PCl}_4]^+ [\text{PCl}_6]^-$. Иногда комплексные ионы имеют форму, не подчиняющуюся ряду кристаллографических чисел (например, существуют ионы $[\text{TlF}_7]^{2-}$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{2-}$ и др.), если только поле кристаллической решетки не перестроит структуру.

В некоторых случаях, например TlAlF_4 (см. рис. 1.71, б), сложные молекулы конденсируются в кристалл с атомами в вершинах элементарной ячейки (Tl) и сетками, например из октаэдров (AlF_4), каждый из которых центрирует элементарную ячейку.

Очень важно, что центры тяжести структурных узлов вовсе необязательно должны совпадать с одним из атомов (рис. 1.73). Так, напри-

*Обычно пишут $[\text{ZrF}_7]^{3-}$. Однако столь высокие заряды практически не очень реальны (см. гл. IV).

мер, описана структура CaB_6 , включающая структурные узлы B_6 , центр тяжести которых находится в н у т р и октаэдра из 6 атомов В.

Дальний и ближний порядок в пространственной решетке, в идеальном и реальном кристалле, в жидкостях (и стеклах). Под дальним порядком в пространственной решетке мы будем понимать бесконечную совокупность кристаллографических точек, воз-

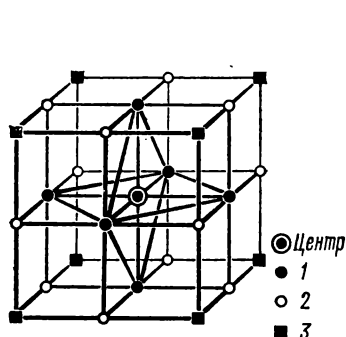


Рис. 1.72. Координационные сферы-многогранники — первая, вторая и третья в структуре типа NaCl

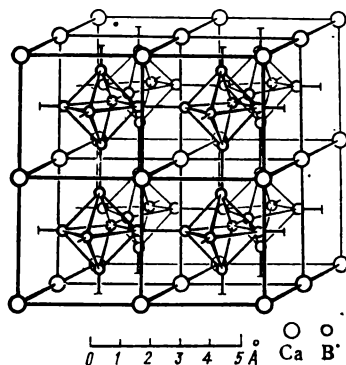


Рис. 1.73. Структура CaB_6

никшую при действии данной трансляционной группы на кристаллографическую точку или элементарную ячейку. Структура кристалла NaCl является примером дальнего порядка.

Под дальним порядком в идеальном кристалле мы будем понимать не только бесконечную совокупность структурных узлов (атомов, молекул и т. п.), возникшую при действии данной трансляционной группы на исходные структурные узлы, но и ее физическую сущность: распределение центров тяжести ядер и электронной плотности в периодическом поле кристалла, характер и прочность химических связей в последнем. Отсюда вытекает определение: *кристаллической является фаза, атомы которой образуют структуру с дальним порядком.*

При характеристике дальнего порядка в реальном кристалле необходимо рассматривать, кроме того, дефекты.

В стеклах и жидкостях, как правило, дальнего порядка нет, а ближний ограничивается первой или второй координационными сферами.

Под ближним порядком мы будем понимать: состав первой (а иногда и следующих ближайших) координационной сферы АВ, число n соседей, входящих в состав координационной сферы, определяемое координационным числом; межатомные расстояния А—В, валентные углы между связями В—А—В; конфигурацию и объем фи-

гуры, образованной атомами, лежащими на координационной сфере; характер и прочность химических связей в ней (см. гл. IV).

На основании изложенного можно остановиться на следующих определениях понятия агрегатных состояний.

Агрегатными состояниями вещества называются состояния, различающиеся по характеру структурно-термодинамического порядка.

К кристаллическим (твердым) относятся фазы, характеризующиеся четко выраженным дальним порядком — наличием потенциального периодического поля кристаллической решетки.

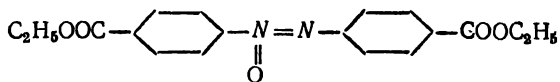
К жидким и стеклообразным относятся фазы, характеризующиеся четко выраженным ближним порядком.

Газообразные фазы имеют ближний порядок только в границах отдельных молекул и отличаются мгновенными изменениями конфигураций, образованных сталкивающимися молекулами.

Особый тип дальнего порядка возникает в случае кристаллов высокомолекулярных соединений. Цепи, простирающиеся через тысячи элементарных ячеек, могут несколько изгибаться, нарушая жесткие требования трансляции. С другой стороны, расплавление подобных веществ также ведет к аномалиям. Структура высокомолекулярных цепей сохраняет в большой мере свою жесткость. Ее можно уподобить палкам, брошенным в воду. Ассоциирование таких «палок» и ведет к возникновению жидких кристаллов.

За последние годы в полупроводниковой электронике стали находить все более широкое применение жидкие кристаллы, которые известны уже около столетия, но длительное время рассматривались скорее как нетипичный случай промежуточной мезоморфной фазы между твердой и жидкой.

Жидкими кристаллами будем называть вещества, имеющие в одном направлении условный дальний порядок, т. е. конечной длины (молекулы) структурные элементы вдоль особой оси кристалла. Такие молекулы часто имеют вид вытянутых пластинок или палочек, как, например, производные бензола, подобные этиловому эфиру *n*-азоксибензойной кислоты:



В двух других направлениях может наблюдаться ближний порядок или неупорядоченная ориентировка. Особо выделяются два структур-

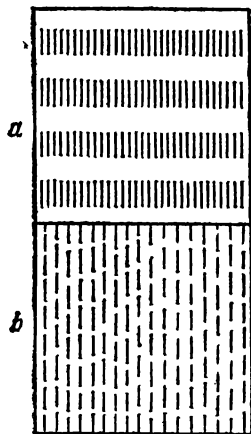


Рис. 1.74. Структуры жидких кристаллов: *a* — нематических; *b* — смектических

ных типа: *нематические* жидкие кристаллы (греч. «нема» — нить) и *смектические* жидкие кристаллы (от греч. «смегма» — мыло).

В нематических — длинные оси ориентируются вдоль друг друга, имитируя нити (рис. I.74, а). В смектических — центры тяжести молекул расположены примерно в одной плоскости, и молекулы образуют пакет (слой), в котором они несколько раз ориентированы (рис. I.74, б). См. [15].

Жидкие кристаллы играют важнейшую роль в биологии, в частности человека. В мозгу, костях, сухожилиях встречаются жидкие кристаллы. К ним принадлежит и структура дезоксирибонуклеиновой кислоты — передатчика наследственности. В технике жидкие кристаллы нашли широкое применение для создания измерителей температуры, преобразователей инфракрасного излучения в видимое, в чувствительных газоанализаторах — в микро-ЭВМ, например карманном калькуляторе БЗ-04 (11 см × 8 см × 1,8 см).

§ 24. Координационное число и плотность упаковки. Количество частиц в элементарной ячейке

В теории структур часто пользуются формальногеометрическими представлениями, характеризующими плотность упаковки атомов как отношение объема касающихся шароподобных атомов, приходящегося на одну элементарную ячейку, к объему всей ячейки. Плотность упаковки обычно выражают в процентах.

Если R — расстояние между центрами двух одинаковых шаров в элементарной ячейке и радиус шара $r = R/2$, то объем шара $V = \pi R^3/6$, а объем n шаров, входящих в элементарную ячейку, равен

$$V_n = \frac{\pi}{6} n R^3. \quad (I.13)$$

Если V_0 — объем элементарной ячейки, то плотность упаковки

$$P = \frac{V_n}{V_0} 100(\%). \quad (I.14)$$

Из табл. I.12 видно, что P растет с координационным числом.

Необходимо подчеркнуть, что заполнение междоузлий в решетке типа меди, т. е. повышение кратности элементарной ячейки, приводит к менее плотным упаковкам. Так, восьмикратнопримитивная элементарная решетка типа алмаза — одна из наименее плотных ($P = 34\%$), что находится в прямом соответствии с величиной координационного числа (4).

Определение рентгенографической плотности σ_x . Для определения рентгенографической плотности надо установить объем элементарной ячейки V_0 (см³), число атомов в ней Z и массу этих атомов (молярная

Таблица 1.12

Плотности упаковок (P) для некоторых структур

Тип решетки	К. ч.	$P, \%$	Тип решетки	К. ч.	$P, \%$
Алмаз	4	$\frac{\pi}{6} \frac{\sqrt{27}}{8} \cdot 100 \approx 34$	Кубическая F	12	$\frac{\pi}{6} \sqrt{2} \cdot 100 \approx 74$
Кубическая P	6	$\frac{\pi}{6} \sqrt{1} \cdot 100 \approx 52$	Гексагональная плотная*	12	$\frac{\pi}{6} \sqrt{2} \cdot 100 \approx 74$
Кубическая I	8	$\frac{\pi}{6} \frac{\sqrt{27}}{4} \cdot 100 \approx 68$			
* $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{6}}{3} = 1.633$					

масса A известна). Масса атомов в элементарной ячейке равна $\frac{A}{N_0} \cdot Z$ (где A/N_0 — масса 1 атома в граммах, N_0 — постоянная Авогадро), тогда

$$\sigma_x = \frac{AZ}{N_0} \cdot \frac{1}{V_0} \text{ (г/см}^3\text{)}. \quad (1.15)$$

Например, для меди

$$\sigma_x = \frac{63,57 \cdot 4}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{46,7 \cdot 10^{-24}} \text{ г/см}^3 \approx 9,044 \text{ г/см}^3$$

(объем элементарной ячейки $46,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$). Поскольку $V_0 = v_0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, уравнение (1.15) можно еще более упростить:

$$\sigma_x = 1,6602 \frac{AZ}{v_0}. \quad (1.16)$$

Для соединения вместо A подставим ΣA , т. е. молярную массу.

Если σ_x неизвестна, но определена пикнометрическая плотность σ_π , то из уравнения (1.16) легко найти число частиц Z в элементарной ячейке реального кристалла:

$$Z = \frac{\sigma_\pi v_0}{1,6602 \cdot A}. \quad (1.17)$$

(примерно, ибо $\sigma_\pi < \sigma_x$ из-за дефектов реального кристалла). На примере той же меди находим $\sigma_\pi = 8,93$, $v_0 = 46,7 \text{ Å}^3$, и, значит,

$$Z = \frac{8,93 \cdot 46,7}{1,6602 \cdot 63,57} = 3,95 \approx 4.$$

Зная σ_x и σ_n , можно определить незанятый объем ΔV кристаллической решетки в процентах:

$$\Delta V = \left(1 - \frac{\sigma_n}{\sigma_x}\right) 100\%. \quad (I. 18)$$

Величина ΔV не позволяет сама по себе уточнить, как складываются эти незанятые объемы — из точечных или протяженных дефектов (см. § II.1—II.3). Для этого приходится прибегать к иным методам.

Зависимость между типом структуры, величиной координационного числа и электрофизическими характеристиками фазы. Плотнейшие и плотные упаковки (к. ч. — 12/12 или 8/8, плотность упаковки $P = 74 \div 68\%$) типичны для металлов.

Наименее плотные упаковки [к. ч. 4/4, 4/2 (куприт) и 2/2 (селен), плотность упаковки $P = 34\%$ и т. п.] типичны для полупроводников.

Структуры с промежуточным значением к. ч. и плотности (6/6, соответственно $P \leq 67\%$), например типа $\overline{\text{NaCl}}$, допускают образование металлических веществ ($\overline{\text{TiO}}$, $\overline{\text{TiN}}$, $\overline{\text{VN}}$, $\overline{\text{TiC}}$ и т. п.), где линейка над символом означает соединение переменного состава (см. § I.26), полупроводников ($\overline{\text{PbS}}$, $\overline{\text{PbSe}}$, $\overline{\text{PbTe}}$ и др.) и диэлектриков (солей) ($\overline{\text{NaCl}}$, $\overline{\text{MgO}}$, $\overline{\text{CaO}}$, $\overline{\text{SrO}}$, $\overline{\text{BaO}}$ и др.).

Структурный тип $\overline{\text{NiAs}}$ (к. ч. — 6/6) ранее рассматривался как возможный лишь у металлических веществ. Более поздние исследования показали, что это справедливо, лишь если отношение $(c/a) < 1,6$ (см. выше).

Важнейшие полупроводники образуют следующие структуры:

Тип алмаза: Si , Ge , $\alpha\text{-Sn}$ (серое)

Тип сфалерита: $\overline{\text{ZnS}_{1-y}}$, $\overline{\text{CdS}_{1-y}}$, $\overline{\text{CdTe}_{1\pm y}}$, $\overline{\text{AlP}}$, $\overline{\text{AlAs}}$, $\overline{\text{AlSb}}$, $\overline{\text{GaP}}$, $\overline{\text{GaAs}}$, $\overline{\text{GaSb}}$, $\overline{\text{InP}}$, $\overline{\text{InAs}}$, $\overline{\text{InSb}}$, $\overline{\text{CSi}}$. Пунктирная линейка означает очень узкую область гомогенности.

Тип куприта: $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}$, $\overline{\text{Ag}_2\text{O}}$

Тип флуорита: $\overline{\text{Mg}_2\text{Si}}$, $\overline{\text{Mg}_2\text{Ge}}$

Тип вюрцита: $\overline{\text{ZnO}_{1-y}}$, $\overline{\text{ZnS}_{1-y}}$, $\overline{\text{CdS}_{1-y}}$

Тип хлорида натрия: $\overline{\text{PbS}}$, $\overline{\text{PbSe}}$, $\overline{\text{PbTe}}$

Тип арсенида никеля: $\overline{\text{V}_{1-x}\text{S}}$, $\overline{\text{V}_{1-x}\text{Se}}$, $\overline{\text{Fe}_{1-x}\text{S}}$, $\overline{\text{Fe}_{1-x}\text{Se}}$ и др.

Металлические вещества способны кристаллизоваться в структуры с низшими координационными числами. Это не исключается теоретически и подтверждается на практике. Разительным примером является алмаз и графит. Оба образованы атомами углерода. У обоих к. ч. = 4. Первый — диэлектрик, второй — металл. Квантовая статистика дает этому факту теоретическое объяснение, вытекающее из характера перекрытия зон (см. гл. IV). В равной мере следует иметь в виду возможность образования наряду с полупроводниковыми металлическими модификаций селена, мышьяка, теллура и даже фосфора.

О теории пространственных групп. Кристаллы, относящиеся, например, к виду симметрии $O_h - m\bar{3}t$, могут (см. рис. 1.66) иметь различное расположение атомов в элементарной ячейке. К этому виду симметрии относятся структуры вольфрама, хлорида цезия, меди, каменной соли, алмаза, плавикового шпата и др. Значит, каждому виду симметрии отвечает ряд «разновидностей» или «подвидов» в теории симметрии дисконтинуума. Е. С. Федоров разработал теорию пространственных групп, которой показано, что в 32 видах симметрии существует 230 пространственных групп.

При выводе учтены соображения о возможных комбинациях 14 решеток Бравэ (см. § 1.16) с 32 кристаллографическими видами симметрии.

§ 25. Островные, цепные, слоистые структуры и стехиометрический состав координационных многогранников

Островные структуры (рис. 1.75, а) являются молекулярными структурами в терминах физической теории решетки. Наименование «молекулярные структуры» гораздо более общепринято и его следует, по нашему мнению, предпочитать.

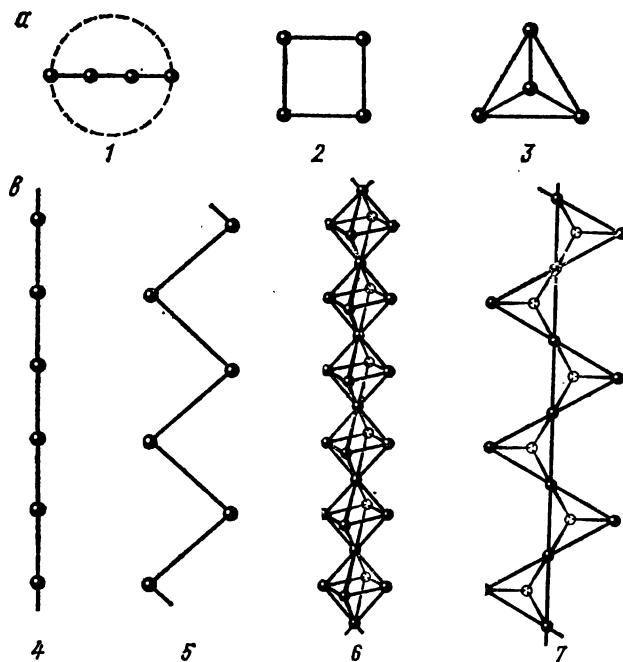


Рис. 1.75. Островные и цепные структуры:

а — островные структуры (в молекулярных решетках); 1 — линейная; 2 — двумерная (квадрат); 3 — трехмерная (тетраэдр); б — цепные структуры: 4 — линейная; 5 — зигзагообразная; 6 и 7 — звенья из октаэдров и тетраэдров

Структуры цепные и слоистые отличаются от координационных наличием неограниченных по протяженности в одном или двух измерениях групп атомов, на которые как бы разбивается вся решетка.

Если протяженность группы атомов бесконечна в одном измерении (вдоль некоторого вектора), структура называется *цепной* (рис. 1.75, *b*) (например, из полупроводников цепной структурой обладает селен, см. рис. 1.70, *b* и *в*).

Цепи (и сетки) и стехиометрический состав координационных многогранников. Если цепи или сетки состоят из сложных узлов, как рассчитать их состав? Допустим, что в центре тетраэдра или октаэдра находится атом А; в вершинах — атомы В. Каков химический состав группы AB_n , бесконечной цепи (иными словами, каково значение индекса n в зависимости от структуры цепей)?

Для определения n надо сложить структурные дроби для атомов В в каждой позиции. Если, например, октаэдры соединяются в цепи так, что четыре вершины принадлежат только данной координационной сфере, а две являются общими между данными и соседними октаэдрами (рис. 1.76, *a*), то на один атом А приходится и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_5 .

$n = 4/1 + 2/2 = 5$ атомов В,

Если октаэдры соединяются в цепи противоположными ребрами (рис. 1.76, *b*), то $n = 2/1 + 4/2 = 4$, и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_4 .

В случае если октаэдры соединены гранями (рис. 1.76, *в*), $n = 6/2 = 3$, и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_3 и т. д.

Существенной особенностью материальной решетки является ее динамический характер, возможность образования метастабильных структур и различных дефектов в стабильной структуре в зависимости от условий ее образования.

Теория строения реальных кристаллов вносит серьезные поправки в идеальную картину дальнего порядка, прототипом которой является пространственная решетка.

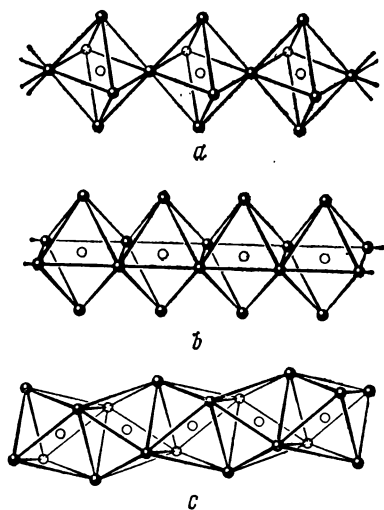


Рис. 1.76. Цепи из октаэдров и стехиометрический состав фаз:
a — AB_5 ; *b* — AB_4 ; *в* — AB_3

§ 26. О дефектах кристаллической решетки. Точечные дефекты (дефекты первого рода)

Согласно представлению о дальнейшем порядке, вытекающему из теории симметрии и характеризующему идеальный кристалл, во всех трех направлениях трехмерной трансляционной группы простирается бесконечная совокупность идентичных точек, находящихся друг от друга на расстояниях, измеряемых периодами идентичности. Но в реальном кристалле наблюдаются нарушения этой идеальной картины, называемые в литературе *дефектами*, несовершенствами или просто нарушениями (см. [16], [20], [21]).

Нарушения, состоящие лишь в колебаниях атомов (молекул, ионов) около центров тяжести, к рассматриваемым здесь дефектам не относятся. Этого рода тепловым движением в первом приближении пренебрегают. Ранее не принимали также во внимание дефекты, связанные с внутренним строением ядер атомов, например чередование в решетке атомов изотопов одного и того же элемента. Однако теперь нейтронографический метод позволяет учитывать дефекты такого рода, а также различать особенности, вызванные различной ориентировкой спинов атомов (см. § II.32).

Различают два вида дефектов кристалла: *точечные* (по терминологии автора — дефекты 1-го рода), охватывающие один-два структурных узла или междоузлия в элементарной ячейке, и *протяженные* (по терминологии автора — дефекты 2-го рода) — дислокации, трещины, микрокаверны. Особо следует рассматривать *поверхностные* дефекты (см. [16], [21], [22]).

Точечные дефекты многообразны и могут сосуществовать одновременно в разных соотношениях в зависимости от термодинамических и кинетических условий синтеза. Поэтому при одном и том же химическом составе свойства полупроводников, весьма чувствительные к концентрации и типу дефектов, могут весьма значительно изменяться.

Причины возникновения дефектов различны. В отсутствие примесей при данном собственном составе кристалла и температуре абсолютного нуля статистическая термодинамика допускает существование бездефектного кристалла.

Температурные дефекты. С повышением температуры возможны четыре механизма появления дефектов в бездефектном кристалле.

1. *Структуры разрыхления* (термин наш). *Дефекты по Шоттки*. Атомы простого вещества испаряются с поверхности и на их места переходят атомы нижележащего слоя, оставляя после себя незанятый узел — *вакансию*. В вакансии переходят атомы следующего слоя и т. д. Так, вакансии проникают в глубь кристалла. С понижением температуры имеет место обратный процесс — атомы из пара возвращаются в кристалл по вакансиям.

Структуры разрыхления могут образовываться и соединениями, например АВ, если одновременно с равной скоростью испаряются атомы А и В, то в этом случае возникают *дублетные* вакансии, по одной в подрешетках металла А и неметалла В на каждую молекулу.

2. Структуры смещения (термин наш). Дефекты по Френкелю. При более высоких температурах атомы смещаются из узлов в междоузлия, оставляя после себя вакансии, т. е. образуются сразу 2 сорта дефектов. Мы обозначаем вакансию двумя квадратными скобками [],

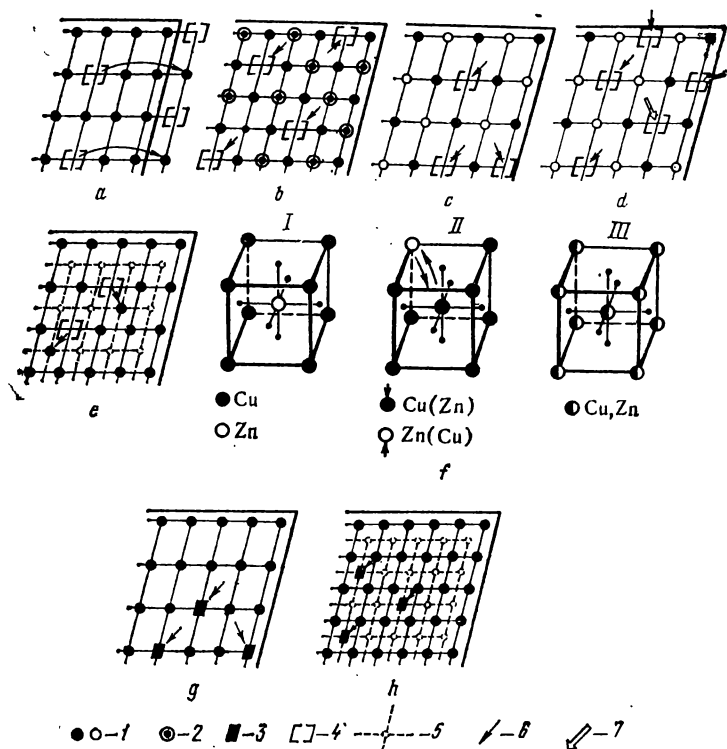


Рис. I.77. Схемы структур реальных кристаллов с точечными дефектами:

a — структуры разрыхления (дефекты по Шоттки); *b* — структуры деления; *c* — структуры вычитания; *d* — структуры разрыхления и вычитания; *e* — структуры смещения (дефекты по Френкелю); *f* — структуры взаимозамещения; *g* — структуры замещения примесями; *h* — структуры внедрения; 1 — атомы; 2 — атомы металла статистически распределены по своей подрешетке, 3 — атомы примеси, 4 — вакансии в узлах, 5 — междоузлия, 6 и 7 — вакансии за счет разрыхления и вычитания

атом в узле [A], междоузлие — круглыми скобками, атом в междоузлии (A). Значит, этот процесс можно записать так: $[A] + () = [] + + (A)$.

3. Структуры взаимозамещения (термин наш). Структуры по Ландау. Ландау оперировал примером сплава CuZn, структурный тип CsCl. Атомы меди занимают одну подрешетку, атомы цинка — другую. С повышением температуры этот порядок идеальной решетки на-

рушается попаданием меди в подрешетку цинка и наоборот с образованием структуры взаимозамещения. Усиление беспорядка с температурой приводит к порядку иного типа, когда оба сорта атомов равномерно занимают позиции в узлах обеих подрешеток.

4. *Структуры вычитания.* Если с повышением температуры из соединения, например АВ, атомы А и В выделяются с неравной скоростью, то концентрация вакансий в их подрешетках становится неравной, происходит частичная диссоциация, состав изменяется ($AB_{1\pm\nu}$). Поправка ν может быть ничтожно малой дробью, но, например, электрофизические свойства полупроводников могут изменяться в миллионы раз. Этот тип дефектов играет огромную роль в технологии производства полупроводников. Управляя изменениями ν , можно изменять знак и концентрацию носителей заряда в полупроводнике.

Несоответствие формулы соединения структуре кристалла. Структуры деления. С кристаллохимической точки зрения можно сказать, что существуют соединения, которым легче быть бездефектными, и соединения, которые их состав «вынуждает» образовывать дефектные структуры. Так, например, соединения АВ в принципе имеют богатый выбор структур, в которых соотношение узлов в двух подрешетках $\alpha : \beta = 1$. Таковы структурные типы NaCl, CsCl, сфалерит, вюрцит и др. Иное дело, например, соединение α -Ag₂HgI₄, у которого на 3 атома металла 4 атома неметалла. Кристаллизуясь в структуре сфалерита, оно заполняет атомами иода все четыре узла элементарной ячейки, тогда как три атома металла статистически равномерно распределяются по четырем позициям, образуя структуру деления. Понятна значительная разница между структурами деления и вычитания. У первых диссоциация места не имела.

Примесные дефекты. Третий тип дефектов тривиален — это примесные дефекты. Они могут быть двух типов:

1) структуры замещения (твердые растворы первого рода): атомы примеси занимают позиции в узлах решетки вместо атомов основного состава;

2) структуры внедрения (твердые растворы второго рода): атомы примеси занимают позиции в междоузлиях.

Некоторые из упомянутых дефектных структур приведены на рис. 1.77.

§ 27. Протяженные дефекты (дефекты второго рода)

Дислокации. Представления о дислокациях были развиты Тейлором, Орована и другими авторами в 1930 г. В литературе определения понятия дислокации разноречивы ([16], [19], [21], [22]).

Дислокацией будем называть область дефектов решетки, простирающуюся вдоль некоторой линии (линии дислокации).

Краевая дислокация. Представим себе кристалл с координационной решеткой, мысленно надрезанный вдоль плоскости

ABC по линии AB (рис. I.78). Атомные полусетки, лежащие друг над другом, пронумеруем одинаково: 1 и 1; 2 и 2; и т. д. Приложим усилие, определяемое вектором сдвига (вектор Бюргерса), перпендикулярным AD , причем произойдет смещение атомов, лежащих в плоскости $BCDA$ (плоскость сдвига), таким образом, что каждый атом вдоль трансляции BA сместится на один период идентичности в соседний узел. Так же

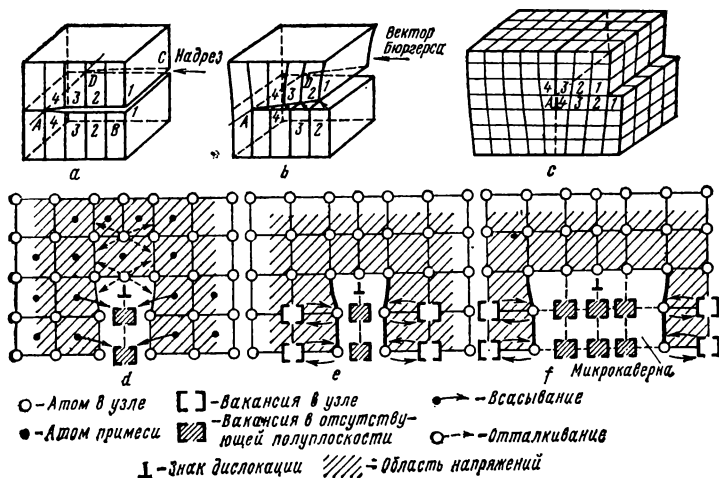


Рис. I.78. Краевая дислокация:

a — исходное состояние в начале приложения усилия (по вектору Бюргерса); b — сдвиг 1—4 полуплоскостей с образованием краевой дислокации; c — краевая дислокация; d — взаимодействие краевой дислокации с атомами примеси (заштрихована область напряженного состояния решетки); e — взаимодействие краевой дислокации с вакансиями с образованием микрокаверн; f — расширение последней за счет стекания вакансий

сместятся все вышележащие атомы. Теперь атомы верхней полуплоскости 1 расположатся над атомами нижней полуплоскости 2; атомы верхней полуплоскости 2 — над атомами нижней 3 и т. д. (рис. I.78, b и c). Последняя перед краем разреза AD верхняя полуплоскость 4 окажется как бы «подвешенной» в решетке: под ней никакой полуплоскости нет (рис. I.78, c). Выход дислокации AD отмечен знаком перпендикуляра $\perp$. Дислокации такого рода называются краевыми или линейными и часто трактуются как линейные дефекты. Исходя из того, что протяженность дефекта перпендикулярно линии дислокации не превышает нескольких атомных диаметров, Рид [21] дает определение: «дислокацией называется л и н е й н о е (выделено нами. — Б. О.) несовершенство, образующее внутри кристалла границу зоны сдвига». Такое широко распространенное определение нам не кажется точным.

Нетрудно видеть, что линия AD , перпендикулярная вектору Бюргерса, вовсе не ограничивает собой размер дефекта. Над ней лежат атомы верхней полуплоскости, как бы втиснутой в кристалл, при-

чем в кристалле возникает усилие, подобное усилию, выталкивающему клин, вбитый в полено. Атомы обеих сеток, прилегающих к пространству под линией AD , находятся на несколько больших расстояниях между собой, а отсутствующая полуплоскость, показанная на рис. 1.78, с пунктиром, является геометрическим местом точек, как бы всасывающим атомы. Если эта отсутствующая полуплоскость заполнится атомами, дислокация исчезнет, а вместе с этим исчезнет напряженное состояние решетки вдоль дислокации AD . Таким образом, по линии AD сходятся две разные области: верхняя, содержа-

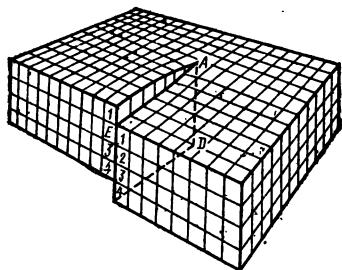


Рис. 1.79. Винтовая дислокация

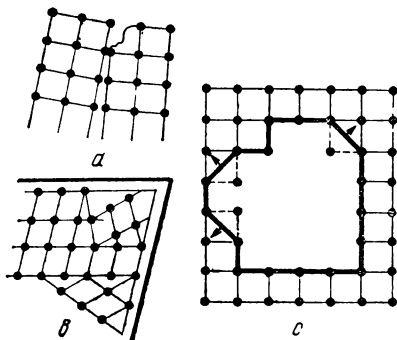


Рис. 1.80. Трещины, мозаика, микрокаверны

щая «распирающую», наподобие клина, полуплоскость, и нижняя — с отсутствующей полуплоскостью. В эту нижнюю область на позиции в отсутствующей полуплоскости легко переходят атомы (особенно примесей) из соседних позиций (например, в междоузлиях). Таким образом, рассматриваемая область обладает способностью всасывать атомы наподобие фитиля (рис. 1.78, d).

Трапецевидная область этого протяженного дефекта анизотропна, точки ее выше и ниже линии AD физически разнородны. Область дислокации бывает окружена точечными дефектами («облака Коттрелла») и активно взаимодействуют с ними и с вакансиями (рис. 1.78, e) с образованием микрокаверны (рис. 1.78, f).

Таким образом, физическая картина краевой дислокации не позволяет считать ее линейным дефектом (см. гл. VIII).

Винтовая дислокация. Представим себе кристалл, разрезанный вдоль некоторой плоскости до линии AD , как и в предыдущем случае. Однако теперь приложим усилие не перпендикулярно AD , а параллельно ей, в результате чего атомы сместятся также на один период идентичности (рис. 1.79), так что атомы сетки 1 подойдут к атомам сетки 2, атомы сетки 2 — к атомам сетки 3 и т. д. Тогда каждая сетка уподобится винтовой лестнице или сверлу, а линия дислокации AD — их вертикальной несущей опоре. Очевидно, и в этом случае линия A является лишь осью сверлоподобной области дефектов.

Трещины, мозаика, микрокаверны. Дефекты в виде *трещин* (рис. 1.80, *a*) возникают в результате небольшой разориентировки двух прилегающих частей монокристалла; *мозаика* (рис. 1.80, *b*) — вследствие статистически беспорядочной ориентировки под любыми, чаще под очень малыми углами отдельных монокристаллических зерен.

При росте из расплава, из пара и в других случаях между зернами и внутри них могут остаться (но могут и не остаться) не занятые атомами полости — *микрокаверны*. (В случае их отсутствия на границах зерен обычно имеются точечные дефекты.) Микрокаверны (рис. 1.80, *c*) могут быть открытыми (внешними) и закрытыми (внутренними). Первые сообщаются с внешней средой, окружающей кристалл, вторые — нет. Определив рентгеновскую плотность σ_x (см. § 1.24), мы без труда находим теоретический формульный объем $(\Phi. О.)_x$ [объем, приходящийся на мольную массу $(\Phi. М.)$ вещества, т. е. на сумму атомных масс всех атомов, входящих в формулу соединения]

$$(\Phi. О.)_x = \Phi. М. / \sigma_x. \quad (1.19)$$

Так, например, для TiO $\Phi. М. = 47,90 + 16,00 = 63,90$ г, $\sigma_x = 5,87$ г/см³, $(\Phi. О.)_x = 10,88$ см³.

Определение пикнометрической плотности порошков. Определение пикнометрической плотности порошков основано, как известно, на законе Архимеда и состоит в определении разности между массой тела, полученной взвешиванием на воздухе и в пикнометрической жидкости.

Если тело компактно, не содержит ни внутренних, ни наружных пор, ни трещин и т. п., то определение пикнометрической плотности производят обычным пикнометрическим методом: пикнометрическую жидкость заливают в прибор, где находится определяемое тело, без каких-либо предварительных операций.

В случае же порошков, крупинки которых обычно содержат множество внутренних и внешних пор, распространенная методика неприемлема. Если залить пикнометрическую жидкость на такой порошок на воздухе, она не заполнит наружные поры и трещины, занятые воздухом. Чтобы избежать этого, прежде (и, к сожалению, иногда и теперь) порошок заливали жидкостью и кипятили часами, чтобы пузырьки воздуха оторвались от стенок капилляров порошка. Несмотря на большую потерю времени, результат получается ненадежным. Полнота удаления воздуха зависит от формы капилляров. На это было обращено внимание в [23]. В [24] и [23] был предложен вакуумный метод определения пикнометрической плотности в приборе (рис. 1.81 и 1.82).

Ампула с пикнометрической жидкостью имеет тонкостенный конец, который после откачки воздуха из прибора разбивается магнитной разбивалкой. Жидкость проходит через стеклянный фильтр и воронку в пикнометр с порошком и свободно поступает в поры, не содержащие воздуха. На рис. 1.82 показан прибор, упрощенный в работе [24]. Вместо магнитной разбивалки конец ампулы надламывается поворотом стеклянной пегли на стержне вакуумного шлифа.

В случае использования в качестве пикнометрических легколетучих жидкостей пикнометр охлаждают перед их заливанием, чтобы избежать вскипания.

Определив пикнометрическую плотность одного и того же вещества (например, TiO в виде порошка) без предварительной откачки воздуха до заполнения пикнометра жидкостью (например, спиртом), мы обнаруживаем, что найденная так пикнометрическая плотность (например,

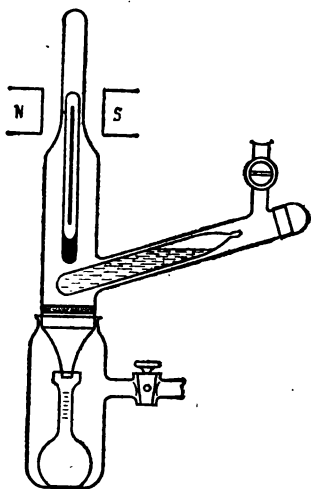


Рис. 1.81. Прибор для определения плотности порошков в вакууме по [23]

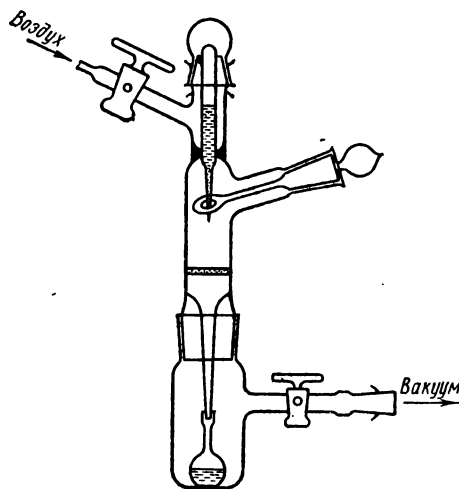


Рис. 1.82. Прибор для определения плотности порошков в вакууме по [24]

$\sigma_{\pi} = 4,04 \text{ г/см}^3$) значительно меньше рентгеновской за счет как внутренних, так и внешних пор (большая часть последних была заполнена воздухом — в них спирт не мог войти). Определив $(\Phi. \text{О.})_{\pi}^*$, находим, что

$$(\Phi. \text{О.})_{\pi}^* = \Phi. \text{М.} / \sigma_{\pi}^* . \quad (1.20)$$

В нашем примере $(\Phi. \text{О.})_{\pi}^* = 15,81 \text{ см}^3$.

Теперь повторим определение пикнометрической плотности, но с предварительной откачкой пикнометра до высокого вакуума. Найденная теперь плотность $\sigma_{\pi} = 4,94$, т. е. больше, чем σ_{π}^* . Если

$$\sigma_{\pi} = 4,94, \text{ то } (\Phi. \text{О.})_{\pi} = \Phi. \text{М.} / \sigma_{\pi} = 12,93 \text{ см}^3. \quad (1.21)$$

Разница $\Delta (\Phi. \text{О.}) = (\Phi. \text{О.})_{\pi} - (\Phi. \text{О.})_{\pi}^*$ в нашем примере равна $2,05 \text{ см}^3$. Это суммарная величина незаполненных внутренних объе-

Звездочка означает, что величина σ^ или $(\Phi. \text{О.})_{\pi}^*$ включает эффект внешних пор.

мов, приходящихся на формульную массу «TiO», т. е. на 63,90 г. Эти объемы, очевидно, могут приходиться на вакансии, дислокации, микрокаверны, закрытые трещины.

§ 28. О взаимодействии точечных и протяженных дефектов

Выше мы познакомились с различными видами точечных и протяженных дефектов в кристаллах, пользуясь чисто геометрической статической схемой. В действительности, конечно, точечные и протяженные дефекты находятся в постоянном взаимодействии. Более того, протяженные дефекты — дислокации, внутренние микрокаверны, трещины и мозаика — находятся во взаимодействии между собой и прежде всего через посредство точечных дефектов — вакансий и посторонних атомов.

Особенно важна в этих многосторонних процессах роль дислокаций. Например, краевую дислокацию часто сравнивают с полулистом в книге, где каждый лист подобен атомной сетке, но в одном листе полулиста не хватает: на границе

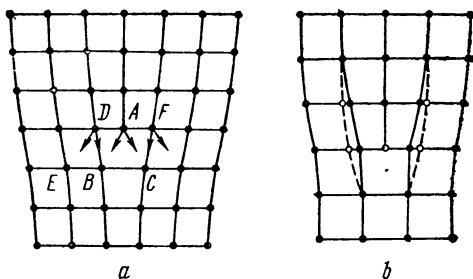


Рис. 1.83. Напряжение Пайерлса:

a — напряжение Пайерлса в области краевой дислокации; *b* — переползание дислокации, вызванное присоединением атомов к краю лишней полуплоскости

оставшегося полулиста кончается дислокация (см. § 1.26). Эта аналогия справедлива только на первый взгляд: в области ниже и выше дислокации (см. рис. 1.78) напряженность в решетке различна. Атом А испытывает действие сил, стремящихся (рис. 1.83) продвинуть его в позицию между В и С. Удерживающие дислокацию силы обычно лишь немного превышают по величине смещающие силы, так что уже при малых до-

полнительных напряжениях дислокация и атомы могут переместиться в своей плоскости и занять новое положение (рис. 1.83, *b*, белые кружки). Напряжение, достаточное для перемещения дислокации, называется *напряжением Пайерлса*. Это явление вызывает большой интерес ввиду того, что плотность (концентрация) дислокаций в кристаллах очень велика. На 1 см² произвольного сечения внутри кристалла в металлах содержится до 10¹⁰ дислокаций, в полупроводниках — до 10⁴—10⁶ дислокаций и лишь в специально синтезированных бедных дислокациями кристаллах — до 10²—10³ дислокаций.

Уничтожение напряженностей в решетке, вызванных наличием дислокаций, может быть осуществлено (см. рис. 1.78) взаимодействием с точечными дефектами и прежде всего с тепловыми вакансиями. По известной модели Я. И. Френкеля с нагреванием кристалла атомы под-

поверхностного слоя выходят на поверхность, оставляя вакансии. В последние переходят атомы второго слоя, а оставляемые ими вакансии замещаются атомами третьего слоя и т. д., т. е. имеет место как бы «диффузия вакуума» в кристалл, причем с повышением температуры концентрация вакансий растет. При охлаждении кристалла должна происходить обратная диффузия вакансий (и вакуума) из кристалла.

Эта картина нуждается в двух поправках: во-первых, вакансии в кристалле физически активны и скорее должны рассматриваться как размытое электронное облако, а не как вакуум; во-вторых, вакансиям

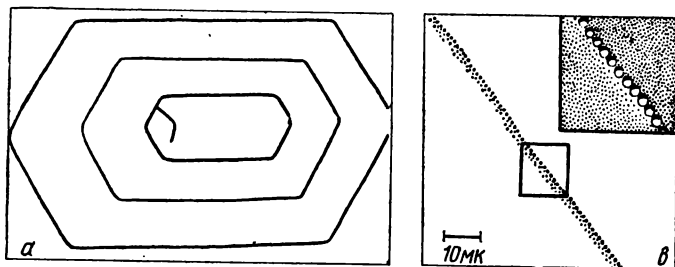


Рис. 1.84.

a — Линия преципитата меди на дислокациях в кремнии; *b* — ряд конических ямок травления вдоль выходов дислокации, образовавшихся в результате травления образцов германия составом CP-4 (5 м. ч. HNO_3 , 3 м. ч. HF , 3 м. ч. уксусной кислоты, 0,1 м. ч. Br_2)

нет надобности диффундировать к поверхности кристалла. Им гораздо проще не только по геометрической, но и по энергетической причине стекать на дислокациях с образованием микрокаверн. Такие микрокаверны снимают в какой-то мере напряженность в решетке, вызванную дислокациями (см. § VII.23).

«Накачка» вакансий в кристалл при нагревании и их выделение на дислокациях при охлаждении — процессы, которые могут значительно влиять на свойства кристалла, в частности на диффузионные коэффициенты, энергию активации диффузии и т. п.

Большое значение имеет и взаимодействие с дислокациями точечных дефектов другого типа — облаков Коттрелла. Если растворить, например, в кремнии расплавленную медь, то с охлаждением монокристалла происходит выпадение атомов меди из раствора. Этот процесс состоит из нескольких этапов. Атомы меди могут занять позиции в узлах и междоузлиях кристалла, создавая структуры замещения и внедрения, но может происходить и накопление выпадающих атомов Си в области вдоль дислокации. Эти атомы образуют тем самым облака Коттрелла как промежуточный процесс преципитации (осаждения) зародышей новой фазы (Си). Особенно активно переходят в пустую «полусетку», в позиции «вырванного полулиста» атомы из облаков Коттрелла и собственные атомы кристалла (рис. 1.84 ср. с рис. 1.78). Если в результате стекания вакансий на дислокациях образуются мик-

рокаверны, то выпадение преципитатов новых фаз в микрокавернах стимулируется значительно меньшей энергией выделения.

Выпадение облаков Коттрелла на дислокациях позволяет не только обнаруживать последние, но и уточнять механизм их образования. Так, для наблюдения расположения дислокационных линий в кремнии

Дэш применил метод образования облаков Коттрелла из меди и их выпадение на дислокациях в тонких кремниевых пластинках.

В проходящем инфракрасном свете темные линии преципитата меди показывают линии прохождения дислокаций (рис. 1.84, а). Эти линии совпадают с ямками травления, образующимися, если изучать расположение дислокаций методом травления.

В последнем случае применяют травители, например травитель Дэша, состоящий для кремния из 12 м. ч. уксусной кислоты, 3 м. ч. HNO_3 , а. к. и 1 м. ч. HF , а. к. Под действием травителей выходы дислокаций проявляются в виде ямок (рис. 1.84, б). Необычная фигура расположения дислокации (рис. 1.84, а) является подтверждением механизма образования дислокаций, именуемого источником Франка—Рида, на модели которого коротко остановимся.

Источник Франка—Рида. Для создания дислокаций нужно преодолеть межатомные силы и затратить на это энергию, пропорциональную длине дислокации. Пусть расстояние между точками A — B (длина скользящего участка дислокации) равно L . На рис. 1.85, а фиксировано два положения дислокации — I и II . Приложив напряжение τ_1 , приведем дислокацию в положение I . Сила $\tau_1 b$ (где b — вектор Бюргерса) уравновешивается компонентой линейного натяжения $2T \sin \theta/L$, т. е. $\tau_1 b = 2T \sin \theta/L$. В предельном (критическом) положении $II \sin \theta = 1$ и сила $\tau_2 b = 2T/L$, т. е. также уравновешена.

При дальнейшем росте τ данный участок дислокации становится неустойчивым и наступает ее динамическое расширение. Последовательное положение дислокации на рис. 1.85, б помечено номерами 2—6. Последним в этом цикле образуется участок 6, который, если приложенное напряжение больше τ_2 , вновь расширяется, повторяя цикл, в котором образуется одна дислокационная петля за другой. Действие источника Франка—Рида хорошо выявляется на рис. 1.84, а.

При дальнейшем росте τ данный участок дислокации становится неустойчивым и наступает ее динамическое расширение. Последовательное положение дислокации на рис. 1.85, б помечено номерами 2—6. Последним в этом цикле образуется участок 6, который, если приложенное напряжение больше τ_2 , вновь расширяется, повторяя цикл, в котором образуется одна дислокационная петля за другой. Действие источника Франка—Рида хорошо выявляется на рис. 1.84, а.

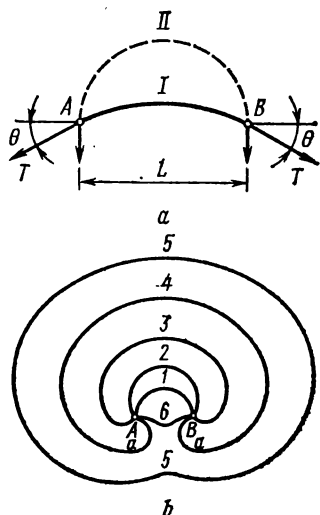


Рис. 1.85. Возникновение источника Франка — Рида:

а — начальная стадия; зависимость формы скользящего отрезка дислокации, закрепленного в точках A и B , от величины приложенного напряжения; б — действие источника; цифрами отмечены последовательные положения линии дислокации, перемещающейся под действием напряжения, большего, чем τ_c

Вопросы и задачи

1. Дайте определения понятий: химическая система, химический компонент, химическая фаза. Приведите пример однокомпонентной системы. Какие и сколько агрегатных состояний нам известно?
2. Имеется ли различие между понятиями твердое тело и твердая фаза? Приведите пример однофазной системы.
3. Какие системы называются гомогенными? Гетерогенными? Приведите пример гетерогенной системы.
4. Сколько фаз в системе: $KCl_{тв}$ — насыщенный раствор KCl в воде — $H_2O_{пар}$?
5. Имеется ли различие между понятиями «твердая фаза» и «кристаллическая фаза» (кристалл)? «Твердое агрегатное состояние» и «кристаллическое состояние» (состояние с кристаллической структурой)?
6. Сформулируйте различия между монокристаллическими, поликристаллическими и аморфными фазами.
7. Какие свойства кристалла называются векторными, какие скалярными?
8. Сформулируйте закон анизотропии. Приведите примеры его проявлений.
9. Охарактеризуйте явление полиморфизма. Приведите пример.
10. Сформулируйте закон постоянства углов кристаллов (данной модификации). Наблюдаются ли отклонения от этого закона?
11. Чем отличается кристаллографическая точка от математической?
12. Что такое симметрия? Операция симметрии? Элемент симметрии?
13. Охарактеризуйте действие на кристаллографическую точку элементов симметрии:
 - а) $1, \bar{1}, 2, \bar{2}, 3, \bar{3}, 4, \bar{4}, 6, \bar{6}, m$. Отличается ли действие элементов симметрии $\bar{2}$ и m ?
 - б) $2m, 3m, 4m, 6m, 2/m, 3/m, 4/m, 6/m$.
14. Какие фигуры называются энантиоморфными?
15. Что такое вид симметрии? Точечная группа? Класс кристаллов?
16. Сколько существует кристаллографических видов симметрии? Что такое кристаллографический ряд чисел?
17. Что такое сингония? Сколько и какие сингонии известны? Какие относятся к низшим? К средним? К высшим?
18. Что такое простая форма?
19. Сколько простых форм существует в низших и средних сингониях?
20. Сколько простых форм существует в кубической сингонии?
21. Какие формы называются голоэдрическими? Какие — гемиедрическими?
22. Объясните образование трапезоэдров и скаленоэдров.
23. Что такое стереографическая проекция? Точка зрения? Полусфера?
24. Где на стереографической проекции расположена проекция северного полюса? Проекция точек, лежащих на меридианах? На параллелях?
25. Сколько видов симметрии существует: в низших сингониях, в средних, в высшей?
26. Имеются ли оси 4 в кубах T , T_h и T_d ?
27. Назовите виды симметрии кристаллов полупроводников: кремния, германия, арсенида галлия, сфалерита, сульфида свинца, оксида меди (I).
28. Сформулируйте закон рациональных отношений. Что такое единичная грань?
29. Что означают символы граней: (100) , $(\bar{1}00)$, (110) , $(1\bar{1}1)$, (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Что означают $\langle 100 \rangle$, $\{100\}$, $[100]$?
30. Охарактеризуйте отношения осей и углов в кристаллах различных сингоний.
31. Всегда ли можно определить сингонию кристалла по симметрии его внешней формы?

32. Что такое трансляция? Период идентичности? Двумерная трансляционная группа? Трехмерная трансляционная группа?
33. Что такое пространственная решетка?
34. В чем разница между эквивалентными и идентичными точками?
35. Что такое кратность элементарного параллелограмма сетки или элементарного параллелепипеда пространственной решетки и как отличаются объемы одно- и двукратнопримитивных ячеек в одной и той же пространственной решетке? Почему?
36. Сколькими трансляционными группами может быть описана данная конкретная пространственная решетка?
37. Какова кратность кубических I- и F-элементарных ячеек?
38. Каков угол однократнопримитивного ромбоэдра, которым может быть охарактеризована кубическая гранецентрированная F-решетка?
39. Можно ли описать гексагональную пространственную решетку элементарной ячейкой с прямыми углами?
40. Объясните возникновение и действие на кристаллографическую точку винтовых осей 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 ; 4_1 , 4_2 , 4_3 ; 3_1 , 3_2 , 2_1 .
41. Объясните возникновение и действие на кристаллографическую точку скользящей плоскости симметрии.
42. Что означает описание координат точек $(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \bigcirc)$?
- 43.а) Как определить расстояние r_0 между точками с координатами (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) в кубической элементарной ячейке?
- б) Как вычислить межплоскостные расстояния d_{hkl} в кубической элементарной ячейке от периода идентичности a и от символа грани (hkl) ?
44. Период идентичности кремния равен 0,541975 нм. Найти межатомное расстояние Si—Si.
45. Каким значениям hkl отвечают наибольшие d_{hkl} в случае кубических объемноцентрированной I- и гранецентрированной F-решетки?
46. В чем разница между плотными упаковками гексагональной и кубической?
47. Начертите проекции элементарных ячеек на площадь основания для кубических P-, I- и F-структур, структур типов Cu_2O (куприта), алмаза, сфалерита, каменной соли, CaF_2 .
48. Дайте определение понятия координационного числа и координационной сферы. Чем характеризуется конфигурация лигандов координационной сферы? Что такое координационный многогранник?
49. Дайте геометрические характеристики понятий дальнего и ближнего порядка в веществе.
50. Дайте определение понятия «плотность упаковки».
51. Как связана плотность упаковки со значением координационного числа?
52. Какова плотность упаковок алмаза и меди? Как это связано с координационными числами?
53. Охарактеризуйте конфигурацию атомов 1-й и 2-й координационных сфер германия и сульфида свинца; радиусы первых координационных сфер, если для Ge $a = 0,5647$ нм и для PbS $a = 0,5910$ нм.
54. Найдите рентгеновскую плотность σ_x кремния и межплоскостные расстояния d_{200} и d_{311} , если $a = 0,541975$ нм.
55. Найдите химический состав структуры AB_n , состоящий из цепей тетраэдров, соединенных ребрами.
56. В структурах каких типов кристаллизуются полупроводники Si, Ge, GaAs, AlSb, InSb, CdS, ZnS, Cu_2O , SiMg_2 , PbSe?
57. Что такое точечные дефекты в реальных кристаллах? Приведите примеры.

58. Охарактеризуйте структуры: а) разрыхления (по Шоттки), б) деления, в) вычитания, г) разрыхления и вычитания, д) смещения (по Френкелю), е) взаимозамещения, ж) твердые растворы по типу замещения примесями, з) внедрения.

59. Охарактеризуйте протяженные дефекты: а) дислокации краевые и винтовые; б) трещины; в) мозаику; г) микрокаверны.

60. В чем преимущество методов определения пикнометрической плотности с предварительной откачкой образцов в вакууме?

Литература к гл. I

1. Попов Г. М., Шафрановский И. П. Кристаллография. 3-е изд. — М.—Л.: Госгеолиздат, 1955.
2. Аншелес О. М. Начала кристаллографии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1952.
3. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ, гл. I. — М.—Л.: Техтеоретиздат, 1950.
4. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1940.
5. Вульф Г. В. Кристаллы, их образование, вид и строение. — М., 1917; Основы кристаллографии. М., 1926.
6. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1960, с. 18.
7. Федоров Е. С. Курс кристаллографии. 2-е изд. СПб, 1897; Симметрия кристаллов. — М.: Изд-во АН СССР, 1949.
8. IT. — Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin, 1935; International Tables for X-ray Crystallography, vol. I, II. Birmingham, 1935.
9. SB. — Strukturbericht, Bd. I—VII. Leipzig, 1931—1939.
10. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М.: Изд-во АН СССР, 1947.
11. Ормонт Б. Ф. Химия и строение материи. — М.—Л.: ОНТИ хим. лит-ры, 1934.
12. Академия наук СССР. К Юбилейному Менделеевскому съезду в ознаменование 100-летней годовщины со дня рождения Д. И. Менделеева: Сб. — М.: Госхимиздат, 1934.
13. Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1968.
14. Kleber W. Einführung in die Kristallographie. 10. Auflage. Berlin: Veb-Verlag, Technik, 1969.
15. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. — М.: Наука, 1966.
16. Ван-Бюрен Г. Дефекты в кристаллах, гл. I. — М.: ИЛ, 1962.
17. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Статистическая физика. 2-е изд. — М.: Наука, 1964.
18. Френкель Я. И. Статистическая физика, гл. XVI. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
19. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. 2-е изд. — М.: Физматгиз, 1963.
20. Ормонт Б. Ф. Кристалл и его константы. — УФН, XVI, 1001, 1936; ЖФХ, том дополнительный, с. 58, 1947.
21. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. — М.: Metallurgizdat, 1957.
22. Полупроводники: Сб./Под ред. Н. Хеннея. Гл. XII и XVI и предисловие редактора русского перевода. — М.: ИЛ, 1962.
23. Хачвакян М. А., Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 21, 575, 1947.
24. Смирнова В. И. — Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер., 2, 1261, 1966.
25. Самойлов А. С., Мосевич А. Н., Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 213, 1307, 1973.
26. Самойлов А. С., Мосевич А. Н., Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., 10, 57, 1974.

Глава II

О ФАЗОВОМ АНАЛИЗЕ (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, РЕНТГЕНОВСКИЙ ЭЛЕКТРОНО- И НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ)

§ 1. Фазовый анализ и его роль в полупроводниковой электронике

Свойства конденсированного, особенно твердого, состояния, как мы знаем, определяются составом и строением фазы, к которой эти свойства относятся (см. § I.1). Отсюда крайняя необходимость знать не только химический состав изучаемого твердого вещества, но и его фазовый состав, понимая под ним число и состав фаз в нем и их строение. Под последним следует понимать не только вид симметрии и пространственную группу, но и дефектную структуру фаз, каждой в отдельности [1—4], [13].

Более того, необходимо знать зависимость фазового состава и строения, особенно полупроводников, от термодинамических и кинетических условий синтеза [14], [20, гл. VIII]. Только такое комплексное изучение вещества обеспечивает грамотное осуществление технологических процессов в производстве материалов и правильное их использование в производстве приборов. А в микроэлектронике — создать объединенное производство материала и приборов в виде ИС и БИС (интегральных и больших интегральных схем) (см. [12]).

Фазовый анализ осуществляется множеством разных методов: физико-химическим, рентгеновским, электроно- и нейтронографическим, а также оптическими, электрофизическими, гальваномангнитными и др.

Таким образом, общая теория фазового анализа представляет собой учение, в основе которого лежат глубокие закономерности зависимости любых свойств веществ от их фазового состава и строения. С другой стороны, применяемые экспериментальные методы имеют свою теорию, знание которой необходимо для понимания границ их применимости, возможной погрешности оценок и правильного использования результатов в общих выводах фазового анализа.

§ 2. Содержание физико-химического анализа

Физико-химический анализ имеет много ветвей: термографический анализ, металлографический, рентгенографический, нейтронографический и т. д. Основы физико-химического анализа были заложены трудами Д. И. Менделеева, Н. С. Курнакова [1]—[4] и др.

Важный раздел физико-химического анализа представляет учение

о химическом индивиде [4], каким являются простое вещество, твердый раствор, химическое соединение — объекты химии, физики, точного естествознания. См. [20].

Физико-химический анализ соединяет в себе как теоретические обобщения, так и экспериментальный аппарат теории: химические формулы, выражающие состав и обнаруживаемые или предсказываемые свойства веществ, точнее фаз данного состава. Д. И. Менделееву принадлежит указание, что важнейшей задачей химии является установление и даже предсказание зависимости состав—свойство, блестяще начатое им самим и явившееся обоснованием периодического закона. Диаграммы состав—свойство, диаграммы состояния по замыслу Менделеева — один из важнейших объектов физико-химического анализа. Каждая такая диаграмма состояния не только является обоснованием для решения некоей практической задачи, но имеет и большое теоретическое значение [13].

В классическом физико-химическом анализе фигурируют классические же химические формулы, что естественно, ибо дефектные структуры стали исследовать позднее. В последние годы автор книги ввел кристаллохимические формулы, учитывающие концентрацию дефектов в подрешетках кристалла. Если из классического подхода вытекало, что заданному составу должны отвечать определенные значения свойств, то сегодня можно утверждать, что при заданном составе значения свойств, особенно полупроводниковых фаз, могут изменяться в миллионы раз в зависимости от наличия, например, структур вычитания. Таким образом, приходится иметь дело с двумя ветвями физико-химического анализа: *классической и современной*. В этой главе мы ограничиваемся первой из них (вторая будет освещена в гл. VII и VIII).

§ 3. Термографический анализ. Диаграммы плавкости

Наиболее часто исследуются диаграммы состав—температура плавления («диаграммы плавления» или «плавкости»), что привело к возникновению и развитию термографического анализа* [24]. Этим методом изучается ход процесса нагревания или охлаждения вещества во времени. Наиболее просто выглядят кривые нагревания и охлаждения однокомпонентных систем. Для случая меди, например, кривые приведены на рис. II.1. При равномерном повышении температуры нагревателя** на кривой нагревания образца $T = f(t)$, где t — время (кри-

*В физико-химическом анализе, в химической термодинамике и их приложениях к теории и технике, в частности в теории очистки полупроводников, обычно используют молярные доли в процентах, а также массовые доли и атомные доли в процентах.

Для перехода от массовых долей к атомным в процентах надо разделить число массовых долей в процентах компонента на его атомную массу. Частное от деления покажет соотношение атомов А и В в данной точке. Приняв сумму чисел за 100, нетрудно вычислить атомную долю в процентах В.

**На диаграммах термографического анализа обычно приводятся только кривые нагревания или охлаждения образцов, он не нагревателей.

вая 1), при $T = 1083^\circ\text{C}$ (точка плавления Cu) наблюдается горизонтальная площадка, которая сохраняется, пока меди не будет сообщена вся необходимая скрытая теплота плавления и вся медь не расплавится. Затем температура образца снова растет. При равномерном охлаждении нагревателя (кривая 3) около той же точки на кривой $T = T_{\text{пл}}$ образца (кривая 4) также наблюдается горизонтальная площадка, вызванная выделением скрытой теплоты плавления.

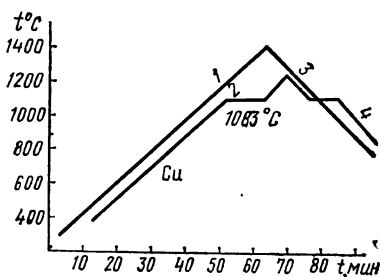


Рис. II.1. Кривые нагревания и охлаждения:

1 и 3 — нагревателя; 2 и 4 — образца

Химические соединения постоянного состава, например NaCl, ведут себя аналогично.

При исследовании бинарных систем (состоящих из компонентов А и В) строятся диаграммы состояния, по оси абсцисс откладывается содержание В в массовых долях либо атомных долях в процентах, по оси ординат — величина некоторого свойства: либо точки плавления (ось температур), либо значения других свойств, например электрической проводимости, твердости и т. п. (см. [1—4], [24], [26], [27]).

Рассмотрим некоторые важные для нас типы диаграмм состояния бинарных систем, построенных на основе термографического (и микроскопического) анализа и прежде всего — диаграмм плавкости.

§ 4. Эвтектическая диаграмма состояния без областей твердых растворов

Эвтектическая диаграмма состояния без твердых растворов (построение ее показано на рис. II.2, а, вид диаграммы — на рис. II.2, б) имеет два максимума, отвечающие чистым компонентам А и В, и четкий минимум, отвечающий эвтектической точке Е. Кривые охлаждения составов А, В и Е показывают горизонтальные площадки, отвечающие, как мы знаем (см. рис. II.1, кривая 4), температуре кристаллизации расплава. Эти точки (T_A , T_B и T_E) наносятся на диаграмму состояния.

Как видно на рис. II.2, б, диаграмма распадается на три поля: верхнее поле расплава L , снизу ограниченное кривой ликвидуса l ; нижнее поле твердых фаз S , ограниченное сверху кривой солидуса s , и между кривыми l и s — область кристаллизации ($O. K.$). Кривые ликвидуса и солидуса соприкасаются в эвтектической точке Е.

Точка на диаграмме состояния, отвечающая составу образца и отражающая условия существования системы, называется *фигуративной*.

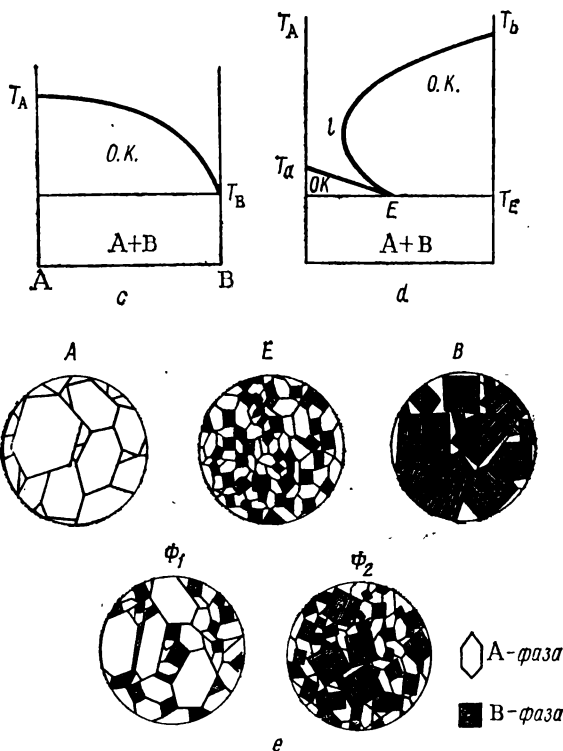
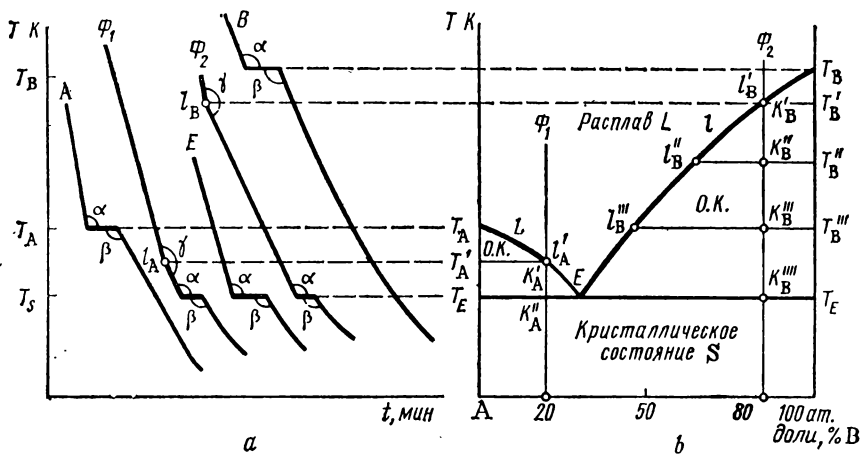


Рис. 11.2. Эвтектическая диаграмма состояния:

a — кривые охлаждения, отвечающие разным фигуративным точкам; b, c, d — вид диаграммы состояния; e — микроскопическая картина шлифов составов, отвечающих фигуративным точкам на рис. a и b

Составы, отвечающие фигуративным точкам на диаграмме Φ_1 и Φ_2 , остывают с постоянной скоростью до точек I'_A , соответственно I'_B (на кривой ликвидуса), и кривые охлаждения испытывают в этих точках перелом (угол γ на рис. II.2, а). По температурам таких точек на кривой охлаждения находится кривая ликвидуса диаграммы плавкости. Проследим на примере состава Φ_2 дальнейший ход охлаждения. В точке I'_B , отвечающей температуре T'_B , начинается область кристаллизации. Дальнейшее охлаждение сопровождается выпадением кристаллов состава В, причем состав расплава смещается в сторону эвтектики. Так, в точке K'_B при T'_B состав расплава I'_B ; в точке K''_B при T''_B состав расплава I''_B ; в точке K'''_B при T_E состав расплава отвечает эвтектике; кристаллизуется эвтектический состав, представляющий в фазовом отношении механическую мелкодисперсную смесь обеих фаз $A + B$.

Так как кристаллизация происходит уже не в одной температурной точке (как в случае чистых веществ или эвтектики), а в интервале температур $T'_B - T_E$, то на кривой охлаждения вместо горизонтальной площадки появляется ветвь с менее крутым спадом температур, чем на предыдущем участке кривой: охлаждение тормозится выделением скрытой теплоты кристаллизации. По достижении точки солидуса K'''_B кристаллизуется эвтектическая смесь; на кривой охлаждения — горизонтальная площадка. При температуре солидуса T_E кристаллизация закончена и наблюдается новый перелом кривой охлаждения: начинается более быстрый спад температуры (рис. II.2, а, кривая Φ_2). По таким точкам перелома определяется ход кривой солидуса.

При застывании состава Φ_1 обнаруживается такая же картина с той разницей, что выделяется твердая фаза А, а не В, а состав расплава все более приближается к составу эвтектики, пока при температуре T_E не закристаллизуется эвтектическая смесь Е (30 ат. долей, % В).

Форма эвтектической диаграммы зависит от разности температур плавления А и В. Если температуры плавления близки, точка Е лежит примерно посредине диаграммы. Если температуры плавления сильно отличаются, точка Е смещается к точке плавления низкоплавкого компонента и в пределе сливается или почти сливается с ней (см. рис. II.2, с).

Представляет большой интерес кривая с *ретроградной* растворимостью (рис. II.2, d). См. [4]. Растворимость В с повышением температуры от точки T_E сперва падает до точки l , затем снова растет. При нагревании от T_E до l кристаллы В выпадают, при дальнейшем нагревании снова растворяются. Такой ход растворимости требует, чтобы энергия растворения была равна 0 в точке l , ниже ее — положительной (растворение кристаллов В), выше — отрицательной (выделение В), т. е. энергия растворения должна менять в точке l знак. Практическое значение систем с диаграммами состояния рис. II.2, с и d см. гл. VIII.

Положение фигуративных точек на диаграмме и микроскопическая характеристика продуктов кристаллизации. Поскольку этот метод ис-

следования широко применяется при изучении металлов и сплавов, он называется *металлографическим*, что, однако, не совсем удачно. Метод состоит в изучении под микроскопом поверхности шлифа сплава. Очевидно, шлиф может быть получен на кристаллической смеси фаз с любыми электрофизическими характеристиками, так что метод правильнее было бы называть *микроскопическим*.

Результаты микроскопического изучения шлифов очень интересны и важны (рис. II.2, *е*). Наша диаграмма состояния (рис. II.2, *б*) содержит два компонента А и В, фазовая картина которых бывает весьма различна. На рис. II.2, *е* А — светлые гексагональные призмы, В — темные кубы. В шлифах чистых исходных веществ кристаллы занимают все поле шлифа (А, В). В шлифах состава, отвечающего точке эвтектики Е, происходит очень быстрая (ширина области кристаллизации на диаграмме практически равна нулю) кристаллизация обеих твердых фаз. В микроскоп видна механическая смесь мельчайших кристаллов фаз А и В, тесно переплетенных друг с другом. Такая смесь обычно очень прочная. Соотношение обеих фаз в шлифе зависит от содержания компонента В в точке Е. В нашем примере (Е) его всего 30 ат. долей, %, и, следовательно, в шлифе преобладает фаза А. Еще меньше компонента В в сплаве состава Φ_1 — 20 ат. долей, %. Поэтому на шлифе Φ_1 заметно очень сильное преобладание фазы А. Но не только это. На шлифе Φ_1 имеются только мелкие кристаллы В, входящие в состав эвтектики; кристаллы же А двух типов: мелкие, тоже эвтектического в основном происхождение, и крупные. Крупные кристаллы выросли на тех немногочисленных зародышах фазы А, которые выделились около точки I'_A и медленно росли, пока система охлаждалась от температуры ликвидуса до температуры солидуса. По отношению размеров полей крупных кристаллов А к размерам полей эвтектики можно оценить положение точки Φ_1 на диаграмме. Составу Φ_2 отвечает свыше 85 ат. долей, %, В. Поле этой фазы (шлиф Φ_2) уже превалирует и (значительно). Имеются не только мелкие, но и крупные кристаллы В, происхождение которых теперь читателю ясно.

Можно рекомендовать в фазовом анализе полупроводников и диэлектриков прекрасно разработанный в петрографии и почти не применяемый в полупроводниковой электронике иммерсионный метод микроскопического анализа, позволяющий быстро и точно определять фазы по оптическим показателям, например по показателям преломления мельчайших кристаллов по линии Бекке и др. См., например, [28].

§ 5. Дистектическая диаграмма состояния без областей твердых растворов

Если в системе А—В образуется химическое соединение, например АВ (или A_2B и т. д.), то на диаграмме состояния возникает дистектическая точка D, разделяющая диаграмму на две эвтектические диаграммы с эвтектическими точками E_1 и E_2 (рис. II.3, *а*). Заслуживает вни-

мания острота пика дистектики. Если пик острый, то плавление не сопровождается заметной диссоциацией соединения АВ в расплаве; если пик пологий, то плавление АВ сопровождается диссоциацией на компоненты А и В в расплаве. Однако в обоих случаях состав расплава тождествен составу твердого АВ, т. е. плавление является *конгруэнтным*. Если соединение АВ плавится с разложением на твердую фазу и расплав, например, по реакции $AB_{ТВ} \rightarrow A_{ТВ} + L$, то такое плавление является *инконгруэнтным*. На рис. II.3, *b* приведен пример дистекти-

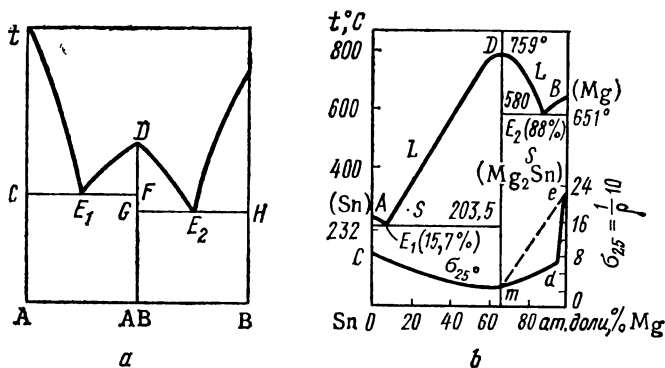


Рис. II.3. Дистектическая диаграмма состояния:
a — общий вид диаграммы с дистектической точкой; *b* — диаграмма состояния системы Mg—Sn

ческой диаграммы состояния с соединением Mg_2Sn . К каждой из эвтектических частей диаграммы рис. II.3, *a* полностью относится сказанное об эвтектической диаграмме с той лишь разницей, что роль второго компонента (А или В) играет соединение АВ или A_2B и т. п., состав которого отвечает дистектической точке *D*.

Наличие дистектической точки подтверждается не только максимумом на кривой плавления, но и минимумом на кривой электрической проводимости (рис. II.3, *b*).

§ 6. Эвтектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов

Случай, когда В не растворяется в А и А в В, является идеализированным. На практике так почти не бывает — обнаруживается хотя бы ничтожная растворимость, и вместо диаграммы рис. II.2, *b* наблюдается образование диаграммы с областями твердых растворов α и β (см. гл. VII).

Диаграмма состояния на рис. II.4, *a* отличается от диаграммы рис. II.2, *b* прежде всего тем, что при охлаждении расплава, отвечающего фигуративной точке Φ_1 (рис. II.4, *a*), до температур на бесконечно малую величину ниже температур кривой ликвидуса выпадают кристал-

лы не чистой фазы А, а твердого раствора В в А и притом состава, отвечающего точке кривой солидуса, в которую упирается горизонтальный «рычаг». Так, расплаву состава l' отвечает состав кристаллов s' , расплаву состава l'' — состав кристаллов s'' . Наконец, при температуре T_E из расплава, отвечающего эвтектической точке E , выпадает механическая смесь кристаллов α -фазы (являющихся твердым раствором 10 ат. долей, % В в А) и кристаллов β -фазы (являющихся твердым раствором 21 ат. доли, % А в В), что отвечает диаграмме рис. II.4, а.

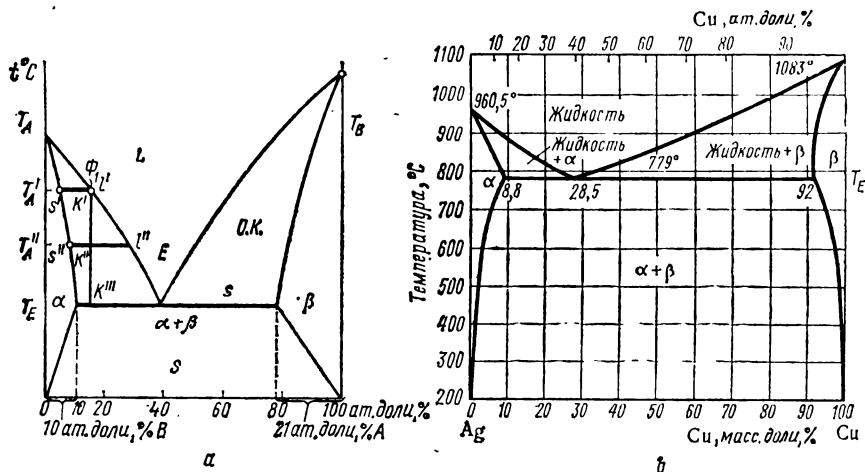


Рис. II.4. Эвтектическая диаграмма состояния с твердыми растворами:
а — общий вид диаграммы; б — диаграмма системы Ag—Cu

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния системы Ag—Cu (рис. II.4, б). При кристаллизации составов, лежащих влево от эвтектической точки, выпадает твердый раствор меди в серебре (фаза α); при кристаллизации составов, лежащих вправо от эвтектической точки, — твердый раствор серебра в меди (фаза β). При температуре $T_E = 779^\circ\text{C}$ состав этих твердых растворов равен 8,8, соответственно 8,0 масс. доли, % растворенного компонента.

Важно отметить, что с дальнейшим понижением температуры ширина обеих областей твердых растворов очень сильно уменьшается.

Если охлаждение происходит очень медленно, то ранее выпавшие кристаллы одной фазы обмениваются веществом с кристаллами другой фазы и состав обеих фаз все время приближается к равновесному, т. е. обедняется примесью второго компонента. Из диаграммы рис. II.4, б видно, что при охлаждении от 779°C до комнатной температуры состав кристаллов становится близким к 100%-ным серебру и меди. Если же охлаждение от 779°C осуществить быстро, возникнут закаленные твердые растворы с примерно 8% примеси второго компонента.

На рис. II.4, *b* внизу на оси абсцисс дан масштаб в массовых долях в процентах,верху — в атомных долях в процентах; различия очень значительны.

§ 7. Дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов

Дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов (рис. II.5) как бы состоит из двух эвтектических диаграмм с областями твердых растворов при наличии одной дистектической точки *D*, разделяющей диаграмму. Так как дистектической точке часто отвечает стехиометрический состав, например АВ, то Н. С. Курнаков предложил называть такие точки *дальтоновскими*. К каждой из этих частей диаграммы полностью относится сказанное выше об эвтектической диаграмме с твердыми растворами. Фаза переменного состава, в пределах области гомогенности которой находится дальтоновская точка, называется *дальтони́дом* или *дальтони́дной фазой*.

[По Курнакову: «если соединение, на котором основана фаза переменного состава, лежит в пределах ее области гомогенности, — фаза называется дальтони́дной (дальтони́дом)»].

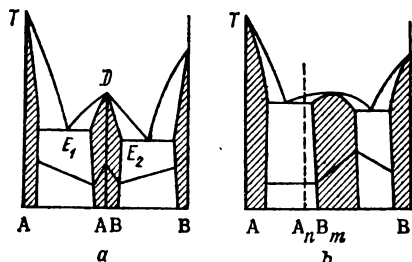


Рис. II.5. Дистектические диаграммы состояния с твердыми растворами:

a — с дальтони́дной фазой; *b* — с бертоли́дной фазой. Пологий пик на кривой не только ликвидуса, но и солидуса, т. е. фаза диссоциирует и в жидком, и в твердом состояниях

Дальтоновская точка отвечает, в духе учения Н. С. Курнакова, [1], см. [29], химическому соединению, причем на кривых состав — свойство этой точке соответствует максимум (например, точка плавления на рис. II.5, *a*) или минимум (например, точка на кривой электросопротивления, см. рис. II.8, *V*).

В случае дальтоновской точки (рис. II.5, *a*) можно сделать вывод о присутствии в системе соединения *переменного* состава. Такой вывод в начале XX столетия противоречил состоянию химии, ибо шел враз-

рез и с законом Дальтона, и с законом Д. И. Менделеева. Н. С. Курнаков тонко вышел из трудного положения, приняв, что соединение (например, АВ) с целочисленными стехиометрическими коэффициентами образует твердый раствор с избытком компонентов А или В, являющийся, естественно, фазой переменного состава. Образование такого твердого раствора в той же мере оставляет неизбывными основные стехиометрические законы химии, как, например, образование раствора поваренной соли NaCl в воде.

Признаком дальтони́да является наличие максимума или минимума на кривых свойств, отвечающего составу дальтоновской точки. Но позже Н. С. Курнаков и его ученики обнаружили случай

(рис. II.5, б) отсутствия максимумов или минимумов на кривых свойств в пределах твердого раствора и приписали это тому, что состав соединения лежит вне области гомогенности. По Н. С. Курнакову: «если соединение, на котором основана фаза, лежит за пределами области гомогенности, такая фаза называется *бертоллидной* или *бертоллидом*». Такие бертоллиды будем называть *бертоллидами Курнакова* (см. [1], [20]).

§ 8. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов. Важнейшие типы диаграмм состояния в бинарных системах

Если А и В по строению электронных оболочек атомов, по их радиусам и энергиям химических связей достаточно близки друг другу (см. гл. IV) и их замена друг другом не связана с затруднениями струк-

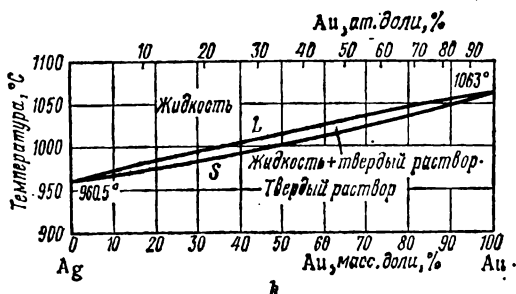
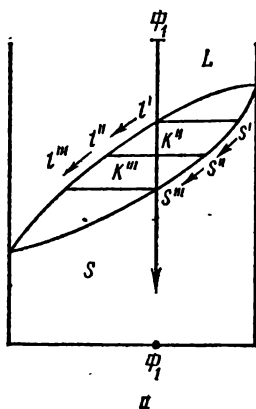


Рис. II.6. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов.

а — ход кристаллизации в таких системах;
б — диаграмма состояния в системе Ag—Au

турного и энергетического характера, то обычно возникают непрерывные твердые растворы (рис. II.6, а). Над кривой ликвидуса l лежит область расплава L , под кривой солидуса s — область твердого раствора S , между ними — область кристаллизации. Рассмотрим особенности кристаллизации систем этого типа (рис. II.6, а). Исходя из состава, отвечающего фигуративной точке Φ_1 , охлаждаем расплав до точки l' . Начинают выпадать кристаллы состава s' . При охлаждении до точки K'' выпадают кристаллы s'' , состав расплава отвечает точке l'' . По мере охлаждения состав кристаллов изменяется по кривой $s' - s'' - s'''$, состав расплава — по кривой $l' - l'' - l'''$. В точке

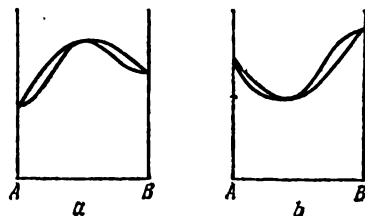


Рис. II.7. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов с максимумом или минимумом:

а — система Pb—Tl; б — система Cu—Mn

s''' расплав окончательно застынет. Соотношение количеств выпавших кристаллов и расплава равно отношению $Kl: Kz$ рычага ls .

Если охлаждение проводить очень медленно, кристаллы все время обмениваются веществом с расплавом, становясь все

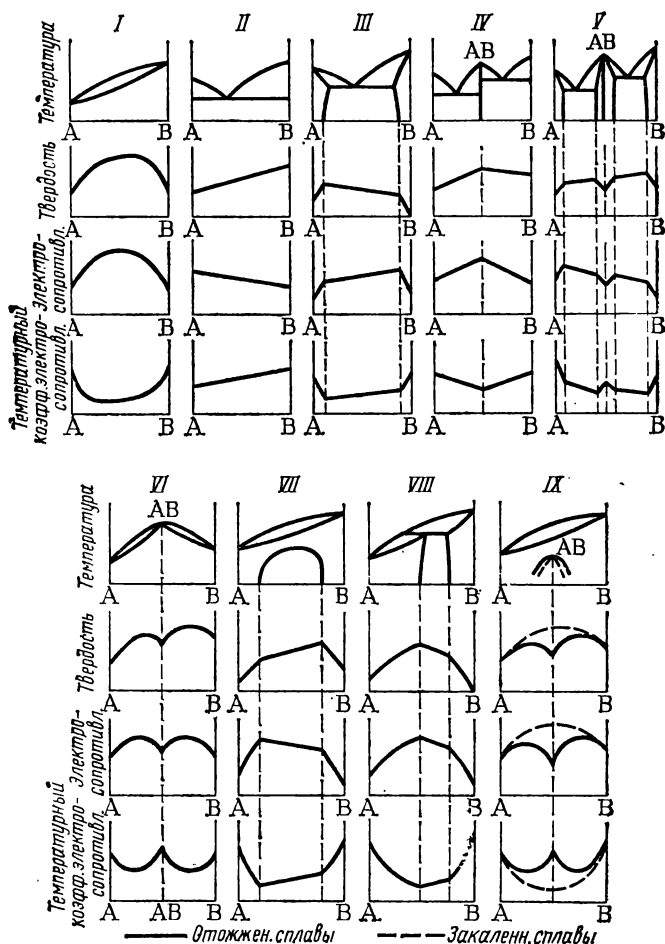


Рис. 11.8. Важнейшие типы диаграмм состояния в бинарных системах (по В. А. Немилову [3])

ближе к составу s''' , отвечающему фигуративной точке Φ_1 . Если охлаждение протекает быстро, то образуется механическая смесь кристаллов разных составов. Если, наконец, вычерпывать выкристаллизовавшиеся первыми порции, более богатые тугоплавким компонентом, что неоднократно

повторением процесса можно создать фракции, сильно обогащенные как А, так и В. Исходя из этих возможностей, были созданы новые методы, получившие важное применение в технологии полупроводников и особочистых веществ (см. гл. VII и VIII). На рис. II.6, *b* показана диаграмма состояния системы Ag—Au .

Диаграммы плавкости непрерывных твердых растворов могут иметь максимум или минимум (рис. II.7) (см. также [2]). Причины возникновения того или иного вида диаграмм состояния рассмотрены в гл. VII.

На рис. II.8 приведены важнейшие типы диаграмм состояния по В. А. Немилову [3]. Выше мы ознакомились с типами I—VI*.

§ 9. О диаграммах состояния тройных систем

В случае тройных систем A—B—C можно пользоваться треугольными диаграммами Гиббса (рис. II.9) (классическими, симметричными [3], [2]) и диаграммами Ормонта — несимметричными [29]. Для определения состава фигуративной точки Φ опускают перпендикуляры на стороны диаграммы (рис. II.9, *a*). Высота перпендикуляра в долях высоты треугольника показывает концентрацию компонента, символ которого помещен в противоположной вершине треугольника. Значение свойства задается двумя способами: 1) высотой перпендикуляра (например, E_0E_5 на рис. II.9, *b*) к данной точке; совокупность вершин перпендикуляров образует поверхность, представляющую зависимость состав—свойство в данной тройной системе, или 2) кривыми, отражающими на диаграмме геометрические места точек с равными свойствами (так, например, на географической карте изображают изогипсы). На рис. II.9, *c* показана диаграмма плавкости системы Bi—Pb—Sn , построенная по способу 2.

На рис. II.9, *b* компоненты В и С образуют дистектическую диаграмму с эвтектиками E_3 и E_4 . Компоненты А и В, а также А и С образуют эвтектические диаграммы с эвтектиками E_1 и E_2 и, наконец, возникают тройные эвтектики E_5 и E_6 .

В случае, когда компоненты диаграммы A—B—C — простые соединения, несимметричная диаграмма (рис. II.10) никаких преимуществ перед симметричной не имеет. Но если это сложные соединения (что часто имеет место при синтезе диэлектриков), то введение несимметричной диаграммы дает существенные преимущества.

Поясним сказанное на примере системы альбит—анортит—диопсид (соответственно Ab—An—Di , рис. II.10). Состав альбита: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; анорита: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; диопсида: $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Таким образом, система складывается из пяти оксидов: Na_2O ,

* Диаграммы плавкости систем I, VII и IX при высоких температурах аналогичны. Различны поведения систем при низких температурах. В случае I непрерывный твердый раствор сохраняется. В случае VII непрерывный твердый раствор уступает место ограниченному твердым растворам, разделенным механической смесью, как в случае III. В случае IX с понижением температуры из непрерывного твердого раствора выпадает дальтонид.

MgO , CaO , Al_2O_3 и SiO_2 . Химический анализ показывает содержание именно простых оксидов, а не сложных соединений — компонентов тройной диаграммы. Поэтому, определив химический состав, приходится делать сложные пересчеты для нахождения фигуративной точки.

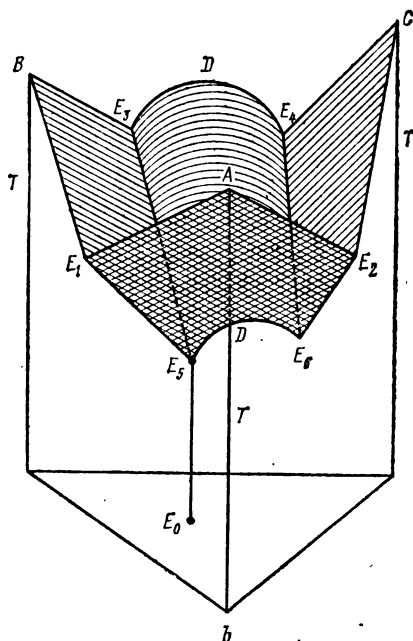
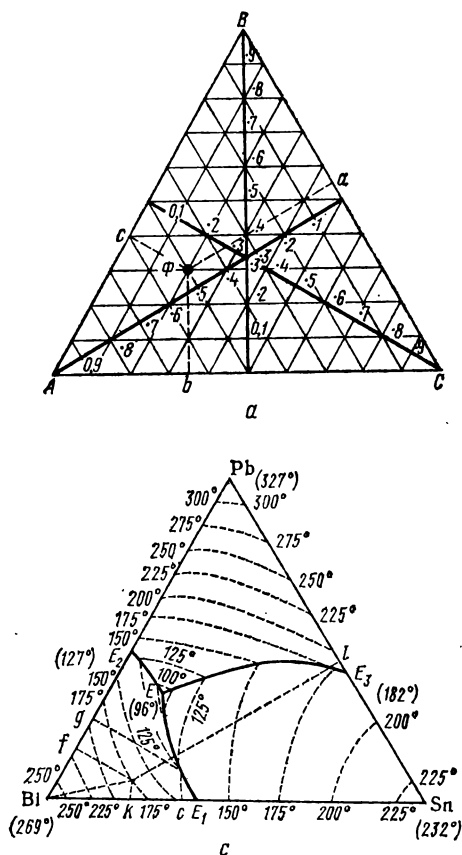


Рис. II.9. Симметричная тройная диаграмма состояния по Гиббсу:

a — нахождение фигуративной точки; *b* — диаграмма состояния в трех измерениях с построением поверхности свойства (диаграмма плавкости в системе A—B—C); *c* — диаграмма плавкости для системы Bi—Pb—Sn с нанесенными на ней изотермами и эвтектическими линиями

Положение значительно упрощается с использованием метода несимметричной диаграммы по Ормонту [29] (рис. II.10, *a*).

Математический анализ [29] показал, что концентрация любого простого оксида может быть представлена эквиконцентрационными прямыми, которые для каждого оксида проходят под определенными углами к сторонам диаграммы (рис. II.10, *b*). Отложив на сторонах последней концентрационный масштаб и используя шаблоны, стороны которых направлены под углами, отвечающими эквиконцентрационным линиям (рис. II.11, *a*), можно без всякого расчета найти по положению точки ее состав в простых оксидах. Напротив, по химическому составу можно немедленно найти фигуративную точку (рис. II.11, *b*). Для

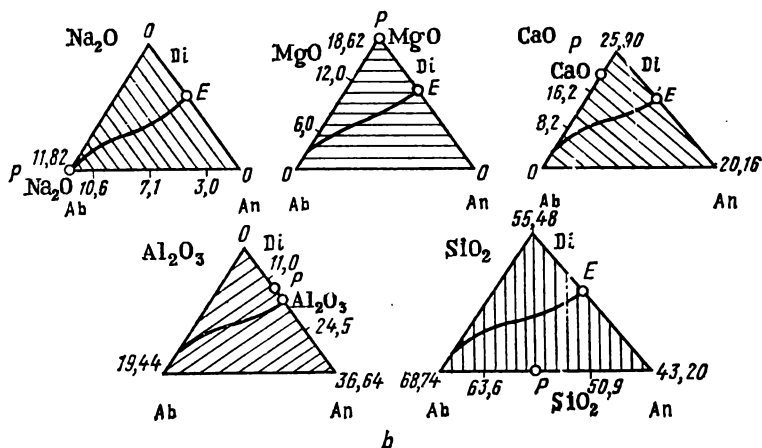
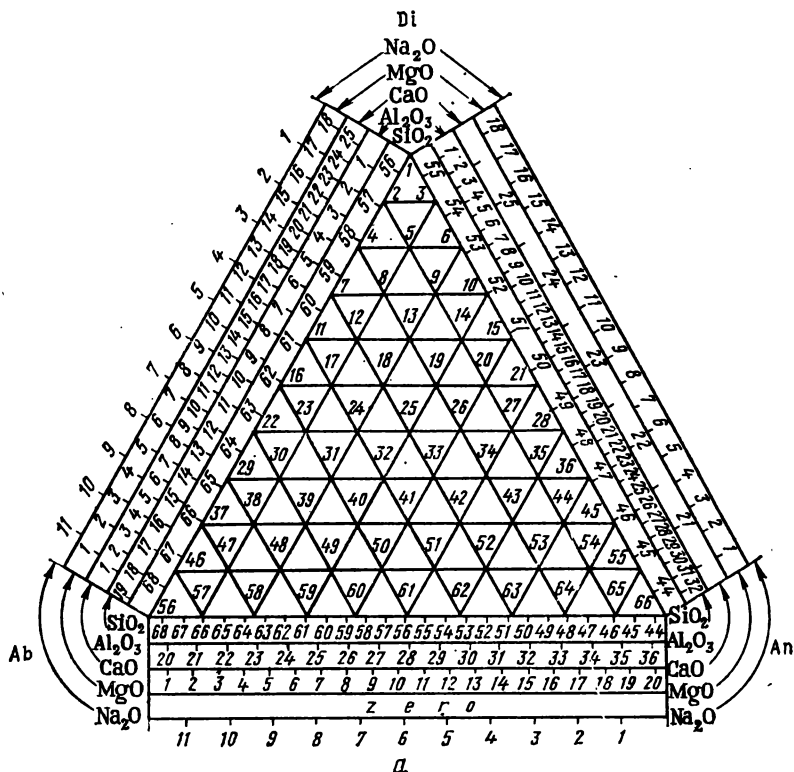


Рис. 11.10. Несимметричная тройная диаграмма состояния по Ормонту [29] для системы альбит — анортит — диопсид. На сторонах диаграммы отложено содержание каждого простого оксида в процентах:

а — общий вид диаграммы; б — эквиконцентрационные линии для пяти простых оксидов. На одной из сторон треугольника показан ход изменения концентрации данного оксида (точно см. рис. а). Соединяя точку *p* для данного оксида, например Al_2O_3 (если она лежит на стороне треугольника), с противоположной вершиной, находим направление эквиконцентрационных линий, AbE — эвтектическая линия

этой цели нужно, оказывается, знать содержание не всех (в нашем примере пять), а только некоторых (двух, для надежности трех) простых оксидов, ибо в идеальном случае все прямые должны пересечься в одной точке S . Можно установить надежность химического анализа (также графическим путем) и т. д.

Так как в производстве диэлектриков часто используются сложные составы, применение несимметричной диаграммы может облегчить работу и исследователя, и технолога. Возникает возможность непо-

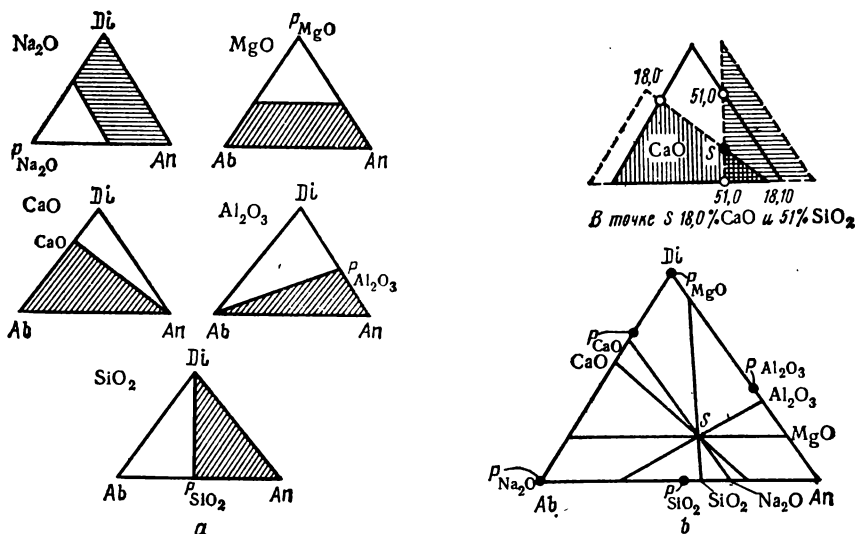


Рис. II.11. Построение и применение шаблонов для нахождения фигуративной точки по содержанию простых веществ и определение содержания простых веществ по положению фигуративной точки:

a — построение шаблонов; b — применение шаблонов для расчетных целей

средственно связать химический и фазовый состав с ходом температур плавления, механических, оптических, электрических и магнитных свойств фигуративных точек, значительно сократить количество аналитических определений (см. [29]).

Обоснование диаграмм состояния, исходя из уравнений термодинамики, см. гл. III и VII.

§ 10. Об атомных спектрах. Закон Мозели. Принцип Паули

Одной из важнейших задач физической химии и кристаллохимии полупроводников является, как указывалось выше, установление их фазового состава и строения. Это осуществляется с помощью рентгенографических, электронографических, нейтронографических, оптических, электрофизических и других методов. Первые три метода тесно связаны с теорией симметрии.

Напомним некоторые принципиально важные представления о возникновении атомных спектров, в том числе рентгеновских, и закон Мозели.

О возникновении *непрерывного* и *линейчатого (атомного) спектров*. Твердое тело при нагревании (от 600°C и выше) светится. Если этот свет разложить с помощью призмы, получится *непрерывный* спектр.

Напротив, в парах возникает строго определенный *характеристический* (линейчатый, атомный) спектр испускания (соответственно поглощения) света, специфический для данного химического элемента. Так, например, в атомном спектре водорода существуют 4 (5) линии в видимой области (серия Бальмера): H_α — красная (длина волны 656,3 нм), H_β — зеленая (486,1 нм), H_γ — синяя (434,1 нм), H_δ — фиолетовая (410,2 нм), H_ϵ — фиолетовая (397 нм) — начало ультрафиолетовой области.

Аналогичные серии возникают для того же элемента в ультрафиолетовой (серия Лаймана) и инфракрасной (серия Пашена) областях. Как известно, анализ этих длин волн показал, что они связаны между собой строгой зависимостью. Если, например, изобразить эту зависимость в частотах $\nu = c/\lambda$ (где скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с), то

$$\nu = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 3,291 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (\text{II.1})$$

Для ультрафиолетовой серии Лаймана $m=1$, $n=2, 3, 4$ и т. д. Для видимой серии Бальмера $m=2$, $n=3, 4, 5$ и т. д. Для инфракрасной серии Пашена $m=3$, $n=4, 5, 6$ и т. д., R — постоянная Ридберга, равная $3,291 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. (Если частота характеризуется волновым числом $\nu^* \text{ м}^{-1}$, то $R = 10967759,6 \text{ м}^{-1}$.)

Атомный спектр элемента не зависит от предыстории исследуемого образца; это указывает на существование прямой связи между химическими свойствами элементов (прежде всего их электронным строением) и их спектром. Общеизвестно, что на основе квантовой модели атома водорода из теории Бора—Эйнштейна следует зависимость

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 3,27 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (\text{II.2})$$

что позволяет рассчитать постоянную Ридберга. Здесь m и e — масса и заряд электрона и h — квант действия Планка.

Закон Мозели. В 1913 г. английский ученый Мозели открыл закон, имеющий выдающееся значение для физики и химии. Его смысл можно передать следующим образом: *с увеличением атомного номера элемента его характеристический спектр смещается в сторону более коротких волн, т. е. в ультрафиолетовую, а затем и в рентгеновскую область.*

Конкретно изучая частоты характеристических рентгеновских лучей, Мозели нашел, что эти частоты могут быть сгруппированы в 3 серии: K , L и M (рис. 11.12). Лучи серии K наиболее, а серии M наименее жесткие. Первые возникают у элементов с меньшими атомными массами, а точнее, с меньшим порядковым номером атома Z в системе Д. И. Менделеева.

Закон Мозели был описан уравнением

$$\sqrt{\nu} = p(Z-s), \quad (\text{II.3})$$

из которого следует, что квадратные корни из частот характеристического рентгеновского излучения атомов элементов линейно зависят от атомных номеров Z . Здесь p — константа, неизменная для данной серии; s — поправка на экранирование заряда ядра электронами, близкая к 1 и ослабляющая силовое поле ядра.

Закон Мозели раскрывает смысл периодического закона Менделеева: свойства элементов зависят от атомного номера.

В свете теории Бора—Эйнштейна механизм возникновения K -, L - и M -серий (рис. II.12) с качественной стороны не нуждается в комментариях. С количественной же стороны выражение (II.3) можно для K_α -серии переписать в форме

$$\nu = 2,47 \cdot 10^{15} (Z-s)^2 = \frac{3}{4} R (Z-s)^2 = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) (Z-s)^2, \quad (\text{II.4})$$

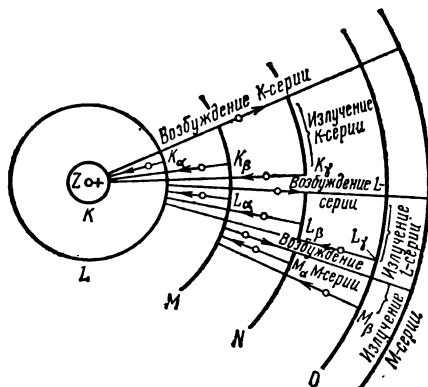
где 2^2 есть n_2^2 . Если $n_2 = 2$, находим частоты серии K_α , если $n_2 = 3$ — серии K_β , если $n_2 = 4$ — серии K_γ .

Исследования тонкой структуры характеристических спектров показали, что, например, линии серии K_α расщепляются на K_{α_1} и K_{α_2} . Эта тонкая структура играет большую роль в прецизионном фазовом анализе.

О четырех квантовых числах. Теория Бора—Эйнштейна претерпела в дальнейшем ряд принципиальных изменений. Первый вклад в нее внесла теория тонкой структуры атомных спектров в связи с теорией валентности атомов. Было показано, что энергетические термы, описываемые главными квантовыми числами, имеют подуровни, т. е. расщепляются. Поэтому приходится вводить еще 3 квантовых числа: побочное, магнитное и спиновое.

Побочное квантовое число l может принимать целочисленные значения от 0 до $l = n - 1$. Так, у элементов первого периода $n = 1$; $l = 0$. У элементов второго периода (Li—Ne), для которых $n \approx 2$, величины $l = 0$ и 1, у элементов третьего периода (Na и сл.) могут быть значения $l = 0, 1$ или 2.

Рис. II.12. Происхождение K -, L - и M -серий (схема)



Уровни, различающиеся главными квантовыми числами, обозначаются следующим образом:

Главное квантовое число	1	2	3	4	5	6
Обозначения уровня	K	L	M	N	O	P

Уровни, различающиеся побочными квантовыми числами, обозначаются так:

Побочное квантовое число	0	1	2	3	4
Обозначения подуровня	s	p	d	f	g

Магнитное квантовое число m отвечает расщеплению спектральных линий в магнитном поле. Число значений m равно $2l + 1$.

Наконец, спиновое квантовое число $s = \pm 1/2$ вызвано необходимостью различать электроны с параллельными или антипараллельными спинами, обусловленными внутренним строением электрона.

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов со всеми четырьмя одинаковыми квантовыми числами.

Из принципа Паули вытекают важнейшие следствия как для химии, так и для физики.

Важнейшим принципиальным дополнением к теории Бора—Эйнштейна было открытие квантовой — волновой механики (Шредингер, Гейзенберг), показавшей, что микромир управляется законами, имеющими кардинальные отличия от законов макромира (см. § II.24).

На форзаце книги помещена опубликованная впервые автором в 1932 г. (см. [22], [23]) периодическая система элементов (разумеется, с современными значениями атомных масс). В этом варианте периодической системы даны две фундаментальные характеристики химических элементов — распределение электронов в атомах по энергетическим уровням и перечень стабильных изотопов (помимо атомного номера и атомной массы). По мнению автора, опубликованные в последнее время варианты системы без указания полного распределения электронов по уровням (и без атомных масс изотопов) являются шагом назад.

Разумеется, в таблице данной книги приведены современные названия и обозначения элементов, в том числе и открытых в последнее время. Изотопный состав отвечает современным данным (см. примечания к таблице).

§ 11. Метод рентгеновского фазового анализа порошков. Уравнение Вульфа—Брэгга

Мы не можем здесь изложить все разделы рентгеновского анализа, которые находят или могут найти приложение в полупроводниковой электронике. Ограничимся более скромной задачей — осветить некоторые вопросы рентгеновского фазового анализа полупроводников.

При исследованиях полупроводников возникает необходимость установить количество фаз в системе; сингонию, вид симметрии, строение элементарных ячеек фаз; периоды идентичности; химический состав фаз; тип реальной структуры кристалла; является ли фаза фазой постоянного или переменного состава; в последнем случае — область гомогенности фазы; степень упорядоченности структуры; величину кристаллитов в поликристаллическом материале; магнитную структуру полупроводников и др.

Одним из методов, позволяющих успешно решать подобные задачи, является рентгенографический. Его изложению посвящены многочисленные учебники и монографии, например [8], [9], [10], [31], к которым мы и отсылаем читателя.

Лауэ и его сотрудники, а также Вульф и Брэгг заложили в 1912 — 1913 гг. экспериментальные и теоретические основы рентгеноструктурного и фазового анализа твердых тел.

Зная, что 1 моль NaCl (58,45 г) занимает в твердом состоянии объем 26,9 см³ и что в этом объеме содержится $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ каждого из ионов Na⁺ и Cl⁻ (постоянная Авогадро), а всего $1,2 \cdot 10^{24}$ ионов, легко рассчитать средние значения межатомных расстояний $r_0 = a/2$, принимая, что ионы Na⁺ и Cl⁻ поочередно занимают узлы кубических ячеек в решетке. Отсюда

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{26,9}{1,2 \cdot 10^{24}}} = 2,8 \cdot 10^{-8} = 2,8 \text{ \AA}.$$

Последняя величина — того же порядка, что и длины волн рентгеновских лучей K -серии (см. § II.10). Исходя из этого, Лауэ предположил, что в соответствии с законами дифракции света кристалл, в частности кристалл хлорида натрия, может служить в качестве дифракционной решетки для рентгеновских лучей. Условия дифракции: $1 < r_0/\lambda \leq 10$. Это блестяще подтвердилось в опыте Лауэ, Фридриха, Книппинга (1912), позволившем раскрыть структуру каменной соли.

Уравнение Вульфа—Брэгга. Отражение видимых лучей от зеркала, как известно, может иметь место под любым углом, причем угол падения равен углу отражения. В случае «отражения» рентгеновских лучей от кристалла угол падения тоже равен углу отражения, однако последнее возможно не под любым углом. «Отраженный» монохроматический луч (рефлекс) (с длиной волны λ) отражается пакетом данных параллельных кристаллических плоскостей только под строго определенными углами; под другими же имеет место погасание. При другой длине волны λ' отражение от тех же плоскостей (hkl) произойдет под другими, тоже строго определенными углами.

Разберем причины такого особого поведения рентгеновских лучей и выведем на этой основе фундаментальное уравнение, описывающее этот процесс, — уравнение Вульфа—Брэгга. Направим параллельные рентгеновские лучи 1—6 (рис. II.13, *a*) под углом α на плоскости кристалла (hkl), отстоящие друг от друга на d_{hkl} . В отличие от видимых лучей, отражаемых поверхностью зеркала при любом угле падения (причем угол падения равен углу отражения), рентгеновские лучи проникают в глубь кристалла и «отражение» происходит не только от поверхности, но и от нижележащих плоскостей (рис. II.13, *a*, *b*). Здесь фронт падающих лучей OO' , фронт «отраженных» OO'' . Из рисунка видно, что каждый следующий луч, например 2, должен пройти путь на $2x$ больший по сравнению с предыдущим, в нашем примере лучом 1. Из рис. II.13, *a* видно, что $x = d \sin \theta$, где θ — угол падения и отражения лучей. Но не всякий угол α является брэгговским углом θ , под которым возможно образование «отраженного» рефлекса. Так как все лучи между фронтом падения $O—O'$ и фронтом отражения $O—O''$ проходят разные пути и у фронта отражения они должны интерферировать, то образоваться отраженный рефлекс может только в том случае, если результирующая амплитуда всех лучей будет отлична от нуля, а практически достаточно значительна, чтобы быть зарегистрированной. При отражении примитивной решеткой обнаруживается, что для этого $2x$ должно быть равно целому числу волн, или $n\lambda$. Тогда

$$n\lambda = 2x = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (\text{II.5})$$

т. е. мы пришли к уравнению Вульфа—Брэгга.

Как видно из рис. II.13, *c*, при этом все лучи совпадают по фазе, фазовый угол равен 0 и создаются оптимальные условия для «отражения». Увеличим угол падения так, чтобы $2x$ стало $> \lambda$, например $1,25\lambda$.

Очевидно, что возникают лучи в противоположных фазах и результирующая амплитуда каждого четырех лучей равна нулю. Имеет место полное погасание рефлекса.

Множитель n называют порядком спектра. Так как $\sin \theta = n\lambda/2d_{hkl}$, то в зависимости от значений n (при данных λ и d) $\sin \theta$ принимает значения, пропорциональные этим числам (рис. II.14). Если для

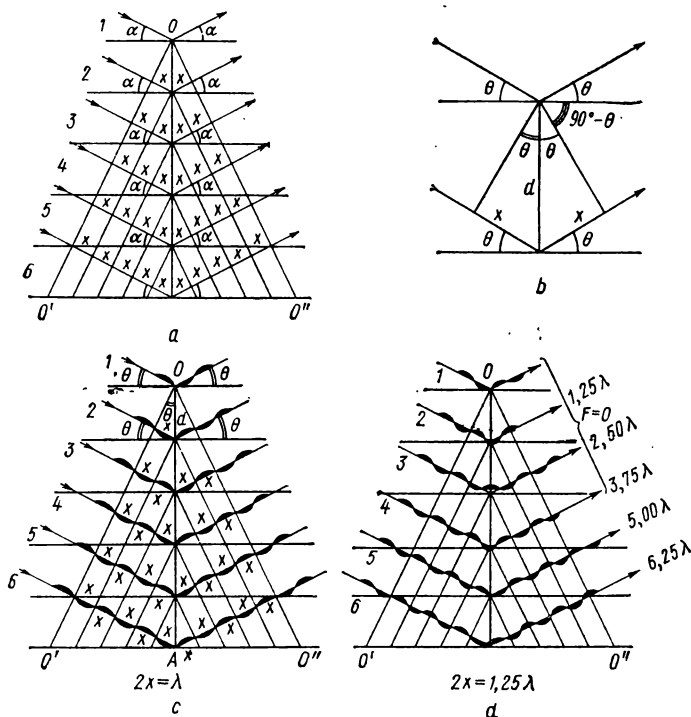


Рис. II.13. К выводу уравнения Вульфа — Брэгга

$n = 1 \sin \theta = 0,300$ ($\theta = 17^\circ 27'$), то для $n = 2 \sin \theta = 0,600$ ($\theta = 36^\circ 52'$); для $n = 3 \sin \theta = 0,900$ ($\theta = 76^\circ 10'$). Для $n = 4 \sin \theta > 1$, рефлекс невозможен. Даже если при $n = 1 \sin \theta$ очень мал, как в нашем примере, практически возникают спектры лишь первых трех порядков. Если же $\sin \theta$ первого рефлекса больше 0,500 (т. е. $\theta > 30^\circ$), то отражения даже второго порядка от данного d_{hkl} невозможны ($\sin \theta > 1$).

Часто возникает вопрос, почему при расчетах возможных рефлексов по уравнению (II.5) принимается порядок спектра $n = 1$ и в какой мере изменятся выводы при $n = 2, 3$ и т. д. Выводы не изменятся.

новских лабораторий, мы опускаем. Объект исследования рентгеновского фазового анализа, как правило, порошки: поликристаллические, аморфные или стеклообразные; их агрегатное состояние устанавливается в фазовом анализе в первую очередь.

§ 12. О подготовке образцов для рентгеновского фазового анализа. Источники рентгеновских лучей

Для проведения фазового анализа образцы берутся чаще в виде порошков. Их растирают до однородной пудры, просеивают через сито (шелковую материю) и наносят на «держатель» (см. ниже). При этом иногда упускают из виду, что при растирании может иметь место изменение агрегатного состояния фаз, особенно если оно было неустойчивым. Например, стеклообразное состояние неустойчиво, и под пестиком может произойти расстекловывание, образование поликристаллической фазы.

При растирании может иметь место изменение также и фазового состояния кристаллов, например произойти переход из одной твердой модификации в другую. Так, красная окись ртути HgO при растирании переходит в желтую HgO , а черный сульфид ртути HgS при растирании с достаточным давлением — в красный сульфид HgS .

При растирании фазы с сильно дисперсным внутренним строением (см. гл. VIII, скелетные структуры) или фазы, еще не пришедшей в равновесное состояние, например закаленной (см. гл. II), может иметь место переход от скрытокристаллического или мелкокристаллического состояния к крупнокристаллическому и от неравновесного, в том числе закаленного, к равновесному.

Наконец, не следует забывать, что концентрация и характер дефектов (дислокаций, трещин и т. п.) при этом также могут измениться. Может наблюдаться и изменение распределения примесей.

В качестве источников рентгеновских лучей применяются трубки двух типов: электронные трубки фабричного изготовления с анодами из разных металлов и ионные трубки, обычно изготавливаемые самими исследователями. Значительно более распространены первые [8—9].

Электронные трубки эвакуированы, и работа их основана на способности накаливаемых металлов испускать электроны. Электроны накаливаемого катода, бомбардируя холодный анод, генерируют характеристические рентгеновские лучи. Энергия электронов при этом переходит в квант рентгеновского луча и частично теряется на нагрев анода.

В заводских лабораториях предпочитают трубки с медным анодом. Они дают достаточно жесткое и достаточно монохроматическое характеристическое излучение без посторонних (паразитных) излучений, так как анод изготавливается из очень чистой меди. На рентгенограмме обычно наблюдается достаточное для анализа число рефлексов. Однако для точных и специальных работ в ряде случаев практика при-

менения только медных трубок не может быть рекомендована (см. § II.19). Необходимо иметь также трубки с анодами хотя бы из хрома, железа, кобальта. Широко применяемые в практике США молибденовые аноды в большинстве случаев следует признать излишними (см. § II.19).

В табл. II.1 приведены длины волн излучений K -серии.

Таблица II.1

Длины волн некоторых характеристических излучений K -серии*

Излучение	λK_{α_1}	λK_{α_2}	λK_{α}	λK_{β_1}	$\frac{\lambda}{2} K_{\alpha_1}$	$\frac{\lambda}{2} K_{\alpha_2}$	$\frac{\lambda}{2 \sin 86^\circ} K_{\alpha_1}$	$\frac{\lambda}{2 \sin 86^\circ} K_{\alpha_2}$
Cr	2,28962 2,28503	2,29352 2,28891	2,2909	2,08479 2,0806	1,14481	1,14676	1,14756	1,14952
Fe	1,93597 1,932076	1,93991 1,936012	1,9373	1,75654 1,753013	0,968795	0,96995	0,970314	0,97229
Co	1,78890 1,78529	1,79279 1,78929	1,7902	1,62073 1,61744	0,89445	0,896395	0,89660	0,89855
Cu	1,54050 1,537395	1,54434 1,541232	1,5418	1,39217 1,38935	0,77025	0,77217	0,77210	0,77403
Mo	0,70926 0,707831	0,71354 0,712805	0,7107	0,63225 0,630978	0,35463	0,35677	0,35549	0,35762

* Верхняя цифра — λ , нижняя KX ($1 \text{ } KX = 1,00202 \text{ } \text{\AA}$). Значение последних четырех граф будет разъяснено ниже.

§ 13. Методы монохроматизации рентгеновских лучей

С теоретической стороны, казалось бы, задача чрезвычайно проста: в основе расчета лежит уравнение Вульфа—Брэгга $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, где n — порядок спектра, небольшое целое число (1, 2, 3, ...). Приняв, что $n = 1$, приходим к простейшей зависимости $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$. Зная длину волны рентгеновских лучей из табл. II.1 и угол θ из эксперимента (см. § II.14) в цилиндрической камере, мы рассчитываем межплоскостное расстояние $d_{hkl} = \lambda/2 \sin \theta$, вызвавшее данный рефлекс. Дело обстоит бы именно так, если бы из рентгеновской трубки выходил монохроматизированный луч характеристического рентгеновского излучения, скажем K_{α} , длину волны которого мы бы и использовали для расчета.

Но спектральная характеристика луча много сложнее. Помимо K_{α} -излучения в нем присутствует K_{β} -излучение и, кроме того, непрерыв-

ный спектр. Спектральная характеристика луча зависит от материала анода и ускоряющего напряжения и в пределах довольно значительного изменения длин волн отображается сложной кривой $I = f(\lambda)$, где I — интенсивность излучения. Для медного излучения при $V_0 = 40$ кВ спектральное распределение интенсивности отображается кривой 1 (рис. II.15). Наблюдаются характеристические пики интенсивности α - и β -излучений, причем первое в 8 раз сильнее второго, которое в свою очередь в 5 раз сильнее фона непрерывного спектра в области более коротких волн. Кривой 2 показана зависимость коэффициента поглощения никелем β -излучения от длины волны.

Таким образом, перед исследователем возникает две задачи: отфильтровать (если нужно) β -излучение, т. е. избавиться от β -рефлексов на рентгенограмме и избавиться от фона непрерывного излучения используемого луча.

Методы монохроматизации рентгеновских лучей: устранение β -компоненты и непрерывного излучения. Первым практически эффективным способом монохроматизации рентгеновских лучей является применение фильтров из вещества, образованного элементом с атомным номером $Z_f = Z_i - 1$, где Z_f — атомный номер элемента фильтра, Z_i — атомный номер элемента вещества анода. Фильтры обычно вводятся в окошко трубки или входного отверстия камеры.

Теория выбора материала фильтра очевидна: край полосы поглощения фильтра должен лежать между пиками β - и α -излучения. На рис. II.15, *b* кривой 2 показано изменение коэффициента поглощения и положение края полосы поглощения Ni на кривой $I_0 = f(\lambda)$ $\text{CuK}\alpha$; такой фильтр способен задержать β -излучение почти полностью. Результат его применения показан на рис. II.15, *a* кривой 2. Интенсивность

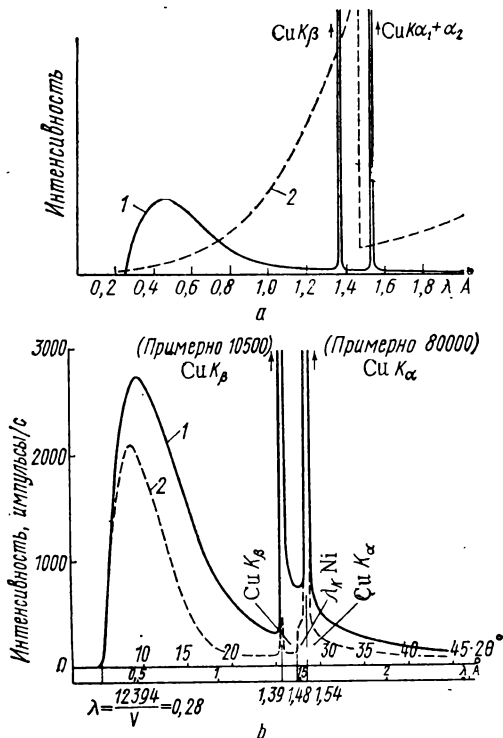


Рис. II.15. Спектральная характеристика интенсивности $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при $V = 40$ кВ:

a — общий характер спектра (1) и коэффициент поглощения никелем β -излучения (2); *b* — спектр излучения рентгеновской трубки с медным антиматодом (напряжение максимума 40 кВ) (1) и тот же спектр, пропущенный через фильтр из никеля толщиной 0,02 мм (2)

Таблица II.2

Таблица длины волн фильтруемого излучения и длинноволнового края полосы поглощения фильтра*

Фильтруемое излучение, атомный номер Z_f	Длины волн, Å (округленно)	Элемент фильтра, атомный номер Z_f , край полосы поглощения, Å	Масса, г/см ³	Толщина, мм	K_α
Хром 24 K_{α_1} K_{α_2} K_β	2,294 2,290 2,085	Ванадий 23 $\leftarrow 2,268$	0,009	0,016	0,50
Железо 26 K_{α_1} K_{α_2} K_β	1,940 1,936 1,737	Марганец 25 $\leftarrow 1,895$	0,012	0,016	0,46
Кобальт 27 K_{α_1} K_{α_2} K_β	1,793 1,789 1,621	Железо 26 $\leftarrow 1,743$	0,014	0,018	0,44
Медь 29 K_{α_1} K_{α_2} K_β	1,544 1,540 1,392	Никель 28 $\leftarrow 1,487$	0,019	0,021	0,40
Молибден 42 K_{α_1} K_{α_2} K_β	0,714 0,709 0,632	Цирконий 41 $\leftarrow 0,688$	0,069	0,108	0,31

* Длина волны края полосы поглощения, как это вытекает из рис. II.16, лежит между длинами волн α и β фильтруемого излучения, что показано стрелками.

β -излучения доведена до $1/600$ от интенсивности α -излучения. В табл. II.2 приведены для разных излучений характеристики фильтров, доводящих $I_{0,\alpha}/I_{0,\beta}$ до 600. В последней графе указан коэффициент пропускания α -лучей $K_\alpha = I_{0,\text{исх}}/I_{0,\alpha\text{отфильтр}}$.

Обычно для фильтров применяется фольга, например никелевая, в случаях $\text{Cu}K_\alpha$ -излучения. Если фольги нет, применяют порошок, например оксида, нанесенный на подложку.

Монохроматизация с применением фильтров до $I_{0,\alpha}/I_{0,\beta} = 600$ для большинства практических целей бывает вполне достаточна. Важно, что ослабление K_α -лучей при этом менее $0,5I_{0,\alpha}$. При этом резко ослабляется и непрерывный спектр, как видно из рис. II.15. Впрочем, часть последнего все же проходит, образуя некоторый фон на рентгенограмме или рентгендифрактограмме.

Одним из простых путей дальнейшего частичного ослабления фона является помещение перед пленкой экрана (например, из алюминиевой фольги и др.).

Для радикальной монохроматизации применяют кристалломономаторы (NaCl , пентаэритрит, нитрат мочевины и др.). Такой отраженный от грани кристалла луч, хотя и значительно ослабленный, содержит лишь K_{α_1} - и K_{α_2} -излучение. Существенным недостатком метода является увеличение экспозиции при съемке в несколько (до 10) раз. Для увеличения интенсивности луча А. Гинье (1937) (см. [10]) предложил работать с изогнутым монокристаллом (метод фокусирования).

Другим путем уменьшения экспозиции является применение вращающихся анодов и острофокусных трубок, позволяющих повысить мощность анодного луча.

Еще одним способом увеличения интенсивности рефлексов является помещение рядом с регистрирующей фотопленкой (чаще позади нее) флуоресцирующего экрана, который с попаданием на него рентгеновского рефлекса излучает, дополнительно засвечивая пленку около линии. Недостатком метода является то, что относительная интенсивность разных линий изменяется в пользу очень сильных и сильных (слабые рефлекссы не вызывают заметной флуоресценции экрана).

Собственное флуоресцентное излучение вещества. В общем случае собственное флуоресцентное излучение вещества может не наблюдаться. Оно возникает, согласно законам квантовой оптики, тогда, когда квант падающего излучения λK_α чуть больше кванта, отвечающего длинноволновому краю полосы поглощения вещества, т. е. когда λK_α применяемого излучения оказывается чуть короче λK_β изучаемого эле-

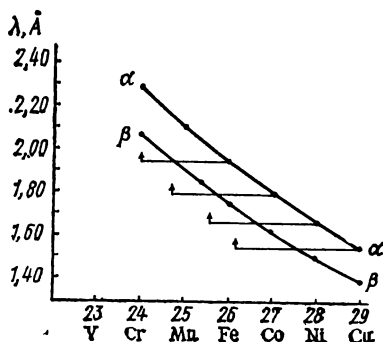


Рис. II.16. Возникновение собственного флуоресцентного излучения вещества

мента. Посмотрим, на каких веществах можно обнаружить флуоресцентное излучение при пользовании рентгеновским $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением (рис. II.16) $\lambda (\text{Cu } K_{\alpha}) = 1,544 \text{ \AA}$. Для никеля $\lambda K_{\beta} = 1,497 \text{ \AA}$, т. е. флуоресцентное излучение возникнуть не может, а для кобальта $\lambda K_{\beta} = 1,617 \text{ \AA}$, и условия для паразитного резонансного флуоресцентного излучения налицо, равно как и для железа ($\lambda K_{\beta} = 1,75 \text{ \AA}$), а также для марганца, хрома, ванадия, отчасти титана. Так как в результате флуоресцентного излучения возникает сильнейший фон, съемка препаратов железа, например, на медном излучении практически исключается. Ее можно осуществить на $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении ($\lambda = 1,793 \text{ \AA}$), на $\text{Fe } K_{\alpha}$ -излучении и т. д.

Как видно из рис. II.16, началу резонансного излучения соответствует условие $Z_{\text{вещества}} = Z_{\text{изл}} - r$, где $r \geq 2$. Начиная с титана, флуоресцентное излучение оказывается уже слишком мягким и легко орфилтровывается. Из сказанного следует, что, например, марганцовые стали надо изучать с применением железного, а не кобальтового излучения, а никелевые — с применением железного или кобальтового. С учетом изложенного выбирается излучение для фазового анализа.

§ 14. Некоторые детали рентгеносъемки

Применяемые методы рентгеновского фазового анализа опираются на два вида аппаратуры: 1) использующие съемку рефлексов на фотопленку и 2) применяющие счетчики, например типа Гейгера—Мюллера) рентгендифрактометры). Для регистрации рентгеновских рефлексов на фотопленке наиболее часто употребляются цилиндрические камеры, в которых образец устанавливается по оси камеры.

Схема эксперимента и способ укладки пленки пленки в камере. Схема эксперимента показана на рис. II.17, а. Рентгеновский монохроматический луч из рентгеновской трубки со специальной установки (например, УРС-55 или УРС-70) попадает на поликристаллический образец, где отражается от атомной плоскости (hkl). Если эта плоскость повернута по отношению к ходу луча на угол θ , то рефлекс в виде конуса лучей отражается под углом 2θ . Угол θ и является брэгговским углом. Его максимальная величина 90° . Соответствующий рефлекс должен был бы отражаться под углом 180° , т. е. по направлению к входному отверстию камеры. Практически максимальный угол θ , при котором удастся получить рефлекс, не превышает $85\text{--}86^\circ$. При этом $2\theta = 170^\circ$, значит, по обе стороны от центра входного отверстия на $2\theta \simeq 10^\circ$ лежит мертвая зона. Это же относится к выходному отверстию. Таким образом, практически удастся получать рефлексы под брэгговскими углами θ от 5 до $85 \div 86^\circ$.

В практике фазового анализа были последовательно разработаны три способа укладки пленки в цилиндрическую камеру (рис. II.18). При укладке пленки по Дебаю—Шереру (рис. II.18, а) используется пленка с одним отверстием в центре, у выхода луча ($\oplus$). Следовательно, ближе к отверстию лежат линии рефлексов под малыми углами θ .

При укладке по Ван-Аркелю (рис. II.18, *b*) — пленка тоже с одним отверстием в центре, но у входа луча ($\odot$). Следовательно, ближе к отверстию лежат линии рефлексов под большими углами θ . В способе

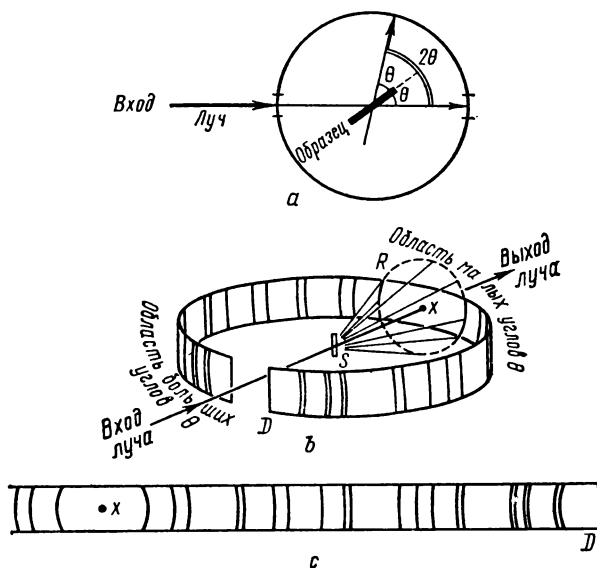


Рис. II.17. Схема получения порошковых рентгенограмм:

a — ход луча и рефлекса под брэгговским углом θ ; *b* — расположение пленки в камере по методу Дебая — Шерера; *c* — половина развернутой пленки от малых углов θ (вблизи точки *X* выход луча) до точки *D*

укладки по Иевиньшу [31] (асимметричная укладка) — пленка с двумя отверстиями, расположенная асимметрично по отношению к ходу луча (рис. II.18, *c*): одно отверстие на входе ($\odot$), другое на выходе ($\oplus$). Следовательно, пленка регистрирует рефлексы как под малыми, так и под большими углами. Асимметричный метод съемки в настоящее время следует признать наиболее прогрессивным из методов работы с цилиндрической камерой. Но надо иметь в виду, что асимметричной укладки пленки недостаточно для работы по асимметричному методу. Этот метод позволяет осуществить большую точность съемки, но при обязательном учете ряда факторов и соблюдении определенных требований (см. [31]).

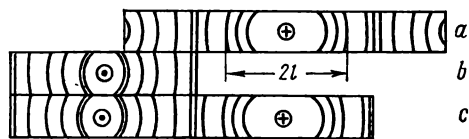


Рис. II.18. Методы укладки пленки в цилиндрическую камеру

Отраженные конические рефлексы оставляют на пленке более или менее изогнутые линии, обращенные выпуклостью к средним углам θ . Значит, линии от рефлексов под малыми углами повернуты вогнутой стороной к выходному отверстию; линии от рефлексов под большими углами повернуты вогнутой стороной к входному отверстию.

Установка образца. Образец готовится в виде столбика толщиной в 0,1—0,2 мм, полученного набиванием порошка в стеклянный капилляр или в мешочек из коллодия, или, что лучше, наклеиванием его на тонкий стеклянный волосок (если образец не реагирует с воздухом), и устанавливается по оси камеры в держатель, где центрируется вращением основания с держателем. Правильность установки контролируется в микроскоп или в лупу (см. [31]). Камера с вложенной пленкой ставится на аппарат. С помощью светящегося в рентгеновском луче экрана проверяется правильность прохождения луча через камеру, после чего производится съемка. При съемке образец обычно вращается, чтобы луч отражался от возможно большего количества плоскостей, отвечающих требованию уравнивания Вульфа—Брэгга. В этом случае нормальный (см. § II.21) образец дает сравнительно равномерные тонкие линии.

По окончании съемки рентгенограмму проявляют, сушат и расстояние $2l$ между симметричными линиями промеряют под компаратором или с помощью измерительной линейки. Промер производится либо по внешнему краю, либо по середине линии. В измеренное $2l_{\text{внешн}}$ или $2l_{\text{средн}}$ вносится поправка на диаметр столбика образца $2r$ по уравнению*

$$2l_{\text{испр}} = 2l_{\text{внешн}} - 2r \quad (\text{II.8})$$

или

$$2l_{\text{испр}} = 2l_{\text{средн}} - 2r \cos^2 \theta. \quad (\text{II.9})$$

Обозначая $2l_{\text{испр}}$ как $2l_0$, рассчитываем брэгговский угол:

$$\theta = \frac{2l_0}{4R} \text{ рад} = \frac{2l_0}{4R} 57,2958^\circ \approx \frac{2l_0}{4R} 57,3^\circ \approx \frac{L_0}{4R} 57,0^\circ. \quad (\text{II.10})$$

Очевидно, что если эффективный диаметр камеры $2R$ равен 57,3 мм, то

$$\theta = \frac{2l_0}{2} \cdot \frac{57,3^\circ}{57,3} = \frac{2l_0}{2}, \quad (\text{II.11})$$

т. е. угол θ , выраженный в градусах, равен половине расстояния между симметричными линиями, выраженного в миллиметрах.

При укладке пленки по асимметричному методу легко контролировать эффективный радиус камеры R . Измеряя расстояния между внутренними и наружными линиями двух пар симметричных рефлексов (рис. II.19) и найдя среднее арифметическое, сразу получаем по-

*Измерение $2l$ по внешнему краю предпочтительней. См. § II.22, рис. II.31.

но он наносится в виде порошка на вращаемый диск или устанавливается на этот диск в виде исследуемого шлифа.

Обратная съемка является ценным дополнением к методу асимметричной съемки.

Применение рентгендифрактометра. Вместо регистрации рефлексов на фотопленке издавна применяется также метод регистрации

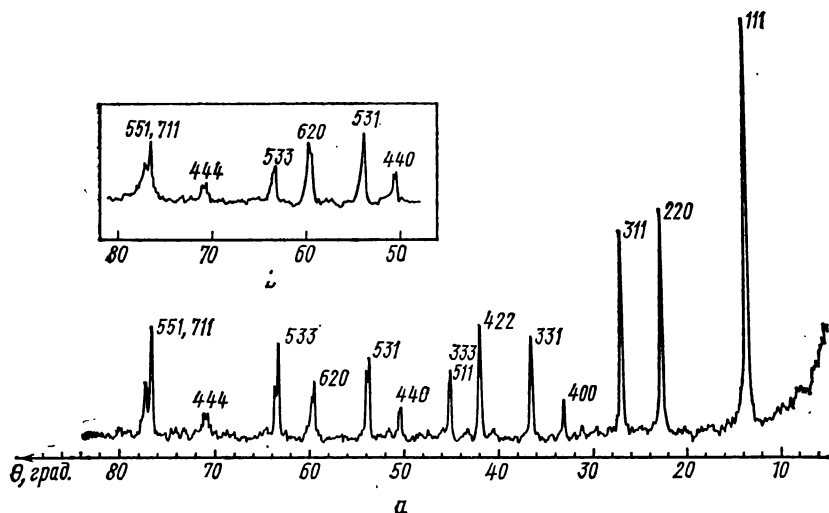


Рис. II.21. Рентгендифрактограмма германия (Si K α -излучение):

$a - L \sim 10^4$ Å; $b - L \sim 5 \cdot 10^4$ Å (начиная с 440). От рефлекса 533 и особенно 551, 711 линии заметно уширены и высоты пиков снижены

с помощью приборов — счетчиков (и умножителей), позволяющий автоматизировать съемку и запись результатов (см. [40]). Такие приборы — рентгендифрактометры, например УРС-50 ИМ и др., выпускаются серийно. Рентгендифрактограмма германия показана на рис. II.21.

§ 15. Регистрация и индентирование рефлексов. Разрешенные рефлексы для разных кубических структур

После нахождения углов θ по уравнению (II.5), зная λK_{α} падающего луча, по уравнению Вульфа—Брэгга находим значения d . С этой целью надо либо рассчитать синусы углов θ и по ним значения d , либо воспользоваться таблицами, например по [33], в которых рассчитаны и табулированы значения d по найденным θ .

Регистрация рефлексов. Полученные данные сводятся в таблицы, например, такого вида:

Номер и характеристика образца Ge. Cu K_{α} $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $a = 5,6560 \text{ \AA}$

№ линий по поряд- ку	θ	$\sin \theta$	d	hkl	Интенсивность		Фаза	Примечание
					экспериментальная	расчетная		
1	13°39'	0,236	3,2657	111	100	100	Ge	
2	22°39'	0,385	2,8280	220	82	68	Ge	
3				...	..	...		

Если расчет ведется по таблицам типа [33], графа $\sin \theta$ опускается.

При индцировании рентгенограмм важное место занимает оценка сравнительной экспериментально найденной интенсивности рефлексов рентгенограммы. Проставляют либо точно измеренную микрофотомером в стобалльной шкале, либо, что гораздо чаще, оцененную визуально по семибалльной шкале: 7) «ООС» (очень очень сильная); 6) «ОС» (очень сильная); 5) «С» (сильная); 4) «Ср» (средняя); 3) «Сл» (слабая); 2) «ОСл» (очень слабая); 1) «ООСл» (очень очень слабая). Семибалльная шкала во многих случаях оказывается достаточной.

Проблема расчета интенсивности линий hkl для данной структуры является самостоятельной задачей рентгеновского анализа (см. ниже). Эта проблема тесно связана с другой — проблемой разрешенных рефлексов, имеющей прямое практическое значение, ибо после того как найдены величины d_{hkl} всех линий рентгенограммы, приступают к их индцированию, т. е. установлению значений hkl для найденных межплоскостных расстояний. По числу и расположению рефлексов удастся таким образом установить структурный тип кристаллов, а по интенсивности рефлексов получить ценную информацию о тонкостях структуры.

Мы считаем целесообразным рассмотреть эту проблему в обоих аспектах. В данном параграфе остановимся на разрешенных для некоторых основных структур рефлексах и в окончательном итоге — на числе и положении линий рентгенограммы.

Задача индцирования рефлексов решается на основании того, что для каждой структуры характерна своя серия рефлексов, а не их беспорядочный набор. Рассмотрим основные взаимозависимости для случая кубических структур. Кубической Р-решетке разрешены все рефлексы hkl . Кубической объемноцентрированной I-решетке (структурный тип вольфрама) разрешены только рефлексы, для которых сумма индексов — четное число, т. е. $h + k + l = 2n$. Например, разрешен (321), ибо $3 + 2 + 1 = 6$. Кубической гранецентрированной F-решетке (структурный тип меди) разрешены рефлексы от плоскостей, имеющих или все нечетные значения h , k и l , или все четные (при этом 0 считается четным), например (311) или (200). Кубической гранецентрированной D-решетке (структурный тип алмаза) разрешены рефлексы от плоскостей, имеющих либо все нечетные индексы h , k и l , либо все

Таблица II.3

Разрешенные рефлексы (hkl) для кубических решеток, структурные множители интенсивности и множители повторяемости*

Индексы**	$m = h^2 + k^2 + l^2$	Множитель повторяемости p	$\frac{d}{a} = \frac{1}{\sqrt{m}}$	Решетки и структурные множители интенсивности						
				P	I	F	D	CsCl	NaCl	ZnS
100	1	6	1	+	0	0	0	Δ	0	0
110	2	12	0,7071	+	4+	0	0	Σ	0	0
111	3	8	0,5774	+	0	16+	32+	Δ	16 Δ	16 Σ
200	4	6	0,5000	+	4+	16+	0	Σ	16 Σ	16 Δ
210	5	24	0,4472	+	0	0	0	Δ	0	0
211	6	24	0,4082	+	4+	0	0	Σ	0	0
220	8	12	0,3536	+	4+	16+	64+	Σ	16 Σ	32 Σ
221	9	24	0,3333	+	0	0	0	2 Δ	0	0
300	9	6	0,3333	+	0	0	0	Σ	0	0
310	10	24	0,3162	+	4+	0	0	Σ	0	0
311	11	24	0,3015	+	0	16+	32+	Δ	16 Δ	16 Σ
222	12	8	0,2887	+	4+	16+	0	Σ	16 Σ	16 Δ
320	13	24	0,2773	+	0	0	0	Δ	0	0
321	14	48	0,2673	+	4+	0	0	Σ	0	0
400	16	6	0,2500	+	4+	16+	64+	Σ	16 Σ	32 Σ
322	17	24	0,24254	+	0	0	0	2 Δ	0	0
410		24								

Продолжение таблицы 11.3

Индексы**	$m = h^2 + k^2 + l^2$	Множитель повторности p	$\frac{d}{a} = \frac{1}{\sqrt{m}}$	Решетки и структурные множители интенсивности						
				P	I	F	D	CsCl	N ₁ Cl	ZnS
330) 411)	18	12	0,23570	+	4+	0	0	2 Σ	0	0
331)	19	24	0,22942	+	0	16+	32+	Δ	16 Σ	16 Σ
420)	20	24	0,22361	+	4+	16+	0	Σ	16 Σ	16 Δ
421)	21	48	0,21822	+	0	0	0	Δ	0	0
332)	22	24	0,21320	+	4+	0	0	Σ	0	0
422)	24	24	0,20412	+	4+	16+	64+	Σ	16 Σ	32
430)	25	24	0,20000	+	0	0	0	2 Δ	0	0
431)	26	48	0,19612	+	8+	0	0	2 Σ	0	0
510)	27	24	0,19245	+	0	32+	64+	2 Δ	32 Δ	16 Σ
233)	28	8	0,18570	+	0	0	0	2 Δ	0	0
511)	29	24	0,18570	+	0	0	0	2 Δ	0	0
432)	30	48	0,18257	+	4+	0	0	Σ	0	0
520)	31	24	0,17678	+	4+	16+	64+	Σ	16 Σ	32 Σ
521)	32	12	0,17408	+	0	0	0	2 Δ	0	0
441)	33	24	0,17150	+	8+	0	0	2 Σ	0	0
522)	34	24	0,16903	+	0	16+	32+	Δ	16 Δ	16 Σ
433)	35	48	0,16667	+	8+	32+	0	2 Σ	32 Σ	16 Δ
530)	36	6	0,16667	+	8+	32+	0	2 Σ	32 Σ	16 Δ
531)	37	48	0,16667	+	8+	32+	0	2 Σ	32 Σ	16 Δ
600, 442)	36	6	0,16667	+	8+	32+	0	2 Σ	32 Σ	16 Δ

* Обозначения: + разрешенный рефлекс; 0 — погашение. Относительная интенсивность $n = n^2$, например $4+ = 4f^2$; $16+ = 16f^2$; $n\Sigma = n(f_1 + f_2)^2$, например $16\Sigma = 16(f_1 + f_2)^2$; $n\Delta = n(f_1 - f_2)^2$, например $16\Delta = 16(f_1 - f_2)^2$.

** Индексы hkl -рефлексов — это произведение hkl на порядок спектра. Поэтому, например, рефлекс 100 I-решетки для порядков 2 бы-дет равен 200 и разрешен.

четные, сумма которых делится на 4, например (311) или (220), но не (200).

В табл. II.3 сведены разрешенные рефлексы для некоторых кубических решеток (Р, I, F, D и др.).

Пока нам нужно различать, рефлекс запрещен (0) или разрешен (+), смысл остальных обозначений и их использование см. § 22—30.

Как мы знаем, $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, т. е. наибольшие межплоскостные расстояния отвечают наименьшим значениям $m = h^2 + k^2 + l^2$. Для рефлексов (100) $m = 1$ и $d = a$.

Табл. II.3 нуждается в некоторых пояснениях.

а) Смысл величин p (множители повторяемости — третий столбец). Число p эквивалентных плоскостей, дающих рефлекс, входит в теоретическое уравнение интенсивности рефлексов, которая ему пропорциональна (см. § II.24).

б) Использование значений $1/\sqrt{m}$. В четвертой графе приведено значение $1/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 1/\sqrt{m}$. Умножением периода идентичности на это число (являющееся всегда правильной дробью, величина которой монотонно убывает с увеличением числа m) находим величину межплоскостного расстояния (d_{hkl}). Наоборот, так как $a = d_{hkl}\sqrt{m}$, то, умножив d_{hkl} на $\sqrt{m}$, отвечающий данному (hkl), находим a . Обратим внимание на то, что значения $m = 7, 15, 23$ и 28 отсутствуют и что с увеличением m множители $1/\sqrt{m}$ все менее различаются по величине для соседних линий. (Значит, d_{hkl} также все сближаются по величине.)

Таблица позволяет сделать очень большое число важных выводов, к рассмотрению которых мы в ближайших параграфах перейдем.

§ 16. Число линий на рентгенограмме

Число возможных рефлексов, а значит, линий на рентгенограмме для каждой фазы зависит: а) от типа элементарной ячейки (сингония, кратность элементарной ячейки, расположение атомов); б) от ее периода идентичности; в) от размеров выбранной камеры (а для неоднородных образцов — от числа фаз и вышеупомянутых их характеристик), а кроме того, г) от длины волны λ характеристического рентгеновского излучения Me K_α (см. § II.17); д) от применения или неприменения фильтров для освобождения от Me K_β -излучения и вообще от степени монохроматизации излучения (§ II.13).

Остановимся на перечисленных факторах и рассмотрим их на примерах.

Зависимость числа линий рентгенограммы от структуры фазы. Принимая, что a и λ заданы, находим из табл. II.3, что с усложнением элементарной ячейки число линий падает. Так, до $m = 11$ рентгенограмма Р-решетки может содержать 10 линий; I-решетки — 5; F-решетки — 4; D-решетки — 3 линии.

Из уравнений $d_{hkl, \min} = \lambda/2$ и $d/a = 1/\sqrt{m}$, и так как $d_{hkl, \min} = a/\sqrt{m_{\max}}$, находим

$$\frac{1}{\sqrt{m_{\max}}} = \frac{\lambda}{2a} \left(\text{или } \sqrt{m_{\max}} = \frac{2a}{\lambda} \right). \quad (11.12)$$

Из (11.12) следует, что минимально возможное значение d_{hkl} тем меньше, чем $\sqrt{m_{\max}}$ больше. А это последнее растёт с увеличением периода a и с уменьшением λ .

На основании уравнения (11.12) проиллюстрируем влияние длины волны на число линий. Пусть $a = 3,9 \text{ \AA}$ (F-решетка, тип Cu). Подсчитаем число рефлексов на $\text{SrK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$ и $\text{MoK}\alpha$ -излучениях.

$$1) \text{ Sr } K_{\alpha_1} : 1/\sqrt{m_{\max}} = 1,14481/3,9 = 0,2935;$$

$$2) \text{ Cu } K_{\alpha_1} : 1/\sqrt{m_{\max}} = 0,77025/3,9 = 0,19750;$$

$$3) \text{ Mo } K_{\alpha_1} : 1/\sqrt{m_{\max}} = 0,35463/3,9 = 0,09093.$$

По табл. 11.3 находим, что в случае 1) последним рефлексом с $1/\sqrt{m} > 0,2935$ является (311), а всего на рентгенограмме будет 4 рефлекса. В случае 2) последним рефлексом с $1/\sqrt{m} > 0,19750$ является (422), а всего на рентгенограмме будут 9 рефлексов. В случае 3) последним рефлексом с $1/\sqrt{m} > 0,09093$, как показал наш расчет, будет (10.4.2), а всего на рентгенограмме будет 41 рефлекс.

Влияние периода идентичности. Остановимся на той же структуре (F-решетка) и медном излучении. Как мы видели, $a = 3,9 \text{ \AA}$, на рентгенограмме будут 9 рефлексов. Подсчитаем их число, если $a = 4,5 \text{ \AA}$. Тогда $1/\sqrt{m} = 0,5\lambda/a = 0,77025/4,5 = 0,17117$. Ближайшее значение $1/\sqrt{m} > 0,17117$ равно 0,17678, что отвечает рефлексу (440), т. е. на рентгенограмме 11 рефлексов (см. табл. 11.3).

Следует остановиться на важном вопросе: как мы указывали, при съемке рентгенограммы углы более 86° обычно нереальны. Это значит, что $d_{hkl, \min}$ равно в таких случаях не теоретическому $\lambda/2$, а $\lambda/2 \sin 86^\circ = \lambda/1,99512$. Значения $\lambda/2 \sin 86^\circ$ проставлены нами в табл. 11.1.

Зависимость наблюдаемого числа линий от диаметра камеры. Если применять коротковолновое излучение, например $\text{MoK}\alpha$, то возникает очень большое число линий. При малых диаметрах камер эти линии, особенно под большими углами θ , будут сливаться, что не только приведет к уменьшению числа видимых линий, но и может сделать невозможным индентирование и использование рентгенограммы.

Особенно усугубляется положение, если мы имеем не однофазный, а двух- или трехфазный препарат. Тогда каждая фаза со своими значениями периодов идентичности даст свою серию α - и β -линий, ибо иногда отфильтрование β -излучения нецелесообразно (см. ниже).

Итак, чем больше фаз в образце и чем больше периоды идентичности этих фаз, чем меньше длина полувольты излучения и диаметр камеры, тем ближе будут друг к другу линии на рентгенограмме, тем легче могут они сливаться друг с

другом, особенно в области больших углов, где имеет место расщепление дублетов.

Поэтому при работе на малых камерах, особенно в случае неоднородных образцов, применение излучений со слишком малой длиной волны, например MoK_{α} , бывает весьма неудобно. Длинноволновых излучений типа CuK_{α} также стараются избегать, ибо получается слишком мало линий. Кроме того, такие «мягкие» излучения с малой величиной кванта сильно рассеиваются, ослабляются, проходя через воздух, что увеличивает экспозицию. Поэтому одним из наиболее распространенных, «универсальных» излучений является медное CuK_{α} -излучение со «средней» длиной волны.

Как мы уже знаем на примере кубических P-, I-, F- и D-решеток, с увеличением кратности n элементарной ячейки число рефлексов уменьшается. С понижением симметрии, с переходом, например, от кубической ячейки к тетрагональной число линий, напротив, растет. Так, все 6 граней куба $\{100\}$ образуют один рефлекс ($p = 6$). С превращением куба в совокупность тетрагональной призмы и пинакоида последние участвуют в образовании самостоятельных разных рефлексов и число линий увеличивается.

§ 17. Расшифровка структуры фаз и индентификация межплоскостных расстояний. Определение периодов идентичности

Из изложенного следуют некоторые принципиальные положения, которые мы ниже рассматриваем.

Структура элементарной ячейки и закон погасания рефлексов. Влияние типа структуры проявляется на рентгенограмме не как случайный набор, а в виде серии линий. Принадлежность к серии легко установить количественно. Согласно элементарной математике, если две величины (в нашем случае значения двух межплоскостных расстояний, рефлексы от которых разрешены) относятся к третьей (в нашем случае к периоду идентичности) как два числа $1/\sqrt{m}$, то и между собой они относятся как те же числа. Значит, если β -излучение отфильтровано, то величины первых четырех межплоскостных расстояний, давших рефлексы на рентгенограмме, относятся между собой так

I-решетка: $0,7071 : 0,5000 : 0,4082 : 0,3536$;

F-решетка: $0,5774 : 0,5000 : 0,3536 : 0,3015$;

D-решетка: $0,5774 : 0,3536 : 0,3015 : 0,2500$.

Уже отношения d_{hkl} первых двух линий позволяют предположить, о какой решетке идет речь, ибо

для I-решетки $d_{110} : d_{200} = 0,7071 : 0,5000 = 1,4142$;

для F-решетки $d_{111} : d_{200} = 0,5774 : 0,5000 = 1,1548$;

для D-решетки $d_{111} : d_{220} = 0,5774 : 0,3536 = 1,6329$.

Допустим, что на рентгенограмме первому рефлексу отвечает $d_1 = 2,348$ Å, второму $d_2 = 2,033$ Å, третьему $d_3 = 1,437$ Å. Определим отношение d_1/d_2 . Оно равно 1,1548. Отношение $d_2/d_3 = 1,4147$.

Для кубической F-решетки согласно табл. II.3 $d_{111} : d_{200} = 1,1548$, $d_{200} : d_{220} = 0,5000 : 0,3536 = 1,4147$. Отношения расчетные и экспериментально найденные точно совпадают. Принимаем, что наш образец имеет кубическую F-гранецентрированную решетку, структурный тип меди. Находим период идентичности $a = 2d_{200} = 2,033 \cdot 2 = 4,066 \text{ \AA}$. Таким образом, нам уже известны помимо типа структуры и значения a величины $d_{111} = 2,348 \text{ \AA}$; $d_{200} = 2,033 \text{ \AA}$, $d_{220} = 1,437$. Теперь, умножая $a = 4,066 \text{ \AA}$ на следующие разрешенные значения $1/\sqrt{m}$, находим, что $d_{311} = 4,066 \cdot 0,3015 = 1,226 \text{ \AA}$; $d_{222} = 4,066 \cdot 0,2887 = 1,174 \text{ \AA}$; $d_{400} = 4,066 \cdot 0,25 = 1,0165 \text{ \AA}$ и т. д.

Найдя ориентировочно предполагаемую структуру и вычислив период идентичности a , следует тщательно проверить все зарегистрированные в таблице рефлексy и отметить в таблице линии найденной фазы и их hkl . Если линий, помимо данной серии, нет — препарат однофазный. Если имеются дополнительные линии, надо продолжить их индцирование (см. следующий параграф). Необходимо оговориться, что определение периодов идентичности по d_{200} (и другим межплоскостным расстояниям, которым отвечают малые брэгговские углы) не очень точно. С переходом к очень большому углу θ должны наблюдаться отклонения значений d экспериментальных от рассчитанных из d_{200} и т. п. Точные значения a получаем из d_{hkl} , измеренных под углами θ , близкими к $80\text{--}85^\circ$ (см. § II.19). Тем не менее вышеприведенный расчет d_{hkl} , например по d_{111} , d_{200} и др., играет чрезвычайно важную роль, позволяя определить основные характеристики образца и условия его прецизионной (точной) съемки.

Характер расположения линий на рентгенограмме. Линии I-решетки располагаются на рентгенограмме равномерно, ибо их межплоскостные расстояния получаются делением единицы на $\sqrt{2}$; $\sqrt{4}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$ и т. д. (См. рентгенограмму Fe, § 21.) Напротив, линии F-решетки должны образовывать пары через одну, либо их межплоскостные расстояния относятся как единица, деленная соответственно на $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ (пара); $\sqrt{8}$; $\sqrt{11}$, $\sqrt{12}$ (пара); $\sqrt{16}$; $\sqrt{19}$, $\sqrt{20}$ (пара). (См. рентгенограмму золота, § 21.)

О приписывании рефлексов I-решетки примитивной P-решетке. Как мы видели, отношения первых межплоскостных расстояний для I-, F- и D-решеток позволяют безошибочно определить, о какой структуре идет речь. Но при индцировании рентгенограммы I-решетки многие ошибочно приписывают ее рефлексy P-решетке, а последние несколько линий ошибочно объявляют линиями какой-то иной фазы или паразитными.

Причина недоразумения состоит в том, что отношения для первых 6 рефлексов обеих структур одинаковы. Так, для P-решетки: $\sqrt{1} : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{5} : \sqrt{6}$; для I-решетки: $\sqrt{2} : \sqrt{4} : \sqrt{6} : \sqrt{8} : \sqrt{10} : \sqrt{12}$. Сокращая все шесть членов ряда на $\sqrt{2}$, приходим к выражению для P-решетки. Различие между структурами проявляется лишь, начиная с седьмого рефлекса, ибо в ряду $1/\sqrt{m}$ отсутствует $1/\sqrt{7}$.

§ 18. Специальные приемы индцирования рентгенограмм

Выше мы подробно рассмотрели соотношения между значениями межплоскостных расстояний и индцирование рентгенограмм с нахождением серий линий. Для той же цели предложены упрощающие приемы.

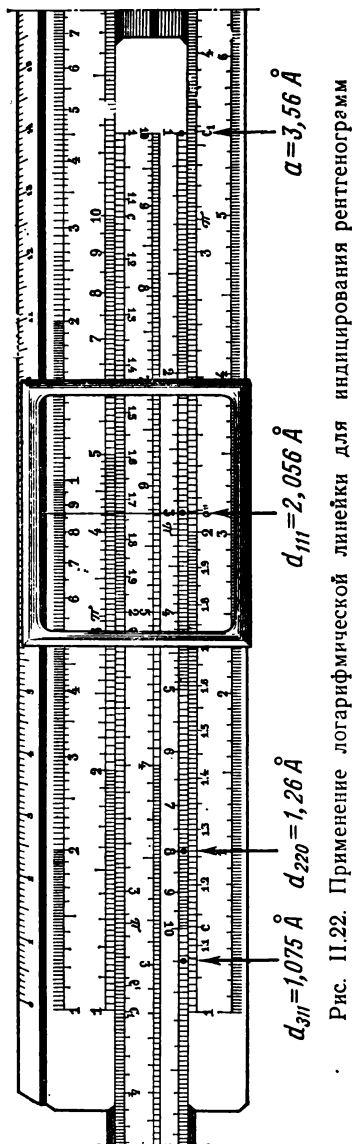


Рис. II.22. Применение логарифмической линейки для индцирования рентгенограмм

Один из них основан на применении логарифмической линейки (см. [10]) (рис. II.22). Перевернем движок и вставим его в линейку. Это даст нам возможность устанавливать разные числа шкалы квадратов рядом со значениями периодов идентичности a .

Чтобы найти все d_{hkl} , разрешенные для структуры, надо разделить a на $\sqrt{m}$. Если вместо чисел нормальной шкалы движка использовать шкалу квадратов этих чисел, то по этой шкале надо делить на $m = h^2 + k^2 + l^2$. Тогда в случае кубической объемноцентрированной решетки d_{110} (первой линии) будет стоять против $m = 2$, d_{200} (второй линии) — против $m = 4$; d_{211} (третьей линии) — против $m = 6$; d_{220} (четвертой линии) — против $m = 8$ и т. д. (см. выше).

В случае кубической гранецентрированной решетки величина d_{111} (первой линии) будет стоять против $m = 3$, d_{200} (второй линии) — против $m = 4$; d_{220} (третьей линии) — против $m = 8$; d_{311} (четвертой линии) — против $m = 11$ и т. д.

В случае алмазной решетки d_{111} (первой линии) будет стоять против $m = 3$ d_{220} (второй линии) — против $m = 8$; d_{311} (третьей линии) — против $m = 11$ и т. д. (рис. II.22).

Пусть, например, из рентгенограммы найдены значения $d_{hkl} = 2,056$; 1,260; 1,075; 0,890; 0,818 Å. Так как нам значение периода идентичности неизвестно, то установим цифру 2 на шкале квадратов против максимального значения $d = 2,056$ Å, чтобы проверить, не является ли решетка кубической объемноцентрированной. В этом случае второе значение $d = 1,260$ должно оказаться против $m = 4$ на шкале квадратов, а третье — против $m = 6$ на шкале квадратов. Это не подтверждается как не подтверждается и предположение, что решетка кубическая F-гранецентрированная (против $d = 2,056$ устанавливаем цифру 3 на шкале квадратов и убеждаемся, что против $d = 1,260$ не стоит $m = 4$ на шкале квадратов). Зато мы тут же обнаруживаем, что против $d = 1,260$ стоит цифра 8 на шкале квадратов, что отвечает алмазной структуре. Против $d = 1,075$ стоит цифра 11 на шкале квадратов, т. е. наш вывод подтверждается. В таком случае находим против $m = 1$ на шка-

ле квадратов период идентичности $a = 3,56$, т. е. фаза оказывается алмазом.

В случае неоднородных образцов индирование усложняется необходимостью нахождения линий серии, относящейся к первой фазе (обычно это фаза с наибольшим значением d , которому отвечает линия, лежащая в области наименьших углов θ)*, затем — серии второй фазы, для чего необходимо надежно выявить все линии первой фазы, чтобы их исключить из рассмотрения. Бывает, что основное излучение, попадая, например, на железные детали аппаратуры (диафрагмы камер и др.), вызывает *паразитное излучение*. Например, при исследовании с $\text{Cu } K\alpha$ -излучением можно помимо серии первой фазы найти на рентгенограмме вторую серию и приписать ее второй фазе, тогда как она является результатом паразитного излучения, в нашем примере $\text{Fe}K\alpha$, дающего от той же фазы вторую серию. Так как $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, то

$$d_{hkl}(\text{Fe}) = \frac{\lambda(\text{Fe } K\alpha)}{2 \sin \theta_{\text{Fe}}}$$

$$\text{и } d_{hkl}(\text{Cu}) = \frac{\lambda(\text{Cu } K\alpha)}{2 \sin \theta_{\text{Cu}}}.$$

Отсюда

$$\frac{d_{hkl}(\text{Fe})}{d_{hkl}(\text{Cu})} = \frac{\lambda(\text{Fe } K\alpha) \sin \theta_{\text{Cu}}}{\lambda(\text{Cu } K\alpha) \sin \theta_{\text{Fe}}}. \quad (\text{II.13})$$

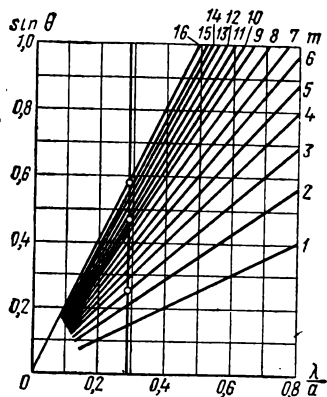


Рис. II.23. Применение графика $\sin \theta = f(\lambda/a)$ для индирования рентгенограмм кубических структур

Поэтому, если не все рефлексы рентгенограммы индируются в одной серии, целесообразно прибегнуть к применению графиков.

Для кубических структур применяют график, приведенный на рис. II.23.

На основании формулы $\sin \theta = \frac{\lambda/2}{a} \sqrt{m}$ строится график $\sin \theta = f(\lambda/a)$. По оси абсцисс откладывается λ/a , по оси ординат $\sin \theta$.

Для определенного отношения λ/a , которое для данной фазы является постоянным, величины $\sin \theta$ прямо пропорциональны $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \sqrt{m}$. С другой стороны, зависимость $\sin \theta = f(\lambda/a)$ для заданного символа грани (hkl) является линейной, причем линии проходят через начало координат ($\sin \theta = \lambda \sqrt{m}/2a$, где $\sqrt{m}/2$ — постоянная).

Пользование графиком очень просто. Нанеся на линейку черточками значения $\sin \theta$ (в масштабе графика), смещают линейку вправо или влево, пока черточки не совместятся с линиями, отвечающими разным $h^2 + k^2 + l^2 = m$. Если первая черточка совместится с линией,

*Если найдены d_{hkl} первых двух-трех рефлексов, надо рассчитать a и по нему d_{hkl} всех рефлексов фазы I до $\lambda/2$; затем индировать линии фазы II.

отвечающей сумме $m = 2$, вторая — с линией $m = 4$, третья — с линией $m = 6$, то решетка объемноцентрированная. Если черточка совместится с линией $m = 3$, вторая — с линией $m = 4$, третья — с линией $m = 8$ и т. д., то решетка гранецентрированная, тип меди и т. п. Найдя значение λ/a , отвечающее положению линейки, и зная λ , легко находим период идентичности.

Из графика видно, что чем больше отношение λ/a , тем правее придется передвинуть линейку; с увеличением длины волны λ число линий на рентгенограмме уменьшается. В результате для $\lambda/a = 0,6$ мы насчитаем 11 линий (а для $\lambda/a = 0,8$ — только 6 линий) для Р-решетки; соответственно 5 (а для $\lambda/a = 0,8$ только 3) для I-решетки.

Этот вывод был нами сделан уже ранее. График также позволяет ориентировочно находить излучение, дающее прецизионные углы. Для этого с помощью вычисленных значений λ/a для разных излучений можно выявить, в каком случае последняя точка пересекаемой линии hkl лежит при более высоком значении $\sin \theta$ (см. § II.19).

График полезен также для обнаруживания линий от паразитного излучения. Смещая линейку вправо или влево, можно в иных случаях совместить черточки, отвечающие этим дополнительным линиям, с линиями графика. Это могут быть рефлексы другой фазы. Но не исключено, что это паразитные линии, т. е. рефлексы, вызванные, как мы говорили, тем, что в основном излучении, например $\text{CuK}\alpha$, присутствуют недостаточно отфильтрованные линии $\text{CuK}\beta$ или даже линии вторичного происхождения (железа и других элементов), дающие вторую серию рефлексов от той же самой основной фазы.

Если периоды идентичности изучаемой фазы известны хотя бы ориентировочно, можно наперед вычислить положение линий на рентгенограмме, используя уравнения (II.5), (II.6) и др.

Предвычисление $\sin \theta$ совершенно необходимо при проведении прецизионного анализа и рекомендуется вообще, чтобы исключить пропуск линий малой интенсивности при индцировании рентгенограмм.

При индцировании рентгенограмм гексагональной и тетрагональной сингоний пользуются либо аналитическим методом, применяя соответствующие уравнения из курсов рентгенографии, либо специальными графиками Банна, Дэвея — Хэлла (см., например, [8], [34], [35]). В этих случаях $\sin \theta$ является функцией двух независимых переменных: a и отношения c/a .

§ 19. Выбор излучения для прецизионного определения периодов идентичности

Несмотря на их большую важность, рассмотренные критерии являются далеко не единственными при выборе излучений. Точность рентгеновского определения периодов идентичности резко возрастает с увеличением брэгговских углов. В самом деле, показано, что точность измерения межплоскостного расстояния определяется величиной

$$\Delta d/d = \pm \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta. \quad (\text{II.14})$$

Отсюда следует, что чем больше θ , тем меньше $\Delta d/d$, т. е. относительное изменение межплоскостного расстояния, которое может быть обнаружено. Так, принимая вместе с [12], что угол скольжения определяется с точностью до $3'$, т. е. около $0,001$ радиана, находим, что $\Delta d/d = \pm 0,001 \operatorname{ctg} \theta$.

Ниже приведены значения $\Delta d/d$ (%) для разных углов по [12]:

θ°	20	40	50	60	70
$\pm \frac{\Delta d}{d}$, %	0,275	0,12	0,084	0,058	0,036
θ°	75	80	82	84	85
$\pm \frac{\Delta d}{d}$, %	0,027	0,018	0,014	0,01	0,008

Отсюда видно, что съемка при $\theta = 85^\circ$ на порядок точнее, чем при $\theta = 50^\circ$.

Итак, при прецизионной съемке следует выбирать излучение, прежде всего исходя из возможно больших реализуемых значений θ . Решим эту задачу на примере того же вещества с кубической гранецентрированной решеткой и $a = 3,900 \text{ \AA}$.

При $n=1$ $\sin \theta = \lambda/2d$. Подставляя d из (I.12), получим

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{m} = \frac{\lambda/2}{a} \sqrt{m}. \quad (\text{II.15})$$

В случае Cr K_{α_1} $\lambda/2 = 1,1448 \text{ \AA}$; Cr K_{α_2} $\lambda/2 = 1,1467 \text{ \AA}$.

Отсюда

$$\sin \theta_{\alpha_1} = \frac{1,1448}{3,900} \sqrt{11} = 0,974 = \sin 76^\circ 54', \text{ рефлекс } (311),$$

$$\sin \theta_{\alpha_2} = \frac{1,1467}{3,900} \sqrt{11} = 0,975 = \sin 77^\circ 10' \text{ рефлекс } (311).$$

Умножение на следующую разрешенную величину $\sqrt{12}$ дает $\sin \theta > 1$.

В случае Fe K_{α_1} $\lambda/2 = 0,968 \text{ \AA}$; Fe K_{α_2} $\lambda/2 = 0,970 \text{ \AA}$ $\sin \theta_{\alpha_1} = \frac{0,968}{3,900} \sqrt{16} = 0,994 = \sin 83^\circ 44'$, рефлекс (400), $\sin \theta_{\alpha_2} = \frac{0,970}{3,900} \times \sqrt{16} = 0,996 = \sin 84^\circ 52'$, рефлекс (400).

Умножение на следующую разрешенную величину $\sqrt{19}$ дает $\sin \theta > 1$.

В случае Co K_{α_1} $\lambda/2 = 0,89445 \text{ \AA}$; Co K_{α_2} $\lambda/2 = 0,8964 \text{ \AA}$, $\sin \theta_{\alpha_1} =$

$$= \frac{0,89445}{3,900} \sqrt{19} = 0,99952 = \sin 88^\circ 13', \text{ рефлекс } (331), \sin \theta_{\alpha_2} =$$

$$= \frac{0,8964}{3,900} \sqrt{19} > 1,0 - \text{рефлекс } (331) \text{ невозможен.}$$

$$\begin{aligned}
 &\text{В случае Cu } K_{\alpha_1} \lambda/2 = 0,77025 \text{ \AA}; \text{ Cu } K_{\alpha_2} \lambda/2 = 0,77217 \text{ \AA}, \sin \theta_{\alpha_1} = \\
 &= \frac{0,77025}{3,900} \sqrt{24} = 0,96756 = \sin 75^\circ 22', \text{ рефлекс (422), } \sin \theta_{\alpha_2} = \\
 &= \frac{0,77217}{3,900} \sqrt{24} = 0,970 = \sin 75^\circ 56', \text{ рефлекс (422)}.
 \end{aligned}$$

Следующий рефлекс (330) (511) невозможен ($\sin \theta > 1$).

Из этих расчетов видно, что $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение для прецизионной съемки нашей фазы непригодно. Наилучшим, казалось бы, является $\text{Co}K_{\alpha_1}$ -излучение. Но практически реализовать столь большой угол ($88^\circ 13'$) нельзя. Поэтому наилучшим оказывается $\text{Fe}K_{\alpha} = 83^\circ 44'$, и $84^\circ 50'$.

Иногда оказывается, что α -излучение прецизионного угла не дает, но зато он получается на β -излучении. В этом случае приходится удалять фильтр.

Некоторые особенности прецизионного анализа. Одним из источников ошибок рентгеновского анализа является неточное определение радиуса камеры.

Для проверки значения радиуса камеры к исследуемому препарату часто добавляют эталон стандартного вещества (например, NaCl или Al и т. п.), период идентичности которого определен с точностью до $0,0001 \text{ \AA}$. В расчетах следует обращать внимание, в каких единицах выражены a и c — в $\text{\AA}$ или в kX , учитывая при этом, что $1 \text{ kX} = 1,00202 \text{ \AA}$.

Так как пленка изменяет свои размеры в зависимости от условий проявления и сушки, то при сравнении периодов идентичности и межплоскостных расстояний разных препаратов бывает целесообразно получать рентгенограммы всех сравниваемых образцов на одну и ту же пленку. Этим вызвано, например, специальное устройство камер для обратной съемки и др.

В съемках по асимметричному методу [31] применяют специальное юстировочное устройство типа гониометрической головки для центрировки образца. Камера помещается в ультратермостат. Измерение расстояний $2l_0$ облегчается применением тонких образцов при съемке и компараторов или микрофотометров для измерения расстояний между линиями на рентгенограмме. Определение периодов производят по последним линиям, т. е. по расщепленным дублетам α_1 и α_2 .

При съемке кубических образцов вычисление a возможно из любого d_{hkl} , но полученные из d_{hkl} с малыми m величины a не могут усредняться с величинами a , полученными из d_{hkl} с большими m ,

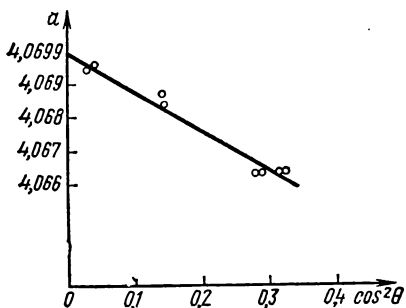


Рис. II.24. Экстраполяционный метод (Брэдли и Джей) определения периода идентичности

либо последние много точнее. В этих случаях можно для информации использовать, например, метод Джетте и Футе, в котором по значениям $a = f(\theta)$, полученным из рефлексов, лежащих при разных θ , строится кривая и крайние значения a экстраполируются к углу 90° . Это предельное значение и рассматривается как наиболее вероятное. Более точен экстраполяционный метод Брэдли и Джей. На график наносятся значения $a = f(\cos^2 \theta)$. Особенно важны значения a при $(\cos \theta < 0,1$ и $\cos^2 \theta < 0,01$. Кривая экстраполируется к $\cos^2 \theta = 0$ (рис. II.24). Применяются и статистические методы обработки результатов (метод Когена и др.). См. также [50].

§ 20. Рентгеновский фазовый анализ бинарной (или тройной) системы. Штрих-диаграммы. Закон Вегарда

Если система однокомпонентна и однофазна, ее рентгенограммы от образца к образцу либо не изменяются (ввиду нечувствительности метода к обнаружению дефектов), либо изменяются таким образом, что характер изменений сравнительно очевиден. Например, закаленный, отожженный и недостаточно отожженный образцы одного и того же состава имеют разные рентгенограммы: первый — отвечающую высокотемпературному состоянию, второй — низкотемпературному (четкие линии), третий с размытыми линиями — переходному состоянию решетки. Уже в этом случае приходится сопоставлять таблицы индирования рефлексов, что является очень канительным делом.

Если же система двухфазна, например $A + B$, то в зависимости от диаграммы состояния можно получить совершенно разные рентгенограммы. Их сопоставление требует особых методов. Одним из наиболее удачных является построение *штрих-диаграммы*.

При построении штрих-диаграммы по оси абсцисс откладываются значения θ , $\sin \theta$ или d . В точках, где обнаружены рефлексы, строятся вертикальные штрихи, высота которых, например от 1 до 7 мм, определяется интенсивностью рефлексов — количеством баллов шкалы (например, 7 мм — ООС, 3 мм — Сл.).

Если проводится изучение ряда образцов, например, при растворении компонента В в соединении AB_x с изменением x , на листе миллиметровой бумаги строятся сперва штрих-диаграммы каждой отдельной чистой фазы А и В. Далее приводятся в том же масштабе (по абсциссе, например, градусы θ) штрих-диаграммы всех фаз исследуемой системы (рис. II.26). На рис. II.25 показаны штрих-диаграммы фаз в системе Та—С [36]. Сопоставление штрих-диаграмм позволяет наглядно видеть смещение рефлексов, исчезновение или появление фаз и т. д., т. е. следить за кинетикой реакций и их результатами. Для сопоставления фазовых превращений особенно удобно пользоваться штрих-диаграммами.

Механическая смесь фаз. В случае механической смеси двух фаз линии обеих фаз останутся на своих местах. Характер линий (ширина,

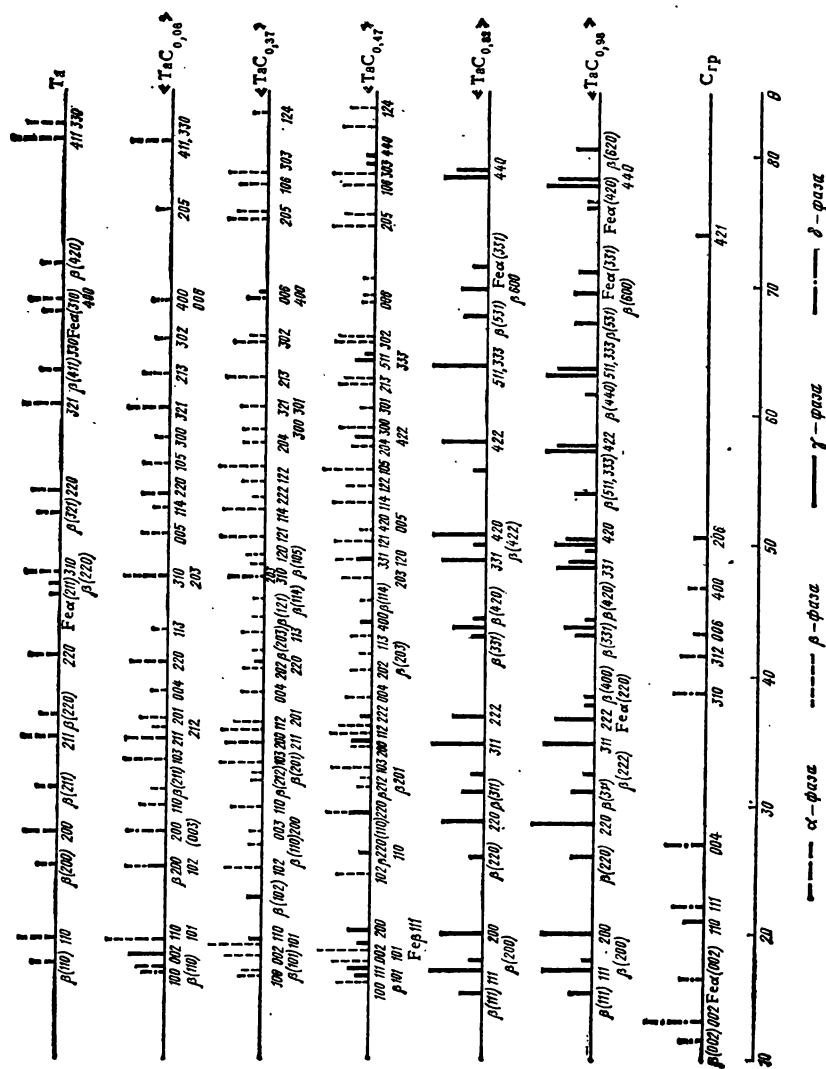


Рис. 11.25. Штрих-диаграммы системы Ta-C

расщепление дублетов и проч.) не изменяется. В зависимости от относительного содержания (концентрации) фаз соответственно изменится интенсивность их линий. Рентгеновский фазовый анализ позволяет обнаружить серию линий примесной фазы при ее содержании не менее 1—3 ат. доли в %.

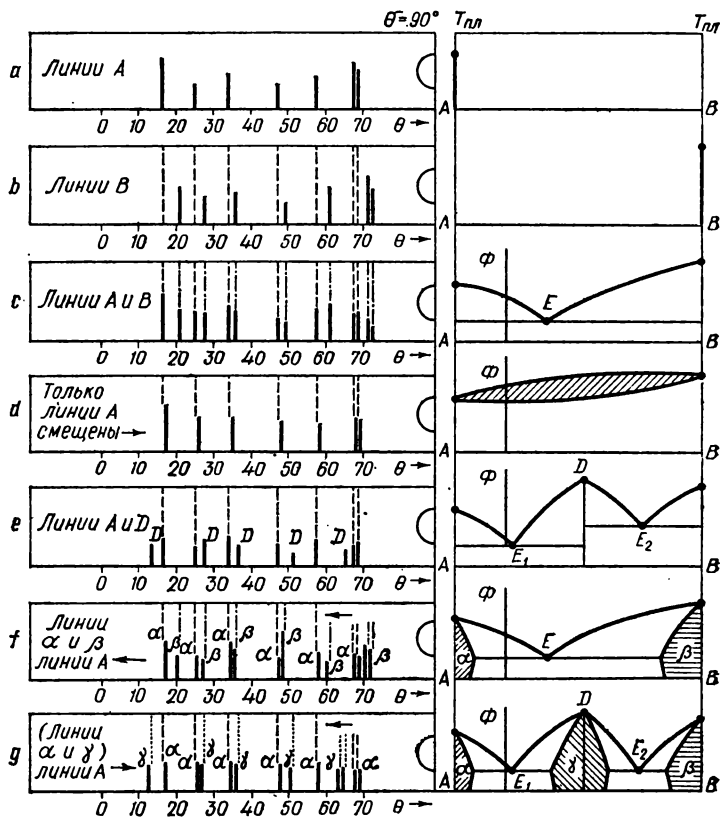


Рис. 11.26. Штрих-диаграммы для разных случаев диаграмм состояния

Обратим внимание на то, что, например, механическая смесь β -никеля и меди (кубические гранецентрированные решетки, тип меди) даст две совершенно одинаковые серии рефлексов. Так как $\sin \theta_{Cu} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{m}$ и $\sin \theta_{Ni} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{m}$ и в обоих случаях λ и $\sqrt{m}$ одинаковы, то на рентгенограмме появятся пары рефлексов, связанных отношением

$$\frac{\sin \theta_{Cu}}{\sin \theta_{Ni}} = \frac{a_{Ni}}{a_{Cu}}. \quad (11.16)$$

Эвтектическая система без твердых растворов. Эвтектическая система дает рентгенограмму, сходную с рентгенограммой механической смеси двух фаз (рис. II.25, с). В этом случае о положении фигуративной точки Φ можно судить по концентрации избыточной фазы А (крупнокристаллической): а) по сравнительной интенсивности рефлексов А и В на рентгенограмме, снятой с вращением образца; б) сняв образец без вращения, можно судить о содержании избытка, например,

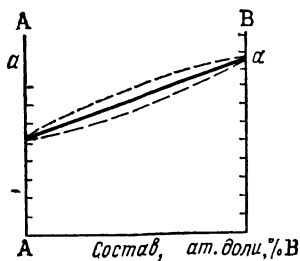


Рис. II.27. Закон Вегарда: зависимость периода идентичности от состава твердого раствора

А по появлению пятен вместо линий фазы А (или на линиях) (см. § II.21).

Твердые растворы. Если механическая смесь $A+B$ после сплавления дает твердый раствор, по рентгенограмме можно судить об этом превращении.

После образования твердого раствора картина резко изменится, хотя новых серий линий на рентгенограмме не обнаруживается. При растворимости В в А (или наоборот) линии фазы растворителя смещаются (рис. II.26, f и g) в сторону меньших углов (если растворение В происходит с увеличением периодов идентичности растворителя) или в сторону больших углов, если растворение В происходит с уменьшением периодов идентичности в соответствии с уравнением (II.5). В связи с увеличением или уменьшением периодов идентичности в области больших углов могут появиться рефлексы от d_{hkl} (которые ранее не могли появиться) или, напротив, исчезнуть ранее получавшиеся рефлексы.

Если образуется непрерывный твердый раствор В в А, то линии растворенного В исчезают и остаются только линии А (рис. II.26, d). Если образуется эвтектическая система с твердыми растворами, на рентгенограмме остаются линии обеих фаз А и В, смещенные в той или иной мере, поскольку вместо чистых фаз А и В в системе имеются только фазы твердых растворов В в А и А в В (т. е. α или β) (рис. II.26, f).

Закон Вегарда. Изменение периодов идентичности при образовании твердых растворов происходит в соответствии с законом Вегарда (рис. II.27); при образовании твердых растворов период идентичности является линейной функцией атомных концентраций C_A и C_B компонентов решетки А и В, имеющих периоды идентичности a_A и a_B , т. е.

$$a = a_A C_A + a_B C_B. \quad (\text{II.17})$$

Если решетки не кубические, этот закон может быть выражен аналогично, но вместо периодов идентичности в (II.16) могут фигурировать межатомные расстояния. Закон Вегарда обычно соблюдается не очень точно и наблюдаются отклонения (выпуклые или вогнутые кривые, рис. II.27). Характер кривой (увеличение или уменьшение периодов

по сравнению со средней арифметической) тесно связан с термодинамическими свойствами твердых растворов (см. гл. VII). Независимо от этого укажем здесь, что наименьшие отклонения наблюдаются в случае разбавленных растворов.

Существенно новые явления возникают на рентгенограммах твердых растворов обоих типов в зависимости от хода охлаждения (см. § 11.3).

Закаленные образцы показывают присутствие твердых растворов состава, отвечающего температуре, от которой была осуществлена закалка. *Медленно охлажденные* или *отожженные* образцы — присутствие твердых растворов, состав которых приближается к равновесному. В зависимости от наличия напряжения в решетке наблюдаются размытые или уширенные линии, может не происходить и расщепление дублетов под большими углами θ . Таким образом, не только смешаются линии растворителя, но и число их, и внешний вид (форма) могут изменяться, давая материал для суждения о состоянии образцов. Параллельное изучение физических свойств позволяет установить взаимозависимости между величиной свойств, условиями получения, фазовым составом и состоянием образцов. На этой основе можно внести необходимые уточнения в технологические процессы.

Дистектическая диаграмма состояния без областей твердых растворов (или с очень узкими областями последних). Появление дистектики АВ обнаруживается по новой серии линий (этой фазы), помимо линий компонентов А и В (см. рис. II.25, e).

Дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов, имеющих заметные области гомогенности (см. рис. II.26, g). Помимо серии линий γ твердых растворов АВ_x (дистектики) в А и в В возникает серия линий твердого раствора АВ_x в А (или АВ_x в В) в зависимости от положения на диаграмме состояния фигуративной точки Ф. Изменение положения серии линий на рентгенограмме свидетельствует о том, что имеет место процесс растворения и его влияние на периоды идентичности растворителя. Изменение характера линий свидетельствует о состоянии решетки, в частности, в связи с ходом процесса охлаждения.

Рентгеновский фазовый анализ как метод определения химического состава. Изменение периода идентичности с образованием твердых растворов, приходящееся на 1% примеси, может быть небольшим, но может быть и значительным. В последнем случае, если изменение периода идентичности из-за попадания других примесей исключается, дорогостоящий и иной раз требующий значительного времени химический анализ может быть успешно заменен рентгеновским. Для этого надо построить диаграмму периодов идентичности как функции состава в соответствии с законом Вегарда, совмещая химический анализ с рентгеновским, после чего пользоваться рентгеновским анализом, лишь периодически осуществляя химический контроль.

Исключительно перспективен рентгеновский метод, если атомная масса одного компонента велика, а второго мала. Так, в карбиде тантала $TaC_{0,8}$ всего 5,8 мас. долей в % связанного углерода. Изменению стехиометрического состава на 0,01 в индексе (т. е. от $TaC_{0,8}$ до $TaC_{0,89}$) отвечает изменение содержания углерода (связанного) порядка всего 0,06%. Если химическое определение связанного углерода производится с точностью 0,05% (что очень нелегко), а рентгеновское — с точностью до 0,02%, для чего требуется определение периодов с точностью до 0,0004 Å (вполне реально осуществимое), то рентгеновское определение химического состава оказывается не только гораздо более быстрым, но и вдвое более точным.

В качестве аппаратуры для экспрессных анализов удобны рентгеновские острофокусные трубки при съемке на пленку, а также рентгендифрактометры типа УРС-50 ИМ.

§ 21. Исследование формы и ширины линий рентгенограммы для суждения о состоянии кристаллической решетки и величине кристаллов

Выше мы уделяли внимание главным образом рентгеновскому фазовому анализу кристаллов фаз, находящихся в равновесном состоянии. Такие фазы дают на рентгенограмме острые линии. Если кристаллы порошка имеют слишком большие размеры, то кольца на рентгенограмме (особенно при ее получении без вращения образца) распадаются на отдельные пятна. Для прецизионного определения периодов идентичности получение таких рентгенограмм нежелательно. Поэтому образец растирают в мелкий порошок и съемку рентгенограммы производят с вращением образца. Однако при такой общепринятой методике исследователь теряет ценную информацию, важную при исследовании полупроводников и диэлектриков. Здесь мы остановимся на оценке с помощью рентгенограммы величины зерен (кристаллитов) в широком диапазоне размеров и степени отклонения фаз от равновесного состояния.

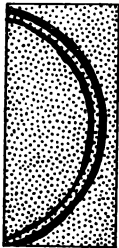
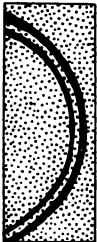
Определение величины кристаллов по ширине линий рентгенограмм. В рентгенографии принято подразделять кристаллиты по размерам поперечника L на 4 группы (примерно): А ($L > 10^{-3}$ см = 10^5 Å), В (10^{-3} см $> L > 10^{-5}$ см = 10^3 Å), С (10^{-5} см $> L > 3 \cdot 10^{-7}$ см = 30 Å), D ($L < 3 \cdot 10^{-7}$ см).

Порошки группы А слишком крупны и метод порошков для них малопригоден. Обычные на порошковых диаграммах дуги состоят в этом случае из пятен. Для установления размера кристаллитов бывает целесообразна съемка без вращения образца.

Снимая без вращения на плоской кассете (чтобы получить полное кольцо), получают картину, близкую к показанной в табл. II.4; небольшое число пятен.

Таблица II.4

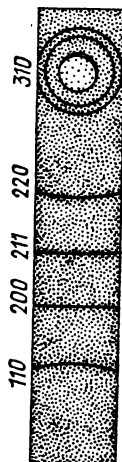
Зависимость формы линии от размера кристаллитов и состояния решетки
Группа А. Очень крупные кристаллиты (от $2 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-3} см $\sim 10^5$ Å)

$L > 2 \cdot 10^{-2}$ см $\sim 2 \cdot 10^5$ Å	$2 \cdot 10^5$ Å $> L > 8 \cdot 10^4$ Å	$8 \cdot 10^4$ Å $> L > 4 \cdot 10^4$ Å	$4 \cdot 10^4$ Å $> L > 10^5$ Å
			
Сравнительно небольшое число крупных пятен	Много беспорядочно разбросанных пятен. Линии неразличимы или едва заметны	Линии заметны, но отдельные пятна еще выделяются	Линии уже четко выражены. Заметно, что они состоят из перекрывающихся пятен

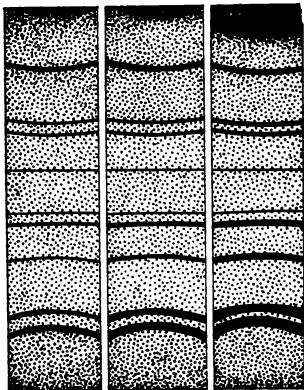
Группа В. Кристаллиты оптимальных размеров (10^5 Å $> L > 10^4$ Å)

α -Fe. отожженный
 $L = 10^{-4}$ см $\approx 10^4$ Å

Острые линии, расщепленный дублет (310)



Продолжение табл. II.4

$L > 2 \cdot 10^{-2}$ см = $2 \cdot 10^4$ Å	$2 \cdot 10^4$ Å $> L > 8 \cdot 10^3$ Å	$8 \cdot 10^3$ Å $> L > 4 \cdot 10^3$ Å	$4 \cdot 10^3$ Å $> L > 10^3$ Å
Группа С. Кристаллы размеров $10^3 \text{ Å} > L > 10^2 \text{ Å}$ Рентгенограммы золота с уширенными линиями (333, 511)			
$L < 10^{-5}$ см (10^3 Å)	111 200 220 222 311 400 331 420 422 511	 Плохо расплелен дублет в области больших углов. Линии в области средних углов еще очень острые Неравновесное состояние деформированной решетки приводит к размытию линий. Дублет (333, 511) не расплелен Линии сильно уширены. в области дублета (333, 511) пятно	
$L < 10^{-5}$ см (10^3 Å) деформированный образец			
$L < 10^{-6}$ см (10^2 Å)			
Группа D. Субкристаллическое состояние			
			

Порошки группы В (более мелкие) оптимальны по размерам и дают четкие «острые» линии.

Порошки группы С дают рентгенограммы с более или менее уширенными линиями.

Порошки группы D, наиболее дисперсные с размером кристаллитов менее 30 Å, дают дифракционные максимумы, сливающиеся с общим фоном.

Мы видим, что исследование ширины и состояния линии может дать немало ценных сведений о величине кристаллитов.

Характерными для равновесного состояния решетки являются при оптимальном размере кристаллитов очень тонкие дифракционные линии в области малых и средних углов и четко расщепленный умеренно размытый дублет под большим углом (рентгенограмма α -Fe, кубическая объемноцентрированная решетка).

Уширение в области размеров от 1000 до 100 Å может быть интерпретировано количественно.

Уравнение Шерера. Определения величины кристаллов по ширине линий рентгенограммы опираются на различные математические зависимости. Из них мы остановимся на формуле Шерера

$$\Delta B = \frac{K\lambda R}{L \cos \theta}, \quad (\text{II.18})$$

где $\Delta B = B - B_0$ — прирост ширины линии; B — измеренная ширина линии; B_0 — ширина линии для кристаллов оптимальных размеров (около 10^4 Å); λ — длина волны рентгеновского излучения Å; L — линейный размер кристаллов (усредненный); K — величина, близкая к 1. В некоторых учебниках ее принимают равной 0,94; R — радиус камеры, мм.

Если $\theta = 20^\circ$, то $\cos \theta = 0,94$. При $\theta = 85^\circ$ $\cos \theta = 0,087$, т. е. в десять раз меньше. Примем минимально уловимое уширение $\Delta B = 0,1$ мм; $R = 60$ мм; $\lambda = 1,54$ Å, $K = 0,94$. Из (II.18) следует, что на одной и той же рентгенограмме уширение линий, полученных в области $\theta = 85^\circ$, примерно в 10 раз больше, чем полученных в области $\theta = 20^\circ$. Далее, подставляя эти примерные условия в (II.18), находим, что заметное уширение наблюдается, начиная с $L \simeq 10^3$ Å.

$$L_{\text{макс}} = 1,54 \cdot 60 / 0,1 = 900 \text{ Å}.$$

Приняв, что максимальная ширина линии, которую, несмотря на размытость линии, можно измерить, равна 3 мм*, находим $L_{\text{мин}} = 30$ Å. В общем случае $20\lambda < L < 600$ Å. См. [10].

Отсюда видно, что минимальный размер кристаллитов, при котором возможен рентгенографический контроль уширения линий, —

*В книге Гинье ([10], с. 394) верхний предел принят равным 8 мм. Это нельзя считать реальным, ибо 50—80-кратное расширение линии влечет за собой ее эквивалентное понижение до уровня фона.

величина порядка 30 Å, т. е. 10 атомных диаметров. Такой кристаллит содержит примерно 1000 атомов.

В теории полупроводников и при их практическом применении, особенно в микроэлектронике, приходится иметь дело с активными элементами, содержащими в кристаллическом зерне или пленке менее 500—200 атомов. Если в подобном случае необходимо количественное изучение величины зерна, то наиболее просто такая задача может быть решена с помощью электронографического метода (см. § II.31).

О выявлении на основании рентгенограммы неравновесных состояний кристаллической решетки. Неравновесные или напряженные состояния кристаллической решетки могут быть вызваны различными причинами. Рассмотрим наиболее важные из них.

Закалка или недостаточный отжиг образца. Мы знаем (§ II.20), что если образец недостаточно отожжен и не пришел в равновесное состояние, то в разных точках твердого раствора может наблюдаться разная концентрация растворенного компонента В, возникает флуктуация периодов идентичности. Чем больше степень отклонения от равновесного состояния, чем больше напряженность решетки, тем больше колебания значений d_{hkl} и степень размытости линий.

Как и при действии температурного фактора (см. § II.22), этот эффект особенно отражается на линиях, полученных под большими углами. Вместо расщепления дублетов, например K_{α_1} и K_{α_2} , получается очень широкая линия, которая является одним из признаков напряженного состояния решетки (как и размытие других линий).

Механическая деформация образца. Деформация решетки также сопровождается уширением линий и особенно размытием дублета, как это показано на рентгенограмме деформированного золота (табл. II.4). Такого рода дефекты также могут быть устранены отжигом при достаточно высокой температуре. Возвращение к равновесному состоянию сопровождается расщеплением дублетов и появлением на рентгенограмме тонких линий.

Весьма важен вопрос об изменении высоты и ширины пиков рентгендифрактограммы с уменьшением диаметра зерна и возникновением напряжений в решетке кристаллитов. В качестве иллюстрации приводим рис. II.28 (см. также рис. II.21).

Дифрактограммы получены на CuK_{α} -излучении с никелевым фильтром в нашей лаборатории С. М. Таировым.

На рис. II.28, *a* рефлексы палладия ($L \simeq 10^4$ Å). Пики острые, высокие и тонкие. Начиная с 50° — 60° , заметно расщепление дублетов, особенно четкое при $\theta > 70^\circ$ (рефлексо 422). На рис. II.28, *b* рефлексы очень дисперсного палладия ($L \simeq 200$ Å). Все пики широкие и низкие, дублет 422 не расщеплен.

На рис. II.21 рефлексы германия. На рис. II.21, *a* снимок с образца $L = 10^4$ — 10^5 Å. Пики острые, высокие и тонкие. Начиная с 50° — 60° слегка заметное расщепление дублетов. На рис. II.21, *b* образец сильно растертый в агатовой ступке. Различие рефлексов 533 и особен-

но 551 обеих рентгендифрактограмм заметно очень хорошо. На рис. II.21, *b* пики резко снижены, уширены и расщепление дублета 551 плохо заметно.

Проблема интенсивности рефлексов имеет два аспекта: точное измерение интенсивностей и их расчет из атомных и решеточных характеристик. Начнем с первого.

Экспериментальные методы точной регистрации интенсивности рефлексов. Для изучения тонких деталей, в частности дефектов решеток, степени порядка — беспорядка в них, точного исследования твердых

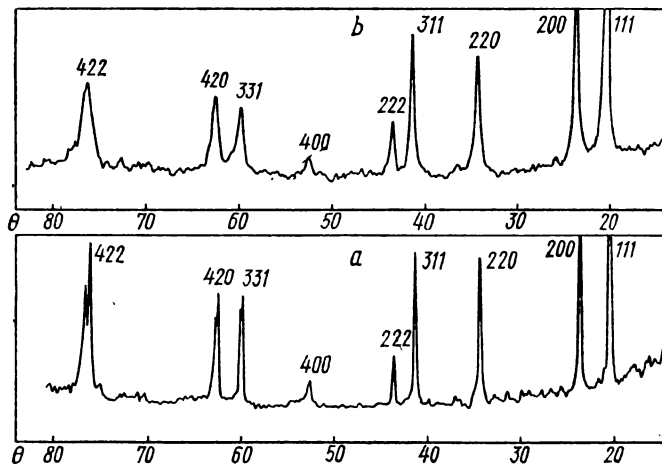


Рис. II.28. Рентгендифрактограммы Pd

растворов и других проблем фазового анализа, осуществляется точная регистрация интенсивностей рефлексов. Наиболее удобно это осуществляется методом рентгендифрактограмм, причем используются счетчики (например, сцинтилляционные) и умножители (см. рис. II.21 и II.28).

Регистрация интенсивностей рентгенограммы осуществляется микрофотометром по 100-балльной шкале. Такого рода характеристики являются своеобразными рентгеновскими стандартами, эталонами вещества.

Во многих справочниках (см., например, [51]) приводятся эталонные рентгенограммы разных веществ с указанием межплоскостных расстояний в порядке убывания и интенсивностей по 100-балльной шкале. При этом за 100 принимают интенсивность наиболее интенсивной линии. По инициативе Брэгга создана картотека эталонных рентгенограмм, экземпляры которой находятся в крупных институтах разных стран. Например, в Ленинграде такую картотеку имеет кафедра кристаллографии университета.

§ 22. Уравнение интенсивности рефлексов порошковой рентгенограммы

Теория предусматривает характеристику интенсивности рефлексов (hkl) по отношению к интенсивности падающего луча с помощью уравнения

$$\frac{I}{I_0} = K_p \Phi(\theta) A(\theta) D(\theta) F^2. \quad (II.19)$$

K — постоянная, в которую входят влияния, не отражаемые основными множителями (факторами) уравнения (II.19).

p — множитель повторяемости. Известен нам из табл. II.3. Он определяется числом граней кристаллографической формы. В случае кубических структур символу (hkl) [гексаоктаэдр, например (531)] отвечает множитель 48; символам (hhl) [например, (331)] и ($hk0$) [например, (310)] — множитель 24; символу ($hh0$) [например, (220)] — множитель 12; символу (hhh) [например, (222)] — множитель 8; символу ($h00$) [например, (200)] — множитель 6.

$\Phi(\theta)$ — угловой множитель. Он отражает влияние брэгговского угла θ на интенсивность рефлекса:

$$\Phi(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (II.20)$$

Числитель этой дроби соответствует влиянию поляризации на интенсивность рефлекса. Поляризационный множитель $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ давно фигурирует в теории рассеяния рентгеновских лучей (см. уравнение Томсона, следующий параграф). В уравнении (II.20) двойка из знаменателя перешла в константу K .

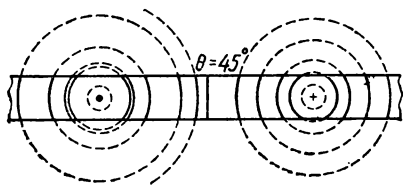


Рис. II.29. Влияние угла θ на диаметры колец порошковой рентгенограммы

чем кривизна линий уменьшается вплоть до $2\theta = 90^\circ$ (рис. II.29), что приводит к резкому визуальному уменьшению почернения линии], а затем снова сужаются к углам $2\theta = 180^\circ$ и на единицу длины линии приходится большая интенсивность. Значения углового множителя как функции угла θ дают кривую с минимумом в области $\theta = 49^\circ$ [рис. II.30 и табл. II.5] для порошковой рентгенограммы.

Мы видим, что значения углового множителя минимальны при $\theta = 49^\circ$, чрезвычайно сильно растут к малым углам и сильно — к большим.

$1/\sin^2 \theta \cos \theta$ — множитель Лоренца. Этот множитель приводит весь угловой множитель в целом к виду, отвечающему очень важному экспериментальному факту. В порошковой рентгенограмме диаметры конусов рефлексов сильно увеличиваются к средним углам [при-

Таблица II.5

Значение углового множителя

θ°	$\Phi(\theta)$	θ°	$\Phi(\theta)$	θ°	$\Phi(\theta)$	θ°	$\Phi(\theta)$
1	6560	16	23,5	55	2,90	85	22,8
2	1640	25	8,73	60	3,33	86	28,05
3	727	35	4,123	65	4,07	87	38,1
5	260	40	3,26	70	5,25	88	57,2
8	100	45	2,83	76	7,81	88,5	76,4
10	63,4	49	2,73	80	11,2	89	115

$A(\theta)$ — абсорбционный множитель*. $A(\theta) = f(\theta, \mu_l)$, т. е. функция значения угла θ и линейного коэффициента поглощения μ_l или массового μ_m , причем $\mu_m = \mu_l/\sigma$, где σ — плотность. Отметим, что некоторые авторы, в частности Гинье, обозначают μ — массовый коэффициент поглощения и $\mu\sigma$ — линейный.

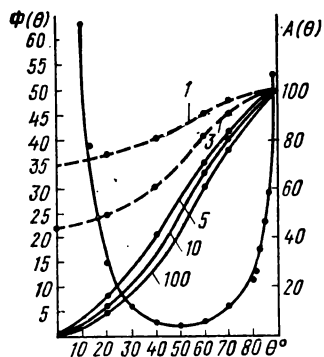


Рис. II.30. Ход функций $\Phi(\theta)$ (сплошная кривая) и $A(\theta)$ (пунктирные кривые) для цилиндрических образцов при $\mu_r = 1, 3, 5, 10$ и 100

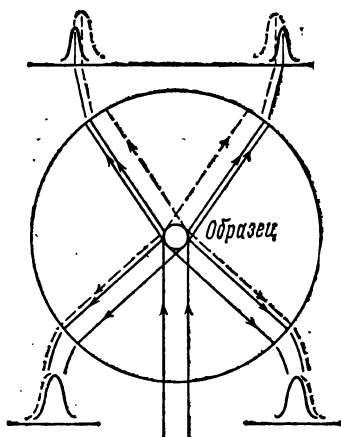


Рис. II.31. Влияние поглощения в образце на положение и ширину линий: линии под малыми углами в случае сильного поглощения срезаются со стороны внутреннего угла

Зависимость между $A(\theta)$ и μ_m сложная; на нее влияют форма образца и величина брэгговского угла. Для цилиндрического образца в методе Дебая—Шерера можно приближенно принять

$$A(\theta) = I/I_0 \approx \exp(-\mu_r \epsilon). \quad (\text{II.21})$$

*Не смешивать с абсорбционным коэффициентом: чем меньше поглощение рентгеновских лучей образцом, тем выше абсорбционный множитель и тем относительно больше интенсивность рефлекса.

Массовый коэффициент зависит от состава (атомного номера) образца и длины волны. На рис. II.30 сопоставлен ход функций $\Phi(\theta)$ и $A(\theta)$.

Эффект поглощения не сводится только к влиянию на интенсивность линии: линия смещается, особенно в случае больших значений μ , в области прежде всего малых углов.

Рассмотрим рис. II.31. В области малых углов θ , если образец поглощает с λ а б о, ширина линии остается почти не срезанной поглощением, поэтому края линии симметричны по отношению к ее середине. Если же образец поглощает с и л ь н о, то большая часть линии срезается со стороны, обращенной к малым углам θ , вследствие поглощения образцом. Только край линии, обращенный к большим углам, сохраняется, ибо образован рефлексом от поверхностных слоев образца. В результате линия становится гораздо уже за счет «срезания» внутреннего края и, значит, ее центр смещается. Внешний край остается на месте. В таких случаях измерение $2I_0$ по внешнему краю как бы исключает эффект «срезания» части линии поглощением в образце.

В области больших углов рефлекс не проходит через толщу образца, но отражается наружными слоями. Даже сильно поглощающие образцы почти не изменяют геометрической формы линии и ее интенсивности. Отсюда понятно, что абсорбионный множитель растет к большим углам θ и тем значительней, чем больше коэффициент поглощения образцом.

Температурный фактор (температурный множитель интенсивности, фактор Дебая). Очень большую роль не только при расчете интенсивности, но и в общей теории кристаллической решетки играет температурный фактор D :

$$D = \exp(-2M). \quad (\text{II. 22})$$

Значение D будет раскрыто в уравнениях (II.23—II.25).

Атомы колеблются вокруг центров равновесия. Среднеквадратичное смещение n -го атома относительно n -го узла $\bar{u}$ изменяется весьма медленно по сравнению с частотой рентгеновского излучения, но очень быстро по сравнению со временем измерения интенсивности. В результате наблюдаемая интенсивность есть статическая средняя интенсивности с повышением температуры тела и амплитуды колебаний атомов отраженные лучи все больше не совпадают между собой по фазе, что ведет к понижению интенсивности рефлексов.

При этом наблюдаемая интенсивность I_T относится к интенсивности I_c , вычисленной без учета температурного влияния, как $I_T/I_c = \exp(-2M) = D(\theta)$, где

$$2M = \frac{16}{3} \pi^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \bar{u}^2. \quad (\text{II. 23})$$

Из (II.23) видно, что чем больше угол θ , тем меньше температурный множитель, а это значит, что на рефlekсах с большими значениями (hkl) и малыми межплоскостными расстояниями ослабление интенсивности с температурой проявляется наиболее сильно.

Этот важный вывод может быть дополнен. В самом деле, из уравнения Вульфа—Брэгга следует, что

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2d} \text{ и } \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{4d^2}, \quad (\text{II.24})$$

а из (II.24) следует

$$2M = \frac{4}{3} \pi^2 \frac{\bar{u}^2}{d^2}. \quad (\text{II.25})$$

Но $\bar{u}$ определяет степень отклонения плоскости атомов от идеальной. В результате колебаний атомов сетка «приобретает толщину», задаваемую $\bar{u}$. Отношением этой толщины к межплоскостному расстоянию и определяется влияние температурного множителя Дебая (II.32). В случае малых межплоскостных расстояний они перекрываются колеблющимися атомами плоскостей.

Влияние теплового движения на интенсивность линии проявляется также в виде непрерывного фона, который даже вблизи линии настолько мал, что линия за его счет при обычных температурах не испытывает уширения. Последнее зависит от величины зерен (§ II.21).

Брэдли (1935) обратил внимание на то, что абсорбционный множитель $A(\theta)$ в случае средне и сильно поглощающих образцов изменяется с углом θ обратно температурному множителю $D(\theta)$ и поэтому одновременное отбрасывание обоих множителей не вносит серьезных ошибок в расчет интенсивностей. Только расчет интенсивности слабо поглощающих веществ (например, органических соединений), у которых температурный множитель относительно очень велик, а абсорбционный очень мал, дает при этом существенные ошибки.

Это замечание представляет большую практическую ценность потому, что расчет температурного множителя является во многих случаях не простой задачей, требующей глубокого проникновения в термодинамику твердого тела и наличия сведений о характеристической температуре вещества. Ниже (табл. II.16) будет приведен результат расчета интенсивности германия (с учетом только множителей повторяе-

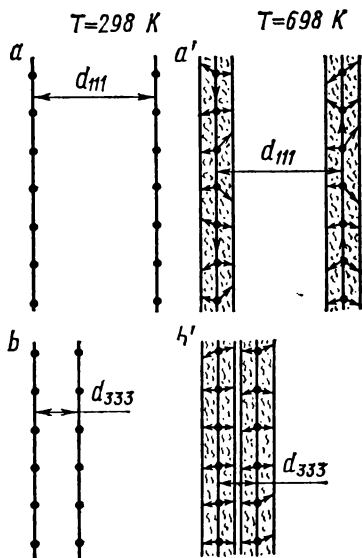


Рис. II.32. Влияние теплового движения на малые d_{hkl} кристаллов и форму линий: межплоскостное расстояние перекрывается колебанием атомов, линии размываются

мости, углового и структурного) и сопоставлен с экспериментальными данными (рис. II.21).

Структурный множитель $|F_{hkl}|^2$, равный квадрату структурной амплитуды F_{hkl} , т. е. квадрату модуля F_{hkl} , требует особого рассмотрения, к которому мы и перейдем в следующих параграфах.

§ 23. Рассеяние рентгеновских лучей веществом. Рассеяние квазисвободным электроном

Проблема рассеяния рентгеновских лучей веществом привела в классической теории к важному выводу: должно наблюдаться два вида рассеяния рентгеновских лучей — когерентное, без изменения длины волны, некогерентное (комптоновское), с изменением длины волны.

Некогерентное излучение для рентгеновского анализа непригодно, ибо не может интерферировать. Не давая дифракционной картины, это излучение уменьшает интенсивность когерентного излучения, ибо

$$I_{\text{ког}} = I - I_{\text{некогер}}, \quad (\text{II. 26})$$

где I — интенсивность излучения. Кроме того, оно вызывает на рентгенограмме нежелательный фон.

Характер рассеяния рентгеновских лучей зависит от рассеивающего объекта.

Наиболее простым случаем, рассмотренным в классической физике, является рассеяние квазисвободным электроном. Эта модель не позволяет экспериментальной проверки, но представляет принципиальный интерес. Если параллельный пучок лучей, интенсивность которого (энергия в 1 с через сечение в 1 см²) I_0 , встречает квазисвободный электрон, последний начинает колебаться с определенной амплитудой и испускает «рассеянную» волну, интенсивность которой

$$I_e = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{R^2} I_0 = k \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{R^2} I_0 \quad (\text{II. 27})$$

(уравнение Томсона). Здесь e и m — заряд и масса электрона; c — скорость света.

Отсюда отношение I_e/I_0 зависит от угла рассеяния и более значительно под весьма малыми углами; $k = e^4/m^2 c^4$; R — расстояние от излучающего электрона.

Формула Томсона (II.27) с указанным физическим смыслом константы k позволяет сделать чрезвычайно важный вывод (так как она применима и к протону), что интенсивность рассеяния от протона, обратно пропорциональная квадрату массы, в 1840² раз слабее, чем от электрона: это рассеяние ничтожно мало и, значит, рассеяние рентгеновских лучей осуществляют только электроны.

Современная теория утверждает, что свободный электрон вызывает в основном некогерентное (комптоновское) рассеяние. Квант рассеянных лучей меньше, а длина волн больше, чем первичных.

Теперь мы должны обратиться к рассеянию электронами атомов, или, как говорят, «связанными» электронами. Модель атома водорода по Бору (см. § II.10) в настоящее время для данной цели неприменима и должна быть заменена квантовомеханической. Поэтому напомним некоторые квантовомеханические модели строения атомов.

§ 24. О квантовомеханических моделях строения атома

Квантовая механика внесла принципиально новые представления в науку о строении вещества, хотя и частично сохранила представления предшествующего периода о строении атома и молекулы.

Квантовая механика показала, что недопустимо распространять на явления микромира законы макромира, сформулированные классической физикой. В частности, она показала неприменимость схемы орбит электронов, подобных орбитам планет. Согласно квантово механическим представлениям электроны в атоме и молекуле движутся по «размазаным» орбитам, напоминающим облако («электронное облако»). Каждой «орбите» соответствуют строго определенные квантовые состояния. Последним отвечают точно рассчитанные и экспериментально найденные *энергетические уровни* (термы).

Квантовая механика описывает атом как систему стоячих волн вокруг ядра, подобно струне с закрепленными концами, которая может колебаться с определенными, характерными для нее частотами. Система стоячих волн, характеризующая атом, отличается тем, что на определенном, очень малом расстоянии от ядра амплитуды этих волн становятся незначительными, как бы ограничивая тем самым размер атома.

Пространственное распределение амплитуд волн вокруг ядра может быть найдено с помощью волного уравнения Шредингера, известного из курсов физики и квантовой механики:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h} (E - V) \psi = 0, \quad (\text{II. 28})$$

где $\nabla^2 \psi$ — оператор Лапласа,

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}, \quad (\text{II. 29})$$

E — полная; V — потенциальная энергия электрона; m — масса частицы; u — скорость распространения волны.

При выводе уравнения Шредингера в качестве исходных были использованы дифференциальное уравнение, выражающее волнообразное распространение функции ψ (II.29), и уравнение де Бройля (II.50), что позволило синтезировать процессы движения частицы и волны (см. [37], с. 145, 203—208).

ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона в той или иной точке — электронную плотность, или, как говорят, плотность электронного облака.

Из уравнения (II.28) следует, что система должна иметь дискретные значения полной энергии E и, следовательно, дискретные значения характеристических частот $\nu = E/h$, как и в теории Бора. Однако расчет ψ^2 приводит и к принципиально новым результатам.

Так как дискретная линейная боровская орбита размыта, то и практически интересующая нас вероятность нахождения электрона на расстоянии r_0 от ядра с ростом r_0 ни в одной точке не становится равной нулю. Описывая вероятность нахождения электрона функцией $D = 4\pi r^2 \Psi^2$, мы можем для разных элементов получить графики, подобные рис. 11.33, *a* для Rb^+ -иона. Метод Хартри позволяет рассчитать для элементов с невысоким значением Z распределение электронной плотности по отдельным оболочкам (рис. 11.33, *b*).

Как видно из рис. 11.33, *a*, *b*, максимумы на кривой в области боровских K -, L - и M -орбит как бы отвечают последним. Однако их коренное отличие состоит в том, что функция непрерывна: ее значения между орбитами нигде не

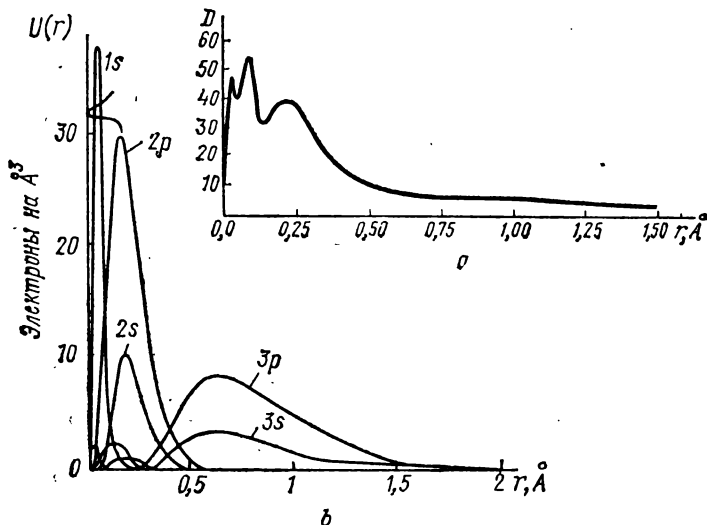


Рис. 11.33. Вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра:

a — в ионе рубидия; *b* — в ионе калия; для иона калия — по оболочкам

равны нулю; орбиты, как мы сказали выше, размазаны. К периферии иона (атома) электронная плотность спадает постепенно, край атома также «размыт». В трехмерном пространстве около ядра иона наблюдается аналогичная картина; в данном частном случае возникает высокая симметрия иона.

Важным выводом волновой механики является установление симметрии распределения вокруг атомного ядра валентных орбит—облаков: s -орбита образует вокруг ядра электронное облако шаровой симметрии. Три p -орбиты распределены вокруг осей x , y и z декартовых координат так, что обычно различают p_x -, p_y - и p_z -орбиты. Волновые облака нашли в современной литературе довольно широко распространенное название *орбиталь*.

§ 25. Рассеяние рентгеновских лучей на атомах элементов

Из концепций квантовой механики вытекают следующие основные выводы о рассеянии связанными электронами, т.е. электронами атома.

1. Поскольку квантовая механика исходит из модели не точечного, а «размазанного» электрона, электронного облака с падающей от цент-

ра к периферии плотностью даже при шаровой симметрии атома (иона), рассеяние связанным (атомным) электроном должно существенно отличаться от рассеяния свободным электроном.

2. В случае связанного электрона имеют место одновременно и когерентное и некогерентное рассеяние. Первое превалирует при близких к нулю значениях $\sin \theta/\lambda$. С ростом последних усиливается некогерентное рассеяние, а так как в интерференции принимает участие только когерентное, то амплитуда рассеяния с повышением $\sin \theta/\lambda$ быстро падает.

3. Поскольку электроны атома не сосредоточены в одной точке, а размер атома соизмерим с длиной волны, невозможно рассеяние лучей всеми Z электронами атома так, чтобы они совпадали по фазе. Поэтому амплитуда рассеяния Z электронами атома не может быть в Z раз больше амплитуды рассеяния одним электроном. Отношение амплитуды рассеяния Z электронами атома к амплитуде рассеяния одним электроном называется *атомной функцией когерентного рассеяния рентгеновских лучей* или *атомным множителем рассеяния* и обозначается f_A , где A — обозначение элемента. Интенсивность рассеяния I_A равна квадрату атомного множителя рассеяния f_A^2 и называется *атомным множителем интенсивности*: $I_A = k (f^2/R^2) (1 + \cos^2 2\theta) I_0/2$ (рис. II.34).

4. На основании п. 2 и 3 и в соответствии с экспериментом значения атомного множителя рассеяния f_A равны Z только при $\sin \theta/\lambda = 0$ и падают с ростом последнего. Соответственно падают значения атомного множителя интенсивности. Исходя из электронных волновых функций атомов был произведен расчет f_A для атомов различных элементов. По методу Хартри (метод самосогласованного поля) расчет был проведен до хрома ($Z = 24$) с учетом эффектов отдельных электронных оболочек (см. II.33); для более тяжелых элементов — по методу Томаса—Ферми, исходя из средней электронной плотности.

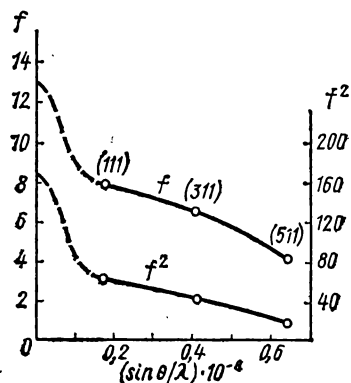


Рис. II.34. Атомная функция рассеяния f рентгеновских лучей Al и атомный множитель интенсивности f^2 для Al по [8]

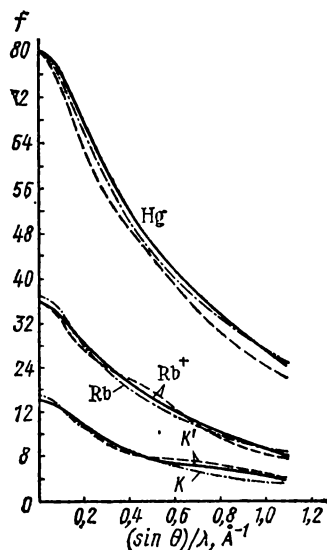


Рис. II.35. Ход атомной функции рассеяния некоторых атомов и ионов в зависимости от $\sin \theta/\lambda$

На рис. II.35 приведены значения f_A для тяжелых атомов разных элементов.

Из равенства f_A и Z при $\sin \theta/\lambda = 0$ следует, что в этом и только этом случае доля некогерентного рассеяния практически равна нулю.

Значения $f_A = \varphi(\sin \theta/\lambda)$ приводятся в справочниках и монографиях, иногда под названием *атомного фактора* f_A . См. [10].

§ 26. Рассеяние рентгеновских лучей примитивной кристаллической решеткой

Согласно уравнению Вульфа—Брэгга при «отражении» рентгеновских лучей кристаллом постоянство периодов идентичности трансляционных групп обеспечивает возможность совпадения дифрагированных волн по фазе и очень значительного взаимного усиления когерентного излучения в процессе интерференции. При этом доля некогерентного излучения относительно ничтожна и в рентгенографии кристаллов не играет роли (кроме флуоресцентного излучения, см. § II.13).

В выводе уравнения Вульфа—Брэгга (§ II.11) мы принимали, что 1) атомы имеют точечную протяженность; 2) кристаллическая решетка примитивна; 3) атомы однородны. Исходя из такой модели мы и пришли к уравнению, согласно которому все рефлексы, удовлетворяющие

требованию $\sin \theta = n\lambda/2d$, разрешены. При этом $n\lambda = 2x$ (см. рис. II.13).

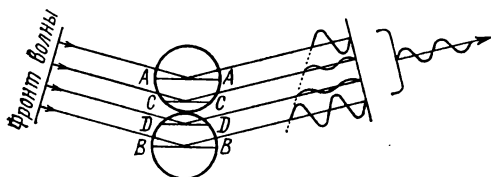


Рис. II.36. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле с примитивной решеткой и атомами с размазанной электронной плотностью [34]

Условие 1 не отвечает современной квантовомеханической модели строения атомов, так как они имеют размазанную электронную плотность и касаются в кристаллической решетке друг друга (рис. II.36).

Вопреки условию 2 кристаллическая решетка может быть сложной. Мы уже знаем, что в случае кубических I-, F- или D-решеток те или иные рефлексы запрещены (погасают). Нам надо разобраться в физическом механизме погасания или усиления рефлексов сложных решеток.

Кроме того, условие 3 также не выполняется — кристаллическая решетка может состоять не из однородных атомов, как, например, структурный тип вольфрама, но из разнородных, как, например, структурный тип хлорида цезия. Следует установить, каковы будут условия интерференции в подобных случаях.

Рассеяние рентгеновских лучей примитивной решеткой, состоящей из однородных атомов с размазанной электронной плотностью. Так как электронная плотность сосредоточена вблизи ядер атомов

(см. рис. II.33—II.35) и резко падает к их периферии, то лучи, проходящие через центры атомов, интерферируют сильно, давая основные рефлексы, как и в точечной модели. Рефлексы, возникающие за счет слабого рассеяния периферических областей атомов, в той или иной мере не совпадают по фазе с основными, и их ослабляют.

Рефлексы от отдельных атомов плоскости (hkl) и от совокупности параллельных плоскостей (hkl) примитивной решетки интерферируют со сложением амплитуд и образованием отраженного результирующего рефлекса под углом θ , отвечающим уравнению Вульфа—Брэгга. Суммарная интенсивность рассеяния всех интерферирующих атомных рефлексов hkl (от объема, в котором находится N атомов) в N^2 раз больше интенсивности рассеяния одним атомом, т. е.

$$I = k \frac{f^2 N^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} I_0. \quad (\text{II.30})$$

Если $\sin \theta/\lambda = 0$, то $f_A = Z_A$, где Z_A — атомный номер элемента. Как мы знаем, все рефлексы hkl примитивной решетки разрешены как следствие из уравнения Вульфа—Брэгга. Практически Р-решетка очень редка (кубическая Р-решетка у α -полония, деформированная ромбоэдрическая у ртути).

Если кристалл состоит из n простых решеток, то задача нахождения регулирующей амплитуды усложняется.

Прежде чем перейти к обычному методу характеристики результирующей амплитуды соответствующими уравнениями, мы считаем полезным остановиться на нескольких чисто структурных моделях теории погасания рентгеновских рефлексов и наглядных практических выводах.

§ 27. Структурные амплитуды рентгеновских рефлексов сложной кристаллической решетки с однородными атомами

Расчет структурной амплитуды рефлекса hkl сложной решетки имеет задачу — установить, во сколько раз амплитуда колебаний лучей, отраженных какой-либо атомной плоскостью (hkl) кристалла со сложной решеткой, больше или меньше амплитуды лучей, отраженных той же плоскостью (hkl) простой решетки.

Условия интерференции рефлексов hkl любой сложной решетки зависят, прежде всего, от следующего:

а) если атомы A^I входят в плоскости hkl , образованные атомами A^I , то кратность атомов в таких плоскостях суммируется, а значит, суммируются амплитуды атомного рассеяния и, следовательно, увеличивается структурная амплитуда данного рефлекса hkl (см. ниже, рис. II.38, а и б):

$$F = \sum (f_{A^I} f_{A^{II}}); \quad (\text{II.31})$$

б) если плоскости hkl атомов A^{II} располагаются параллельно плоскостям hkl атомов A^I на том или ином расстоянии от них, то теоретически может иметь место сложение не совпадающих по фазе амплитуд атомного рассеяния обеих плоскостей и частичное или полное погасание, степень которого определяется также и кратностью позиций атомов A^I и A^{II} в этих плоскостях (рис. II.37, a , b и c).

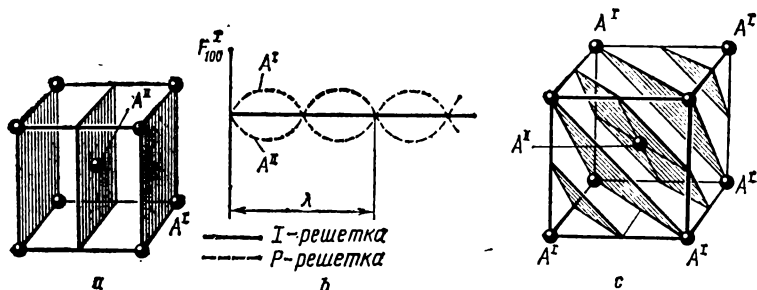


Рис. II.37. К характеристике структурных амплитуд рефлексов 100 и 111 кубической I-решетки:

a , b — рефлекс 100; c — рефлекс 111. Между плоскостями $\{100\}$, соответственно $\{111\}$, возникают новые плоскости, им параллельные, из атомов A^{II} ровно по середине. Рефлекс от плоскостей A^{II} имеет ту же амплитуду, но противоположен по фазе:

$$F_{100}^I = \Sigma(f_{A^I}) - \Sigma(f_{A^{II}}) = 0; \quad F_{111}^I = \Sigma(f_{A^I}) - \Sigma(f_{A^{II}}) = 0$$

Так как в рассматриваемой решетке атома A^I и A^{II} одинаковы и кратности атомов обеих этих подрешеток тоже одинаковы, т. е. $\Sigma(f_{A^I}) = \Sigma(f_{A^{II}})$, то совпадение или несовпадение рефлексов по фазе является основным условием интерференции.

Теперь перейдем к конкретным примерам.

Кубическая объемно-центрированная I-решетка. Структурный тип вольфрама. Рефлекс 100 (рис. II.37, a и b). Амплитуды рефлексов, отвечающих плоскостям $\{100\}$ первой решетки (A^I), суммируются. Расстояние между ними d_{100} в исходной Р-решетке соответствовало условию Вульфа—Брэгга, т. е. $2d \sin \theta$ обуславливало разность хода в одну волну λ . Но в I-решетке по середине между этими плоскостями, т. е. на расстоянии $0,5d_{100}$ от исходных плоскостей, располагаются параллельные им новые плоскости $\{100\}$ второй подрешетки с атомами A^{II} и той же кратностью. Теперь возникают два семейства рефлексов с одинаковыми суммами атомных амплитуд рассеяния $\Sigma(f_{A^I}) = \Sigma(f_{A^{II}})$, но расходящиеся на полволны $\lambda/2 = 2 \cdot 0,5d \sin \theta$, т. е. полностью гасящие друг друга:

$$F_{100}^I = \Sigma(f_{A^I}) - \Sigma(f_{A^{II}}) = 0. \quad (\text{II.32})$$

Рефлекс запрещен.

Рефлекс 110 (рис. II.38, а). Атомы A^{II} попадают в те же плоскости $\{110\}$, что и атомы A^I . Все атомные амплитуды рассеяния складываются

$$F_{110}^I = \sum (f_{A^I} + f_{A^{II}}). \quad (\text{II.33})$$

Возникает сильный рефлекс.

Рефлекс 111 (см. рис. II.37, с). Атомы A^{II} образуют в I-решетке свои плоскости $\{111\}$, параллельные плоскостям исходной A^I подрешетки. В отсутствие второй подрешетки плоскости $\{111\}$ Р-решет-

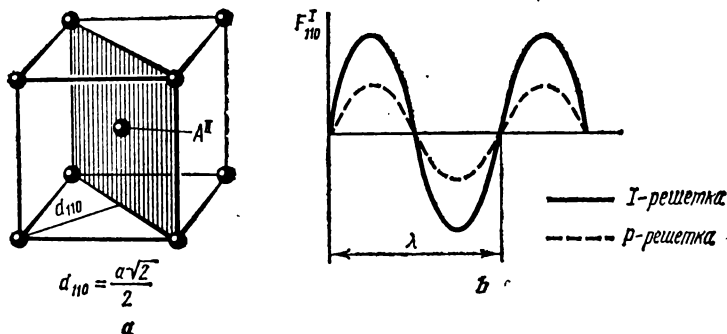


Рис. II.38. К характеристике структурной амплитуды рефлекса 110 кубической I-решетки:

a, b — рефлекс 110. Между плоскостями $\{100\}$ с образованием I-решетки из Р-решеток промежуточные плоскости не возникают: атомы A^{II} попадают в те же плоскости, что и атомы A^I . Рефлекс усиливается:

$$F_{110}^{II} = \sum (f_{A^I} + f_{A^{II}})$$

ки давали сильный рефлекс. Расстояние d_{111} соответствовало длине волны ($\lambda = 2d \sin \theta$). В I-решетке плоскости второй подрешетки находятся на расстоянии $0,5d_{111}$, что соответствует разности хода лучей в $0,5\lambda$, т. е. рефлексы первой и второй плоскостей $\{111\}$ в противоположных фазах. В результате

$$F_{111}^I = \sum (f_{A^I}) - \sum (f_{A^{II}}) = 0. \quad (\text{II.34})$$

Рефлекс запрещен.

Рефлекс 200. Между плоскостями $\{200\}$ промежуточных плоскостей нет. Суммы атомных амплитуд складываются:

$$F_{200}^I = \sum (f_{A^I}) + \sum (f_{A^{II}}). \quad (\text{II.35})$$

Рефлекс 200 разрешен.

Рефлексы 220 и 222. Разрешены по той же причине.

Кубическая гранецентрированная решетка. Структурный тип меди. Рефлексы 100 (рис. II.39, а). Как и в случае I-решетки,

$$F_{100}^{FF} = \sum (f_{A^I} + f_{A^{II}}) - \sum (f_{A^{III}} + f_{A^{IV}}) = 0, \quad (\text{II.36})$$

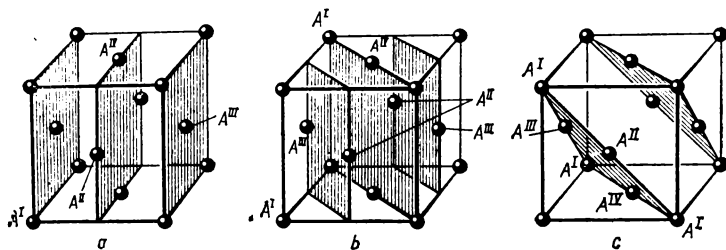


Рис. II.39. К характеристике структурных амплитуд для рефлексов 100, 110, 111 кубической F-решетки:

a — рефлекс 100; *b* — рефлекс 110. Между плоскостями {100} и {110} с образованием F-решетки из P-решеток возникают плоскости, им параллельные, ровно посередине, из атомов A^{II} , A^{III} и A^{IV} . В случае рефлекса 100 в исходных плоскостях атомы A^I и A^{III} , в промежуточных — A^{II} и A^{IV} . В случае рефлекса 110 в исходных плоскостях A^I и A^{IV} , в промежуточных A^{II} и A^{III} . Суммарные рефлексы (Σf_A) в обоих случаях имеют одинаковую амплитуду, но противоположны по фазе. F_{100}^F и F_{110}^F равны нулю; *c* — рефлекс 111. Между плоскостями {111} с образованием F-решетки из четырех P-решеток новые плоскости не возникают. Атомы A^{II} и A^{IV} , атомы A^I и A^{III} попадают в одни и те же плоскости. Сильный рефлекс $F_{111}^F = \Sigma(f_{A^I} + f_{A^{III}} - f_{A^{II}} - f_{A^{IV}})$.

$$f_{A^{III}}, f_{A^{IV}})$$

ибо кратности обеих плоскостей равны, а разность хода — полволны. Рефлекс запрещен.

Рефлекс 110 (рис. II.39, *b*)

$$F_{110}^F = \Sigma(f_{A^I} + f_{A^{IV}}) - \Sigma(f_{A^{II}} + f_{A^{III}}) = 0. \quad (\text{II.37})$$

Рефлекс от плоскостей {110} гасится находящимся в противоположной фазе рефлексом от параллельных плоскостей, находящихся на половине расстояния между исходными. Рефлекс запрещен.

Рефлексы 111 (рис. II.39, *c*), 200, 220, 222 разрешены.

§ 28. Структурные амплитуды рентгеновских рефлексов сложных решеток с разнородными атомами

Если атомы A и B в сложной решетке находятся в одной плоскости, амплитуды рассеяния атомов суммируются и возникает сильный рефлекс. Если атомы A и B образуют параллельные плоскости так, что разность хода составляет полволны (плоскости на расстоянии $0,5d$), то происходит вычитание результирующих амплитуд $F = \Sigma(f_A) - \Sigma(f_B)$. Результат вычитания зависит от атомных номеров A и B (соответственно от значений их атомных амплитуд рассеяния f_A и f_B). Если амплитуды почти равны — погасание почти полное, если они сильно различаются — погасание небольшое.

Рассмотрим следующие примеры:

Структурный тип CsCl, решетка CsCl (рис. II.40). Элементарные ячейки структурных типов CsCl и вольфрама очень похожи (см. рис.

1.66). В чем сходство и различие в структурных амплитудах одних и тех же рефлексов CsCl и W? (Ср. рис. II.40 и II.37). Атомный номер (число электронов) иона цезия $\text{Cs}^+ Z = 54$. Атомный номер (число электронов) иона хлора $\text{Cl}^- Z = 18$. Для $\sin \theta/\lambda = 0$ атомные амплитуды рассеяния принимаем равными Z .

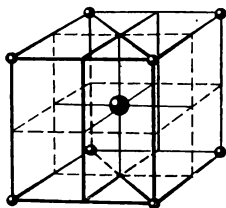


Рис. II.40. К характеристике структурной амплитуды рефлексов 100 и 110 кубической объемноцентрированной решетки типа CsCl

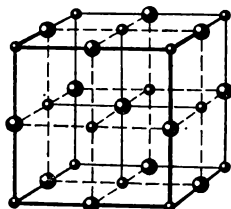


Рис. II.41. К характеристике структурной амплитуды рефлексов кубической гранецентрированной решетки типа NaCl

Рефлекс 100. В случае типа вольфрама

$$F_{100}^I = \sum (f_A) - \sum (f_A) = 0, \quad (\text{II.38})$$

полное погасание. В случае типа CsCl $F_{100}^{\text{CsCl}} = \sum (f_{\text{Cs}}) - \sum (f_{\text{Cl}})^*$ и для $\sin \theta/\lambda = 0$ $F_{100}^{\text{CsCl}} = \sum (54 - 18) = \sum (36)$. Ввиду значительной разности этих величин рефлекс 100 оказывается интенсивным. Принимая вклад в интенсивность рефлекса 110 за 100, находим вклад в интенсивность рефлекса 100 равным 45.

Рефлекс 110 для CsCl очень интенсивен, ибо $F_{110}^{\text{CsCl}} = \sum (f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}})^{**}$, атомы цезия и хлора заполняют одни и те же плоскости.

Рефлекс 111 для CsCl в отличие от типа вольфрама не погасает по тем же причинам, что и рефлекс 100. Его интенсивность равна 13 (гораздо меньше угловой множитель)*. См. § II.22.

Структурный тип CsCl. Решетка CuZn. Атомные номера цинка $Z = 30$, меди $Z = 29$, т. е. весьма близки.

Рефлекс 100. Структурная амплитуда $F_{100}^{\text{CuZn}} = \sum (f_{\text{Zn}}) - \sum (f_{\text{Cu}})$ очень мала. Принимая интенсивность рефлекса 110 рентгенограммы за 100, находим для рефлекса 100 всего 6, т. е. почти в восемь раз слабее, чем в случае CsCl.

Рефлекс 110. Сильный, вследствие сложения сумм атомных амплитуд.

Рефлекс 111. Структурная амплитуда должна быть близка к нулю, поскольку атомные амплитуды рассеяния близки. Интенсивность реф-

* В табл. II.3 для структурного типа CsCl обозначено Δ .

** В табл. II.3 для структурного типа CsCl обозначено Σ .

лекса 111 должна быть еще меньше, чем рефлекса 100, ввиду значительно меньшего углового множителя.

В § 1.26 мы познакомились на примере CuZn со структурами взаимозамещения. Тип CsCl для этого вещества реализуется при температуре 0 К и близких к ней. С повышением температуры атомы меди все больше попадают в подрешетку цинка и, наоборот, беспорядок усиливается, пока, наконец, оба сорта атомов не распределятся статистически равномерно по всей решетке и не возникнет структурный тип вольфрама. К сожалению, контролировать этот процесс рентгенографически практически невозможно. В самом деле, если атомы Zn и Cu находятся в своих подрешетках, атомные амплитуды рассеяния характеризуются значениями $Z = 30$ и 29 . Если они распределятся равномерно, атомные амплитуды в пределе станут равным (статистически) $29,5$ и $29,5$. В промежуточных состояниях структурные амплитуды рефлексов плоскостей с нечетной суммой $n + k + l$ для разных степеней беспорядка плохо различимы. Эта задача успешно решается нейтронографически (см. § II.31).

Структурный тип NaCl. Восьмикратнопримитивная решетка NaCl. В данной структуре атомные амплитуды рассеяния А и В отличаются не очень сильно (рис. II.41).

Рефлекс 100. Погасает полностью ввиду наличия между плоскостями 100 с атомами А и В промежуточных плоскостей на расстоянии $0,5\lambda$, причем кратности атомов в тех и других одинаковы для каждого сорта атомов А и В. В результате

$$F_{100}^{\text{NaCl}} = \sum (f_A f_B) - \sum (f_A f_B) = 0. \quad (\text{II. 39})$$

Рефлекс 110. Погасает по той же причине.

Рефлекс 111. Возникает в особых условиях, на которых надо остановиться. В этом структурном типе перпендикулярно оси 3 лежат поочередно плоскости {111}, заполненные атомами металла А, затем атомами неметалла В и т. д. Плоскости с атомами неметалла лежат ровно посредине между плоскостями с атомами металла, и расстояние между этими плоскостями равно $0,5d$. Значит, имеет место ослабление рефлексов от плоскостей, занятых атомами металла. Величина этого ослабления зависит не от кратности (число атомов А и В в решетке одинаково), а от соотношения f_A и f_B . Если $f_A = f_B$, обеспечено полное погасание. Если $f_A \neq f_B$, погасание тем меньше, чем более отличаются атомные факторы f_A и f_B . В данном случае

$$F_{111}^{\text{NaCl}} = \sum (f_{\text{Cl}} -) - \sum (f_{\text{Na}} +)^* \quad (\text{II. 40})$$

Разность довольно велика, ибо для $\sin \theta/\lambda = 0$ $Z_{\text{Cl}} - Z_{\text{Na}} = 18 - 10 = 8$. В результате, принимая интенсивность рефлекса 200** за 100, находим интенсивность рефлекса 111 равной 13. Для сравнения напомним, что для алюминия (F-решетка), если интенсивность рефлек-

*В табл. II.3 для структурного типа NaCl обозначено 16А.

**В табл. II.3 для структурного типа NaCl обозначено 16Z.

са 200 равна 40, то интенсивность рефлекса 111 равна 100. Таким образом, если для Al $I_{111}/I_{200} = 100/40 = 2,5$, то для $NaCl$ $I_{111}/I_{200} = 13/100 = 0,13$, т. е. в 15 раз меньше. Сказывается и влияние других множителей.

Структурный тип NaCl. Решетка KCl. В этом случае рефлексы с нечетными индексами погасают, например рефлекс 111, ибо $Z_{K^+} = Z_{Cl^-}$ и $F_{111}^{KCl} = \Sigma(f_{Cl^-}) - \Sigma(f_{K^+}) = 0$. В результате рентгенограмму KCl можно приписать кубической примитивной Р-решетке с половинным периодом идентичности. Интенсивность рефлекса 200 равна 100, рефлекса 220 равна 60, рефлекса 222 — всего 14. Эти рефлексы можно отнести к рефлексам соответственно 100, 110, 111 и т. д. Межплоскостное расстояние первого рефлекса, равное 3,13 Å, можно в таком случае принять за период идентичности Р-решетки (вместо периода идентичности решетки KCl $a = 6,26$ Å).

§ 29. Использование элементов теории комплексных чисел для расчета интенсивности

Поскольку интенсивность рефлекса hkl определяется прежде всего разностью фаз составляющих рефлексов всех простых решеток, входящих в сложную, следует остановиться на методе определения разности фаз путем расчета. В основе его лежат уравнения и формулы теории комплексных чисел, которые мы очень коротко напомним.

Комплексное число выражается как $z = a + bi$, где a и b — вещественные числа, а i — мнимое ($i = \sqrt{-1}$). Для изображения комплексных чисел используются два осями: *вещественной* ($-x \div +x$) и *мнимой* ($-y \div +y$) (рис. II.42).

Тригонометрическая формула комплексного числа. Каждому значению z отвечает точка P на плоскости. Ее положение можно найти не только откладывая a и bi по соответствующим осям, но и с помощью радиуса-вектора r , соединяющего нуль координат с точкой P , причем направление вектора задается углом φ . Длина вектора называется *модулем* комплексного числа и обозначается $|z|$. Угол φ называется *аргументом* или *фазой* комплексного числа. Аргумент отсчитывается от оси $+x$ против часовой стрелки. Очевидно, что для вещественного положительного числа $\varphi = 0$. Для чисто мнимого $\pi/2$ (лежит на оси y , например $+pi$) или $3\pi/2$ (лежит на отрицательном конце y , например $-pi$). Из рис. II.42 следует, что

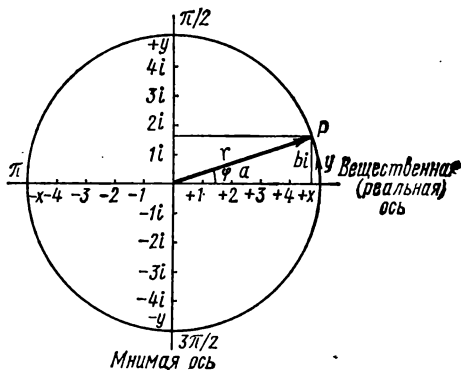


Рис. II.42. Интерпретация изменения амплитуды и фазы с помощью теории комплексных чисел

$$z = a + bi = r \cos \varphi + ir \sin \varphi = r (\cos \varphi + i \sin \varphi) = r [\cos (\varphi + k360^\circ) + i \sin (\varphi + k360^\circ)]. \quad (II.41)$$

Мы пришли к тригонометрической форме комплексного числа. Здесь $k = 0, \pm 1, \pm 2$ и т. д.

Показательная форма комплексного числа. В теории интенсивности рефлексов применяются две формулы: Муавра

$$z^n = r^n (\cos n\varphi + i \sin n\varphi) \quad (\text{II.42})$$

и Эйлера $\cos \varphi + i \sin \varphi = \exp(i\varphi)$, т. е.

$$z = a + bi = r (\cos \varphi + i \sin \varphi) = r \exp(i\varphi). \quad (\text{II.43})$$

Из (II.42) и (II.43) следует (для $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)

$$r \exp(i\varphi) = r [\cos(\varphi + 2k\pi) + i \sin(\varphi + 2k\pi)] = r \exp[i(\varphi + 2k\pi)]. \quad (\text{II.44})$$

Экспоненциальная форма комплексного числа z имеет многочисленные применения. Важно, что *при мнимых показателях экспоненциальная функция становится периодической*. Из II.44 следует

$$e^{2\pi i} = \cos 2\pi + i \sin 2\pi = 1. \quad (\text{II.45})$$

значит, функция $z(t) = \exp(it)$ имеет период 2π

$$e^{i(t+2\pi)} = \exp(it) = \exp(2\pi i) = \exp(it). \quad (\text{II.46})$$

Расчет интенсивности рефлекса hkl данной кристаллической сложной решетки может осуществляться двумя путями. Если решетка образована одинаковыми атомами A^I , A^{II} и т. п., то задача сравнительно проста. Если атомы A^I , A^{II} и другие лежат в данной плоскости (hkl), рефлекс усиливается пропорционально кратности атомов исходной подрешетки A^I и внедрившихся A^{II} . Если же возникают разные параллельные плоскости (hkl) этих подрешеток, то задача сводится часто к определению фазового угла φ . Если он равен 2π , рефлексы разных подрешеток совпадают по фазе и суммарный рефлекс является интенсивным. Если он равен π , 3π и т. п., рефлексы расходятся на полволны и происходит полное погасание. Если в решетку входят разные атомы (и в других случаях), расчет осуществляется на основе вышеприведенных уравнений.

§ 30. Расчет структурного множителя интенсивности

В литературе имеются терминологические расхождения. Здесь мы сопоставляем их на основе уравнений предыдущего параграфа.

Каждая волна описывается комплексным числом, модуль которого равен амплитуде, а аргумент (угол φ) — ее фазе. Волна, отраженная кристаллом, является суммой волн, соответствующих всем атомам A^I , A^{II} , A^{III} и т. д. Результирующую волну также удобно описать комплексным числом F_{hkl} , которое обычно называется *структурным фактором отражения от плоскости (hkl)* (см. [10], с. 108):

$$F_{hkl} = \sum f \exp[-2\pi i(mH + pK + qL)]. \quad (\text{II.47})$$

Структурный фактор отражения выражается в единицах, именуемых «электронной амплитудой рассеяния» или «электронной единицей рассеяния», и во многих курсах называется *структурной амплитудой* (см. [12]) с. 123 и сл.).

Чаше структурная амплитуда (множитель отражения) дается в тригонометрической форме [см. уравнения (II.41) и (II.45)]:

$$F_{hkl} = \sum f [\cos 2\pi (mh + pk + ql) - i \sum f [\sin 2\pi (mh + pk + ql)]. \quad (\text{II.48})$$

Интенсивность отраженного пучка пропорциональна квадрату его структурной амплитуды, т. е. к квадрату модуля $|F_{hkl}|^2$.

Тогда как F_{hkl} зависит от выбранного начала (нулевой точки ячейки) координат m_0, p_0, q_0 , модуль $|F_{hkl}|^2$ от них не зависит, являясь длиной радиуса-вектора.

В [8], с. 123 и сл. интенсивность отраженного пучка обозначается $|S|^2$ без оговорки, что прямые скобки — это обозначение модуля.

Рассчитаем по уравнению (II.48) структурную амплитуду и структурный множитель интенсивности для кубической объемноцентрированной I-решетки и гранецентрированной F-решетки.

При любых (целых) значениях h, k и l члены, содержащие синусы, равны нулю (синус $2\pi = 0$).

Объемноцентрированная I-решетка. Координаты атомов (000), (1/2 1/2 1/2).

$$\text{Рефлексо } 100: F_{100} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{1}{2} \cdot 0 \right) \right] = f(1 - 1) = 0.$$

$$\begin{aligned} \text{Рефлекс } 110: F_{110} &= f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 0 \right) \right] = \\ &= f(1 + 1) = 2f. \end{aligned}$$

$$\text{Рефлекс } 111: F_{111} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 1 \right) \right] = f(1 - 1) = 0.$$

В результате, если сумма $h + k + l$ четная, $F_{hkl} = 2f$ и $|F_{hkl}|^2 = 4f^2$, если нечетная, $|F_{hkl}|^2 = 0$.

Структурный множитель отражения для F-решетки. Координаты атомов (000), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2). Подставим эти значения в формулу (II.48):

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \left[\cos 2\pi (0h + 0k + 0l) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + 0l \right) + \right. \\ &+ \cos 2\pi \left(\frac{1}{2}h + 0k + \frac{1}{2}l \right) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l \right) \left. \right] - \\ &- if \left[\sin 2\pi (0h + 0k + 0l) + \sin 2\pi \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + 0l \right) + \right. \\ &+ \sin 2\pi \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{1}{2}l \right) + \sin 2\pi \left(\frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l \right) \left. \right]. \quad (\text{II.49}) \end{aligned}$$

Члены, содержащие синусы, равны нулю (см. выше).

Члены, содержащие косинусы, упрощаются, причем уравнение (II.49) сводится к

$$F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{h+l}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{k+l}{2} \right) \right] = \\ = f \left[1 + \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{h+l}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{k+l}{2} \right) \right].$$

Если все h, k, l либо четные, либо нечетные, то каждый косинус равен 1 и $F_{hkl} = 4f$. Если h, k, l разной четности, то два косинуса равны +1 и два -1 и $F_{hkl} = 0$. Например:

$$\text{Рефлексо } 100: F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{1+0}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{0+0}{2} \right) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi \left(\frac{1+0}{2} \right) \right] = f(1-1+1-1) = 0,$$

$$\text{Рефлексо } 110: F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{1+1}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{1+0}{2} \right) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi \left(\frac{1+0}{2} \right) \right] = f(1+1-1-1) = 0.$$

$$\text{Рефлексо } 111: F_{hkl} = f \left[\cos(0) + 3 \cos 2\pi \left(\frac{1+1}{2} \right) \right] = 4f.$$

$$\text{Рефлексо } 200: F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{2+0}{2} \right) + 2 \cos 2\pi \left(\frac{0+0}{2} \right) \right] = \\ = 1+1+2 = 4f.$$

В результате, если все h, k, l четные или все нечетные, структурный множитель интенсивности $|F_{hkl}|^2 = 16f^2$, если частично четные, частично нечетные, то $|F_{hkl}|^2 = 0$.

В учебниках и справочниках приводятся расчеты и других структур, как кубических, так и других сингоний. Результаты расчета $|F_{hkl}|^2$ некоторых кубических структур, важных для теории и практики полупроводников, см. табл. II.3 (структурные типы алмаза, цинковой обманки, каменной соли). Для большей компактности в таблицу нами внесены условные обозначения, поясненные в § II.15.

Для сопоставления интенсивности экспериментальной с вычисленной по уравнению (II.48) нами рассчитана интенсивность первых семи рефлексов германия [причем была принята во внимание рекомендация Брэдли (см. § II.19) ограничиться расчетом множителей $P, \Phi(\theta), F^2$] и сопоставлена с экспериментальными данными ([50], с. 458) (табл. II.6).

Таблица II.6

Расчет относительной интенсивности рефлексов германия

 $z=32$, $a=5,656 \text{ \AA}$, $\text{Cu } K_{\alpha} \lambda=1,5418 \text{ \AA}$

hkl	$\frac{d}{2d}$	$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$	θ°	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	P	$\Phi(\theta)$	$\frac{1}{f^2}$	$ F_{hkl} ^2$	$P\Phi(\theta) F_{hkl} ^2$	Относительная интенсивность			
										по отобранной шкале		по семибалльной шкале	
										расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная
111	$\frac{3,266}{6,532}$	0,236	$13^\circ 39'$	0,1531	8	33,3	$\frac{26,4}{697}$	32	5,942	100	100	7	7
220	$\frac{2,000}{4,000}$	0,385	$22^\circ 39'$	0,2500	12	10,9	$\frac{22}{484}$	64	4,052	68	57	5	5
311	$\frac{1,706}{3,412}$	0,451	$26^\circ 49'$	0,2931	24	7,5	$\frac{20}{400}$	32	2,396	40	39	3	3
400	$\frac{1,414}{2,828}$	0,545	$33^\circ 02'$	0,3536	6	4,7	$\frac{185}{342}$	64	0,617	10	7	1	1
331	$\frac{1,298}{2,596}$	0,593	$36^\circ 22'$	0,3852	24	3,85	$\frac{17,4}{303}$	32	0,896	15	10	2	1
422	$\frac{1,1547}{2,3094}$	0,667	$41^\circ 50'$	0,4331	24	3,06	$\frac{16,5}{272}$	64	1,278	20	17	2	2
333 511	$\frac{1,0888}{2,1776}$	0,708	$45^\circ 05'$	0,4590	16	2,82	$\frac{15,9}{253}$	64	0,747	12	7	1	1

Рентгенодифрактограмма германия (см. рис. II.26) наглядно показывает влияние важнейших множителей на интенсивность линий. Рефлексы с нечетными hkl имеют одинаковые структурные множители, за исключением рефлексов, для которых совпадают два символа и структурные множители удваиваются. Интенсивность этой группы рефлексов быстро убывает от малых углов θ к средним: (111), (311), (331) и (531), (333). Первые три имеют структурный множитель $32f^2$, последний $64f^2$. Факторы повторяемости первого и последнего $p=8$. Влияние углового множителя резко выражено: интенсивность последнего рефлекса сравнительно очень мала. Факторы повторяемости двух промежуточных рефлексов одинаковы ($p=24$). Их сопоставление также четко выявляет влияние углового множителя. [Следующие 3 рефлекса с нечетными индексами (531), (533) и (551), (711) демонстрируют увеличение интенсивности с увеличением θ , диктуемое угловым множителем. Факторы повторяемости, равные 48, 24 и 24, этому способст-

вуют, тем более, чем у последнего рефлекса структурный фактор— удвоенный ($64f^2$).] См. рис. II.21.

Рефлексы с четными индексами (220), (400), (422) и (440) также демонстрируют резкое убывание интенсивности к углу $\theta = 50^\circ$. Значительное выпадение интенсивности рефлекса (400) по сравнению с соседними отражает тот факт, что для него множитель повторяемости (6) вчетверо меньше, чем у (422), и вдвое, чем у (220).

Заслуживает внимания также тот факт, что уже у рефлекса (440) при $\theta = 51^\circ$ наблюдается вполне заметное расщепление дублета на данной дифрактограмме. На рентгенограмме расщепление обычно заметно под более высокими углами θ .

§ 31. О некоторых специфических возможностях электронографического метода

Дифракция электронов была открыта Дэвиссоном и Джермером в 1927 г., т. е. спустя 15 лет после классических работ Лауэ, Вульфа и Брэгга, как только было признано, что поток электронов может вести себя и как корпускулярный, и как волновой процесс. В разработке метода весьма плодотворно участвовал П. С. Тартаковский [38]. См. также [11], [39], [41].

Электронографический метод [41] по сравнению с рентгенографическим имеет ряд особенностей. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Длина пробега электронного луча меньше рентгеновского, так как в кристалле он быстро поглощается. Поэтому электронный луч в отличие от рентгеновского направляется под очень малыми углами θ к плоскости hkl , по которой луч как бы скользит. Углы так и называются углами скольжения. При этом удастся исследовать строение поверхностных слоев кристаллов, что в полупроводниковой технике представляет самостоятельный интерес ввиду большой роли поверхностных состояний и влияния на них сорбированных примесей, а также ввиду бурного развития пленочной микрорадиоэлектроники.

2. Длины волн электрона λ_e легко доступны и гораздо меньше, чем рентгеновских лучей K -серии. По уравнению де Бройля

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{12,3}{\sqrt{V}} \text{ \AA}, \quad (\text{II.50})$$

где h — постоянная Планка; m и e — масса и заряд электрона и V — напряжение в вольтах. При обычно применяемом напряжении $V = 40 \div 60 \text{ кВ}$ $\lambda = 0,05 \div 0,07 \text{ \AA}$, т. е. в 30 раз меньше λ (Cu, K_α). Из уравнения (II.18) следует, что тогда как рентгеновский метод в применении к кристаллитам размером $1000 \text{ \AA}$ еще дает резкие линии и расширение начинается при $L \simeq 500\text{—}900 \text{ \AA}$, в электронографии расширение может стать заметным лишь при $L \simeq 20\text{—}30 \text{ \AA}$, т. е. при размерах, в 30 раз меньших, чем в рентгенографии.

3. Интенсивность электронного луча гораздо больше, а экспозиция гораздо меньше, чем для рентгеновских лучей, что дает методические преимущества*.

4. Осуществимо исследование зародышей новых фаз. Совокупность указанных выше особенностей делает электронографический метод особенно ценным для исследования процесса образования новых фаз, когда в поверхностных слоях существуют лишь ультрамикроколичества поликристаллов новой фазы (толщина слоя $10\text{--}10^2 \text{ \AA}$) и кристаллы имеют малый поперечник. В этом случае интенсивность рентгеновских рефлексов ничтожна и теряется на фоне рентгенограммы, электронограмма же показывает резкие линии.

5. Возможно исследование положения легких атомов в кристаллической решетке, даже таких, как водород. Особенно интересные результаты были получены в этом направлении советским исследователем Б. К. Вайнштейном [11]. Выращивание монокристаллов полупроводников теперь часто осуществляется в условиях подачи водорода в систему. Вопрос о возможности «застревания» водорода в решетке, особенно в приповерхностных слоях, не лишен интереса для полупроводниковой техники.

В смысле возможностей исследования позиций легких атомов в решетке электронография является методом, переходным к нейтронографии.

6. Возможно исследование дислокаций и дефектов упаковки. В этом случае стоят две принципиально важные задачи: теоретические расчеты дифракционного контраста на дислокациях и экспериментальные изображения последних. Наряду с построением профилей интенсивности, рассчитываемых вдоль некоторого вектора, в последнее время создан метод построения карт интенсивности, именуемых теоретическими электронно-микроскопическими фотографиями (ТЭФ), т. е. микроскопических снимков, рассчитанных и напечатанных ЭВМ [90]. Ценный обзор литературы и собственных результатов представлен в [25].

§ 32. О нейтронографическом анализе строения фаз

Бурное развитие атомной техники позволило в последние годы получать из ядерных реакторов мощные пучки нейтронов. Стало практически реальным получение монохроматизированных пучков медленных нейтронов с энергиями, эквивалентные которым длины волн лежат в области $1 \text{ \AA}$. Кривые спектрального распределения интенсивности нейтронов, выходящих из реактора, имеют ряд пиков, т. е. лучи далеко не монохроматичны. Поэтому в отличие от рентгенографии, где только в случае очень точных или специальных работ применяются кристалл-монокроматоры (а чаще довольствуются отфильтровыванием ненужных из-

*В современной аппаратуре достигается гораздо более высокая интенсивность рентгеновских лучей, чем в недалеком прошлом. См., например, [12], [13], [50].

лучений через фольгу), в нейтронографии для вырезания нужного пика кристалл-монокроторная техника необходима. Это связано с существенными потерями интенсивности.

Важное в чисто экспериментальном отношении отличие нейтронографии состоит в том, что много легче осуществить точное количественное, абсолютное, а не относительное определение интенсивности рефлексов по числу нейтронов, зарегистрированному счетчиком. Отметим также возможность

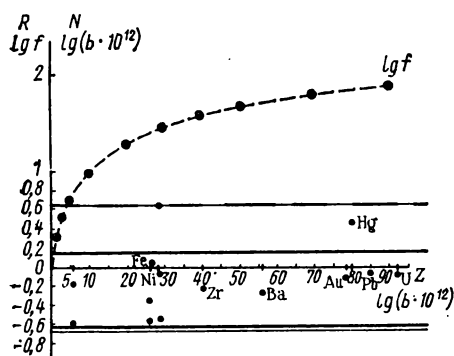


Рис. II.43. Зависимость логарифма функций f и b интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и соответственно нейтронов от атомного номера

экспериментировать с длинами волн порядка даже $9 \text{ \AA}$ (пучки нейтронов, монохроматизированные монокристаллами германия), тогда как в рентгенографии приходится ограничиваться практически длинами волн излучения хрома ($\lambda = 2,3 \text{ \AA}$).

Рассеяние нейтронов, так же как и рентгеновских лучей, имеет две составляющие — когерентную и некогерентную. Для структурных исследований важна первая.

Нейтронография не может в общем заменить рентгенографию, но в некоторых важных для нас случаях позволяет полу-

чить данные, которые не могут быть установлены рентгенографически. Для того чтобы уяснить себе новые возможности нейтронографии, надо понять основные различия между механизмом рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в кристаллической решетке [42], [43].

1. Главная особенность нейтронографии вызвана тем, что амплитуда b когерентного рассеяния нейтронов не зависит от атомного номера Z , тогда как в случае рентгеновских линий функция атомного рассеяния f растет с числом Z (рис. II.43).

2. Нейтроны рассеиваются ядрами атомов, тогда как рассеяние рентгеновских лучей осуществляется только электронами атомов (рассеяние же ядром ничтожно).

3. Так как нейтрон обладает магнитным моментом, то в отличие от рентгенографии нейтронография позволяет охарактеризовать строение магнитной ячейки кристаллической решетки; в этом случае на взаимодействие нейтронов с ядрами атомов налагается взаимодействие их с магнитными моментами атомов в целом.

4. Рассеяние нейтронов не зависит от брэгговского угла, тогда как рассеяние рентгеновских лучей от него зависит.

По указанным выше причинам и прежде всего вследствие существенного различия в механизме рассеяния рентгеновских лучей и ней-

тронов кристаллической решеткой нейтронографическое исследование позволяет получать ценнейшие результаты там, где рентгенография отказывает. Оба метода прекрасно дополняют друг друга. Таким образом нейтронографию следует считать актуальнейшим современным методом исследования строения твердого тела.

Остановимся подробнее на п. 1 и 2. В случае нейтронов вместо атомной функции рассеяния f_x , принятой в рентгенографии, пользуются значениями амплитуды b когерентного рассеяния, не зависящей от Z , а вместо атомного множителя интенсивности f^2 — эффективным сечением когерентного рассеяния. Изотопы одного и того же элемента могут иметь разные эффективные сечения рассеяния. Каждому изотопу присуще свое характерное значение амплитуды рассеяния b , в более общем случае — наличия спина — свои характеристические значения b_+ и b_- . Например, амплитуды рассеяния b для изотопов железа ^{54}Fe и ^{56}Fe (с нулевым спином ядра) равны $0,42 \cdot 10^{-12}$ см и соответственно $1,01 \cdot 10^{-12}$ см.

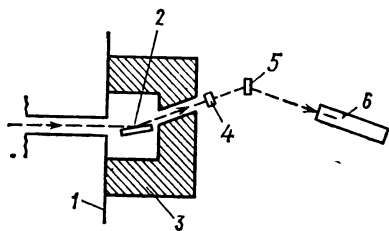


Рис. II.44. Схема установки для нейтронографического фазового анализа

Амплитуда когерентного рассеяния b связана с эффективным сечением когерентного рассеяния Σ уравнением

$$\Sigma = 4\pi b^2. \quad (\text{II.51})$$

Сечение когерентного рассеяния измеряется в единицах 10^{-24} см², именуемых барн.

В табл. II.7 сопоставлены значения b (10^{-12} см) и Σ (10^{-24} см²) для нейтронов, а также значения f_x (10^{-12} см) для $\sin \theta/\lambda = 0$ и $\sin \theta/\lambda = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$, которые можно сопоставить со значениями b . Из табл. II.7 очевидно, что эффективные сечения рассеяния изотопа железа ^{56}Fe гораздо выше, чем ^{54}Fe и особенно ^{57}Fe . Значительны также различия для ^1H и ^2H (D) или ^{58}Ni и ^{60}Ni .

Если амплитуда рассеяния рентгеновских лучей атомами урана несравнимо выше, чем атомами бериллия, то рассеяние нейтронов атомами бериллия не уступает рассеянию атомами урана. Рассеяние нейтронов атомами ^2H и циркония близки по величине, тогда как рассеяние рентгеновских лучей цирконием гораздо интенсивнее, чем атомами ^2H . Из табл. II.7 вытекает возможность решения многих экспериментальных задач.

Прежде чем к ним перейти, остановимся вкратце на методике эксперимента, как она описана в статьях Шулла и др. [42], [43]. Схема установки показана на рис. II.44. Пучок нейтронов из реактора проходит биологическую защиту 1, по трубе коллиматора попадает на монохроматизирующий кристалл (например, меди, свинца и др.) 2,

Таблица II.7

Характеристика рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей
на элементах и изотопах по [42]

Элемент	Z	Нейтроны		Рентгеновские лучи $f_x \cdot 10^{-12}$, см	
		$b \cdot 10^{-12}$, см	$\Sigma \cdot 10^{-24}$, см ²	$\sin \theta/\lambda = 0$	$\sin \theta/\lambda = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$
¹ H ² H	1	(—)0,38 0,65	1,8 5,4	0,28 0,28	0,02 0,02
⁶ Li ⁷ Li	3	0,7 (—)0,25	0,6 0,8	0,84 0,84	0,28 0,28
⁹ Be	4	0,78	7,7	1,13	0,39
¹⁶ O	8	0,58	4,2	2,25	0,62
⁵⁵ Mn	25	(—)0,37	1,7	7,0	3,1
⁵⁴ Fe ⁵⁶ Fe ⁵⁷ Fe	26	0,42 1,01 0,23	2,2 12,8 0,64	7,3 7,3 7,3	3,3 3,3 3,3
⁵⁹ Co	27	0,28	1,0	7,6	3,4
⁵⁸ Ni ⁶⁰ Ni ⁶² Ni	28	1,44 0,30 (—)0,87	25,9 1,1 9,5	7,9 7,9 7,9	3,6 3,6 3,6
Zr	40	0,62	4,9	11,3	5,5
Te	52	0,51	3,3	14,7	7,6
Ba	56	0,53	3,5	15,8	8,3
Ta	73	0,70	6,1	20,5	11,3
W	74	0,47	2,7	20,8	11,4
¹⁹⁷ Au	79	1,76	7,3	22,2	12,3
Hg	80	0,31	21,5	22,5	12,5
Pb	82	0,96	11,5	23,1	12,9
Bi	83	0,89	10,1	23,3	13,1
U	92	0,85	9,0	25,8	14,7

помещенный в защитную камеру 3 из боризированного парафина и свинца. Монохроматизированный пучок интенсивностью 10^5 — 10^6 нейтронов в минуту (как, например, в харуэлловском реакторе) попадает на образец 5 (обычно взятый в виде порошка в тонкой алюминиевой оболочке, слабо поглощающей нейтроны), расположенный в спектрометре, и после отражения регистрируется в счетчике нейтронов 6. На входе луча 4 помещается контрольный счетчик с $^{10}\text{BF}_3$.

§ 33. Некоторые экспериментальные результаты нейтронографических исследований

Определение позиций легких атомов на примере исследования структуры гидрида циркония. По предположению Хэгга, при растворении H_2 в цирконии молекулы H_2 входят в решетку Zr, не диссоциируя на атомы и образуя структуру типа ThC_2 (с «гантелью» из двух атомов водорода). Автор [53, с. 384] указал, что модель маловероятная и следует ожидать образования структур с изолированными атомами водорода. Рэндл и его сотрудники нейтронографически исследовали

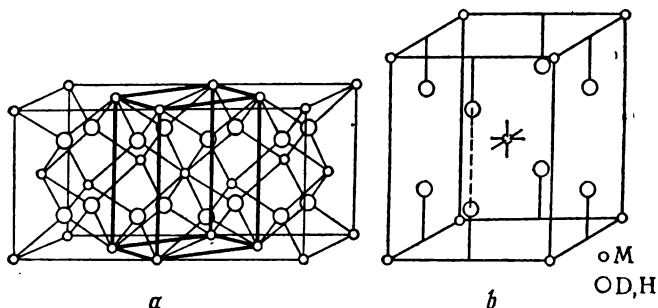


Рис. II.45. Структура дидейтерида циркония:

две элементарные ячейки типа CaF_2 (a) и переход к элементарной ячейке ZrD_2 (b) путем выбора другой трансляционной группы. В тетрагональной ячейке (a) отношение $c/a = \sqrt{2} = 1.414$. С переходом к тетрагональной ячейке ZrD_2 происходит сжатие по оси c до $c/a = 1.26$

$$(a=3,50 \text{ \AA}, c=4,443 \text{ \AA})$$

структуру ZrD_2 [44]. По найденным ими параметрам атомов D, Zr в [45] была построена элементарная ячейка дигидрида (дидейтерида) циркония (рис. II.45). Очевидно, что Хэгг неправ: расстояние D—D втрое больше (2,09 Å), чем в молекуле D_2 (0,75 Å).

Установление положения относительно легких атомов в решетках, где они распределены между очень тяжелыми. В качестве примера рассмотрим соединение UBe_{18} , рентгенограмма и нейтронограмма которого сопоставлены на рис. II.46.

На рентгенограмме видны только пики, отвечающие рассеянию ураном (хотя содержание урана в этом соединении едва превышает

7 ат. долей в %), на нейтронограмме — только пики, вызванные рассеянием на бериллии.

Характеристика степени упорядоченности структур. Эта задача, приобретающая исключительное значение в полупроводниковой технике, находит в нейтронографии новые возможности. Так, в сплаве FeCo, отожженном при температуре ниже 730°C , ввиду близости зна-

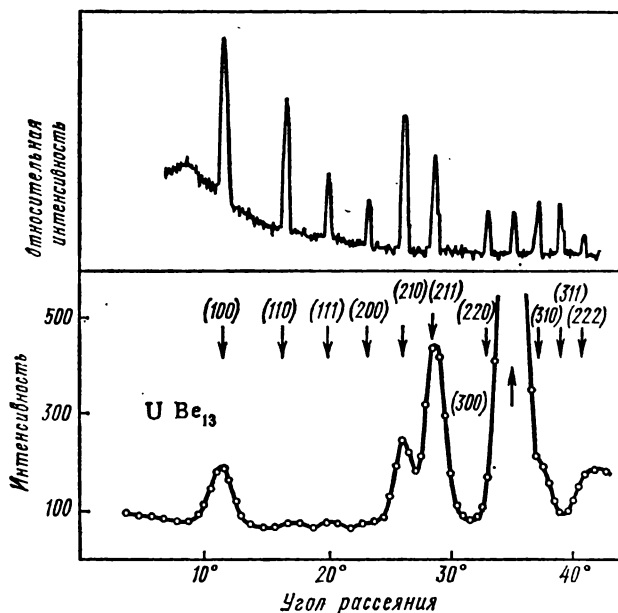


Рис. II.46. Рентгенограмма (вверху) и нейтронограмма UBe_{13}

чений Z нельзя установить рентгенографически, образуется структура типа CsCl или W (см. рис. I.66), а значит, и степень беспорядка.

Напомним, что структура взаимозамещения в фазе CuZn (§ I.26) возникает при повышении температуры от 0 К (фазовый переход второго рода, см. § III.23), причем атомы Cu частично попадают в решетку Zn, и наоборот (статистически равномерное распределение). При очень высокой температуре атомы Cu и Zn статистически равномерно занимают обе подрешетки, т. е. становятся практически неразличимы. См. [2] (Ландау, Лифшиц). Если атомы каждого рода сидят в своей подрешетке, возникает структура CsCl. Если они распределены равномерно по всей решетке — структура W. Так как $Z_{\text{Cu}} = 31$ и $Z_{\text{Zn}} = 32$, то их рассеяния очень близки, т. е. они для рентгенографии неразличимы ни в той, ни в другой структуре. Но и нейтронографически установить степень беспорядка в CuZn тоже нельзя ввиду отсутствия изотопов, сильно различающихся по амплитуде рассеяния.

Для отожженного при температуре ниже 730°C FeCo, также образованного соседними атомами ($Z_{\text{Fe}} = 26$ и $Z_{\text{Co}} = 27$), рентгенографическое изучение свидетельствует о структуре типа W (I-решетки) и не позволяет обнаружить долю структуры CsCl. На рентгенограмме рис. II.47, а имеются только рефлексы 110, 200, 211, типичные для решетки типа W. Напротив, на нейтронограмме (рис. II.47, б) появляются также рефлексы 100, 111, 210, хотя иногда и ничтожной интенсивности. Отсюда вытекает, что беспорядок, ведущий к образованию заметного количества структуры CsCl, все же имеется.

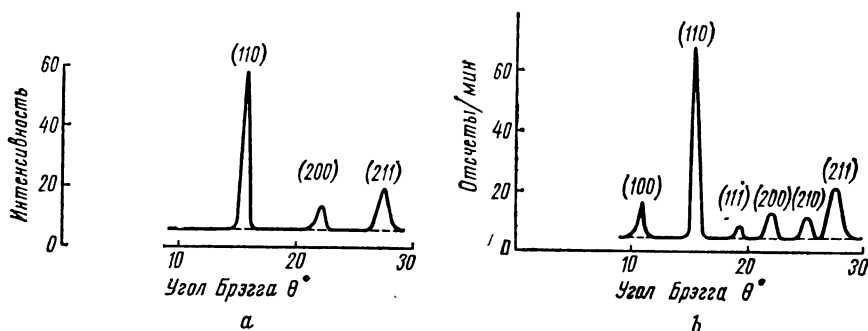


Рис. II.47. Рентгенограмма (а) и нейтронограмма (б) сплава FeCo

Нейтронограмма помимо разрешенных для структуры W рефлексов (110) и (200) (рис. II.47, б) имеет в этой же области углов довольно сильные добавочные рефлексы (100) и (111) (рис. II.47, б), свидетельствующие о переходе от структуры W к структуре CsCl.

§ 34. Нейтронографическая характеристика магнитных структур

Исключительными по значению для полупроводниковой техники являются возможности нейтронографии в определении магнитных структур. Поскольку нейтрон имеет магнитный момент, он взаимодействует с магнитными моментами атомов кристаллической решетки (§ II.32); исключением является, когда нейтрон взаимодействует и с электронами структуры [42], [43]. В отличие от рентгеновского структурного фактора вклад в нейтронный осуществляется только немногими электронами атома.

Парамагнитные вещества ($\uparrow\downarrow$). В парамагнитных веществах магнитные моменты атомов расположены неупорядоченно. На рассеяние нейтронов ядрами атомов накладывается диффузное рассеяние с угловой зависимостью, вызванное электронами, участвующими в образовании магнитного момента. Парамагнитное состояние возникает выше точки Кюри для ферромагнитных или выше точки Нееля (Кюри) для антиферромагнитных веществ.

Ферромагнитные ($\uparrow\uparrow$) и антиферромагнитные ($\uparrow\downarrow$) вещества (ферромагнетики, соответственно антиферромагнетики). Параллельное или антипараллельное расположение магнитных моментов наблюдается у этих веществ ниже некоторой температуры, называемой точкой Кюри T_c для перехода $\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\uparrow$ и точкой Нееля для перехода $\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$. (Выше этой температуры магнитные моменты переориентированы.) Рассеяние нейтронов такими решетками резко отличается от рассеяния парамагнитными решетками.

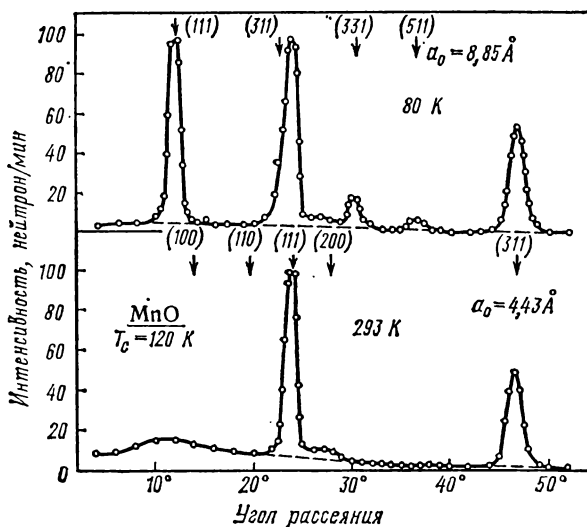


Рис. 11.48. Нейтронограммы MnO ниже и выше точки Нееля

В случае ферромагнитных веществ взаимоналагающиеся ядерное и магнитное рассеяния могут быть разделены на части — изотропную (ядерное рассеяние) и обладающую угловой зависимостью (магнитное рассеяние) — и сделаны выводы о характере последнего.

Антиферромагнитные вещества отличаются от ферромагнитных тем, что у антиферромагнитных рефлексы возникают под углами θ , где ядерное рассеяние не наблюдается. Это можно уяснить, сопоставив (рис. 11.48) нейтронограммы одного и того же вещества MnO (антиферромагнитного ниже точки Нееля, 120 K) в областях выше (293 K) и ниже (80 K) этой температуры. На низкотемпературной нейтронограмме видны дополнительные рефлексы (331), (551) и др. Из нее следует, что период идентичности магнитной элементарной ячейки a_m вдвое больше рентгенографического a_R (рис. 11.49) и ряд других существенных выводов [43], [46], [5].

Ферримагнитные вещества. Частным случаем антиферромагнетизма является ферримагнетизм ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$), например, в таких веществах,

как MnBi , в которых результирующий момент антисимметричных ориентировок не равен нулю.

Принципиальный и практический интерес, особенно для электроники, представляют вещества, кристаллизующиеся в структуре шпинели, например Fe_3O_4 или $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$. Представим себе плотную кубическую гранецентрированную решетку, но с элементарной ячейкой, имеющей удвоенное ребро. В такой ячейке было бы $4 \times 8 = 32$ атома в узлах, 32 октаэдрических и 64 тетраэдрических междоузлия. Пред-

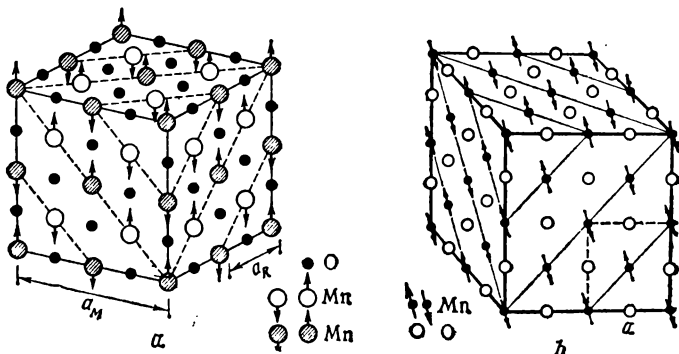


Рис. II.49. Магнитная элементарная ячейка MnO в антиферромагнитном состоянии:

a и b — две обсуждаемые структуры; b — интерпретация по [12, с. 280]; возможно, спины направлены вдоль оси 3; $a_M = 2a_R$

ставим себе, что в 32 узлах находятся атомы (ионы) кислорода, а в 32 октаэдрических междоузлиях — атомы* (ионы) Fe^{II} . В таком случае возникло бы соединение FeO (тип решетки NaCl). В реальном « FeO » на 32 атома O приходится примерно 31 атом Fe . С образованием Fe_3O_4 на 32 атома O приходится всего 24 атома Fe в разных валентных состояниях (16 отвечающих Fe^{III} , + 8 отвечающих Fe^{II}). Интересно, что при окислении FeO не кислород диффундирует в « FeO », а железо диффундирует из « FeO », где остается 24 атома на 32 атома кислорода. Из этих 24 атомов только 16 остаются в октаэдрических междоузлиях (т. е. по 3 соседа на атом O), а 8 переходят в тетраэдрические междоузлия. Таким образом возникает структура $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4 = \text{M}_3\text{O}_4$, структура вычитания и деления. Обычно различают структурные типы шпинели и антишпинели (обратной шпинели).

В нормальной шпинели, например $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}^{\text{III}}\text{O}_4$, все 16 атомов (III) занимают октаэдрические междоузлия, а все 8 атомов (II) — тетраэдрические (рис. II.50, а). Заряды атомов по [48].

В обратной шпинели тетраэдрические междоузлия занимают 8 атомов (III), а 16 октаэдрических занимают поровну 8 атомов (II)

*В литературе о строении шпинелей и антишпинелей общепринято пользоваться зарядами ионов по Борну (см. гл. IV), т. е. Fe^{2+} , Fe^{3+} . В действительности заряды Fe^{2+} и т. п. меньше борновских. Условно мы пишем Fe^{II} , Fe^{III} и т. п.

и 8 атомов (III). Ферриты типа $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ образуют, как правило, структуру обратной шпинели (рис. 11.50, б).

Если бы в магнетике $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ магнитные моменты каждого двух атомов Fe^{II} и одного атома Fe^{III} были направлены в одну сторону ($\uparrow\uparrow\uparrow$), магнитный момент трех атомов был бы равен $14\mu_B$ (магнетонов Бора) [15]. Экспериментально же найдено $4,07\mu_B$. По предположению

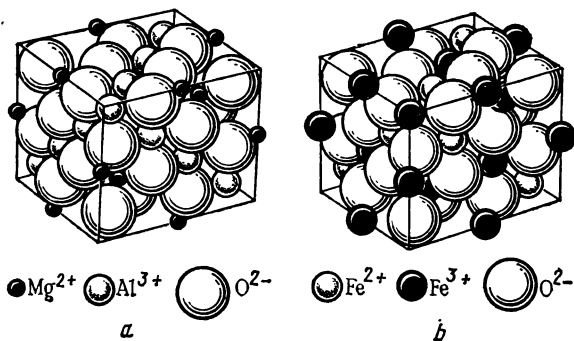


Рис. 11.50. Структуры шпинели и антишпинели: *a* — элементарная ячейка нормальной шпинели MgAl_2O_4 : $[8\text{Mg}^{2+}(16\text{Al}^{3+})32\text{O}^{2-}]$; *b* — элементарная ячейка обратной шпинели Fe_3O_4 : $[8\text{Fe}^{2+}(8\text{Fe}^{2+}, 8\text{Fe}^{3+})32\text{O}^{2-}]$ (в круглых скобках — «ионы», занимающие октаэдрические междоузлия по [48])

Нееля, это можно объяснить тем, что магнитные моменты Fe^{III} антипараллельны и результирующий момент определяется только Fe^{II} -атомами, каждому из которых должен соответствовать $\mu = 4,2\mu_B$, что близко к экспериментальному. Этому случаю отвечает схема



Киттель [4] излагает эту модель так, что ионы Fe^{3+} , находящиеся в октаэдрических междоузлиях, имеют моменты, антисимметричные моментам Fe^{3+} -ионов, находящихся в тетраэдрических междоузлиях.

А. Ф. Иоффе [48, с. 469] подчеркивает, что нахождение в октаэдрических междоузлиях обратной шпинели как Fe^{2+} -, так и Fe^{3+} -«ионов» облегчает переход электронов между ионами в электрическом поле, причем Fe^{2+} - и Fe^{3+} -ионы без труда обмениваются местами. В нормальных шпинелях такой облегченный механизм перехода невозможен, ибо электроны атомов (II и III), находящихся в разных кристаллографических положениях, обладают разной энергией.

Эта модель антишпинели не свободна от недостатков, ибо все октаэдрические междоузлия должны быть идентичны и не исключено предположение, что они заняты идентичными ионами Fe^{2+} в усредненных валентных состояниях.

Исследование доменов. В магнитных материалах, в том числе полупроводниковых, возникают области с определенным расположением магнитных моментов — домены (рис. 11.51) по [5]. Наличие доменов вызывает рассеяние нейтронов под малыми углами, т. е. может быть исследовано. В равной мере нейтронография позволяет изучать структур-

ную ориентировку (мозаику) микрокристаллитов в таких веществах, как, например, железо.

Исследование процессов механической обработки, отжига и т. д. Интенсивная разработка новых направлений использования нейтронографии в целях характеристики фазового состояния систем быстро открывает новые пути. В частности, нейтронография расширяет возможности изучения структур кристаллов после холодной обработки и отжига, структур аморфных веществ и др.

Нейтронографические исследования полупроводников только начинаются, и буквально все перечисленные выше специфические направления нейтронографии представляют для науки о полупроводниках исключительный интерес.

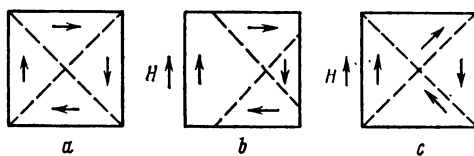


Рис. II.51. Домены в магнитных материалах по Киттелю: [5]:

a — немагнитное состояние; *b* — намагнитенное вследствие смещения границ доменов; *c* — намагнитенное вследствие поворота векторов намагниченности

Вопросы и задачи

1. Сформулируйте закон Мозели. Что такое постоянная Ридберга и в каких уравнениях она встречается?
2. Объясните образование K_α , K_β и других серий рентгеновских лучей.
3. Охарактеризуйте 4 квантовых числа и принцип Паули.
4. Что такое диаграмма состояния?
5. Как осуществляется термографический анализ?
6. Что такое кривые ликвидуса и солидуса?
7. Как различаются в микроскопическом (металлографическом) анализе шлифы сплавов, фигуративные точки которых близки к эвтектической точке *E* и к точкам чистых компонентов *A* и *B*?
8. В случае эвтектической диаграммы с твердыми растворами из каких фаз состоит эвтектика?
9. Как разделить методом плавки компоненты непрерывного твердого раствора?
10. Какие фазы называются дальтонидами?
11. Равен ли брэгговский угол θ измеренному углу отражения α ?
12. Назовите разные методы укладки пленки в цилиндрическую камеру и особенности этих методов. В чем заключается метод обратной съемки?
13. Дает ли алмазная решетка рефлексы 200, 220, 400?
14. На каком излучении рентгенограмма покажет больше рефлексов: $\text{Cr } K_\alpha$; $\text{Co } K_\alpha$ или $\text{Cu } K_\alpha$ — и почему?
15. Алюминий снят на излучении $\text{Cu } K_\alpha$ и $\text{Co } K_\alpha$, β -излучение отфильтровано. Сколько линий будет на первой и второй рентгенограммах? $a = 4,040 \text{ \AA}$.
16. Какое излучение наиболее пригодно с точки зрения длины волны для прецизионной съемки алюминия ($a = 4,040 \text{ \AA}$)?
17. Каковы доводы в пользу выбора для рентгеносъемки излучения того или иного анода (медь, кобальт и т. п.) в зависимости от состава фазы? В случае многофазной системы? При необходимости точного определения периода идентичности? Что дает асимметричный метод укладки рентгенопленки? Что дает применение рентгендифрактометра?
18. Образец снят на $\text{Co } K_\alpha$ -излучения (β -излучение отфильтровано). Об-

наружены линии, отвечающие межплоскостным расстояниям d_{hkl} 3,02; 2,13; 2,08; 1,81; 1,75; 1,51; 1,355; 1,277; 1,246, 1,145; 1,089; 1,043 Å. С помощью графика $\sin \theta = f(\lambda/a)$ найти количество фаз в образце, структурный тип и периоды идентичности.

19. Что такое штрих-диаграмма и как ею пользоваться в фазовом анализе?

20. Напишите уравнение интенсивности рефлексов и объясните, от чего зависят факторы (множители): угловой, структурный, температурный, абсорбционный, повторяемости.

21. Можно ли использовать рентгеновский анализ как метод определения химического состава? Когда это целесообразно?

22. По какому уравнению можно определить величину зерен поликристаллического вещества по ширине линий рентгенограммы?

23. В каких пределах находятся величины зерна, доступные оценке рентгенографически и электронографически по ширине линий?

24. Сформулируйте 5 наиболее важных областей применений нейтронографии в структурном исследовании твердых тел.

25. Охарактеризуйте различие в ориентровке магнитных моментов атомов в случае парамагнитных, ферромагнитных, антиферромагнитных, ферримагнитных структур.

26. Почему период идентичности антиферромагнитной ячейки MnO вдвое больше парамагнитной?

Литература к гл. II

1. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1940.
2. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1942.
3. Немилов В. А. Общая металлография. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
4. Vogel R. Die Heterogene Gleichgewichte, 2. Aufl. Leipzig, 1959.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. 2-е изд. — М.: Физматгиз, 1962.
6. Schilling H. Festkörperphysik. — Leipzig: VEB, Fachbuchverlag, 1976.
7. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1975, с. 302.
8. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. — М.: Металлургия, 1969.
9. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронооптический анализ. — М.: Металлургия, 1970; Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. — М.: Металлургия, 1973.
10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. — М.: Физматгиз, 1961.
11. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. Гл. 1 и 6. — М.: Изд-во АН СССР, 1956.
12. Kleber W. Einführung in die Kristallographie. Berlin: VEB, 1969.
13. Соединения переменного состава/Под ред. Б. Ф. Ормонта. — Л.: Химия, 1969.
14. Ормонт Б. Ф. Кристалл и его константы. — УФН, 16, 1001, 1936.
15. Физика поверхности полупроводников. М.: ИЛ, 1959.
16. Ehrlich P. — Z. f. Elektrochem., 45, 362, 1939.
17. Straumanis M. E., Li H. W. Z. f. anorgan. Ch., 305, 43, 1960.
18. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 153, 1115, 1963; 166, 1393, 1966.
19. Смирнова В. И. — Изв. АН СССР, Неорганические материалы, II, 1261, 1966.
20. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 1, 1457, 1956.
21. Хачванкян М. А. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 21, 575, 1947.
22. Ормонт Б. Ф. Химия и строение материи. — М.—Л.: ОНТИ, НКТП, 1934.

23. Юбилейному Менделеевскому съезду в ознаменование 100-летней годовщины со дня рождения Д. И. Менделеева. — М.: Госхимиздат, 1934.
24. Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1944; Берг Л. Г. Введение в термографию. — М.: Наука, 1969.
25. Электронно-микроскопическое изображение дислокаций и дефектов упаковки: Справочное руководство/ Под ред. В. М. Косевича, Л. С. Палатника. — М.: Наука, 1976.
26. Векшинский С. А. Новый метод металлографического исследования сплавов. — М.—Л.: ОТИЗ, 1944.
27. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е., Кишкин С. Т. и др. Физическое металловедение. — М.: Metallurgizdat, 1955.
28. Татарский В. Б. Кристаллооптика. Иммерсионный метод исследования минералов. — М.: Недра, 1965; Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. — М.: Недра, 1965.
29. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 20, 947, 1946; Acta Physicochem. URSS, 20, 503 737, 1945.
30. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. — М.: Мир, 1968.
31. Иевиньш А. Ф., Озол Я. К. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметрическим методом. — Рига: Изд-во АН ЛССР, 1956.
32. Гуревич А. М., Ормонт Б. Ф. — ЖТФ, 26, 1106, 1956.
33. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968.
34. Bunn C. W. Chemical Crystallography. Oxford, 1948.
35. Азаров Л., Бургер Н. Метод порошка в рентгенографии. — М.: ИЛ, 1961.
36. Ормонт Б. Ф., Смирнова В. И. — ЖФХ, 30, 2588, 1956; Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 30, 1327, 1956.
37. Раковский А. В. Введение в физическую химию. — М.: ОНТИ, 1938, с. 207 и сл.
38. Тартаковский П. С. Экспериментальные основания волновой теории материи. — Л.—М.: ГТТИ, 1932.
39. Корсунский М. И. Оптика, строение атома, атомное ядро. — М.: Наука, 1964.
40. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия электронов. — М.: Физматгиз, 1963.
41. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
42. Бекон Дж. Дифракция нейтронов. — М.: ИЛ, 1957.
43. Шулл С. Г. Современные физические методы исследования в металловедении. — М.: Metallurgizdat, 1958, с. 176.
44. Rundle R. E., Shull C. G., Wollan E. O. Acta Crystallogr., 5, 22, 1952; Hunt E. B., Rundle R. E. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4777, 1951.
45. Ормонт Б. Ф. — Кристаллография, 1, 142, 1956.
46. Селвуд П. Магнетохимия. — М.: ИЛ, 1958.
47. Ardenne M. V. Tabellen zur angewandten Kernphysik. Berlin, 1956.
48. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников, 1957.
49. Ормонт Б. Ф., Смирнова В. И. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, VII, 908, 1971.
50. Уманский Я. С., Трапезников А. К., Китайгородский А. А. Рентгенография. — М.: Машгиз, 1951.
51. Миркин А. И. — Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов — М.: Физматгиз, 1961.
52. Ормонт Б. Ф., Смирнов В. И. Создание управляющих микроприборов физико-химическими методами. — М.: Знание, 1977, вып. 4.
53. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. — М.—Л.: Техтеоретиздат, 1950.

§ 1. Введение

Термодинамика изучает *тепловую форму движения материи* в связи не только с термическими, но и с любыми другими физическими явлениями и процессами — электрическими, магнитными, механическими, оптическими и т. д. Можно определить термодинамику как науку, изучающую *связи между превращениями вещества и превращениями энергии*.

Нет ни одного процесса ни на Земле, ни в космосе, в котором бы не имели места тепловые формы движения, будь то в мертвой или живой материи. Нет ни одной машины, в работе которой не пришлось бы считаться с принципами и законами термодинамики.

Термодинамика рассматривает столь общие вопросы естествознания, что глубоко затрагивает самые разнообразные проблемы — от философских до узко практических конкретных задач. Эта ее многогранность обуславливает существование нескольких формулировок даже основных законов термодинамики (см. [1—8]).

Химическая термодинамика изучает приложения термодинамики к фазовым или химическим превращениям. В фазовых превращениях исходный состав вещества, образующего различные фазы, не меняется. Изменяется лишь структура фаз, а иногда и их агрегатное состояние (например, переход серого олова в белое или плавление олова).

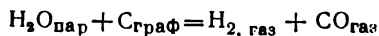
Химическими мы называем превращения, сопровождающиеся химическими реакциями.

Химическая термодинамика [1] и химическая кинетика помогают ответить на вопрос, возможно или невозможно протекание в системе тех или иных процессов, в каких условиях возможна или невозможна та или иная реакция, как ее обеспечить или каким образом ее можно избежать. Являясь точной наукой, химическая термодинамика исследует процессы в конкретных термодинамических системах и в конкретных термодинамических условиях.

§ 2. Термодинамические системы, условия, процессы

Как известно, *химическая система* — это мысленно выделенная из среды совокупность химических компонентов в том или ином фазовом состоянии. *Термодинамическая система* — это мысленно выделенная из среды совокупность химических компонентов и продуктов реакции (в точно указанном фазовом состоянии), начальное и конечное состояния, а значит, и уравнения которых, равно как и конкретные параметры (условия) — концентрация, температура и давление, — заданы.

При описании термодинамической системы неправильно, например, писать $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$. Следует писать



Термодинамические системы и окружающая среда. *Изолированные* термодинамические системы с окружающей средой ни энергией, ни веществом не обмениваются, *закрытые* обмениваются только энергией, а *открытые* обмениваются и энергией и веществом.

Термодинамические параметры и условия. *Интенсивные* термодинамические параметры не зависят от числа частиц в системе (давление, температура), а *экстенсивные* зависят от числа частиц (объем, энергия и др.).

В термодинамике особо выделяются *стандартные условия*: температура $T = 298,15 \text{ К}$ и давление $p = 101\,325 \text{ Па}$, для которых приводятся табличные справочные данные.

Кроме того, термин «стандартные» применяется (в иных смыслах) еще в трех случаях: *стандартные состояния* (см. § III.12), *стандартные значения термодинамических функций* (см. § III.12), *стандартные (нормальные) значения свободной энергии* (см. § III.19) в уравнении изотермы химической реакции.

Равновесие в термодинамических системах. Изолированной термодинамической системой, находящейся в равновесии (в отсутствие электрического или магнитного поля), называется система, для которой справедливы одновременно условия:

- 1) давление во всех точках одинаково (механическое равновесие);
- 2) температура во всех точках одинакова (термическое равновесие);

3) состав и строение фаз не изменяются и не могут самопроизвольно изменяться со временем (химическое равновесие) (см. § III.10).

Третье условие требует оговорки. Как известно, смесь кислорода с водородом ($2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}}$) — гремучий газ — в стандартных условиях не изменяется тысячелетиями (не образует воду) ввиду ничтожной скорости реакции, хотя система не находится в термодинамическом равновесии. Реакция заторможена. Но зажженной спички достаточно, чтобы произошел взрыв. Активно протекает реакция и в присутствии платиновой черни (которая является в данном случае *катализатором*). Лишь после превращения гремучего газа в воду система находится в состоянии *истинного равновесия*: ее состав при сохранении T и p системы не только не изменяется, но и не может изменяться.

Системы, находящиеся в истинном равновесии, называются *стабильными*; в заторможенном неравновесном состоянии — *метастабильными*, *квазистабильными*. Если скорость протекающей реакции заметна, — *лабильными*. Если скорость значительна или если хотят подчеркнуть, что равновесие не достигнуто, — *нестабильными*.

В стандартных условиях алмаз метастабилен в отношении перехода в графит; полупроводник серое олово метастабилен в отношении перехода в белое олово.

В термодинамике постулируется, что изолированная система при отсутствии внешнего воздействия всегда приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти. Это в принципе верно, вопрос только в сроке (см. выше).

Если термодинамическая система самопроизвольно может переходить от заданного начального к некоторому конечному состоянию, то в целях получения строгих научных характеристик целесообразно переход осуществлять в *ф и к с и р о в а н н ы х* условиях, чтобы устранить источники расхождения результатов, неминуемые, если во время реакции будут бесконтрольно изменяться температура, давление, условия теплопередачи к среде и от среды и т. д.

Термодинамические процессы. Различают в зависимости от условий протекания следующие виды термодинамических процессов: *изотермические* — система обменивается энергией с окружающей средой при постоянной температуре. Если при реакции выделяется Q джоулей, то система для сохранения $T = \text{const}$ должна их отдать окружающей среде, и, наоборот, если поглощается Q джоулей, получить их от среды (термостатирование); *адиабатические* — отсутствует теплообмен со средой, температура системы растет или падает, например, если над системой совершается работа или система совершает работу (с выделением или поглощением Q джоулей); *изобарические* (при постоянном давлении); *изохорические* (при постоянном объеме).

Обычно в химической термодинамике соблюдаются *д в а у с л о в и я о д н о в р е м е н н о*: процесс проводится при постоянных температуре и давлении (изобарно-изотермический) или при постоянных температуре и объеме (изохорно-изотермический).

Основные общенаучные задачи химической термодинамики. Они заключаются, во-первых, в определении *т е п л о в ы х э ф ф е к т о в р е а к ц и й*; во-вторых, в установлении условий *в о з м о ж н о с т и* или *н е в о з м о ж н о с т и* их протекания в том или ином направлении; в-третьих, в установлении условий, при которых различные фазы одного и того же компонента или разных химических компонентов могут находиться в *х и м и ч е с к о м р а в н о в е с и и*.

Специфической особенностью термодинамического подхода является то, что установление термодинамической невозможности протекания данной реакции в данных условиях является *о д н о з н а ч н ы м* выводом, тогда как установление термодинамической возможности протекания реакции *н е в с е г д а о з н а ч а е т о с у щ е с т в и м о с т ь* последней, так как для этого необходима достаточная скорость процесса. Например, с точки зрения химической термодинамики алмаз должен самопроизвольно превращаться в графит при комнатной температуре и атмосферном давлении. Однако скорость реакции

в этих условиях так ничтожно мала, что алмаз существует тысячелетиями без следов перехода. Для получения ответа на подобные и другие вопросы должны быть проведены расчеты термодинамических функций. К ним мы и переходим.

§ 3. Термодинамические функции.

Внутренняя энергия.

Энтальпия. Теплота. Работа

Важнейшей характеристикой состояния системы являются термодинамические функции. Они делятся на две категории: одни являются *функциями состояния* системы, т. е. зависят от начального и конечного состояния системы, но не зависят от пути процесса; другие не являются функциями состояния.

Значения термодинамических функций рассчитываются на 1 моль или на молярную массу (см. гл. VII) как единицу массы; на молярный объем как единицу объема. К ним отнесены и величины термодинамических функций в справочниках и учебной литературе.

Внутренняя энергия (E), энтальпия (H). Сумма всех видов энергии, присущих данной изолированной системе и переходящих друг в друга, (исключая энергию ее механического движения в пространстве), называется *внутренней энергией системы*. Внутренняя энергия является функцией состояния системы, т. е. не зависит от пути процесса.

Различны функции: *внутренняя энергия E* (ее изменения характеризуют процесс, проведенный при постоянном объеме) и *энтальпия, «теплосодержание» H* (ее изменения характеризуют процесс, проведенный при постоянном давлении). Так как определение абсолютных значений функций E и H затруднено, для расчетов обычно находят изменения этих функций ΔE и ΔH . Если процесс проведен изотермически, при T К, то изменение записывается ΔE_T , соответственно ΔH_T . Если системе сообщена энергия путем нагревания от T_1 до T_2 К, то изменение записывается так: $\Delta E_{(T_1 \rightarrow T_2)}$ или $\Delta E_{T_1}^{T_2}$; соответственно $\Delta H_{(T_1 \rightarrow T_2)}$ или $\Delta H_{T_1}^{T_2}$. При этом

$$\Delta H_T = \Delta E_T + \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (\text{III.1})$$

При $V = \text{const}$ величина работы расширения (или сжатия) $\int_{V_1}^{V_2} P dV$, естественно, равна нулю.

Теплота и работа реакции. Изменить внутреннюю энергию системы можно, например, нагреванием или охлаждением, т. е. путем теплопередачи от внешней среды системе или от системы среде, а также передачей ей энергии в результате работы, произведенной над системой (например, адиабатическим сжатием газа,) или работы, совершенной самой системой (например, адиабатическим расширением газа).

Работа и теплота в советской литературе рассматриваются как формы передачи энергии $\pm A$, соответственно $\pm Q$, а не как формы энергии. Работа и теплота зависят от пути процесса и не являются функциями состояния. См. [6., с. 37], [44].

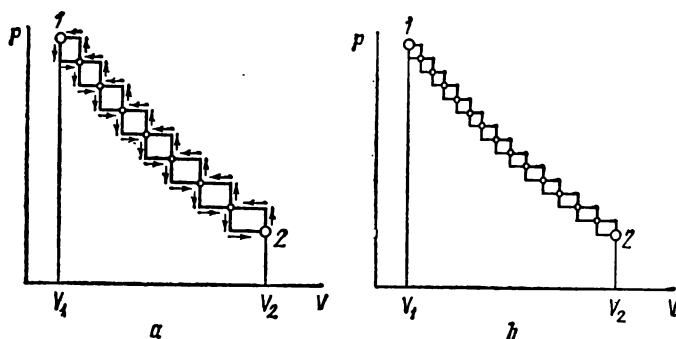


Рис. III.1. Схематическое изображение необратимых процессов по [1]

Иногда внутреннюю энергию определяют как функцию, приращение которой ΔE равно энергии, сообщенной системе через теплопередачу (Q) минус совершенная системой работа (A)*. См. уравнение (III.56).

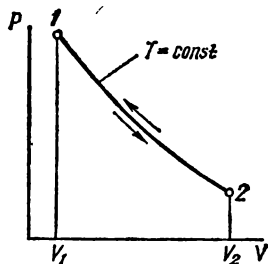


Рис. III.2. Схематическое изображение обратимого процесса

Обратимые и необратимые процессы. Процессы обмена энергией между системой и окружающей средой (через работу или теплопередачу) дают нам повод для сопоставления необратимых (рис. III.1) и обратимых процессов (рис. III.2).

Рассмотрим изолированную систему под невесомым поршнем в рамках $p - V$ -диаграммы ($T = \text{const}$). При уменьшении давления на $-\Delta p$ система расширится на $+\Delta V$. Снова уменьшится давление на $-\Delta p$ и система расширится на $+\Delta V$ и т. д. Переведем ее из состояния 1 в состояние 2. Затем увеличим давление на $+\Delta p$ с результирующим сжатием $-\Delta V$ и т. д. и так переведем систему в исходное состояние 1 при исходных объеме, давлении и температуре.

*В классической термодинамике подразумевали под A механическую работу (например, работа паровой машины). Правильно определять внутреннюю энергию как функцию, приращение которой ΔE равно сумме энергий, сообщенных системе (фазе) через теплопередачу (Q), механическую работу (A), энергию поглощенных квантов электромагнитных колебаний ($h\nu$) (фотонов), энергию поглощенных квантов акустических колебаний (фононов), энергию торможения носителей заряда в электрическом поле и др. См. § III.5.

Как видим, пути прямой и обратной реакций не совпадают (рис. III.1, *a*), процесс является необратимым. Уменьшим значения Δp и, значит, ΔV (рис. III.1, *b*). Пути прямой и обратной реакций сближаются, но все же не совпадут. Лишь в предельном случае бесконечно малых изменений dp , соответственно dV , пути реакций совпадут, процесс будет проведен обратимо (рис. III.2).

В термодинамике иногда удобно рассматривать вместо необратимых процессов воображаемые обратимые процессы как предельные случаи необратимых, имеющие место при бесконечно малых изменениях параметров систем.

§ 4. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Закон Авогадро

Уравнение состояния идеальных газов выражает зависимость между давлением, объемом и абсолютной температурой газа:

$$pV = nRT, \quad (\text{III.2})$$

где p — давление, V — объем, n — число молей газа, T — абсолютная температура (К), R — универсальная газовая постоянная (равная $8,3166 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Из уравнения (III.2) следует, что $V = nRT/p$. Отсюда объем 1 моля идеального газа в нормальных условиях ($273,15 \text{ К}$, $101,325 \text{ кПа}^*$) $V = 22,4 \text{ л}$. В стандартных условиях ($298,15 \text{ К}$; $101,325 \text{ кПа}^*$) объем 1 моля идеального газа $V^0 = 24,5 \text{ л}$.

Согласно закону Авогадро в равных объемах разных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое количество молекул. 1 моль газа содержит постоянное число (постоянная Авогадро) молекул:

$$N_0 = 6,0247 \cdot 10^{23}.$$

Поэтому, например, плотности идеальных газов при одинаковых температурах и давлениях относятся как их молекулярные массы.

Значение универсальной газовой постоянной в физике и физической химии. Постоянная Больцмана. Не следует думать, что универсальная газовая постоянная применяется лишь в уравнениях, относящихся к газообразному состоянию. Нельзя не обратить внимание на ее фундаментальное значение во всех разделах физики и прежде всего в физике и физической химии твердых фаз. Это же относится к играющей огромную роль в уравнениях статистической физики постоянной Больцмана $k = R/N_0$.

Реальные газы. В 1871 г. Ван-дер-Ваальс предложил для реальных газов уравнение

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT, \quad (\text{III.3})$$

где V — объем газа, a и b — постоянные. Смысл поправки a/V^2 в том, что между молекулами газа существуют силы притяжения, увеличивающие действие внешнего давления обратно пропорционально квадрату объема газа. Постоянная b является поправкой на влияние собственного объема молекул газа, который примерно равен $b/4$. Поэтому при больших сжатиях объем уменьшается медленнее, чем следует из уравнения (III.3). Поправка b играет существенную роль в теории диэлектриков в связи с уравнениями Клаузиуса—Мосотти и Дебая (см. § IV.14).

*101, 325 кПа = 1 атм.

Остановимся на ее характеристике в теории Ван-дер-Ваальса. Считая молекулу шарообразной, легко находим ее объем: $v_m = 4/3\pi r^3$, где r — радиус шара. Следовательно, собственный объем V_0 числа N_0 молекул в 1 моле равен $V_0 = 4/3\pi r^3 N_0$. Однако, как мы знаем, объем пространства, занимаемый шарами, зависит от типа упаковки. В случае плотных упаковок в кристалле реальный собственный объем 1 моля $V_m = \frac{100}{74} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 N_0$; в случае простой кубической $V_m = \frac{100}{52} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 N_0$, т. е. вдвое больше, чем суммарный объем шаров. Ван-дер-Ваальс, естественно, принял, что и для газов величина поправки b в уравнении (III.3) (которую он называл кообъемом) должна быть больше, чем суммарный объем «шаров» V_0 :

$$b = K \frac{4}{3} \pi r^3 N_0 = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 N_0 = 4V_0, \quad (\text{III.4})$$

т. е. что поправка b равна учетверенному собственному объему шарообразных молекул с жестким радиусом; $b/4 = V_0$.

§ 5. Теплоемкость газов и твердых фаз. Уравнения Дебая, Эйнштейна, Нернста—Линдемана. λ-Пики на кривых теплоемкости

При $T = 0$ К внутренняя энергия E_0 и энтальпия H_0 даже стабильной монокристаллической фазы не равны нулю. Фаза обладает «нулевой энергией» (см. ниже). [Если при этой температуре перевести стабильную твердую фазу в другую, то к внутренней энергии E_0 добавится ничтожная (см. § III.14) энергия фазового перехода $\Delta E_{\text{ф.п.}}$] Если твердой фазе при 0 К сообщить энергию ΔE при постоянном объеме, то будет иметь место увеличение внутренней энергии фазы. Одновременно температура фазы увеличится до T К. Мерой увеличения внутренней энергии в отсутствие фазового перехода является интеграл

$$\Delta E_{0 \rightarrow T} = \int_0^T C_V dT; \quad \Delta E_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \quad (\text{III.5})$$

где C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме. $C_V = (\partial E / \partial T)_V$, Дж·моль⁻¹·град⁻¹. Очевидно,

$$E_T = E_0 + \Delta E_{0 \rightarrow T} = E_0 + \int_0^T C_V dT. \quad (\text{III.6})$$

В химической термодинамике (в основе расчетов которой лежат уравнения химической реакции, задающие сразу молярные количества) пользуются молярными теплоемкостями.

Увеличение энергии ΔE , выраженное уравнением (III.5), затрачивается: а) на колебательную энергию кристаллической решетки, увеличивающую амплитуду колебаний атомов; б) на повышение внутренней энергии электронных уровней; в) на увеличение вращательной энергии групп атомов и др.

Аналогичным механизмом вызвано увеличение *энтальпии фазы**, осуществляемое при постоянном давлении; при этом

$$\Delta H_{0 \rightarrow T} = \int_0^T C_P dT; \quad \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT, \quad (\text{III.7})$$

где C_P — молярная теплоемкость при постоянном давлении; $C_P = (\partial H / \partial T)_P$, ее размерность Дж·моль⁻¹·град⁻¹. Очевидно,

$$H_T = H_0 + \Delta H_{0 \rightarrow T} = H_0 + \int_0^T C_P dT. \quad (\text{III.8})$$

В системе, состоящей из нескольких неразстворимых друг в друге фаз, например А + В + С, при отсутствии фазовых переходов и химического взаимодействия изменение внутренней энергии (и энтальпии) равно сумме изменений внутренней энергии (соответственно энтальпии) всех фаз:

$$\Sigma \Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B + \Delta E_C + \dots; \quad \Sigma \Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C + \dots \quad (\text{III.9})$$

При этом, например,

$$\Sigma \Delta H_{0 \rightarrow T} = \int_0^T (C_{P, A} + C_{P, B} + C_{P, C}) dT = \int_0^T \Sigma C_P dT, \quad (\text{III.10})$$

а при переходе $T_1 \rightarrow T_2$

$$\Sigma \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_P dT. \quad (\text{III.11})$$

Молярные теплоемкости газов. В *одноатомных* газах (He и др.) атомы движутся только поступательно по трем координатным осям, и их молярная теплоемкость $3/2R = 12,5$ Дж·град⁻¹·моль⁻¹.

Для *двухатомных* газов (H_2 и др.) учитывается еще вращение молекул, а также колебательные движения атомов по отношению к центру тяжести молекулы (в меру ее жесткости, растущей с температурой). В этом случае в пределе при высоких температурах

$$C_V = \frac{3}{2} R_{\text{поступ}} + \frac{2}{2} R_{\text{вращ}} + \frac{2}{2} R_{\text{колеб}} = \frac{7}{2} R = \\ = 29,1 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Молярные (атомные) теплоемкости твердых фаз. Мы не имеем здесь возможности сопоставлять предложенные теории теплоемкости и ограничимся очень беглыми замечаниями. Важной вехой, послужившей уточнению величин атомных масс и открытию закона Менделеева, явился закон Дюлонга и Пти, согласно которому атомная теплоемкость твердых простых веществ при комнатной температуре равна $26,6$ Дж·град⁻¹·моль⁻¹.

Квантовая теория теплоемкости позволила рассчитывать значения теплоемкости. При этом было показано, что для разных температурных интервалов пригодны различные уравнения; при комнатной температуре для теплоемкости

*При отсутствии фазовых переходов.

твердых простых веществ пригодно, например, уравнение Линдемана, из которого вытекает, что для 1 моля

$$C_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 3R. \quad (\text{III.12})$$

Значит, $C_V = 24,94$ Дж·град⁻¹·моль⁻¹ (здесь R — универсальная газовая постоянная). В отличие от одноатомных газов ($C_V = 3R/2$) атомы твердых веществ обладают помимо кинетической энергии также потенциальной и в обоих случаях — по три степени свободы, что и приводит к $C_V = 3R$.

Согласно эмпирической формуле Нернста

$$C_P = C_V + 0,0214 C_P^{\frac{1}{2}} (T/T_S). \quad (\text{III.13})$$

Упрощая, принимают

$$C_P = C_V + 0,0214 C_V^{\frac{1}{2}} (T/T_S). \quad (\text{III.14})$$

Температурный ход теплоемкости имеет существенные особенности. Как следует из третьего закона термодинамики (§ III.15), вблизи абсолютного нуля температур значения теплоемкости превращаются в нуль. В области от 0 до 3—5 К их значениями можно пренебречь. От 5 до 25 К их ход подчиняется закону кубов Дебая и соответственно уравнению Дебая (III.17).

Характеристическая температура. При более высоких температурах ход кривых теплоемкостей отображается рис. III.3, а. Для разных веществ кривые сходны, но не совпадают. Если каждому веществу приписать собственную температурную шкалу, можно привести кривые к совпадению. Для этого надо принять, что каждому веществу отвечает своя характеристическая температура $\theta = \beta\nu = h\nu/k$ К, где ν — частота колебаний атомов в решетке, h — постоянная Планка и k — постоянная Больцмана. Частота ν вычисляется, например, по формуле Линдемана:

$$\nu = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_S}{AV^{2/3}}}, \quad (\text{III.15})$$

где T_S — температура плавления, A — атомная масса и V — атомный объем.

Так как $\beta = \frac{1}{k} = \frac{6,6252 \cdot 10^{-27}}{1,38042 \cdot 10^{-23}} = 4,80 \cdot 10^{-11}$ с·град, то мы можем написать сразу формулу для θ :

$$\theta = \beta\nu = 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_S}{AV^{2/3}}} = 134,4 \sqrt{\frac{T_S}{AV^{2/3}}}. \quad (\text{III.16})$$

Рассчитаем характеристическую температуру свинца. $T_S = 600$ К; $A = 207,2$; $V = 207,2/11,3 = 18,33$ см³; $V^{2/3} = 6,95$. Отсюда $\theta_{\text{Pb}} = 134,4 \times \sqrt{0,416} = 134,4 \cdot 0,645 = 87$ К. В табл. III.1 приведены характеристические температуры ряда веществ.

Если таким образом (или иначе) найти характеристические температуры веществ (табл. III.1) и по оси абсцисс отложить приведенные температуры T/θ , то все точки $C_V = f(T/\theta)$ лягутся на одну кривую (рис. III.3, б). Разные участки этой кривой описываются разными уравнениями.

Область от 5 до 30 К. Закон кубов Дебая. Для этой области температур хорошие результаты дает уравнение

$$C_V = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3, \quad (\text{III.17})$$

известное как закон кубов Дебая. Например, для меди при $T = 14,5 \text{ К}$ $C_{V \text{ эксп}} = 0,167$, $C_{V \text{ расч}} = 0,171$; при $17,2 \text{ К}$ $C_{V \text{ эксп}} = 0,289$, $C_{V \text{ расч}} = 0,289 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

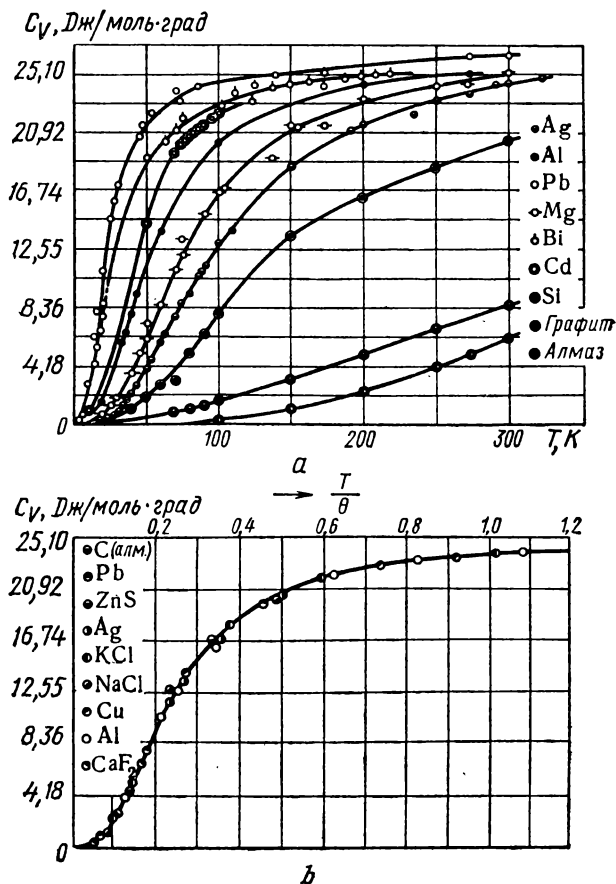


Рис. III.3. Зависимость теплоемкостей C_V :

a — для простых веществ от T , К (для кремния, а особенно графита и алмаза резкие отклонения от закона Дюлонга и Пти); b — для твердых веществ от T/θ (значения C_V для разных простых веществ, в том числе для алмаза, ложатся на одну кривую)

Область от 30 до 300 К (и выше). Уравнения Эйнштейна и Нернста—Линдемана. В этой области для большинства веществ (исключения — алмаз, кремний, бор) справедливы уравнения Эйнштейна и Нернста—

Линдемана. Согласно Эйнштейну,

$$C_V = 3R \frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \left(\frac{\beta v}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1 \right)^2} = 3R \frac{e^{\frac{\theta}{T}} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}, \quad (\text{III.18})$$

где e — основание натуральных логарифмов. Множитель справа от R легко вычисляется и табулирован. Для температур ниже комнатной он является правильной дробью.

Таблица III.1
Характеристические температуры некоторых веществ

Вещество	θ , К	Вещество	θ , К
Водород	105	Тантал	245
Дейтерий	97	Хром	485
Медь	315	Молибден	380
Серебро	215	Вольфрам	310
Золото	170	Железо	430
Бериллий	900—1000	Никель	400
Магний	290—320	Палладий	275
Стронций	170	Платина	230
Цинк	220—250	Гелий	25—85
Кадмий	155—172	Неон	64
Алюминий	390	Аргон	80
Галлий	125	NaCl	281
Индий	100	KCl	227
Таллий	93—100	AgCl	183
Алмаз	1860	AgBr	144
Германий	290	CaF ₂	474
Олово	260	FeS ₂ (пирит)	645
Свинец	88		

Нернст и Линдеман предложили поправку к уравнению Эйнштейна, дающую лучшую сходимость результатов. Их уравнение определяет значение C_V как среднее арифметическое из двух членов:

$$C_V = \frac{3}{2} R \left[\frac{e^{\frac{\theta}{T}} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{e^{\frac{\theta}{2T}} \left(\frac{\theta}{2T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\theta}{2T}} - 1 \right)^2} \right]. \quad (\text{III.19})$$

Рассчитаем значения теплоемкости C_V свинца при 77 К (температура жидкого азота, при которой часто производится измерение свойств

полупроводников и металлов) по уравнению Нернста и Линдемана:

$$C_V = \frac{3 \cdot 8,317}{2} \left[\frac{e^{\frac{87}{77}} \left(\frac{87}{77} \right)^2}{\left(e^{\frac{87}{77}} - 1 \right)^2} + \frac{e^{\frac{87}{154}} \left(\frac{87}{154} \right)^2}{\left(e^{\frac{87}{154}} - 1 \right)^2} \right] =$$

$$= 12,475 \left[\frac{3,09 \cdot 1,277}{4,3681} + \frac{1,79 \cdot 0,319}{0,624} \right] = 12,475 (0,90 + 0,915) = 22,63.$$

Значение C_P найдем по формуле (III.14):

$$C_P = 22,63 + 0,0214 \cdot 512,12 \frac{77}{600} = 22,63 + 1,40 = 24,03 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}.$$

По таблицам Митинг при 80 К $C_P^{\text{Пб}} = 23,97 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}$, т. е. совпадение удовлетворительное. Величина интеграла $\int_0^{77} C_P dT$ легко находится расчетом ряда значений теплоемкости при разных температурах и весовым интегрированием. По таблицам Митинг величина интеграла $\int_0^{80} C_P dT$ составляет для свинца 1310, для кремния 129,3 Дж/(моль · град). От 0 К до комнатной температуры интеграл равен для свинца 6928 Дж/моль, для кремния 3175 Дж/моль.

Иначе говоря, энергия теплового движения в этих интервалах температур весьма мала, составляя лишь долю процента энергии связей (см. гл. IV). Заменяя обратную приведенную температуру θ/T , приняв ее равной α . Тогда, например, уравнение Нернста—Линдемана примет вид

$$C_V = \frac{3R}{2} \left[\frac{e^{\alpha} \alpha^2}{(e^{\alpha} - 1)^2} + \frac{e^{0,5\alpha} (0,5\alpha)^2}{(e^{0,5\alpha} - 1)^2} \right]. \quad (\text{III. 20})$$

Ход теплоемкостей даже для простых веществ в твердом состоянии иногда резко нарушается. На рис. III.4, *a* показаны пики на кривых теплоемкостей германия и гафния, на рис. III.4, *b* — на кривых теплоемкости α -железа (по [10]). В то же время на кривой теплоемкости γ -железа пика нет. Комментируя эти отклонения, Зейц ([10], с. 15 и 16) отмечает, что в первом случае пики связаны с высокой кратностью элементарных ячеек, во втором — с увеличением внутренней энергии системы не только за счет тепловых колебаний, но и за счет возбуждения электронов в незаполненных оболочках.

Процесс возбуждения электронов вблизи уровня Ферми (см. гл. VIII) для ферромагнетиков не исчерпывает дополнительные «аккумуляторы» энергии твердого тела. Существенную роль играют магнитные взаимодействия между атомами и образование магнитных структур (гл. II).

При 0 К хотя магнитные домены ориентированы беспорядочно, но спины атомов в каждом домене ориентированы одинаково. По мере повышения температуры затрачивается дополнительная энергия на разориентировку спинов. В равной мере в магнитном поле энергия затрачивается на иной процесс. В магнитном поле доменная структура поддается и образец оказывается намагниченным. Если намагниченность при 0 К обозначить M_0 , а полную намагниченность — M , то с повышением температуры отношение M/M_0 падает и становится равным нулю при точке Кюри (1040 К). При этом угловые смещения спинов от параллельного положения с температурой возрастают за счет затраты дополнительной энергии $(\partial H/\partial T)_P$, т. е. магнитной составляющей теплоемкости (рис. III.4). Более подробное рассмотрение см., например, [34], с. 95 и сл. (см. также § III.23 и V.7).

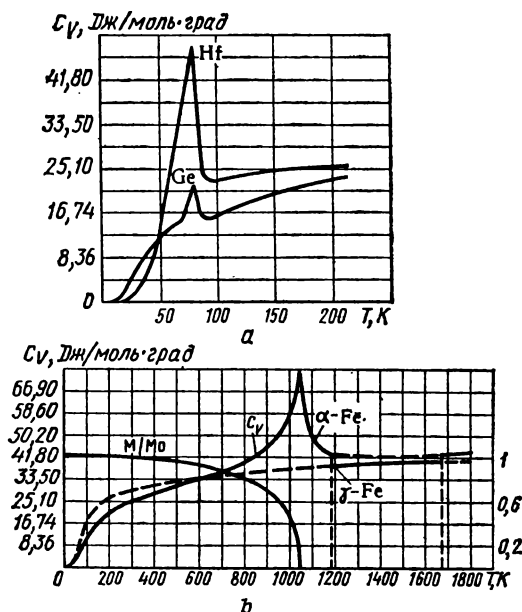


Рис. III.4. Пики на кривых теплоемкостей: а — германия и галлия; б — α -железа (и монотонный ход кривой для γ -железа); ход M/M_0 для α -железа

твердых тел применяется прежде всего *калориметрический* метод, основанный на измерении с помощью специальной аппаратуры [5] количества внутренней энергии, выделяемой или поглощаемой телом при переходе от T_2 к T_1 или наоборот. Экспериментальные данные по $C_P = \varphi(T)$ или $C_V = f(T)$ обычно обобщаются (для исследованного интервала температур, который точно указывается) выражениями типа

$$C_P = a + bT + cT^2 \quad (\text{III.21})$$

или

$$C_P = a + bT - \frac{c'}{T^2} \quad (\text{III.22})$$

(см. [1]).

§ 6. Первый закон термодинамики. Законы термохимии

Первый закон термодинамики есть закон сохранения энергии: *энергия не создается из ничего и не исчезает бесследно, но разные виды энергии переходят друг в друга*. Отсюда следует, что машина, работающая без сообщения ей энергии, невозможна, или вечный двигатель первого рода невозможен.

В такой форме этот закон не очень ярко освещает интересующую нас проблему. Мы изложим его в иной форме [2].

Сообщим системе порции энергии $+Q_1, +Q_2, +Q_3$ путем теплопередачи и $+A_1, +A_2, +A_3$ посредством работы; отнимем от системы порции энергии $-Q_4, -Q_5, -Q_6$ с помощью теплопередачи и $-A_4, -A_5, -A_6$ через работу и притом совершим это в любой последовательности.

Если система вернулась в конце концов в исходное состояние, т. е. совершила круговой процесс, то согласно первому закону изменение ее внутренней энергии равно нулю, а значит, сумма балансов тепла и работы равна нулю [2]:

$$\Delta E = \Delta H = \sum \underset{\circ}{Q} + \sum \underset{\circ}{A} = 0, \quad (\text{III.23})$$

где $\circ$ обозначает, что система совершила круговой процесс.

Отсюда также вытекает невозможность вечного двигателя первого рода. В самом деле, предположим, что система совершила круговой процесс $\Delta H = 0$ и $\sum \underset{\circ}{Q} = 0$, а $\sum \underset{\circ}{A}$ — баланс работы — был бы равен не нулю, а некоторой величине $\pm A$. Значит, энергия $\pm A$ была бы взята из ничего или исчезла бесследно.

Раздел химической термодинамики, посвященный исследованию тепловых эффектов химических и физико-химических реакций, называется *термохимией* [5].

Из уравнения (III.23) первого закона термодинамики как следствие вытекают оба закона термохимии, которые мы можем свести к одному обобщенному: *если система совершила круговой процесс и баланс работы равен нулю, то баланс тепла равен нулю; если*

$$\Delta E = 0 \text{ или } \Delta H = 0 \text{ и } \sum \underset{\circ}{A} = 0, \text{ то } \sum \underset{\circ}{Q} = 0. \quad (\text{III.24})$$

Иначе формулировка обобщенного закона термохимии может быть дана в таком виде: *в проведенных без работы круговых процессах тепловой баланс равен нулю*.

Задолго до открытия первого закона термодинамики, в XVIII в., в результате трудов М. В. Ломоносова, а позже — Лавуазье и Лапласа был сформулирован принцип, названный законом термохимии (см. например, [11], с. 136): *при разложении сложного вещества на элементы поглощается такое же количество теплоты, какое выделяется при его образовании*. Нетрудно видеть, что, разложив соединение на элементы, а затем снова получив его из элементов, мы совершим круговой

процесс, а так как выделенное на втором этапе «количество теплоты» точно равно поглощенному на первом этапе, различаясь только знаком, то эта формулировка из [11] совпадает с формулировкой из [2] с той важнейшей оговоркой, что она справедлива лишь, если баланс работы равен нулю и если имеется в виду количество энергии, выделенное и поглощенное через теплопередачу («баланс тепла»).

В 1840 г. русский ученый Г. Гесс сформулировал закон термохимии: *количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при химических реакциях, зависит только от начального и конечного состояния веществ, участвующих в реакциях, а не от пути, каким вещества перешли из начального в конечное состояние.* Данная формулировка совпадает с формулировкой из [2] с той же оговоркой, что она справедлива лишь, если баланс работы равен нулю.

§ 7. Тепловые эффекты реакций. Термохимия

По соображениям, изложенным в предыдущем параграфе и ниже, в термодинамике избегают пользоваться значениями теплот реакций, которые относятся к нефиксированным температуре, давлению, объему. При характеристике термодинамических систем необходимо пользоваться тепловыми эффектами при постоянном давлении или при постоянном объеме. Первые: $Q_{p,T} = -\Delta H_T$. Вторые: $Q_{v,T} = -\Delta E_T$, т. е. равны изменениям теплосодержания или внутренней энергии системы, взятым с обратным знаком. В обоих случаях реакция проводится при постоянной температуре и постоянном давлении или объеме, причем имеется в виду постоянство условий в начальном и конечном состояниях. Промежуточные условия могут быть иными. Тепловой эффект реакции относится к тем массовым или объемным количествам вещества, которые описаны уравнением реакции.

Так как значения тепловых эффектов имеют знаки, обратные значениям изменений энтальпии ($-\Delta H_T$), соответственно внутренней энергии ($-\Delta E_T$) системы, то, во избежание путаницы, целесообразно в уравнениях реакции вместо тепловых эффектов $Q_{p,T}$ или $Q_{v,T}$ использовать значения $-\Delta H_T$, соответственно $-\Delta E_T$. Исследование тепловых эффектов реакций является важнейшей задачей термохимии.

Так как термохимия исторически сложилась как наука, исследующая проблему использования энергии химических реакций (например, сжигание топлива), то энергия, выделенная через теплообмен, в термохимии обозначается знаком «+», поглощенная же системой — знаком «—». В химической термодинамике, как мы знаем, знаки обратные.

Экзотермические и эндотермические реакции. Реакции, идущие с выделением энергии, называются экзотермическими. Они были известны уже на заре цивилизации. Человека сделала хозяином природы могучая сила огня. Такие реакции, как, например,

$C_{\text{графит}} + O_{2, \text{газ}} = CO_{2, \text{газ}}; Q_{P, 298} = +393,5 \text{ кДж или } \Delta H_{298}^0 = -393,5 \text{ кДж,}$

идущие со значительным выделением теплоты, позволяют человеку обогреться и готовить пищу, выплавлять металлы, стекло, обжигать глину, заменять живую силу людей и животных тепловыми машинами — двигателями и т. д. Символ $\Delta H_{298,15}^0$ (или условно, ΔH_{298}^0) применяется для обозначения *энтальпии реакции в стандартных условиях*, т. е. *стандартной энтальпии реакции*.

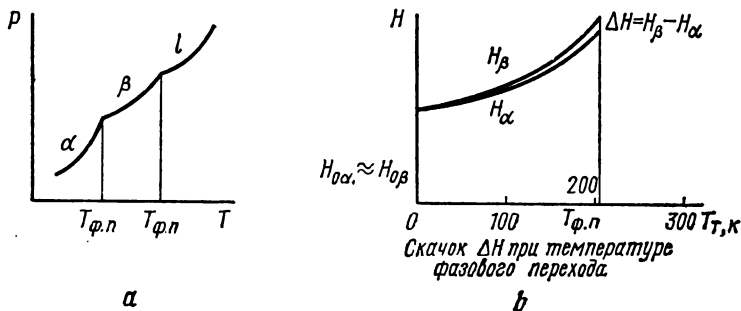


Рис. III.5. Фазовые переходы первого рода $A_\alpha = A_\beta$ и т. д. на P — T -диаграмме (а) и происхождение тепловых эффектов перехода (б)

Меньше внимания привлекали к себе реакции, идущие с поглощением энергии, — эндотермические. Но и они давно известны. Так, процесс

$CO_{2, \text{газ}} + C_{\text{графит}} + 2CO_{\text{газ}}; Q_{P, 298} = -175,73 \text{ кДж или } \Delta H_{298}^0 = 175,73 \text{ кДж}$
идет с поглощением энергии.

Происхождение тепловых эффектов реакции в свете первого закона термодинамики. Происхождение тепловых эффектов реакций проще всего уяснить на примере простейшего случая фазового перехода первого рода, причем $\Delta H \neq 0$. См. § III.16. *Фазовым переходом* называется изменение фазового или агрегатного состояния веществ без изменения химического состава.

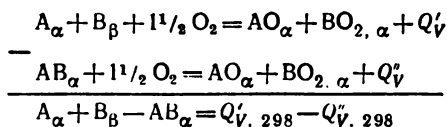
Представления о фазовых переходах первого рода известны и из повседневной жизни и из курса средней школы. Так, плавление льда $H_2O_{\text{тв}} = H_2O_{\text{жидк}}$ или кипение воды $H_2O_{\text{жидк}} = H_2O_{\text{пар}}$ являются фазовыми переходами первого рода. ΔH реакции справа налево равняется — ΔH реакции слева направо. Изменение модификации, как в процессе $Sn_\alpha = Sn_\beta$, также является примером фазового перехода первого рода (рис. III.5).

В случае химической реакции $A + B = C + D \pm \Delta H^\ddagger$ при температуре T К, очевидно, тепловой эффект является разностью между суммами величин энтальпии продуктов реакции и исходных компонентов, которые в общем случае не равны между собой.

§ 8. Калориметрический метод определения тепловых эффектов реакций

Калориметрический метод определения тепловых эффектов реакций опирается на применение калориметров разных типов. Их основными узлами обычно являются калориметрическая бомба и термостат [5], [1]. Калориметрическая бомба — это стальной сосуд, защищенный изнутри слоем платины или специальной эмалью вместимостью от нескольких миллилитров до 1—1,5 л. Внутри бомбы осуществляется (при постоянном объеме) либо исследуемая реакция, например взаимодействия $A + B$, либо другая, позволяющая рассчитать ΔE_{298}^0 для интересующего нас процесса $A + B = AB$. В качестве такой косвенной реакции чаще всего избирается сжигание вещества AB в кислороде при давлении до 3039,75 кПа. Навеска вещества AB поджигается электро-током, причем вносимая последним энергия строго учитывается.

Если известны тепловые эффекты горения A , B и AB , то по закону Гесса без труда рассчитывается ΔE_T для реакции образования AB из $A + B$. Тепловой эффект Q_V реакции $A + B = AB$ равен тепловому эффекту Q'_V горения в кислороде $A + B$ минус тепловой эффект Q''_V горения в кислороде AB (с образованием тех же фаз). В самом деле, напишем уравнения



Отсюда

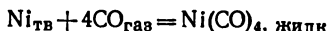
$$A_{\alpha} + B_{\beta} = AB_{\alpha} + Q'_{V, 298} - Q''_{V, 298}.$$

Если часть или все компоненты и продукты реакции — газы, и при реакции количество молей газа не меняется, например



т. е. алгебраическая сумма молей газообразных продуктов и компонентов реакции $\Delta \sum n = 2 - (1 + 1) = 0$, то в этом случае $Q_{P, 298} = Q_{V, 298} = -\Delta H_{298}^0 = -\Delta E_{298}$.

Но если количество молей газа изменяется в ходе реакции, например



где $\Delta \sum n = -4$, то $\Delta H = \Delta E + \Delta \sum n RT$. Синтез карбонила никеля — экзотермическая реакция. Для этого процесса $\Delta E_{298} = -186,60$ кДж. Для расчета ΔH_{298}^0 надо ввести поправку на энергию сжатия системы в результате конденсации 4 молей газа, $4RT$. При 298 К она равна $-4 \cdot 8,3147 \cdot 298 = -9911,12$ Дж $= -9,911$ кДж (минус потому, что эта энергия конденсации будет отдана системой в термостат, увеличивая тепловой эффект). Таким образом,

$$\Delta H_{298}^0 = -186,60 - 9,91 = -196,51 \text{ кДж.}$$

Так как в справочниках табулируются изменения энтальпии, а не внутренней энергии, то в дальнейших примерах мы будем пользоваться главным образом значениями ΔH_T .

Тепловые эффекты фазовых переходов твердое—твердое обычно очень малы; скорость перехода также невелика. Поэтому реализовать фазовый переход в бомбе и прямо измерить его ΔE_T и ΔH_T неудобно. Лучше, например, сжечь обе твердые фазы в кислороде и найти значения ΔH_T . В ряде случаев нет надобности и в сжигании, надо воспользоваться расчетом на основе закона Гесса.

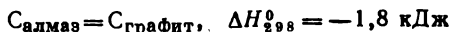
Расчет тепловых эффектов на основе закона Гесса. В химических справочниках приводятся значения стандартной энтальпии образования соответствующих химических соединений из простых веществ*. Это позволяет расчетным путем устанавливать энергии фазовых переходов простых веществ друг в друга. Так, например, для реакции



Для реакции



Складывая первое и второе уравнения, получаем



Закон Гесса позволяет находить ΔH_T для любых реакций, комбинируя несколько уравнений.

§ 9. Закон Кирхгофа

Закон Кирхгофа определяет температурную зависимость энтальпии реакции ΔH_T (или ΔE_T).

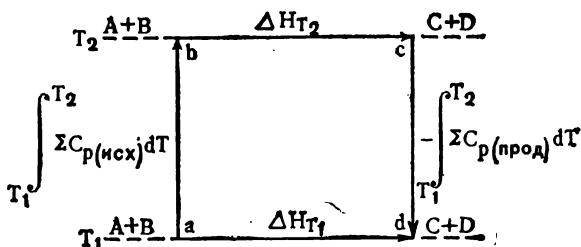


Рис. III.6. Закон Кирхгофа

Рассмотрим круговой процесс (рис. III.6). При температуре T_1 переведем систему прямо из состояния а в d. Пусть найдено значение ΔH_{T_1} . Теперь переведем систему из состояния а в состояние d другим путем; сперва нагреем от T_1 до T_2 , т. е. переведем ее в состояние b, для

* Стандартная энтальпия образования простых веществ принимается равной нулю (см. § III.13.)

чего сообщим ей $+\int_{T_1}^{T_2} \sum C_{P_{\text{исх}}} dT$ Дж. После этого осуществим реакцию, переведя систему из *b* в *c*. Изменение энтальпии будет ΔH_{T_2} . Наконец, охладим продукты реакции до T_1 , переведя систему в конечное состояние *d*. Для этого придется уменьшить ее теплосодержание на $\int_{T_1}^{T_2} \sum C_{P_{\text{прод}}} dT$ Дж. (При этом мы допускаем, что агрегатные и фазовые состояния компонентов системы не изменяются.)

Из рис. III.6 следует, что

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \sum C_{P_{\text{исх}}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum C_{P_{\text{прод}}} dT$$

и

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum C_{P_{\text{прод}}} - \sum C_{P_{\text{исх}}}) dT = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \sum C_P dT, \quad (\text{III.25})$$

где

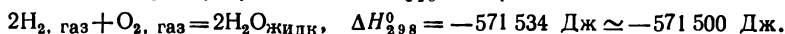
$$\Delta \sum C_P = \sum C_{P_{\text{прод}}} - \sum C_{P_{\text{исх}}}.$$

Иначе говоря, если агрегатные и фазовые состояния исходных компонентов и продуктов реакции с переходом от T_1 к T_2 не изменяются, то *энтальпия реакции при температуре T_2 равна энтальпии реакции при температуре T_1 плюс алгебраическая сумма интегралов изменения энтальпии (продуктов минус исходных компонентов реакции) в интервале от T_1 до T_2* (закон Кирхгофа).

Если исходная температура равна 0 К, то уравнение (III.25), естественно, переписывается следующим образом:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta \sum C_P dT. \quad (\text{III.26})$$

В качестве примера рассчитаем ΔH_{348}^0 для реакции



Значения C_P в этом интервале температур равны

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}} & \text{H}_2, \text{газ} & \text{O}_2, \text{газ} \\ C_P & 75,312 & 27,698 + 3,389 \cdot 10^{-3} T \quad 28,284 + 2,535 \cdot 10^{-3} T + 0,54 \cdot 10^{-6} T^2 \end{array}$$

$$\Delta \sum C_P = 75,312 - [(27,70 + 3,39 \cdot 10^{-3} T) 2 + 28,28 + 2,53 \cdot 10^{-3} T + 0,54 \cdot 10^{-6} T^2] = 66,94 - 9,31 \cdot 10^{-3} T - 0,54 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Интегрируя уравнение (III.26) после подстановки значения $\Delta \sum C_P$, находим

$$\begin{aligned} \Delta H_{348}^0 &= \Delta H_{298}^0 + 66,94 (348 - 298) - \frac{9,31}{2} 10^{-3} (348^2 - 298^2) - \\ &- \frac{0,54}{3} 10^{-6} (348^3 - 298^3) = -571\,534 + 3347 - 150 - 2,72 = \\ &= -568\,342 \approx -568\,300 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Часто применяется и графическое интегрирование. Метод рассмотрим на примере реакции $C_{\text{графит}} + 1/2 O_{2,\text{газ}} = CO_{\text{газ}}$. Для этого рассчитаем значения $\Delta \Sigma C_p$ для разных температур и построим кривую $\Delta \Sigma C_p = f(T)$, например, на миллиметровой бумаге. Величина интеграла

$\int_{T_1}^{T_2} \Delta \Sigma C_p dT$ находится обычно

весовым интегрированием. С этой целью вырезаем и взвешиваем на точных весах площадь S подынтегральной кривой (рис. III.7 по [1]) между T_1 и T_2 . После этого находим размер площади в см^2 делением массы S см^2 на массу 1 см^2 той же бумаги. Значения C_p (Дж/моль·К) приводятся ниже.

T К	300	400	500	600	700	900	1100
CO	29,12	29,33	29,79	30,46	31,17	32,59	33,72
$C_{\text{гр}}$	-8,70	-11,92	-14,64	-16,86	-18,53	-20,84	-22,05
C_p $0,5O_2$. . .	-14,68	-15,06	-15,56	-16,07	-16,48	-17,20	-17,66
$\Delta \Sigma C_p$	+5,73	+2,34	-0,42	-2,46	-3,84	-5,44	-5,98

Из рис. III.7 видно, что ввиду равенства площадей (с противоположным знаком) на отрезках кривой между 300 и 500 К и между 500 и 700 К $\Delta H_{700}^0 = \Delta H_{300}^0$. Экстраполируя значение интеграла $\int_{T_0}^T \Delta \Sigma C_p dT$ к $T = 0$ К (что на основании первого закона термодинамики является весьма условным, поскольку теплоемкости известны лишь до некоторой температуры $T > 0$ К), приходим к другой форме уравнения (III.26)

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + aT + bT^2 + cT^3, \quad (\text{III.27})$$

часто применяемой в расчетной практике в рекомендуемых справочниками границах температур ($T_1 - T_2$) К. Это уравнение приобретает более глубокий смысл и точность в свете третьего закона термодинамики (см. § III.15).

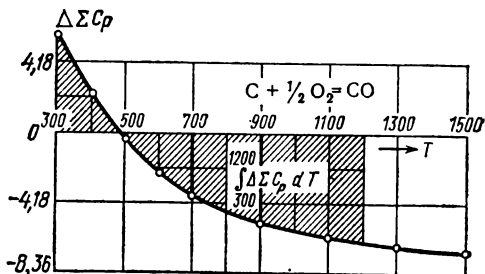


Рис. III.7. Нахождение интеграла

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta \Sigma C_p dT$$

$$\Delta \Sigma C_p = (C_p)_{CO} - (C_p)_C - 1/2 (C_p)_{O_2}$$

§ 10. Направление химической реакции.

Принцип Берто. Закон действующих масс.

Константа равновесия. Принцип Ле Шателье.

О флуктуациях

Один из важнейших вопросов теоретической химии состоит в выяснении возможности протекания химической реакции в том или другом направлении. Проблема самопроизвольного протекания химических

или физико-химических реакций была и остается исключительно важной для научного обоснования любых технологических процессов, в том числе полупроводниковой электроники.

Первоначально в химии возникли две ошибочные концепции. Первая трактовала проблему направления химической реакции в духе примитивно понимаемого проявления химического средства атомов друг к другу. Например, реакция $AB + C = AC + B$ объяснялась тем, что А имеет большее сродство к С, чем к В. Вторая пыталась связать направление химической реакции с выделением энергии (принцип Бертло): химическая реакция протекает самопроизвольно в направлении уменьшения внутренней энергии системы. С этой точки зрения «законными» были лишь экзотермические процессы.

Закон действующих (действия) масс. Закон действующих масс (1867, Гульдберг и Вааге), лежащий в основе учения о химическом равновесии, опроверг обе эти концепции, позволил правильно подойти к освещению проблем как химического сродства, так и связи направления реакции с величиной и знаком термодинамических функций.

Скорость химической реакции пропорциональна молярным концентрациям реагирующих веществ. Рассмотрим реакцию $aA + bB = cC + dD$. Скорость реакции слева направо

$$v_1 = \underbrace{K_1 C_A^a C_B^b}_{a \text{ раз}} \dots \underbrace{C_C^c C_D^d}_{b \text{ раз}} = K_1 C_A^a C_B^b, \quad (\text{III.28})$$

скорость реакции справа налево

$$v_2 = K_2 C_C^c C_D^d, \quad (\text{III.29})$$

где C_A , C_B и т. д. — молярные концентрации компонентов А, В и т. д.; K_1 и K_2 — константы скорости реакций.

Если мы исходим только из компонентов А и В, то по мере протекания реакции слева направо их концентрация падает и, следовательно, падает скорость реакции v_1 . Напротив, по мере образования С и D и увеличения их концентрации скорость реакции справа налево v_2 растёт. Наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравниваются, т. е. $v_1 = v_2$, следовательно,

$$K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_C^c C_D^d, \quad K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (\text{III.30})$$

В этот момент система приходит в состояние химического равновесия: концентрации всех компонентов остаются неизменными. *В состоянии химического равновесия прямая и обратная реакции протекают с одинаковыми скоростями.*

Величина K_C , равная отношению констант скорости реакций, называется константой равновесия. Константа равновесия для заданной температуры является величиной постоянной.

Почему же закон действующих масс является опровержением принципа Бертло? Это нетрудно понять, если вспомнить закон Гесса. Если

реакция слева направо идет с выделением теплоты ($+Q_{p,T}$), как этого требует принцип Берто, то реакция справа налево идет с поглощением теплоты ($-Q_{p,T}$) вопреки этому принципу, иначе будет нарушен первый закон термодинамики. Таким образом, знак теплового эффекта реакции не может, строго говоря, свидетельствовать о возможности или невозможности ее протекания.

Очевидно также, что если реакция $AB + C = AC + B$ может идти слева направо, давая повод к неправильному предположению, что у А сродство к С больше, чем к В, то исходя из $AC + B$ следует ожидать протекания и обратной реакции (справа налево), пока не установятся произведения концентраций компонентов, отношения которых будут равны константе равновесия. Но обратная реакция приведет нас и к обратному и тоже необоснованному выводу о большем сродстве А к В, чем к С. Поэтому для освещения вопроса о химическом сродстве и о направлении химической реакции, а также об условиях ограниченной применимости принципа Берто необходимы иные критерии (см. § III.12).

Прежде чем к ним обратиться, отметим, что выражение констант равновесия через отношение произведений их молярных концентраций применяется, например, для реакций в растворах, но в других случаях не обязательно.

Если в реакциях участвуют газы или газы и твердые тела и т. п., вместо концентраций обычно пользуются их давлениями, так называемыми *парциальными давлениями* p_A, p_B, p_C и т. д. компонентов. Сумма парциальных давлений равна давлению в системе $p_A + p_B + p_C + \dots = P$. Выраженная через парциальные давления компонентов константа равновесия обозначается K_p . Для реакции

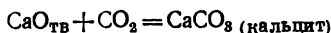
$$aA_{\text{газ}} + bB_{\text{газ}} = cC_{\text{газ}} + dD_{\text{газ}}$$

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (\text{III.31})$$

Например, для реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, $\Delta H_{298}^\circ = -46,19 \cdot 2 = -92,38$ кДж,

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}.$$

Если система является гетерогенной и конденсированные фазы имеют постоянный состав, то их парциальные давления при данной температуре постоянны и входят в константу скорости. Константа равновесия в гетерогенных системах такого типа определяет только отношение произведений парциальных давлений газов. Так, для реакции



$K(p_{\text{нег}}) = p_{\text{CO}_2}$ (соединения CaO и CaCO_3 — постоянного состава).

Для перехода от K_C к K_P используем уравнение (III.2):

$$P = \frac{nRT}{V} = CRT,$$

где C — концентрация. Вводя в уравнение (III.31) вместо P величины CRT , получаем

$$K_P = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{\Delta \Sigma n} = K_C (RT)^{\Delta \Sigma n}, \quad (\text{III.32})$$

где $\Delta \Sigma n = c + d - (a + b)$, т. е. число молей газа в правой части уравнения минус их число в левой части. Если $\Delta \Sigma n = 0$, $(RT)^{\Delta \Sigma n} = 1$ и $K_P = K_C$.

Константы равновесия K_C и K_P зависят от температуры, но в широких пределах (при не очень высоких значениях P) не зависят от давления.

Как влияют на равновесие изменения условий реакции, например: а) концентрации компонентов, б) температуры и в) давления? В общей форме ответ на этот вопрос дает принцип Ле Шателье (1885)

Принцип Ле Шателье. Если на систему, находящуюся в термодинамическом равновесии, воздействовать, изменяя условия равновесия, то в системе возникнет реакция, ослабляющая эффект воздействия и соответственно сместится положение равновесия.

а) Как известно, произвольное увеличение концентрации одного из компонентов после установления равновесия вызывает протекание реакции в обратную сторону, что находится в соответствии с принципом Ле Шателье.

б) Реакция образования аммиака экзотермична, реакция распада NH_3 эндотермична. При повышении температуры согласно принципу Ле Шателье равновесие сместится в сторону большего распада аммиака.

в) Реакция образования аммиака идет с уменьшением числа молекул газа вдвое: $\Delta \Sigma n = -2$, т. е. со сжатием. Поэтому увеличение давления способствует, согласно принципу Ле Шателье, протеканию реакции образования NH_3 . Но мы только что говорили, что константа равновесия K_P от давления не зависит. Нет ли здесь противоречия? Если $\Delta \Sigma n = 0$, то с изменением давления не изменится не только K_P , но и концентрация аммиака в системе. Если же $\Delta \Sigma n \neq 0$, то при неизменном значении K_P концентрация компонентов изменяется. В нашем примере с ростом P концентрация NH_3 будет расти. Ниже сопоставлены при $T = 823 \text{ K}$ равновесные концентрации NH_3 при разных давлениях.

P , кПа	1013,25	3039,75	5066,25	10132,5	30397,5	60795	101325
K_P	0,00659	0,00676	0,00690	0,00725	0,00884	0,01294	0,02328
Выход NH_3 , %	2,04	5,80	10,17	16,35	35,5	53,6	69,4

Как видим, от 1013 до 5066 кПа K_P практически остается почти неизменной, но выход NH_3 (%) увеличивается больше чем вчетверо. Со значительным увеличением давления (до 30 397—101 325 кПа) K_P

все же значительно растет (это вызвано межмолекулярным взаимодействием реальных газов). Одновременно быстро растет и выход аммиака.

Определение константы равновесия является одной из важнейших практических задач химической термодинамики. Если система находится в состоянии равновесия, тем самым дается четкий положительный ответ на вопрос о возможности сохранения неизменных свойств вещества и составляющих его фаз, пока сохраняются равновесные значения состава, давления и температуры в системе. Если система не находится в состоянии равновесия, тем самым указывается на возможность протекания реакции, если в данных условиях скорость последней может быть достаточной.

Константы равновесия находят экспериментально или рассчитывают теоретически.

О флуктуациях. Подвижный характер химического равновесия заставляет нас ожидать отклонений от равновесных концентраций в тех или иных местах системы. Эти спонтанные самопроизвольные отклонения носят название «флуктуации». В системах лабильных, где торможение небольшое и скорости реакций достаточно велики, флуктуационные изменения могут быть незначительны. Но в условиях заторможенных процессов (особенно частых в твердых телах, а также если количество частиц невелико, например в ультрамикророботах) флуктуации вносят существенные поправки в термодинамическую картину. См. [15], [28].

Проблема флуктуаций особенно важна для полупроводников. Если на свойства металлов и других материалов концентрации примесей или отклонения от основного состава порядка 10^{-5} — $10^{-10}\%$ практически не влияют и очень мало влияет структура фазы, то в полупроводниках с этими факторами постоянно приходится считаться, ибо ничтожные отклонения (флуктуации) состава и строения в ультрамикророботах вызывают изменения свойств, имеющие огромное практическое значение (например, возникновение шумов в полупроводниковых приборах [15]). Кроме того, сами по себе полупроводники часто используются в микроколичествах, например в пленочных схемах,¹ а некоторые активные области в них имеют протяженность всего от 20 до 2000 атомов.

§ 11. Экспериментальные данные о константах равновесия в реакциях различных типов. Закон распределения

В табл. III.2 приведены значения равновесных давлений пара $K_p = P_A$ для трех разных систем в зависимости от температуры, как это обычно приводится в физических справочниках. Однако в научном и практическом отношении, исходя из уравнений Клаузиуса—Клапейрона и изобары химической реакции (§ III.24), целесообразно опираться на данные $\lg P = f(1000/T \text{ К})$. Мы сознательно сопоставили равно-

Таблица III.2

Значение $K_P = f(T)$ и $\lg K_P = \varphi(1000/T)$ для различных процессов

Равновесие	T, K	$K_P, \text{торр}$	$\frac{1000}{T, K}$	$\lg K_P$
$W_{\text{тв}} = W_{\text{пар}}$ $\Delta H_{298}^0 = 841 \text{ кДж/моль}$	2773	$2,94 \cdot 10^{-7}$	0,360	-6,53
	2973	$6,95 \cdot 10^{-6}$	0,336	-5,16
	3373	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,297	-2,94
	4723	1	0,212	0
	6653	760	0,150	+2,8808
$\text{CaCO}_3, \text{тв} = \text{CaO}_{\text{тв}} + \text{CO}_2, \text{газ}$ $\Delta H_{298}^0 = 177,8 \text{ кДж/моль}$	860	1,0	1,12	0
	904	4,0	1,11	0,60
	974	23	1,05	1,36
	1073	183	0,93	2,26
	1154	603	0,86	2,78
	1171	760	0,85	+2,8808
$2I_{\text{тв}} = I_2, \text{пар}$ $\Delta H_{298}^0 = 62,3 \text{ кДж/моль}$	233	$1,9 \cdot 10^{-4}$	4,22	-3,72
	263	$9,9 \cdot 10^{-3}$	3,80	-2,00
	283	$0,81 \cdot 10^{-2}$	3,54	-1,09
	313	1,03	3,19	0,01
	383	74,9	2,61	1,87

весие металл — пар для самого труднолетучего металла вольфрама и легколетучего неметалла иода, а также равновесие в процессе диссоциации CaCO_3 . Во всех этих очень различных процессах равновесные да-

вления и температуры изменены, естественно, в весьма различных интервалах.

На первый взгляд, никакой взаимосвязи между ходом K_P как функции T в столь разных процессах нет и это можно было бы объяснить тем, что системы очень далеки друг от друга. Но это только на первый взгляд. По причинам, указанным выше, мы пересчитали значения T К в значения $1000/T$ К, рассчитали $\lg K_P$ по данным $P_{\text{равнов}}$ и включили эти величины в табл. III.2.

На рис. III.8 показана зависимость $\lg K_P = f(1000/T)$ (что равносильно по смыслу зависимости $\lg K_P = f(1/T)$,

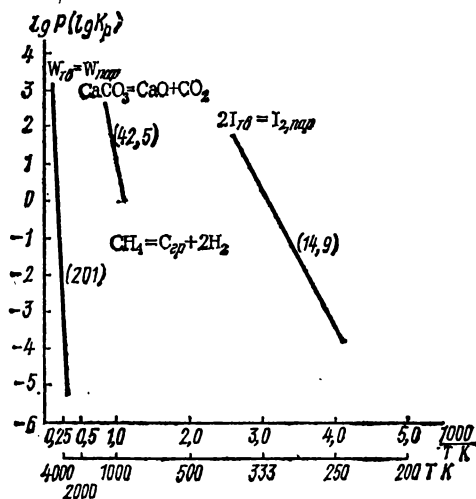


Рис. III.8. Зависимость $\lg P (\lg K_P) = f(1000/T)$ для разных процессов (в скобках значения ΔH_{298}^0)

но избавляет нас от малых дробей в значениях масштаба по абсциссе).

Мы видим, что эта зависимость является практически линейной и, если уравнение реакции писать так, что реакции эндотермические ($\Delta H > 0$), то кривые наклонены влево. Отличаются они только по тангенсу угла наклона: он растет с увеличением ΔH_{298}° (см. § III.14 и III.24). Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) кривые были бы наклонены вправо. Следует обратить внимание, что логарифмы констант равновесия растут по ординате снизу вверх. (Ср. с рис. III.18 и III.19).

Закон распределения (Нернст, Шилов, Хлопин).
Если сосуществуют два раствора одного и того же компонента М в двух практически несмешивающихся растворителях А и В с общей границей раздела (соприкасающихся), то при данной температуре отношение равновесных концентраций М в этих фазах является постоянным и называется коэффициентом распределения:

$$K_{A/B}^M = \frac{C_A^M}{C_B^M} \quad (\text{при } T = \text{const}). \quad (\text{III.33})$$

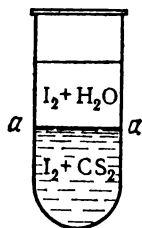


Рис. III.9. Закон распределения:
две сосуществующие фазы в равновесии, а — поверхность раздела

Коэффициент распределения следует рассматривать как константу равновесия.

Пусть, например, при 291 К в пробирку влили 10 мл воды и 10 мл сероуглерода (рис. III.9); они образуют две практически несмешивающиеся фазы. Затем в пробирку ввели 441 мг иода и после взбалтывания оказалось, что в воду перешел 1 мг иода, а в сероуглерод — 410 мг, так как $K_{A/B} = 410/1 = 410$. Затем в те же растворители, взятые в тех же количествах, ввели 661,6 мг иода. В воду перешло 1,6 мг I_2 , а в сероуглерод — 660 мг, т. е. $K_{A/B} = 660/1,6 = 412$, и т. д.

На основе закона распределения в настоящее время развиты методы получения особо чистых веществ, в том числе полупроводников.

При образовании твердых растворов легирующих примесей в полупроводниках закон распределения играет исключительно важную роль. См. также § VII.11 и VIII.33, 34.

§ 12. Свободная энергия реакции. Энтропия.

Второй закон термодинамики.

О стандартных термодинамических состояниях

Предположим, что система состоит из двух равновесных тел А и В при температуре T_0 . Мы знаем из всего опыта практической деятельности, что тело А не может самопроизвольно отнять у тела В часть энергии и нагреться до $T_2 > T_0$, тогда как тело В остынет до $T_1 < T_0$. Это можно осуществить лишь при наличии специальной машины — холодильника. Между тем с точки зрения первого закона термодина-

мики никаких ограничений такому процессу нет, лишь бы тело А увеличило свою внутреннюю энергию настолько, насколько уменьшилась последняя в теле В.

С точки зрения первого закона нет никаких препятствий тому, чтобы весь тепловой эффект реакции, например горения угля, был превращен паровой машиной в работу, лишь бы был соблюден «механический эквивалент тепла». Но опыт учит, что лишь некоторая доля энергии Q , сообщенной паровой или другой машине через теплопередачу, может перейти в работу A . Их отношение $\eta = A/Q$ — коэффициент полезного действия машины — иногда не превышает нескольких процентов и даже доли процента.

С точки зрения первого закона нет ограничений возможности самопроизвольного протекания той или иной химической реакции справа налево или слева направо. Но мы видим, что одни реакции протекают самопроизвольно, другие — нет.

Объясняет подобные явления второй закон термодинамики, физико-химическая формулировка которого дается уравнениями (III.34) и (III.35).

Свободная энергия и энтропия. Если в системе происходит реакция с изменением энтальпии ΔH_T , то эта величина может быть представлена как сумма двух членов $\Delta H_T = \Delta G_T + \Delta L_T$ Дж/моль, где ΔG_T — изменение с в о б о д н о й энергии Гиббса (свободной энергии при постоянном давлении; свободной энтальпии; изобарно-изотермического термодинамического потенциала) и ΔL_T — изменение с в я з а н н о й энергии. Свободная энергия может быть превращена в работу. Этот член тем больше, чем ниже температура. Связанная энергия ΔL может быть представлена в виде $T\Delta S$ (см. также § III.15, 16). Отсюда уравнение 2-го закона термодинамики:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T, \quad (\text{III.34})$$

где индекс T означает, что изменение этих функций происходит не только при постоянном давлении, но и при постоянной температуре T . Все три члена имеют размерность энергии $\times$ моль⁻¹. Следовательно, функция ΔS должна иметь размерность энергии $\times$ град⁻¹ $\times$ моль⁻¹, например Дж $\cdot$ град⁻¹ $\cdot$ моль⁻¹, такую же, как теплоемкость. Функция S получила название *энтропии*.

Для реакции при постоянном объеме можно написать

$$\Delta F_T = \Delta E_T - T\Delta S_T, \quad (\text{III.35})$$

где ΔF — свободная энергия Гельмгольца (свободная энергия при постоянном объеме; изохорно-изотермический термодинамический потенциал).

В любом о б р а т и м о м процессе возрастание энтропии системы или фазы равно количеству энергии dH , поглощенному в процессе теплопередачи при постоянном давлении, деленному на абсолютную температуру (Клаузиус):

$$dS = dH/T. \quad (\text{III.36})$$

Если фазе с теплоемкостью C_P сообщается энергия от среды, температура которой выше температуры фазы на бесконечно малую величину $d'T$, и температура фазы повышается на dT , то количество сообщенной фазе энергии равно $dH = C_P dT$ и на основании (III.36)

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_P}{T} dT. \quad (\text{III.37})$$

Следовательно, увеличение энтропии фазы при нагреве от 0 до T К или от T_1 до T_2 при постоянном давлении равно

$$\Delta S_{0 \rightarrow T} = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT; \quad \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT, \quad (\text{III.38})$$

а для системы из нескольких фаз при отсутствии фазовых переходов I рода в интервале $T_1 \div T_2$

$$\Sigma \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Sigma C_P}{T} dT. \quad (\text{III.39})$$

Аналогично при постоянном объеме

$$\Delta S_{0 \rightarrow T} = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT; \quad \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (\text{III.40})$$

и для системы из нескольких фаз при отсутствии фазовых переходов в интервале $T_1 \div T_2$

$$\Sigma \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Sigma C_V}{T} dT. \quad (\text{III.41})$$

Для нахождения величины интегралов, например (III.38), пользуются графиками двух типов.

Первый тип. Откладывают по оси x температуры, по оси y значения C_P/T . Так, для льда значения величин равны:

T , К	10	20	30	60	100	150	200	250
C_P	0,12	1,75	4,39	10,16	16,06	21,96	27,86	35,40
C_P/T	0,012	0,087	0,146	0,1694	0,1606	0,1464	0,1393	0,1414

Построив кривую $\frac{C_P}{T} = f(T)$, определяют $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$, например, весовым интегрированием (см. § III.9) (рис. III.10, а).

Второй тип. Учítывая, что

$$\int \frac{C_P}{T} dT = \int C_P d \ln T,$$

можно отложить по оси абсцисс $\ln T = 2,303 \lg T$, по оси ординат значения C_p и определить весовым интегрированием площадь подынтегральной кривой от $\ln T_1$ до $\ln T_2$ (рис. III.10, б). Из обоих графиков

находим, что $\Delta S (10 \rightarrow 200 \text{ K}) = 27,99$ Дж/(моль·град).

Если мы сначала переведем систему от T_1 до T_2 , увеличив ее энтропию на

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT,$$

а затем вернем систему обратно от T_2 до T_1 К, то в обратном процессе энтропия должна уменьшиться на

$$\Delta S_{T_2 \rightarrow T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT.$$

В равной мере изменение энтропии ΔS в эндотермических процессах типа $W_{\text{гв}} = W_{\text{пар}}$ при $T = \text{const}$ (в рабочей системе, см. ниже) имеет знак плюс, в экзотермических — знак минус. Отсюда

$$\Sigma \Delta S = 0. \quad (\text{III.42})$$

Если система совершила обратимый круговой процесс, то изменение энтропии

равно нулю, т. е. энтропия является функцией состояния системы.

О стандартных состояниях веществ. Важным вопросом термодинамической систематики является выбор стандартного состояния веществ, к которому должны быть отнесены значения термодинамических функций в справочной литературе, учебниках и монографиях.

Во избежание ошибочных расчетов недостаточно принять определенные значения стандартных условий ($T = 298,15 \text{ K}$ и $P = 101\,325 \text{ Па}$). Ведь компоненты реакции могут быть в разных агрегатных состояниях или образовать разные модификации. Значит,

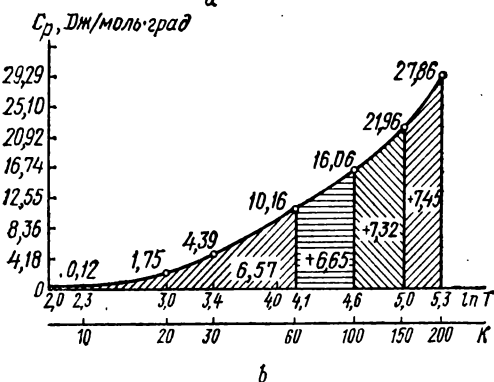
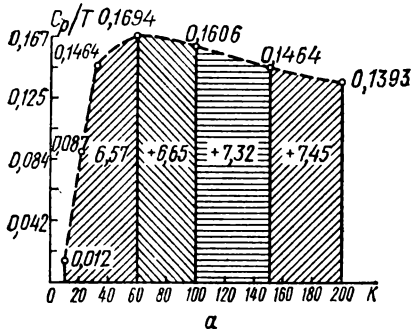


Рис. III.10. Нахождение величины интегралов:

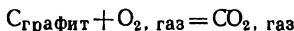
$$\begin{aligned}
 a - \Delta S &= \int_{10}^{200} \frac{C_p}{T} dT = 27,99 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}); \\
 b - \Delta S &= \int_{\ln 10}^{\ln 200} C_p d \ln T = 27,99 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}) \text{ для льда} \\
 &\quad \text{в интервале от 10 до 200 K}
 \end{aligned}$$

надо условиться о *стандартных состояниях* веществ. Как это было особенно подчеркнуто Льюисом и Рендаллом [6], в зависимости от подлежащей решению задачи могут быть наиболее удобны *р а з н ы е* стандартные состояния.

Для расчета равновесий между чистыми простыми веществами и химическими соединениями (что является одной из основных задач химической термодинамики) удобным стандартным состоянием является состояние в стандартных условиях T и P термодинамически устойчивой в данных условиях модификации (например, O_2 , а не O_3 и не O ; графита, а не алмаза) и агрегатного состояния ($O_{2,газ}$, а не $O_{2,жидк}$).

§ 13. Расчеты ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔG_{298}^0 . Другие формулировки второго закона термодинамики

Расчет стандартной энтальпии реакции. Стандартная энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной нулю ($\Delta H_{298}^0 = 0$). Стандартная энтальпия реакций равна стандартной энтальпии образования продукта реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных компонентов. Так, для реакции



энтальпия

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 (CO_2) - [\Delta H_{298}^0 (C_{\text{графит}}) + \Delta H_{298}^0 (O_2)] = \\ &= -393\,513 + 0 + 0 = -393\,513 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Стандартная энтальпия реакции $CO + 0,5O_2 = CO_2$ равна

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 (CO_2) - [\Delta H_{298}^0 (CO) - \Delta H_{298}^0 (0,5O_2)] = \\ &= -393\,513 - [-110\,524 - 0] = -282\,989 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

Расчет стандартной энтропии. Стандартная энтропия *ф а з ы* S_{298}^0 рассчитывается согласно уравнению (III.38) и рис. III.10. Значения S_{298}^0 для простых веществ и химических соединений табулированы в справочниках. Заранее можно предвидеть, что для веществ с аномально низкими значениями S_p будут особо низки и значения энтропии.

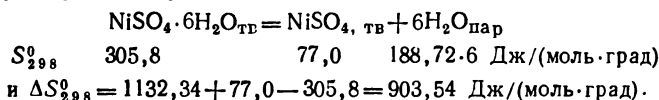
Для тугоплавких твердых тел, подчиняющихся закону Дюлонга и Пти, величины энтропии S_{298}^0 колеблются от 27,2 (Fe) до 38,9 (Ta), для легкоплавких — от 42,7 (Ga) до 63,6 (K) Дж/(моль·град).

Если в системе происходит фазовый переход первого рода (см. § III.7), например плавление или особенно кипение (испарение), с увеличением энтальпии ΔH_i , то энтропия увеличивается скачком на величину $\Delta H/T$. Поэтому энтропия вещества в газообразном состоянии выше энтропии того же вещества в твердом состоянии на 125—250 Дж/(моль·град).

Для расчета энтропии реакции $(\Delta S_T) aA + bB = cC + dD$ надо из суммы энтропий веществ правой части равенства вычесть сумму энтропий веществ левой части равенства.

Например, для реакции $C_{\text{графит}} + O_{2,\text{газ}} = CO_{2,\text{газ}}$ находим по таблицам $S_{298}^0 = 5,6940; 205,03; 213,64$ Дж/(моль·град), отсюда $\Delta S_{298}^0 = 213,64 - (5,6940 + 205,03) = 2,92$ Дж/(моль·град). Для реакции $C_{\text{графит}} + CO_2 = 2CO$ $S_{298}^0 = 5,6940; 213,64; 197,91 \cdot 2$ Дж/(моль·град). Отсюда $\Delta S_{298}^0 = 395,82 - 219,33 = 176,48$ Дж/(моль·град).

В первой реакции количество молей газа слева и справа одинаково, $\Delta \Sigma n = 0$, энтропия реакции ΔS_{298}^0 очень мала. Во второй реакции $\Delta \Sigma n = +1$; энтропия реакции ΔS_{298}^0 достигает большой величины. Энтропия реакции с большим значением $\Delta \Sigma n$ может быть особенно велика. Например, для реакции



Мы увидим ниже, какое огромное значение имеет величина ΔS_{298}^0 для протекания реакций с малым тепловым эффектом.

Из изложенного следует значение функции S , названной энтропией, для вычисления величины связанной энергии, которая не может быть превращена в работу, а значит, и свободной энергии, которая может быть превращена в работу. В связи с этим в термодинамике возникло два направления. Первое, вызванное задачей создания наиболее экономичной машины с определением ее коэффициента полезного действия, легло в основу технической термодинамики. Оно известно читателям из курса физики, и мы лишь вкратце напомним здесь о выводе величины к. п. д. Второе направление — определение величины и знака свободной энергии реакции с целью установления возможности ее самопроизвольного протекания — составляет основу химической термодинамики.

Коэффициент полезного действия машины. Вопрос о максимально возможной величине работы за счет энергии, сообщаемой машине путем теплопередачи, уже свыше полутора столетий назад остро интересовавший технику, был решен в работе Сади Карно (1824) в результате рассмотрения обратимого кругового процесса — цикла Карно, известного читателю из курса физики.

Из цикла Карно следует, что машина, которой при высокой температуре T_2 сообщено (через теплопередачу) количество энергии Q_2 , возвращает холодильнику количество энергии Q_1 при $T_1 < T_2$ и может при этом затратить на совершение работы часть энергии:

$$A = Q_2 - Q_1 = Q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (\text{III.43})$$

Из уравнения (III.43) видно, что максимальный (или теоретический) коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (\text{III.44})$$

прямо пропорционален разности температур нагревателя и холодильника. Если $T_2 = 373 \text{ K}$, $T_1 = 283 \text{ K}$, то $\eta_{\text{теор}} = \frac{373 - 283}{373} = 0,242 = 24,4\%$.

Эта величина еще снижается за счет потерь на трение и др. Приняв, что эффективный к. п. д. = $\eta_{\text{эфф}} = 0,6\eta_{\text{теор}}$, находим, что в нашем примере только 15% энергии может быть практически превращено в работу.

Из цикла Карно следуют четыре частные формулировки второго закона термодинамика.

1. Если нет холодильника, т. е. разность температур T_1 и T_2 равна нулю, то никакая доля внутренней энергии системы не может быть превращена в работу, сколь бы велик запас внутренней энергии ни был.

2. К. п. д. $\eta_{\text{теор}}$ не зависит от химического состава системы и характера химической реакции, но лишь от температур нагревателя и холодильника.

3. В самой совершенной машине может быть превращена в работу лишь определенная коэффициентом полезного действия доля энергии, сообщенной машине через теплопередачу, равная отношению разности температур нагревателя и холодильника к температуре нагревателя.

Поэтому, хотя согласно первому закону тепло океана может быть превращено в работу независимо от наличия разности температур, согласно второму закону это осуществить без холодильника нельзя. Отсюда:

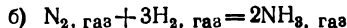
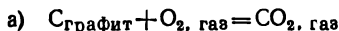
4. «Вечный двигатель» II рода невозможен.

Расчет ΔG_T . Направление химической реакции. Самопроизвольно могут протекать лишь реакции, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии Гиббса системы. В этом случае ΔG_T реакции отрицательно. Из уравнения (III. 34) вытекает, что так как внутренняя энергия и энтальпия, с одной стороны, и энтропия — с другой являются функциями состояния системы, то и свободная энергия является функцией состояния системы.

Сопоставление кривых H - и G -функций ведет согласно теореме Нернста (§ III.15) к общему выводу, что при $T \rightarrow 0 \quad G \rightarrow H$ (рис. III.11).

Поэтому при достаточно низких температурах принцип Бертоло становится практически применимым, хотя из того же рисунка видно, как быстро расходятся значения обеих функций с температурой. Однако в частных случаях при любой температуре, если ΔS_T^0 отрицательно и член $-T\Delta S_T^0$ положителен, но не велик по сравнению с отрицательным ΔH_T^0 (или особенно, если член $-T\Delta S_T^0$ отрицателен), то отрицательные значения ΔH_T^0 будут означать и отрицательные значения ΔG_T^0 .

Для примера рассчитаем $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0$ реакций



а) $\Delta G_{298}^0 = -393\,513 - 2,92 \cdot 298 = -394\,382 \text{ Дж.}$

Величина $\Delta S_{298}^0 = 2,92$ Дж/моль·К рассчитана нами выше (см. с. 234);

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta G_{298}^0 &= -46\,191,2 - 298(192,50,2 - 191,57 - 130,58,3) = \\ &\quad S_{298}^0(\text{NH}_3) \quad S_{298}^0(\text{N}_2) \quad S_{298}^0(\text{H}_2) \\ &= -92\,382 + 198,31 \cdot 298 = -33\,286 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\text{в) } \Delta G_{298}^0 = (-110,52,2 + 393,51) - 176,48 \cdot 298 = 119\,870 \text{ Дж}.$$

Величина $\Delta S_{298}^0 = 176,48$ Дж/(моль·К) рассчитана выше (см. с. 234). Реакция (а) интересна тем, что величина энтропийного члена $-298 \times \Delta S_{298}^0$ очень мала и член ΔG_{298}^0 практически равен ΔH_{298}^0 . Данная

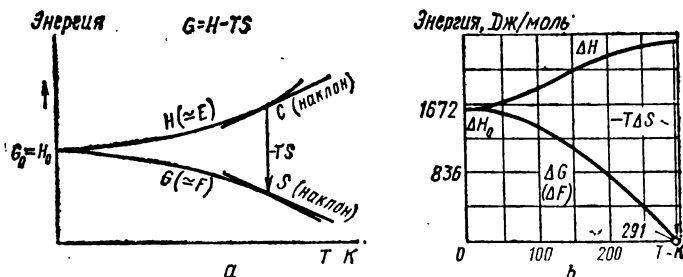


Рис. III.11. Изменение энтальпии и свободной энтальпии:
а — чистой твердой фазы; общий ход кривых $H=f(T)$ и $G=f(T)$. Наклон касательной в данной точке к кривой $H=f(T)$ характеризует значение $\partial H/\partial T=C_p$, наклон касательной в данной точке к кривой $G=f(T)$ характеризует значение $\partial G/\partial T=-S$; б — экспериментально найденный ход кривых $\Delta H=f(T)$ и $\Delta G=f(T)$ для реакции перехода белого олова в серое в области температур от 0 до 291 К (по Нернсту)

реакция является частным случаем, когда даже при довольно высоких температурах справедлив вообще неправильный принцип Берто. Энтальпия реакции по величине и знаку совпадает со свободной энергией Гиббса.

Реакция (б) — слабозэкзотермическая и идет с уменьшением числа молекул $\Delta \Sigma n = -2$, т. е. энтропия реакции отрицательна, а энтропийный член положителен, однако не настолько, чтобы знак свободной энергии стал при комнатной температуре положительным. В результате в стандартных условиях должна протекать реакция образования аммиака. Однако в этих условиях скорость реакции недостаточна. Повышение же температуры, увеличивая скорость реакции, неблагоприятно отразится на знаке ΔG_{298}^0 , ибо энтропийный член очень быстро растет пропорционально T . Если принять, что в интервале 298—500 К $\Delta \Sigma G_p = 0$, то $\Delta H_{500}^0 \approx \Delta H_{298}^0$ и $\Delta S_{500}^0 \approx \Delta S_{298}^0$, тогда $\Delta G^0 = 0$ при $T = 92\,382 : 198,31 \approx 466$ К. Выше 466 К реакция при $P = 101\,325$ Па идти не может. Так как образование аммиака идет с уменьшением числа молекул, то повышение давления согласно принципу Ле Шателье должно способствовать ее протеканию. В производстве аммиака из азота и водорода приходится прибегать к умеренному нагреванию для достижения достаточной скорости реакции

и очень высокому давлению для обеспечения должной концентрации аммиака (см. § III.10).

Наконец, реакция (в) сильно эндотермическая. Она не идет при комнатной температуре, ибо отрицательный энтропийный член не перекрывает еще при 298 К величины энтальпии реакции. Но приняв приближенно, что в интервале 300—1000 К $\Delta \Sigma C_p = 0$, мы получим

$$\Delta G_{1000\text{ К}}^0 \approx 172\,460 - 176,48 \cdot 1000 \approx -4020 \text{ Дж} \approx -4000 \text{ Дж},$$

т. е. примерно около 1000 К (727° С) сильно эндотермическая реакция образования угарного газа при действии CO_2 на уголь должна идти вследствие отрицательного значения $-T\Delta S_T$. И эта реакция действительно идет при температуре темно-красного каления.

О возможности протекания реакций, для которых $\Delta S < 0$. Так как энтропия — функция состояния, то если прямая реакция в обратимом процессе сопровождается увеличением энтропии системы ($\Delta S > 0$), то обратная протекает с точно таким же уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). Если процесс испарения сопровождается увеличением энтропии на $\Delta H_T/T$, где ΔH_T — энтальпия испарения при температуре T ($\Delta S > 0$), то процесс конденсации должен сопровождаться уменьшением энтропии на такую же величину $-\Delta H/T$ ($\Delta S < 0$). Это часто вызывает вопрос о кажущейся несовместимости такого вывода с постулатом Клаузиуса, согласно которому могут протекать лишь процессы, для которых $\Delta S \geq 0$.

Для правильного понимания этого важного раздела необходимо различать понятия *рабочая система* (для которой возможны реакции с $\Delta S < 0$) и *изолированная система*, включающая в себя, кроме рабочей системы, во всех изотермических процессах термостат (теплообменник).

Для изолированной системы справедливо: $\Delta S_{T(\text{изолир})} = \Delta S_{T(\text{рабоч})} + \Delta S_{T(\text{термост})} \geq 0$. Отрицательное значение $\Delta S_{T(\text{рабоч})}$ приводит к положительному значению $-T\Delta S_T$ в уравнении (III.34). Но реакция может протекать, если $\Delta H_T < 0$, т. е. реакция экзотермическая и величина ΔH_T перекрывает $T\Delta S_T$, так что $\Delta G_T < 0$. Потерянная рабочей системой энергия ΔH_T , сообщаемая термостату, увеличивает его энтропию. Так, например, для обратимой реакции кристаллизации воды ($\text{H}_2\text{O}_{\text{вода}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$) $\Delta H_{273}^0 = 6121 \text{ Дж/моль}$. $\Delta S_{273(\text{рабоч})} = -22,42 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, но $\Delta S_{T(\text{изолир})} = -22,42 + \frac{6121}{273} = 0$.

Для необратимого процесса кристаллизации переохлажденного до -5°С бензола изменение энтропии изолированной системы явно положительно, хотя изменение энтропии ΔS_{298}^0 рабочей системы равно $-35,48 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ (см. [1], с. 91—93).

§ 14. Зависимость свободной энергии реакции от температуры.

Уравнение Гиббса—Гельмгольца. Производные

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P; \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T; \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right).$$

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Зависимость свободной энергии реакции ΔG_T от температуры T . Практически наиболее часто интересует переход от стандартной к более высокой температуре. Как мы знаем,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0.$$

Но по закону Кирхгофа (III.25)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \Sigma C_P dT,$$

по уравнению (III.39)

$$\begin{aligned} \Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta \Sigma C_P}{T} dT; \quad \Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \Sigma C_P dT - \\ - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta \Sigma C_P}{T} dT. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \Sigma C_P dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta \Sigma C_P}{T} dT. \quad (\text{III.4})$$

Первые два члена точно определяют ΔG_T^0 , если $\Delta \Sigma C_P = 0$ в интервале между T_1^0 и T_2^0 (или 298 и T^0). В других случаях одновременное сокращение обоих интегралов может дать и небольшую, ввиду противоположности знаков, погрешность (см. § III.25).

Уравнение Гиббса—Гельмгольца. Температурный коэффициент свободной энергии. Дифференцируем по температуре уравнение $G = H - TS$ при $P = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - S.$$

Но согласно (III.7) $(\partial H / \partial T)_P = C_P$. Согласно (III.37) $(\partial S / \partial T)_P = C_P / T$. Поэтому $(\partial H / \partial T)_P - T (\partial S / \partial T)_P = 0$ и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (\text{III.46})$$

Из (III.46) следует важное определение: *энтропия — это мера убыли свободной энергии с ростом температуры.*

Отсюда и из (III.34)

$$\dot{G} = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III.47})$$

и

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{III.48})$$

Мы пришли к уравнению Гиббса—Гельмгольца.

К этому и другим основным уравнениям термодинамики можно прийти и более общим путем. Дифференцируем уравнение $G = H - TS$:

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (\text{III.49})$$

Дифференцируем уравнение $H = E + PV$:

$$dH = dE + PdV + VdP. \quad (\text{III.50})$$

Из (III.49) и (III.50)

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (\text{III.51})$$

Принимая во внимание, что 1) на основании первого закона изменение внутренней энергии dE равно энергии, сообщенной системе через теплопередачу δQ минус энергия совершенной механической работы PdV , т. е. $dE = \delta Q - PdV$, и 2) на основании второго закона при обратимом процессе $dS = \delta Q/T$ и $\delta Q = TdS$ получаем равенство

$$dE = TdS - PdV, \quad (\text{III.52})$$

иногда называемое уравнением *термодинамического тождества*.

Подставляя в (III.50) и (III.51) значение dE (III.52), получаем

$$\text{а) } dH = VdP + TdS \text{ и б) } dG = VdP - SdT. \quad (\text{III.53})$$

Принимая в уравнении б) (III.53) $P = \text{const}$ и деля на dT , находим $(\partial G/\partial T)_P = -S$, как и в (III.46).

Принимая $T = \text{const}$ и деля на dP , находим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V; \text{ соответственно } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V. \quad (\text{III.54})$$

Из $G = H - TS$ следует $G/T = H/T - S$. Дифференцируя по температуре, получаем

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (H/T)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{III.55})$$

$$\begin{aligned} \text{Но 1) } \left(\frac{\partial (H/T)}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \left(H \frac{1}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \\ &= C_P/T + H \left(\frac{\partial (1/T)}{\partial T} \right)_P = C_P/T - H/T^2. \end{aligned}$$

2) $-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -C_P/T$. Подставляя в (III.55) упрощаем:

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}, \quad \text{аналогично} \quad \left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (\text{III.56})$$

Отсюда

$$-H = \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P T^2 = \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right) \frac{1}{1/T^2} = \left(-\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P,$$

иначе:

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P = H; \quad \left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P = \Delta H. \quad (\text{III.57})$$

Итак:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S; \quad (\text{III.58})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V; \quad (\text{III.59})$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P = H; \quad \left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P = \Delta H. \quad (\text{III.60})$$

Из (III.60) следует, что, откладывая по оси абсцисс обратную температуру, а по оси ординат — значения G/T , получаем линию, наклон которой отвечает H . См. также [37], с. 126.

На рис. III.5 мы построили график, по оси абсцисс которого откладывали обратную температуру, по оси ординат $\lg K_P$ (или $\lg P$), а наклон кривых, как мы отмечали, соответствовал ΔH . Отсюда следует вывод, что $\lg K_P$ изменяется симбатно $\Delta G/T$ (см. § III.19).

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Рассмотрим две фазы однокомпонентной системы, находящиеся в равновесии.

На основании уравнения (III.53, б) находим, что для первой фазы $dG' = V'dP - S'dT$ и для второй $dG'' = V''dP - S''dT$.

Так как в состоянии равновесия $\Delta G = 0$, то

$$V'dP - S'dT = V''dP - S''dT \quad \text{или} \quad V'dP - V''dP = S'dT - S''dT.$$

Отсюда $\Delta VdP = \Delta SdT$, и так как $\Delta S = \Delta H/T$, то

$$\Delta VdP = \frac{\Delta HdT}{T}. \quad (\text{III.61})$$

Для равновесия твердое — пар, пренебрегая объемом твердой фазы, можем написать (так как $V_{\text{пар}} \simeq RT/P$):

$$V_{\text{пар}}dP = \frac{RTdP}{P} = \frac{\Delta HdT}{T},$$

отсюда

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\lambda}{RT^2}. \quad (\text{III.62})$$

Мы пришли к разным формам уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Реакция испарения эндотермическая, ΔH_T положительна. Иногда вместо ΔH_T пользуются равной ей скрытой теплотой испарения (Q_p или $+\lambda$).

Неопределенный интеграл уравнения (III.62), записанного в виде

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2},$$

дает

$$\ln P = -\frac{\lambda}{RT} + C \quad (\text{III.63})$$

и

$$\lg P_{\text{Па}} = -\frac{\lambda_{(\text{Дж})}}{4,575T} + B = -\frac{\lambda_{(\text{Дж})}}{19,142T} + C, \quad (\text{III.64})$$

где B и C — постоянные интегрирования. Это уравнение в справочниках часто приводится к виду

$$\lg P_{\text{Па}} = -\frac{A}{T} + C,$$

где $A = (\lambda/19,142)$ Дж.

Очевидно, что зависимость $\lg P_{\text{Па}} = -(A/T) + C$ является уравнением прямой линии в координатах $\lg P$ и $1/T$, если λ постоянна, т. е. $\Delta \Sigma C_p = 0$, причем наклон кривой ($\text{tg } \alpha$) определяется величиной λ (или ΔH) (см. рис. III.18). Определенный интеграл в этом случае дает

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{III.65})$$

Уравнения (III.62)—(III.64) целесообразно сопоставить с уравнениями § III.24.

Исследование равновесия твердое — жидкость на основе уравнения Клапейрона—Клаузиуса ведет к интереснейшим результатам.

Исследование влияния давления на температуру плавления фазы. Заменяя приближенно dT/dP отношением конечных разностей $\Delta T/\Delta P$ и решая уравнение (III.61) относительно ΔT , получаем

$$\Delta T = \frac{T_{\text{пл}} \Delta P (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{T_{\text{пл}}}{q_{\text{пл}}} \Delta P \Delta V. \quad (\text{III.66})$$

Найдем изменения точки плавления олова с изменением давления на + 1 013 250 Па и точки плавления льда с изменением давления на + 101 325 Па.

Зависимость температуры плавления олова от давления. ($P = 101\,325$ Па), $T_{\text{пл}} = 505$ К. Скрытая теплота плавления $q_{\text{пл}} = 59,54$ Дж/г. $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} = 0,03894 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Получаем,

что при температуре плавления Sn увеличение давления на 1 013 250 Па вызывает изменение $T_{\text{пл}}$ на

$$\Delta T = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V \Delta P}{q_{\text{пл}}} = \frac{505 \cdot 0,03894 \cdot 1\,013\,250}{59,54 \cdot 10^{-6}} = \frac{19,91}{59,54} = 0,334^\circ.$$

Найдено $0,328^\circ$.

Зависимость температуры плавления льда от давления. $q_{\text{пл}} = 333,34$ Дж/г и $T = 273,15$ К. Так как лед легче жидкой воды и $V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} = -0,091 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, то повышение давления на 101 325 Па вызовет у м е н ь ш е н и е температуры на величину

$$\Delta T = \frac{-273,15 \cdot 0,091 \cdot 101\,325}{333,34 \cdot 10^{-6}} = -0,00755^\circ.$$

Найдено $0,0076^\circ$ (см. § III.17).

§ 15. Третий закон термодинамики (тепловая теорема Нернста и постулат Планка)

Теорема Нернста не является следствием первого или второго законов термодинамики. В настоящее время она выводится из представлений квантовой статистики. Нернстом же она была выведена в результате тщательных экспериментальных исследований, поставленных для ответа на вопрос о мере химического сродства. В первой половине XX в. вокруг этой теоремы или третьего закона термодинамики возникла широкая дискуссия. Некоторые авторы считали, что теорема Нернста есть третий закон термодинамики, тогда как многие относились к ней как к ограниченному выводу (см. [6]). Лишь в последние десятилетия была признана ее огромная научная значимость, выходящая за пределы первоначальных формулировок Нернста.

После того как Вант-Гофф первый указал, что мерой химического сродства является уменьшение свободной энергии ΔG системы при постоянной температуре и давлении (или объеме), установил связь константы равновесия K_p с ΔG (уравнение изотермы, § III.19) и вывел температурную зависимость K_p (§ III.24), перед химической термодинамикой возникла большой важности задача определения ΔG и K_p вплоть до 0 К. Найти значения ΔH до низких температур не составляло труда. Но из второго уравнения (III.56) интегрированием получаем

$$G = -T \int \frac{H}{T^2} dT + IT \quad \text{и} \quad \Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT. \quad (\text{III.67})$$

Постоянная же интегрирования I была неизвестна; она может быть найдена только с помощью уравнения Нернста (и оказывается равной нулю), т. е.

$$G = -T \int \frac{H}{T^2} dT \quad \text{и} \quad \Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT. \quad (\text{III.68})$$

Уравнение (III.68) позволяет найти $G = \varphi(H)$.

Очевидно, что трудности возникли в связи с вопросом об абсолютной величине ΔS и S (отдельной фазы) при $T \rightarrow 0$ К, ибо $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и $G = H - TS$. Из работы Нернста вытекало, что при $T \rightarrow 0$ К теплоемкость $C_P \rightarrow 0$, значит, и $\Delta C_P \rightarrow 0$; $(\partial H/\partial T)_P \rightarrow 0$; $C_V \rightarrow 0$; $\Delta C_V \rightarrow 0$; $(\partial E/\partial T)_V \rightarrow 0$.

Нернст, изучив экспериментально величину члена $T(\partial \Delta G/\partial T)_P$ в уравнении $\Delta G - \Delta H = T(\partial \Delta G/\partial T)_P$ или члена $T(\partial \Delta F/\partial T)$ в уравнении $\Delta F - \Delta E = T(\partial \Delta F/\partial T)_V$, обнаружил, что с приближением к абсолютному нулю величина $T(\partial \Delta G/\partial T)$ убывает быстрее, чем пропорционально T , т. е. что при $T \rightarrow 0$ и производная

$$-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \Delta S \rightarrow 0. \quad (\text{III.69})$$

Отсюда следует, что

$$1) \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0 \quad (T \rightarrow 0);$$

$$2) \quad \Delta G = \Delta H \quad (T \rightarrow 0); \quad \Delta F = \Delta E \quad (T \rightarrow 0),$$

т. е. при $T \rightarrow 0$ изотермические процессы протекают без изменения энтропии.

3) С приближением к абсолютному нулю кривые изменений свободной энергии ΔG и энтальпии ΔH имеют общую касательную, параллельную оси абсцисс (рис. III.11, b).

В приведенных выше уравнениях, по Нернсту, суть третьего закона, который является следствием более общего принципа недостижимости абсолютного нуля температур. Постулат Планка (1922) устанавливает, что не только ΔS стремится к нулю, но и энтропия чистой твердой фазы $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Эта система представлений чрезвычайно упростила расчет термодинамических функций. В самом деле из постулата $S_0 = 0$ следует, что величина

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad \text{и} \quad S_T = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT. \quad (\text{III.70})$$

Изменение энтальпии и свободной энергии фазы в области 0 К показано на рис. III.11, a.

С приближением к 0 К кривые функций H и G (соответственно E и F) идут почти параллельно оси абсцисс и вблизи абсолютного нуля имеют общую горизонтальную касательную. Энергия фазы при абсолютном нуле не равна нулю и называется нулевой энергией (H_0 , E_0 , G_0 , F_0). Разрыв $-TS$ между обеими функциями при низких температурах очень мал (рис. III.11, a). Напротив, по мере роста интеграла $\int_0^T \frac{C_P}{T} dT$ с увеличением температуры функции G и H все более расходятся.

В каждой точке кривой $H = f(T)$ значения $C_P = (\partial H / \partial T)_P$ задаются наклоном касательной к кривой в этой точке. В равной мере значения $-S = (\partial G / \partial T)_P$ также задаются наклоном касательной в точке.

Разрыв между значениями G_T и H_T при температуре T определяется членом $-TS$. Так как энтропия фазы всегда положительна, то член $-TS = -T \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$ в любой точке T всегда отрицателен и $G < H$.

Теперь от однофазной однокомпонентной системы вернемся к двухфазной однокомпонентной, например $\text{Sn}_\alpha = \text{Sn}_\beta$ или $S_\alpha = S_\beta$.

Каждая из фаз имеет свое значение теплоемкости как функцию температуры, причем теплоемкость высокотемпературной фазы больше и ее кривая энтальпии (внутренней энергии) лежит выше. Это следует и из принципа Ле Шателье, и из теории фазовых переходов (см. § III.16). Обычно график на рис. III.11, b может быть расшифрован графиком на рис. III.5. В любой точке между $T = 0$ К и температурой фазового перехода превращение $A_\alpha \rightarrow A_\beta$ требует увеличения энтальпии (или внутренней энергии) системы. Однако сам переход возможен лишь, если $\Delta G = 0$, т. е. в точке, в которой ΔG -кривая пересекает ось температур.

§ 16. Фазовые переходы первого рода в свете второго закона термодинамики с учетом выводов из третьего закона и теории химического потенциала

В развитие изложенного в § III.7 фазовыми переходами первого рода будем называть такие переходы $A_\alpha = A_\beta$, которые, при данном давлении, осуществляются: а) *при строго определенной температуре* $T_{\text{пер}}$, например $\alpha\text{Sn} = \beta\text{Sn}$ при температуре 291 К ($P = 101\,325$ Па); б) *со скачкообразным изменением первых производных свободной энергии* (§ III.14): *энтальпии, энтропии, объема (а значит, и плотности)*.

Фазовый переход первого рода можно определить как такой, при котором в точке перехода сосуществуют в равновесии две фазы, ограниченные поверхностями раздела.

Согласно принципу Ле Шателье образование высокотемпературной формы из низкотемпературной должно сопровождаться увеличением энтальпии или внутренней энергии системы, как это следует и из рис. III.5 и III.11. По мере повышения температуры теплосодержание (и теплоемкость) обеих фаз изменяется монотонно, как и энтропия. Однако в точке перехода, как видно из графика, разность этих монотонно изменяющихся в пределах каждой кривой величин является конечной величиной, т. е. $H_\beta - H_\alpha = \Delta H$; $C_{P(\beta)} - C_{P(\alpha)} = \Delta C_P$, соответственно $S_{(\beta)} - S_{(\alpha)} = \Delta S$, которые все больше нуля.

Так как фазовый переход первого рода может иметь место, если $\Delta G = 0$, то $\Delta H_T - T\Delta S_T = 0$. Отсюда

$$T_{\text{пер}} = \frac{\Delta H_T}{\Delta S_T}. \quad (\text{III.71})$$

Приведем несколько примеров значений теплоемкости и энтропии твердых фаз, осуществляющих фазовый переход первого рода:

Сера	C_P , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹
Ромбическая низкотемпературная α . . .	22,59	31,88
Моноклинная высокотемпературная β . .	23,64	32,55
	$\Delta C_P = 1,05$	$\Delta S_T = 0,67$

Для фазового перехода серы ромбической в моноклинную, для которого $S_\beta - S_\alpha = 0,67$ Дж·моль⁻¹·град⁻¹, а температура перехода 368 К (95,4° С), пренебрегая изменением разности энтропий между 298 и 368 К, находим, что $\Delta H_{\text{пер}} = 0,67 \cdot 368 \cong 246$ Дж·моль⁻¹ × град⁻¹. Отметим, что стандартная энтальпия этого перехода $\Delta H_{298}^\circ = 297$ Дж.

Олово	C_P , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Кубическое низкотемпературное α	25,77	44,8
Тетрагональное высокотемпературное β . .	26,36	52,3
	$\Delta C_P = 0,59$	$\Delta S_T = 7,5$ Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹

Если учесть, что фазовый переход кубического олова в тетрагональное происходит при 291 К (18° С), то энтальпия фазового перехода $\Delta H_{291(\text{куб.} \rightarrow \text{тетраг.})} = 291 \cdot 7,5 = 2183$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (пренебрегая разностью ΔS_{298} и ΔS_{291}), см. рис. III.11, б.

Фазовые переходы первого рода в свете химического потенциала. В химической термодинамике существуют разные подходы и методы изложения. Широко распространен и является основным в данной книге *метод круговых процессов*, особенно благодаря огромному вкладу в теорию энергии решетки кристалла, развитую Борном (гл. IV). В то же время все большее значение приобретает развитый Гиббсом *метод химических потенциалов*, особенно в теории твердых растворов. Изящество этого метода давно оценено в химической термодинамике (см. гл. VII).

В методе круговых процессов используются представления об энергии как экстенсивном параметре. Величина этой функции относится к 1 молю. В то же время химическое равновесие удобно определять с помощью метода химических потенциалов, который рассматривает

и энергию, как интенсивный параметр, относя ее величину в случае чистых веществ в изолированных системах к 1 атому (или молекуле), например:

$$\mu = G/N_0, \quad (\text{III.72})$$

где μ — химический потенциал, N_0 — постоянная Авогадро. Некоторые авторы указывали, что изобарно-изотермический химический потенциал можно было бы обозначить g в отличие, например, от $f = F/N$ и т. п. Однако в литературе предпочитают обозначение μ .

Химический потенциал — очень удобная функция, также если рассматривается процесс обмена открытой системы с окружающей средой атомами (молекулами) вещества i , причем концентрация остальных компонентов от a до j остается неизменной (например, процессы конденсации компонента в твердом растворе). В такой модели химический потенциал определяют так:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}. \quad (\text{III.73})$$

Рис. III.12. Ход химических потенциалов двух фаз вблизи фазового перехода первого рода

При использовании функции μ условием равновесия является равенство химических потенциалов обеих фаз, находящихся в равновесии, т. е.

$$\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T). \quad (\text{III.74})$$

Фазовый переход первого рода четко интерпретируется методом химических потенциалов. Рассмотрим ход химических потенциалов фаз α и β в зависимости от температуры (рис. III.12). Обе кривые характеризуют монотонное убывание μ с температурой, определяя тем самым значения энтропии фаз:

$$s_\beta = -\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} \quad \text{и} \quad s_\alpha = -\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}. \quad (\text{III.75})$$

Точка фазового перехода на каждой кривой в отдельности особой точкой не является. Фазовый переход имеет место в точке пересечения обеих кривых. Из рис. III.12 очевидно, что кривая для более высокотемпературной фазы β идет более круто, химический потенциал высокотемпературной фазы выше точки перехода меньше, чем химический потенциал низкотемпературной фазы:

$$-\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} > -\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}. \quad (\text{III.76})$$

И, значит,

$$s_\beta > s_\alpha. \quad (\text{III.77})$$

§ 17. Правило фаз (закон фазовых равновесий) Гиббса

В 1976 г. праздновалось столетие правила фаз Гиббса; значение этого правила столь велико, что его называют законом Гиббса (см., например, [42], с. 202); мы бы назвали его «законом фазовых равновесий».

Вывод закона Гиббса опирается на расчет числа степеней свободы S , указывающего, какое число термодинамических параметров (температура, давление, состав фаз) можно изменить без изменения числа сосуществующих при равновесии фаз.

Согласно правилу фаз *число степеней свободы (S) в равновесной гетерогенной системе равно числу независимых компонентов (K) плюс 2, минус число фаз (Φ), т. е. $S = K + 2 - \Phi$. С понятием фазы и химического компонента мы ознакомились ранее (см. § 1.1). Для предвидения поведения систем с помощью правила фаз необходимо точно знать число фаз и число независимых химических компонентов в системе, из которых эти фазы образовались.*

Определение числа фаз (Φ). Напомним, что все физически однородные по составу и строению части системы составляют одну фазу. В системе $\text{CaO}_{\text{кр}} + \text{CO}_{2,\text{газ}} = \text{CaCO}_{3,\text{кальцит}}$ три фазы ($\Phi = 3$). Одну составляют все кристаллы CaO , вторую — все кристаллы CaCO_3 , третью — газовая фаза CO_2 (или смесь CO_2 с воздухом и т. п.). В системе $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{вода}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ три фазы ($\Phi = 3$): твердая, жидкая и газообразная.

Подсчет числа независимых компонентов (K). Как мы знаем, вещества, образующие фазы химической системы, называются химическими компонентами. Но под независимыми компонентами в правиле фаз понимаются не все компоненты, а только те, которые необходимы и достаточны для охарактеризования системы.

В системе $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ всего два (а не три) независимых компонента ($K = 2$), ибо двух компонентов (например, $\text{CaO} + \text{CO}_2$) достаточно, чтобы предопределить образование третьего.

Число степеней свободы в этой системе $S = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$.

Вывод закона фазовых равновесий (правила фаз Гиббса) из теории химического потенциала. В состоянии равновесия системы (§ III.2) температура во всех точках одинакова; давление во всех точках одинаково; концентрации компонентов во всех фазах отвечают равновесным. Пусть в системе K независимых компонентов и Φ фаз. Тогда общее число X независимых переменных для одной фазы равно $K - 1 + 2$, а для Φ фаз $X = (K - 1) \Phi + 2$ (надо знать концентрации не всех K компонентов в фазе, а лишь $K - 1$; этим определится и концентрация K -го компонента. T и P одинаковы для всех фаз и составляют еще 2 независимые переменные).

Из теории химического потенциала следует, что в состоянии равновесия в данной системе химические потенциалы компонента A в разных фазах от 1 до Φ подчиняются уравнениям [см. уравнение

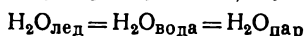
(III.74)]: $\mu_A^l = \mu_A^s$; $\mu_A^l = \mu_A^g$; $\mu_A^l = \mu_A^s \dots \mu_A^l = \mu_A^g$. Значит, для каждого компонента необходимо $\Phi - 1$ уравнений, а для K компонентов $Y = (\Phi - 1) K$ уравнений.

Из алгебраического анализа следует, что число уравнений может быть либо меньше, либо равно числу независимых переменных, т. е.

$X \geq Y$. Разница может быть только положительна и является в правиле Гиббса числом степеней свободы C :

$$C = X - Y = (K - 1) \Phi + 2 - (\Phi - 1) K = K + 2 - \Phi. \quad (\text{III.78})$$

Число степеней свободы тем больше, чем больше число K и меньше число Φ . Оно равно нулю, например, в однокомпонентных системах в тройных точках ($K = 1$ и $\Phi = 3$). Для более широких выводов рассмотрим однокомпонентную трехфазную систему



В точке таяния льда сосуществуют 3 фазы: $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{вода}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. Число степеней свободы $C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 + 3 = 0$ означает, что мы не можем изменить ни температуру, ни давление без того, чтобы одна из фаз не исчезла. Равновесие при $C = 0$ называется инвариантным. Точка, в которой сосуществуют все 3 фазы, называется *тройной точкой* (рис. III.13). Для воды тройная точка O отвечает $t = +0,0099^\circ\text{C}$, $P = 4,58$ торр.

В то же время широко из-

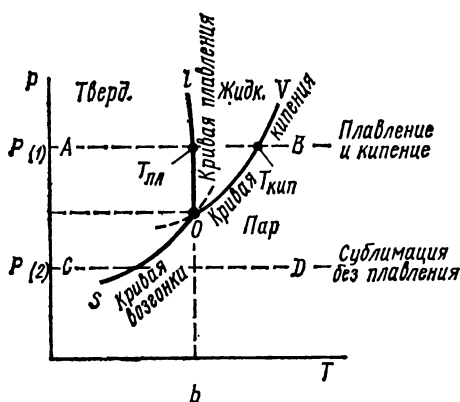
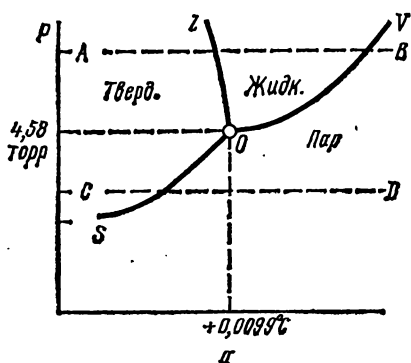


Рис. III.13.

а — диаграммы P — T для воды, O — тройная точка; б — зависимость хода процесса испарения твердой фазы от положения тройной точки по отношению к атмосферному давлению: возгонка (сублимация) или плавление с последующим кипением; i — кривая практически линейна, см. уравнение (III.66)

известно, что точка плавления льда, являющаяся основой шкалы Цельсия, отвечает точно 0°C . В этих условиях над тающим льдом в присутствии воды ($P = 101,325$ кПа) имеется водяной пар — сосуществуют все три фазы, т. е. точка является тройной. Это иногда дает повод для вопроса: разве существуют две (!) тройные точки?

Если система лед—вода—пар изолирована от среды, например находится в запаянном сосуде, из которого выкачан воздух, то $t =$

$= + 0,0099^\circ \text{C}$, $P = 4,58$ торр. Если давление водяного пара повысить, он будет конденсироваться, пока не установится давление 4,58 торр, при той же температуре. Иное дело, если система находится под давлением воздуха $P = 101,325$ кПа. Внешнее давление 101,325 кПа осуществляет понижение температуры плавления на $0,00755^\circ \text{C}$ согласно расчету на базе уравнения Клапейрона. Эта величина округляется разными авторами до $0,0076$ или $0,0075^\circ \text{C}$ (расчет см. § III.24). В последнее время учитывается также понижение точки плавления льда на $0,0024^\circ \text{C}$ за счет растворения воздуха в воде. В целом понижение температуры плавления в присутствии воздуха составляет $0,00755 + 0,00240 = 0,00995^\circ \text{C}$, что принято округлять либо до $0,0099^\circ \text{C}$ либо до $0,01^\circ \text{C}$. Этот расчет и приводит к установлению температуры тройной точки воды в отсутствие воздуха (т. е. под собственным давлением пара 4,58 торр) $273,15 + 0,01 = 273,16 \text{ K}$.

Из уравнения (III.62) следует, что около тройной точки наклон кривой OS больше, чем OV . В самом деле, для чистого вещества

$$\Delta H_{\text{возг}} = T \Delta V (dP/dT)_{\text{возг}} \text{ и } \Delta H_{\text{испар}} = T \Delta V (dP/dT)_{\text{испар}}.$$

Так как $\Delta H_{\text{пар}} < \Delta H_{\text{возг}}$, то $(dP/dT)_{\text{испар}} < (dP/dT)_{\text{возг}}$.

В соответствии со сказанным выше мы не можем повысить температуру тающего льда без того, чтобы лед не растаял, число фаз не уменьшилось на единицу и число степеней свободы не стало равным 1 ($C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 2$). Равновесие при $C = 1$ *моновариантное*.

В случае моновариантных равновесий каждой заданной температуре отвечает строго определенное давление пара (кривые OS и OV). Отсюда четко выявляется второй смысл числа степеней свободы: число $C \neq 0$ позволяет сделать вывод, какое количество параметров надо фиксировать, чтобы однозначно определить другие параметры. Если $C = 1$, достаточно фиксировать один параметр, например температуру, чтобы однозначно задать равновесное давление и состав фаз.

В равной мере, если мы, исходя из тройной точки, повысим давление и понизим температуру так, что выйдем на кривую Ol , то придем к моновариантной системе лед—вода.

Случай, когда равновесная кривая плавления Ol (граница твердое—жидкость) наклонена влево (рис. III.13), очень редок. Дело в том, что вода аномальна: с повышением давления температура плавления льда снижается. У огромного большинства других тел $T_{\text{пл}}$ с давлением возрастает и кривая Ol наклонена вправо.

Если это явление рассматривать в свете принципа Ле Шателье, то следует ожидать, что плавление льда с повышением давления означает уменьшение молярного объема с плавлением. Это именно и наблюдается. Молярный объем льда больше, а плотность меньше, чем воды, что и находит отражение при расчете понижения точки плавления льда с давлением.

Плавление и кипение или сублимация. Положение тройной точки на P — T -диаграмме по отношению к атмосферному давлению определяет поведение вещества с повышением температуры. Если тройная точка лежит при $P < 101,325$ кПа, как на диаграмме состояния воды, то при повышении температуры от точки A до B сперва пересекаем кривую Ol , отделяющую поле твердого от поля жидкого (происходит плавление), затем кривую Ov , отделяющую поле жидкого состояния от поля пара (происходит кипение) (рис. III.13, б).

Если же тройная точка лежит выше $P = 101,325$ кПа, то при повышении температуры ($P = 101,325$ кПа) от C до D пересекаем кривую Os , отделяющую поле твердого состояния от поля пара. Твердое в этом случае сублимирует, возгоняется, сразу обращаясь в пар. Процесс плавления не наблюдается.

Перейдем к двухкомпонентным системам. Как мы видели выше, в системе $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ 3 фазы постоянного состава ($\Phi = 3$) — CaCO_3 , CaO , CO_2 ; число независимых компонентов $K = 2$ и $C = 2 + 2 - 3 = 1$, равновесие моновариантное. Каждой данной (фиксированной) температуре отвечает строго определенное равновесное давление (и постоянный состав фаз). В системе $\text{ZrN} = \text{ZrN}_{1-y} + (y/2) \text{N}_2$ фаза «ZrN» имеет переменный состав, т. е. она диссоциирует, оставаясь более бедной азотом, но той же фазой. В системе поэтому число фаз $\Phi = 2$ и, значит, $C = 2 + 2 - 2 = 2$. Такое равновесие называется *бивариантным*.

Из $C = 2$ следует, что данной (фиксированной) температуре отвечает неопределенное равновесное давление, зависящее от состава. Иначе говоря, состав фаз переменного состава зависит от температуры и от давления. Фиксирование лишь температуры в этом случае не обеспечивает постоянного состава и свойств продукта. Этот вывод имеет решающее значение в производстве полупроводниковых соединений (см. гл. VIII).

§ 18. Принцип Бертло и принцип плотных упаковок в свете теории фазовых переходов первого рода.

Размазаные фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы в жидких кристаллах

Фазовые переходы первого рода опровергают принцип Бертло, поскольку предусматривают протекание реакций слева направо и справа налево в зависимости от температуры. Процессы, для которых возможно самопроизвольное протекание в обоих направлениях, называют *энантиотропными*. Согласно первому закону если реакция слева направо экзотермическая, то обратная реакция является эндотермической.

Фазовые переходы первого рода опровергают и принцип плотных упаковок, постулирующий, что плотные упаковки устойчивы. Мы указывали ([19], с. 805), что принцип плотных упаковок необоснован.

Так как в точке фазового перехода скачком изменяется структура и объем фазы, то в одном интервале давлений и температур устойчива более плотная, в другом менее плотная модификация. Так, в примере с системой $\text{Sn}_\alpha = \text{Sn}_\beta$ менее плотная модификация Sn_α термодинамически устойчива ниже 291 К при $P = 101,325$ кПа.

Выше мы изложили основные представления теории фазовых переходов первого рода применительно к идеальным кристаллам (и другим фазовым состояниям). Но в случае реальных кристаллов картина в некоторых отношениях существенно меняется (см. гл. VII).

1. Согласно модели, развитой Я. И. Френкелем, вблизи точки плавления концентрация дефектов становится настолько значительной (предплавление), что дальний порядок существенно нарушается (см. гл. VII и VIII).

2. Как показывают экспериментальные данные, остатки низкотемпературной фазы застревают в структуре высокотемпературной. Примером может служить фазовый переход $\text{Co}_{\text{гекс}} = \text{Co}_{\text{куб}}$. Как показали Эдвардс и Липсон, при температурах выше и ниже точки перехода $T_{\text{пер}} = 450^\circ \text{C}$ обе фазы — низкотемпературная гексагональная и высокотемпературная кубическая, как правило, сосуществуют в одном и том же образце. Авторы сделали вывод, что ниже 500°C свободные энергии обеих форм примерно одинаковы. Это весьма вероятно, однако само явление очень сложно, и мы вкратце перечислим ряд обстоятельств, которые должны быть приняты во внимание.

Если две сосуществующие в точке фазового перехода модификации имеют структуры с разным дальним и разным ближним порядком, как, например, $\beta\text{-Fe}$ (кубическая объемноцентрированная) и $\gamma\text{-Fe}$ (кубическая гранецентрированная), $T_{\text{пер}} = 900^\circ \text{C}$, то их свободные энергии могут различаться более заметно уже на расстоянии 10° от точки перехода. Если же ближний порядок одинаков (в случае плотнейших упаковок — 12 соседей на одинаковых расстояниях), как, например, $\alpha\text{-Co} = \beta\text{-Co}$, это различие может быть ничтожным.

Поскольку в последнем случае обе модификации обладают малым различием свободных энергий и сходным мотивом ближнего порядка (как в примерах плотнейших упаковок), возникает возможность смешанных структур. Особенно она проявляется у карбидов кремния. Кубический и гексагональный карбиды кремния (сфалеритная и вюрцитная формы) отличаются порядком в числе тетраэдров, ориентированных в одну или в разные стороны. Несомненно, что помимо строго упорядоченных поворотов тетраэдров через n рядов могут иметь место и неупорядоченные, через другое число рядов или повернутые частично, не во всей плоскости (см. гл. I).

Дефекты разного рода (примеси, пустые места) могут сильно влиять на условия фазового перехода. Существенную роль играет кинетика фазового перехода.

Фазовые переходы в жидких кристаллах. Жидкие кристаллы получили весьма важное применение в микроэлектронике, в частности в производстве микрокалькуляторов. В связи с этим вопрос о стабиль-

ности их термодинамических свойств представляет не только теоретический, но и практический интерес. Дело в том, что (см. § III.1) в жидких кристаллах трансляционная структура стабильна только в одном (обычно) измерении, а в двух других допускает любые флуктуации. По имеющимся в литературе скудным данным, например в случае азоксианисола, фазовые переходы кристаллическое—жидкокристаллическое—жидкое, т. е. К—ЖК—Ж сопровождаются скачком энтальпии: $\Delta H_{\text{К—ЖК}} = 124,85$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{ЖК—Ж}} = 7,61$ кДж/моль, т. е. термодинамическим признаком фазового перехода I рода. Это подтверждается и скачком плотности в точке перехода Ж—ЖК: мутная фаза ЖК как более плотная опускается на дно сосуда. Тот же переход сопровождается явлением дихроизма: в проходящем свете ЖК фаза азоксианисола ярко-красная, в падающем — ярко-зеленая.

Несмотря на убедительность подобной информации, нельзя не считать ее настоятельно требующей проверки. Во-первых, необходимо установить, имеет ли место в разных опытах смещение точки перехода по температуре. Во-вторых, необходимо быть уверенным, что приведенные цифры с точностью до сотых кДж/моль реальны с учетом погрешности методики, а кроме того, что они соблюдаются без неоправданного разброса в разных опытах. Из ответов на подобные вопросы следует существенная информация о воспроизводимости свойств жидких кристаллов.

§ 19. Константы равновесия и нормальные [стандартные] изменения свободной энергии

Определение знака и величины изменения свободной энергии реакции (§ III.12) необходимо для характеристики возможности ее самопроизвольного протекания. Однако практически нас интересует не только направление возможной реакции при данной исходной концентрации компонентов, но и точная количественная характеристика состояния равновесия, к которому система может прийти. Отсюда понятна важность установления зависимости между изменением свободной энергии и константой равновесия.

Уравнение изотермы химической реакции (Вант-Гофф). Если система находится при постоянной температуре T , то для установления возможности протекания в ней реакции необходимо знание: а) константы равновесия K_C или K_P (т. е. конечного состояния системы в состоянии равновесия) и б) реального отношения произведения концентраций (или парциальных давлений) компонентов и продуктов реакции в заданном состоянии.

Вант-Гофф показал, что между изменением свободной энергии, с одной стороны, и разностью логарифмов величин, упомянутых в п.а) и б), с другой, существует строгая зависимость:

$$-\Delta F_T = RT \left(\ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} - \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right). \quad (\text{III.79})$$

Первый член в скобках — логарифм константы равновесия. Второй — логарифм дроби, в числителе и знаменателе которой фигурируют произвольные или случайные заданные концентрации компонентов реакции (исходные). В таком виде решение неоднозначно.

Мерой химического средства принято считать величину ΔF_f° для случая, когда заданные концентрации c равны единице (1 моль на литр раствора), второй член в (III.79) равен нулю и, с учетом (III.30) и (III.31), нормальное (стандартное) изменение свободной энергии

$$-\Delta F_f^\circ = RT \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = RT \ln K_C. \quad (\text{III.80})$$

В равной мере, если исходные газы реагируют при $P = 101,325$ кПа, то

$$-\Delta G_f^\circ = RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = RT \ln K_P. \quad (\text{III.81})$$

Уравнения (III.80)—(III.81) называются *уравнениями изотермы химической реакции*. Из них следует:

$$\lg K_C = \frac{-\Delta F_f^\circ}{19,142T}. \quad (\text{III.82})$$

$$\lg K_P = \frac{-\Delta G_f^\circ}{19,142T}. \quad (\text{III.83})$$

В справочниках приводятся значения ΔH_{298}° и ΔG_{298}° для веществ в стандартных состояниях. Для простых веществ (в их стандартном состоянии) они равны нулю. Для реакции



На основании (III.81) $228\,028 = RT \ln K_{P,298}$. Но $19,142 \times \times 298,15 \approx 5707$. Отсюда*

$$\lg K_{P,298(\text{прод})} = \frac{228\,028}{5707} \approx 40 \text{ и } K_{P,298} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = 10^{40}.$$

Активности и летучести. Коэффициент активности. Если в реакции участвуют неидеальные растворы, соответственно газы, то вместо молярных концентраций C пользуются *эффективными концентрациями* — *активностями* a и вместо парциальных давлений p *эффективными парциальными давлениями* — *летучестями* f , введенными по предложению Льюиса. Активности, собственно летучести, определяются следующими условиями:

1) активности совпадают по величине с концентрациями, а летучести — с парциальными давлениями, если последние настолько малы,

*Степень, равная 40, означает, что реакция образования воды прошла практически нацело и в 1 моле H_2O нет ни одной молекулы H_2 или O_2 .

что растворы (соответственно газы) ведут себя, как идеальные: $a = \gamma C$, если $C \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$ (коэффициент γ получил название коэффициента активности);

2) с повышением концентраций (соответственно парциальных давлений), в результате замены последних на активности (соответственно летучести), термодинамические уравнения (III.80)—(III.81), выведенные для идеальных растворов (соответственно газов), сохраняют свою силу для неидеальных.

Льюис и Рендалл [6] предложили разные методы вычисления активности и летучести. Так, например, для летучести ими предложены графические методы, а также выведено уравнение, связавшее летучесть с постоянными уравнения Ван-дер-Ваальса ([6], с. 144—146):

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}. \quad (\text{III.84})$$

Для не очень высоких давлений (например, до 10132,5 кПа кислорода; до 5066,2 кПа CO_2) это выражение может быть упрощено:

$$f = \frac{P^2}{P_i} \quad \text{или} \quad \frac{f}{P} = \frac{P}{P_i}, \quad (\text{III.85})$$

где P_i — давление, рассчитанное из уравнения для идеальных газов, и P — фактическое давление, т. е. фактическое давление P является средним геометрическим из летучести и идеального давления P_i .

Приведем несколько примеров (для O_2 при $t = 0^\circ \text{C}$, для CO_2 при $t = 60^\circ \text{C}$) по [6].

Для кислорода при $P = 5066,2$ кПа $f = 4863,6$ кПа, $P/P_i = 0,961$, $f/P = 0,960$. При $P = 10132,5$ кПа $f = 9372,5$ кПа, $P/P_i = 0,929$, $f/P = 0,925$. Для CO_2 при $P = 2533,1$ кПа $f = 2350,7$ кПа, $P/P_i = 0,929$, $f/P = 0,928$. При $P = 5066,2$ кПа $f = 4336,7$ кПа, $P/P_i = 0,83$, $f/P = 0,86$.

Из этих данных очевидно, что в пределах 2533,1 — 5066,2 кПа упрощенное уравнение (III.85) для большинства практических целей вполне достаточно. При давлениях же, близких к атмосферному, и особенно к долям последнего, можно для реальных газов пользоваться величинами давлений вместо летучести.

§ 20. Расчет констант равновесия из значений энтальпии и энтропии реакций

Из уравнений (III.81) соответственно следует, что

$$\lg K_P (\text{псх}) = \frac{\Delta G_f^\circ}{19,142T} = \frac{\Delta H_f^\circ}{19,142T} - \frac{\Delta S_f^\circ}{19,142}, \quad (\text{III.86})$$

$$\lg K_P (\text{прод}) = -\frac{\Delta G_f^\circ}{19,142T} = -\frac{\Delta H_f^\circ}{19,142T} + \frac{\Delta S_f^\circ}{19,142}. \quad (\text{III.87})$$

Реакции $C_{гр} + O_{2,газ} = CO_{2,газ}$ отвечает $\Delta G_{298}^0 = -394,384$ Дж/моль. Отсюда $\lg K_{P(исх)} = \lg \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} = \frac{-394,384}{19,142 \cdot 298} = -69,2$.

Парциальному давлению в 101,325 кПа отвечает $6,024 \cdot 10^{23}$ молекул O_2 в 1 моле газа. Равновесной концентрации кислорода в стандартных условиях образования, равной $10^{-69} P_{CO_2}$, отвечает $n = \frac{6,024 \cdot 10^{23}}{10^{69}}$, т. е. 1 молекула кислорода на 10^{45} молей газа. Реакция практически идет до конца.

В § III.8 мы познакомились с одним из важных экспериментальных путей методов химической термодинамики — калориметрией. Этим методом сперва определяют тепловые эффекты и значения энтальпии; находят теплоемкости $C = f(T)$ и вычисляют энтропии. Наконец, по уравнению (III.38) находят свободные энергии. Уравнения (III.86)—(III.87) открывают перед нами другой важный путь: найдя например, равновесные значения парциальных давлений компонентов и продуктов системы, рассчитывают константы равновесия и из них — значения свободных энергий (и наоборот, найдя последние другим путем, можно рассчитать константы равновесия). Таким образом, наряду с калориметрией применяя *манометрию* (или *тензиметрию*). Манометрические методы отличаются достаточной точностью (см. § VII. 17—20).

Наконец, заслуживают упоминания методы определения свободной энергии реакции из электродвижущих сил (э. д. с.) химических элементов. Так как электрическая энергия практически целиком превращается в работу, то не нуждается в доказательствах возможность прямого определения ΔG из э. д. с. В основе лежит уравнение Нернста. В последние годы этот метод применительно и к полупроводниковым системам дал прекрасные результаты. См., например, [43].

§ 21. Фазовые переходы первого рода в однокомпонентных системах в свете закона Гиббса — Коновалова. *P* — *T*-диаграммы

Очень способствует уяснению вопроса о характеристиках агрегатных состояний изучение фазовых переходов первого рода в однокомпонентных системах в свете диаграмм давление — температура (*P*—*T*-диаграмм) (рис. III.14).

Пусть вещество *A* (например, сера или олово и т. п.) образует низкотемпературную твердую модификацию α и высокотемпературную β , которая, плавясь, переходит в жидкость *l* (ликвидус). Обозначим $T_{пер}$ — температуру перехода ($\alpha \rightarrow \beta$), $T_{пл}$ — температуру плавления ($\alpha \rightarrow l$).

С повышением температуры упругость пара фазы α (т. е. давление пара над ней) растет, как показано на кривой α . В точке $T_{пер}$ наблюдается фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$. В этой точке упругости пара обеих модификаций одинаковы. При повышении температуры упругость

пара растет, как показано, по кривой β . Важно, что при температурах выше $T_{\text{пер}}$ упругость пара фазы α больше, чем фазы β . При температурах ниже $T_{\text{пер}}$ упругость пара фазы β больше, чем фазы α (пунктирные кривые). Исчезновение или появление этих фаз определяется законом Гиббса—Коновалова: из двух фазовых модификаций данного вещества устойчива при данной температуре та, упругость пара которой меньше.

В равной мере ниже точки $T_{\text{пл}}$ больше упругость пара жидкости (кривая l); выше точки $T_{\text{пл}}$ — упругость пара фазы β (кривая β , пунктирная часть). Выше $T_{\text{пл}}$ фаза β неустойчива; ниже $T_{\text{пл}}$ неустойчива жидкость l , это переохлажденный расплав — стекло.

Докажем закон Гиббса—Коновалова. Согласно уравнению (III.83) для реакции $A_\alpha \rightarrow A_\beta$ $\ln K_P = -\Delta G_T/RT$.

Следовательно, для реакции $A_\alpha \rightarrow A_{\text{пар}}$ и $A_\beta \rightarrow A_{\text{пар}}$ справедливо (при $T = \text{const}$)

$$\lg P_\alpha = \frac{\Delta G_T(\alpha \rightarrow \text{пар})}{19,142T} \quad \text{и} \quad \lg P_\beta = -\frac{\Delta G_T(\beta \rightarrow \text{пар})}{19,142T}.$$

Вычитая, получим

$$\lg P_\alpha - \lg P_\beta = \frac{\Delta G_T(\beta \rightarrow \text{пар}) - \Delta G_T(\alpha \rightarrow \text{пар})}{19,142T}.$$

(III.88)

Пусть $P_\alpha > P_\beta$ и $\lg P_\alpha - \lg P_\beta > 0$, тогда

$$\Delta G_T(\beta \rightarrow \text{пар}) - \Delta G_T(\alpha \rightarrow \text{пар}) > 0, \quad \Delta G_T(\beta \rightarrow \alpha) > 0, \quad \text{т. е.} \quad \Delta G_T(\alpha \rightarrow \beta) < 0. \quad (\text{III.89})$$

(Если $P_\alpha > P_\beta$, то α -фаза неустойчива в отношении перехода в β -фазу.)

Жидкости простых структур, например металлы (медь и т. п.), с отнятием от расплава энергии по достижении $T_{\text{пл}}$ кристаллизуются и переохладить их трудно. Напротив, жидкости, состоящие из сложных образований (например, длинных цепных молекул), имеющие большую вязкость и особенно вязкость, быстро растущую с падением температуры (как, например, в случае силикатных стекол), легко переохлаждаются ниже точки $T_{\text{пл}}$; фазовый переход первого рода жидкое—твердое здесь не имеет места, образуется стекло.

Стекло—это переохлажденная жидкость с исключительно высокой вязкостью, что делает его при комнатной температуре внешне подобным твердому телу. Упругость пара стекла выше, чем твердой фазы того же состава при тех же температурах, поэтому стекло неустойчиво в отношении перехода в твердое состояние.

В понятие аморфное состояние разными исследователями вкладывается разный смысл. Некоторые отождествляют его со стеклообразным, для чего нет оснований.

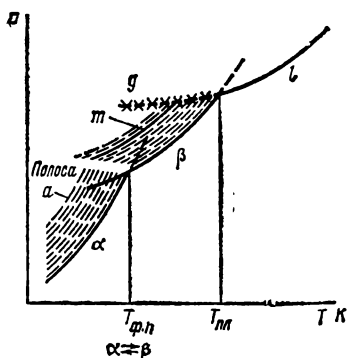


Рис. III.14. P — T -диаграмма фазовых переходов первого рода

Аморфное состояние в принципе возникает двумя путями:

1. Из твердого состояния в результате далеко зашедшего измельчения (диспергирования) до определяемого рентгенографически размера кристаллитов порядка 10^{-6} см и меньше, причем образуется огромная внешняя поверхность. Так, если мы измельчим тело объемом в 1 см^3 , имеющее форму куба, а значит, поверхность 6 см^2 , на кубики с длиной ребра в 10^{-6} см, то поверхность увеличится до $F = 6 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{18} = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^2$, т. е. в миллион раз. К этой огромной внешней поверхности в 600 м^2 добавится возникающая при диспергировании значительная внутренняя поверхность (внутренние каверны и др.) того же порядка величины. Практически диспергирование до аморфного состояния весьма затруднительно.

По мере увеличения отношения поверхности фазы к ее объему (соответственно массе) упругость пара фазы растет. Это связано с тем, что отрыв атомов с поверхности и особенно с выступов на ней (вершины, ребра и т. д.) значительно облегчается, ибо такие атомы удерживаются гораздо меньшим количеством соседей и связей. Но фазы с большей упругостью пара, как мы знаем, неустойчивы в отношении перехода в фазы с меньшей упругостью пара. Этим вызван известный факт, что мелкие кристаллы «съедаются» крупными; происходит рекристаллизация. Этот процесс становится более заметным, если упругости пара A_α достаточно велики. Если последние малы, но концентрации того же вещества A в насыщенном растворе значительны, рекристаллизация может быть реализована в присутствии даже следов раствора.

2. Из пара (и т. п.), т. е. из атомарно-дисперсного состояния, при конденсации, причем образуются обрывки твердой структуры. Примером последней реакции является появление сажи при коптящем горении углеводородов: $\text{CH}_{4,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} = \text{C}_{\text{сажа}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$.

Аморфное состояние отличается от твердого набором структур с разной, но заметно более высокой упругостью пара, что показано на P — T -диаграмме бесконечным количеством кривых — схематически полосой a (рис. III.14, a).

Аморфным называется агрегатное состояние, характеризующееся обрывками структуры твердого состояния и весьма развитой поверхностью.

Переходы типа $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$, подобные описанным выше $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$; $\text{Sn}_\alpha \rightleftharpoons \text{Sn}_\beta$, самопроизвольно протекающие в обоих направлениях в определенном интервале температур, называются *энантиотропными* (в отличие от *монотропных* переходов типа $\text{C}_{\text{алмаз}} \rightarrow \text{C}_{\text{графит}}$, которые при любых температурах и давлении $P = 101\,325 \text{ Па}$ могут протекать только в одном направлении, в нашем примере — в сторону образования графита).

Упругость пара неустойчивых фаз (например, $\text{C}_{\text{алмаз}}$), естественно, больше, чем устойчивых (например, $\text{C}_{\text{графит}}$). На рис. III.14, a монотропному состоянию отвечает кривая m .

§ 22. Твердое и жидкое агрегатные состояния в свете принципа Гиббса — Кюри и закона Вульфа

Химическая термодинамика позволяет четко различить твердое и жидкое агрегатные состояния. Твердое является кристаллическим и имеет от природы плоскогранную форму. Жидкое состояние имеет от природы шарообразную форму (II 9), с. 24—26). Так, например, из расплава каменной соли выделяются при застывании кубические кристаллы. Расплав же стекла застывает в виде шарообразной капли: твердое стекло в действительности — переохлажденная жидкость. Эти явления имеют строго научное объяснение.

Расколом стержень монокристалла с поперечным сечением в $0,5 \text{ см}^2$. Возникнут две новые поверхности общей площадью в 1 см^2 .

В химической термодинамике энергия образования единицы поверхности тела называется его удельной полной поверхностной энергией ε_{hkl} . Величина удельной свободной поверхностной энергии σ_{hkl} определяется уравнением Гиббса—Гельмгольца:

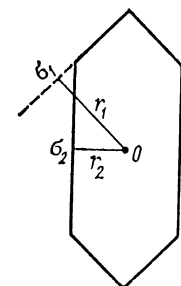


Рис. III.15. Закон Вульфа

$$\sigma_{hkl} = \varepsilon_{hkl} + T \left(\frac{\partial \varepsilon_{hkl}}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{III. 90})$$

Согласно принципу Гиббса—Кюри *термодинамически устойчивой является такая внешняя форма твердого или жидкого тела, при которой ее суммарная свободная поверхностная энергия будет наименьшей.*

Обозначив общую поверхность одинаковых граней (одной простой формы) F_{hkl} , находим ее свободную поверхностную энергию:

$$\sigma_{hkl}^* = \sigma_{hkl} F_{hkl}. \quad (\text{III. 91})$$

И, значит, принцип Гиббса—Кюри для i разных граней можно записать следующим образом:

$$\sum_i \sigma_{hkl}^* = \sum_i \sigma_{hkl} F = \text{minim.} \quad (V = \text{const}), \quad (\text{III. 92})$$

где $\sum$ означает суммирование по всей поверхности однофазного тела; V — заданный объем однофазного тела.

Поскольку жидкость статистически изотропна, то энергетически наиболее выгодной формой жидкого тела является форма, имеющая наименьшую поверхность при заданном объеме. Из геометрии известно, что такой формой является шар.

В случае кристаллов, вследствие действия закона анизотропии, σ_{hkl} для разных граней различна. Согласно закону Вульфа (1895) *минимум поверхностной энергии кристалла при данном объеме достигается при том взаимном расположении граней кристалла, когда они*

удалены от одной и той же внутренней точки на расстояния, пропорциональные их удельным свободным поверхностным энергиям:

$$r_1 : r_2 : r_3 \dots = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 \dots \quad (\text{III.93})$$

Закон Вульфа (рис. III.15) был многократно снова доказан впоследствии, в частности Я. И. Френкелем, Лауэ и др. (см. [29]).

§ 23. Фазовые переходы второго рода

Возможны разные механизмы таких переходов.

Изменение степени теплового беспорядка. В отличие от фазового перехода первого рода, когда фаза одной структуры скачком переходит в фазу другой структуры и, следовательно, переход сопровождается выделением энтальпии (скрытой теплоты) перехода: $\Delta H_{\text{пер}} = T \Delta S_{\text{пер}}$, фазовый переход второго рода бывает обусловлен прежде всего постепенным изменением степени порядка в фазе. В фундаментальном труде ([4], с. 501) подобные процессы нашли всестороннее освещение. Остановимся на них вкратце.

Наиболее известным примером, рассмотренным нами ранее в структурном отношении, является процесс изменения упорядоченности в структуре β -фазы системы Cu—Zn (§ 1.26). При температуре 0 К структура этой фазы может быть принята отвечающей типу CsCl: кубическая объемноцентрированная ячейка. Атомы меди занимают узлы одной, атомы цинка — другой подрешетки. С повышением температуры атомы цинка и меди во все большей степени попадают в другую подрешетку. Степень беспорядка усиливается. Наконец, при достаточно высокой температуре атомы Cu и Zn становятся статистически неразличимыми, в равной мере занимая места в обеих подрешетках. Возникает порядок другого качества (см. рис. I.77, f). Если атомы А и В имеют достаточно различающиеся атомные номера, этот процесс можно контролировать рентгенографически по изменению структурного множителя. Если же атомные номера близки, то, как мы видели в гл. II на примере CoFe, возможен прежде всего нейтронографический контроль (см. § II.32).

Фазовый переход первого рода характеризуется скачком первых производных свободной энергии (энтальпии, объема, энтропии, а также плотности и т. п.) в точке перехода, а при фазовом переходе второго рода эти функции изменяются монотонно. Немонотонно изменяются в интервале фазового перехода второго рода вторые производные свободной энергии, т. е. первые производные энтальпии [теплоемкость $(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2})_P = C_P$], объема [коэффициент расширения $(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2})_T = \alpha$] и т. п.

Монотонное изменение в некотором температурном интервале отношения осевых отрезков или периодов идентичности. В [4] приведен пример фазового перехода второго рода в BaTiO_3 , имеющем структуру перовскита (рис. III.16). По [4] в этом случае происходит монотонное изменение C/α с переходом кубической структуры в тетрагональную.

Фазовый переход в титанате бария имеет очень большое не только научное, но и практическое значение. Титанат бария — важный пьезо- и сегнетоэлектрик. Кубическая структура $O_h - m\bar{3}m$ имеет центр инверсии и поэтому не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Тетрагональная — типичный пьезо- и сегнетоэлектрик (см. гл. V).

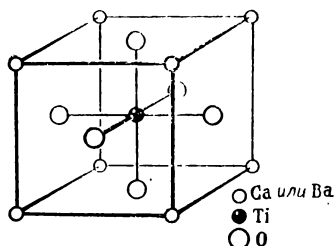


Рис. III.16. Структура титаната бария

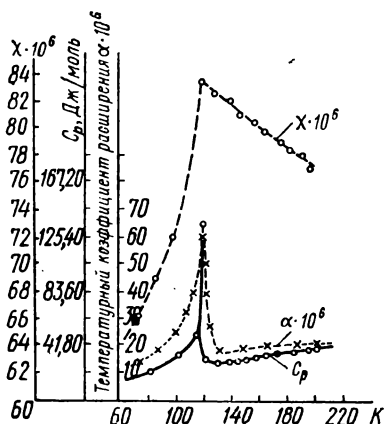


Рис. III.17. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ [16], молярной теплоемкости C_p [17] (Дж/моль) и коэффициента теплового расширения α [18] MnO (лямбда-кривые) в области перехода $(\uparrow\downarrow) = (\uparrow\uparrow)$

и молярная теплоемкость C_p или коэффициент теплового расширения β (рис. III.17) по [16], [17] и [18].

Такие фазовые переходы (иногда называются лямбда-переходами) также отличаются, в частности, тем, что монотонно изменяются энтальпия, энтропия, объем фаз, но испытывают немонотонный ход, скачки, их производные — теплоемкость, коэффициент теплового расширения и т. п.

В гл. V мы вернемся к теории фазовых переходов.

Вопреки [4], с. 501 и сл. в [30] дается подробная сводка фазовых переходов в титанате бария. Из нее следует, что существует 4 модификации титаната бария, причем фазовые переходы явно первого рода: ромбоэдрическая — ромбическая ($T_{пер} = -90^\circ C$, $\Delta H = 33,5$ Дж/моль, $\Delta S = 0,167$ Дж/(моль · град); ромбическая — тетрагональная ($T_{пер} = 5^\circ C$, $\Delta H = 92$ Дж/моль, $\Delta S = 0,318$ Дж/(моль · град); тетрагональная — кубическая ($T_{пер} = 120^\circ C$, $\Delta H = 0,523$ Дж/моль, $\Delta S = 209,2$ Дж/(моль · град)). В [30], с. 174 изменение энтропии ошибочно указано с обратными знаками без учета того, что энтропия высокотемпературной фазы выше.

Изменение ориентировки магнитных моментов. Важными примерами фазовых переходов второго рода являются процессы, связанные с изменениями ориентировки магнитных моментов атомов, рассмотренные нами в гл. II. Так, например, антиферромагнитный MnO ($\uparrow\downarrow$) низкотемпературный переходит при 117 К в парамагнитный ($\uparrow\uparrow$). Около этой точки (точка Нееля) магнитная восприимчивость χ максимальна, затем падает, описывая кривую, подобную греческой букве лямбда (λ -кривую), как

§ 24. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции

Зависимость от температуры констант равновесия K_P и K_C описывается впервые выведенными Вант-Гоффом уравнениями изобары и изохоры химической реакции. Выведем эти уравнения на примере $K_{P(\text{прод})}$ следующим образом.

Согласно уравнению (III.81) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{P(\text{прод})}$. Дифференцируем по температуре:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -R \ln K_{P(\text{прод})} - \frac{RT d \ln K_{P(\text{прод})}}{dT}. \quad (\text{III.94})$$

Подставим эти значения ΔG и $d\Delta G/dT$ в уравнение Гиббса—Гельмгольца (III.51). Получаем

$$-RT \ln K_{P(\text{прод})} = \Delta H + T \left[-R \ln K_{P(\text{прод})} - \frac{RT d \ln K_{P(\text{прод})}}{dT} \right].$$

После сокращения имеем

$$\Delta H = \frac{RT^2 d \ln K_{P(\text{прод})}}{dT}$$

или (уравнение изобары)

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (\text{III.95})$$

Но для процесса испарения, сублимации и т. п., например типа $A_{\text{тв}} = A_{\text{пар}}$, константа равновесия $K_P = P$. Поэтому как частный случай получаем уравнение Клапейрона—Клаузиуса:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\lambda}{RT^2}. \quad (\text{III.96})$$

Сравним с уравнением (III.61). Естественно, что на рис. III.8, III.18 и III.19 кривые зависимости $\ln P$ и $\ln K_P$ для разных процессов имеют аналогичный характер. Аналогично (III.95) приходим к уравнению изохоры:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}. \quad (\text{III.97})$$

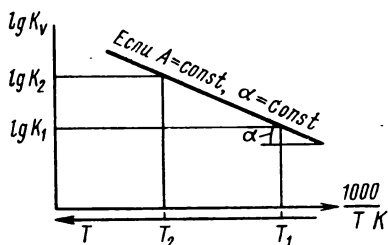


Рис. III.18. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса
 $\lg \alpha$ характеризует величину $\Delta H(\lambda)$

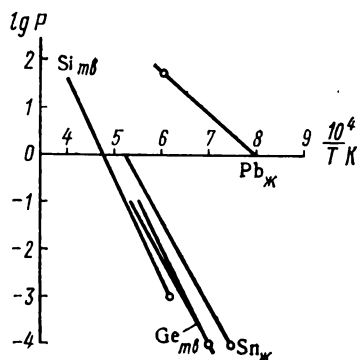


Рис. III.19. Кривые $\lg P = f(1000/T)$ для Si, Ge, Sn, Pb

Принимая, что в интервале от T_1 до T_2 ΔH постоянна, и, интегрируя от T_1 до T_2 уравнение изобары, получаем

$$\lg \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta H}{19,142} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{III.98})$$

Интегрируя в тех же пределах уравнение изохоры, получаем

$$\lg \frac{K_{C,2}}{K_{C,1}} = \frac{\Delta E}{19,142} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{III.99})$$

Взяв неопределенные интегралы, получаем

$$\lg K_P = - \frac{\Delta H}{19,142T} + B, \quad (\text{III.100})$$

соответственно

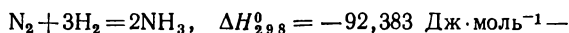
$$\lg K_C = - \frac{\Delta E}{19,142} + C, \quad (\text{III.101})$$

где B , C — постоянные интегрирования.

Во многих справочниках уравнения (III.98)—(III.101) приводятся к виду $\lg K = -(A/T) + B$, которые для данного процесса задаются постоянными в определенном интервале температур. Наклон кривой задается величиной ΔH .

Существенные трудности при первоначальных расчетах вызывает связь между изменением константы равновесия реакции и знаком ее теплового эффекта. Ориентироваться в этом вопросе помогают следующие соображения. Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры должно благоприятствовать протеканию эндотермических реакций (Q_P отрицательна, ΔH положительна), как это наблюдалось при применении уравнения Клаузиуса—Клапейрона к эндотермическим процессам испарения конденсированных фаз. Поэтому константы равновесия $K_{P(\text{прод})}$ для эндотермических процессов будут расти. $K_{P(\text{исх})}$ будут падать. $K_{P(\text{прод})}$ для экзотермических процессов будут падать, $K_{P(\text{исх})}$ расти.

Пр и м е р. Реакция



процесс экзотермический. Следовательно, $K_{P(\text{прод})} = P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3$ с увеличением температуры должна падать, что и наблюдается (см. § III.10). Повышение температуры для реакции синтеза аммиака неблагоприятно.

Из уравнения (III.98) следует, что ход кривых $\lg K_P = f(1000/T)$ для химических реакций должен отображаться прямой линией, как и для кривых $\lg P_{\text{пар}} = f(1000/T)$ в интервале температур $T_1 \div T_2$, в котором $\Delta H = \text{const}$. Если химическая реакция является эндотермической, то и наклоны кривых $\lg K_{P(\text{прод})} = f(1000/T)$ и $\lg P = f(1000/T)$ должны быть влево: $\lg K_P$ (соответственно $\lg P$) с ро-

стом T (соответственно уменьшением $1/T$ или $1000/T$) растет (рис. III.18 и III.19).

Из уравнения (III.61) $[d(\Delta G/T)/d(1/T)] = \Delta H$, как мы отмечали выше, следует, что если по оси абсцисс откладывать обратную температуру, а по оси ординат $\Delta G/T$, то наклон кривой этой функции задается величиной ΔH (см. рис. III.8). Из уравнения изобары следует, что в этом случае по ординате откладываются значения $\ln K_P$. Нетрудно видеть, что каждой данной температуре отвечает прямая связь: $\ln K_P = -\Delta G/RT$.

Рассчитаем значения энергии сублимации вольфрама, иода и германия по уравнению (III.98).

Расчет для в о л ь ф р а м а требует наибольшей осторожности, ибо вольфрам труднолетуч и значения упругости пара, замеренные при не очень высоких температурах, могут содержать значительную погрешность. При $T = 2759\text{ К}$ $P_W = 2,85 \cdot 10^{-6}$ торр. При $T = 3124\text{ К}$ $P_W = 2,70 \cdot 10^{-4}$ торр. Отсюда

$$\lambda = \frac{\lg \frac{2,70 \cdot 10^{-4}}{2,85 \cdot 10^{-6}} 19,142}{\frac{1}{2759} - \frac{1}{3124}} = \frac{1,976 \cdot 19,142}{0,00036245 - 0,00032010} = \frac{37,825}{0,00004235} = 893\,000 \text{ Дж.}$$

Погрешность против наиболее точной современной величины $\pm 5\%$.

Для и о д а при $T = 318\text{ К}$ $P = 1,488$ торр, при $T = 328\text{ К}$ $P = 3,084$ торр

$$\lambda = \frac{\frac{3,084}{1,488} 19,142}{\frac{1}{318} - \frac{1}{328}} = \frac{0,316 \cdot 19,142}{0,0000958} = 63200 \text{ Дж.}$$

Погрешность против наиболее точной современной величины 1% .

В случае г е р м а н и я возможности ошибки усугубляются не только погрешностью в измерениях P_{Ge} , но и образованием молекул разного состава Ge_1 , Ge_2 , Ge_3 и т. п., причем соотношение концентраций последних зависит от температур.

Формальный расчет сталкивается с тем, что в современных работах и значения P_{Ge} при одной и той же температуре сильно расходятся. Так, по одной из работ, при $T_1 = 1828\text{ К}$ $P_1 = 0,116$ торр, при $T_2 = 1882\text{ К}$ $P_2 = 0,263$ торр. По другой работе при $T_1 = 1782\text{ К}$ $P = 3,47 \cdot 10^{-3}$ торр и при $T_2 = 1885\text{ К}$ $P_2 = 1,35 \cdot 10^{-2}$ торр (т. е. в 20 раз меньше, чем при 1882 К, и в 7 раз меньше, чем при 1828 К в предыдущем случае).

$$\lambda_1 = \frac{\lg \frac{0,263}{0,116} 19,142}{\frac{1}{1828} - \frac{1}{1882}} = \frac{(\lg 2,27) 19,142}{0,00054705 - 0,00053135} = \frac{0,356 \cdot 19,142}{0,0000157} = 434\,000 \text{ Дж;}$$

$$\lambda_2 = \frac{\lg \frac{1,35 \cdot 10^{-2}}{3,47 \cdot 10^{-3}}}{\frac{1}{1782} - \frac{1}{1885}} = \frac{(\lg 3,9) 19,142}{0,00056117 - 0,00053050} =$$

$$= \frac{11,31}{0,00003067} = 368\,000 \text{ Дж.}$$

(близко к современному точному значению).

На рис. III.19 приведены также экспериментальные данные ряда работ по определению температурной зависимости давления пара простых веществ элементов IV группы таблицы Менделеева.

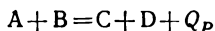
§ 25. О приближенных расчетах констант равновесия

Если тепловой эффект реакции заметно изменяется с температурой, то для строгого расчета $\lg K_P$ необходимо найти ΔG_T по уравнению (III.45) и из значений ΔG_T по уравнению (III.81) — величины $\lg K_P$.

В ряде случаев необходимо быстро оценить значение $\lg K$ при достаточно высоких температурах или осуществить расчет системы, для которой ход теплоемкостей при таких температурах неизвестен.

В курсах физической химии рассматриваются методы приближенных вычислений. Некоторые из них мы здесь приведем.

Приближенное уравнение Нернста. Напишем уравнение реакции так, чтобы она была экзотермической:



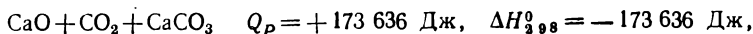
где Q_P — тепловой эффект реакции (в Дж) при 298 К. Тогда, по Нернсту,

$$\lg K_{P(\text{исх})} = -\frac{Q_P}{19,142T} + \sum \nu_i 1,75 \lg T + \sum \nu_j. \quad (\text{III.102})$$

Здесь $\sum \nu_i$ — число молей исходных газообразных веществ минус число молей газообразных продуктов реакции, $\sum \nu_j$ — сумма условных химических постоянных исходных газообразных веществ минус сумма этих постоянных газообразных продуктов реакции.

Очевидно, второй и третий члены заменяют энтропийный член уравнения (III.86), который прямо зависит от разности числа газообразных молей исходных компонентов и продуктов реакции. Молярная энтропия газа гораздо больше, чем твердой фазы того же состава. Она в первую очередь определяет значения ΔS_T и член $T\Delta S_T$. Для большинства газов условная химическая постоянная примерно равна 3 (для одноатомных газов 1,5, для водорода 1,6).

Уравнение (III.86) дает более удовлетворительные результаты при $\sum \nu = 0$ или, в крайнем случае, ± 1 и не очень высоких значениях T . Например, для реакции



$$\lg K_p = -\frac{173\,636}{19,142} + 1,75 \lg T + 3.$$

Решая это уравнение относительно T , найдем T К, при которой $P_{\text{CO}_2} = 101\,325 \text{ Па}$ и $\lg P_{\text{CO}_2} = 0$:

$$T_{\text{выч}} = 1089 \text{ К}, \quad T_{\text{аксп}} = 1176 \text{ К}.$$

Первое приближение Улиха*.

$$\lg K_p (\text{исх}) = \frac{\Delta H_{298}^0}{19,142T} - \frac{\Delta S_{298}^0}{19,142}. \quad (\text{III.103})$$

Для той же реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ рассчитаем температуру T , при которой $P_{\text{CO}_2} = 101\,325 \text{ Па}$ и $\lg K_p = \lg P_{\text{CO}_2} = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0, \text{CaCO}_3 - S_{298}^0, \text{CO}_2 - S_{298}^0, \text{CaO} = +92,5 - 210,0 - 40,2 = \\ &= -157 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \end{aligned}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -173\,636 \text{ Дж}, \quad T_x = \frac{173\,636}{157,7} = 1101 \text{ К},$$

т. е. лучше, чем по уравнению (III.102).

Другие, хотя и несколько более сложные, приближения, но дающие лучшие результаты, в частности метод М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана, приводятся в курсах физической химии (см., например, [1], [20], [23]).

Большой интерес представляют методы сравнительного расчета термодинамических функций и различных свойств веществ, развитые в основном в советской литературе. В 1932 г. [22] была показана возможность характеристики химических свойств элементов по разности тепловых эффектов образования хлоридов и оксидов и расчета энергий решеток оксидов из энергий решеток хлоридов. В последние годы трудами В. А. Киреева, М. Х. Карапетьянца и других авторов этот путь превратился в интересную область термодинамики (см. [21], [31]).

Вопросы и задачи

1. Определите задачи химической термодинамики.
2. Что такое физико-химические и химические превращения?
3. Чем характеризуется термодинамическая система?
4. Какие параметры относятся к интенсивным, какие — к экстенсивным?
5. Какие условия называются стандартными?
6. Какие системы называются изолированными и какие — изолированными, находящимися в равновесии? Как различаются стабильные, метастабильные, лабильные системы?
7. Дайте определение изотермических, адиабатических, изобарических и изохорических процессов.
8. Дайте определение термодинамических функций внутренней энергии и энтальпии.

*Получается из уравнения (III.45) в случае $\Delta \Sigma C_p = 0$, тогда алгебраическая сумма обоих интегралов также равна нулю.

9. Дайте определение понятия молярной теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении.

10. Сформулируйте первый закон термодинамики и закон Гесса как следствие из него.

11. Что такое дефект массы?

12. Напишите и объясните, как зависит энтальпия реакции от температуры.

Как найти интеграл $\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$?

13. Сформулируйте и объясните закон действия масс. Как связаны между собой K_p и K_c ?

14. Сформулируйте принцип Ле Шателье и приведите примеры его применения.

15. Каков характер кривых экспериментально найденной зависимости $\lg K_p$ или $\lg P$ от $(1000/T)$?

16. Разъясните смысл закона распределения.

17. Сформулируйте правило фаз. Определите число степеней свободы в тройной точке однокомпонентной системы. Приведите пример.

18. Укажите, как различаются значения числа степеней свободы в реакциях диссоциации карбоната кальция и нитрида циркония.

19. Как связаны между собой энтальпия и свободная энтальпия реакции?

20. Чему равно изменение энтропии системы с нагреванием. Как найти этот интеграл?

21. Чему равна при абсолютном нуле энтропия фазы?

22. При каких условиях становится справедливым принцип Бертло?

23. Рассчитайте по справочным данным изменение энтропии реакций:
 $C_{гр} + 1/2 O_2 = CO$; $Pb_{тв} + 1/2 S_{2, пар} = PbS$; $Si_{тв} + O_2 = SiO_{2, кварц}$.

24. Напишите уравнение Гиббса—Гельмгольца. Чему равны производные $(\partial G/\partial T)_P$; $(\partial G/\partial P)_T$; $[\partial (G/T)/\partial (1/T)]_P$?

25. Благоприятно ли протеканию реакции, идущей с малым положительным значением ΔH_T , сильно положительное значение ΔS_T ?

26. Напишите и объясните уравнение зависимости ΔG реакции от температуры.

27. Дайте определение и примеры фазовых переходов первого и второго рода. Чему равен тепловой эффект фазового перехода первого рода? Что такое ламбда-кривые? Приведите примеры.

28. Напишите уравнение изотермы химической реакции. В каких случаях перед ΔG стоит знак «минус»?

29. Что такое активность и летучесть компонентов?

30. Напишите уравнения Клаузиуса—Клапейрона, изохоры и изобары химической реакции. Имеется ли между ними сходство?

31. Как изменяются с температурой константы равновесия и концентрации продуктов эндотермических и экзотермических реакций?

32. Можно ли рассчитать скрытую теплоту испарения λ , если известны упругости пара при двух температурах? Какой вид имеет график этой зависимости, если λ в этом интервале температур практически постоянна?

33. Приведите приближенные уравнения для расчета зависимости констант равновесия с температурой.

34. Как рассчитать изменение температуры плавления фазы с давлением?

Литература к гл. III

1. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. 3-е изд. — М.: Госхимиздат, 1975.

2. Улих Г. Химическая термодинамика. — Л.: Госхимиздат, 1933.

3. Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Физматгиз, 1961.

4. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М — Л.: Наука, 1964, с. 257.

5. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1964.
6. Льюис Д. и Рендалл М. Химическая термодинамика. — Л.: Химтеоретиздат, 1936.
7. Вагнер К. Термодинамика сплавов. — М.: Metallurgizdat, 1957.
8. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. — М.: ИЛ, 1963.
9. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 1, 1457, 1956.
10. Seitz F. Modern Theorie of Solids. N. Y. — L., 1940.
11. Каблуков И. А. Курс лекций неорганической химии. — М.: Сельхозгиз, 1940.
12. Борн М. Атомная физика. — М.: Мир, 1965.
13. Карапетянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1975.
14. Ормонт Б. Ф. Химия и строение материи. — М.—Л.: ОНТИ НКТП. 1934.
15. Мирлин Д. Н. Полупроводники в науке и технике, т. 2. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, с. 516; Ван-дер-Зил. Флуктуационные явления в полупроводниках. — М.: ИЛ, 1961.
16. Bizette H., Squire C. F., Tsai C. C. R., 207, 449, 1938.
17. Millar R. W. J. Amer. Soc., 50, 1875, 1928.
18. Foex M. C. R., 227, 193, 1948.
19. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. — М.—Л.: Химтеоретиздат, 1950.
20. Темкин М. И. и Шварцман Л. А. — см., напр., Бродский А. И. Физическая химия, т. 1. — М.—Л.: Госхимиздат, 1948, с. 435.
21. Карапетянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. — М.: Наука, 1965.
22. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 3, 293, 1932.
23. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. 2-е изд. — М.: Metallurgizdat, 1968.
24. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967.
25. Тер-Хаар, Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. — М.: Мир, 1968.
26. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 106, 687, 1956.
27. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 31, 509, 1957; 36, 836, 1962.
28. Смолюховский М. — УФН, 93 (4), 724, 1967.
29. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 1, № 8, 1869, 1977.
30. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. — М.: Мир, 1965.
31. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1968.
32. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. — М.: Metallurgizdat, 1968.
33. Соединения переменного состава/ Под ред. проф. Б. Ф. Ормонта. Гл. I. и II. — Л.: Химия, 1969.
34. Вейсс Р. Физика твердого тела. — М.: Атомиздат, 1968.
35. Ормонт Б. Ф. — Изв. ЛЭТИ, 1968, № 64, с. 10.
36. Раковский А. В. Введение в физическую химию. — М.: ОНТИ, 1938.
37. Даниэльс Ф. и Альберти Р. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1967.
38. Побожий Ю. — Наука и жизнь. 1972, 10, с. 23 (рисунок).
39. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций — М.: Химия, 1970.
40. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Денезе Ж.-К. Основы физической химии, гл. V. — М.: Мир, 1972.
41. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров по физической химии, гл. III, IV, VI, IX. 4-е изд. — М.: Высшая школа, 1976.
42. Prigogine I., Defay R. Chemische Thermodynamik. Leipzig: VEB, 1962.
43. Балабаева Р. Ф., Васильева И. А., Герасимов Я. И. — ДАН СССР, 217, 1103, 1974; 221, 113, 1975.
44. Путилов К. А. Термодинамика. — М.: Наука, 1971.

Глава IV

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В гл. IV и V автор ставит перед собой одну ограниченную, но очень важную задачу — осветить с физико-химических и кристаллохимических позиций проблему взаимосвязи между энергетическими, с одной стороны, механическими и электрофизическими свойствами твердых фаз — с другой, особо выделив полупроводники.

Начнем с разграничения типов решеток, исходя из: 1) анизотропии силового поля решетки и 2) характера химических связей в ней.

§ 1. Молекулярные и координационные решетки

Кристалл может состоять из молекул (рис. IV.1, *a*), из атомов (рис. IV.1, *b*) или из ионов (рис. IV.1, *c*).

В *молекулярных* кристаллических решетках наблюдается локальная анизотропия связей, а именно: *внутримолекулярные* силы очень велики по сравнению с *межмолекулярными*. Количественной характеристикой внутри-

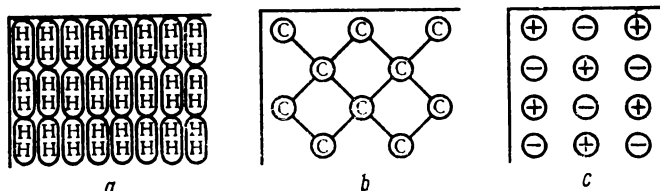


Рис. IV.1. Схемы кристаллических решеток:
a — молекулярная (H_2); *b* — ковалентная (алмаз); *c* — ионная ($NaCl$)

молекулярных сил является энергия D_{AA} или D_{AB} диссоциации молекул на атомы (например, $A_2 = A + A$ или $AB = A + B$) при стандартной температуре (в кДж на 1 моль). Количественной характеристикой межмолекулярных сил является энергия испарения (сублимации) 1 моля S_{AA} или S_{AB} при той же температуре (в тех же единицах). Как видно из табл. IV.1, энергия диссоциации превосходит энергию испарения в типичных молекулярных решетках (H_2 , N_2 , O_2 и др.) в сотни раз. Но у некоторых веществ (как, например, иод) эти величины примерно одного порядка. Такие решетки целесообразно называть *атомно-молекулярными* и рассматривать как переходные к координационным (см. гл. I).

Таблица IV.1

Энергетическая прочность молекулярных решеток, выраженная значением энергии испарения S_{AA} . Неравенство внутримолекулярных и межмолекулярных сил, выраженное коэффициентом молекулярного характера решетки m_{AA}

Вещество	Энергия, кДж/моль		m_{AA}	Т. пл., К	Примечание
	диссоциации D_{AA}	испарения S_{AA}			
Дисперсионные межмолекулярные силы					
H_2	436,0	0,904	482	13,8	Типичные молекулярные решетки
N_2	941,4	5,56 (6,86*)	169	63,0	
O_2	498,4	7,11 (7,07*)	70	54,3	Переходная
Br_2	192,9	30,5	6,3	265,7	
Переход от дисперсионных к ковалентным связям					
I_2	151,0	62,3	2,4	386,1	Атомно-молекулярная решетка

* Вычисленные (см. [29], с. 25) значения «энергии сцепления» = энергии сублимации + нулевая энергия.

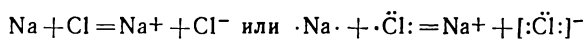
Величина m_{AA} или $m_{AB} = D_{AB}/S_{AB}$ четко характеризует меру близости решетки к молекулярной. Нам представляется целесообразным называть ее коэффициентом молекулярного характера решетки. В типично молекулярных решетках значение m_{AA} более 10 и может приблизиться к 500. В типично координационных решетках оно близко к единице.

Координационные решетки бывают атомные ковалентные (например, $C_{алмаз}$) и металлические (например, Cu) или ионные (например, NaCl). В них силы связи между любым атомом или ионом, принятым за центральный, и всеми его соседями в первой координационной сфере одинаковы. Одинаковы и межатомные расстояния r_0 .

§ 2. О развитии теории химической связи

Ионная связь. Первая научная теория ионной химической связи была сформулирована в 1916 г. Косселем. Исходя из того, что атомы гелия (двухэлектронная наружная оболочка), неона и аргона (восьмиэлектронные наружные оболочки) химически очень устойчивы, Коссель предположил, что атомам других элементов свойственно стремление приобрести такие устойчивые наружные оболочки. Например, атом Na, имеющий только один электрон на внешней оболочке, «стремится» его отдать; с другой стороны, атом хлора, у которого не хватает одного электрона до внешней оболочки аргона, «стремится» его при-

обрести. С этой точки зрения при взаимодействии натрия с хлором процесс идет так:



Точками обозначены электроны, а жирными точками — электроны, осуществляющие связь.

Способность атома отдавать наружные электроны определяется величиной его ионизационного потенциала I , способность присоединять электроны — энергией присоединения E .

В табл. IV.2 приведены значения первого и последующих ионизационных потенциалов элементов первых трех периодов таблицы Менделеева. В табл. IV.3 приведены для некоторых элементов значения энергии «присоединения» электрона (эти последние не всегда удается однозначно определить). Общепринятое название «энергия присоединения электрона» отвечает реакции $A + e = A^-$. В таблицах же принято приводить значения энергии отрыва электрона от иона A^- , т. е. о б р а т н о й реакции. Поэтому в табл. IV.3 значения ΔH тепловых эффектов отвечают последнему процессу.

Таблица IV.2

Ионизационные потенциалы наружных оболочек некоторых элементов* (эВ)

Элемент	I^I	I^{II}	I^{III}	I^{IV}	I^V	I^{VI}	I^{VII}	I^{VIII}	ΣI
H	13,56								13,56
He	24,58	54,40							78,98
Li	5,39								5,39
Be	9,32	18,21							27,53
B	8,30	25,15	37,92						71,37
C	11,26	24,38	47,86	64,48					147,98
N	14,53	29,60	47,42	77,45	97,86				266,87
O	13,62	35,15	54,93	77,39	113,87	133,08			338,04
F	17,42	39,98	62,65	87,23	114,21	157,12	185,14		559,75
Ne	21,56	40,07	63,5	97,16	126,4	157,9	207,2	239,1	953,89
Na	5,14								5,14
Mg	7,64	15,03							22,67
Al	5,98	18,82	28,44						53,24
Si	8,15	16,34	33,46	45,13	166,77	205,30			103,08
P	10,48	19,65	30,16	51,35	65,01	220,434			176,65
S	10,36	23,4	34,8	47,29	72,5	88,0			276,35
Cl	13,01	23,80	39,9	53,3	67,8	96,6	114,2		408,61
Ar	15,76	27,6	40,90	59,79	75,0	91,3	123,8	143,4	577,65

* Первые ионизационные потенциалы — по [6]; 1 эВ·N₀ = 36 480 Дж.

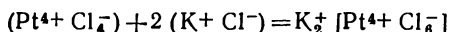
Таблица IV.3

Энергия присоединения электрона (средство к электрону) E , эВ, по [6]

Элемент E	H 0,747	He 0,19						
Элемент E	Li 0,82	Be -0,19	B 0,33	C 2,1 1,2	N 0,05	O 1,46 (0)	F 3,58	Ne -0,57
Элемент E	Na 0,47 0,84	Mg -0,32	Al 0,52	Si 1,46	P 0,77	S 2,07÷2,33	Cl 3,70÷3,81	Ar —
Элемент E	K 0,82	Cu 2,4	Ag 2,5	Au 2,1	Se 1,7 и 3,7	Te 3,6±1,7	Br 3,54	I 3,29

В теории химической связи давно было установлено, что насыщенные за счет «главной валентности» простые соединения могут вступать друг с другом во взаимодействие с образованием комплексных соединений за счет «побочной валентности».

Электростатическая теория химической связи объяснила подобные процессы следующим образом: *главная валентность* обуславливается образованием ионов из нейтральных атомов, и величина валентности равна числу отданных или присоединенных электронов; механизм *побочной валентности* состоит в дальнейшем взаимодействии между возникшими ионами, в перераспределении ионов:



Рентгенографические структурные и другие исследования показали, что действительно все периферические ионы координационной сферы независимо от того, присоединены ли они за счет главной или за счет побочной валентности, удерживаются центральным ионом с одинаковой силой и на одинаковых расстояниях даже в твердых телах под воздействием поля кристаллической решетки. Так, ион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ имеет форму правильного октаэдра (рис. IV.2).

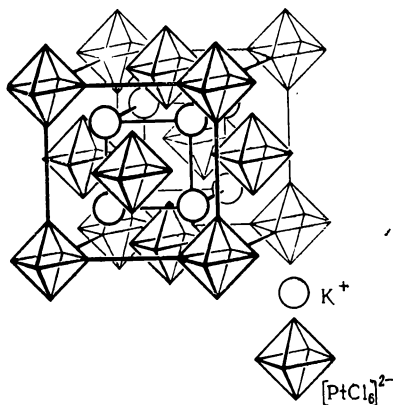


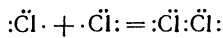
Рис. IV.2. Элементарная ячейка K_2PtCl_6 ; комплексный ион октаэдрический

В то же время теория Косселя не смогла объяснить образование прочной химической связи между однородными атомами, например образование из атомов молекул водорода, кислорода или азота, энергии диссоциации которых очень велики (см. табл. IV.1).

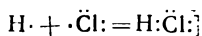
Ковалентная связь. В 1916 г. Льюис предложил первую теорию ковалентной связи, согласно которой два атома, вступая в реакцию

с образованием химической связи, отдают по электрону для создания общей связующей пары электронов (например, $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} = \text{H}:\text{H}$), причем у каждого атома-партнера образуется электронная оболочка ближайшего инертного газа (в нашем примере гелия).

Два атома Cl образуют таким же образом восьмизлектронные оболочки аргона:

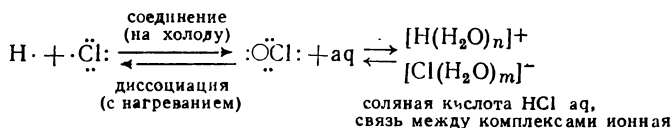


Теория ковалентных связей Льюиса распространяла тот же механизм и на взаимодействие разнородных атомов, например:



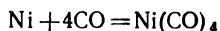
Льюис весьма справедливо подчеркивал, что чисто ионная и чисто ковалентная связи являются крайними, идеализированными типами связей и в одном и том же веществе тип связи зависит от температуры, давления, среды.

Например, в газообразном хлористом водороде в стандартных условиях вследствие высокого ионизационного потенциала водорода (13,54 эВ) фактически не содержится ионов водорода; протон как бы всосан электронной оболочкой хлора; связь близка к ковалентной. С нагреванием электрон водорода возвращается к нему (связь фактически становится ковалентной) и в пределе молекула диссоциирует. Напротив, в водном растворе происходит разрыв молекулы HCl на гидратированные ионы за счет энергии присоединения ионами H^+ и Cl^- молекул растворителя (H_2O). В результате HCl становится кислотой, образуя H^+ (H_3O^+)-ионы. Процесс протекает по схеме



где $\bigcirc$ — протон в электронном облаке Cl^- .

В теории ковалентных связей основным видом связи считалась *двухэлектронная* (по одному электрону от партнера). В последующие десятилетия развилось представление о двухэлектронной *донорно-акцепторной* связи, возникающей, когда оба электрона связи представляются одним партнером. Например, атому никеля не хватает 8 электронов для образования 18-электронной устойчивой оболочки криптона. Атом никеля (акцептор) присоединяет 4 молекулы CO (донор), от каждой из которых приобретает по 2 электрона и образует довольно устойчивый летучий карбонил никеля (рис. IV.3):



Возможна и *одноэлектронная ковалентная* связь. Например, в ионе $\text{H}\cdot\text{H}$, т. е. H_2^+ .

Наконец, оказалась возможной *осциллирующая связь*, присоединяющая к центральному атому, например, двух партнеров. Такова связь в молекуле $\text{Pt}(\text{CH}_3)_4$ (рис. IV.4), где атом углерода четырьмя

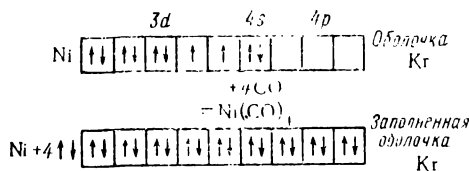


Рис. IV.3. Образование карбонила никеля в результате заполнения всех 3d-, 4s- и 4p-квантовых уровней восемью электронами от 4 молекул CO (донорно-акцепторная связь)

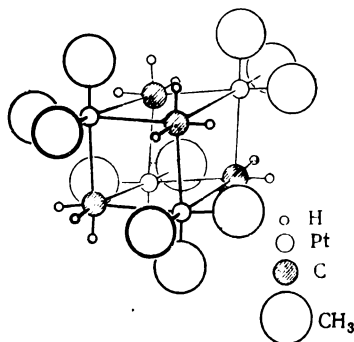


Рис. IV.4. Структура $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_4]$ (по Рэндлу)

связями удерживает 6 соседей: 3 атома водорода и 3 атома платины. Углы между связями близки к 90° (почти октаэдрическая координационная сфера). Примером осциллирующей связи является также водородная связь (см. ниже).

§ 3. Развитие взглядов на природу химической связи в кристаллах

Концепции, изложенные в § IV.2, были использованы для создания первых теорий кристаллической решетки.

В 1920 г. Коссель отметил, что кристаллы NaCl и PCl_5 должны принципиально отличаться структурой и прочностью. В кристаллической решетке NaCl каждый ион Na^+ окружен 6 Cl^- -ионами и, наоборот, каждый Cl^- -ион окружен 6 ионами Na^+ , что обуславливает их сильное притяжение и прочность решетки (см. рис. I.66). Напротив, в кристалле PCl_5 одинаково заряженные оболочки молекул PCl_5 должны взаимно отталкиваться.

В результате молекулярный кристалл PCl_5 легкоплавок и непрочен. Позже оказалось, что структура PCl_5 иная. См. § I.23.

Таким образом, исходя из одного и того же (электростатического) типа химической связи, электростатическая теория дала качественно удовлетворительную модель двух типов кристаллических решеток: *ионной* и *молекулярной*. Однако эти рассуждения можно было применить лишь в тех случаях, когда вещество состояло из разнородных атомов: один из них мог фигурировать в качестве аниона, а другой — в качестве катиона.

В случае образования химических связей между однородными атомами, допустим, $\text{H}-\text{H}$ или $\text{Cl}-\text{Cl}$ (а также между атомами, близкими по характеру, например $\text{Br}-\text{Cl}$), согласно электростатическому механизму требовалось, например, образование полярных молекул водорода и т. д., что не отвечало фактическим данным.

В ионных решетках наблюдаются средние координационные числа: 6, с отклонениями до 8 и 4, вызванными взаимодействием электрон-

ных оболочек; координационное число 8, как оказалось, вызвано дополнительным притяжением оболочек больших ионов, например в CsCl, CsBr, CsI, под действием дисперсионных сил, см. ниже. Координационное число 4 обусловлено поляризацией (§ IV.14) электронной оболочки аниона силовым полем катиона (например, CdS или ZnS), причем характер связи становится гораздо более ковалентным. Энергетическая прочность связи характеризуется энергией решетки (§ IV.10). Электрическая проводимость ионных решеток с повышением температуры растет. В отличие от ковалентной и металлической решеток механизм проводимости ионных решеток ионный. Вещества с ионно-ковалентной связью являются диэлектриками (или полупроводниками).

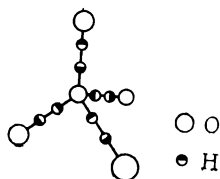


Рис. IV.5. Осциллирующая водородная связь в структуре льда.

Протон колеблется вдоль оси О—О между положениями, отстоящими на 0,96 Å от обоих ядер О (с перемещением протона на 0,98 Å)

разованием одноатомного пара колеблется от 209 до 711 кДж/моль. Для Si $S_A \approx 427$, для $S_{\text{алмаз}}$ $S_A = 711$ кДж/моль. Электрическая проводимость с повышением температуры растет. Тип проводимости — *электронный*. Вещества с такой проводимостью являются полупроводниками или диэлектриками.

Значительно слабее *осциллирующая* связь. Так, при конденсации молекул воды атомы Н оказываются между атомами О. В структуре льда расстояние О—Н—О равно 2,76 Å, т. е. среднее расстояние Н—О равно 1,38 Å. Однако атомы Н расположены не посередине между центрами атомов О, а, по предположению Полинга, непрерывно смещаются то к одному, то к другому атому О, подходя к ним на расстояние 0,96 Å (рис. IV.5). Такая модель осциллирующей связи была подтверждена нейтронографически в 1949 г. (Воллэн, Дэвидсон, Шелл, см. [10]).

Энергия осциллирующей связи не очень велика, особенно в данном случае, если учесть, что к ней добавляются еще диполь-дипольное взаимодействие (см. § IV.14) и дисперсионные силы (см. ниже). В целом тепловой эффект сублимации льда не превышает 40,58 кДж/моль.

Металлы образуют металлические структуры с высокими координационными числами: 12 (плотные упаковки) и 8 (кубическая объемно-центрированная решетка). Соединения металлического характера иногда образуют и структуры с координационным числом 6: типа NaCl

и NiAs (рис. 1.66, *e* и 1.69, *b*) (у соединений структурного типа NiAs в случае металлической связи $c/a < 1,6$).

В самом начале XX в. разработана теория Друде—Лоренца квазисвободных электронов в металлах. Эта теория исходила из представления, что в металлическом кристалле валентные электроны атомов могут почти свободно, т. е. почти не взаимодействуя с атомными остатками, передвигаться по кристаллической решетке. Но металлы обычно весьма прочны: энергия сублимации с образованием одноатомного пара достигает от 84 (цезий) до 830 (вольфрам) кДж/моль. Это свидетельствует не о малой, а об очень большой энергии взаимодействия электронного коллектива с атомными остатками.

В теории свободных электронов очень сильно расходились рассчитанные и экспериментальные значения электронной теплоемкости.

Существовали и другие противоречия. Поэтому с развитием квантовой статистики теория свободных электронов была оставлена.

Дисперсионные силы (силы Ван-дер-Ваальса). У инертных газов, переведенных в кристаллическое состояние, упаковка плотная гексагональная (гелий) или кубическая (неон, аргон, криптон, ксенон), к. ч. 12. Все межатомные (межмолекулярные) связи по энергии одинаковы, все расстояния также одинаковы в пределах координационной сферы. Они образуют *дисперсионные* связи. Энергетическая прочность этих связей в решетках инертных газов ничтожна; их энергия сублимации составляет доли 1 кДж/моль, а у аргона и последующих инертных элементов — несколько кДж/моль. *Дисперсионные силы возрастают с ростом объема атома и числа наружных электронов в нем.* Параллельно растут температуры плавления и кипения. Это объясняется квантовомеханическим взаимодействием электронных оболочек, осуществляющих не только кулоновское отталкивание, но и взаимодействие.

По величине энергии сублимации межмолекулярные связи в типичных молекулярных решетках, а также носящие дисперсионный характер, близки к связям в решетках кристаллизованных инертных газов с тем же числом электронов. Так, энергия сублимации азота (число электронов в молекуле $Z_{N_2} = 14$) $S_{N_2} = 5,56$ Дж/моль, энергия сублимации аргона ($Z_{Ar} = 18$) $S_{Ar} = 6,3$ кДж/моль.

§ 4. О волномеханических теориях химической связи

Проблемы теории химической связи рассматриваются в специальных монографиях и учебниках (см. [18]). Мы ограничиваемся здесь самым кратким обзором в той мере, в какой это необходимо для уяснения вопроса о выборе модели строения твердого тела, на которую должны, в конкретном случае, опираться расчет прочности связей и установление некоторых зависимостей между прочностью связей и полупровод-

никовыми свойствами в рамках физико-химических представлений (см. гл. V).

Создание квантовомеханической теории строения атома на примере атома водорода (Шредингер, Гейзенберг) являлось новой ступенью в развитии современного физического представления о строении микромира. Распределение ψ^2 -функции электронной плотности нашло свое отражение и в теориях строения молекул и кристаллов (см. § II.24—II.25). Эти физические представления дали толчок созданию волномеханических теорий химической связи.

Квантовая химия создала несколько направлений, на которых мы коротко остановимся. Подробнее см., например, [11], [18].

Теория связывающих холостых ω -электронов (Гейтлер и Лондон). Эта теория исходила из представления, что при сближении реагирующих атомов и образовании связи происходит взаимодействие холостых ($\uparrow$) электронов с образованием пары ($\uparrow\downarrow$), что дает уменьшение энергии системы.

Согласно правилу Гунда валентные ω -электроны атома стремятся распределиться по эквивалентным квантовым уровням так, чтобы каждый был занят одиночным электроном. Таким образом, для этой теории является существенным подсчет числа возможных холостых ω -электронов. В наинизшем энергетическом состоянии $2s^2$ (основном) у Ве нет холостых электронов, и он нульвалентен. В возбужденном $2s^1p^1$ у него два холостых электрона, и он двухвалентен. У углерода в основном состоянии $2s^22p^2$ число холостых электронов и валентности 2, в возбужденном — $2s^12p^3$ 4. С переходом к элементам азот—неон возникает картина, не отвечающая привычным представлениям периодической системы. В основном состоянии азот трехвалентен, кислород двухвалентен, фтор одновалентен и неон нульвалентен по числу их холостых электронов. Однако в отличие от элементов Li—C свободных $2p$ -уровней у азота и следующих элементов нет. Для разделения антипараллельных спинов и создания холостых электронов надо перевести электроны на вышележащий $3s$ -уровень, что энергетически невыгодно.

В следующем периоде положение снова иное. С переходом к элементам Р—Аг число холостых электронов в основном состоянии такое же, как в предыдущем периоде; у Р 3; у S 2; у Cl 1. Однако $3p$ - и $4s$ -уровни значительно ближе друг к другу, чем $2p$ и $3s$. Поэтому перевод атомов в возбужденные состояния становится реальным, и они осуществляют также валентности, предусмотренные периодической системой P^V , S^{VI} , Cl^{VII} . Например, атом S в SF_6 шестивалентен (но ни в коем случае не шестизаряден, не S^{6+}).

Автор [19], [21] распространил представления теории Лондона на большие периоды (см. [20] и [24]). Как известно, Д. И. Менделеев предложил две формы периодической системы: короткопериодную (8 групп) и длиннопериодную (18 групп). Вторая нашла меньшее применение в учебной практике, может быть, потому, что первая компактнее. В общем, обе формы считались эквивалентными, но нам это представлялось неправомерным. В короткопериодном варианте периодиче-

ской системы, например, железо, кобальт и никель стоят в VIII группе и формально считаются восьмивалентными. Между тем количество холостых ω -электронов у них различно (рис. IV.6). У железа в основном состоянии $\omega = 4$, в первом возбужденном $\omega = 6$, тогда как у никеля соответственно $\omega = 2$ и 4. Теоретическому выводу [19] о затрудненности образования кислородных соединений восьмивалентного железа и невозможности образования соединений восьмивалентного никеля противоречили опубликованные в научной печати сведения о том, что такие соединения выделены. Проверка выводов [19] была проведена в лабораториях О. Е. Звягинцева и в нашей и показала, что эти сведения ошибочны [20, 21]. Тем самым был подтвержден и сделанный нами в 1935—1936 гг. вывод о том, что длинная форма периодической системы лучше отвечает свойствам элементов.

Тогда же, в 1932—1936 гг., [19, 44] были выдвинуты представления о связи важной функции — энергии атомизации и температуры плавления простых веществ — с количеством холостых ω -электронов изолированных атомов и со средним значением их валентности по фтору и хлору в соединениях (рис. IV.6). К этим представлениям мы вернемся в конце главы (см. также [32]).

Теория Слетера—Полинга. Эта теория приняла во внимание пространственное распределение электронной плотности разных орбит и величину квантового резонанса в различных условиях, особенно в случае перекрывания областей наиболее вероятного распределения электронов реагирующих атомов. Теория привела к выводу, что из двух орбит атома более сильную связь образует та, которая может больше перекрываться с орбитой другого атома. Связь, образованная

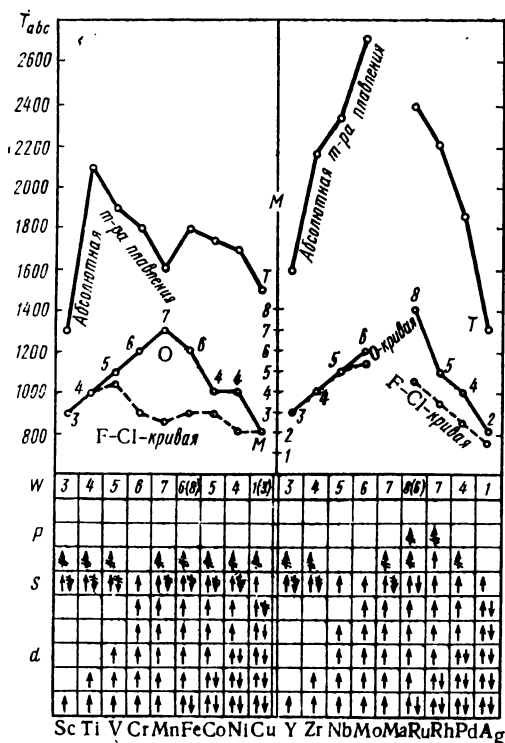


Рис. IV.6. Количество холостых электронов у элементов IV и V периодов и их связь с валентностью элементов и температурой плавления простых веществ по [19].

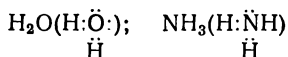
Валентный электрон, возбуждаемый из основного состояния в p -состояние, отмечен двумя черточками. У Fe и Ru может быть возбужден и восьмой электрон из d -дублета

данной орбитой, стремится расположиться в том направлении, в котором сосредоточивается орбита.

s-Орбиты атомов имеют шаровую симметрию; *p*-орбиты вытянуты вдоль декартовых координат с центром в центре атома. Вследствие сосредоточения электронной плотности в *p*-орбитах сила образованных последними связей в $\sqrt{3} = 1,73$ раза больше, чем сила связей *s*-орбит. По Полингу, стремление *p*-связей расположиться под углами 90° в известной мере подтверждается тем, что в молекулах H_2S_x с электронной структурой $\text{H}:\ddot{\text{S}}:$ атомы водорода образуют связи под угла-

Н

ми 92° . В рассматриваемой модели проблема углов между связями (валентных углов) встала во весь рост. Но атомы элементов второго периода, например углерода, все же не образуют связей под прямыми углами. Вследствие так называемой sp^3 -гибридизации (линейной комбинации энергетически неравноценных *s*- и *p*-функций) возникают 4 равноценных валентных sp^3 -орбиты, причем силы связей в этом случае очень велики. Связи направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого расположено ядро атома С. Этим объясняется тетраэдрическое строение соединений углерода с валентными углами $109^\circ 28'$. Согласно Полингу (1937—1939), однако, невалентная пара электронов стремится занять устойчивую орбиту, предоставляя *p*-орбитами образовать связи под углами 90° . В то же время общие пары электронов (связывающие) стремятся вызвать гибридизацию и образование тетраэдрических связей. Поэтому у веществ, имеющих пары несвязывающих электронов,



эти два противоположных влияния влекут за собой возникновение промежуточных углов между 90° (для *p*-связей) и $109^\circ 28'$ (валентные углы в тетраэдре). В общем, в 30-х годах многие исследователи считали прямые углы вытекающими из модели, а их увеличение результатом взаимного отталкивания протонов.

Уже в 1937 г. автор [19] допускал, что несвязывающая пара электронов (*i*-электроны) должна вести себя в стерическом отношении как связывающая и что, следовательно, молекула NH_3 — это не тригональная пирамида с атомом азота в вершине и тремя атомами Н в основании, а тетраэдр, к одной из вершин которого направлена несвязывающая пара электронов. Захват протона с образованием NH_4^+ -иона влечет за собой не уменьшение углов между остальными связями, как это должно было бы наблюдаться в случае стерического эффекта, но некоторое их увеличение (до $109^\circ 28'$). Иначе говоря, несвязывающая пара занимает больше места, чем связывающая.

Теория Слетера—Полинга также натолкнулась на ряд затруднений.

Теория молекулярных орбит (Гунда—Малликена). В этой теории молекула рассматривается как система из *n* ядер, образующих опре-

деленную конфигурацию. В эту систему вносятся электроны, последовательно занимающие более низкие уровни, т. е. молекула рассматривается как «атом с n ядрами». Такая модель позволила легко объяснить молекулу H_2^+ и др. Задача построения молекулы сводится к нахождению наиболее энергетически выгодных для электронов молекулярных орбит. Теория предусматривает два типа орбит: 1) энергетические уровни электронов, находящихся на орбитах, ниже, чем в изолированных атомах, — это *связывающие* электроны; 2) энергетические уровни элек-

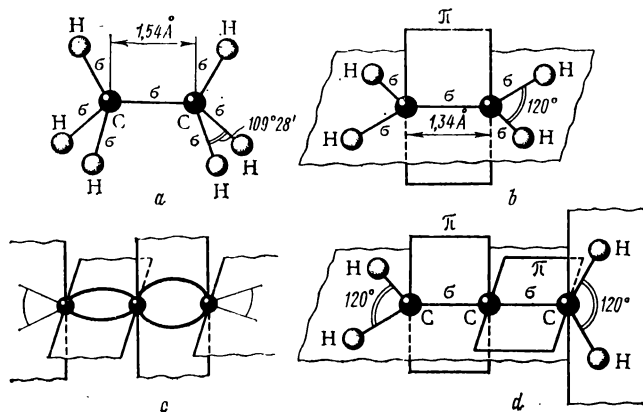


Рис. IV.7. Схема связей:

а — в этане; б — в этилене; с и d — в аллене

тронов, находящихся на орбитах, выше, чем в изолированных атомах, — это *разрыхляющие* орбиты, *разрыхляющие электроны*.

Связи, которые дают максимальное перекрытие по прямой, соединяющей центры атомов, называются σ -связями*. Например, в молекуле H_2 два электрона образуют σ -связь. Связи, образованные s -электроном одного атома и p -электроном другого, как в $H-Cl$, или двумя p -электронами, как в $Cl-Cl$, т. е. вообще простые связи, также являются σ -связями. Если же в молекуле образуются кратные («двойные», «тройные») связи, то между атомами образуется одна σ -связь и 1—2 π -связи, перпендикулярные σ -связям (рис. IV.7). π -Связи слабее σ -связей, поэтому, например, «тройная» связь не оказывается втрое более прочной, чем простая.

В результате атом углерода может осуществить 4 σ -связи (этан) (рис. IV.7, а), либо три σ -связи под углами 120° и одну π -связь, им перпендикулярную (этилен) (рис. IV.7, б), либо две σ -связи под углом 180° и две π -связи, им перпендикулярные (аллен) (рис. IV.7, с и d). Таким образом, с этой точки зрения в случае кратных связей, например, атом С не является тетраэдрическим.

*Подробнее см. [9], [11], [18], [22].

Теперь перейдем к вопросу о характере химической связи.

Если два атома А и В образуют химическую связь, например, в молекуле АВ, такая связь возникает в результате перекрывания электронных облаков А и В с перераспределением электронной плотности. При этом, естественно, значения волновых функций, описывающих связь, являются линейной суперпозицией функций, описывающих пребывание электронов у одного и у другого ядра и между ними:

$$\psi = c_1 \psi_A(1) \psi_A(2) + c_2 \psi_B(1) \psi_B(2) + c_3 [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)]. \quad (IV.1)$$

В правой части уравнения (IV.1) члены, характеризующие волновые функции, отвечают: первый — пребыванию обоих электронов (1) и (2) у ядра А, второй — пребыванию обоих электронов у ядра В, что соответствует ионной компоненте связи. Третий и четвертый члены характеризуют пребывание электронов у разных ядер попеременно за счет обменного эффекта: электрон (1) переходит от ядра А к ядру В, электрон (2) — от ядра В к ядру А, что отвечает ковалентной компоненте связи. Так как множители c_1 и c_2 не равны нулю (даже в случае таких молекул, как H_2), как и c_3 , то очевидно, что в каждой данной связи имеется определенная доля ионной и ковалентной составляющих и, значит, чисто ковалентная модель является приближением, более или менее далеким от истины, как и чисто ионная модель.

Теория электронных пар Гейтлера—Лондона переоценивала ковалентную составляющую связи, не учитывая ионных состояний. Теория молекулярных орбит переоценивала последние. Если, как в случае молекулы водорода, доли ионных состояний фактически невелики, теория электронных пар приводила к лучшим результатам.

Если доли ионных состояний значительны, удовлетворительные результаты расчета энергии связи могут быть получены в чисто ионном приближении, т. е. с помощью ионной модели.

Поэтому такие расчеты представляют практический интерес. Нельзя лишь забывать, что модель в целом является приближенной, а также что следует весьма осторожно пользоваться распространенными значениями зарядов на ионах, обычно сильно завышенными (см. § IV.13 и сл.).

Квантовая химия молекул имеет для нас ограниченное значение; практически нас интересует твердое тело или во всяком случае конденсированное состояние. В этом случае приходится оперировать взглядами и выводами квантовой статистики применительно к твердому телу. Однако, к сожалению, последняя не всегда рассматривается в курсах квантовой механики инженерных вузов. В то же время ее последовательное изложение далеко выходит за рамки нашего курса. Поэтому мы вынуждены рекомендовать читателям ознакомление с соответствующими монографиями и учебниками по списку литературы в конце главы [1—5], здесь же ограничимся изложением важнейших представлений.

§ 5. О некоторых представлениях квантовой статистики и зонной теории твердого тела

В 1931 г. вышла книга Бриллюэна [16], в которой была предложена теория зон Бриллюэна. Эти взгляды нашли развитие в работах С. Т. Конобеевского [23], Ф. Зейца [3], Джонса [25] и других авторов и за прошедшие 30 лет превратились в широко разработанное учение (см. также [2], [5], [12], [13], [15], [17]), некоторых положений которого мы касаемся в этом и следующих параграфах.

Единый подход к кристаллам разных типов связи. Первым существенным отличием теории является то, что она заменила несколько разных подходов к образованию кристаллической решетки (ионной, ковалентной, металлической) единым. Во всех случаях при образовании координационного кристалла из изолированных атомов все электроны распределяются на две группы: электроны, заполняющие законченные электронные оболочки, рассматриваемые как одно целое с ядром, — «атомный остов», и электроны внешних уровней. Внешние электроны обуславливают связи между остовами, занимающими узлы кристаллической решетки.

Атомные остовы располагаются так, что образуют в пространстве дальний порядок (отвечающий представлениям о пространственной решетке) и, являясь активными материальными центрами, создают периодическое потенциальное поле кристаллической решетки. Электроны, входящие в состав остовов, связаны с ними, экранируют заряд ядра, влияя на потенциал поля и значительно менее — на характер связи.

Внешние электроны, напротив, определяют характер связи.

В зависимости от характера связи их можно считать лишь более или менее «свободными». Они взаимодействуют с решеткой кристалла.

В результате у электрона в твердом теле возникают новые замечательные свойства. Например, во внешнем электрическом или магнитном поле он ведет себя так, словно его масса изменилась, т. е. характеризуется некоторой *эффективной* массой, отличной от массы свободного электрона.

Вероятность пребывания электронов в той или иной точке электронного облака определяется характером поля и имеет соответствующую последнему периодичность.

Итак, кристалл рассматривается как трехмерное периодическое потенциальное поле, в котором движутся валентные электроны. В соответствии с этим волновая функция электрона имеет в идентичных позициях в каждой элементарной ячейке одну и ту же амплитуду. На рис. IV.8 показано распределение электронной плотности в решетке алмаза, на рис. IV.9 — в решетке NaCl.

Различия, вызванные характером связи. Из рис. IV.8 видно, что в структуре алмаза между центрами атомов всюду наблюдаются существенные значения электронной плотности. Это свидетельствует о большой доле ковалентной составляющей и соответствующих членов уравнения (IV.1).

Напротив, из рис. IV.9 следует, что между центрами атомов в NaCl значения электронной плотности на большом протяжении невелики, а значит, в уравнении (IV.1) более выражены члены, отвечающие ионной составляющей связи.

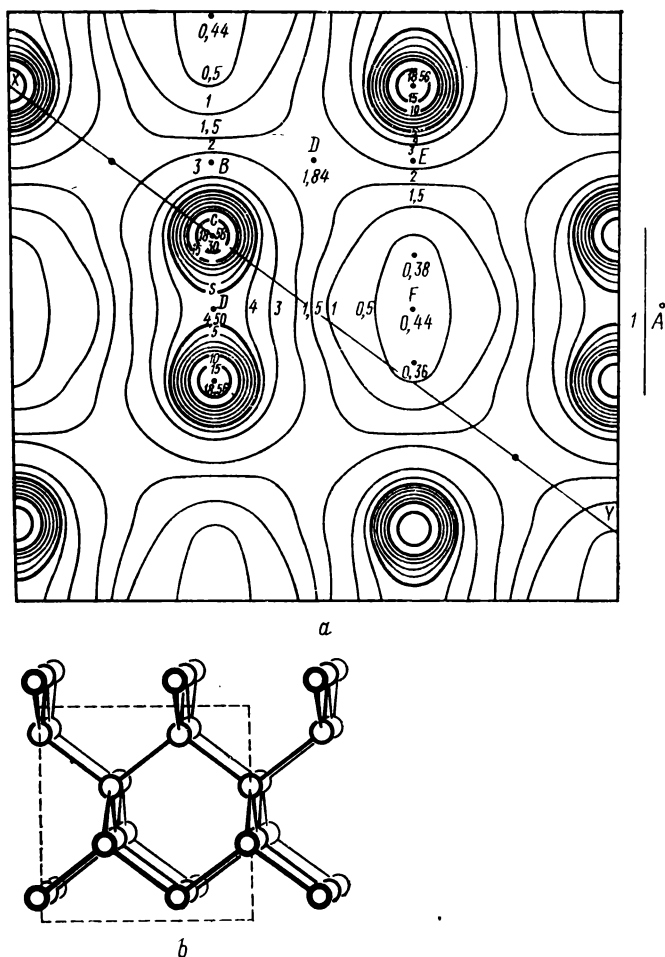


Рис. IV.8. Решетка алмаза:

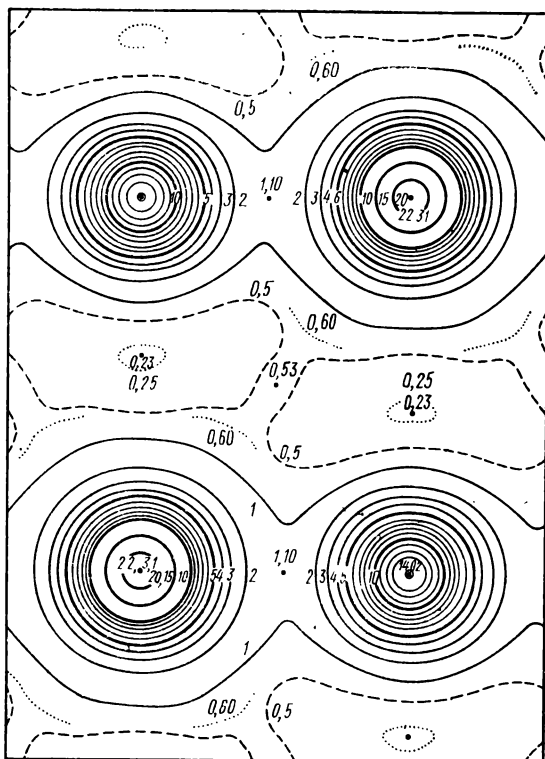
a — распределение электронной плотности; b — расположение атомов углерода

Большой интерес представляет вопрос о температурной зависимости характера связи (см. § IV.2). Экспериментальные исследования электронной плотности на примере NaCl (рис. IV.9, c) привели к подтверждению подобной зависимости.

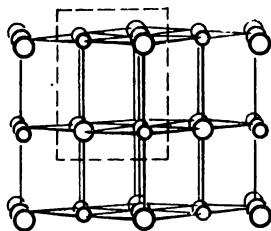
Из рис. IV.9, с видно, что с повышением температуры максимумы на изотермах сглаживаются, электронная плотность между атомами растет, характер связи становится более близким к ковалентному.

Рис. IV.9. Структура NaCl:

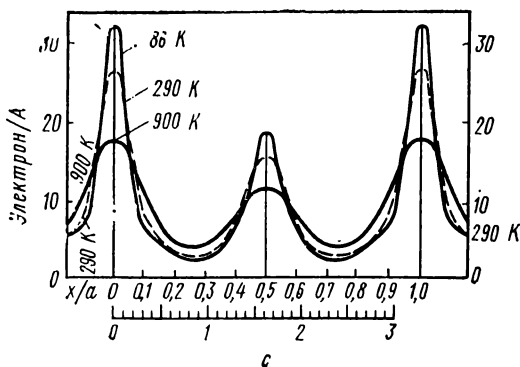
a — распределение электронной плотности; *b* — расположение атомов в соответствующей ориентированной решетке; *c* — влияние температуры на распределение электронной плотности (с повышением температуры пики понижаются и характер связи становится более ковалентным, электронная плотность смещается в мостики между атомами)



a



b



c

§ 6. Представление о k -пространстве

Трансляционная периодичность величины волновой функции выражается уравнением

$$\psi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}}, \quad (\text{IV.2})$$

где $\mathbf{r}$ — вектор положения, компоненты которого a , b , c ; $\chi_{\mathbf{k}}$ имеет трансляционную периодичность, $\mathbf{k}$ является вектором (модуль которого $1/\lambda$), имеющим компоненты k_a , k_b , k_c .

В простейшем случае $\chi_{\mathbf{k}}$ — постоянная и $\psi_{\mathbf{k}}$ — волновая функция «свободного» электрона, для которого зависимость энергии от $\mathbf{k}$ определяется выражением

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (\text{IV.3})$$

где m — масса электрона, $E(\mathbf{k})$ — энергия электрона, имеющего волновое число $\mathbf{k}$. Это приближение отвечает ранее развитой квантовой теории металлического состояния, причем свободный электрон движется в постоянном поле Фока—Хартри [3, гл. VIII и сл.]. Соответствующая функциональная зависимость изображается непрерывной кривой — параболой (рис. IV.10, а).

Если же электроны не вполне свободны и взаимодействуют с атомными остатками (а это соответствует действительности), то $\chi_{\mathbf{k}}$ не является вполне постоянной; кривая, отображающая величину $E(\mathbf{k})$, не является непрерывной и при определенных значениях $\mathbf{k}$ (k_1 , k_2 и др.) испытывает разрывы (модель несвободных электронов, рис. IV.10, б—д). Ширина разрывов — запрещенных зон — зависит, в частности, от степени постоянства $\chi_{\mathbf{k}}$ и может измеряться и долями электрон-вольта, и несколькими электрон-вольтами. Нулевая точка системы отвечает центру k -пространства.

При значениях k_1 , k_2 , k_3 и т. д. кривая пересекает границы концентрических полиэдров (имеющих центр в нулевой точке k -пространства), ограничивающих данную зону. Значит, непрерывные значения кривой $E(\mathbf{k})$ лежат внутри границ полиэдров, а разрывы — на поверхности последних. В направлениях разных векторов k_a , k_b , k_c разрывы могут лежать при разных значениях $\mathbf{k}$ (рис. IV.10, с и д). Более того, для отдельных направлений возможны перекрытия $E(\mathbf{k})$ -функции и отсутствие разрывов (например, рис. IV.10, с) (проводник), в других направлениях — разрывы разной ширины (рис. IV.10, д) (полупроводник, диэлектрик).

Зоны k -пространства получили название зон Бриллюэна. В литературе при изображении зон Бриллюэна в кристаллах на рисунках, как и в описании k -пространства, пользуются не обычной, а *обратной* решеткой, которая характеризуется не значениями периодов идентичности a или межплоскостных расстояний d , но величинами $1/a$, соответственно $1/d$. Связано это с тем, что вектор волнового числа

в обратной решетке, обозначаемый k , обладает тем важным свойством, что функция типа $e^{2\pi i k g}$ имеет в этом случае ту же периодичность, что и решетка.

k -Пространство имеет следующее, весьма важное свойство: разрывы ΔE определяют запрещенные значения энергии электронов, отвечающая которым электронная волна не может проникнуть в кристалл.

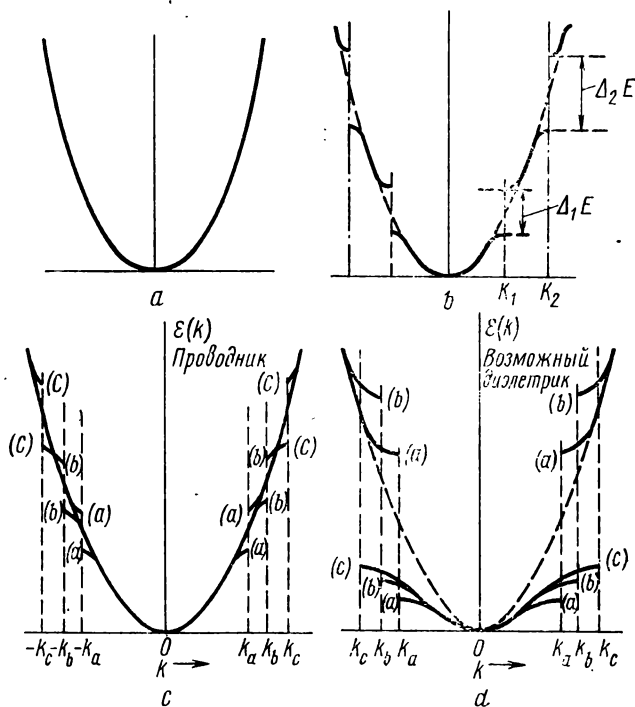


Рис. IV.10. Образование разрывов на кривой $E=f(k)$ в случае полупроводников и диэлектриков при разных значениях k

Значения k , определяющие границы запрещенных областей, отвечают условиям, при которых имеет место отражение электронов от кристалла согласно уравнению Вульфа—Брэгга. Это имеет весьма большое значение для теории структур (см. [10, § 100]).

§ 7. Образование металлов, полупроводников, диэлектриков в схеме зонной теории

Представим себе изолированный атом. Если он может образовать химическую связь со вторым таким же атомом, то с их сближением энергетический уровень системы понижается, следуя широко извест-

ной из курсов физики потенциальной кривой, до равновесного расстояния r_0 , отвечающего минимуму энергии (рис. IV.11). С дальнейшим сближением вследствие быстрого возрастания сил отталкивания энергия системы вновь возрастает. Поэтому на кривой образуется потенциальная яма, в наинизшей точке которой и пребывает система. Точнее же, вследствие тепловых колебаний атомов в решетке энергия системы непрерывно меняется подобно потенциальной энергии колеблющегося маятника вблизи величины, отвечающей наинизшей точке. Аналогичное понижение энергии системы имеет место при сближении числа N_0 изолированных атомов, но не этот процесс наиболее важен.

Рис. IV.11. Потенциальная кривая изменения энергии при сближении атомов до равновесного расстояния r_0

Когда вступает во взаимодействие число N_0 (постоянная Авогадро) изолированных атомов или подобное очень большое число, то согласно рассмотренным выше представлениям квантовой статистики происходит взаимное влияние энергетических уровней, приводящее к тому, что исходный уровень расщепляется в полосу, зону (рис. IV.12), границы которой отвечают кривой типа показанной на рис. IV.10, *b* и *d*. Из рассмотрения условий этого процесса с учетом положения элементов в периодической системе следует очень важный вывод, что

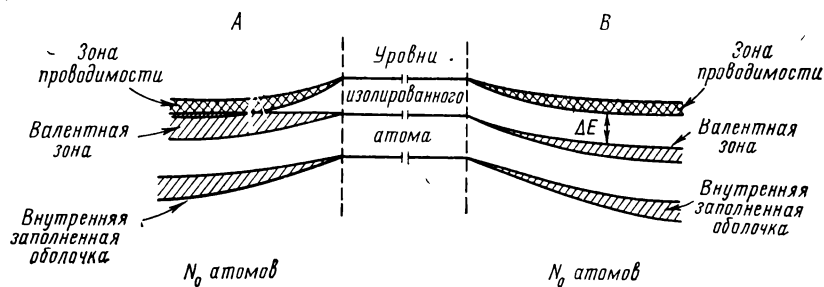


Рис. IV.12. Образование металла (А), полупроводника и диэлектрика (В) при сближении изолированных атомов в зависимости от условий перекрытия зон

уровни, отвечающие заполненным электронным оболочкам, входящим в атомный остаток, образуют зоны, которые не перекрываются.

Электрофизические свойства кристаллов данной фазы данного вещества определяются главным образом свойствами наружной валентной зоны и тем, имеет ли место перекрытие последней со следующей, свободной зоной, именуемой зоной проводимости. Здесь могут наблюдаться разные типичные случаи [4, 5, 15, 17].

Металлы. а) Валентная зона и зона проводимости перекрываются (рис. IV.12) независимо от того, были ли целиком заполнены электронами квантовые состояния валентной зоны: электроны переходят без энергии активации на свободные квантовые состояния зоны проводимости (свинец).

б) Валентная зона и зона проводимости могут перекрываться или нет, но валентная зона заполнена не нацело. Например, у Na имеется 1 электрон: p -состояния свободны.

В случаях а) и б) электроны даже при самых низких температурах имеют в своем распоряжении свободные квантовые состояния зоны проводимости или валентной зоны и по ним передвигаются при наложении электрического поля.

С этой точки зрения дадим определение понятия металл: *фазой с металлическими свойствами (металлом) называется фаза, в которой либо не все квантовые состояния валентной зоны заняты электронами, либо последняя перекрывается с зоной проводимости.* При этом число незанятых квантовых состояний и число могущих легко перемещаться в электрическом поле валентных электронов соизмеримо с числом атомов в том же объеме (порядок величины 10^{23} см^{-3}). Электрическая проводимость при 298 К очень велика, но с температурой падает.

Полупроводники, диэлектрики. У полупроводников и диэлектриков (рис. IV.12, В):

а) валентная зона не перекрывается с зоной проводимости. Для этого практически величина ΔE должна быть существенно больше тепловой энергии решетки, т. е. больше величины $3RT$ (т. е. при комнатной температуре на 1 моль должно приходиться существенно больше чем $1,987 \cdot 300 \cdot 3 = 1800/23 \ 000 \simeq 0,08 \text{ эВ}$);

б) электроны заполняют все квантовые состояния валентной зоны.

Например, у кремния при 298 К и $P = 1013 \text{ ГПа}$ ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1,12 \text{ эВ}$.

Остановимся на следующем вопросе. Валентные электроны кремния принадлежат к M -оболочке (в основном состоянии): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Но на p -уровнях имеется всего 6 мест; казалось бы, раз 4 из них не заняты, кристалл кремния должен был бы проводить ток без энергии активации, т. е. быть металлическим. Такое мнение ошибочно.

В нашем примере изолированному атому кремния, как и атому германия (рис. IV.13), для заполнения всех p -состояний не хватает 4 электронов. Но с образованием кристалла каждый атом Si или Ge втягивает за счет обменного эффекта по одному электрону от каждого из 4 соседей в решетке и образует, следовательно, заполненную 8 электронами $3s^2 3p^6$ валентную зону. С наложением электрического поля при температуре около абсолютного нуля такой кристалл не обладает проводимостью, так как электроны валентной зоны заполняют все ее квантовые состояния, а для перескока электронов в пределах валентной зоны необходимо наличие в ней незанятых квантовых состояний (попадание второго электрона с теми же 4 квантовыми числами).

ной температуре промежуточной между электрической проводимостью типичных металлов и типичных полупроводников. В [13, с. 156] полуметаллы рассматриваются как полупроводники, край зоны проводимости которых лежит несколько ниже края валентной зоны (что отвечает предыдущему определению). Поэтому некоторые из состояний зоны проводимости окажутся занятыми, а некоторые состояния валентной зоны пустыми даже при 0 К. Кстати, типичные полупроводники, как кремний и германий, а также теллур и теллуриды, в жидком состоянии ведут себя как полуметаллы.

Графит, алмаз. Одним из самых замечательных фактов физики твердого тела является образование атомами углерода двух аллотропических форм: графита (металл) и алмаза (диэлектрик). Модель Кимбола (см. [2, с. 28—29]) объясняет этот эффект механизмом перекрывания зон при сближении атомов углерода (рис. IV.14), причем $2s$ - и $2p$ -уровни расщепляются в зоны. В $2s$ -зоне, согласно принципу Паули, имеются по 2 состояния на атом, дающие при сближении две полосы. В $2p$ -зоне шесть состояний дают шесть полос. Всего 8 полос. В точке J $2s$ - и $2p$ -зоны перекрываются. Расстояние r_0 отвечает структуре графита (металл). Расстояние в алмазе значительно меньше, т. е. $1,54 \text{ \AA}$; при этом значении r_0 $\Delta E = 5,3 \text{ эВ}$; алмаз — диэлектрик. Из 8 полос четыре заштрихованные (I , II , III , V) имеют конечную ширину, две вырожденные совпадают с кривой IV , две другие вырожденные совпадают с кривой VI . В состоянии равновесия все четыре электрона алмаза занимают четыре нижние полосы, четыре верхние образуют зону проводимости.

Переход от полупроводников к диэлектрикам. Величина ширины запрещенной зоны может позволить провести условную границу между полупроводниками и диэлектриками. Возбуждение изолированного атома с переходом электрона на вышележащий уровень может быть осуществлено с помощью кванта света подходящей величины (поглощение кванта). При обратном процессе имеет место выделение кванта той же величины. В твердом теле этот механизм столь же эффективен: не только тепловая энергия, но и свет резко влияют на электрическую проводимость полупроводников (и диэлектриков), почему и различаются, как известно, темновая и световая проводимости. Связь между ΔE и длиной волны света, квант которого отвечает этой ΔE , устанавливается выражением

$$\lambda = 1,240/\Delta E \text{ (мкм)}, \quad (\text{IV.4})$$

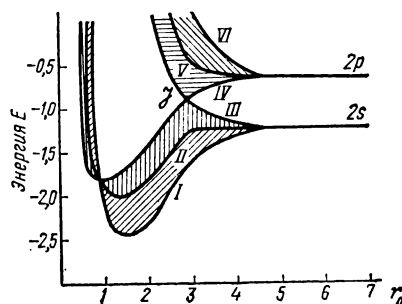


Рис. IV.14. Квантостатическая картина образования графита и алмаза при сближении атомов углерода в зависимости от характера перекрывания энергетических зон на разных межъядерных расстояниях (по Кимболу)

где λ — длина волны; ΔE — ширина запрещенной зоны. Уравнение (IV.4) — уравнение ортогональной гиперболы. Если вспомнить, что край ультрафиолетовой области лежит при $\lambda = 0,39$ мкм, чему соответствует 3,2 эВ, то это значение ΔE_{298} удобно принять за естественную границу между полупроводниками и диэлектриками: если величина $\Delta E_{298} > 3,2$ эВ, то данное вещество — диэлектрик. Отметим, что в разных курсах эта граница проводится в области $\Delta E \simeq 2,0 \div 2,8$ эВ.

Дадим определение понятий полупроводник и диэлектрик: *фазой с полупроводниковыми свойствами (полупроводником) называется фаза, в которой все квантовые состояния валентной зоны заняты и ширина запрещенной зоны при 298 К $0,08 < \Delta E < 3,2$ эВ.* При $T = 298$ К электрическая проводимость полупроводников лежит в пределах $10^{-5}—10^{-10}$ Ом $^{-1}$.см $^{-1}$, увеличиваясь с температурой. 0,08 эВ отвечает значению колебательной энергии ($3RT$)-решетки.

Фазой с диэлектрическими свойствами (диэлектриком) называется фаза, в которой все квантовые состояния валентной зоны заняты и ширина запрещенной зоны $\Delta E > 3,2$ эВ, т. е. длинноволновой край полосы поглощения лежит на границе или внутри ультрафиолетовой области. Электрическая проводимость с температурой растет.

Примером полупроводников являются серое олово α Sn ($\Delta E_{298} = 10$ эВ); германий (0,75); кремний (1,12); AlSb (1,60); CdS (2,3). На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния (2,8—3,2 эВ). Примером диэлектрика является алмаз (5,3 эВ)*.

§ 8. Примесные полупроводники

Попадание примесей, даже в ничтожной концентрации, в чистейший полупроводник чрезвычайно сильно отражается на его электрофизических свойствах. Как известно, существенное влияние оказывает иногда $10^{-6}—10^{-8}\%$ примеси, что никогда не наблюдалось до сих пор в физике или в химии.

Характер и механизм влияния примесей в терминах зонной модели (на примере германия). Атом германия имеет 4 валентных электрона и двухэлектронную связь (см. рис. IV.13). Если в решетку германия попадает атом с числом валентных электронов, большим 4, например As (у которого 5 валентных электронов) (см. рис. IV.13, б), то лишний электрон в силу принципа Паули не находит места в связях и в то же время для него существует много незанятых состояний в зоне проводимости. Возникает лишь вопрос, какова энергия активации для перескока этого электрона в зону проводимости с донорного уровня.

*Таким образом, из вышеизложенного следует, что понятия «металл», «полуметалл», полупроводник и диэлектрик означают не принадлежность к какому-то классу веществ, а характеризуют состояние вещества. В зависимости от значения параметров состояния одно и то же вещество может быть металлом, либо проводником, либо диэлектриком [46] (прим. ред.).

По мнению ряда ученых, величина активации (обозначим ее E_D) определяется выражением

$$E_D = I' / \epsilon^2, \quad (IV.5)$$

где I' — первый ионизационный потенциал растворенного элемента, ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Для германия $\epsilon = 15$; $I'_{As} = 9,9$ эВ и $E_D = 9,9/225 = 0,044$ эВ. Если учесть, что для германия $\Delta E = 0,75$ эВ, то становится ясным, что на рис. IV.15 энергетический уровень мышьяка лежит под самым потолком запрещенной зоны, или, что то же, у дна зоны проводимости. Перескок электрона в последнюю требует, как мы видим, ничтожной энергии. Тепловой при 300 К более чем достаточно ($\sim 0,08$ эВ). Подобные уровни называются донорными: они отдают электроны в зону проводимости (соответствующая энергия активации E_D поэтому и обозначается индексом D). Если донорный уровень лежит высоко в запрещенной зоне, его называют мелким, если низко — глубоким. На рис. IV.15 отсчет E_D энергии идет в этом случае сверху вниз.

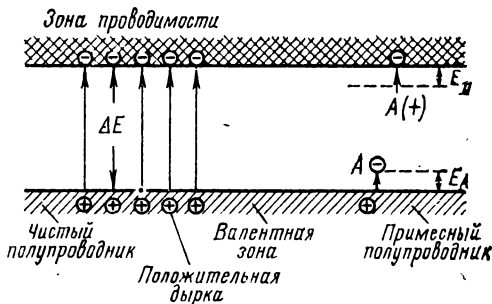


Рис. IV.15. Образование примесных уровней в полупроводниках:

E_D — донорного; E_A — акцепторного

Если в решетку германия попадает атом с числом валентных электронов, меньшим, чем 4 (например, атом галлия с тремя электронами), то в связи окажется одним электроном меньше, в валентной зоне образуется незанятое квантовое состояние «положительная дырка». На рис. IV.14, с и IV.15 это явление описано как образование акцепторного, принимающего электроны, примесного уровня A у дна запрещенной зоны, т. е. над потолком валентной зоны. Такой перескок требует также весьма малой энергии активации, обозначаемой E_A . Отсчет энергии в этом случае, естественно, идет снизу вверх, т. е. мелкие уровни расположены ближе, глубокие — дальше от валентной зоны.

Взаимодействие фотона или фонона с полупроводником. Квант энергии, необходимый для перескока электрона из валентной зоны в зону проводимости или с донорного уровня в зону проводимости, или из валентной зоны на акцепторный уровень, может быть различного происхождения, например квант света *фотон* или квант тепловой энергии решетки *фонон*.

§ 9. Электронегативность и доля ионного состояния связи

Мерой увеличения степени ионности связи Полинг выбрал величину x , названную им электронегативностью. Функция x должна характеризовать способность атома к присоединению электрона. Очевидно, что если электронегативности атомов А и В равны, т. е. $\Delta x = x_A - x_B = 0$, то связь практически должна быть ковалентной или очень близкой к ней. Чем больше Δx , тем больше должна быть доля ионного состояния.

Приведем из таблицы Полинга значения электронегативности разных элементов.

Таблица IV.4

Таблица значений электронегативностей по Полингу

Элемент	x	Элемент	x	Элемент	x	Элемент	x
H	2,1	Na	0,9	K	0,8	Sr	1,0
Li	1,0	Mg	1,2	Ca	1,0	Y	1,3
Be	1,5	Al	1,5	Sc	1,3	Zn	1,6
B	2,0	Si	1,8	Ti	1,6	Sn	1,7
C	2,5	P	2,1	Ge	1,7	Sb	1,8
N	3,0	S	2,5	As	2,0	Te	2,1
O	3,5	Cl	3,0	Se	2,4	I	2,4
F	4,0			Br	2,8		
				Rb	0,8		

Полинг связал эти представления со своей теорией резонанса, по которой в Академии наук СССР в 1950 г. вспыхнула серьезная дискуссия. Нас здесь интересует в общем не дискуссионная сторона проблемы, а физическая сущность функции x . С этой точки зрения разумна позиция Малликена, который указал на то, что величина x для данного элемента пропорциональна сумме первого потенциала ионизации и энергии присоединения электрона (табл. IV.5).

В табл. IV.6 приведены значения x из новых публикаций для элементов, как отсутствующих в табл. IV.4, так и приведенных в ней.

Полинг предложил кривую зависимости доли ионного состояния или степени ионности связи S_i от $\Delta x = x_B - x_A$ (рис. IV.16).

Из рис. IV.16 видно, что доля S_i ионного состояния равна 1% при $\Delta x = 0,2$; 4% при $\Delta x = 0,4$; 8% при $\Delta x = 0,6$; 15% при $\Delta x = 0,8$; 22% при

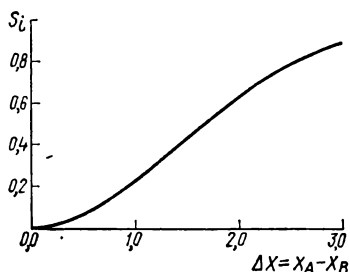


Рис. IV.16. Доля ионной составляющей химической связи в зависимости от значения $\Delta x = x_A - x_B$

Таблица IV.5

Связь электронегативностей с потенциалами ионизации
и энергиями присоединения электрона по Малликену [37]*

Элемент	Потенциал ионизации I , ккал/г-ат	Энергия при- соединения элек- трона E , ккал/г-ат	$\frac{I+E}{130}$	x
F	429,0	98,5	4,06	4,0
Cl	298,9	92,5	3,01	3,0
Br	272,1	87,1	2,76	2,8
I	240,8	79,2	2,46	2,5
H	312,0	16,4	2,52	2,1
Li	123,8	0	0,95	1,0
Na	117,9	0	0,91	0,9
K	99,7	0	0,77	0,8
Rb	95,9	0	0,74	0,8
Cs	89,4	0	0,69	0,7

* Таблица заимствована из работы [37], поэтому сохраняется принятая в этой работе система единиц.

Таблица IV.6

Электронегативности элементов по Причарду и Скиннеру (1955)
с учетом обзора Сюше [26] (1962)

Элемент	x			
	по [30]	[41], [42]	[37]	наиболее вероят- ные по [26] и [42]
Ag	1,8	1,9	1,36	1,7
Al	1,5	1,5	1,81	1,5
As	2,0	2,0	1,75	2,0
Au ^I	2,3	3,1	1,78	2,1
B	2,0	1,9	2,01	1,9
Ba	0,85	0,9		0,9
Be	1,5	1,45	1,46	1,5
Bi	1,8	1,8		1,8
Br	2,8	2,75	2,76	2,8
C	2,5	2,55	2,63	2,5
Ca	1,0	1,0		1,0
Cd	1,5	1,1	1,40	1,4
Cl	3,0	2,97	3,00	3,0
Cs	0,7	0,75		0,7
Cu ^I	1,8	2,2	1,36	1,7
F	4,0	3,95	3,91	3,9
Ga	1,6	1,4	1,95	1,6
Ge	1,7	1,7		1,8
H	2,1	2,13	2,28	2,1
Hg ^{II}	1,9	1,0	1,94	1,9

Продолжение табл. VI.6

Элемент	x			
	по [30]	[41], [42]	[37]	наиболее вероятные по [26] и [42]
I	2,6	2,45	2,56	2,5
In	1,6	1,4	1,80	1,5
K	0,8	0,8	0,80	0,8
Li	1,0	1,0	0,94	1,0
Mg	1,2	1,2	1,32	1,2
N	3,0	3,0	2,33	3,0
Na	0,9	0,9	0,93	0,9
O	3,5	3,45	3,17	3,5
P	2,1	2,1	1,81	2,1
Pb ^{IV}	1,8	1,5		1,8
Rb	0,8	0,78		0,8
S	2,5	2,53	2,41	2,5
Sb	1,8	1,8	1,65	1,9
Sc	1,3			1,3
Se	2,3	2,4	2,23	2,4
Si	1,8	1,8	2,44	1,8
Sn ^{IV}	1,8	1,7		1,8
Sr	1,0	1,0	2,10	1,0
Te	2,1	2,1		2,1
Ti	1,6	1,6		1,6
Tl	1,5	1,3		1,4
Y	1,2			1,3
Zn	1,5	1,2	1,49	1,5
Zr	1,4	1,6		1,5

$\Delta x = 1,0$; 30% при $\Delta x = 1,2\%$; 50% при $\Delta x = 1,7$; $\Delta x = 2,4$ отвечает $S_i = 76\%$. С этой точки зрения у NaCl ($\Delta x = 2,1$) $S_i = 67\%$, т. е. связь существенно ионная.

В теории полупроводников очень часто пользуются значениями Δx (см. гл. VIII). Независимо от других задач, относящихся к проблеме химической связи, использование величин Δx может быть полезно в качестве одного из критериев для выбора ионной или ковалентной модели, по которой оценивается прочность химических связей.

§ 10. Расчет энергетической прочности ионной решетки

Характеристика типов химической связи имеет для нас в этой главе значение прежде всего в связи с расчетами энергетической прочности кристаллической координационной решетки. Эти расчеты используют методы, выбор которых зависит от характера связи.

Как видно из уравнения (IV.1), характер связи не бывает чисто ионным или чисто ковалентным. Поэтому, выбирая метод расчета, приходится пользоваться приближением, учитывающим в основном ионный или в основном ковалентный характер связи.

Методике расчета энергии ионной решетки посвящен ряд монографий [27], [28], [29]. Остановимся здесь лишь на схеме расчета.

В кристалле с ионной решеткой (например, типа NaCl) как мы знаем (см. § 1.23), ион данного знака окружает слой ионов противоположного знака, затем слой ионов того же знака, затем снова противоположного и т. д. Ионы — в вершинах координационных многогранников.

В кристалле типа NaCl ион данного знака окружают 6 ионов противоположного знака на расстоянии $r_0\sqrt{1} = a/2$ (где a — период идентичности), образуя I координационную сферу, затем 12 ионов того же знака на расстоянии $r_0\sqrt{2}$ (II координационная сфера), 8 ионов противоположного знака на расстоянии $r_0\sqrt{3}$ (III координационная сфера) и т. д., образующие координационные многогранники с атомами (ионами) в вершинах.

Первый слой определяет кулоновское притяжение центрального иона, второй — кулоновское отталкивание и т. д. до бесконечности, так что потенциал этого иона равен

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} \dots \right) = -\frac{e^2}{r_0} A, \quad (\text{IV.6})$$

множитель — e^2/r_0 непосредственно определяется законом Кулона и не зависит от структуры решетки. Напротив, величина A , получаемая суммированием бесконечного ряда членов, стоящих в скобках, прямо зависит от типа решетки. Она называется постоянной Маделунга и характеризует данный тип решетки независимо от величины периода идентичности. Значения A были рассчитаны для решеток разного типа (табл. IV.7).

Таблица IV.7

Константы Маделунга*, отнесенные к r_0 и к $\sqrt[3]{V}$
[см. уравнение (IV.7)]

Тип решетки	A (число для формулы с r_0)	α , кДж, для формулы с $\sqrt[3]{V}$
CsCl	1,7627	2380,3
NaCl	1,7476	2573,6
ZnS—сфалерит	1,6381	2788,2
ZnS—вюрцит	1,639	2802,4

* V — молярный объем.

Так как в случае изолированной ионной молекулы, например NaCl, энергия удаления иона в бесконечность равна e^2/r_0 , причем $A = 1$, то значение A для кристаллической решетки, равное 1,75, показывает, что с образованием кристалла энергия отрыва иона (изменение r_0 и характера связи не учитывается) возрастает примерно на 75%.

Зная потенциал ϕ , т. е. энергию отрыва одного иона в решетке, нетрудно рассчитать значение энергии U решетки для 1 моля, взятой с обратным знаком (энергия сублимации с образованием ионов):

$$U = \frac{e^2}{r_0} Z_1 Z_2 A N_0 K, \quad (IV.7)$$

где Z_1 и Z_2 — количество зарядов положительного и отрицательного ионов; N_0 — постоянная Авогадро и K — коэффициент, зависящий от характера отталкивания оболочки ионов. Величина U была рассчитана (1918 г.), причем было показано, в частности, что энергия отталкивания подчиняется закону вида $E_R = b/r^n$, где b — константа.

Однако для ряда целей удобнее пользоваться в уравнении (IV.7) просто коэффициентом $K = (n - 1)/n$, где n колеблется от 6 для галогенидов Li до 13 для галогенидов Ag. В случае LiH значение n падает на 4. Для не очень малых ионов щелочных металлов, как в случае NaCl, KCl и т. п., $n = 9$ и $K = 8/9$.

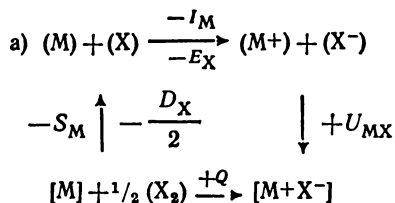
В результате из (IV.7) получается известное уравнение Борна

$$U = \frac{N_0 e^2 Z_1 Z_2 A}{r_0} \frac{n-1}{n}. \quad (IV.8)$$

Кстати, надо помнить, то константы Маделунга иногда относят не к r_0 , а к a , т. е. к постоянной решетки. Но этими величинами нельзя пользоваться без пересчета, применяя уравнение с r_0^* .

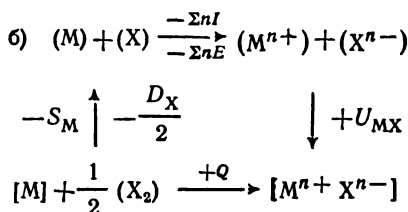
Рассчитанные по формуле (IV.8) значения U были сопоставлены с «экспериментальными» величинами, получаемыми на основе кругового процесса Борна—Габера.

Этот круговой процесс может выглядеть по-разному, в зависимости от величины «борновского» заряда Z_1 и Z_2 на ионах. Если заряд равен $+1$ или -1 (как в случае Na^+Cl^-), то круговой процесс имеет вид



*Поэтому напрасно, например, в книге Брэгга [35] указан без каких-либо оговорок для решетки типа CsCl $[a_w = (2/\sqrt{3})r_0]$, $A = 2,035$ вместо 1,763.

Если же заряды Z_1 и Z_2 больше единицы, то в круговом процессе появится вместо $+E$ член $-\sum nE$;



Как видно из кругового процесса (б),

$$Q = U - S_M - \frac{D_X}{2} - \sum nI - \sum nE$$

и

$$U = Q + S_M + \frac{D_X}{2} + \sum nI + \sum nE, \quad (\text{IV.9})$$

а в случае однозарядных ионов

$$U = Q + S_M + \left(\frac{D_X}{2} - E \right) + I, \quad (\text{IV.10})$$

где Q — тепловой эффект образования 1 моля кристалла MX из простых веществ; S_M — энергия сублимации одного моля атомов металла (в данном примере — натрия) с образованием атомов; $\sum nI$ — сумма ионизационных потенциалов одного моля атомов металла с образованием ионов; $D_X/2$ — энергия диссоциации молекул X_2 (в данном примере — хлора) с образованием одного моля атомов неметалла; $\sum nE$ — энергия присоединения электронов с образованием одного моля анионов X^{n-} . Знаки в круговом процессе Борна—Габера — принятые в термохимии, т. е. энергия, выделенная системой, приводится со знаком «+». Обозначения также по Борну и Габеру.

Энергия присоединения электронов $\sum nE$ бывает положительна, лишь если присоединяется один электрон. Суммарная энергия присоединения двух электронов уже резко отрицательная, т. е., например, для кислорода $E'_0 = 1,460$ эВ, $\sum (E'_0 + E''_0) = -6,7$ эВ.

В случае $NaCl$ $\sum n = 1$ и берется первый ионизационный потенциал, равно как и $\sum nE_X$ — энергии присоединения одного электрона к иону хлора.

Так как значения E_X и $\left(\frac{D_X}{2} - E_X \right)$ были известны для ряда атомов не очень точно, обычно подчеркиваемую хорошую сходимость теоретических и экспериментальных данных не следует переоценивать.

В одном из наиболее надежных случаев для иодидов (например, NaI) получаем

$$U_{\text{NaI}} = Q_{\text{NaI}} + S_{\text{Na}} + I_{\text{Na}} + D_{\text{I}_2}/2 + E_1 = 288 \text{ кДж} + \\ + 109 \text{ кДж} + 494 \text{ кДж} + 109 \text{ кДж} - 305 \text{ кДж} = 695 \text{ кДж} \text{ (в } D_{\text{I}_2}/2 \text{ включена энергия сублимации иода).}$$

В качестве примера приведем рассчитанные таким образом величины энергии решетки галогенидов Na.

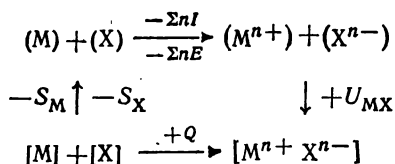
Таблица IV.8

Значения энергий решетки для ряда галогенидов

U_{NaF}		U_{NaCl}		U_{NaBr}		U_{NaI}	
т.	к.п.	т.	к.п.	т.	к.п.	т.	к.п.
1004	920	770	766	728	741	669	695

т. — теоретическое, к. п. — круговой процесс.

Если второй компонент реакции — не газ (как, например, хлор), а твердое вещество (как, например, сера), то круговой процесс Борна—Габера имеет вид



и в уравнении (IV.9) вместо $D_X/2$ появляется S_X . В свете современных представлений круговой процесс Борна—Габера нуждается в серьезных изменениях (см. § IV.22).

§ 11. Соотношения ионных радиусов и структура кристалла

Параллельно с расчетными работами, использовавшими для суждения о межионных расстояниях r_0 экспериментальные данные, отчетливо выявились стремление исследователей представить эти значения r_0 как сумму радиусов катиона и аниона $r_K + r_A$, что позволило бы оперировать атомными параметрами по аддитивным схемам.

Строгое решение этой задачи, как показала волновая механика, если не невозможно, то крайне затруднительно. В частности, представляет затруднение определение границы иона (см. также рис. II.33,

§ II.24) даже в кристалле. Этим вызвано появление в литературе все новых и новых таблиц ионных радиусов. Как сами таблицы, так и их использование нуждаются в весьма осторожном подходе, вызванном спецификой проблемы. Хотя и лучшим, но недостаточным критерием в этом случае являются исследования электронной плотности (§ IV.5). Кроме того, как показало исследование структур различных модификаций одного и того же вещества, для решеток с разными координационными числами значения r_0 , а следовательно, $r_K + r_A$ различны (§ IV.16).

Несмотря на изложенное выше, опубликовано много работ, авторы которых оперируют величинами $r_K : r_A$ для самых разнообразных целей, вплоть до далеко не всегда оправданных суждений о характере химической связи в кристаллах. Лишь некоторые из этих выводов справедливы хотя бы в первом приближении.

Исходным толчком для проведения подобных исследований явились взгляды Магнуса и Гольдшмидта (1922—1925 гг.), в свете которых строение координационной сферы является функцией возможной упаковки шаров-ионов с разным соотношением радиусов.

Постулируя, что устойчивой является такая решетка, в которой имеет место касание оболочек шаров-ионов, Магнус без труда вывел соотношения радиусов $r_K : r_A$, при которых возможны координационные числа 8 (куб), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 4 (квадрат), 3 (треугольник). Идея вывода ясна из рис. IV.17. Результат приведен в табл. IV.9.

Таблица IV.9

Зависимость конфигурации атома в координационной сфере
от соотношения радиусов по Магнусу

Координационное число	Конфигурация ионов (атомов) в координационной сфере	Отношение радиусов $K = r_K : r_A$
3	Треугольник AX_3	$0,225 \geq K \geq 0,153$
4	Тетраэдр AX_4	$0,415 \geq K \geq 0,225$
4	Квадрат AX_4	$0,732 \geq K \geq 0,415$
6	Октаэдр AX_6	$0,732 \geq K \geq 0,415$
8	Куб AX_8	$1,0 \geq K \geq 0,732$
12	Плотная кубическая или гексагональная упаковка AX_{12}	$1,0$

Еще в 1938 г. мы отмечали, что вывод Магнуса противоречит электростатической картине, на которую опирается все это направление.

Исходя из модели жестких шаров с зарядом в центре, нельзя объяснить на базе закона Кулона, почему с переходом от большего катиона к меньшему с прекращением касания катиона с анионами координационная сфера становится неустойчивой — ведь в этой схеме элек-

Радиусы ионов по Гольдшмидту (Γ), Полингу (Π), Захарясену (Σ)

Оболочки	I s^1	II s^2	III* d^1s^2	IV* d^2s^2	V* d^3s^2 и d^4s^2	VI* d^4s^1 и d^5s^2	VII* d^5s^2 и d^6s^1	VIII* d^6s^2 и d^7s^1
1(K)	H- 1,54 Γ 2,08 Π 1,363							
2(L) (He)	Li+ 0,78 Γ 0,60 Π 0,683	Be ²⁺ 0,34 Γ 0,31 Π 0,393						
3(M)	Na+ 0,98 Γ 0,95 Π 0,983	Mg ²⁺ 0,78 Γ 0,65 Π 0,713						
4(N) Ag и Cu	K+ 1,33 Γ 1,33 Π 1,333	Ca ²⁺ 1,06 Γ 0,99 Π 0,983	Sc ³⁺ 0,83 Γ 0,81 Π 0,783	Ti ⁴⁺ 0,64 Γ 0,68 Π 0,623 Ti ³⁺ 0,69 Γ 0,69 Π Ti ²⁺ 0,76(O)	V ⁵⁺ ~0,4 Γ 0,59 Π V ⁴⁺ 0,61 Γ 0,69 Π V ³⁺ 0,65 Γ 0,72(O) V ²⁺ 0,72(O)	Cr ⁶⁺ ~0,35 Γ 0,52 Π Cr ³⁺ 0,64 Γ ----- ----- ----- -----	Mn ⁷⁺ 0,46 Π Mn ⁴⁺ 0,52 Γ 0,50 Π Mn ³⁺ 0,70 Γ ----- Mn ²⁺ 0,91 Γ 0,80 Π	Fe ³⁺ 0,67 Γ Fe ²⁺ 0,83 Γ 0,75 Π
5(O) (K и Ag)	Rb+ 1,49 Γ 1,48 Π 1,483	Sr ²⁺ 1,27 Γ 1,13 Π 1,153	Y ³ 1,06 Γ 0,93 Π 1,983	Zr ⁴⁺ 0,87 Γ 0,80 Π 0,793	Nb ⁵⁺ 0,69 Γ 0,70 Π Nb ⁴⁺ 0,69 Γ 0,67 Π	Mo ⁶⁺ ----- 0,62 Π Mo ⁴⁺ 0,68 Γ 0,66 Π	Tc ⁷⁺ ----- 0,56 Π	Ru ⁴⁺ 0,65 Γ 0,63 Π
6(P) (Xe и Au)	Cs+ 1,65 Γ 1,69 Π 1,673	Ba ²⁺ 1,43 Γ 1,35 Π 1,313	La ³⁺ 1,22 Γ 1,15 Π 1,063 La ³⁺ —Cr ³⁺ 1,22—0,99 (Γ)	Ce ⁴⁺ 1,02 Γ 1,01 Π 0,893 1,090	Ta ⁵⁺ 0,68	W ⁴⁺ 0,68(O)	Re ⁶⁺ 0,55(O)	Os ⁴⁺ 0,67 Γ 0,65 Π
7	87	Ra ²⁺ 1,52(Ш)	Ac	Th ⁴⁺ 1,09(O)	Pa	U ⁴⁺ 1,05 U ³⁺ 1,14(O)		

Примечания: 1. Для Te³⁺ из электрографических данных (TeCl₂) $r=0,55$. 2. (O) данных; (Ш) — то же, рассчитанные Шульцем.

(координационное число 6)

Таблица IV.10

IX* d^7s^3 и d^8s^1	X* d^8s^1 и $d^{10}s^0$	I* $d^{10}s^1$	II* $(d^{10}) s^2$	III s^2p^1	IV s^2p^2	V s^2p^3	VI s^2p^4	VII s^2p^5	VIII s^2p^6
									He 1,22
				B ³⁺ — 0,20П 0,243	C ⁴⁺ ~0,2Г 0,15П 0,193 C ⁴⁻ — 2,60П	N ⁵⁺ ~0,15Г 0,11П — N ³⁻ — 1,71П	O ⁶⁺ — 0,09П O ²⁻ 1,32Г 1,40П 1,403	F ⁷⁺ — 0,07П F ⁻ 1,33Г 1,36П 1,333	Ne 1,60
				Al ³⁺ 0,573 0,50П 0,533	Si ⁴⁺ 0,39Г 0,41П 0,443 Si ⁴⁻ — 2,71П	P ³⁺ ~0,35Г 0,34П — p ³⁻ — 2,12П	S ⁶⁺ 0,34Г 0,29П S ²⁻ 1,74Г 1,853	Cl ⁷⁻ — 0,26П Cl ⁻ 1,81Г 1,81П 1,813	Ar 1,92
Co ²⁺ 0,82Г 0,72П	Ni ²⁺ 0,78Г 0,69П	Cu ⁺ 0,63(О) 0,96П Cu ²⁺ 0,51(О)	Zn ²⁺ 0,83Г 0,74П	Ga ³⁺ 0,62Г 0,62П	Ge ⁴⁺ 0,44Г 0,53П Ge ⁴⁻ — 2,72П	As ⁵⁺ 0,47Г — As ³⁻ — 2,22П	Se ⁶⁺ 0,35Г 0,41П Se ²⁻ 1,91Г 1,98П 1,993	Br ⁷⁺ — 0,39П Br ⁻ 1,96Г 1,95П 1,963	Kr 1,28
Rh ³⁺ 0,68Г —	Pd ⁴⁺ — Pd ²⁺ 0,72(О)	Ag ⁺ 1,31Г 1,26П	Cd ²⁺ 1,03Г 0,81П	In ³⁺ 0,92Г 0,97П	Sn ⁴⁺ 0,74Г 0,71П Sn ²⁺ — 2,94П	Sb ⁵⁺ — 0,62П Sb ³⁻ — 2,45П	Te ⁶⁺ — 0,56П Te ⁴⁺ 0,89Г 0,81П	I ⁷⁺ — 0,50П I ⁻ 2,20Г 2,16П 2,193	Xe 2,18
Ir ⁴⁺ 0,66Г 0,64П 0,65(О)	— Pt ²⁺ ~0,87(О)	Au ⁺ — 1,37П	Hg ²⁺ 1,12Г 1,10П	Tl ³⁺ 1,05Г 0,95П Tl ⁺ 1,49Г 1,44П	Pd ⁴⁺ 0,84Г 0,84П	Bi ⁵⁺ — 0,74П			Rn

означает экспериментальные радиусы, рассчитанные в [10] из более поздних структурных

тронные оболочки катиона и аниона осуществляют только отталкивание, которое будет меньше в случае меньшего катиона (рис. IV.18). Физическая картина, которой отвечает вывод Магнуса, вытекает, собственно, лишь из волновой механики, согласно которой электронные оболочки могут осуществлять силы связи. И все же направление Магнуса—Гольдшмидта, стремившееся охарактеризовать устойчивость структуры ионных кристаллов как функцию соотношения $r_K : r_A$, сохранилось, к сожалению, до сих пор, даже в [11, с. 134—136]. Как известно, за это время опубликованы таблицы кристаллохимических ионных радиусов Гольдшмидта (эмпирические), Полинга («теоретиче-

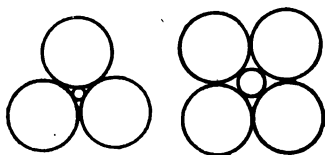


Рис. IV.17. Связь между конфигурацией атомов в координационной сфере и отношением радиусов r_K/r_A

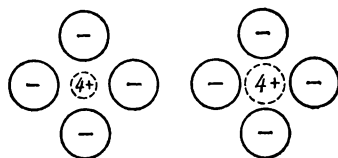


Рис. IV.18. Вывод Магнуса противоречит электростатической модели связи, на которую он опирается

ские»), Захариасена («эмпирико-теоретические») (табл. IV.10) и ряд других. При пользовании таблицами кристаллохимических ионных радиусов никогда не следует упускать из виду, что «ионный радиус» отнюдь не является константой, хотя бы даже для стандартных температуры и давления.

Уменьшение координационного числа влечет за собой следующее среднее уменьшение радиусов: с переходом от координационного числа 12 к координационному числу 6 — на 12%; от координационного числа 8 к 6 — на 4%; от координационного числа 4 к 6 — увеличение на 6%. В литературе ионные (и атомные) радиусы для разных координационных сфер часто различаются соответствующими индексами r_4 , r_6 , r_8 и т. п. В таблицах ионных радиусов обычно приводятся значения для координационных чисел 6 (тип каменной соли NaCl).

На базе таблиц ионных радиусов опубликованы многочисленные таблицы, устанавливающие степень соответствия структур рассчитанному соотношению ионных радиусов и, казалось бы, подтверждающие правило Магнуса—Брэгга. Так, в структуре NaCl кристаллизуются разнообразные соединения, подчиняющиеся условию $0,73 > r_K : r_A > 0,41$, например KCl, NaN, MgO, «TiC» и др. В [30] Полинг вновь ссылается на свою работу (1933), в которой важный вопрос о структуре координационных сфер кислородных кислот с ионами $[RO_3]^{m-}$, $[RO_4]^{n-}$ или $[RO_6]^{p-}$ рассматривается по существу с тех же позиций, иллюстрируемых в [20] таблицей, причем центральным атомам приписываются очень высокие заряды. В табл. IV.10 жирной рамкой обведены ионы, заряд которых приближенно отвечает реальному. Расчеты по

уравнению Борна и аналогичным приводят к приемлемым результатам. Прочность связей характеризуется энергией решетки по Борну. Пунктиром с точкой обведены ионы, заряд которых в координационных решетках в большой мере может соответствовать приведенному, но расчеты энергии связей по уравнению Борна дают заметные ошибки. В большей мере это относится к ионам, обведенным простым пунктиром. Заряды типа Si^{4+} , P^{5+} , S^{8+} , I^{7+} , в координационных решетках нереальны, и расчет по уравнению Борна приводит к грубым ошибкам (см. § IV.13—IV.15).

К сожалению, эти модели Полинга широко распространены. Так, в [31] (1969, с. 54—56) без оговорок рассматриваются радиусы ионов S^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} . Но даже для соединений с малыми зарядами случаев, не подчиняющихся правилу отношения радиусов, не меньше, чем соответствующих ему, и притом даже среди галогенидов щелочных металлов.

Ряд примеров неподчинения структур веществ этому правилу мы приводим в табл. IV.11.

Таблица IV.11

Исключения из правила Магнуса — Брэгга

Соединение	$\frac{r_K}{r_A}$	Координационное число		Соединение	$\frac{r_K}{r_A}$	Координационное число	
		теоретическое	экспериментальное			теоретическое	экспериментальное
CsF	1,24	8	6	AgF]	0,85	8	6
KF	1,00	8	6	AgI	0,51	6	4
RbF	0,90	8	6	BaO	1,09/0,92	8	6
RbCl	0,82	8	6	SrO	0,96	8	6
RbBr	0,76	8	6	CaO	0,80	8	6
TlI	0,68	6	8	ZnO*	0,62	6	4
NH ₄ I	0,65	6	8	HgS*	0,64	6	4 (6)
LiBr	0,39	4	6	CdS	0,60	6	4
LiI	0,35	4	6	ZnS	0,47	6	4
MnS	0,52	6	4 и 6	ZnSe	0,408	4	6

* Интересно, что при примерно одинаковом значении r_K/r_A для NH_4I и TlI к.ч. — =8; для ZnO , HgS и CdS к.ч. =4.

Катионы, возникшие из атомов с наружными *sp*-электронами (Li^+ , Ca^{2+}), не проявляют тенденции к образованию решеток с координационным числом меньше 6 (в том числе 4). Напротив, катионы, возникшие из атомов с наружными *dsp*-электронами (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+), проявляют тенденцию к снижению координационного числа и, в част-

ности, к образованию решеток с координационным числом 4, даже при неблагоприятном отношении ионных радиусов.

В заключение отмечаем вновь, что самый факт образования одними и теми же веществами модификаций с разными координационными числами также свидетельствует о том, что проблема образования структур не может быть сведена к упаковке шаров данного радиуса вопреки взглядам Магнуса, Брэгга, Гольдшмидта и их многочисленных последователей.

§ 12. Уравнения А. Ф. Капустинского

Расчет энергии решетки по уравнению Борна целесообразен, если известны тип решетки и расстояние r_0 , найденное экспериментально, например рентгенографически.

Для целей же предвидения величин U при неизвестных структуре и r_0 можно использовать другой путь — расчет по уравнениям А. Ф. Капустинского:

$$U = 256 \frac{\sum n_K \eta_K}{r_K + r_A}, \quad (\text{IV.11})$$

где $\sum n$ — число ионов в химической формуле кристалла; η_K и η_A — «валентность» (точнее, заряды) катиона и аниона; r_K и r_A — ионные радиусы по Гольдшмидту.

Например, для NaCl находим по табл. IV.10 $r_K + r_A = 0,98 + 1,81 = 2,79 \text{ \AA}$ и $U = 2 \cdot 1070,9/2,79 = 766 \text{ кДж}$.

Уравнение (IV.11) нашло широкое применение и не потеряло значения и теперь. Позже А. Ф. Капустинским было предложено более сложное уравнение

$$U = 287,2 \sum n \frac{Z_1 Z_2}{r_K + r_A} \left(1 - \frac{0,345}{r_K + r_A} \right), \quad (\text{IV.12})$$

в котором сделана попытка учесть влияние поляризуемости. Нам представляется, что уравнение (IV.12) не имеет преимуществ перед (IV.11), а в ряде случаев дает худшие результаты.

§ 13. Ионизационные потенциалы и граница применимости ионной теории для расчета прочности связей

Значения ионизационных потенциалов (и энергий присоединения электронов) важны не только для ряда расчетов, в том числе для расчета энергии решетки по уравнению Борна. Из этих данных наглядно следует одна из причин ограниченной применимости ионной модели в расчетах прочности кристаллической решетки.

Как мы говорили выше (см. § IV.11), многие авторы и сейчас [31] допускают существование ионов типа Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} , I^{7+} и т. п. В какой

мере образование ионных решеток с такими ионами оправдано? Рассмотрим уравнение А. Ф. Капустинского (очень удобное для анализа вопроса) применительно к ряду CuBr , ZnSe , CSi и примем, что зарядность «ионов» Cu^+Br^- , $\text{Zn}^{2+}\text{Se}^{2-}$, $\text{C}^4-\text{Si}^{4+}$.

Энергии решеток будут охарактеризованы так:

$$U_{\text{CuBr}} = \frac{2 \cdot 1070,9}{2,69}; \quad U_{\text{ZnSe}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1070,9}{2,73}; \quad U_{\text{CSi}} = \frac{2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 1070,9}{2,69};$$

т. е. в общем возрастают пропорционально заряду от Cu^+ к Si^{4+} примерно вчетверо. Но при этом не следует забывать, что энергия, необходимая для образования ионов с высоким зарядом, растет далеко не пропорционально заряду, ибо, грубо говоря, второй ионизационный потенциал примерно вдвое, третий больше чем втрое, четвертый больше чем вчетверо превышают значение первого для того же элемента. Значит, сумма, например, четырех ионизационных потенциалов кремния должна не менее чем в 10 раз превышать первый ионизационный потенциал.

В самом деле, $I_{\text{Cu}}^{\text{I}} = 7,724 \text{ эВ}$

$$\Sigma (I^{\text{I}} + I^{\text{II}})_{\text{Zn}} = 9,391 + 17,96 = 27,35 \text{ эВ};$$

$$\Sigma (I^{\text{I}} + I^{\text{II}} + I^{\text{III}} + I^{\text{IV}})_{\text{Si}} = 8,149 + 16,34 + 33,46 + 45,13 = 103 \text{ эВ},$$

почти в 13 раз превышая I_{Si}^{I} . Таким образом, хотя с переходом от Zn^{2+} к Si^{4+} энергия решетки должна быть больше 1670—2090 кДж, она не может перекрыть разность сумм $(\Sigma I_{\text{Si}} - \Sigma I_{\text{Zn}})$ ионизационных потенциалов Si^{4+} и Zn^{2+} , не говоря уже о разности энергий $(E_{\text{C}}^{\text{I-IV}} - E_{\text{Se}}^{\text{I,II}})$ присоединения электронов до C^{4-} и Se^{2-} .

Тем более исключается образование, например, иона S^{6+} в SO_3 , ибо сумма 6 ионизационных потенциалов серы составляет $\Sigma (I^{\text{I}} \text{ до } I^{\text{VI}})_{\text{S}} = 10,4 + 23,4 + 34,8 + 47,3 + 72,5 + 88,0 = 276,4 \text{ эВ}$; энтальпия присоединения двух электронов к атомам кислорода составляет + 6,76 эВ, а на 3 атома O $3(E^{\text{I}} + E^{\text{II}}) = 20,27 \text{ эВ}$. Для реакции $\text{S}_{\text{газ}} + 3\text{O}_{\text{газ}} = \text{S}_{\text{газ}}^{6+} + 3\text{O}_{\text{газ}}^{2-}$ $\Delta H_{298} \approx 28450 \text{ кДж}$, энергия же трех ионных связей $\text{S}^{6+} - \text{O}^{2-}$ несоизмеримо мала по сравнению с этой величиной.

§ 14. Поляризуемость и поляризация

Существует несколько разных подходов к изложению проблем данного параграфа, в том числе в новой литературе, например в [44]. Здесь мы предпочли изложение П. Дебая [38].

Индукированный и постоянный электрические моменты диполя. Если два заряда $+Ze$ и $-Ze$ находятся на расстоянии l друг от друга, то такое образование называется диполем и имеет постоянный электрический момент диполя μ , равный произведению заряда на длину (плечо) диполя:

$$\mu = Zel.$$

$$(IV. 13)$$

Если данное образование состоит из нескольких положительных или отрицательных зарядов, то для нахождения длины диполя l подлежат определению их центры тяжести. Возьмем два случая: в отсутствие электрического поля центры тяжести положительного и отрицательного зарядов а) совпадают — молекула неполярна и б) не совпадают — в молекуле имеется постоянный электрический момент диполя $\mu = Ze l$, молекула полярна (см. [38]).

Если неполярные молекулы поместить в электрическое поле, причем F — сила «внутреннего» поля, действующая на молекулу, то в них возникнет *индуцированный, наведенный, момент диполя* m :

$$m = Ze l = \alpha F, \quad (\text{IV. 14})$$

где α — *поляризуемость* частицы.

Образование индуцированного электрического момента диполя вызвано тем, что находящиеся в молекуле положительные и отрицательные заряды смещаются к соответствующим полюсам, так что центры тяжести этих зарядов расходятся на расстояние l .

Размерность моментов диполя в СИ — кулон-метр (Кл·м). Величина моментов диполя колеблется от 0 до $1,5 \cdot 10^{-19}$ Кл·м, т. е. до 10^{-29} — 10^{-28} Кл·м. Величина $0,333 \cdot 10^{-29}$ Кл·м называется *дебаем*.

Представляет большой интерес функция α — поляризуемость.

Какое свойство молекул определяет величину расхождения центров тяжести зарядов при действии на молекулу поля напряженностью F ? Какова размерность поляризуемости?

Поляризуемость α имеет размерность объема (см³) и близка к объему молекулы. Поэтому при одинаковой структуре атомов (молекул), например, в ряду Ne — Ar — Kr — Xe поляризуемость растет пропорционально кубу радиуса.

Уравнение Клаузиуса — Мосотти. Поле, действуя на число N_0 (постоянная Авогадро) атомов (молекул) диэлектрика, вызывает электрический момент единицы объема, называемый *поляризацией*. Поляризация P моля называется *молярной* (или молекулярной) *поляризацией*. Согласно уравнению Клаузиуса — Мосотти существует прямая связь между рассматриваемыми величинами и диэлектрической проницаемостью диэлектрика:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\sigma} = P = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha, \quad (\text{IV. 15})$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; σ — плотность; M — молекулярная масса; $(M/\sigma) = V$ — молярный объем; P равно от 1—2 до сотен см³.

Из уравнения (IV.15) следует, что молекулярная поляризация P примерно равна собственному объему молекул, содержащихся в 1 моле. Но, конечно, молекулы, как и атомы, нельзя представлять себе как билиардные шарики с точно определенным радиусом, а значит, объемом, ибо квадрат волновой функции на расстоянии, принимаемом за радиус атома (молекулы), не точно равен нулю при заданных T и P

(и зависит от значений последних). Поэтому понятие объема молекулы достаточно условно. Однако представляет интерес сопоставление величин P и $b/4$ [где b — поправочный коэффициент из уравнения Ван-дер-Ваальса (III. 4), равный, согласно Ван-дер-Ваальсу, учетверенному объему молекул (табл. IV.12)].

Таблица IV.12

Параллелизм между молекулярной поляризацией и членом b уравнения Ван-дер-Ваальса

Вещество	P	$b/4$
He	2,0	4,1
Ag	4,2	8,0
C ₂ H ₄	9,4	14,0

Наблюдается расхождение. См. § III. 4. Из табл. IV.12 следует, что $P \simeq b/8$. Отсюда и из сопоставления уравнений (IV.15) и (III.4) следует, что

$$P = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha = \frac{b}{8} = \frac{4}{6} \pi N_0 r_m^3.$$

Уравнение Лорентца — Лоренца. Из курса физики известно уравнение Лорентца — Лоренца, совершенно аналогичное уравнению (IV.15):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\sigma} = R = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha \quad (\text{IV.16})$$

(где n — показатель преломления).

Функция R называется молярной (молекулярной) рефракцией. Очевидно, что вследствие дисперсии света, если ϵ определяется при больших длинах волн, т. е. малых частотах, то $R \cong P$ при близких длинах волн. Если уравнение (IV.16) используется применительно к значениям n , полученным для видимого света, получается погрешность, поскольку видимый свет смещает только электроны, но не ядра атомов. Но все же и в этом случае значения P и R не слишком расходятся для веществ, у которых P и $b/4$ достаточно близки.

При широком исследовании разных веществ были обнаружены целые классы последних, у которых значения P и R расходятся очень сильно и притом степень расхождения зависит от температуры опыта. В таких случаях резко расходятся и значения P и $b/4$: например, для NH₃ $b/4 = 8,8 \text{ см}^3$, $P = 57 \text{ см}^3$.

Как показал Дебай, это расхождение P и $b/4$ вызвано тем, что молекулы имеют не только индуцированный электрический момент, но и постоянный момент диполя μ , обусловленный строением самой молекулы. Молекулярная поляризация при наложении электрического поля складывается из 2 членов: помимо *индукционного* наблюдается *ориентационный* эффект, вызванный поворотом постоянных электрических моментов диполя в электрическом поле. В случае наличия постоянного момента диполя уравнение (IV.15) переходит в уравнение Дебая:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\sigma} = P = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (\text{IV.17})$$

Первый член отражает индукционный эффект, второй — ориентационный; он увеличивает значения P и обратно пропорционален абсолютной температуре. Повышение температуры нарушает ориентировку диполей и уменьшает второй член. Принимая, что $4/3 \pi N_0 \alpha = A$ и $(4/9) (\pi N_0 / k) \mu^2 = B$, мы можем представить уравнение (IV.17) как

$$P = A + \frac{B}{T}. \quad (\text{IV.18})$$

Найдя из (IV.18) P при разных температурах, легко вычислить член B и величину момента диполя μ .

Вопросы поляризации диэлектриков подробнее рассматриваются в гл. V.

§ 15. Поляризация и ограничения ионной связи. Дисперсионные силы

Выше (см. § IV.12—IV.13) мы видели, что образование ионов с большими зарядами энергетически невыгодно и поэтому такие заряды на ионах в кристаллах недостижимы и формулы (как, например, $S^{6+}O_3^{2-}$) нереальны.

Но есть и вторая причина нереальности подобных зарядов и формул. В мощном силовом поле катиона с большим зарядом и малым радиусом (например, S^{6+}), происходила бы сильнейшая поляризация анионов (например, O^{2-}), причем электронное облако аниона втягивалось бы в поле катиона, а положительное ядро отталкивалось катионом (рис. IV.19). Следствием этого процесса было бы, по существу, снижение положительного заряда катиона и отрицательного заряда анионов; обратное перетягивание электронного облака означало бы и увеличение доли ковалентного состояния в уравнении волновой функции типа (IV.2) [см. также (IV.1)]. Поэтому связи, близкие к ионным, наблюдаются собственно, лишь у галогенидов щелочных металлов. Даже у оксидов щелочноземельных металлов (s -элементов) величина зарядов p , например в $Mg^p + O^{p-}$, отвечает условию $p < 2$.

Вывод квантовой механики, что электронные оболочки могут осуществлять не только кулоновские отталкивания, но и ван-дер-ваальсовы силы притяжения (дисперсионное взаимодействие), привел Борна и Майера (см. [28], [29]) к уравнению ионной решетки вида

$$U_0 = N_0 \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} A + \frac{c}{r_0^6} - B(r_0) - \frac{9}{4} h \nu_{\text{макс}} \right], \quad (\text{IV.19})$$

где первый член выражает действие кулоновских сил притяжения; второй — дисперсионное притяжение (c — константа); $B(r_0)$ — сложное

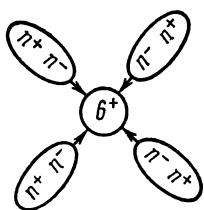


Рис. IV.19. Уничтожение большого заряда катиона в результате сильной поляризации анионов со втягиванием электронного облака аниона в поле катиона

экспоненциальное выражение, которое заменяет отталкивательный член типа b/r^n , и, наконец, $h\nu_{\text{макс}}$ — нулевая энергия решетки при максимальных частотах $\nu_{\text{макс}}$ колебаний решетки.

Значения U_0 для различных кристаллов, согласно уравнению (IV.19), были вычислены и сопоставлены с данными, полученными по уравнению (IV.8). На основе этих результатов нами была составлена (1950) табл. IV.13, для чего подавляющее большинство цифр пришлось пересчитать ввиду наличия в [28] отдельных неточностей. В позднейшей литературе [29] опубликованы значения отдельных членов уравнения (IV.19), несколько отличающиеся от приведенных ниже, но нисколько не меняющие общих выводов.

Как видно из табл. IV.13, влияние дисперсионных сил для решеток со средними по размерам ионами невелико и достигает 1—2% энергии решетки* (при точности самих расчетов около 1%). Отсюда ни в коем случае нельзя сделать вывод, что влиянием дисперсионных сил на структуру и энергию решетки можно пренебречь.

В самом деле, в ряду, например, галогенидов щелочных металлов CsCl в отличие от галогенидов Na имеет координационное число 8. Так как константа Маделунга для структуры типа CsCl лишь на 1% больше, чем для структуры типа NaCl, она не может компенсировать 3—4%-ное увеличение межионного расстояния с переходом от к. ч. 6 к к. ч. 8, а значит, и вызванное этим 3—4%-ное уменьшение энергии решетки, обусловленное кулоновским притяжением. Поляризационная же деформация аниона ионом Cs^+ меньше, чем ионом Na^+ (поляризующая способность катиона убывает с увеличением его радиуса), и не может дать дополнительной энергии, способствующей переходу к структуре CsCl. С этой точки зрения образование структур типа CsCl рассматривалось как энергетическая загадка (Полинг). Табл. IV.13 проливает свет на этот вопрос.

Дисперсионные силы пропорциональны произведению поляризуемости аниона и катиона, увеличивающихся с объемом иона. Если поляризуемость катиона (например, в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{K}^+$) мала, то и произведение мало. Но у очень больших катионов поляризуемость, а отсюда дисперсионные силы и обуславливаемый ими энергетический эффект становятся значительными. Дисперсионный эффект у соединений Cs^+ достигает уже 4—5% энергии решетки, перекрывая нехватку энергии, необходимой для образования структуры CsCl.

Установив, что дисперсионные силы, несмотря на их небольшое значение в общем балансе энергии решетки, могут компенсировать нехватку энергии, необходимой для образования структур с большим координационным числом, мы приходим к важному выводу, что при такой трактовке меняется смысл «критического» отношения радиусов 0,73, обуславливающего образование структур типа CsCl.

* В [29, гл. 1] оно немного выше.

Таблица IV.13

Энергии решетки галогенидов (кДж/моль)

Соль	Энергия притяжения		Энергия отталкивания			Энергия решетки	
	электростатическая $\frac{ae^2}{r_0}$	ван-дер-ваальсова $\frac{c}{r_0^6}$	всего	либо по (IV.8)	либо суммированная по (IV.19)		при подсчете по (IV.8) (графы 1—4)
					по (IV.19) $B(r_0)$	колебательная энергия при $T=0$	при подсчете по (IV.19) (графы 3—7)
NaF	1045,2	8,3	1053,5	—	148,5	12,1	892,8
NaCl	859,8	12,1	871,9	106,7	98,7	7,1	766,1
NaBr	811,2	11,7	822,9	63,6	86,6	5,8	730,5
NaI	749,3	13,4	762,7	92,4	71,2	5,0	685,7
KF	906,2	14,6	920,8	110,0	118,0	9,2	793,7
KCl	768,6	16,3	784,9	84,5	87,0	5,8	692,0
KBr	734,3	15,0	749,3	78,2	77,8	5,0	686,5
KI	685,7	15,9	701,6	76,1	66,5	4,2	630,9
RbF	858,1	17,6	875,7	—	110,0	5,8	759,8
RbCl	741,8	19,2	761,0	87,0	83,7	5,0	672,4
RbBr	702,9	17,1	720,0	75,3	74,1	3,8	642,2
RbI	658,5	17,1	675,6	54,4	64,8	2,9	607,9
CsF	809,2	27,2	836,4	—	100,4	5,0	726,7
CsCl	679,0	32,2	711,2	68,6	74,5	4,2	636,8
CsBr	656,0	28,8	684,8	68,2	69,0	3,8	612,1
CsI	617,9	23,8	641,7	61,5	61,1	2,9	582,0
							592,0

экспериментально найдено

Если в интерпретации Магнуса это отношение обуславливало критический объем катиона, достаточный, чтобы вокруг него уместилось 8 анионов, то с рассматриваемой точки зрения речь идет об объеме, достаточном, чтобы значение поляризуемости могло обеспечить величину дисперсионных сил, при которой тип структуры с большим координационным числом становится устойчивым.

§ 16. Атомные радиусы

В случае ионных решеток энергетические расчеты ввиду неоднозначности величин радиусов оказались более сложными. Поэтому кристаллохимики сразу обратили внимание на систему атомных радиусов и поиски возможности выводов на этой основе.

В отличие от системы ионных радиусов система атомных радиусов могла быть создана однозначно: для нахождения атомного радиуса достаточно определить из периодов идентичности a , b , c расстояние $2r$ между двумя атомами в простом веществе и разделить это расстояние пополам. Если, например, для меди $a = 3,6147 \text{ \AA}$, то $2r = a\sqrt{2}/2$. Отсюда $r = 1,278 \text{ \AA}$. Индексами 12 и 8 и т. п. принято указывать координационное число атома в структуре, поскольку и атомные радиусы зависят от координационного числа. Уменьшение радиуса с уменьшением координационного числа в среднем может быть охарактеризовано рядом, в котором r_{12} принят за единицу, и для сравнения сопоставлен с рядом ионных радиусов:

атомные $r_{12} = 1,0$; $r_8 = 0,97$; $r_6 = 0,94$; $r_4 = 0,88 \div 0,90$;

ионные $r_{12} = 1,0$; $r_8 = 0,92$; $r_6 = 0,88$; $r_4 = 0,82$.

В табл. IV.14 сопоставлены атомные радиусы элементов в кристаллах простых веществ. Их значения ни в коем случае нельзя принимать за радиусы изолированных атомов в парообразном состоянии. В каждой клетке таблицы вверху приведен r_{12} , а под ним r_8 . Тетраэдрический ковалентный радиус по [П и X] обозначен T , квадратный Q (к.ч.4); П — истинно ковалентные радиусы по [40].

Приведены также r_{12} для редких земель (TR) и октаэдрические радиусы некоторых элементов в валентных состояниях II, III IV (O).

Представляет интерес более детальный анализ величин радиусов по [39]. Отметим, что и эта система радиусов может давать значительные расхождения с опытом. Так, для ZnTe $r_0 = r_{\text{Zn}} + r_{\text{Te}} = 2,63 \text{ \AA}$ по [П и X] и $2,67 \text{ \AA}$ по [39]. В первом случае $a = 6,08$, что близко к экспериментальному (6,09—6,10), во втором $a = 6,17$, что гораздо выше экспериментального.

Радиусы атомов («металлические» и

Оболочка	Группа и							
	I s^1	II s^2	III* d^1s^2	IV* d^2s^2	V* d^3s^1, d^4s^2	VI* d^5s^1, d^6s^2	VII* d^6s^2, d^7s^1	VIII* d^4s^2, d^5s^1
1 (K)	H 0,78							
2 L (He)	Li 1,57 1,52	Be 1,13 1,10 T 1,07						
3 (M) (Ne)	Na 1,92 1,86	Mg 1,60 1,55 T 1,40 П 1,40						
4 (N) (Ar) и (Cu)	K 2,36 2,29	Ca 1,97 1,91	Sc 1,65 —	Ti 1,45 1,41	V 1,36 1,32	Cr 1,28 1,24	Mn 1,31 1,26	Fe 1,27 1,24
5 (O) (Kr) и (Ag)	Rb 2,53 2,46	Sr 2,16 2,10	Y 1,81	Zr 1,60 1,55	Nb 1,47 —	Mo 1,40 1,36	Tc 1,34 —	Ru 1,32 1,28
6 (P) (Xe) и (Au)	Cs 2,74 2,46	Ba 2,25 2,18	La 1,86 TR —	Hf 1,59 1,53	Ta 1,46 1,42	W 1,41 1,37	Re 1,37 1,34	Os 1,34 1,30
7 (Q) Rn	87	Ra	Ac	Th 1,80 1,75	Pa	U 1,53		
TR	Ce 1,82	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm 1,8 или 2,0	Sm 1,8 или 2,0	Eu 2,04	Gd 1,79	
TR	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,75 или 1,95 (?)	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Cp 1,74	

* Верхнее число в каждой клетке — металлический радиус при к. ч. 12. Следующее — истинно ковалентные радиусы по [39]. Q обозначает к. ч. 4: ковалентный радиус для квадранта. X. в валентных состояниях II, III, IV; TR — металлические радиусы атомов редкоземельных металлов.

Таблица IV.14

«ковалентные»)*

электронные уровни														
IX* d^7s^2 , d^6s^1	X* d^8s^2 , $d^{10}s^0$	I* $d^{10}s^1$	II* $(d^{10})s^2$	III s^2p^1	IV s^2p^2	V s^2p^3	VI s^2p^4	VII s^2p^5	VIII s^2p^6					
										He 1,22				
				B 0,95 T 0,89	C 0,86 T 0,77	N 0,8 T 0,70	O T 0,66	F T 0,64		Ne 1,60				
				Al 1,43 1,39 T 1,26 II 1,317	Si 1,34 T 1,17 II 1,17	P 1,3 T 1,10 T 1,10	S T 1,04 II 1,04	Cl T 0,99		Ar 1,92				
Co 1,26 1,22 T — Q 1,23	Ni 1,24 1,21 T — Q 1,22	Cu 1,28 1,24 T 1,34 II 1,36 Q 1,21	Zn 1,37 1,34 T 1,31 II 1,39	Ga 1,39 T 1,26 II 1,31 ₅	Ge 1,39 1,34 T 1,22 II 1,22	As 1,40 1,35 T 1,18 II 1,17	Se 1,6 T 1,14 II 1,14 ₅	Br T 1,11 II 1,20		Kr 1,98				
Rh 1,34 1,30 T — Q 1,33	Pd 1,37 1,33 T — 1,32	Ag 1,44 1,40 T 1,52 II 1,55 Q 1,33	Cd 1,52 1,47 T 1,48 II 1,56 ₅	In 1,57 1,52 T 1,44 II 1,48 ₅	Sn 1,58 1,53 T 1,40 II 1,40	Sb 1,61 1,56 T 1,36 II 1,35	Te 1,7 — T 1,32 II 1,28	I — T 1,28 II 1,13 ₄		Xe — T 2,18				
Ir 1,35 1,31 Q 1,33	Pt 1,38 1,34 Q 1,32	Au 1,44 1,40 T 1,50 Q 1,31	Hg 1,55 1,50 T 1,48 II 1,54 ₅	Tl 1,71 1,66 T 1,47 II 1,54 ₂	Pb 1,74 1,60 T 1,46	Bi 1,82 1,77 T 1,46	Po	85		Rn				
Группа		IV*		VIII*		IX*		X*		I*	IV	VI		
		Ti	Zr	Fe	Ru, Os	Co	Rh, Ir	Ni	Pd, Pt	Cu	Ag, Au	Sn	Pb	Se
O	II	—	—	1,23	1,33	1,32	1,43	1,39	1,50	—	1,54	—	—	—
	III	—	—	—	—	1,22	1,31	1,31	1,42	—	1,49	—	—	—
	IV	1,36	1,51	—	1,37	—	—	1,21	1,31	—	1,41	1,49	1,54	1,40

при к. ч. 8. T — тетраэдрический ковалентный радиус по Полингу и Хиггинсу [П. и Х.]. II — та II. и X. Буква O внизу таблицы обозначает октаэдрические ковалентные радиусы по мельным элементам, к. ч. 12.

§ 17. О попытках интерпретации типов структур и границ взаимной растворимости элементов при образовании твердых растворов замещения, исходя из размеров и отношений атомных радиусов

Широко распространившееся в теории ионных решеток направление, пытавшееся обосновать тип структуры отношением ионных радиусов $r_K : r_A$, вызвало подобные же поиски и в теории сплавов и ковалентных структур. По аналогии с теорией ионных решеток, принимавшей не без основания, что чем ближе ионные радиусы и заряды ионов, замещающих друг друга в подрешетке, тем шире должна быть область гомогенности, в теории металлических и ковалентных структур также не было недостатка в оценке и переоценке значения близости атомных радиусов для образования твердых растворов замещения. У нас нет возможности, да это и нецелесообразно, рассматривать более подробно это направление и его результаты, в общем довольно скудные, если учесть множество работ, и мы приведем здесь лишь некоторые соображения по этой проблеме в целом.

В первом приближении можно считать, в согласии с Юм-Розери, [3, с. 28], что если радиусы атомов двух элементов (при одном и том же координационном числе) различаются не более чем на 10—15%, то возможна более или менее широкая область гомогенности твердого раствора замещения. Допустим, нас интересует, можно ли получить смешанный танталонийобиевый карбид на основе TaC_{1-y} . Сопоставляя атомные радиусы Ta и Nb (в обоих случаях $r_{12} = 1,46 \div 1,47 \text{ \AA}$), мы можем предположить, что область гомогенности (Ta, Nb) C_{1-y} очень широкая. И действительно, не только в карбидах, но и в нитридах, оксидах и других соединениях Ta и Nb обычно замещают друг друга во всех отношениях. Тепловой эффект реакции типа $Ta M_x + Nb M_x = (Ta, Nb) M_x$ близок к нулю, и отрицательное значение термодинамического потенциала обеспечивается положительным значением энтропии реакции растворения (см. гл. VII). Аналогично ведут себя вольфрам и молибден ($r_{12} = 1,40 \div 1,41 \text{ \AA}$). Напротив, ограничены твердые растворы замещения титана и циркония ($r_{12} = 1,45$, соответственно 1,60) или ванадия и циркония ($r_{12} = 1,36$, соответственно 1,60). С увеличением разницы в величинах атомных радиусов энтальпия реакции становится значительной и обычно сильно положительна; благоприятный знак (+) энтропии реакции растворения (см. гл. VII) сам по себе не может теперь обеспечить ее протекания в широких пределах.

Однако этот подход нуждается в серьезных оговорках.

На структурно-термодинамическую сторону вопроса не всегда обращают внимание. Насколько, однако, структурно-термодинамические факторы оказываются существенными, видно из рассмотрения бинарных систем медь — серебро и медь — золото. Медь ($r_{12} = 1,278 \text{ \AA}$) дает с золотом ($r_{12} = 1,439 \text{ \AA}$) твердые растворы во всех соотношениях,

хотя их атомные радиусы довольно сильно различаются. В то же время с серебром ($r_{12} = 1,441 \text{ \AA}$) медь дает ограниченные растворы замещения (см. рис. II.4). Наиболее разительным примером является тот факт, что хотя атомные радиусы меди и железа практически одинаковы ($r_{12} = 1,27$), медь растворяется в железе и железо в меди весьма ограниченно. Объяснить такие факты можно исходя из расчета термодинамических функций. Но и независимо можно утверждать, что дело не только и не столько в значениях атомных радиусов, сколько в строении самих атомов, которое при термодинамическом расчете и проявится. Так, например, мы указывали в свое время [19], что структурная близость электронных оболочек меди и золота и различия между медью и серебром или серебром и золотом приводят к особенностям химического поведения серебра. Вопреки периодическому закону свойства Ag не являются промежуточными между Cu и Au. Например, Ag гораздо труднее Cu и Au образует соединения большей валентности, чем I [19]. Это связано с тем, что у атома палладия d -оболочка закончена, у Pd синглетный терм 1S_0 . У атомов же Ni и Pt d -оболочка «закончена» лишь формально. Они имеют триплетные термы 2F_4 .

§ 18. О роли электронной концентрации в образовании γ -фаз с необычным химическим составом

Проблема γ -фаз нашла важное место и в теории химической связи, и в теории координационных решеток. Она получила научное освещение с позиций квантовой статистики. Рассмотрим эту проблему на примере широко известной системы Cu—Zn. Диаграмма состояния системы Cu—Zn представлена на рис. IV.20.

Если растворять цинк в меди, образуется α -фаза системы, которая может содержать при комнатной температуре от 0 до 38,05 ат. долей, % Zn. При изменении концентрации Zn изменяются периоды идентичности α -фазы от 3,605 (0% Zn) до 3,698 $\text{\AA}$ (38,05 ат. долей, % Zn).

С дальнейшим увеличением концентрации Zn образуется β -фаза; она имеет структуру CsCl. При высокой температуре атомы Cu и Zn беспорядочно занимают положения (000) и $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (см. рис. II.2, f). Область существования β -фазы

довольно широка, но с понижением температуры она резко сужается: β -фаза распадается с выделением кристаллов α - и γ -фаз (рис. IV. 20).

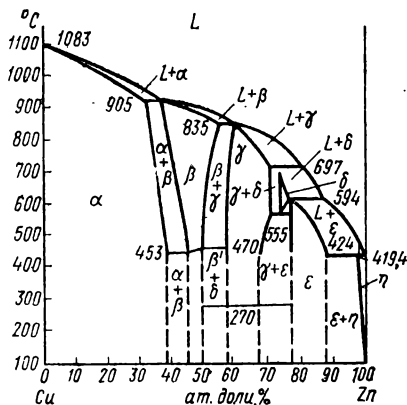


Рис. IV.20. Диаграмма состояния системы Cu—Zn

Ниже 450°C β -фаза постепенно переходит в β' -фазу с упорядоченным расположением атомов, например (000) , $\text{Zn} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$.

γ -фаза имеет неожиданно очень сложную структуру. Представим себе решетку CsCl с увеличенным втрое ребром и в 27 раз объемом. Она содержит $2 \cdot 27 = 54$ атома. Удалив два атома и сместив остальные, получим решетку γ -фазы с 52 атомами в элементарной ячейке. Таким образом, при химическом составе Cu_5Zn_3 элементарная ячейка имеет состав: 20 атомов Cu и 32 атома Zn .

Какими бы странными ни казались структурные соотношения в этих фазах, состоящих только из двух сортов атомов, Cu и Zn , но в 1926 г. Юм-Розери удалось сформулировать эмпирическое правило, описывающее условия возникновения структур в подобных металлических системах.

Согласно этому правилу состав некоторых интерметаллических фаз определяется концентрацией электронов. Концентрация электронов описывается выражением

$$K = \frac{pA + qB}{A + B}, \quad (\text{IV.20})$$

где A и B — количества атомов обоих компонентов; p и q — количества электронов, участвующих в образовании решетки. Например, если сплав содержит 60 ат. долей, % Cu и 40 ат. долей, % Zn , то концентрация валентных электронов равна

$$K = \frac{61,95 \cdot 1 + 38,05 \cdot 2}{100} = \frac{138,05}{100} \approx 1,4.$$

По Юм-Розери, γ -фаза возникает при концентрации электронов $21:13 = 1,61$. В самом деле, Cu_5Zn_3 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_7\text{Zn}_4\text{Al}_2$ имеют концентрации $21:13$ (21 электрон на 13 атомов). Дальнейшие исследования показали, что это же правило относится и к возникновению других фаз. Так, β -фаза латуни возникает при концентрации электронов $3:2 = 1,5$, ϵ -фаза — при концентрации $7:4 = 1,75$. Аналогичные фазы наблюдаются при тех же электронных концентрациях и в других системах, например β -фазы: AgZn , AuZn , AgCd ; ϵ -фазы: Cu_3Ge , Cu_3Sn , AgZn_3 и др.

Вместе с тем пришлось предположить, что атомы Fe , Co , и Ni участвуют в образовании γ -фаз с количеством электронов, равным 0, как это видно, например, из формул $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, когда приходится принять

$$K = \frac{0 + 2 \cdot 21}{26} = \frac{21}{13}.$$

При одном и том же K соотношение атомов при образовании данной фазы меняется в зависимости от числа валентных электронов, например β -фаза в системе $\text{Cu} - \text{Al}$ имеет состав Cu_3Al .

§ 19. Зонная теория и структура кристаллов

Предсказание структуры решетки из общих соображений пока еще наталкивается на понятные трудности, поскольку энергия связи вычисляется с точностью, редко превышающей 0,2 эВ, тогда как разность свободной энергии стабильной и нестабильной форм может быть гораздо меньше.

Однако некоторые общие выводы тем не менее могут быть сделаны, исходя из приближенных моделей. Некоторые общие выводы такого рода делаются и на основании теории зон Бриллюэна (см. [16], с. 312, [25], [10, с. 215], а также [1, гл. 12]).

Выше мы говорили о правиле Юм-Розери, связывающем границы устойчивости фаз с электронной концентрацией. Теория Бриллюэна позволила рассчитать эти границы, исходя из условий отражения электрона решеткой, в частности для фаз в системе Cu — Zn. Оказалось, что действительно, если мы будем добавлять к Cu ($K = 1$) атомы Zn, увеличивая среднюю концентрацию электронов, то структура будет устойчива, пока K не станет равным 1,362. Это значение K в таком случае является той величиной электронной концентрации, которая определяет границы существования α -фазы.

Как мы видели (§ IV.18), α -фаза латуни содержит до 38,05 атома Zn, чему соответствует значение

$$K = \frac{61,95 \cdot 1 + 38,05 \cdot 2}{100} = 1,3805.$$

В других системах K колеблется также около значения 1,362. В равной мере, распространяя вывод (IV.20) на сплавы, мы приходим к заключению, что кубическая объемноцентрированная β -фаза должна быть устойчива, пока K не станет равно 1,49, тогда как, согласно правилу Юм-Розери, $K = 1,50$.

Можно также показать, что зонная теория позволяет установить границы устойчивости γ -фазы (и других фаз), причем в ячейке γ -фазы на 52 атома должно быть ~ 88 —90 электронов, т. е. $K = 21/13$.

Естественно, что K вовсе не всегда задано количеством электронов атома, но может быть значительно меньше (что особенно четко выявляется в случае переходных элементов типа Fe, Co, Ni, см. § IV.18). Эти соображения дают повод к очень важному для кристаллохимии выводу, который мы запишем следующим образом: *тип кристаллической структуры, особенно в сплавах, не всегда определяется отношением объемов атомов или даже отдельно взятым количеством валентных электронов, но возможными значениями электронной концентрации (K) в сплаве.*

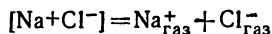
Следует подчеркнуть, что, несомненно, тонкая структура атомных энергетических уровней, определяющая химическую индивидуальность атомов в образованном соединении, должна вызывать и их индивидуальные различия при образовании простых веществ и сплавов. Поэтому элементы с одинаковым объемом атомов и даже в некоторых

случаях с одинаковым количеством валентных электронов (например, Au и Ag) могут образовывать сплавы с третьим элементом (например, с медью), отличающиеся по характеру и структуре. Тем более не следует сводить проблемы структуры и характера химической связи, в частности в металлах, к соотношениям радиусов элементов.

§ 20. О неприменимости борновской энергии решетки для интерпретации свойств соединений с неионной связью

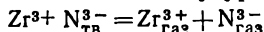
Сравнительно простая интерпретация многих свойств ионной решетки расчетом энергии решетки по уравнениям Борна, Капустинского и других или через круговые процессы побудила многих авторов попытаться применить тот же аппарат к объектам, не относящимся к ионным решеткам. Были предложены различные модифицированные уравнения для расчета энергии решетки практически неионных кристаллов. В книге В. Д. Кузнецова [27, с. 377], за основу расчета поверхностной энергии алмаза принята... ионная модель. В данном случае эта модель принципиально непригодна.

Химическая термодинамика требует точного описания начального и конечного состояний системы. Расчеты термодинамических функций по неточно записанным уравнениям химической реакции ведут к грубым ошибкам. Напомним, что энергией решетки, по Борну, является энергия удаления в бесконечность ионов, образующих твердое тело, с обратным знаком. Так, энергия решетки U — это энергия испарения NaCl:

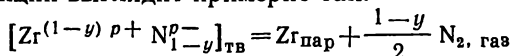


Энергию решетки пишут со знаком «+» (знак, принятый в термехимии), что, как это следует из кругового процесса Борна — Габера, характеризует экзотермическую реакцию конденсации моля ионов натрия и моля ионов хлора с образованием NaCl.

Теперь попробуем приложить те же представления к реакции распада нитрида циркония по аналогичному уравнению



Здесь все неверно (см. также § IV.12—IV.14). В твердом нитриде циркония заряды ионов не 3е, а значительно меньше. Даже при испарении состава $[\text{ZrN}_{1-y}]_{\text{ТВ}}$, лежащего на границе области гомогенности, уравнение реакции выглядит примерно так:



где $p < n$ и продуктом сублимации являются не ионы, а атомы и молекулы. Формально можно рассчитать энергию процесса и для случая, когда нейтральные атомы превратятся в ионы Zr^{3+} и N^{3-} . Но этот процесс энергетически очень невыгоден. Кроме того, и это главное, знание энергетики решетки нужно не вообще, а для решения практических задач, например связи между энергетической и механической

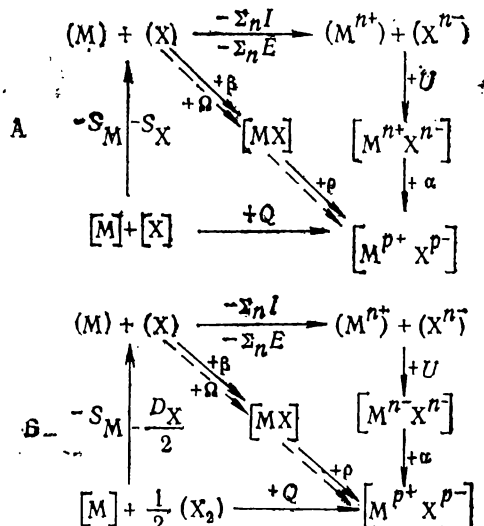
прочностью решетки и т. д., и рассчитывать надо функции, которые позволяют наиболее просто и однозначно находить искомые решения.

В случае тел с атомной, а не с ионной решеткой методы расчета энергии ионной решетки не годятся. См. § V. 15 и VIII.5.

§ 21. Энергия атомизации $[\Omega]$ твердой фазы простого вещества и химического соединения

Функцией, которая может охарактеризовать энергетическую прочность фазы с атомной (неионной) решеткой — ковалентной, металлической, — является, как мы указывали еще в 1932—1935 гг. [19], [32], [44], *энергия сублимации химических соединений и простых веществ с образованием одноатомного пара* (названная нами *энергией атомизации* Ω [32]). Под Ω мы понимаем энергию удаления в бесконечность (сублимации) атомов кристаллической решетки соединения или простого вещества с образованием одноатомного пара [в основном состоянии, взятую с обратным знаком (см. рис. VII. 21)].

Сам термин «энергия атомизации» широко распространен в молекулярной спектроскопии и отвечает энергии диссоциации молекул на атомы. В [32], [44] нами были предложены круговые процессы для установления связи между энергией решетки по Борну — Габеру (см. § IV. 10) и энергией атомизации Ω соединения в твердом состоянии, а также между энергией атомизации соединения и его тепловым эффектом образования; (I) — твердое, () — пар):



Из этих круговых процессов, по Ормонту, следует, что

$$\Omega = U + \alpha - \Sigma nI - \Sigma nE. \quad (IV. 21)$$

$$A. \Omega_{P,T} = Q_{P,T} + S_M + S_X, \quad B. \Omega_{P,T} = Q_{P,T} + S_M + \frac{D_X}{2}, \quad (IV. 22)$$

где α — энергия перехода из идеализированного борновского состояния с целочисленными зарядами ne на ионах к реальному, например ковалентному, с небольшими дробными зарядами $p +$ или $p -$ (значения остальных функций см. круговой процесс Борна — Габера, § IV.10). Отметим, что S_M и S_X относятся к энергии сублимации одноатомного пара и могли бы быть заменены на Ω_M и Ω_X (см. ниже).

Исходя из того, что именно функция Ω характеризует энергетическую прочность связей, сопоставим энергии атомизации для карбидов вольфрама и титана: $\Omega_{MC} = Q_{p,MC} + S_M + S_C$. Для TiC $\Delta H_{298}^\circ = -183,3$ кДж; для WC $\Delta H_{298}^\circ = -16,3$ кДж. Следовательно, $\Omega_{TiC} = 183,3 + 474,4 + 711,3 = 1369,0$ кДж/моль, $\Omega_{WC} = 16,3 + 843,5 + 711,3 = 1571,1$ кДж/моль, т. е. Ω карбида вольфрама гораздо больше, чем карбида титана, что и следовало ожидать.

Это поучительное сопоставление приводит нас к важным выводам:

а) энергия атомизации карбида вольфрама очень высока и гораздо выше достаточно большой энергии атомизации карбида титана. Это и объясняет причину особенно высокой твердости WC ;

б) малый тепловой эффект образования карбида вольфрама вызван тем, что для образования WC из металла и графита необходимо разорвать очень прочные связи в вольфраме ($S_W = 843,5$ кДж/моль, что очень велико по сравнению $S_{Ti} = 474,4$ кДж/моль). Поэтому огромное выделение энергии системой при конденсации WC из $W_{пар} + C_{пар}$ лишь едва компенсирует затрату энергии на сублимацию исходных компонентов ($W_{тв} + C_{графит}$);

в) характеризует свойства фазы энthalпия (и свободная энthalпия) ее образования из и з о л и р о в а н н ы х а т о м о в в о с н о в н ы х с о с т о я н и я х в б е с к о н е ч н о с т и (энергия атомизации, взятая с обратным знаком), а не из простых веществ.

Круговой процесс Борна-Габера в современной интерпретации. Составляющими кругового процесса (§ IV.10) являются энергии сублимации металла и неметалла с образованием атомного пара того и другого. В то время, когда круговой процесс был впервые предложен — почти полвека назад, энергии сублимации лишь в малом числе случаев (например, щелочных металлов) не считались энергиями атомизации. Так, например, считалось, что большинство металлов испаряется с образованием одноатомного пара. Однако за истекшие десятилетия в результате развития масс-спектрометрических и спектральных исследований молекулярного состава пара разных простых веществ и химических соединений выяснилось, что это не всегда так. Весьма многие твердые и жидкие фазы находятся в равновесии с молекулярным неоднoатомным паром. Притом пар состоит из молекул разного состава, изменяющегося с температурой, даже для ряда простых веществ (табл. IV. 15).

Работы в этом направлении еще далеко не для всех систем завершены, однако очевидно, что в круговом процессе Борна — Габера вместо обозначений энергии сублимации, строго говоря, следует вводить обозначения энергий атомизации.

Таблица IV.15

Молекулярный состав пара некоторых простых веществ

Вещество	T, K	Состав пара	Вещество	T, K	Состав пара
Серебро (ж)	1255—1350	Ag, Ag ₂	Ga	1600	Ga, Ga ₂
Золото (ж)	1510—1610	Au, Au ₂	Сера	345—572	S, S ₂ ...S ₈
Медь (ж)	1356—1440	Cu, Cu ₂	Селен	480—920	Se ₂ ...Se ₈
Графит (тв)	2120—2400	C ₃ , C, C ₂	Si	1450—1650	Si, Si ₂ ...Si ₇
			Se	1200	Sn, Sn ₂ ...Sn ₈

Уравнение (IV.9) должно быть переписано так:

$$U = Q + \Omega_M + \Sigma nI + \left(\frac{D_X}{2} - \Sigma nE \right). \quad (\text{IV.23})$$

Мы не стали менять эти обозначения в § IV.10 (круговой процесс Борна — Габера), учитывая огромную роль этих ученых в развитии ионной теории связи. По этой причине в § IV.22 также сохранены обозначения Борна и Габера. Следует, однако, изменить обозначения и привести уравнения (IV.21) и (IV.22) к виду

$$\Omega_{AB} = Q_{AB} + \Omega_A + \frac{D_B}{2}; \quad \Omega_{AB} = Q_{AB} + \Omega_A + \Omega_B. \quad (\text{IV.24})$$

§ 22. Расчет тепловых эффектов образования через энергии атомизации

Изменения энергий атомизации простых веществ в периодической системе. В [9], [44] было указано, что периодические изменения атомного номера связаны с закономерным изменением числа холостых электронов, что в свою очередь должно быть связано с симбатным ходом энергий сублимации простых веществ с образованием атомного пара и со средней валентностью тех же элементов по хлору и фтору. Так как в то время значения энергии сублимации ряда простых веществ определены были ненадежно, то в первом приближении мы провели параллель с температурами плавления простых веществ (см. рис. IV.6).

К 1962 г. значения энергий сублимации простых веществ с образованием одноатомного пара, названные нами энергиями атомизации, были определены довольно точно, что позволило провести в [44] параллель, которая ожидалась в [19] и оказалась полностью подтвержденной рис. IV.21 (ср. с рис. IV.7).

Параллелизм между числом холостых электронов и ходом энергий атомизации по периодам лучше, чем можно было ожидать. Отсюда следует вывод, что и при образовании простых веществ элементы проявля-

ют валентность, обусловленную количеством холостых электронов, как и в случае образования химических соединений. Этим также подтверждены высказывания в работах [44], [19] (1932—1936).

Вторым важным выводом явилось монотонное в определенных частях периодов изменение энергии атомизации Ω как функции атомных

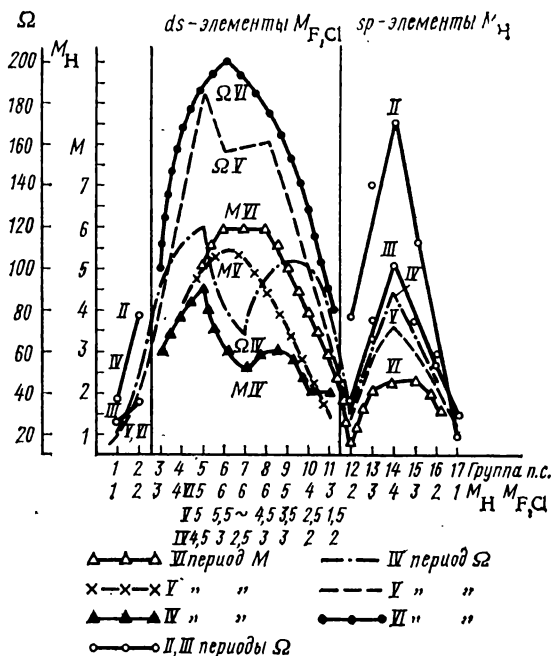


Рис. IV.21. Зависимость энергии атомизации простых веществ и средней валентности элементов по хлору и фтору от положения элементов в периодической системе [19]. Для сопоставления с числом холостых электронов см. рис. IV.6

номеров элементов. Это позволяет использовать энергии атомизации соседей для интерполяционного (по Менделееву) нахождения значений энергии атомизации данного простого вещества или химического соединения. Так как энтальпия образования соединений периодическому закону не подчиняется, то представилось интересным использовать этот новый путь для нахождения тепловых эффектов (энтальпии) образования некоторых полупроводников из простых веществ, если известны энергии атомизации соседей в правильно выбранных рядах.

Оценка возможного значения Q_p позволяет правильно выбрать методику прямого экспериментального определения, а если очень точное значение Q_p не требуется, то получить примерные значения тепловых

эффектов образования. В качестве примера приведем [33] оценку ожидаемых тепловых эффектов образования GaAs, InAs, InSb, GaSb.

Исходя из уравнения $\Omega_{P,T} = Q_{P,T} + S_M' + S_X = -\Delta H_f' + S_M' + S_X$, сопоставляем в табл. IV.16 энергии атомизации [33] соседних с ними в периодической системе веществ. Найдя среднее значение из величин энергии атомизации ZnSe и GeGe, принимаем его за значение энергии атомизации GaAs (ZnSe и GeGe являются электронно-ядерны-

Таблица IV.16

Оценка значений энтальпии образования соединений Ga, As и др.
через их энергии атомизации интерполяционным путем

Вещества	ZnSe	GaAs	GeGe	GaAs	ZnSe
$\Omega_M = S_M$, кДж/моль	130,5	276,1	372,3	276,1	130,5
$\Omega_X = S_X$, кДж/моль	202,5	253,5	—	253,5	202,5
Q_{MX} , кДж/ф.м.	142,2	$x = 80,3$	—	$x = 80,3$	142,2
Ω_{PMX} , кДж/ф.м.	475,3	610,0*	744,7	610,0*	475,3
Вещества	CdSe	InAs	GeSn	GaSb	ZnTe
$\Omega_M = S_M$, кДж/моль	113,0	243,5	—	276,1	130,5
$\Omega_X = S_X$, кДж/моль	202,5	253,5	—	254,4	199,1
Q_{MX} , кДж/ф.м.	104,6	$x = 48,5$	—	$x = 32,6$	125,5
Ω_{PMX} , кДж/ф.м.	420,0	$545,6* + y'$	$671,1* + y''$	$563,1* + y'''$	455,2
Вещества	CdTe	InSb	SnSn	InSb	CdTe
$\Omega_M = S_M$, кДж/моль	113,0	243,5	$297 - 2,5 = 294,5*$	243,5	113,0
$\Omega_X = S_X$, кДж/моль	199,1	254,4	—	254,4	199,1
Q_{MX} , кДж/ф.м.	101,6	$x = 7,5$	—	$x = 7,5$	101,6
Ω_{PMX} , кДж/ф.м.	413,8	505,4*	$294,5 \cdot 2 = 589,0$	505,4*	413,8

Примечания: 1. $\Omega_M = S_M$ — энергия атомизации металла; $\Omega_X = S_X$ — энергии атомизации неметалла; Ω_{MX} — энергии атомизации MX; Q_{PMX} — тепловой эффект образования MX из простых веществ.

2. Значения Ω для GaAs, InSb, GaSb, InAs, полученные интерполяцией из значений Ω их соседей в горизонтальном ряду, помечены звездочкой.

3. 2,5 кДж/моль — тепловой эффект фазового перехода $\alpha\text{Sn} \rightarrow \beta\text{Sn}$, y' , y'' , y''' — поправки на теплоту образования GeSn, InAs и GaSb не определены; ими пренебрегаем.

ми аналогами GaAs). У них не только одинаковое число наружных электронов на одних и тех же квантовых уровнях $4s^24p^6$, но и одинаковый суммарный атомный номер ($\Sigma Z = 64$). $\Omega_{\text{GaAs}} = 610,0$ кДж. Отсюда и из значений $\Omega_{\text{M(Ga)}}$ и $\Omega_{\text{X(As)}}$ находим для GaAs $Q_P = 80,3$ кДж/моль.

Аналогично для InAs находим $\Omega_P = 545,5 + y$ (y — маленькая поправка, ею пренебрегаем) и $Q_P = 48,5$ кДж/моль. Для InSb $\Omega_P = 505,4$ и $Q_P = 75$ кДж/моль. Для GaSb $\Omega_P = 563,1$ и $Q_P = 32,6$ кДж/моль.

Отметим, что прямые калориметрические определения для InSb [34] дали величину ΔH_{298} порядка от 14,6 до 32,6 кДж/моль и для InAs 57,7 кДж/моль, что находится в прекрасном соответствии с нашим ориентировочным расчетом, основанным на подчинении энергий атомизации периодическому закону.

Дополнительное определение понятия кристаллической фазы. Кристаллической является фаза, атомы которой образуют строгий дальний порядок, характеризующий внутреннюю и внешнюю симметрию кристалла. Он является следствием периодичности поля кристаллической решетки, распределения электронной плотности и ядер атомов в объеме кристалла. Устойчивые структурные формы подчиняются требованиям минимума свободной энергии. Энергетическая прочность кристалла характеризуется энергией решетки (ионный кристалл) или энергией атомизации (атомный кристалл), механическая прочность — удельной свободной поверхностной энергией (см. гл. V).

Вопросы и задачи

1. В чем различие молекулярных и координационных решеток? Как его количественно охарактеризовать?
2. Какие связи называются ионными, ковалентными, донорно-акцепторными, металлическими, дисперсионными?
3. Охарактеризуйте волномеханические теории химической связи. Чем определяются валентные углы в молекулах NH_3 , H_2O и др.?
4. Что такое σ - и π -электроны? Какие связи прочнее: σ - или π -связи?
5. В чем суть зонной модели твердого тела? Что такое k -пространство?
6. В чем различия между металлами, полупроводниками, диэлектриками?
7. Что такое электроотрицательность? Какая связь между электроотрицательностью и сродством атома к электрону по Малликену?
8. Для GaAs $\Delta x = 0,4$. Какова доля ионного состояния по Полингу?
9. Как рассчитывается постоянная Маделунга?
10. На сколько процентов различаются постоянные Маделунга для CsCl и NaCl?
11. Напишите и объясните уравнение Борна.
12. В чем состоит круговой процесс Борна—Габерга? Что означают S_M , I_M , E_X , D_X ?
13. Как связан тип ионной решетки с отношением ионных радиусов $r_K : r_A$ в литературе?
14. В какой мере эти представления безупречны?
15. Напишите уравнения А. Ф. Капустинского для энергии решетки. В каких случаях этими уравнениями удобно пользоваться?

16. Возможно ли образование ионных кристаллов с высокими зарядами ионов, например $\text{C}^{4+}\text{—Si}^{4+}$?
17. Что такое поляризуемость α ? Ее размерность? Что такое индуцированный электрический момент диполя?
18. Что такое молекулярная поляризация P ? Какова ее размерность? Как она связана с поляризуемостью α и диэлектрической проницаемостью ϵ ?
19. В каких случаях молекулярная поляризация P близка по величине к $b/4$ (где b — член из уравнения Ван-дер-Ваальса)?
20. Что такое молекулярная рефракция R ? Какова ее размерность, ее связь с показателем преломления n и с молекулярной поляризацией?
21. В каких случаях значения P и R сильно расходятся? Как преобразуется в данном случае уравнение Клаузиуса—Мосотти? Зависит ли в этом случае молекулярная поляризация от температуры?
22. Как влияет поляризация на границы применимости ионной модели?
23. Напишите и объясните уравнение Борна—Майера для энергии ионной решетки.
24. Чем вызвано образование структурного типа CsCl несмотря на большое увеличение расстояний между центрами ионов?
25. Как изменяются атомные и ионные радиусы с координационным числом?
26. Связаны ли и всегда ли связаны границы образования твердых растворов замещения с различиями в величине атомных радиусов растворителя и растворенного? Насколько такой подход оправдан?
27. Что такое электронная концентрация? Каковы предельные эмпирические электронные концентрации K для α -, β - и γ -фаз латуни?
28. Позволяет ли зонная теория рассчитать предельные электронные концентрации K для подобных фаз?
29. Можно ли понять тот факт, что медь и серебро, с одной стороны, медь и золото — с другой, образуют системы с совершенно различными диаграммами состояния?
30. Можно ли вывести величину свойства (соединения) непосредственно из энтальпии или свободной энтальпии его образования из простых веществ?
31. Что такое энергия атомизации $\Omega_{\text{АВ}}$ соединения? Для решеток с каким характером связи его следует пользоваться? Какова связь между Ω_P и Q_P соединения?
32. Как объяснить высокую твердость карбида вольфрама, несмотря на близкие к нулю значения энтальпии и свободной энтальпии его образования?

Литература к гл. IV

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Физматгиз, 1963.
2. Полупроводники/ Под ред. Хеннея. — М.: ИЛ, 1962.
3. Seitz F. The Modern Theory of Solids. N. Y. — London, 1940; Зейц Ф. Современная теория твердого тела. ИЛ, 1949.
4. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.
5. Киреев П. С. Физика полупроводников. — М.: Высшая школа, 1969.
6. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник/ Под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Изд-во АН СССР, 1962; 2-е изд. М.: Наука, 1974.
7. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. — М.: Химтеоретиздат, 1936.
8. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. — М.—Л.: Госхимиздат, 1951.
9. Жуховицкий А. А. и Шварцман Л. А. Физическая химия. — М.: Металлургиздат, 1968.
10. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. — М.: Техтеоретиздат, 1950.

11. Креббс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. — М.: Мир, 1971, раздел 2—13.
12. Кристи Р., Питти А. Строение вещества. Введение в современную физику. — М.: Наука, 1969, гл. 13, 14, 16—19, 25 и 26.
13. Харрисон У. Теория твердого тела. — М.: Мир, 1972, гл. I—III.
14. Ормонт Б. Ф. Стандартные термодинамические состояния. — ЖФХ, 60, вып. 8, 1869, 1977.
15. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. — М.: Наука, 1967.
16. Brillouin L. Quantenstatistik. Berlin, 1931; Бриллюэн Л. Квантовая статистика. — Харьков: ДНТБУ, 1934.
17. Каллауэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. — М.: Мир, 1969.
18. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965.
19. Ормонт Б. Ф. — Acta Physicochim. URSS, 1, 752, 1935; 2, 533, 547, 680, 1935; 4, 409—427, 1936; — Усп. химии. 5, 753, 1936.
20. Гогоришвили П. В., Кульгина В. И., Звягинцев О. Е. — ЖФХ, 9, 1961, 1939.
21. Ормонт Б. Ф., Петров Б. А. — ЖФХ, 8, 665, 1936; ЖОХ, 7, 1690, 1937; 8, 563, 1938.
22. Щукарев С. А. Лекции по общему курсу химии, т. 1 и 2. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1962—1964.
23. Конобеевский С. Т. — Уч. зап. МГУ. Физика. 74, 13, 1944.
24. Гринберг А. А. XX лет советской науки. — Природа, октябрь, 1937, с. 61.
25. Jones H. Proc. Roy. Soc., A, 144. 225, 1934.
26. Suchet J. P. Chemie Physique des Semiconducteurs. Paris, 1962; Сюше. Физическая химия полупроводников. — М.: Металлургия, 1969.
27. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела — Томск: Красное знамя, 1937.
28. Борн М. и Гепперт-Мейер М. Теория твердого тела. — М.: Техтеоретиздат, 1938.
29. Борн М. и Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ., 1958.
30. Pauling L. — Nature of the Chemical Bond., 1945.
31. Некрасов Б. В. Основы общей химии. — М.: Химия, 1965, с. 283—285.
32. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 106, 687, 1956; ЖФХ. 31, 509, 1957.
33. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 3, 1281, 1958.
34. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Сб. — Минск: Наука и техника, 1965.
35. Брэгг У. Кристаллическое состояние. — М.—Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1938, с. 168.
36. Haissinsky. J. Phys. Rad. (Fr), 7, 7, 1946.*
37. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 2, 782, 1934; 3, 573, 1935.
38. Дебай П. Полярные молекулы. — М.—Л.: ГНТИ, 1931.
39. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Кошкин В. М. — Кристаллография, 7, 563, 1962.
40. Ормонт Б. Ф. Юбилейный сборник. — Изв. Ленингр. электротехнич. ин-та им. В. И. Ульянова (Ленина), 1968, № 64, с. 5.
41. Gordy. J. Cem. Phys. (USA), 14, 305, 1946; Phys. Rev., 69, 604, 1946.
42. Gordy, Thomas. J. Chem. Phys., 24, 439, 1956.
43. Schilling H. Festkorperphysik. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1976.
44. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 36, 836, 1962; 3, 291, 1932.
45. Меерсон Г. А., Уманский Я. С. — Изв. СФХА, 22, 104, 1953.
46. Регель А. Р., Глазов В. И. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. — М.: Наука, 1978.

Глава V

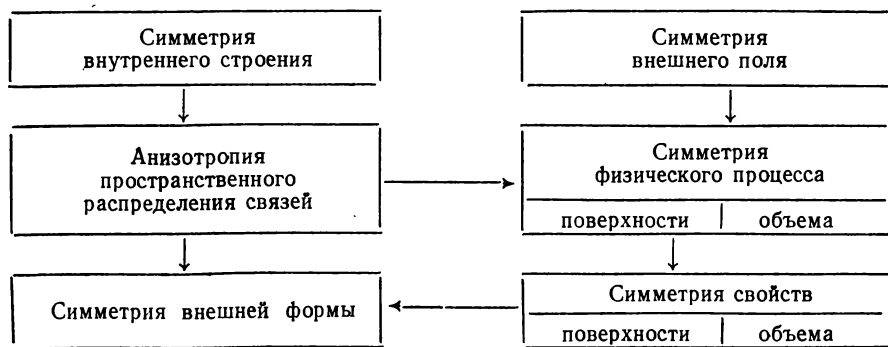
СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛА И СИММЕТРИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

§ 1. Введение

Вся полупроводниковая электроника, да и другие важнейшие отрасли новой техники, нуждаются в получении фаз с заданными свойствами. В результате интересуются не столько составом и строением фазы, сколько необходимым свойством.

В классической кристаллографии проводились, как мы знаем (§ 1.3), параллели: симметрия внешней формы кристалла — симметрия его внутреннего строения — симметрия физического процесса. Кристаллофизика XX в. понимает под симметрией строения кристалла уже не столько его вид симметрии и пространственную группу, сколько симметрию потенциального периодического поля: распределение электронной плотности вокруг атомных остатков и ядер соответственно пространственной группе.

В наши дни связь симметрий разного ранга, кончающаяся симметрией физического процесса и свойства, должна претерпеть существенную поправку. Материя познается нами как **вещество** и как **поле**. Материальный характер поля, например электромагнитного, обуславливает то чрезвычайно важное обстоятельство, что симметрия физического процесса является тензорной результирующей симметрии поля (с помощью которого мы изучаем свойства) и симметрии внутреннего строения кристалла (а следовательно, и симметрии внешней формы). Сложная, но совершенно реальная связь может быть представлена схемой.



Из схемы следует:

1. В основе явлений симметрии фаз лежит термодинамика фазовых состояний данного вещества, обуславливающая термодинамическую устойчивость в данных условиях p и T — определенной кристаллической модификации с ее структурой. Симметрия внутреннего строения той или иной фазы не случайна: она обусловлена требованием достижения такой структуры, с такой симметрией, которой отвечает наименьший химический потенциал.

2. Симметрия внутреннего строения определяет плотность распределения химических связей под определенными углами к осям кристалла, число связей, проходящих через единицу поверхности грани (hkl) и величину удельной полной и удельной свободной поверхностных энергий, а отсюда (закон Вульфа) и симметрию термодинамически устойчивой в н е ш н е й ф о р м ы (§ III. 22).

3. Симметрия внутреннего строения либо а) довлеет над симметрией физического процесса, либо б) эффективно модифицируется симметрией физического поля, действующего на кристалл. В этом случае симметрия физического процесса и симметрия свойства являются сложными результирующими.

Из сказанного следует важный вывод, что, вопреки распространенным представлениям, симметрия физического процесса хотя и зависит от симметрии внутреннего строения в широком структурно-термодинамическом понимании ее сути, но определяется ею либо целиком, либо частично, в зависимости от характера процесса и вызывающего его поля (см § V.11—V.27). В результате симметрии некоторых свойств соответствует симметрии внутреннего строения, симметрия других свойств ниже, чем симметрия внутреннего строения, и, наконец, симметрия многих свойств, особенно оптических, тепловых и т.п., симметрия интенсивности рентгеновских рефлексов и других может быть гораздо выше симметрии внутреннего строения (закон Фриделя, см. § V.12).

Таким образом, зависимость величины свойства от симметрии кристалла выглядит много сложнее, чем при первоначальном изложении закона анизотропии, формулировка которого должна быть уточнена. Более того, суперпозиция симметрии кристалла и симметрии внешнего поля создает новые представления о симметрии процесса, описание которой должно опираться на методы тензорного анализа.

Хотя эти методы во многих инженерных вузах не изучаются и использование их в данном пособии поневоле ограничивается возможностями курса, обойти молчаньем эту важнейшую сторону проблемы невозможно. Изложение в данной главе строится в три этапа.

I. Демонстрируется в § V.2 — V.10, что *некоторые физические свойства вообще не могут возникать у кристаллов определенных видов симметрии и, напротив, могут возникать только у кристаллов других видов симметрии*. Иногда неразличимы несколько видов симметрии данной сингонии (см. ниже, группы Лауэ, § V.12); иногда в пределах одного вида симметрии свойства различны для пространственных групп (см. § V.15),

II. Рассматриваются в § V.11 — V.18 зависимости величин ряда физических свойств у кристаллов всех видов симметрии от их строения и от направлений $[hkl]$. В результате возникает возможность глубже понять закон анизотропии.

III. На основе элементарных тензорных моделей рассматриваются в § V.17—V.18 на нескольких примерах проблемы симметрии физического процесса как результат суперпозиции симметрии внешнего поля и симметрии внутреннего строения кристалла.

I. ВЛИЯНИЕ ВИДА СИММЕТРИИ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СВОЙСТВ

§ 2. Характеристические группы кристаллографических видов симметрии

В гл. I мы познакомились со схемой вывода кристаллографических видов симметрии. Признаки их являются кристаллографическими и во многих случаях не позволяют сразу решить вопрос о возникновении или невозникновении в соответствующих классах кристаллов тех или иных свойств.

В то же время связь между строением и свойствами — важнейшая проблема, которой уже в классической и в позднейшей кристаллофизике посвящено огромное число публикаций. Возникают сложные взаимоотношения между симметрией структуры и симметрией свойства, на которых мы останавливаемся за недостатком места лишь весьма выборочно. Для понимания некоторых важнейших подходов к проблеме и выводов мы считаем полезным отослать читателя к работе [1] и указанной там литературе. В то же время мы хотим попытаться очень кратко изложить в этой главе свой подход к освещению проблемы. Нам представилось полезным разбить все виды симметрии на характеристические группы (для описания специфических, особых свойств). Мы ввели 6 таких групп. Для ориентировки отсылаем к табл. V.1 и V.2.

Основные признаки характеристических групп кристаллов. Г р у п п а А. Наличие центра инверсии (центра симметрии). Центросимметричные кристаллы. Кристаллы 11 видов симметрии, относящиеся к II и V ступеням. В скобках — сингонии, как они обозначены в табл. V.1*: (Т) $\bar{1}$; (М): $2/m$; (R) $2/mmm$; (Tr) $\bar{3}$ и $\bar{3}m$; (Te) $4/m$ и $4/mmm$; (H) $6/m$ и $6/mmm$; (K) $m\bar{3}$ и $m\bar{3}m$.

Г р у п п а В. Отсутствие центра инверсии. Нецентросимметричные (ацентричные) кристаллы. Кристаллы всех остальных 21 видов симметрии, относящиеся к I, III, IV, VI и VII ступеням.

*Здесь и ниже сокращения: Т — триклинная, М — моноклинная, R — ромбическая, Tr — тригональная, Те — тетрагональная, H — гексагональная, K — кубическая.

Таблица V.1

Виды симметрии, относящиеся к разным характеристическим группам

Сингония							
Т и М	1 ↑ [1]	$\bar{1}$ [2]	$\uparrow m$ [2]	2 ↑ [2]	$\uparrow 2/m$ [4]	$\leftarrow M$	
R			$\uparrow 2m$ [4]	222 $\uparrow$ [4]	$\uparrow 2/mmm$ [8]		
Tr	3 ↑ [3]	$\bar{3}$ [6]	$\uparrow 3m$ [6]	32 $\rightarrow$ [6]	$\uparrow \bar{3}m$ [12]		
Te	4 ↑ [4]	$4/m$ [8]	$\uparrow 4mm$ [8]	42 $\uparrow$ [8]	$\uparrow 4/mmm$ [16]	$\bar{4}$ [4]	$\bar{4}2m$ [8]
H	6 ↑ [6]	$6/m$ [12]	$\uparrow 6mm$ [12]	62 $\uparrow$ [12]	$\uparrow 6/mmm$ [24]	$\bar{6} - \frac{3}{m}$ [6]	$\uparrow \bar{6}2 \uparrow m$ [12]
K	$\uparrow 23 \rightarrow$ [12]	$m3 \uparrow$ [24]	$\bar{4}3 \rightarrow m$ [24]	432 $\uparrow$ [24]	$\uparrow m3m$ [48]		



центр инверсии



биполярная ось



особая полярная ось



плоскость симметрии



полярная ось при наличии других осей

инверсионная ось ($\bar{4}$ или $\bar{6}$)

Хотя группы С и Е также ацентричны, т. е. являются частными случаями группы В, однако по существу эти группы самостоятельны; для возникновения определенных свойств мало отсутствия центра инверсии, требуется отсутствие или присутствие и других, совершенно определенных элементов симметрии.

Группа С. Единственная (особая) полярная ось. Кристалл не имеет никаких других поворотных осей, но может иметь вертикальные плоскости симметрии, которые, как известно, не нарушают полярности оси. Горизонтальная плоскость симметрии воспрещена, ибо она сделала бы ось биполярной. Очевидно, кристаллы

Таблица V.2

Возникновение пьезоэлектричества, пьезоэлектричества, сегнетоэлектричества, двойного лучепреломления и вращения плоскости поляризации кристаллов в зависимости от их видов симметрии

Сингонии							
Т и М							
R							
Tr							
Te							
H							
K							

центр инверсии (11 видов симметрии)

особая полярная ось (10 видов симметрии)

полярная ось в присутствии других осей

биполярная ось (оси)

инверсионная ось ($\bar{4}$ или $\bar{6}$)

изотропия некоторых векторных свойств

возможны

- пьезоэлектричество
- сегнетоэлектричества
- пьезоэлектричество (20 видов симметрии)
- двойное лучепреломление
- вращение плоскости поляризации (12 апланных видов симметрии)
- допускается некоторыми авторами, но экспериментально не обнаружено

I-XI группы симметрии Лауэ

этой группы должны относиться к одному из следующих 10 видов симметрии I и III ступеней низших и средних сингоний (кристаллы кубической сингонии имели бы по 4 полярные оси и, значит, ни одной особой, а кроме того, оси 2), а именно (Т) : 1; (М) : 2; (R) : 2m; (Tr) 3 и

$3m$; (Te) 4 и 4 mm ; (H) : 6 и 6 mm , а также (M) : m , который можно рассматривать как вид симметрии $1m$, причем полярная ось 1 лежит в плоскости m , ей параллельной.

Группа D. Виды симметрии средних и низших сингоний.

Группа E. Отсутствие плоскостей симметрии. Аксиальные, в том числе полярные виды симметрии. Сюда относятся 11 апланальных видов симметрии (т. е. I и IV ступеней): (T) 1; (M) 2; (R) 222; (Tr) 3 и 32; (Te) 41 и 42; (H) 6 и 62; (K) 23 и 432.

Группа F. Виды симметрии кубической сингонии.

Теперь посмотрим, какие выводы о физических свойствах кристаллов можно сделать из того факта, что вид симметрии кристалла относится к той или другой характеристической группе.

§ 3. Группа A. Центросимметричные кристаллы

В основной формулировке закона анизотропии говорится, что векторные свойства кристалла в любых его внутренних точках одинаковы в параллельных и симметричных направлениях. Однако при этом умал-

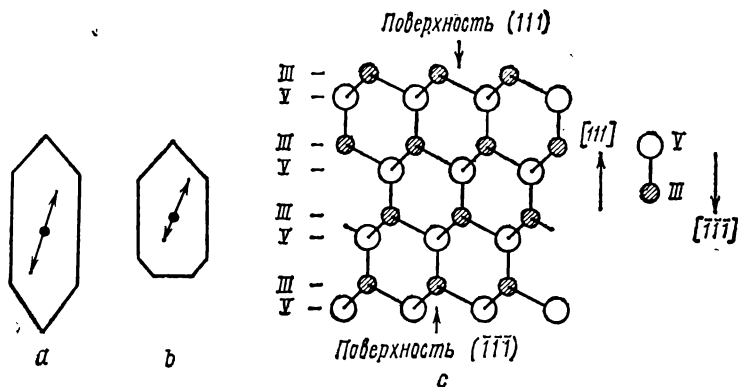


Рис. V.1. Векторные свойства кристаллов:

a — равенство свойств центросимметричных кристаллов в прямом и обратном направлениях; b — возможное неравенство свойств нецентросимметричных кристаллов; c — структура нецентросимметричного кристалла сфалерита. Свойства граней $\{111\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ в отсутствие центра симметрии (вид симметрии $\bar{4}3m$) различны

чивается о том, что только у центросимметричных кристаллов (11 видов симметрии) величины свойства в прямом и в обратном направлениях обязательно одинаковы, т. е. значение свойства описывается бивектором (рис. V. 1, a). Кристаллы этой группы не могут быть ни пьезо-, ни пиро-, ни сегнетоэлектриками, не вращают плоскость поляризации (оптически не активны).

§ 4. Группа В. Нецентросимметричные кристаллы. Пьезоэлектрики

У кристаллов остальных 21 видов симметрии в прямом и в обратном направлениях величина свойства может быть одинакова, но может быть и неодинакова, в зависимости от характера поля, с которым взаимодействует кристалл. Так, у кристалла сфалерита ($T_d — \bar{4}3m$) плоскости (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ образованы либо только атомами As^{+} , либо только V^{2-} и несут заряды разных знаков (рис. V.1, б, с).

Кристаллы 20 видов симметрии этой группы (кроме 0—432) — *пьезоэлектрики*. Сущность пьезоэлектричества, наблюдаемого только на нецентросимметричных кристаллах, состоит в том, что на кристаллах диэлектриков при действии механических напряжений («пьезо-давление») наблюдается появление электрических зарядов — на определенных гранях, лежащих на противоположных концах кристалла (*прямой пьезоэлектрический эффект*). Если к такому кристаллу приложить электрическое поле в концах той оси, где появились заряды, то в кристалле возникают упругие деформации, исчезающие немедленно по снятии заряда (*обратный пьезоэлектрический эффект*). Наиболее известными пьезоэлектриками являются низкотемпературный кварц [вид симметрии (Tr) 32]; хлорат натрия [вид симметрии (K) 23]; сфалерит [вид симметрии (K) $\bar{4}3m$].

Рассмотрим внешнюю сторону явления на примере кварца (рис. V.2). Сечение кристалла кварца перпендикулярно оси 3 представляет собой шестиугольник. Под углами 120° проходят три *электрические оси* (E): X_1 , X_2 и X_3 . Под углами 30° к ним проходят три *механические оси* (M) Y_1 , Y_2 и Y_3 . Перпендикулярно плоскости чертежа проходит *оптическая ось* (Z), совпадающая с осью 3 (см. § V. 9). Сжатие вдоль оси Y ведет к образованию зарядов на концах оси X (рис. V.2).

Пьезоэлектрический эффект легко обнаруживается методом Кундта. Тонкоизмельченные порошки серы (желтый) и сурика (оранжево-красный) просеивают через шелковое сито и при этом они заряжаются: сера — отрицательно, сурик — положительно. Если поляризованный давлением (имеющий на концах заряды) кристалл посыпать смесью этих порошков, сера соберется на конце с положительными, сурик — на конце с отрицательными зарядами (рис. V.3), окрашивая кристалл в разные цвета.

Несколько слов о механизме эффекта. Давление, деформируя кристалл, приводит к разделению центров тяжести $\oplus$ и $\ominus$ зарядов и, зна-

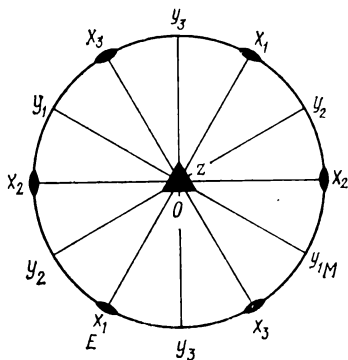


Рис. V.2. Электрические, механические и оптическая оси пьезоэлектрического кварца

чит, к образованию электрического момента диполя в каждой молекуле (если кристалл молекулярный) или в каждой группе атомов. Так, например, сжатие кристалла (рис. V.4) вдоль оси y приводит к смещениям $\oplus$ и $\ominus$ зарядов к оси x и в результате к образованию локального диполя (в центре группы).

В § I.12 мы указывали, что, например, в таком пьезоэлектрике, как кварц, закон анизотропии проявляется по отношению к пьезоэлектрическим свойствам чрезвычайно резко. Это приводит к тому, что для раз-

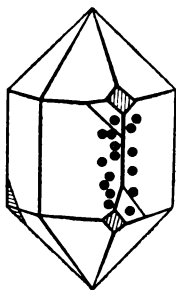


Рис. V.3. Обнаружение пьезоэлектрического эффекта методом Кундта (на кварце)

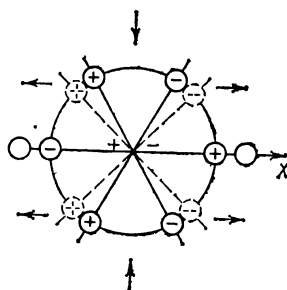


Рис. V.4. Механизм пьезоэффекта

личных целей и прежде всего для уменьшения температурных коэффициентов свойств (частоты колебания и др.) кристаллы кварца приходится разрезать на пластинки под строго определенными углами, используя для этого станки с рентгенгонометрами.

§ 5. Группа С. Особая полярная ось. Пирозлектрики. Сегнетоэлектрики

Пирозлектричество. Пирозлектричество проявляется в том, что с увеличением температуры происходит анизотропное расширение кристалла, связанное с обратимым изменением поляризации. На противоположных гранях, лежащих на концах полярной оси, появляются электрические заряды противоположного знака, т. е. обнаруживается *пирозлектрический эффект*. При охлаждении кристалла наблюдается *обратный пирозлектрический эффект*: заряды противоположных знаков меняются местами.

Обнаружить пирозлектрический эффект легко тем же методом Кундта. Одним из классических примеров пирозлектрических кристаллов является турмалин, вид симметрии $3m$ (рис. V.5).

Сегнетоэлектричество. Пирозлектричество обуславливается, как мы видели, поляризацией кристалла путем изменения температуры. Сегнетоэлектрик же обладает кроме особой полярной оси еще двумя

признаками: 1) спонтанной (самопроизвольной) поляризацией в электрическом поле E и 2) способностью при изменении направления поля на обратное изменять и направление поляризации вдоль полярной оси, демонстрируя обратимость спонтанной поляризации (см., например, [6]).

Внешняя (феноменологическая) сторона дела хорошо описывается графиком рис. V.6. По оси абсцисс отложено значение электрического поля E , по оси ординат — величина спонтанной поляризации P . В ну-

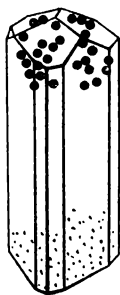


Рис. V.5. Обнаружение пирозлектрического эффекта методом Кундта (на турмалине)

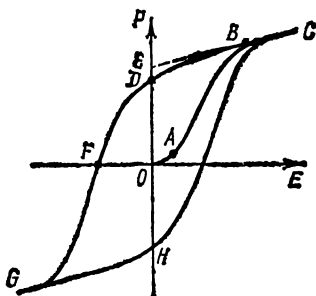


Рис. V.6. Зависимость поляризации сегнетоэлектрика от направления и напряженности поля E . Петля гистерезиса

левой точке O $E = 0$ и $P = 0$. Увеличивая значение E , будем наблюдать при малых значениях E линейную зависимость $P = f(E)$, как у обычного линейного диэлектрика (участок OA).

Но с ростом E наблюдается быстрое возрастание поляризации P (участок AB), после чего уменьшение dP/dE , как если бы имело место насыщение (участок BC). С уменьшением E значение P будет падать не по прежней кривой OC , а по кривой CD . При $E = 0$ кристалл обнаружит высокую *остаточную поляризацию* P_r , измеряемую отрезком OD . Отрезок OE измеряет спонтанную (самопроизвольную в отсутствие поля) поляризацию. Таким образом, чтобы деполяризовать кристалл, необходимо изменить направление поля на обратное (ветвь DF), при этом потребуется поле $-E_c$ (*коэрцитивное поле*). Дальнейшее увеличение отрицательного поля приведет к возникновению ветви FG . Существенно, что обратный процесс, связанный с уменьшением отрицательного поля E со сменой его знака и дальнейшим усилением, приведет к образованию ветви $G - H - C$.

Сегнетоэлектрики образуются в тех же 10 кристаллографических классах, что и пирозлектрики, т. е. для их возникновения обязательно присутствие особой полярной оси. Ярким примером значения последней является титанат бария $BaTiO_3$.

§ 6. Механизм сегнетоэлектрического эффекта

Спонтанная поляризация является некоторым аналогом постоянного электрического момента диполя молекул. Однако в структурах сегнетоэлектриков отдельные диполи объединяются в домены — области с одинаковой ориентировкой диполей. Наличие особой оси означает, что ориентировка вдоль нее суммарных моментов диполей энергетически выгодна, но может осуществляться в прямом и обратном направлениях. Поэтому, в принципе, суммарная поляризация кристалла в отсутствие внешнего поля может быть равна нулю (рис. V.7, а). Отправной точкой рассмотрения свойств сегнетоэлектриков является точка О на рис. V.6.

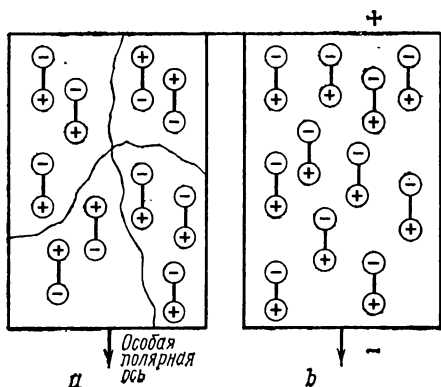


Рис. V.7. Механизм сегнетоэлектрического эффекта (схема):

а — равномерная ориентировка доменов в оба конца особой полярной оси; $P=0$; б — ориентировка всех доменов под влиянием поля в одну сторону вдоль особой оси

Схема структуры и механизм поведения диэлектриков в электрическом поле достаточно сложны и многообразны. Существенно общим для сегнетоэлектриков разных типов является наличие одной или нескольких точек Кюри, ниже или выше которых фаза является сегнетоэлектрической, а вне этой области несегнетоэлектрической или, как некоторые авторы пишут по аналогии с «парамагнитной», — параэлектрической. Впрочем, аналогия эта сомнительная.

Первое осложнение возникает потому, что наличие точки Кюри в классической термодинамике принималось как основной признак фазового перехода второго рода. В случае же сегнетоэлектриков это не всегда бывает так (см. § V.7).

Второе осложнение вызвано большими достижениями в области науки о сегнетоэлектричестве, особенно за последние годы. Эти успехи вышли по своим результатам из узкой научной области сегнетоэлектричества и превратились в большую и важную область теории и практики «структурных», как их часто стали называть, фазовых переходов. Вообще говоря, любой фазовый переход $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$ в твердом связан со структурными превращениями, как, например, $\text{Sn}_\alpha \rightleftharpoons \text{Sn}_\beta$. Структурные переходы, с которыми мы познакомились в § II.34, например антиферромагнетик — парамагнетик или в данной главе — сегнетоэлектрик — параэлектрик, может быть, правильнее было бы называть *электронноструктурными*, поскольку речь идет не только об изменении положения ядер атомов и распределения связей, но и об

ориентировке спинов электронов или ориентировке доменов и других подобных эффектах.

Более того, в настоящее время под сегнетоэлектриками имеют в виду собственно сегнетоэлектрики (три характеристики которых даны выше) и *антисегнетоэлектрики*, известные с середины столетия, в результате работ Ч. Киттеля (1951) и Такаги (1952). Очень простое изложение взаимозависимостей сегнетоэлектрик—антисегнетоэлектрик находим в [6] и гораздо более подробное и глубокое в [32]. За эти четверть века литература в этой области очень пополнилась (см. [32], [34]). Здесь мы укажем лишь, что диполи в сегнетоэлектрике расположены параллельно, в антисегнетоэлектрике—антипараллельно, т. е. в кристалле возникают две подрешетки, подобно тому, как это имеет место в MnO (см. § II.34). Примером сегнетоэлектрика является титанат бария BaTiO_3 , примером антисегнетоэлектрика — PbZrO_3 .

Подробное изложение проблемы находит место также в [35] и [36]. Здесь мы ограничимся рассмотрением сегнетоэлектрической модели.

В структурном отношении нам следует рассмотреть механизм, обеспечивающий: а) спонтанную поляризацию сегнетоэлектрика; б) достижение в электрическом поле E значительных величин поляризации P ; в) при падении поля до нуля — большую остаточную поляризацию; г) при изменении направления поля — E вновь значительную поляризацию — P вплоть до насыщения и затем обратимое повторение аналогичных явлений на ветвях $G-H-C$ петли гистерезиса (см. рис. V.6).

Механизм, о котором мы говорим, является единым для области сегнетоэлектричества, но «расцепляется» на два варианта, как только мы поставим перед собой задачу рассмотреть случаи фазового перехода первого рода и фазового перехода второго рода в точке Кюри (Нееля).

Механизм возникновения сегнетоэлектрических свойств фазы. Рассмотрим процесс на примере соединения $K^+ A^-$. Примем, что ионы A занимают более или менее жестко узлы в своей подрешетке. Значительно меньшие K^+ -ионы сравнительно легко могут покидать узлы своей подрешетки, смещаясь к одному из соседних ионов A^- . Наличие особой полярной оси делает такое смещение реальным только в д о л ь этой оси. Напомним читателю, что в осциллирующей водородной связи льда (см. рис. IV.5) протон не находится посередине между ионами O^- , но смещается то к левому, то к правому соседу. В случае сегнетоэлектриков осциллирующей связи нет и аналогия состоит лишь в том, что срединное положение K^+ неустойчиво, пока существует полярная ось. (Как только состоится фазовый переход, K^+ -ион займет срединное положение и сегнетоэлектрик станет параэлектриком.)

При подобной структуре сегнетоэлектрической фазы не трудно понять причины самопроизвольной — спонтанной поляризации (рис. V.8). Иону K^+ надо занимать либо позиции 1, либо позиции 2. Позиции 0, при занятии которых исчезнет полярная ось, сегнетоэлектрику запрещены. Если кристалл не находится в электрическом поле, заполнение позиций 1 и 2 равновероятно. В кристалле возникают области с заполненными позициями 1 и другие с заполненными позици-

ми 2. Такие области, именуемые доменами, по аналогии с магнитными доменами (рис. II.51) ориентированы вдоль полярной оси и их электрические моменты взаимно компенсируются $P = 0$ (рис. V. 7, а, V.8, b).

С наложением поля вдоль особой оси некоторые домены окажутся ориентированными вдоль поля, другие — против поля. Первые должны будут сменить направления диполей; иначе говоря, K^+ -ионы из положения, допустим, 1 должны будут перейти в положение 2. По мере усиления поля этот процесс будет протекать все более активно, поляризация будет усиливаться вплоть до насыщения (все ионы K^+ в позициях одного сорта, все диполи равноориентированы). Точка С рис. V.6, структура рис. V. 7, b и V. 8, а.

С ослаблением поля E тепловое движение перебрасывает все большую часть ионов K^+ из положения 2 в положение 1, уменьшая поляризацию. Однако со снижением E до нуля $P \neq 0$. Это значит, что для перехода $1 \rightarrow 2$ или $2 \rightarrow 1$ надо преодолеть потенциальный барьер — энергию активации. В отсутствие электрического поля тепловое движение, может быть, и уменьшило бы поляризацию до нуля в очень значительный промежуток времени. Ускорить этот процесс можно, изменив направление поля на обратное. Но тогда поле будет стремиться перебросить все K^+ -ионы из положений 2 в положение 1. С усилением поля это и произойдет. Мы приходим к точке G петли гистерезиса (см. рис. V.6). Сняв поле, а затем снова наложив $+E$, мы можем пройти отрезки $G-H$ петли замкнув ее.

Рис. V.8. Механизм переориентировки диполей в результате перераспределения атомов К между позициями 1 и 2:

а — равномерное распределение диполей в обоих направлениях вдоль особой полярной оси в отсутствие поля. Позиции 1 и 2 для K^{P+} равновероятны. $P=0$. Точка 0 на рис. V.6; б — полностью ориентированные в одном направлении диполи. Зняты либо только позиции 1, либо только позиции 2 в зависимости от направления поля. P максимальна. Точка С на рис. V.6

Кривая свободной энергии вдоль особой оси. Теперь нам ясно, как должна в первом приближении выглядеть кривая свободной энергии вдоль оси, соединяющей K^+ - и A^- -ионы, и притом — в случае фазовых переходов первого и второго рода (рис. V.9); T_c примем как верхний предел существования сегнетоэлектрика *.

В случае фазового перехода первого рода (рис. V.9, А) при $T < T_c$ положениям 1 и 2 соответствуют два равноглубоких минимума сво-

*В [32, гл. II и III] сложная термодинамика фазовых переходов в сегнетоэлектриках рассматривается более подробно с позиций теории Л. Д. Ландау; кривые фазового перехода I рода несколько более сложны.

бодной энергии, между которыми существует небольшой потенциальный барьер, и в нем еще один, лежащий выше положений 1 и 2, неустойчивый минимум 0. Занятие минимумов 1 и 2 равновероятно. При $T = T_c$ (рис. V.9, A, B) минимумы 1 и 2 сегнетоэлектрической фазы имеют то же значение свободной энергии, что и минимум 0 несегнето-

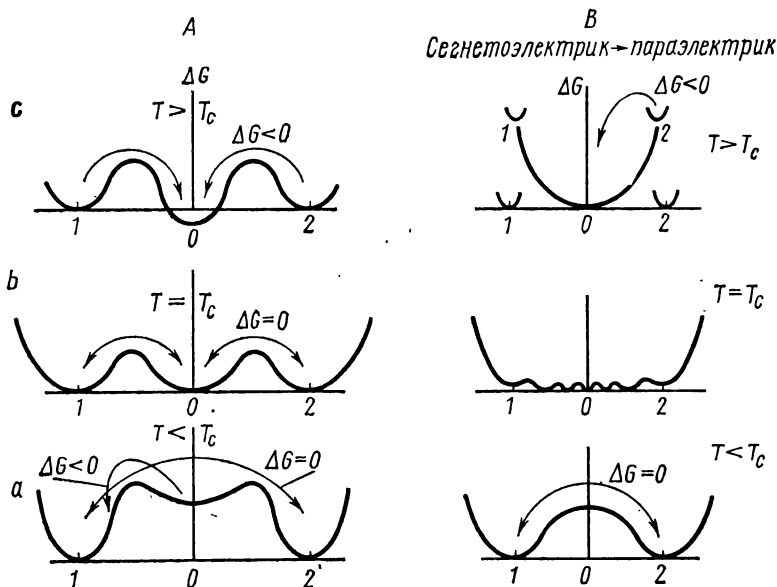


Рис. V.9. Кривые свободной энергии вдоль особой полярной оси; переход сегнетоэлектрик — параэлектрик (схема):

A — фазовый переход первого рода; B — фазовый переход второго рода. В положениях a — особая полярная ось, фаза — сегнетоэлектрик; в положениях c — особая полярная ось уничтожена попаданием атомов в позиции 0; в положениях b (A) сосуществуют сегнетоэлектрическая и параэлектрическая фазы. В положении b (B) — размытый фазовый переход

электрической фазы, так что $\Delta G = 0$. При $T > T_c$ (рис. V.9, A, c) минимуму 0 несегнетоэлектрической фазы соответствует $\Delta G < 0$ и сегнетоэлектрическая фаза термодинамически неустойчива. Переход структуры с атомами в 1—2 в структуру с атомом в 0 происходит скачком.

В случае фазового перехода второго рода (рис. V.9, B) при $T < T_c$ положениям 1 и 2 также соответствуют два равноглубоких минимума G-кривой, между которыми существует невысокий потенциальный барьер в положении 0 (рис. V.9, B, a). При $T = T_c$ возникает плоское дно от позиции 1 до позиции 2 с размытым фазовым переходом (рис. V.9, B, b) и при $T > T_c$ кривая имеет нормальную форму с минимумом в позиции 0 (рис. V.9, B, c). Стабильна несегнетоэлектрическая форма.

Отличительной особенностью сегнетоэлектриков, как мы говорили, являются огромные значения диэлектрической проницаемости — до 10^3 — 10^5 . Но надо помнить, что столь высокое значение наблюдается

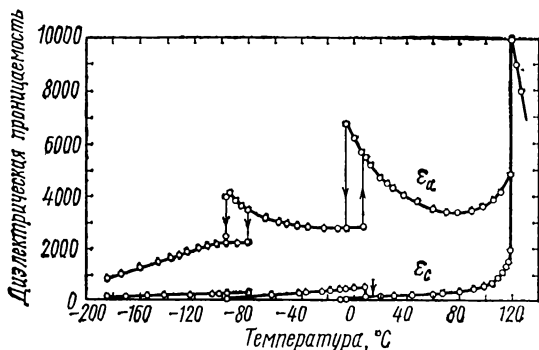


Рис. V.10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости BaTiO_3 (значения ϵ_a даны для однодоменного кристалла по Мерцу [5])

лишь параллельно (или перпендикулярно) особой оси, а в перпендикулярном этому направлении не превышает нескольких единиц. У триглицинсульфата $\epsilon_c \gg \epsilon_a$, у BaTiO_3 $\epsilon_c \ll \epsilon_a$. Перед нами действие закона анизотропии во всей его четкости (рис. V.10).

§ 7. Фазовые переходы титаната бария

Одним из подробно исследованных и широко практически применяемых сегнетоэлектриков является титанат бария BaTiO_3 со структурой, производными от типа перовскита CaTiO_3 (рис. V.11, *b*). Это соединение необходимо хотя бы кратко рассмотреть здесь потому, что в замечательной книге [24, с. 501] оно рассматривалось как первый пример фазового перехода второго рода, которым в действительности, по видимому, не является. В [24] говорится: «При высоких температурах BaTiO_3 имеет кубическую решетку с ячейкой, изображенной на рис. 61*. При понижении температуры, при некотором определенном ее значении, атомы Ti и O начинают смещаться относительно атомов Ba в направлении одного из ребер куба. Ясно, что как только начинается это смещение, симметрия решетки сразу меняется, превращаясь из кубической в тетрагональную. Этот пример характерен тем, что никакого скачка в изменении состояния тела не происходит. Расположение атомов в кристалле меняется непрерывным образом. Однако уже сколь угодно малое смещение атомов от их первоначального симметричного расположения достаточно, чтобы симметрия решетки сразу изменилась.

*См. рис. V.11, *a*.

Осуществляемый таким способом переход одной кристаллической модификации в другую называется фазовым переходом второго рода. Температуры фазовых переходов второго рода называются также точками Кюри или λ -точками».

Рассмотрим реальное положение вещей.

Модификация титаната бария. Согласно [5] известны 4 модификации титаната бария с точками перехода: (Т) $[-90^\circ \text{C}]$ (Р) $[+5^\circ \text{C}]$ (Те) $[+120^\circ \text{C}]$ (К) (рис. V.11, *a* и *b*). Первые три: тригональная, ромбическая и тетрагональная—сегнетоэлектрики (имеют полярные оси),

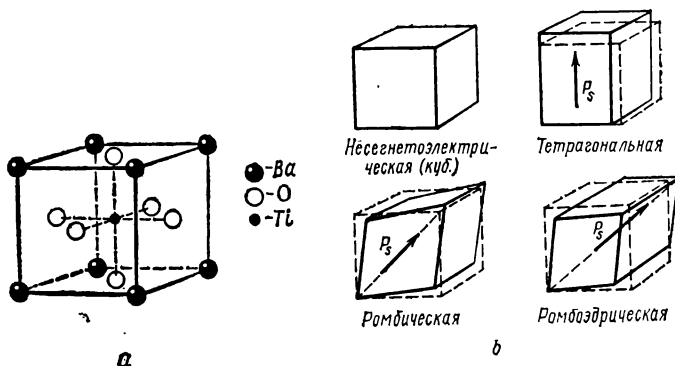


Рис. V.11. Структура различных модификаций титаната бария:

a — кубической (тип перовскита); *b* — направления особой электрической оси в других модификациях (по [5])

кубическая — несегнетоэлектрик. Из температурной зависимости диэлектрической проницаемости по [25] (см. рис. V.10) видно, что в областях $T = (-90 + 5)^\circ \text{C}$ и $+120^\circ \text{C}$ четко выступают три лямбда-кривые, обычно приписываемые фазовому переходу второго рода. При этом ϵ_s для направления главной оси ничтожно мала по сравнению с ϵ_a в перпендикулярном ей направлении.

Температурная зависимость теплоемкости также обнаруживает лямбда-пики (рис. V.12). Однако по сопоставленным в [5] данным [26] (рис. V.12, *b*) эти пики расположены в области -72 , $+18$ и $+125^\circ \text{C}$, т. е. сильно смещены по отношению к точкам перехода, а на кривой рис. V. 12, *a* по [27] в области 120°C пиков нет; они обнаруживаются в области $-71,55$ и $+11,75^\circ \text{C}$.

Наконец, измерены энергии и определены энтропии фазовых переходов. Их сводка приведена в [6, с. 174]. В таблице, приведенной в [6], допущены ошибки: энтропии фазового перехода из более высокотемпературной в более низкотемпературную форму должны иметь знак минус, а не плюс. Средние значения ΔH и ΔS из низкотемпературной в высокотемпературную фазу с правильными знаками приведены в табл. V.3. Эти данные, несмотря на λ -образный ход диэлектрической проницаемости и других свойств, свидетельствуют о фазовом переходе

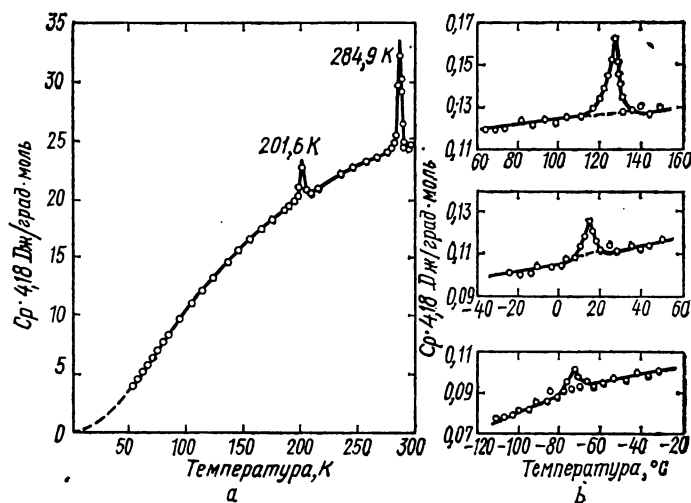
первого рода. Имеет место 1) скачкообразное увеличение энтальпии системы; 2) скачкообразное увеличение энтропии системы при переходе от низкотемпературной фазы к высокотемпературной (во исправление сводки [6, с. 174] при переходах от низкотемпературной фазы к высокотемпературной) знак изменения энтропии положителен. Ибо $\Delta S = \Delta H/T_{\text{пер}}$.

Таблица V.3

Энтальпия и энтропия фазовых переходов титаната бария

Переход	ΔH , Дж/моль	T , К	ΔS , Дж/моль·град
Tr $\rightarrow$ R	46,05	183	0,25
R $\rightarrow$ Te	83,74	278	0,29
Te $\rightarrow$ K	200,97	393	0,50

Представляет интерес тот факт, что энтальпия фазового перехода весьма мала. Вместо обычных нескольких сот джоулей при комнатной температуре — всего 85—200 Дж. Причиной этого является весьма

Рис. V.12. Температурная зависимость теплоемкости поликристаллического BaTiO₃ по [26], [27]

незначительная перестройка решетки и незначительное изменение объема и плотности фаз. Так, например, для тетрагональной фазы от комнатной температуры и почти до точки Кюри 120°C $c/a = 4,036/3,992 = 1,014$.

Смещение атомов в ней с позиций кубической структуры, найденное нейтронографически в [29], показано на рис. V.13.

Таким образом, титанат бария является примером фазового перехода не второго (как предполагалось в [24]), а первого рода. Однако в то же время в отличие от типичных представителей фазовых переходов первого рода, у которых фазовый переход совпадает со скачкообразными изменениями позиций атомов, в титанате бария смена позиций 1 и 2 на 0 означает мгновенное уничтожение противоположно ориентированных доменов и за этот счет возникновение вида симметрии *m3m*.

В заключение отметим, что в последние годы обнаружено сегнетоэлектричество и в жидких кристаллах (ж. к.) [37], см [32, гл. 12]. В § I.23 мы отмечали, что систематика жидких кристаллов, разделяющая их на нематические и смектические, недостаточна. Например, в [32, гл. 12] названные виды жидких кристаллов относятся к *термотропным*, а кроме них найдены *лиотропные* в растворах, например мыла в воде. В первом переход твердое → ж. к. → изотропное управляется температурой или давлением, во вторых — концентрацией. Сегнетоэлектричество обнаружено у некоторых *смектических* жидких кристаллов. См. [37], [38].

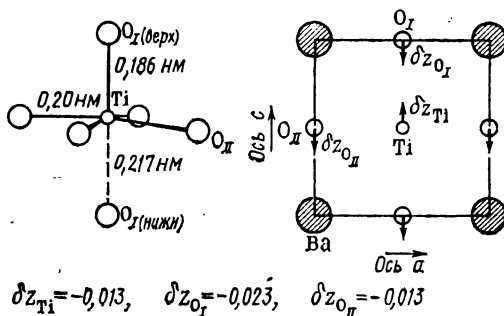


Рис. V.13. Смещение атомов при переходе от кубической к тетрагональной фазе титаната Ва

§ 8. Группа D. Виды симметрии средних и низших сингоний.

Двойное лучепреломление.

Поляризация света

Оптические характеристики кристаллов находят чрезвычайно широкое приложение в кристаллофизике и диагностике минералов. Одним из важнейших является показатель преломления n , равный отношению скорости света в пустоте c_0 к скорости света c в среде $n = c_0/c$. Показатель преломления $n > 1$. Чем выше показатель преломления, тем ниже скорость света в среде. Показатель преломления зависит от длины волны (дисперсия света). Общеизвестно, что пропущенный через призму белый свет, преломляясь, по-разному разлагается на видимый спектр от красного до синего, причем n растет от красного до синего.

В кристаллах средних сингоний скорость света зависит от направления. При этом возникают новые явления: двойное лучепреломление и поляризация прошедших через кристалл лучей.

Двойное лучепреломление. В 1670 г. из Исландии был вывезен замечательный минерал — исландский шпат (кальцит CaCO_3), вид симметрии $\bar{3}m$. Если ударить несколько раз молотком по кристаллу кальцита, его нетрудно обколоть с образованием ромбоэдра (рис. V.14, *a*). Плоскости, по которым идет раскалывание, называются *плоскостями спайности* (см. § V.16). Сравнивая кальцит с алмазом. Бартолини впервые указал на изумительное, чудесное поведение кальцита, «затмевающего алмаз». Если положить пластинку гранью ромбо-

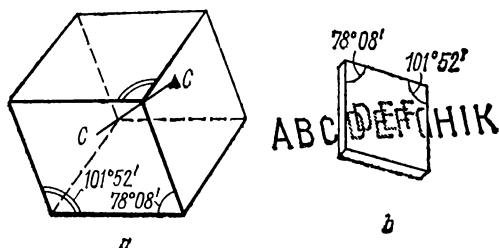


Рис. V.14. Ромбоэдрический кристалл кальцита:

a — оптическая ось сплюснутого ромбоэдра кальцита $C-C$ проходит через вершины, к которым примыкают по 3 больших угла ($101^\circ 52'$); *b* — двойное лучепреломление кристаллом кальцита

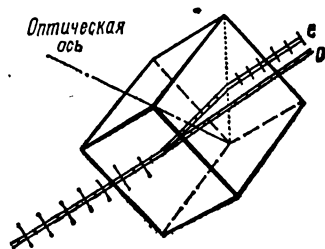


Рис. V.15. Поляризация обыкновенного и необыкновенного лучей во взаимно перпендикулярных плоскостях

эдра на текст или рисунок, изображение раздвоится (рис. V.14, *b*). Так получится при прохождении через кристалл света в любом направлении, кроме одного — направления главной оси $\bar{3}$.

Причина в том, что в любых направлениях, кроме главной оси, раздваивается луч, проходящий через кристалл. Это явление называется *двойным лучепреломлением*.

Луч света состоит из поперечных электромагнитных волн, колеблющихся во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Луч, падающий не в направлении главной оси, раздваивается так, что один луч, обыкновенный *o*, проходит через кристалл не отклоняясь, второй, необыкновенный **e*, отклоняется (рис. V.15). Оба луча выходят из кристалла параллельно друг другу.

Поперечные колебания каждого из них происходят только в одной плоскости: лучи поляризованы. Плоскости их поляризации, естественно, взаимно перпендикулярны, что показано на рисунке черточками и точками. Только в направлении главной оси кристалла (у кальцита ось $\bar{3}$) двойное лучепреломление не происходит — обе волны движутся с одинаковой скоростью. Главная ось C называется *оптической осью*. А так как главных осей у кристаллов средних сингоний одна, то такие кристаллы являются оптически одноосными.

*Соответственно *ordinaire*, *extraordinaire*.

Показатель преломления обыкновенного луча обозначается ω или n_0 ; необыкновенного ϵ или n_e . Первый ω не зависит от угла падения луча по отношению к главной оси, второй ϵ зависит.

Оптическая индикатриса. Если из центра кристалла средней сингонии O откладывать радиус-вектор, описывающий значения показателя преломления ϵ в том или ином направлении по отношению к главной оси, то поверхность, образованная концами векторов, является *эллипсоидом вращения*. Она называется *оптической индикатрисой*. Очевидно, что оптическая индикатриса кубических кристаллов является шаром.

Эллипсоид вращения может быть вытянутый (рис. V.16, а) — такой кристалл оптически положителен — или сплюснутый (рис. V.16, б) — такой кристалл оптически отрицателен. Величина двойного лучепреломления и оптический знак кристалла определяются разностью $\epsilon - \omega$. А так как ϵ — величина, для данного кристалла зависящая от угла падения света («угла зрения») по отношению к оптической оси, то берутся значения ϵ , дающие наибольшую разность $\epsilon - \omega$ ($n_e - n_0$).

На рис. V.16, с рассмотрено изменение показателя ϵ оптически отрицательного кристалла в зависимости от угла зрения. Плоскость, перпендикулярная оптической оси, является кругом, а плоскость, проходящая через центр эллипсоида, кругом максимального радиуса ω . Если угол между главной осью и направлением луча равен α , то перпендикулярная оси луча секущая плоскость имеет форму эллипса с большой полуосью, равной ω , и малой, равной ϵ' . С увеличением угла α до 90° ϵ' становится равным ϵ , а при уменьшении α до нуля ϵ' становится равным ω .

Для желтой линии натрия у кварца (вид симметрии 32) максимальное двулучепреломление $\epsilon - \omega = 1,5534 - 1,5443 = +0,0091$, т. е. кварц оптически положителен. Двулучепреломление невелико. У кальцита $\epsilon - \omega = 1,4863 - 1,6585 = -0,1722$, т. е. кальцит оптически отрицателен и двулучепреломление в двадцать раз сильнее, чем у кварца. На рис. V.16, а и б по [4] различаются для ясности $\epsilon = n_e = n_z$ и $\epsilon = n_e = n_x$; то же относится к $\omega = n_0$.

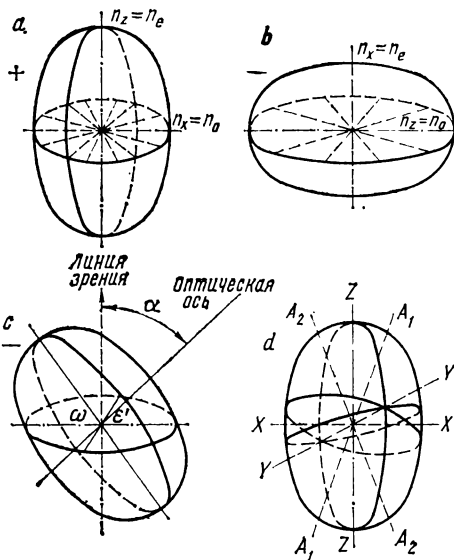


Рис. V.16. Оптические индикатрисы кристаллов средних и низших сингоний: а — оптически положительного $n_e > n_0$; б — отрицательного $n_e < n_0$; в — изменение показателя преломления ϵ в зависимости от угла α ; д — оптическая индикатриса кристаллов низших сингоний (трехосный эллипсоид)

Оптическая индикатриса кристаллов низших сингоний является геометрически трехосным эллипсоидом (рис. V.16, *d*), все три сечения которого являются эллипсами.

Отметим, что в кристаллооптике строго различают геометрические оси симметрии и оптические оси, характеризующие эллипсоид показателей преломления. Если у кристаллов средних сингоний оптическая индикатриса описывается эллипсоидом вращения (с двумя геометрическими осями), то эллипсоид показателей преломления, как мы видели, одноосный (положительный или отрицательный, рис. V. 16, *a, b*) и, значит, кристаллы оптически одноосны. Для кристаллов низших сингоний эллипсоид геометрически трехосный, но с точки зрения величин показателей преломления такие кристаллы оптически двуосны, рис. V.16. Две их оптические оси, обозначаемые A_1 и A_2 , перпендикулярны плоскостям сечения, имеющим форму круга. Если три геометрические оси $X < Y < Z$ являются наибольшей, средней и наименьшей, то, поворачивая плоскость сечения вокруг оси Y , придадим оптической оси значения от n_x до n_z . В каком-то положении она станет равна n_y и, значит, секущая плоскость обратится в круг. Такое положение секущих плоскостей возникнет дважды. Перпендикулярно к ним пройдут оси A_1 и A_2 . В этих направлениях оптических осей кристалла поляризованная световая волна проходит, не распадаясь на две волны.

§ 9. Группа Е. Апланальные виды симметрии. Оптическая активность. Вращение плоскости поляризации кристаллами и растворами

Двойное лучепреломление, позволяющее выявить поляризацию луча и получить поляризованный луч, явилось одним из приемов практического использования поляризованного света.

Интересную роль сыграл при этом уже известный нам турмалин (см. § V.5). Пластина, вырезанная параллельно главной оси кристалла турмалина, благодаря наличию вдоль нее диполей, как щель, пропускает колеблющийся параллельно щели проходящий плоскополяризованный луч и представляет собой так называемый *поляризатор*. Если вторую такую же,

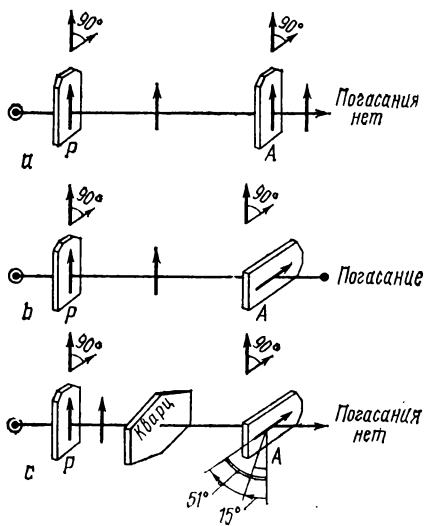


Рис. V.17. Вращение плоскости поляризации кварцем. Схема эксперимента:

угол поворота анализатора для погасания фиолетового луча 51° , красного 15° ; $\odot$ — источник света, $\uparrow$ — направление плоскости поляризации

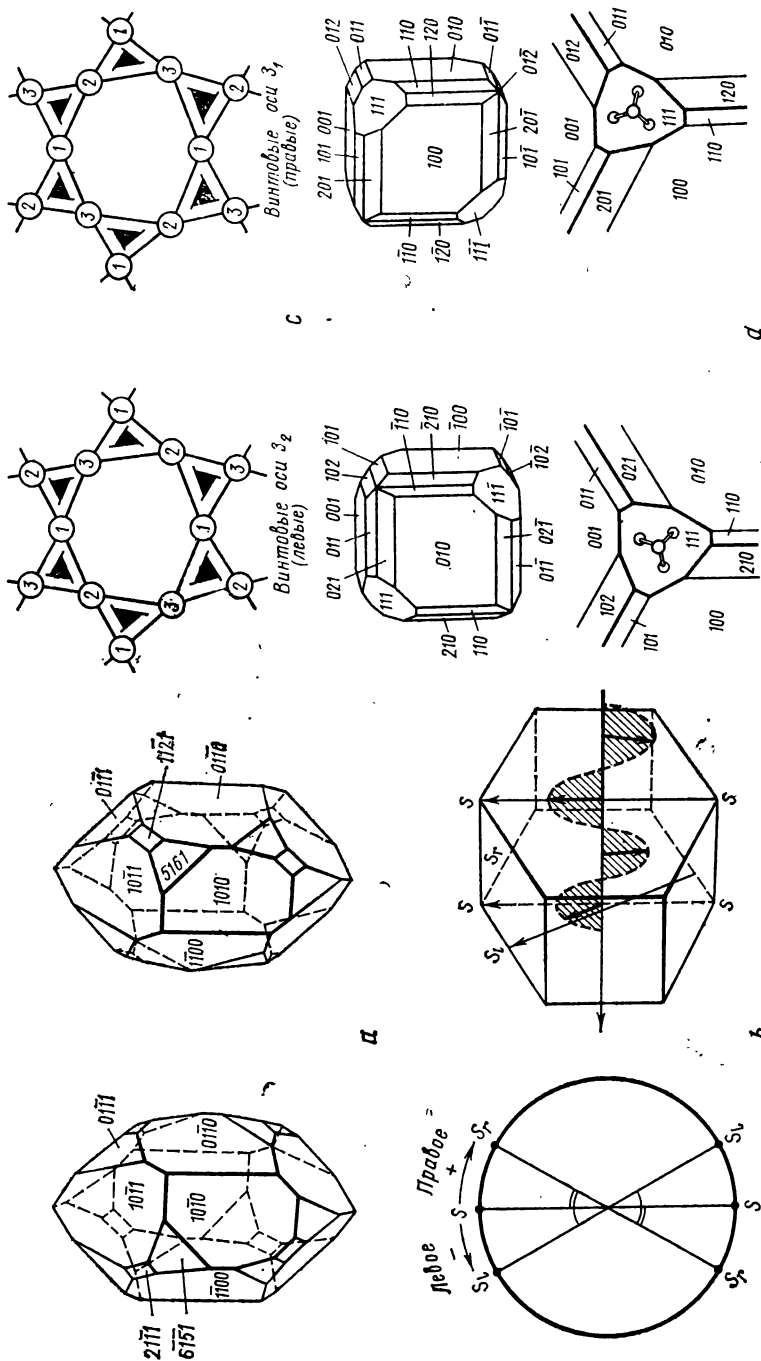


Рис. V.18. Вращение плоскости поляризации:

a — левый и правый кристаллы кварца; b — вращение плоскости поляризации; c — структурная причина вращения: левые и правые винтовые оси в энантиоморфных структурах кварца; d — энантиоморфные кристаллы натрия (оптически активны). Грани {111} — пентагонального тетраэдра, поэтому и возникают левый и правый кристаллы хлората

таким же образом ориентированную пластинку поместить за первой, то луч пройдет и через нее (рис. V.17, *a*), но если вторую пластинку (анализатор) поставить под углом 90° к первой (поляризаторы скрещены), то произойдет полное погасание (рис. V.17, *b*).

Теперь вырежем из кристалла кварца пластинку перпендикулярно оптической оси и установим ее между скрещенными поляризатором и анализатором (рис. V.17, *c*). Если через систему до установки кварцевой пластинки пропускался монохроматический свет и при скрещенных

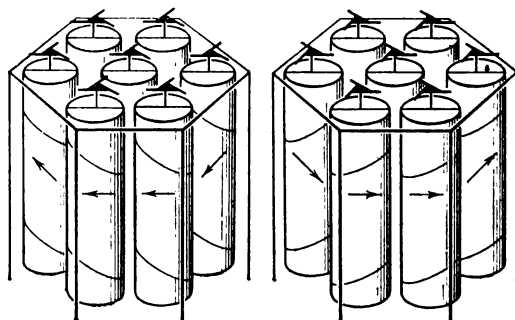


Рис. V.19. Энантиоморфные молекулы с винтовыми осями

поляризаторах наблюдалось погасание, то после установки кварцевой пластинки возникает посветление. Поворачивая анализатор на определенный угол, можно получить снова погасание. Это явление можно объяснить лишь тем, что кварцевая пластинка вращает плоскость поляризации на угол, на который надо теперь повернуть анализатор, чтобы добиться погасания. Вращение плоскости поляризации

пропорционально толщине пластинки и зависит от длины волны света. Для пластинки кварца толщиной в 1 мм наблюдаются следующие углы вращения: красный луч 15° , желтый 21° , зеленый 27° , синий 33° , фиолетовый 51° .

Если сквозь систему пропускается белый свет, то погасание, вызванное скрещенными поляризаторами, при повороте анализатора на 15° (когда погасает красный свет) приводит к окраске кварцевой пластинки остальной частью спектра, т. е. тона становятся зеленовато-синеватыми. При повороте на $33\text{—}51^\circ$, когда гасится сине-фиолетовый свет, пластинка окрашена в красновато-оранжевые тона.

Вместо турмалиновых пластинок сейчас применяют поляризационные фильтры из синтетических материалов.

Левое и правое вращение плоскости поляризации и строение вещества. Кристаллографам давно известны левая и правая формы кристаллов кварца (рис. V.18, *a*). Пластинки, вырезанные из этих кристаллов, вращают плоскость поляризации в разные стороны (рис. V.18, *b*), т. е. за симметрией формы следует симметрия явления. Следовало обнаружить среднее звено: симметрию структуры. В XX в. было рентгенографически показано, что кристаллы кварца, имеющие левые винтовые оси 3_2 , вращают вправо; имеющие правые винтовые оси 3_1 , вращают влево (рис. V.18, *c*). См., например, [4, с. 317].

Если один из энантиоморфных кристаллов кварца растворить, например, в щелочи, его каркасная структура, естественно, исчезает в

растворе силиката и раствор неактивен. Левые и правые оптически активные ионные энантиоморфные кристаллы хлората натрия (рис. V.18, *d*), вид симметрии 23, образуют с водой невращающие растворы по той же причине.

Иная картина обнаруживается у оптически активных молекул *р* и *л* структур. Уже в 1874 г. Вант-Гофф предсказал строение оптически активных молекул, связав это явление с существованием энантиоморфных, не имеющих плоскостей симметрии, форм молекул (рис. V.19). Им было предсказано строение правой и левой винных кислот (рис. V.20, *a* и *b*). Их растворение в отдельности приводит к образованию право- и левовращающих растворов. Виноградная кислота состоит из смеси равных количеств обеих кислот и оптически неактивна. Антивинная кислота (рис. V.20, *c*) также оптически неактивна, но по другой причине: один тетраэдр вращает влево, другой на столько же вправо.

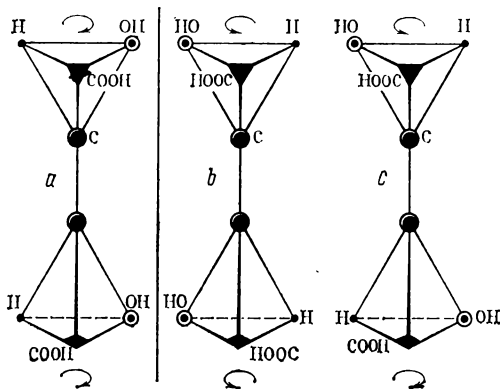


Рис. V.20.

a, *b* — энантиоморфные молекулы винных кислот; *c* — молекула антивинной кислоты

Вид симметрии и оптическая активность. В [7, с. 152] нами отмечалось, что способны вращать плоскость поляризации кристаллы апланальных ступеней I и IV (у которых возможно образование энантиоморфных форм), т. е. (ацентричных) видов симметрии: (T) 1; (M) 2; (R) 222; (Tr) 3 и 32; (Te) 4 и 42; (H) 6 и 622; (K) 23 и 432, а всего 11 классов. Некоторые авторы, например [4, с. 317], считают теоретически возможным вращение плоскости поляризации еще у кристаллов (M) *m*; (R) 2 (Te) $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$. По-видимому, это подлежит еще экспериментальной проверке.

§ 10. Группа F. Кубические виды симметрии. Сводная таблица характеристических групп видов симметрии

Кристаллы высшей сингонии, как высокосимметричные, резко выделяются из других видов кристаллов. Их оптические индикатрисы — шаровые, т. е. скорость прохождения света и величины показателей преломления не зависят от направления. Не зависят от направления и такие векторные свойства, как электрическая проводимость, теплопроводность, коэффициент линейного расширения и ряд других. С другой стороны, как мы

знаем, кубические кристаллы не могут быть пьезоэлектриками, сегнетоэлектриками, не обладают двойным лучепреломлением.

Таким образом, анизотропная, в принципе кристаллическая, среда ведет себя в этих случаях как изотропная, а векторные свойства — как скалярные.

В то же время механические свойства (прочность на разрыв, микротвердость и др.) остаются векторными (см. § V.14).

Сводная таблица характеристических групп видов симметрии. Сводная картина характеристических групп видов симметрии дана нами в табл. V.2 (ср. с табл. V.1). Виды симметрии группы A обозначены знаком центра инверсии, группы B — отсутствием знака центра инверсии. 20 видов симметрии из 21 (кроме 432) отмечены знаком диполя с двумя перпендикулярными стрелками (знак давления) — пьезоэлектрики. Группа C — особой полярной осью и знаком диполя — потенциальные пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики. Группа E — круглой стрелкой (вращение плоскости поляризации). Группы D и F известны.

В левом нижнем углу каждой клетки поставлены римские цифры от I до XI, обозначающие лауэские группы симметрии (см. § V.12). (Вместо каких-либо других обозначений для наглядности кристаллы группы D обозначены символом двойного лучепреломления, а кристаллы группы F — символом шаровой индикатрисы.)

II. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ОТ НАПРАВЛЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЭЛЕМЕНТАМ СИММЕТРИИ

§ 11. Влияние вида симметрии на зависимость от направления величины векторного свойства. Симметрия тепловых процессов в кристаллах. Принцип Неймана

Уже в § V.8¹ и следующих мы, обсуждая возможность или невозможность возникновения у кристаллов двойного лучепреломления и других свойств, были вынуждены коснуться вопроса о зависимости свойства от направления. Продолжим более систематически эту тему.

Взаимосвязи между векторными и скалярными свойствами. Векторные функции энергии. Принятое в классической литературе строгое противопоставление скалярных и векторных свойств как не зависящих или зависящих от направления в анизотропных средах (см. § I.6) не следует рассматривать как непреложное. Свойство может проявляться и как скалярное и векторное или только как векторное, или только как скалярное. Электрическая проводимость в анизотропной среде — свойство векторное, но в кубических кристаллах оно скалярное.

Тепловое расширение. Если из кубического кристалла вырезать шар и нагревать его, шар останется шаром, иначе говоря, коэффици-

ент линейного расширения β у кубических кристаллов не зависит от направления. Для NaCl $\beta = 40 \cdot 10^{-6}$. *Шаровая симметрия явления выше симметрии кристалла $m\bar{3}m$.*

Кристаллы, имеющие одну главную ось (6, 4 или 3) образуют при нагревании вырезанного из них шара эллипсоид вращения (см. рис V.16). Его ось вращения совпадает с главной осью кристалла. В этом направлении обнаруживается коэффициент $\beta_{\parallel}$. Вторым коэффициентом линейного расширения $\beta_{\perp}$ относится к направлению, перпендикулярному главной оси C . Так, для цинка (вид симметрии $6/mmm$) $\beta_{\parallel} = 55 \times 10^{-6}$; $\beta_{\perp} = 14 \cdot 10^{-6}$. Для кальцита (вид симметрии $\bar{3}m$) $\beta_{\parallel} = 26 \cdot 10^{-6}$; $\beta_{\perp} = -6 \cdot 10^{-6}$. Для кварца (вид симметрии 32) $\beta_{\parallel} = 9 \cdot 10^{-6}$; $\beta_{\perp} = 14 \cdot 10^{-6}$. Сопоставление цинка и кварца показывает, что цинк образует вытянутый ($\beta_{\parallel} > \beta_{\perp}$), а кварц сплюснутый ($\beta_{\parallel} < \beta_{\perp}$) эллипсоид вращения. Обращает на себя внимание то, что кальцит при нагревании испытывает перпендикулярно главной оси сжатие.

Отметим, что оптическая индикатриса кварца — вытянутый, а кальцита — сплюснутый эллипсоид вращения, если она описывает показатели ω и ϵ . Эллипсоиды же скорости света будут иметь тот же вид, что и для теплового расширения.

Наконец, кристаллы низших сингоний образуют трехосные эллипсоиды, т. е. обладают тремя линейными коэффициентами расширения. Так, аргонит (вид симметрии mmm) характеризуется тремя коэффициентами: $\beta_a = 10 \cdot 10^{-6}$, $\beta_b = 16 \cdot 10^{-6}$, $\beta_c = 33 \cdot 10^{-6}$.

Коэффициент теплопроводности. Теплопроводность как явление также имеет шаровую симметрию у кубических кристаллов, симметрию эллипсоида вращения — у кристаллов средних сингоний и симметрию трехосного эллипсоида — у кристаллов низших сингоний. Обычно приводится соотношение коэффициентов теплопроводности $K_{\perp}/K_{\parallel}$ (перпендикулярного и параллельного главной оси), например для $C_{\text{графит}}$ $K_{\perp}/K_{\parallel} = 4,0$; для кальцита $K_{\perp}/K_{\parallel} = 0,84$ и т. п. Особенно велики различия $K_{\perp}$ и $K_{\parallel}$ у кристаллов, далеких от координационной структуры (слоистых, цепочечных), у которых перпендикулярно слоям или цепочкам силы связи слабые (как, например, у графита вдоль оси C) и теплопроводность мала.

Симметрия характеристических поверхностей, подобных оптическим индикатрисам, позволила установить важный принцип кристаллофизики — принцип Неймана.

Принцип Неймана. *Элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны включать в себя элементы симметрии кристалла.* Иначе говоря, элементы симметрии свойства не обязательно полностью совпадают с элементами симметрии кристалла, но содержат последние.

Вопрос о совпадении или несовпадении зависит от ряда обстоятельств, в частности, рассматриваемых с позиций тензорного анализа (см. § V.17 и V.1).

§ 12. Лауэские группы симметрии. Закон Фриделя

Мы видим из предыдущего, что симметрия ряда явлений неизмеримо выше собственной точечной симметрии кристалла. Вместо 32 кристаллографических видов симметрии в рассмотренных случаях возникает один из трех типов симметрии: 1) шаровая, 2) эллипсоида вращения и 3) трехслойного эллипсоида, т. е. явление становится центросимметричным даже в случае нецентросимметричных кристаллов.

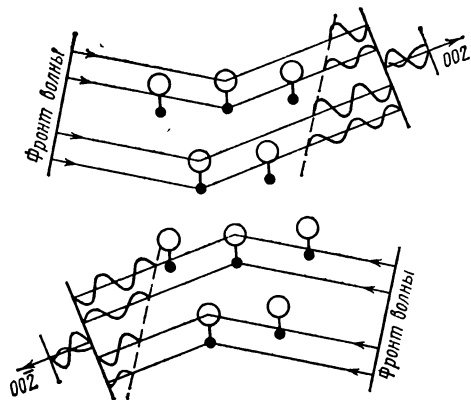


Рис. V.21. Интенсивность рефлексов рентгеновских лучей нецентросимметричных кристаллов центросимметрична (к закону Фриделя)

Очень важный случай подобного повышения симметрии явления был обнаружен в опытах Лауэ при прохождении рентгеновских лучей через кристаллы, не имеющие центра инверсии. Рефлексы от таких кристаллов центросимметричны (рис. V.21). Таким образом рентгенографически удавалось различать кристаллы только 11 лауэских групп видов симметрии. Виды симметрии, объединенные в одной и той же лауэской группе, отмечены на табл. V.2 римскими цифрами от I до XI в левом нижнем углу. Этот факт отражен и в законе Фриделя.

Закон Фриделя опирается на исследование уравнения

$$F_{hkl} = \sum_i f \exp [-2\pi i (hX + kY + lZ)].$$

и формулируется так: *интенсивности отражения от плоскостей hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ не различаются для всех видов симметрии, входящих в лауэскую группу*. Очень точно и другое определение [28, с 242]: «симметрия рентгеновских рефлексов — это симметрия точечной группы плюс центр симметрии». (В русской литературе встречается термин «лауэвская».)

Закон Фриделя справедлив, когда атомные факторы рассеяния f — действительные числа. Тогда структурные факторы F_{hkl} — сопряженные комплексные числа и $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$. В этом случае фазовые углы $\varphi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = -\varphi_{hkl}$. Но если атомные факторы рассеяния f — комплексные величины, то $F_{hkl} \neq F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ и закон Фриделя нарушается.

Этот эффект находит практическое применение при исследовании сплавов соседних элементов периодической системы, например CuZn [23, с. 43].

Как указано в [3, с. 371], использование аномального рассеяния рентгеновских лучей позволило показать, что оптически левовращающий кварц имеет правые винтовые оси, а правовращающий кварц — левые винтовые оси (см. рис. V.19 из работы [9] и § V.9).

§ 13. Симметрия процесса ниже симметрии внутреннего строения кристалла

Такие случаи сравнительно редки, но тем не менее описаны в литературе. В § I.13 мы обращали внимание на тот факт, что, например, фигуры травления граней кристаллов помогают выявить симметрию структуры. В то же время известны случаи, когда фигуры травления «выявляли» пониженную, против истинной, симметрию внутреннего строения. Так, на гранях KCl обнаруживались квадраты, повернутые относительно плоскостей симметрии, как если бы KCl принадлежал к виду симметрии $O — 432$, а не $O_h — m\bar{3}m$. Причина этого — в п р и м е с я х в кристалле.

При травлении кальцита оптически неактивной малоновой кислотой получают симметричные треугольники, выявляющие имеющиеся в кристалле кальцита (вид симметрии $\bar{3}m$) плоскости симметрии (см. § I.13). При травлении же правовращающей малоновой кислотой (содержащей молекулы только одной из двух энантиоморфных форм) фигуры травления плоскостей симметрии не имели. В этом случае проявлялась *симметрия компонента реакции*.

В этом аспекте следует проводить различие между физическими и химическими процессами. В первых — на симметрию кристалла налагается симметрия воздействующего поля. Во вторых — на симметрию кристалла налагается искажение ее в объеме или на поверхности присутствующими примесями, а более широко — точечными или протяженными дефектами, могущими понизить симметрию кристалла или его граней или симметрию молекул реактива.

Вопросы одновременного влияния симметрии кристалла и симметрии поля на симметрию физического процесса удобно рассматривать с позиций тензорного анализа.

§ 14. Элементы физико-химической механики. О связи между энергией решетки, удельной поверхностной энергией, микротвердостью и прочностью ионных кристаллов

Учение о прочности и других механических свойствах твердых тел в классической науке великолепно разработано теоретической механикой. Однако, например, такое свойство, как твердость, ускользнуло от интерпретации классической наукой,

Теоретическая механика создала надежную базу для понимания и предсказания механических свойств твердого тела, как континуума — балки, бруска, проволоки и т. п., безотносительно к структуре и внутреннему строению тела. Однако связать эти механические свойства со строением конденсированных фаз, с прочностью химических связей, с их направленностью в пространстве, с их характером смогли только физика и физическая химия твердого тела, рассматривавшие вопрос именно в этом структурно-энергетическом аспекте. Физико-химическое направление в этой проблеме на основе трудов прежде всего советских ученых выросло в новую науку — физико-химическую механику. В развитии этой науки много сделано трудами П. А. Ребиндера, Я. И. Френкеля, В. Д. Кузнецова, их учеников и ряда других советских ученых.

Мы поставили перед собой весьма ограниченную, но важную задачу осветить связи между энергетическими, механическими, электрофизическими свойствами твердых тел, прежде всего полупроводников. Поэтому интересующихся ею в более широком аспекте мы отсылаем к литературным источникам [8, 9, 15, 19, 39].

Сейчас, особенно в свете развития микрорадиоэлектроники, механика полупроводников — это прежде всего и главным образом физико-химическая механика. Некоторые ее результаты в интересующем нас направлении излагаются в этом и следующих параграфах данной главы (и в ряде параграфов следующей главы), где рассматриваются связи между энергией атомизации полупроводников и диэлектриков, их удельной полной (и свободной) поверхностной энергией (и шириной запрещенной зоны).

Вопрос о зависимости твердости и механической прочности твердых тел от энергии кристаллической решетки привлек внимание многих ученых ввиду его теоретической и практической важности. Наибольшую трудность в установлении такой зависимости вызывало то обстоятельство, что твердость в отличие от других физических свойств долгое время характеризовалась в относительных (косвенных) единицах. По определению терминологической комиссии АН СССР, «твердость — это способность материала сопротивляться проникновению в него другого, не получающего остаточных деформаций, тела». Такого рода феноменологическое определение годилось как весьма грубое приближение для обоснования, например, широко применяемой в минералогии шкалы Мосса (по методу нанесения черты царапающим телом на царапаемом, которое признается менее твердым). Значительно более точными являлись косвенные методы, основанные, например, на вдавлении алмазного конуса в испытуемое тело под определенной нагрузкой и измерении отношения нагрузки в килограммах к сечению лунки в квадратных миллиметрах. Такие данные получаются, например, на приборе ПМТ-3 для определения микротвердости, предложенном советским ученым М. М. Хрущевым. Технологическая польза таких определений бесспорна. Но здесь нас интересуют внутренние, более глубо-

кие связи между строением, энергетикой и механическими и другими свойствами решетчатых тел.

Наиболее перспективный путь открывается расчетом удельной полной ϵ_{hkl} и удельной свободной σ_{hkl} поверхностной энергии соответствующих граней hkl , ибо, как мы знаем, удельная поверхностная энергия — векторное свойство и зависит от направления в кристалле (см. § I.6 и III.22).

Этот путь прямо вытекает из принципа Гиббса — Кюри. Он связывает оценку микротвердости со строением атомов и кристаллической решеткой.

С этой точки зрения твердость H прежде всего хрупких тел находится в прямой связи с удельной поверхностной энергией тела ϵ_{hkl} , т. е. энергией образования единицы поверхности. П. А. Ребиндер отмечал, что фактически затрачиваемая энергия диспергирования (дробления) dA/dF больше поверхностной энергии $d\epsilon^*/dF$ образованной поверхности, поскольку часть энергии диспергирования твердого тела тратится на смещение атомов, так как твердое тело более или менее пластично; помимо разрыва связей в кристалле наблюдаются остаточные деформации. Иначе говоря

$$H = \frac{dA}{dF} = K \frac{d\epsilon^*}{dF}, \quad (V.1)$$

где коэффициент $K > 1$.

Для хрупких тел с ионными связями типа NaCl или с ковалентными связями типа алмаза или карбида кремния энергия, потребляемая на остаточные деформации тела, значительно меньше, чем для металлов. Однако в общей форме мы должны все же считаться с неравенством теоретически рассчитанной поверхностной энергии и экспериментально найденной энергии диспергирования тела.

В этих обстоятельствах возникает вопрос, может ли расчет поверхностных энергий подсказать возможные экспериментальные значения твердости?

Ответа на этот вопрос следовало ожидать прежде всего от лучших других разработанной в 30-х годах теории ионных решеток. Итак, допустим, что расчет ϵ_{hkl} и σ_{hkl} выполнен точно. Как использовать эти данные для построения шкалы твердости? П. А. Ребиндер высказал совершенно справедливую мысль, что в ряду гомологов (соединений или простых веществ) отношение твердостей H должно быть равно отношению энергий диспергирования и поверхностных энергий:

$$H_A : H_B : H_C : \dots = \frac{dA_A}{dF} : \frac{dA_B}{dF} : \frac{dA_C}{dF} : \dots = \frac{d\epsilon_A^*}{dF} : \frac{d\epsilon_B^*}{dF} : \frac{d\epsilon_C^*}{dF} : \dots = \quad (V.2)$$

$$= \epsilon_A(hkl) : \epsilon_B(hkl) : \epsilon_C(hkl) = \sigma_A(hkl) : \sigma_B(hkl) : \sigma_C(hkl).$$

Так как экспериментальное определение энергий диспергирования A является сложной задачей, то расчет удельной поверхностной энергии ϵ_{hkl} и σ_{hkl} представляется для данной проблемы существенным и основным шагом вперед.

Нам известно из принципа Гиббса — Кюри и закона Вульфа (см. § III. 22), что равновесная форма кристалла определяется значением не удельной полной ϵ_{hkl} , а удельной свободной поверхностной энергии σ_{hkl} , связь между которыми задается уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$\sigma_{hkl} = \epsilon_{hkl} + T \left(\frac{\partial \epsilon_{hkl}}{\partial T} \right)_P. \quad (V.3)$$

Как выяснилось, при комнатной температуре σ_{hkl} отличается от ϵ_{hkl} на 1 — 2%. Поэтому в большинстве случаев расчет ϵ_{hkl} вполне достаточен для составления вместо ряда отношений твердостей $H_A : H_B : H_C$ уравнения (V.2) ряда отношений $\epsilon_A(hkl) : \epsilon_B(hkl) : \epsilon_C(hkl)$, который мы называли *термодинамическим рядом твердостей*.

Сказанное выше нуждается в примечании. Если экспериментальное измерение энергии диспергирования на реальных кристаллах должно давать более высокие значения затраченной энергии ввиду расхода ее на остаточные деформации, на нагрев твердого тела при обработке и т.п., то существует и фактор, снижающий расход энергии в этом процессе иногда в несколько раз. Это н а л и ч и е д е ф е к т о в в реальном кристалле. Некоторые виды дефектов, особенно протяженные, такие, как трещины (и дислокации), могут вызвать даже разрушение тела при затратах энергии много более низких, чем рассчитанные. Ярким примером является, например, прочность стекла.

Стекланный стержень с сечением 1 мм² может показать прочность на разрыв порядка 10 кг/мм², т. е. вдесятеро меньшую, чем прочность стали. Но если подвергнуть разрыву сто или тысячу стекланных нитей того же общего сечения, вполне может оказаться, что суммарная прочность нитей возрастет в 10 раз и сравняется с прочностью стали. Одной из основных причин такого поведения является то, что в стекле могут возникать мелкие трещины. Достаточно одной такой трещины и стержень разрывается при малом усилии. Если же вместо одного стержня взять сто или тысячу нитей того же суммарного сечения, то трещина в одной из них вызовет ее разрыв, но остальные 99 или 999 нитей сохранят нормальную прочность. Всем известно, что полученный на основе стеклнного волокна, склеенного пластмассой, стеклопластик проявляет чрезвычайно высокую прочность, близкую к прочности стали, и широко используется в технике.

Много лет назад А. Ф. Иоффе показал, что кристалл NaCl, помещенный в насыщенный раствор NaCl, много более прочен, чем сухой, ввиду «залечивания» в насыщенном растворе многих дефектов кристалла.

Если учесть такое поведение реальных кристаллов, то задача расчета удельной поверхностной энергии становится еще более важной, ибо необходимо все же иметь теоретический критерий значения прочности и твердости кристаллических веществ. Дело в том, что требования новой техники ставят в повестку дня получение новых веществ, прочность которых в несколько раз превышала бы прочность известных. Однако

прежде чем пускаться в поиски новых веществ, необходимо взвесить, нельзя ли, устранив дефекты, использовать и уже известные вещества.

Расчет удельной поверхностной энергии ионных кристаллов солей щелочных металлов был осуществлен Маделунгом, Борном и Штерн [10], Я. И. Френкелем [11], Ямада [12], [13, с. 97]. Приведем некоторые результаты этого расчета.

Значения ϵ_{100} , ϵ_{110} и ϵ_{111} выражены, по Борну и Штерн (Б. и Ш.) и Френкелю (Ф), уравнениями

$$\epsilon_{100} = 0,0145 \frac{e^2}{r_0^3} = 0,116 \frac{e^2}{a^3} \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2 \text{ (Б. и Ш.)}, \quad (\text{V.4})$$

$$\epsilon_{100} = 0,016 \frac{e^2}{r_0^3} = 0,128 \frac{e^2}{a^3} \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2 \text{ (Ф.)}, \quad (\text{V.5})$$

$$\epsilon_{110} = 2,7\epsilon_{100} \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2 \text{ (Б. и Ш.)}, \quad (\text{V.6})$$

$$\epsilon_{110} = 2,5\epsilon_{100} \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2 \text{ (Ф.)}, \quad (\text{V.7})$$

$$\epsilon_{111} = 5,81 \epsilon_{100} \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2 \text{ (Ф.)}. \quad (\text{V.8})$$

Так как в структуре типа NaCl расстояние между центрами ионов $r_0 = 0,5a$, где a — период идентичности, то коэффициент в уравнении с a в восемь раз больше, чем в уравнении с r_0 . Эти коэффициенты имеют значения, отвечающие случаю, когда заряд электрона приводится в электростатических единицах, r_0 в 10^{-8} см.

Расчет для NaCl по (V.5), (V.6), (V.7) и (V.8) дает

$$\epsilon_{100} = 0,016 \frac{4,774^2 \cdot 10^{-20}}{2,813 \cdot 10^{-24}} = 164 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2,$$

(по Б. и Ш.) $\epsilon_{100} = 150 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2$, $\epsilon_{110} = 410 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2$ и $\epsilon = 953 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2$.

Из подобных расчетов следует [8], что расколоть ионный кристалл, например NaCl, по плоскостям ϵ_{110} и ϵ_{111} непросто. В первом случае должны образоваться и образуются «ступеньки» {100}, во втором — пирамидальные углубления и выступы, также ограниченные поверхностями {100} (рис. V.22). В самом деле, согласно принципу Гиббса — Кюри термодинамически устойчивой будет форма, которой отвечает минимум свободной поверхностной энергии: $\sum_i \sigma_{hkl} F_{hkl}$ (см. § III.77). Так как полная поверхностная энергия $e_{hkl}^* \cong \sigma_{hkl}$, то нам остается лишь сопоставить значения e_{110}^* и e_{111}^* со значением e_{100}^* (лестница, пирамидки):

$$\frac{e_{110}^*}{e_{100}^* (л)} = \frac{\epsilon_{110}}{\epsilon_{100}} \frac{F_{110}}{F_{100}} = 2,5 \frac{1}{\sqrt{2}} = 1,77.$$

$$\frac{e_{111}^*}{e_{100}^*} = \frac{\epsilon_{111}}{\epsilon_{100}} \frac{F_{111}}{F_{100}} = 5,81 \frac{1}{\sqrt{3}} = 3,36.$$

Несложный геометрический расчет привел в [8] к выводу, что поверхность ступенек только в $\sqrt{2}$ больше плоскости (110) и поверхность пирамидок в $\sqrt{3}$ раза больше плоскости (111) (рис. V.22), поэтому поверхностная энергия ступенек и пирамидок, образованных плоскостями {100}, существенно меньше и, значит, образование граней {100} и {111} невозможно. Этот вывод неточен. Из вышеприведенного расчета следует, что грани {110} и {111} термодинамически неустойчивы в отношении перехода в «ступеньки» и «пирамидки» из граней {100}, которые и должны образовываться, но с оговоркой: если это позволяют

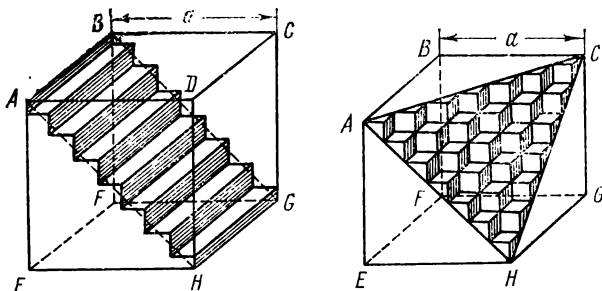


Рис. V.22. Образование ступенек и пирамидок, ограниченных поверхностями {100} при попытках расколоть кристалл NaCl по плоскостям {110} и {111}

условия и кинетика реакции. Конечно, следует, например, считать, что если бы удалось расколоть кристалл NaCl точно по граням {110} и {111}, то, растворяя кристалл в воде или в растворе NaCl в воде, мы наблюдали бы образование на этих гранях «лестниц», соответственно «пирамидок». При эпитаксиальном выращивании монокристаллических пленок часто осуществляют сколы по {110} и {111} и утверждают, что именно на этих плоскостях осуществлялся синтез пленок. Очевидно, что такое априорное утверждение необоснованно, если на сколы могли попасть пары воды из воздуха.

§ 15. Расчет удельной полной и удельной свободной поверхностной энергии атомных решеток. Термодинамический ряд твердостей. Микротвердость некоторых полупроводников

Энергия кристалла признается скалярным свойством, как и теплоемкость. Но мы не можем не считаться с тем, что симметрия строения кристалла определяется энергией и распределением связей в кристалле по отношению к осям, а симметрия внешней формы — теми же энергетическими функциями. Отсюда становится очевидной важность отхода от понимания энергии как скалярного свойства в отдельных случаях.

Химическая термодинамика не раз стояла перед диалектикой подобных задач. Как свободная энергия Гиббса, так и энтальпия — параметры экстенсивные, пока их относят к 1 молю. Однако при решении важной задачи о химическом равновесии эти параметры нетрудно превратить в интенсивные, отнеся их к 1 атому. Так именно и определяется химический потенциал $\mu = G/N_0$ (см. § III.16).

Энергия ΔE и энтальпия ΔH образования фазы — величины с к а л я р н ы е Их относят к 1 молю. Энергия атомизации фазы — также величина скалярная, пока мы не отнесли ее к о д н о й связи и не учли п р о с т р а н с т в е н н о г о распределения связей.

В 1 моле, например, меди или кремния — число N_0 атомов; каждый осуществляет K равноценных связей (одинаковой длины), валентные углы между связями также одинаковы (где K — координационное число). Значит, всего KN_0 связей. Но у каждой связи по два атома, так что всего $KN_0/2$ связей. Энергия атомизации одной связи:

$$\omega = 2\Omega / KN_0. \quad (V.9)$$

Развивая подход Харкинса [14] к расчету поверхностной энергии алмаза, Б. Ф. Ормонт вывел [15] общее уравнение зависимости между энергией атомизации, соединения и его удельной полной поверхностной энергией ϵ_{hkl} . Энергия одной связи $\omega = 2\Omega / kN_0$. Удельная поверхностная энергия $\epsilon_{hki} = \omega p$, где p — число связей, проходящих через 1 см² данной грани (hkl). Уравнение Ормонта имеет вид

$$\epsilon_{hkl} = M_{e(hkl)} \frac{\Omega}{a^2} 10^{-7} \text{ (Дж} \cdot \text{см}^2\text{)}. \quad (V.10)$$

Постоянная $M_{e(hkl)}$ зависит от структурного типа и символа грани (hkl) и названа нами *структурной постоянной поверхностной энергии*. Значения $M_{e(hkl)}$ рассчитаны в [15]. Подставляя значение Ω и a^2 , находим ϵ_{hkl} . Для перехода к σ_{hkl} используем уравнение (V.3). Для бинарных карбидов и нитридов при 298 К $\sigma_{100} \approx \sigma_{100} - 80 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2$, т. е. поправка порядка 2% (для алмаза того же порядка). Для $\text{BN}_{\text{куб}}$ расчет сделан нами в [40].

Уравнение (V.10) позволило рассчитать термодинамический ряд твердости алмаза, нитрида бора (кубического), карбида кремния и важных для новой техники карбидов и нитридов тугоплавких металлов. Некоторые результаты приведены в табл. V.4.

Таким образом, для расчета энергии одной связи и превращения тем самым энергии в в е к т о р н о е свойство необходимо использование функции энергии атомизации Ω и соответствующего стандартного состояния [39].

Таблица V.4 (см. [15]) представляет большой интерес и должна быть обсуждена. Однако предварительно необходимо подчеркнуть, что рассчитываемые таким образом значения сравнительной микротвердости имеют физический смысл только при с т а т и ч е с к и х испытаниях (при скорости, близкой к нулю). Д и н а м и ч е с к и е характеристики показывают, что самый мягкий и непрочный материал вполне пре-

Таблица V.4

Термодинамическая шкала твердости

Вещество	hkl грани	$M_e(hkl)$	$\varepsilon \cdot 10^{-7}$, Дж/см ²	$\sigma \cdot 10^{-7}$, Дж/см ²
Са _{алм}	100	694,34	9304	9100
	111	401,33	5378	5270
BN ^{**} _{куб}	111	200,66		
CSi _{куб}	100	347,17	5450	5340
	111	200,66	3150	3090
TaC _{1-y} *	100	231,45	4536	4440
VC _{1-y}	100	231,45	4490	4400
NbC _{1-y}	100	231,45	4467	4380
HfN _{1-y}	100	231,45	4443	4350
WC _{гекс}	001	100,35	4435	4350
HfC _{1-y}	100	231,45	4420	4330
NbN _{1-y}	100	231,45	4189	4110
TiC _{1-y}	100	231,45	4050	3970
TiN _{1-y}	100	231,45	3934	3850
VN _{1-y}	100	231,45	3980	3900
ZrN _{1-y}	100	231,45	3703	3630
Si	100	694,34	2124	2085
	111	401,33	1232	1210

* Для значений y , близких к нулю.

** См. Б. Ормонт [40].

одолевают на большой скорости статически гораздо более прочный. Так, давно известно, что струя воды под большим давлением режет угольные пласты. В [33] приводятся результаты стрельбы пуль по капле воды в опытах, навеянных дождевой эрозией самолетов. Выяснилось, что стрельба пуль при ее скорости 1300 км/ч по капле воды, висящей на паутинке, приводит к возникновению на пуле кратера глубиной 1,6 мкм. Величина эрозии пропорциональна 8-й степени скорости пули и при скорости 3200 км/ч в 65 000 раз больше, чем при 800 км/ч.

Теперь вернемся к термодинамической шкале твердости, опубликованной нами в [15]. Из табл. V.4 следует, что карбиды тантала и ванадия должны быть тверже, чем карбиды вольфрама и титана, что противоречило тогдашним (1956) экспериментальным данным. Проверки

в нашей лаборатории показали, что при сплавлении $\text{TaC}_{0,92}$ последний разлагается, если сплавление не мгновенное, и показывает заниженную микротвердость. Микротвердости $\text{TaC}_{0,92}$, сплавленного мгновенно в вольтовой дуге [16] (и VC), оказались гораздо выше описанных в литературе. Для кремния было получено значение $\epsilon_{111} = 1230 \cdot 10^{-7}$ Дж/см², сильно превышающее данные, опубликованные в американской литературе. В [17] наши данные по Si подверглись экспериментальной проверке и были подтверждены (1960).

Сопоставление уравнений (V.10) и (V.4) иногда вызывает недоумение: почему в уравнении (V.4) в знаменателе a^3 , а в (V.10) a^2 . Дело в том, что в числителе уравнения (V.4) стоит e^2 , согласно же закону Кулона энергия пропорциональна e^2/a ; поверхностная же энергия пропорциональна $e^2/a \cdot a^2 = e^2/a^3$. В уравнении (V.10) размерность числителя — энергия.

Расчет удельной поверхностной энергии полупроводников важен для оценки их твердости и прочности. Поскольку расчет по Борну или Френкелю применим лишь к ионным кристаллам, а полупроводники типа Si и Ge имеют атомные решетки с ковалентными связями, то метод, развитый в [15], оказался в этом случае полезным.

Карбиды и нитриды, к которым этот метод был нами применен (табл. V.4), имеют атомную квазиметаллическую решетку и электронную проводимость, к ним уравнение (V.10) применимо значительно лучше, чем уравнение Борна.

Большой интерес представил вопрос об оценке удельной поверхностной энергии соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ тем же методом (поскольку вес ионной связи в этих веществах признается небольшим). Это следует считать справедливым, хотя опыты Пфистера [8] показали, что в соединениях типа AlSb плоскостями спайности являются плоскости {110} (а не {111}), как у типично ковалентных Si или Ge), т. е. доля ионного состояния в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ невелика, а незначительна. Соответствующие расчеты значений ϵ_{111} были выполнены [20], [21] и некоторые данные сопоставлены в табл. V.5 и на рис. V.23 с данными из работы [22] по определению микротвердости веществ того же класса. Налицо хорошая симбатность, учитывая измерения на реальных кристаллах. H — почти линейная функция от e .

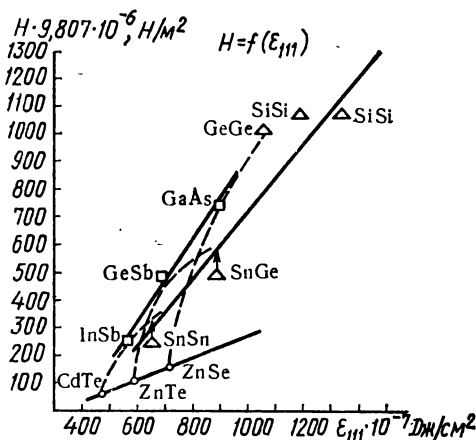


Рис. V.23. Симбатность между микротвердостью H и удельной поверхностной энергией полупроводников

Таблица V.5

Связь между рассчитанной удельной поверхностной энергией ϵ и экспериментальной микротвердостью H полупроводников

Вещество	Ω , кДж/ф. м.	$\epsilon \cdot 10^{-7}$, Дж/см ²	$H \cdot 9,807 \times$ $\times 10^{-8}$, Н/м ²	Пира- мида Кнупа	Примечания
BP	1109,5	2510 (??)	—	—	(??) означает, то термо- динамически соедине- ние не изучено и Ω и ϵ_{111} получены на осно- вании косвенных ха- рактеристик;
BAs	92,11	1930 (??)	—	—	
AlSb	669,9	850 (??)	413	399	
GaAs	611,3	920 (?)	700	750	
ZnP	665,7	930	700	535	
GaSb	561,0	730 (?)	450	448	(?) означает, что часть термодинамических данных, необходимых для расчета, отсутст- вует
InAs	544,3	720 (?)	—	381	
InSb	505,8	580	222—233	—	
α Sn Sn	597,9	670	—	—	

§ 16. Плоскости спайности кристаллов. Деформация скольжением пластичных кристаллов

В § V.8 мы касались вопроса о плоскостях спайности кристаллов. После изложенного в § V.14 — V.15 нетрудно сделать вывод, что как у ионных, так и у ковалентных кристаллов плоскости спайности должны возникать между гранями с наименьшей поверхностной энергией. До сих пор минералоги характеризуют спайность качественно: 1) *весьма совершенная*, если вдоль этой плоскости можно легко расщепить кристалл на тонкие листочки и их поверхность оказывается ровной и блестящей. Так расщепляются слюда и гипс; 2) *совершенная*, если кристалл удается расщепить лишь на не очень толстые пластинки, но без излома (кальцит). На рис. V.14 показан ромбоэдрический кристалл кальцита, образованный гранями {100}. При одинаковой поверхностной энергии этих граней неудовлетворительно образованный обломок кристалла легко обколоть до правильного ромбоэдра; 3) кристаллы с *несовершенной спайностью* при попытке расщепления вдоль некоторой плоскости демонстрируют и з л о м.

NaCl, кальцит и другие минералы, у которых легко можно образовать закрытую простую форму (куб, октаэдр, ромбоэдр и др.) путем расщепления, имеют по данным плоскостям, например {100}, наименьшую удельную свободную поверхностную энергию по сравнению с другими возможными. Как мы знаем, для NaCl $\epsilon_{100} : \epsilon_{110} : \epsilon_{111} = 1 : 2,5 : 5,8$. Напротив, слюда дает очень хорошее расщепление только по одной плоскости, но весьма плохое по остальным и закрытых форм не образует.

Выше (§ V.15) мы указывали, что энергия образования единицы новой поверхности хрупких кристаллов близка к удельной полной поверхностной энергии; энергия же образования новой поверхности пластичных кристаллов может значительно превосходить удельную поверхностную энергию ввиду происходящего одновременно смещения атомов. Плоскости с наименьшими значениями σ_{hkl} таких кристаллов становятся плоскостями скольжения. Так, при растяжении гексагонального монокристалла Zn (C/a равно 1,8 вместо 1,63 плотной гексагональной упаковки, т. е. связи вдоль оси C ослаблены, рис. V.24, *a*) плоскостью скольжения является (0001) . Если усилие скольжения P направлено вдоль оси C , то плоскости скольжения поворачиваются в сторону этого вектора (рис. V.24, *b*). Если цинк подогреть до $300^\circ C$ и растянуть, то на штабике проступают границы скользящих вдоль друг друга пачек плоскостей (рис. V.24, *c*).

На рис. V.25, *a* показаны формы медленного роста льда. При медленном замерзании прудов лед растет так, что его ось C перпендикулярна поверхности пруда. Его пластинки, как листья, лежат на поверхности. Если вырезать из льда брусок так, чтобы его ось была перпендикулярна оси C , положить его на опоры и попытаться разрезать нагруженной проволокой, брусок будет жестко прямой до момента излома, несмотря на значительный груз (рис. V.25, *b*). Если же ось бруска перпендикулярна поверхности воды, т. е. совпадает с осью C , то даже при очень малой нагрузке появится пластическая деформация, вызванная скольжением пластинок льда параллельно плоскости (0001) (рис. V.25, *c*).

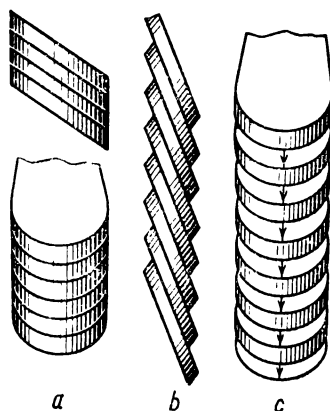


Рис. V.24. Деформация при растяжении монокристалла Zn [5]

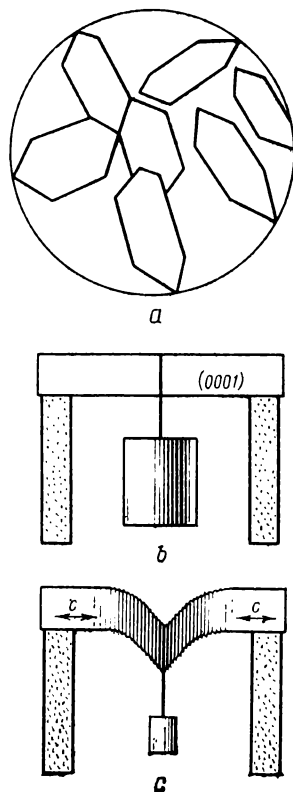


Рис. V.25. Кристаллы льда:
a — формы их медленного роста [4]; *b* — деформация ледяного бруска, вырезанного перпендикулярно и *c* — параллельно плоскости (0001)

Это явление лежит в основе гигантских природных процессов, вызванных течениями горных ледников под нагрузкой собственной массы. Ледники, достигая многих километров в длину и ширину, текут к подножию гор из зоны вечных снегов в зону таяния, дают начало бурным горным рекам, тащат с собой скалы и камни. Весь север Советского Союза хранит незаживающие следы деятельности льдов ледникового периода.

В некоторых курсах отмечается, что в кубических кристаллах в качестве плоскости скольжения господствует $\{111\}$, а в гексагональных $\{0001\}$. Последнее утверждение обычно справедливо, поскольку ось C

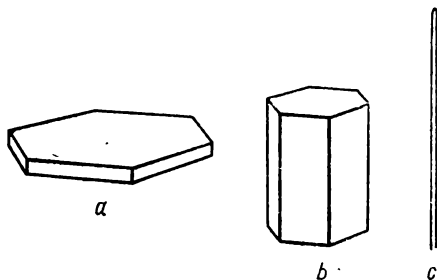


Рис. V.26. Формы роста кристаллов средних сингоний

особая. Что же касается кубических кристаллов, то плоскость скольжения должна зависеть не только от вида симметрии, но и от пространственной группы, но и от характера связи. Так, в ионном кристалле NaCl наименьшая свободная поверхностная энергия отвечает плоскостям $\{100\}$, а в ковалентном кристалле алмаза — плоскостям $\{111\}$. В сфалерите, в арсениде галлия и других такой плоскостью также считались плоскости $\{111\}$.

Однако в [18] было показано, что ими являются плоскости $\{110\}$, что должно быть в первую очередь отнесено за счет смешанного ионно-ковалентного характера связи.

Наконец, как мы видели, наличие у вида симметрии особой полярной оси означает, что величина и характер свойства вдоль этой оси в сторону одного или другого конца оси могут быть различны.

В заключение отметим, что хотя кристаллы кубической сингонии, особенно вида симметрии $Q_h — m\bar{3}m$, всего ближе к изотропным средам и совершенно изотропны по отношению к показателю преломления, электрической проводимости и ряду других свойств, однако и в случае кубических кристаллов, как показывают количественные оценки, значения величины поверхностной энергии, прочности, упругости в разных направлениях весьма сильно различаются (см. § V.15 и сл.).

Особенно ярко проявляется анизотропия кристаллов гексагональной, тетрагональной и тригональной сингоний, т. е. имеющих главную ось. В этом случае в направлении этой оси значения свойства часто отличаются на несколько порядков от значений свойства перпендикулярно главной оси. Даже формы роста монокристаллов средних сингоний часто представлены либо призмами с очень большим отношением поперечника основания к высоте (рис. V.28, а) — пластинки, либо с малым (V.26, b) — столбики, и очень малым — иглы, усики (рис. V.26, c).

Монокристаллы низших сингоний в этом отношении даже уступают монокристаллам средних сингоний.

Кристаллы средних сингоний часто проявляют слоистость структуры, например знакомые нам графит, иодид кадмия, сульфид молибдена и др. (§ 1.22). Вследствие этого между слоями легко проникают как реагирующие с монокристаллом вещества (с разрывом длинных связей и присоединением к ним атомов), так и раскалывающее лезвие.

III. СИММЕТРИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И СВОЙСТВА КАК РЕЗУЛЬТАТ СУПЕРПОЗИЦИИ СИММЕТРИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА И СИММЕТРИИ ПОЛЯ. НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕНЗОРНОГО АНАЛИЗА

§ 17. Некоторые понятия тензорного анализа. Тензоры нулевого и первого рангов. Тензоры второго ранга

Термин *тензор* был впервые применен для описания величины механического напряжения; тензиметрия — наука о величине механических напряжений. В дальнейшем тензорный анализ вырос в учение о зависимости величины некоторой функции f от направления и само значение f стало определяться величиной тензора. Тем самым и тензор можно себе представить как математическую функцию, точно описывающую изменение физических величин с направлением. А так как зависимость последних от направления может быть и очень простой и очень сложной, то было введено представление о тензорах разных рангов (валентностей). См. [30].

Приложения тензорного анализа в кристаллофизике для освещения вопросов, составляющих содержание данной главы, очень разнообразны. Они вылились в самостоятельное научное направление, не отраженное в классической кристаллофизике или почти не отраженное в ней. В лучших современных трудах по квантовой теории твердых тел в качестве объектов предпочитают рассматривать кубические кристаллы, практически изотропные в отношении многих свойств, даже таких векторных свойств, как скорость света (см., например, [29]). В лучших учебниках, как, например, [2], касающиеся подобных вопросов главы (в нашем примере гл. 4) крайне коротки; не совсем понятно для начинающих объясняют суть подхода самого метода и выбирают в качестве примера свойства, являющиеся весьма сложной моделью.

Нам представилось необходимым в данной книге остановиться на подходах тензорного анализа к решению более простых задач на примере тензоров второго ранга и характеристических поверхностей второго порядка, к пониманию которых читатель подведен в предыдущих параграфах (оптические индикатрисы, симметрия теплопроводности и коэффициента линейного расширения и т. п.). Мы уверены, что читатель, который заинтересуется рассматриваемым глубоким методом анализа, преодолеет первоначальные математические трудности и будет вознагражден возможностью прочесть содержа-

тельный труд [3], дважды вышедший в свет на русском языке. Рассматриваемая проблема имеет глубокое научно-методологическое значение, которое обычно остается вне изложения тензорного анализа.

В классической кристаллофизике рассматривался причинный ряд: симметрия внешней формы — внутреннего свойства — физического явления. В XX в. возникло отчетливое понимание того, что материя выражена двумя категориями: веществом и полем. Значит, *симметрия физического процесса является результирующей симметрии вещества и симметрии поля*. Тензорный анализ нам представляется особенно ценным потому, что позволяет дать количественную оценку силе этого взаимодействия.

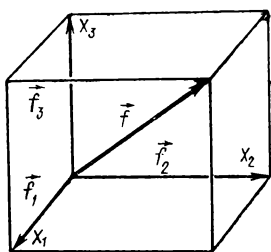


Рис. V.27. Три векторные компоненты вектора $\mathbf{f}$

Тензор нулевого ранга. Знакомые нам скалярные величины — величины, не зависящие от направления, и, значит, от выбора координат, являются в математическом отношении *тензорами нулевого ранга*. Подобные тензоры характеризуются одним числом.

Тензор первого ранга. Вектор является в математическом отношении *тензором первого ранга*. Векторная функция $\mathbf{f}$ (если оси координат выбраны) может быть, как широко известно из курса физики, разложена на 3 компоненты $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \mathbf{f}_3$, параллельные осям координат x_1, x_2, x_3 (рис. V.27).

Каждой компоненте отвечает только одно строго определенное значение. Скалярные компоненты вектора $\mathbf{f}$ обозначаются светлым шрифтом: f_1, f_2, f_3 .

Тензоры второго ранга и определяемые ими свойства. При рассмотрении таких векторных свойств, как, например, электрическая проводимость, приходится, с учетом большой сложности явления (вызванной суперпозицией симметрии поля и симметрии строения вещества), пользоваться *тензорами второго ранга*. В самом деле, если электрическое поле, определяемое вектором $\mathbf{E}$, действует на изотропный проводник, то по последнему течет ток, величина которого характеризуется плотностью тока $\mathbf{J}$ (отнесенной к единице сечения, перпендикулярного направлению тока). При этом

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (\text{V.11})$$

где σ — удельная электрическая проводимость, являющаяся коэффициентом пропорциональности (рис. V.28).

Компоненты E_1, E_2 , и E_3 определяют значения вектора $\mathbf{E}$ вдоль осей координат x_1, x_2 и x_3 , которыми удобнее пользоваться для обозначений тензоров, чем обычными x, y, z (см. ниже). Компоненты J_1, J_2 и J_3 также определяют значения вектора $\mathbf{J}$ вдоль осей координат.

В изотропном проводнике и при соблюдении закона Ома имеют место зависимости:

$$J_1 = \sigma E_1; J_2 = \sigma E_2; J_3 = \sigma E_3, \quad (\text{V.12})$$

т. е. прямая пропорциональность. Заметим, что так как среда изотропная, то величина σ не зависит от направления. Явление описывается тензором первого ранга, возникающим из-за анизотропии самой поля.

В случае анизотропии среды векторное свойство σ зависит от направления. Значение каждой компоненты J_1 , J_2 и J_3 является теперь результирующей соответствующих компонент E_1 , E_2 ,

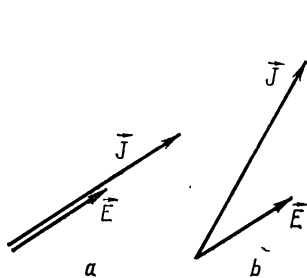


Рис. V.28. Векторные зависимости между напряженностью поля и плотностью тока в изотропном (a) и анизотропном проводнике (b)

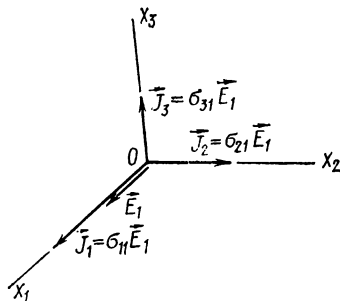


Рис. V.29. Векторные компоненты плотности тока в случае поля, приложенного вдоль осей x

E_3 , т. е. каждая из компонент J должна выражаться через все компоненты E . Для описания этой гораздо более сложной картины необходима система уравнений

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \sigma_{11} E_1 + \sigma_{12} E_2 + \sigma_{13} E_3 \\ J_2 &= \sigma_{21} E_1 + \sigma_{22} E_2 + \sigma_{23} E_3 \\ J_3 &= \sigma_{31} E_1 + \sigma_{32} E_2 + \sigma_{33} E_3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.13})$$

где σ_{11} , σ_{12} , ... — константы.

Первый индекс при σ определяет компоненту J , второй — компоненту E . В общем случае для описания электрической проводимости кристалла мы должны задать девять коэффициентов σ и т. д. Их записывают для удобства таблицей типа

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{V.14})$$

Тензор второго ранга определяется таким образом девятью числами.

Итак, тензор нулевого ранга определяется одним числом, которое не зависит от выбора координат. Тензор первого ранга — тремя числами, каждое из которых относится к одной из осей. Тензор второго ранга — девятью числами, каждое

из которых относится к одной из двух осей и которые комбинируются попарно. Число индексов при коэффициенте соответствует рангу тензора: при ранге 0 — индексов нет; при ранге 1 — индексов 1; при ранге 2 — индексов 2.

Из (V.13) следует важный вывод, что в общем случае анизотропной среды вектор свойства J не может совпадать по направлению с вектором поля E . Этот не совсем очевидный вывод становится наглядным, если упростить уравнение (V.13), приложив поле вдоль одной из осей, например x_1 . Тогда $E = [E_1 00]$.

Если среда изотропна, то из (V.13) **вытекает**, что $J_1 = \sigma E_1$; $J_2 = J_3 = 0$. Если же среда анизотропна, то из (V.13) следует, что $J_1 = \sigma_{11}E_1$; $J_2 = \sigma_{21}E_1$ и $J_3 = \sigma_{31}E_1$. Возникает не только продольный вектор $J_1 = \sigma_{11}E_1$, но и перпендикулярные к нему $J_2 = \sigma_{21}E_1$ и $J_3 = \sigma_{31}E_1$ (рис. V.29). На главной диагонали (V.14) стоят коэффициенты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} .

§ 18. Главные значения свойств и характеристические поверхности

Опираясь на только что описанный прием, интерпретацию явления можно упростить, если приложить поле E не вдоль произвольно выбранной оси x_1 , но так, чтобы оно совпадало с главными осями кристалла. Тогда матрица (V.14) переходит в

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \text{ или проще } \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (\text{V.15})$$

В таком случае значения σ_1 , σ_2 и σ_3 называют **главными значениями свойства**, в нашем примере электрической проводимости.

Отличие кристалла от изотропной среды состоит (в отношении данного свойства) в степени различия главных коэффициентов σ_1 , σ_2 , σ_3 .

Кубические кристаллы имеют **главные коэффициенты** электрической проводимости, равные по всем 3 главным осям: $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, т. е. ведут себя как и з о т р о п н а я среда. Кристаллы средних сингоний характеризуются $\sigma_1 = \sigma_2 \neq \sigma_3$, причем σ_3 относится к направлению главной оси. В направлениях, ей перпендикулярных, электрическая проводимость одинакова. Кристаллы низших сингоний характеризуются $\sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \sigma_3$, т. е. значения электрических проводимостей по главным осям **р а з л и ч н ы**.

Очень важно также понятие симметричного тензора второго ранга. Приложив поле E в направлении оси x_1 , измерим J_2 и σ_{21} в направлении оси x_2 . Теперь приложим поле E в направлении оси x_2 и измерим J_1 и σ_{12} в направлении оси x_1 . Тензор симметричен, если $\sigma_{12} = \sigma_{21}$; в общем случае, если $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

Многие свойства кристаллов, как и электрической проводимости, являются **симметричными тензорами второго ранга**. Сюда относятся,

например, поляризуемость, диэлектрическая проницаемость, тепло, проводность, коэффициент теплового расширения, скорость света-коэффициент преломления и т. д.

Сделанный выше вывод является общим и имеет большое практическое применение.

Характеристические поверхности в тензорной интерпретации. Характеристическая поверхность второго порядка — это геометрическая интерпретация симметричного тензора второго ранга. Большинство тензоров второго ранга, описывающих свойства кристаллов, не только симметричны (кроме, например, термо-э.д.с), но и центросимметричны, что связано с принципом Неймана. Поэтому в общих случаях удобно вместо электрической проводимости (на примере которой велось до сих пор обсуждение) обозначить симметричный тензор S .

Если S_1 , S_2 и S_3 — главные компоненты симметричного тензора и, значит, описываемого им свойства, то общее уравнение характеристической поверхности второго порядка может быть записано так:

$$S_1 X_1^2 + S_2 X_2^2 + S_3 X_3^2 = 1. \quad (V.16)$$

Но, как известно из аналитической геометрии, для эллипсоида

$$\frac{X_1^2}{a^2} + \frac{X_2^2}{b^2} + \frac{X_3^2}{c^2} = 1. \quad (V.17)$$

Из (V.16) и (V.17) следует, что полуоси характеристической поверхности эллипсоида равны $1/\sqrt{S_1}$, $1/\sqrt{S_2}$ и $1/\sqrt{S_3}$ (рис. V.30, а).

Обратим внимание на то, что если один член уравнения (V.17) отрицателен, т. е.

$$\frac{X_1^2}{a^2} + \frac{X_2^2}{b^2} - \frac{X_3^2}{c^2} = 1, \quad (V.18)$$

то поверхность является однополостным гиперболоидом (рис. V.30, б), если два — то двуполостным (рис. V.30, в).

Возвращаясь к принципу Неймана, мы можем теперь сказать, что свойства характеристических поверхностей второго порядка при ори-

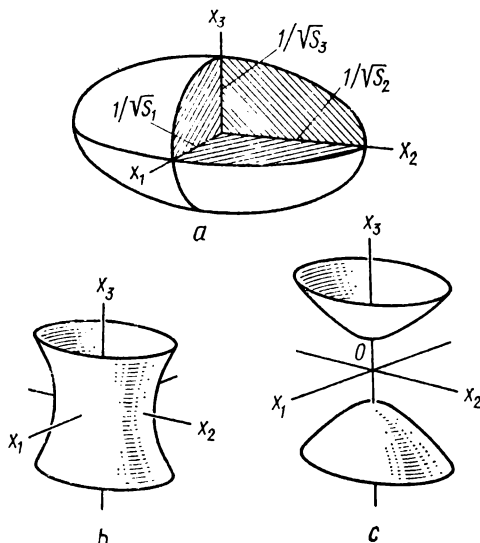


Рис. V.30. Характеристические поверхности второго порядка в тензорной интерпретации:

а — трехосный эллипсоид; б — гиперболоид однополостный; в — гиперболоид двуполостный

ентации их осей X_1 , X_2 и X_3 по кристаллографическим осям X , Y и Z связаны с симметрией кристалла так, как это следует из принципа Неймана. Симметрия явления должна включать в себя симметрию кристалла. Для кубической сингонии характерны четыре оси 3. Характеристическая поверхность только тогда может включать в свою симметрию четыре оси 3, когда она имеет форму шара. Тензор, приведенный к осям кристалла (см. выше), имеет вид

$$\begin{bmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}$$

В случае одноосных кристаллов поверхность второго порядка, могущая обладать одной главной осью, центром симметрии или плоскостями симметрии разных точечных групп, является эллипсоидом вращения и его тензор имеет вид

$$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_1 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$$

В случае двuosных кристаллов тензор усложняется. Например, для ромбических (три взаимно перпендикулярные оси 2) трехосный эллипсоид. Тензор имеет вид

$$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$$

Характеристическая поверхность — трехосный эллипсоид и т. д.

Приведенные выше примеры являются частными случаями из общих выводов тензорного анализа относительно влияния кристаллографической симметрии на свойства, описываемые симметричными тензорами второго ранга (см., например, [3, с. 38]).

Ниже мы остановимся еще на наиболее частых случаях, когда симметрия свойства выше симметрии кристалла.

Очевидно, такое положение должно иметь место, например, во всех случаях, когда свойство описывается симметричным тензором второго ранга, т. е. характеристическая поверхность при положительных значениях симметричных тензоров S_{ij} является эллипсоидом. В случае кубической сингонии ($S_1 = S_2 = S_3$ и $1/\sqrt{S_1} = 1/\sqrt{S_2} = 1/\sqrt{S_3}$) эллипсоид превращается в шар. В случае средних сингоний ($S_1 = S_2 \neq S_3$ и $1/\sqrt{S_1} = 1/\sqrt{S_2} \neq 1/\sqrt{S_3}$) — это эллипсоид вращения. Если $S_3 > S_1 = S_2$ — эллипсоид вытянутый, если $S_3 < S_1 = S_2$ — сплюснутый.

Низшие сингонии характеризует трехосный эллипсоид ($S_1 \neq S_2 \neq S_3$; $1/\sqrt{S_1} \neq 1/\sqrt{S_2} \neq 1/\sqrt{S_3}$). См. рис. V.16, d.

Вопросы и задачи

1. Что такое особая полярная ось? В каких видах симметрии она присутствует?
2. В каких видах симметрии возможны: а) пьезоэлектричество? б) пироэлектричество? в) сегнетоэлектричество? г) вращение плоскости поляризации?
3. Являются ли экстенсивные термодинамические свойства векторными? Являются ли интенсивные термодинамические свойства векторными?
4. Зависит ли удельная поверхностная энергия от направления?
5. Охарактеризуйте содержание физико-химической механики.
6. Существует ли связь между микротвердостью кристалла и его удельной поверхностной энергией?
7. Каково отношение $\epsilon_{111} : \epsilon_{110} : \epsilon_{100}$ для ионных кристаллов со структурой NaCl?
8. Можно ли расколоть кристалл KCl по граням $\{110\}$ или $\{111\}$? Какова термодинамически устойчивая форма поверхности такого кристалла?
9. Как зависят hkl плоскостей спайности от характера химической связи кубических кристаллов в структурах типов меди, алмаза, сфалерита?
10. Что такое термодинамическая шкала твердости?
11. Существует ли параллелизм между микротвердостью полупроводников и расчетными значениями их удельной поверхностной энергии?
12. Что такое тензоры нулевого, первого и второго ранга?
13. Сколькими числами они описываются? Как связано число индексов при коэффициентах с рангом тензора?
14. Что такое главные значения свойств?
15. Что такое симметричные тензоры второго ранга? Характеристические поверхности второго порядка?
16. В чем суть принципа Неймана? Закона Фриделя? В чем состоят возможные нарушения закона Фриделя и практическое использование подобных эффектов в рентгеновском анализе?
17. В чем состоит механизм сегнетоэлектрического и пьезоэлектрического эффектов?

Литература к гл. V

1. Сонин А. Беседы о кристаллографии. — М.: Атомиздат, 1976.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. 2-е изд. — М.: Физматгиз, 1962.
3. Най Дж. Физические свойства кристаллов. — М.: ИЛ, 1960.
4. Kleber W. Einführung in die Kristallographie. Berlin: Web-Verlag, Technisk., 1969.
5. Лейнвейн Ф., Зоммер-Кулачевски Ш. Кристаллография. — М.: Высшая школа, 1968.
6. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. — М.: Мир, 1965.
7. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. — М.: Тектеоретиздат, 1950.
8. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела. — Томск: Красное знамя, 1937.
9. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. — М.: Знание, 1958; Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений. М., 1936.
10. Born M., Stern D. Ber. d. Preuss. Akad., 48, 901, 1919.
11. Френкель Я. И. Электрическая теория твердых тел. Л., 1924, с. 199 и сл.
12. Yamada M. Phys. Zeitschr., 24, 364, 1923; 25, 52, 1924.
13. Seitz E. Modern Theorie of solids. N. Y. — London, 1940.
14. Harkins W. D. J. Chem. Phys., 10, 268, 1942.

15. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 106, 687, 1956.
16. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. — ЖОХ, 26, 958, 1956.
17. Gilman J. J. Appl. Phys., 31, 2208, 1960.
18. Pfister H. Z. Naturforsch., 10 a, 79, 1955.
19. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 124, 129, 1959.
20. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 4, 2174, 2176, 1959.
21. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 5, 225, 1960.
22. Горюнова Н. А. и др. — ЖТФ, 27, 1408, 1957.
23. Гинье А. Рентгенография кристаллов. — М.: Физматгиз, 1961.
24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. С. Статистическая физика. 2-е изд. — М.: Изд-во АН СССР, 1964.
25. Merz W. J. Phys. Rev., 76, 1221, 1949.
26. Shirane G., Takeda A. J. Phys. Soc., 7, 1, 1952.
27. Todd S. S., Lorenson R. E. J. Am. Ch. Soc., 74, 2043, 1952.
28. Bann C. W. Chemical Cristallographie, 1946.
29. Frazer B. C., Danner H., Pepinsky R. Phys. Rev., 100, 745, 1955.
30. Акивис М. А., Гольдберг В. В. Тензорное исчисление. 2-е изд. — М.: Наука, 1972.
31. Переломова Н. В., Тагиева М. М. Задачник по кристаллофизике. — М.: Наука, 1972.
32. Блинц Р., Жекс Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. — М.: Мир, 1975.
33. Толанский С. Революция в оптике. — М.: Мир, 1971.
34. Смоленский Г. А., Боков В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — М.: Наука, 1971.
35. Fatuzzo E., Merz W. J. Ferroelectricity. Amsterdam: Nort Holland. Publ., 1967.
36. Müser H. E., Peterson J. Fortschritte der Physik, 19, 559, 1971.
37. Meyer R. B., Liebert L. и др. J. Phys. Letters, 36, 69, 1975.
38. De Gennes P. G. The physics of liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1974.
39. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 51, 1869, 1977.
40. Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 4, 611, 1968.
41. Ормонт Б. Ф. — Изв. ЛЭТИ, вып. 64, с. 10, 1968.

Глава VI

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ И ДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКИ

§ 1. Порядок реакции

Из закона действующих масс (§ III.10) следует, что химическое равновесие — равновесие подвижное. Само по себе достижение равновесного состояния целиком зависит от скорости протекания реакции, и мы знаем примеры, когда равновесные состояния не могут быть реализованы, несмотря на то что ΔG реакции сильно отрицательно. Это имеет место, например, в случае смеси водорода и кислорода (гремучий газ), которая в отсутствие огня или катализатора может храниться тысячелетиями, не превращаясь в воду. Не находится в равновесном состоянии любое взрывчатое вещество.

Учение о скоростях химических реакций называется *химической кинетикой*. Этот важный раздел физической химии позволяет оценить перспективы протекания желательных или нежелательных нам реакций, если самопроизвольное их протекание разрешено знаком термодинамического потенциала (см. § III.15, 16, [1], гл. IV; [2], гл. XXVII).

Химическая кинетика различает взаимодействия в гомогенных (однофазных) системах (газовые реакции, процессы в растворах и т. п.) и в гетерогенных системах: фазовые превращения твердое — твердое $A_\alpha = A_\beta$, взаимодействие между твердыми фазами $A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}}$ или твердые фазы — газ и др.

Наряду с существенными различиями этих процессов следует отметить и их общие закономерности. В основе химической кинетики лежит допущение, вытекающее из закона действующих масс (III.10): скорость химической реакции пропорциональна концентрации исходных веществ в данный момент времени. Аналогично определяется и скорость обратной реакции. Поэтому приходится различать порядок реакции.

Порядок реакции. Реакции могут быть *мономолекулярные*, $A_2 = A + A$, *бимолекулярные* $A_2 + B_2 = 2AB$ и т. д. в зависимости от того, сколько молекул (одинаковых или разных) одновременно вступают друг с другом во взаимодействие: одна, две, три и т. п.

Раньше мономолекулярные реакции назывались реакциями первого порядка, бимолекулярные — реакциями второго порядка и т. д., но в настоящее время считают, что может быть существенное различие, например, между реакциями мономолекулярными и первого порядка.

Судить о порядке реакции по ее суммарному уравнению нельзя. В суммарной реакции может принимать участие много разных молекул, характер же реакции будет определяться тем, сколько фактически мо-

лекул взаимодействует на каждом отдельном ее этапе. Поэтому приходится устанавливать *механизм* реакции.

Теория и практика показывают, что тримолекулярные и более сложные реакции маловероятны: для их протекания необходимо соударение нескольких молекул, вероятность чего гораздо меньше вероятности соударения двух молекул в бимолекулярной реакции и тем более вероятности мономолекулярных реакций, где реагирует сама по себе каждая отдельно взятая молекула (распадается, превращается в изомер, т. е. молекулу того же состава, но иного строения, и т. п.).

Поэтому практически наиболее важны мономолекулярные и бимолекулярные реакции и близкие к ним по типу.

§ 2. Мономолекулярные реакции

Скорость мономолекулярной реакции $A \rightarrow B$. Скорость мономолекулярной реакции, равная уменьшению концентрации C_A во времени, согласно закону действующих масс пропорциональна концентрации C_A вещества A :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A, \quad (\text{VI.1})$$

где k — константа скорости, коэффициент пропорциональности, постоянный для данных T и p . Перепишав уравнение $-\frac{dC_A}{C_A} = kdt$, интегрируем $-\ln C_A = kt + \text{const}$. Концентрация A в момент времени $t=0$ может быть обозначена $C_{0,A}$. Находим $\text{const} = -\ln C_{0,A}$, а следовательно, $-\ln C_A = kt - \ln C_{0,A}$, или $\ln (C_{0,A}/C_A) = kt$. Значит,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_{0,A}}{C_A} \quad \text{и} \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{2,303}{k} \lg \frac{C_{0,A}}{C_A}. \quad (\text{VI.2})$$

Отсюда видно, что в случае мономолекулярных реакций размерность константы скорости с^{-1} . Очень важно, что время t зависит только от отношения концентраций, а не от их абсолютных величин*. Поэтому скорость мономолекулярных реакций, или время превращения некоторой части вещества, не зависит от разбавления. В единицу времени превращается строго определенная, постоянная доля вещества. Часто выражение (VI.2) пишут в иной форме. Исходную молярную концентрацию $C_{0,A}$ обозначают a . Принимают, что за время t испытала превращение молярная доля x . Следовательно, к моменту t осталась молярная концентрация $a - x$ исходного вещества. Отсюда

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}. \quad \{(\text{VI.3})$$

*Это естественно, потому что для протекания мономолекулярной реакции нужна только одна молекула и нет нужды в соударении двух молекул (вероятность которого зависит от концентрации).

Псевдомономолекулярные реакции.¹ Бимолекулярные и другие реакции иногда протекают по уравнению мономолекулярных. Такие реакции называются *псевдомономолекулярными*. Мономолекулярные и псевдомономолекулярные (в данном примере бимолекулярные) реакции являются реакциями первого порядка. Подобные явления наблюдаются, если, например, реакция идет в растворе и растворенное вещество реагирует с растворителем.

В качестве примера рассмотрим реакцию инверсии тростникового сахара, состоящую в присоединении воды в водном растворе:



Концентрация воды практически неизменна. Поэтому бимолекулярный процесс идет по уравнению (VI.1).

Мы уже говорили, что в сложных реакциях, например $A + B + C + D$, одновременное взаимодействие, требующее соударения четырех молекул, маловероятно. Практически реакция идет по стадиям, например $A + D = AD$; $AD + C = ACD$; $ACD + B = AB + BC...$ и т. п. Скорость суммарной реакции поэтому определяется скоростью наиболее медленного этапа.

Очень важны в теории полупроводников диффузионные процессы. Простейшими являются реакции на границе твердое — газ и твердое — раствор, например водный. Рассмотрим последний случай (типичный для реакций травления поверхности полупроводников). Опустим кристалл кальцита $CaCO_3$ в раствор соляной кислоты с концентрацией C_0 (рис. VI.1). Реакция



в действительности протекает по первому порядку, хотя явно немномолекулярна.

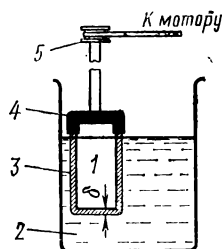


Рис. VI.1. Экспериментальное определение кинетики растворения кристалла, например $CaCO_3$, в соляной кислоте:

1 — кристалл кальцита; 2 — раствор соляной кислоты; 3 — диффузионный слой толщиной δ на границе между кристаллом и раствором (заштрихован); 4 — держатель кристалла, соединённый с мешалкой 5

§ 3. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции

Рассмотрим реакцию $A_1 + A_2 = B_1 + B_2$. Обозначим концентрации соответственно C_1 , C_2 , $\bar{C}_1$ и $\bar{C}_2$. Скорость реакции можно измерить по возрастанию концентрации B_1 ($\bar{C}_1$) или B_2 ($\bar{C}_2$). Будем регистрировать возрастание концентрации B_1 . Допустим сначала, что концентрация A_2 (C_2) очень велика (например, A_2 — растворитель). Этот случай мы уже рассматривали (реакция инверсии тростникового сахара и др.). Тогда $d\bar{C}_1/dt = k_1 C_1$, где C_1 — концентрация A_1 . Если в большом избытке находится A_1 , тогда $d\bar{C}_1/dt = k_2 C_2$, где C_2 — концентра-

ция A_2 . Если концентрации A_1 и A_2 заметно изменяются во время реакции, то по тому же закону действующих масс следует ожидать

$$\frac{d\bar{C}_1}{dt} = k' C_1 C_2. \quad (\text{VI. 4})$$

Но скорость реакции одинакова как для убывания концентрации исходных веществ, так и для возрастания концентрации продуктов, так что

$$-dC_1/dt = d\bar{C}/dt$$

и, следовательно,

$$-\frac{dC_1}{dt} = k' C_1 C_2. \quad (\text{VI. 5})$$

Это уравнение скорости бимолекулярной реакции.

Размерность константы скорости такой реакции (концентрация $^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) отражает зависимость скорости от концентрации, а не только от времени.

Тримолекулярные реакции возникают значительно реже

бимолекулярных и в полупроводниковой и технике менее важны. На рис. VI.2 показан ход мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной реакций в координатах $C = f(t)$, где C — концентрация исходного вещества, убывающая в процессе реакции. Из рисунка видно, что быстрее всех протекают мономолекулярные реакции.

Иногда ход реакции иллюстрируется обращенными кривыми (см. рис. VI. 14), на которых показан рост во времени t концентрации C продукта реакции.

§ 4. Правило ступеней. Энергия активации

До сих пор мы рассматривали зависимость скорости реакции от концентраций веществ и порядка реакции, т. е. от количества реагирующих на каждом этапе молекул. Мы не вскрыли при этом содержания константы скорости реакции k : она рассматривалась формально. Такой подход нас не может удовлетворить. Займемся этой стороной проблемы.

Потенциальная кривая. Допустим, что атомы 1 моля вещества, например Sn, находящегося в состоянии пара, сближаются из бесконечности, образуя конденсированное, например твердое, тело. В энергетическом отношении этот процесс описывается потенциальной кривой (см. рис. VI.3).

Сближение частиц влечет за собой понижение энергии системы, сначала медленное, по приближении же к межатомным расстояниям, близким к равновесному r_0 , — быстрое. Кривая описывает «потенциальную яму». По достижении равновесного расстояния дальнейшее сближение частиц связано с быстрым ростом сил отталкивания, так что кривая в целом имеет вид, показанный на рис. IV.11.

Иногда в системе могут возникнуть два минимума и более. Примером является система $\text{Sn}_\alpha \rightarrow \text{Sn}_\beta \rightarrow \text{Sn}_\gamma$. При сближении атомов олова могут возникнуть три твердые модификации: высокомолекулярная Sn_γ (ромбическая); устойчивая при комнатной температуре Sn_β (тетрагональная) и низкотемпературная Sn_α (кубическая), устойчивая ниже -18°C . Какая из форм образуется, если кристаллизация пара проводится, например, при 40°C ? Термодинамически устойчивая тетрагональная модификация? Оказывается, вовсе не обязательно.

Правило ступеней. Оствальд сформулировал схематическое правило ступеней: если возможно образование (из пара или раствора) нескольких кристаллических форм, то сперва образуется менее устойчивая (лабильная) форма, которая затем переходит в более устойчивую,

как если бы система скатывалась в наинизшее энергетическое состояние не сразу, а переходя с одной ступеньки на следующую, более низкую. В действительности же энергетическая кривая имеет форму, показанную на рис. VI.3. Например, между двумя потенциальными ямами, отвечающими уровням энергии форм α и β , имеется потенциальный барьер. Система не может попросту скатиться с уровня H_β или G_β на уровень H_α или G_α , уменьшив энтальпию на $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} \simeq 2,1$ Дж/моль. Это можно осуществить, если ей будет сообщена энергия активации $A_{\beta \rightarrow \alpha}$, достаточная для преодоления потенциального барьера в несколько десятков джоулей. Очень важно, что высота потенциального барьера часто в десятки и в сотни раз больше, чем разность энергий состояний α и β , равная $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ (соответственно $\Delta G_{\beta \rightarrow \alpha}$).

Очень высокий потенциальный барьер — порядка более 420 Дж/моль (см. § VI.10) препятствует переходу термодинамически неустойчивого алмаза в устойчивый графит при комнатной температуре и $P = 101\,325$ Па. Само же уменьшение стандартной энтальпии системы при этом переходе очень мало, примерно 2,09 Дж/моль.

Синтез алмаза и правило ступеней. Искусственное получение алмаза представляет большой теоретический и практический интерес,

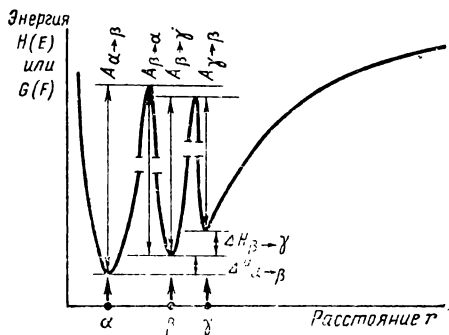


Рис. VI.3. Правило ступеней: схема с энергиями активации $A_\alpha = A_\beta$ и т. д.

Его синтез возможен двумя принципиально разными путями. Первый путь — получение алмаза из графита.

В стандартных условиях $\Delta G_{298}^0 \text{ графит} \rightarrow \text{алмаз} = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298} = 2,87 \text{ кДж/моль}$, т. е. реакция невозможна.

В монографиях рассматриваются условия, в которых такую реакцию можно осуществить, т. е. для которых $\Delta G_T = 0$. Это очень трудные условия высоких температур и высоких давлений, тем более высоких, чем выше температура.

Однако потенциальный барьер этой реакции чрезвычайно высок (см. выше); причиной этого является очень большая энергия атомизации алмаза, порядка 711,8 кДж, на число N_0 (постоянная Авогадро) атомов. Каждый атом осуществляет по 4 связи, но каждая связь удерживает два атома. Общее число связей равно $4/2 N_0 = 2 N_0$. На постоянную Авогадро связей в алмазе приходится таким образом 355,9 кДж. Это очень большая величина даже по сравнению с очень прочной связью в молекуле H_2 ($D_{H_2}/2 = 427,05/2 = 213,53 \text{ кДж}$ на число N_0 атомов). Таким образом, с точки зрения кинетики необходимо значительно повысить температуру, чтобы обеспечить достаточную скорость перестройки координационных полиэдров графита в координационные полиэдры алмаза и дальний порядок одной решетки в дальний порядок другой. Такой температурой оказывается температура порядка 1800—2000° С. Она и диктует равновесное давление порядка 20 265 МПа.

Правило ступеней подсказывает, однако, и другой путь получения алмаза: из атомного пара углерода. В этом случае первой возникнет метастабильная благодаря высокому потенциальному барьеру структура алмаза. Этот путь синтеза, возможно, и осуществил бессознательно английский оружейник Хенней в 1889 г. Поместив в ружейный ствол керосин и нагрев герметически закрытый ствол до 1000° С, он вызвал разложение керосина с образованием сажи. В последней были найдены очень твердые частицы весьма мелких размеров, которым была приписана предположительно структура алмаза. Образцы Хеннея хранились в музее. В 1945 г. английский рентгенограф Кэт Лонсдейл подтвердила рентгенографически, что в образце действительно есть алмазная пыль.

§ 5. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса

В общем случае с повышением температуры скорость реакции увеличивается. Повышением температуры на 10° С согласно правилу Вант-Гоффа увеличивается скорость реакции в 2—4 раза.

Приняв среднее увеличение скорости в 3 раза, находим, что повышение температуры на 100° С должно увеличить скорость реакции в $3^{10} = 59\,049 \simeq 60$ тыс. раз. Более точно мы оценим это влияние ниже,

Как отмечал А. В. Раковский [2], известно лишь очень немного реакций, на скорость которых повышение температуры действует отрицательно. Например, окисление NO в NO₂.

В 1947 г. нами в [16] было указано, что скорость химических реакций в гетерогенных системах может с повышением температуры уменьшаться. Этот вопрос будет специально рассмотрен в § VIII.32, поскольку он имеет очень большое практическое значение и важен прежде всего в технике получения жаростойких веществ и полупроводников.

Пока же перейдем к классическим методам оценки количественных зависимостей скорости реакции от температуры.

В основе этого подхода лежат уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса. Как мы знаем, уравнение (III.95) для констант равновесия $d \ln K / dT = \Delta H / RT^2$, с другой стороны, $K = K_1 / K_2$, где K_1 , K_2 — константы скорости. Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2} = \\ &= \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}, \end{aligned} \quad (\text{VI.6})$$

где $A_1 - A_2 = \Delta H$; A — энергия активации реакции (см. рис. VI.3). Такое уравнение может быть получено, если принять, что

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} + B \text{ и } \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} + B. \quad (\text{VI.7})$$

Уравнение типа (VI.7) называется уравнением Вант-Гоффа. Здесь B — постоянная или функция от T .

Аррениус принял $B = 0$, что отвечает экспериментальным данным. Тогда (уравнение Аррениуса)

$$\frac{d \ln K_v}{dT} = \frac{A}{RT^2} \quad (\text{VI.8})$$

(K_v — константа скорости реакции).

Интегрируя в пределах от T_1 до T_2 , получаем (A — постоянная)

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{A}{19,156} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{VI.9})$$

Неопределенный интеграл дает

$$\lg K_v = -\frac{A}{19,156} + C, \quad (\text{VI.10})$$

где (рис. VI.4, ср. с рис. III.18 и III.19) C — постоянная интегрирования. Уравнения (VI.9) и (VI.10) позволяют более точно оценить влияние температуры на скорость химических реакций (табл. VI.1).

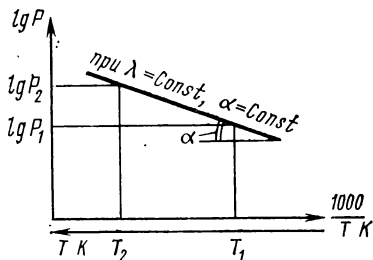


Рис. VI.4. Зависимость логарифма константы скорости K_v от обратной температуры и угла наклона кривой от величины энергии активации ($\lg p_1 = \lg K_1$, $\lg p_2 = \lg K_2$)

Таблица VI.1

$A_{\text{кДж}}$	$\lg \frac{K_{1000}}{K_{300}} = \frac{A \cdot 10^3}{19,156} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{1000} \right)$	1 с при 1000 К отвечает при 300 К
167,5	$\frac{167,5 \cdot 10^3}{19,156} (0,0023) = 20,1$	$10^{20,1} \text{ с} = 10^{13} \text{ лет}$
83,73	$\frac{83,73 \cdot 10^3}{19,156} (0,0023) = 10,0$	$10^{10} \text{ с} = 300 \text{ лет}$
62,80	$\frac{62,80 \cdot 10^3}{19,156} (0,0023) \simeq 7,5$	$10^{7,5} \text{ с} \simeq 1 \text{ год}$
41,87	$\frac{41,87 \cdot 10^3}{19,156} (0,0023) = 5,0$	$10^5 \text{ с} = 1,14 \text{ сут}$
20,93	$\frac{20,93 \cdot 10^3}{19,156} (0,0023) = 2,5$	$10^{2,5} \text{ с} = 400 \text{ с}$
8,37	$\frac{8,37 \cdot 10^3}{19,156} (0,0023) = 1,0$	10 с

Учтено, что 1 год равен $60 \times 60 \times 24 \times 365 = 3,1 \cdot 10^7 \text{ с}$. При $A < 2093 \text{ кДж}$ наблюдение реакции при 300 К затруднено, как и при $A > 62,80 \text{ кДж}$.

Отсюда следует важнейший практический вывод о том, что *ускоряющее влияние температуры чрезвычайно зависит от энергии активации*.

§ 6. Скорость реакции и химическое средство

В классической химии некоторое время обсуждался вопрос о корреляции между кинетикой реакции и химическим средством.казалось, что скорость должна быть тем больше, чем выше средство. Но после сказанного в § VI.5 очевидно, что корреляции между этими свойствами системы нет. Скорость реакции прежде всего определяется ее константой, которая зависит от энергии активации, от высоты потенциального барьера. На примере реакции $C_{\text{алм}} = C_{\text{графит}}$ мы видели, что потенциальные барьеры могут измеряться десятками килоджоулей, тогда как ΔG_T реакции, характеризующая средство, не превышает единицы джоуля на моль.

Этот вывод имеет огромное значение особенно для реакции в твердых телах и между твердыми телами. Энергии активации в твердых телах определяются прочностью химических связей, которые бывают очень велики, так как симбатны энергиям атомизации или энергиям решетки (см. § IV.10 и V.14). Поэтому метастабильные состояния в твердых телах фактически ведут себя часто как стабильные: достиже-

ние равновесных структур, концентраций, распределений основных и примесных атомов, а также вакансий в решетке сильно зависит от потенциальных барьеров, разных для каждого конкретного процесса в той или иной кристаллической решетке. Это особая область химической кинетики.

§ 7. Кинетика диффузионных процессов

Диффузией будем называть взаимное смещение двух компонентов А и В в газообразной, твердой или жидкой фазе, вызванное хаотическим тепловым движением их атомов или молекул и протекающее самопроизвольно с уменьшением свободной энергии системы. Процесс диффузии противодействует силе тяжести и внутреннему трению.

Если в фазе А (растворитель) имеет место неравномерность распределения компонента В (примесь), то в соответствии с требованиями термодинамики, как правило, должен идти процесс выравнивания концентраций В, т. е. диффузия В от области с большей концентрацией к области с меньшей концентрацией В. При этом увеличивается энтропия и уменьшается свободная энергия системы (см. § VII. 6). Такие случаи тривиальны. Но необходимо оговориться. Если выравнивание концентраций связано, в силу особых условий, с увеличением свободной энергии, то будет иметь место диффузия в обратном направлении — диффузия «в гору» (§ VI. 13).

Основные закономерности процесса диффузии принято рассматривать на примерах нормальной диффузии, ведущей к равномерному (выравниванию) концентраций.

Кинетика и механизм диффузионных процессов представляют огромный интерес для различных отраслей техники и особенно для полупроводниковой электроники. Полупроводниковая электроника и техника квантовых оптических генераторов требуют гораздо более глубокого, чем обычно, рассмотрения процесса диффузии. Помимо кинетического уравнения и механизма процесса приобретают очень большое значение форма и характер границы диффундирующего компонента В в твердом растворе его в А.

Очень велика роль диффузии в процессах микроминиатюризации аппаратуры. В последнее время в этой отрасли электроники успешно применяют и ионное внедрение (имплантацию), см. § VI. 16.

Полупроводниковая электроника широко оперирует с монокристаллическими объектами. Здесь вступает в силу закон анизотропии, необходимость учитывать влияние различных направлений $\langle hkl \rangle$ на характер, скорость и результаты диффузии.

Мы остановимся здесь лишь на некоторых важных сторонах проблемы диффузии в полупроводниковой электронике (подробнее см. [3] — [8]).

Диффузионные процессы в гетерогенных системах. Для полупроводниковой электроники очень важны процессы легирования твердого

тела А из газа или расплава и травления поверхности металла или полупроводника кислотой и т. п.

Реакции в таких гетерогенных системах протекают последовательно в несколько стадий, и скорость суммарной реакции определяется скоростью самой медленной стадии. Например, легирование твердого А из газа или расплава В состоит по меньшей мере из двух реакций: а) налетание молекул (атомов) В на поверхность А (быстрый процесс) и б) диффузия В внутрь А (медленный процесс).

Процесс травления поверхности образца тоже состоит из двух процессов: а) диффузия, например, ионов водорода кислоты к поверхности твердого тела (медленный процесс) и б) растворение вещества образца А (быстрый процесс).

В обоих случаях медленная диффузионная стадия определяет скорость суммарной реакции. Диффузионные процессы протекают по уравнению первого порядка и являются, таким образом, псевдомономолекулярными.

Кинетика в гетерогенных системах приобретает особенно большое значение для *микрoeлектронной* техники, ибо наличие развитой поверхности активных элементов во многом определяет протекание диффузионных процессов в результате взаимодействия с газом. Кроме того, газовая фаза и каталитически влияет на структурные превращения в твердых фазах. Так, в [12] — [13] была получена аморфная окись хрома и исследован экзотермический процесс ее превращения в кристаллическую модификацию. Оказалось, что реакция в зависимости от состава газовой фазы протекает при разных температурах. В высоком вакууме превращение происходит в среднем при 575°C . Присутствие двуокиси серы SO_2 тормозит процесс, который протекает уже при 625°C . В азоте процесс идет при 550° , а в кислороде — даже при 400°C . В подобных случаях диффузионный процесс может осложняться перестройкой кристаллической решетки.

О диффузионных процессах в однофазных системах. Первоначально исследовались случаи *гетеродиффузии*, т. е. диффузии атомов (молекул) примеси В в растворителе А (жидком или твердом). Были открыты два закона Фика (см. § VI.8).

Исследования с мечеными атомами (особенно радиоактивных изотопов) позволили специально изучать процессы *самодиффузии*, т. е. диффузии атомов А чистейшего вещества А в его решетке (изучалась главным образом самодиффузия в твердых фазах).

§ 8. Законы Фика. Уравнение Нернста — Нойеса — Бруннера

Первый закон Фика. Рассмотрим вертикальный цилиндр сечением $F\text{m}^2$ (рис. VI.5). Ось цилиндра X перпендикулярна плоскости x и определяет направление диффузии. Рассматривается следующее приближение. Диффузия происходит вследствие наличия малого градиента концентрации В вдоль оси X , который равен dC_B/dX , где C_B — обыч-

но объемная концентрация (число атомов В в единице объема). Пусть концентрация В (растворенное вещество) в слое x равна C_B ; в слое $x + dx$ равна $C_B - dC_B$. Тогда в системе имеет место падение концентрации с высотой, равное $-dC_B/dx$. Для стационарного потока, направленного только вдоль оси X , число dn молекул (атомов) В, диффундирующих за время dt через сечение F , пропорционально падению концентрации и сечению цилиндра, т. е.

$$\frac{dn}{dt} = -DF \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (\text{VI.11})$$

(I закон Фика). Коэффициент D называется диффузионным коэффициентом. Его размерность ($\text{м}^2/\text{с}$) следует из механизма диффузии.

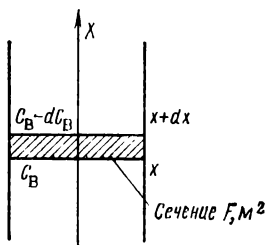


Рис. VI.5. Пояснение к первому закону Фика

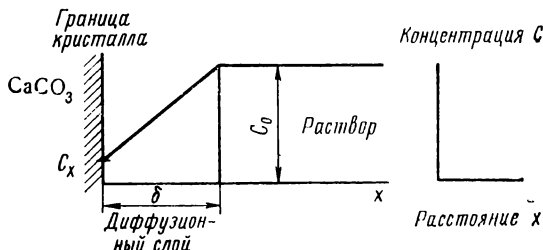


Рис. VI.6. К выводу уравнения Нернста—Нойеса — Бруннера [1]

Таким образом, первый закон Фика описывает постоянную скорость диффузии веществ через единицу сечения некоторой среды при стационарном состоянии потока. Интенсивность потока задается двумя величинами: D и градиентом концентрации.

Спустя полвека Нернст и Бруннер, уточняя ранее предложенное уравнение Нойеса для случая взаимодействия твердого тела с раствором (см. рис. VI. 1), вывели уравнение, которое, по существу, непосредственно вытекает из закона Фика, что мы сейчас покажем.

Пусть твердое тело с поверхностью F , например кристалл кальцита CaCO_3 , реагирует с раствором соляной кислоты с постоянной концентрацией C_0 (большой избыток кислоты) (рис. VI. 6). При постоянной температуре и постоянной скорости вращения кристалла CaCO_3 в приборе создается стационарный режим. Непосредственно к твердой фазе примыкает диффузионный слой толщиной δ (порядок 10^{-5} м). Градиент концентрации соляной кислоты на этом протяжении равен $-dC/dx = (C_0 - C_x)/\delta$, где C_x — концентрация кислоты на границе с кристаллом (рис. VI. 6).

Разделив обе части уравнения (VI. 11) на V и заменив $-dC/dx$ на $(C_0 - C_x)/\delta$, получаем

$$\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{dC}{dt} = -\frac{DF}{V} \frac{dC}{dx} = \frac{DF}{V\delta} (C_0 - C_x), \quad (\text{VI.12})$$

т. е. уравнение реакции первого порядка.

Заменяв D/V на D^* , приходим к уравнению Нернста—Нойеса—Бруннера:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D^* F}{\delta} (C_0 - C_x). \quad (\text{VI. 13})$$

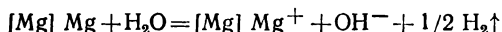
В условиях стационарного режима $(D^* F/\delta) = k = \text{const}$, т. е.

$$\frac{dC}{dt} = k (C_0 - C_x), \quad (\text{VI. 14})$$

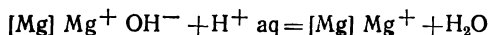
— уравнение реакции первого порядка (VI.).

Уравнение Нернста—Нойеса—Бруннера можно и сейчас считать вполне пригодным для описания кинетики процессов взаимодействия твердых тел с растворами с одной, однако, поправкой. Если металл в соответствии с рядом напряжений может непосредственно реагировать с водой, но реакция не происходит ввиду наличия защитных оксидных пленок (как, например, в случае магния), механизм процесса, как показано в [14], усложняется. Происходит реакция металла, например магния, с водой (растворителем) «в обход» процесса диффузии.

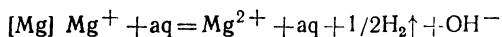
Рассмотрим реакцию



где $[\text{Mg}] \text{Mg}^+$ — атомы Mg на поверхности металла $[\text{Mg}]$. Этот процесс останавливается в результате образования на металле защитного слоя $[\text{Mg}] \text{Mg}^+ \text{OH}^-$ и т. п. Роль диффундирующих H^+ -ионов сводится к взаимодействию с гидроксидом, например



после чего ион Mg^+ отдает электрон молекуле воды с выделением водорода (aq обозначает избыток воды):



Второй закон Фика. II закон Фика определяет накопление во времени в элементе объема dx (см. рис. VI. 5) вещества, диффундирующего через сечение, равное единице (как разность между входящим и выходящим потоками), т. е. относится к нестационарному состоянию потока. Если D вдоль образца постоянен, то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (\text{VI. 15})$$

Но может оказаться, что D — также функциональная величина, т. е.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (\text{VI. 16})$$

Практически это часто наблюдается, если энергия связей в решетках компонентов А и В, диффундирующих друг в друга, сильно различается, как в рассмотренном ниже случае взаимодиффузии $\text{Cu} \rightleftharpoons$

$\Rightarrow \text{Ni}$ (см. § VI.11). Тогда возникает зависимость диффузионного коэффициента от концентрации, т. е. $D = f(x_A)$ и $D = f(x_B)$.

Если диффузия происходит вдоль всех трех осей, уравнение (VI.16) превращается в уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right). \quad (\text{VI. 17})$$

Для случая, когда значения D постоянны, уравнение (VI.17) превращается в уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (\text{VI. 18})$$

При этом принимается, что речь идет об анизотропных средах (например, случай диффузии в монокристалле). И лишь в частном случае кубических монокристаллов (и вообще изотропной среды) коэффициент диффузии вдоль всех трех осей может быть один и тот же. Для этого случая уравнение (VI. 18) превращается в уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (\text{VI. 19})$$

Вообще же анизотропия часто выражена у кристаллов средних сингоний очень сильно. Так, у висмута вблизи точки плавления скорость диффузии вдоль оси 3 (висмут — ромбоэдрической сингонии) в 10^6 раз меньше, чем в направлении, перпендикулярном этой оси (см. § V.11).

Дифференциальное уравнение, выражающее II закон Фика, может быть для разных случаев проинтегрировано [4—6].

§ 9. Решение некоторых практических задач

Наиболее типичным является исследование диффузии вдоль оси x стержня по уравнению (VI. 15). Иногда приходится сталкиваться и с процессом, описываемым уравнением (VI. 16).

Решение состоит в нахождении концентрации C как функции x и t , т. е. $C = \varphi(x)$, $F(t)$ при $T = \text{const}$. Из типичных случаев рассмотрим важнейшие.

1. Бесконечное твердое тело, простирающееся от $x = 0$ до $x = +\infty$ и $x = -\infty$. Такой случай имеет место, например, если в изотермических условиях вещество В из твердого раствора в А диффундирует в чистый растворитель А.

Пример. Граница двух фаз при $x = 0$ образована, допустим, приложенными встык торцами двух стержней, являющихся раствором мышьяка в германии и чистым германием, или, например, приложенными встык торцами стержней раствора радиоактивного свинца в чистом свинце и чистого свинца. Изучается диффузия мышьяка из раствора мышьяка в германии в чистый германий или радиоактивного свинца из раствора в чистый свинец, чтобы найти концентрации

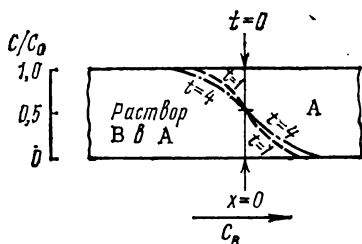


Рис. VI.7. Диффузия в бесконечном образце вещества В (из его раствора в А) в А.

Исходный момент $t=0$. Следующие условно обозначены $t=t_1$ и т. д. На рисунке показано $C/C_0=f(t)$ при T $K=$ $=const$

$C_1, C_2, \dots$ радиоактивного свинца на расстоянии $x_1, x_2, \dots$ от нулевой плоскости через время $t_1, t_2, \dots$ (рис. VI.7). Решаем уравнение

$$C_B = \frac{C_{B(0)}}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\pi} e^{-y^2} dy \right] = \frac{C_{B(0)}}{2} [1 - \operatorname{erf} Z]. \quad (\text{VI.20})$$

Здесь

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (\text{VI.21})$$

где D — диффузионный коэффициент; t — время; x — расстояние от нулевой плоскости. Переменная $y = f(x)$ имеет только математическое значение, на котором мы можем здесь не останавливаться. Интеграл в квадратных скобках «интеграл ошибок» Гаусса — называется иначе «функцией ошибок» error function и сокращенно обозначается

$\operatorname{erf} Z$. Все выражение в квадратных скобках обозначается $\operatorname{erfc} Z = [1 - \operatorname{erf}(Z)]$.

Значения $\operatorname{erf} Z = f(Z)$ и $\operatorname{erfc} Z = f(Z)$ рассчитаны и табулированы. В табл. VI.2 приведены значения $\operatorname{erf} Z$. Расчет концентраций на основе функции ошибок приводит к форме кривой рис. VI.7., т. е. хорошо совпадает с экспериментом. Применение табл. VI.2 позволяет осуществить построение графиков в большем масштабе (рис. VI.8, а). О применении этой таблицы сказано ниже.

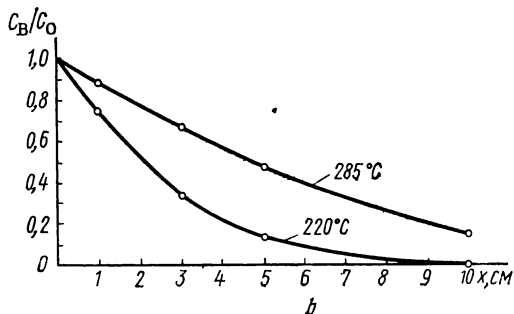
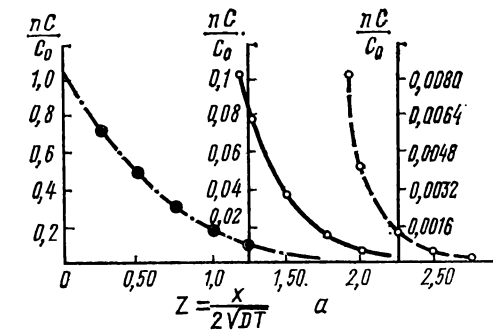


Рис. VI.8. Зависимость C/C_0 :

a — от z ; b — от величины x для двух температур (220 и 285°С) процесса диффузии серебра в свинец

Вернемся к рис. VI.7, рассчитанному на основе уравнения (VI.20). Образцы должны быть достаточно длинными, чтобы на их противоположных концах изменение концентраций не имело места. Концентрация В непрерывно увеличивается в тех точках образца, где кривизна d^2C/dx^2 положительна (справа от $x=0$), и уменьшается, где

Таблица VI. 2

Значения $C/C_0 = 1 - \operatorname{erf} Z$ для разных значений $Z = x/2 \sqrt{Dt}$

$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$
1,00	0,000	0,20	0,906	0,004	2,04
0,90	0,090	0,16	0,994	0,003	2,10
0,80	0,179	0,10	1,16	0,002	2,19
0,70	0,272	0,07	1,28	0,0016	2,23
0,60	0,371	0,05	1,39	0,0012	2,29
0,50	0,477	0,02	1,65	0,0010	2,33
0,46	0,522	0,016	1,70	0,0008	2,37
0,42	0,570	0,012	1,78	0,0006	2,49
0,40	0,595	0,010	1,82	0,0005	2,46
0,36	0,647	0,008	1,88	0,0004	2,51
0,30	0,733	0,006	1,94	0,0002	2,63
0,26	0,796	0,005	1,99	0,0001	2,75

кривизна d^2C/dx^2 отрицательна (слева от $x = 0$). Все кривые пересекаются в точке $C_{(B)} = C_0/2$.

2. Полубесконечное твердое тело, простирающееся от $x = 0$ до $x = \infty$. Такой случай имеет место при легировании твердого тела А, например Ge или Ag, через его торец ($x = 0$) из газовой фазы с постоянным содержанием В, например кислорода.

Если концентрация В на поверхности ($x = 0$) постоянна, то для $x = 0$, $C = C_0$ и при всех t в этом случае уравнение (VI.20) превращается в уравнение

$$C = C_0 [1 - \operatorname{erf} Z] = C_0 \operatorname{erfc} Z. \quad (\text{VI.22})$$

Таким образом, таблицы значений $\operatorname{erf} Z$ или $\operatorname{erfc} Z$ позволяют сразу найти по C/C_0 величину Z .

3. Конечное твердое тело от $x = 0$ до $x = l$. Этот случай мы рассматривать не будем (см. [4] и [5]).

Применение табл. VI.1. Типичные задачи, решаемые с ее использованием. Общие требования. Мы знаем, что скорость реакции очень сильно зависит от температуры. Это относится и к диффузионным процессам (см. § VI. 10). Поэтому опыты по изучению скоростей диффузии должны быть проведены строго изотермически.

1. *Нахождение диффузионного коэффициента D* при ТК. Решая уравнение (VI.21) относительно D_T , находим

$$D_T = \frac{x^2}{4tZ^2}. \quad (\text{IV.23})$$

Следовательно, для нахождения D_T необходимо через время t_1 (t_2 , t_3 и т. д.) найти на глубине x_1 (x_2 , x_3 ... и т. д.) отношение $(C/C_0) = 1 - \operatorname{erf} Z$ по табл. VI. 2 — соответствующее значение Z . Подставляя в (VI.23) значения x^2 , t и Z^2 для данной T , рассчитываем D_T .

2. *Нахождение диффузионных коэффициентов D_T при разных температурах $T_1, T_2, \dots$ и т. д.* Переход от температуры T_1 к T_2 обеспечивается точным термостатом. Однако в случае необходимости нахождения D_T при многих температурах нецелесообразно ставить эксперименты при каждой температуре. Найдя D_T при 3—4 температурах, следует рассчитать энергию активации диффузии A (см. следующий параграф) и затем D_T при любых температурах, для которых $A = \text{const}$.

3. *Нахождение времени $t(c)$, необходимого для образования на заданной глубине x заданной концентрации C_B .* Решая уравнение (VI.21) относительно t , находим

$$t = \frac{x^2}{4D_T Z^2}. \quad (\text{VI.24})$$

По заданной концентрации C_B находим C_B/C_0 и по табл. VI. 2 находим Z .

4. *Нахождение времени (c) , необходимого для выравнивания путем отжига при температуре T неравновесного распределения концентраций (например, $p - n$ -перехода).* Допустим, толщина слоя, в котором имеется градиент концентрации в твердом растворе, равна x см. Примем, что выравниванию отвечает $C_B/C_0 = 10^{-4}$, причем $Z = 2,75$. Подставляя значение $Z = 2,75$ в (VI.24), находим

$$t \approx \frac{x^2}{30D_T}. \quad (\text{VI.25})$$

Иногда принимают еще более продолжительное время:

$$t = \frac{x^2}{D_T}. \quad (\text{VI.26})$$

5. *Нахождение концентрации C_B на глубине x через промежуток времени t в зависимости от значения диффузионного коэффициента.* Из рис. VI. 3, *a* виден ход кривой $C_B/C_0 = f(Z)$. Если принять, что $D = \text{const}$ и $t = \text{const}$, то кривая отразит ход $C_B/C_0 = f(x)$. Построим кривые для этой зависимости (рис. VI. 8, *b*), используя для наглядности диффузионные коэффициенты для диффузии серебра в свинец при двух температурах: $220^\circ \text{C} = 493 \text{ K}$ и $285^\circ \text{C} = 558 \text{ K}$; $D_{493} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{558} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. См. [6], с. 360.

Примем, что продолжительность диффузии 3600 с, и найдем значения $C_B/C_0 = f(Z)$ на расстояниях x , равных 1,3, 5 и 10 см.

Р е ш е н и е: а) $T = 493 \text{ K}$.

$$x = 1 \text{ см}; Z = \frac{1}{2 \sqrt{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^3}} = \frac{1}{4,32} = 0,231; \quad C_B/C_0 = 0,75,$$

$$x = 5 \text{ см}; Z = 0,231 \cdot 5 = 1,155; \quad C_B/C_0 = 0,10,$$

$$x = 10 \text{ см}; Z = 0,231 \cdot 10 = 2,31; \quad C_B/C_0 = 0,0010.$$

Обратим внимание, что если отношение концентраций с переходом от $x = 1$ см к $x = 5$ см падает всего в 7,5 раза, то с переходом от 5 к 10 см оно падает в сто раз.

б) $T = 558$ К.

$$x = 1 \text{ см}; Z = \frac{1}{2 \sqrt{7,9 \cdot 10^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^3}} = \frac{1}{10,46} = 0,0956; C_B / C_0 = 0,91,$$

$$x = 5 \text{ см}; Z = 0,0956 \cdot 5 = 0,478; C_B / C_0 = 0,50,$$

$$x = 10 \text{ см}; Z = 0,0956 \cdot 10 = 0,956; C_B / C_0 = 0,18.$$

С увеличением диффузионного коэффициента падение отношения концентраций при тех же значениях x , равных 1 и 5 см, теперь далеко не столь значительно и даже с переходом от $x = 1$ к $x = 10$ см отношение концентраций уменьшается всего в 5 раз! Если же теперь удвоить x , то $x = 20$ см отвечает $C_B / C_0 = 0,007$, что в 100 раз меньше, чем при $x = 1$ см. Это характерная особенность конца кривой $C_B / C_0 = f(z)$.

Чем выше значение диффузионного коэффициента, тем более увеличивается значение x , от которого начинается область очень низких отношений C_B / C_0 . Следует отметить, что функция ошибок не всегда определяет форму диффузионной кривой, в частности, если диффундирующие атомы могут взаимодействовать с решеткой путем обмена электронами и др. См. [5].

§ 10. Температурная зависимость коэффициентов диффузии

Коэффициент диффузии в твердых телах играет роль константы скорости реакции обычных химических процессов. Температурная зависимость коэффициента диффузии D (см²/с) подчиняется закону Аррениуса и обычно выражается так:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{A}{RT} \right). \quad (\text{VI.27})$$

Из (VI.27) подобно (VI.9) вытекает (при $A = \text{const}$ между T_1 и T_2)

$$\lg \frac{D_2}{D_1} = \frac{A}{19,156} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{VI.28})$$

Отсюда, зная величину D при двух температурах, можно рассчитать A (табл. VI. 3). Иногда требуется найти D для десятка температур. Как мы указывали, часто для этого ставят опыты при всех интересующих температурах, не соблюдая строгих условий термостатирования и других, требующих значительной тщательности, и в результате очень неточно находят D_T . Лучше очень тщательно определить D при трех-четырех температурах, найти A и границы его постоянства и рассчитать D_T для всех интересующих температур.

В табл. VI. 3 сопоставлены значения диффузионных коэффициентов и энергий активации диффузии некоторых примесей в германии и кремнии.

Таблица VI.3

Диффузионные коэффициенты и энергии активации диффузии
примесей в германии и кремнии

Элементы примесей	Германий			Кремний		
	D при 850° , $\cdot 10^{-4}$ м ² /с	$D_0 \cdot 10^{-4}$, м ² /с	A , кДж	D при 1200° , $\cdot 10^{-4}$ м ² /с	$D_0 \cdot 10^{-4}$, м ² /с	A , кДж
Li	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	49,4	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	63,6
Cu	10^{-5}	$1,9 \cdot 10^{-4}$	17,4	10^{-5}	$2,3 \cdot 10^{-4}$	63,6
Zn	$4,8 \cdot 10^{-12}$	3,6	263,8	10^{-6}	—	—
B	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^9$	439,6 (?)	—	—	339,1
Al	—	—	—	$2,8 \cdot 10^{-12}$	10,5	355,9
Ga	$3,5 \cdot 10^{-13}$	20	293,1	$4,1 \cdot 10^{-12}$	3,6	339,1
In	$5,9 \cdot 10^{-13}$	0,45	259,6	$8,3 \cdot 10^{-13}$	16	376,8
P	$2,4 \cdot 10^{-11}$	12,3	248,7	$2,8 \cdot 10^{-12}$	10,5	355,9
As	$5,0 \cdot 10^{-11}$	2,1	230,3	$2,7 \cdot 10^{-13}$	0,32	343,3
Sb	$6,4 \cdot 10^{-11}$	0,9	238,6	$2,2 \cdot 10^{-13}$	5,6	380,9

Большой интерес представляет вопрос о связи энергии активации самодиффузии A_D с энергией атомизации (Ормонт) [22]. Несколько примеров мы приводим в табл. VI.4.

Таблица VI.4

Связь между энергией активации самодиффузии и энергией атомизации

Вещество	Энергия атомизации Ω , кДж/моль	Энергия активации самодиффузии A , кДж	$\frac{A}{\Omega}$	$T_{пл}$, К	$\frac{A}{T_{пл}}$, К
(W)	845,3	594,5	0,70	3950	39
Fe _γ	354,2	284,7	0,80	1810	38
Co	347,9	280,5	0,80	1768	38
Au	367,2	321,9	0,60	1336	40
Cu	338,7	196,8	0,58	1356	35
Ag	285,1	192,6	0,67	1234	37
Pb	196,4	113,0	0,57	601	45
(Ge)	372,6	286,8	0,77	1233	56

Примечание. W и Ge в скобках, так как это другие структурные типы (не тип меди).

Из табл. VI.4 видно, что отношение A/Ω равно в среднем 0,65—0,7. Не представляет сомнений, что энергия активации фазовых переходов — величина того же порядка. Так, энергия активации перехода алмаз — графит была определена нами примерно в 418,68 кДж/моль (см. § VI.4) умножением 711,7 кДж/моль на 0,6.

В последних двух столбцах табл. VI. 4 сопоставлены данные, характеризующие отмеченную В. З. Бугаковым [7] связь между энергией активации A и температурой плавления, причем для кубических границентрированных решеток выявляется отношение $A/T_{пл} = 167,5$ Дж/град.

§ 11. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации

Проблема зависимости коэффициента диффузии от концентрации раствора была всесторонне освещена на ряде систем, в частности Cu — Ni. Она характерна особенно для концентрированных растворов. В этих условиях и при постоянной температуре D может быть переменным.

Причина такого поведения прямо вытекает из табл. VI. 4. Если энергии связей, выраженные энергиями атомизации, в твердом растворе изменяются с повышением концентрации растворенного вещества (а это наблюдается в случае, когда прочности решеток растворителя и растворенного вещества сильно различаются, как это имеет место в случае меди и никеля), то и энергии активации самодиффузии A_A и A_B могут сильно различаться, например $A_{Cu} = 196,8$ кДж/моль, $A_{Ni} \approx 293,1$ кДж $\times$ моль $^{-1}$. С повышением концентрации В (в данном примере Ni) среднее значение $A_{раствора}$ растет и, следуя экспоненциальной зависимости, падает D , а с ним и скорость диффузии в растворе. В результате диффузионная кривая по обе стороны от поверхности раздела исходных фаз на рис. VI.9 несимметрична. Кривые (изотермы скорости диффузии при 1000°C) показывают изменение концентрации через 12, 33 и 72 ч. Справа — концентрации никеля $C_{Ni}(x, t)$, слева — $C_{Cu}(x, t)$ меди. Как мы видим: 1) падение концентрации никеля в результате диффузии меди очень невелико и за 72 ч простирается на глубину 0,13 мм, тогда как изменение концентрации меди в результате протекающей диффузии никеля гораздо больше и простирается на глубину 0,40 мм. Это наглядно связано с меньшей прочностью связей меди, а значит, и меньшей величиной энергий активации диффузии в меди; 2) скорость диффузии со временем быстро убывает (что очень хорошо видно при сопоставлении левых ветвей кривых), свидетельствуя о падении диффузионного коэффициента с концентрацией.

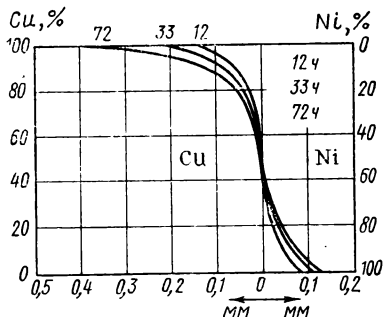


Рис. VI.9. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации на примере диффузии меди в никель и никеля в медь

§ 12. Эффект Киркендала

Смигельскас и Киркендал (1947) проделали следующий опыт. Покрытый электролитически тонким слоем меди прямоугольный брусок латуни, по боковым граням которого расположены тонкие молибденовые проволоочки (рис. VI. 10), подвергли нагреванию. В результате диффузии расстояние между противоположными рядами меток из молибдена уменьшилось, причем расстояние изменилось пропорционально $\sqrt{t}$, где t — продолжительность диффузии. Этот сдвиг меток получил название эффекта Киркендала.

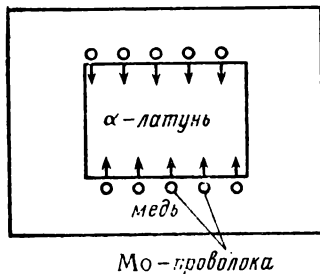


Рис. VI.10. Эффект Киркендала. Молибденовые метки между латунью и медью в результате диффузии сближаются

Подобное явление наблюдалось многими авторами и на разных сплавах, при разных температурах и концентрациях компонентов и носит общий характер.

Из опыта Киркендала и других был сделан вывод, что старые представления о механизме диффузии как о процессе, связанном с взаимным обменом атомов А и В узлами в соответствующих подрешетках, неправильны, ибо цинк диффундирует быстрее, чем медь.

Если количество атомов $n_{Zn} \uparrow$, вышедших из бруска, больше, чем количество атомов $n_{Cu} \downarrow$, вошедших в брусок, то могло бы, вообще говоря, оказаться, что в бруске образуется некоторое количество вакансий $n_{[]} = n_{Zn} - n_{Cu}$, так что объем бруска практически изменился бы незначительно. По сложившемуся в литературе мнению, сближение меток не подтверждает такого механизма и должен быть сделан вывод, что быстрее диффундирует тот компонент, энергия связи которого в решетке меньше (в данном примере Zn). Зейц пытался объяснить большую скорость диффузии цинка по сравнению с медью тем, что вакансии легче обмениваются с атомами Zn, чем с Cu.

Даркен предложил описывать такие процессы с помощью не одного, а двух коэффициентов диффузии D_A и D_B , например D_{Cu} и D_{Zn} . Некоторые авторы называют их химическими коэффициентами диффузии. Связь между ними и общими коэффициентами диффузии описывается выражением

$$D = C_B D_A + C_A D_B. \quad (VI.29)$$

Следует заметить, что само по себе сближение меток, например в опыте с латунью, еще не дает оснований для суждения о механизме процесса, ибо радиус атома Cu $r_{12} = 0,128$ нм, тогда как для Zn $r_{12} = 0,137$ нм. Поэтому даже при обмене «атом за атом» решетка α-фазы латуни должна сжиматься с уменьшением объема латуни в отношении $(r_{Cu}/r_{Zn})^3 = (1,28/1,37)^3 \simeq 4/5$. При оценке механизма процесса надо обязательно сопоставлять уменьшение объема с изменением

плотности и химического состава бруска латуни, а также рассмотреть вопрос о типе и концентрации объемных дефектов в бруске. К сожалению, цифры этого рода в монографиях не рассматриваются. Подробнее см. [11].

§ 13. Диффузия «в гору»

Протекание диффузии В от областей с большей концентрацией к областям с меньшей концентрацией является тривиальным случаем. Однако неправильно было бы думать, что обратный процесс — диффузия в сторону повышенных концентраций, диффузия «в гору» категорически исключается. Представим себе два примыкающих тела: соединение углерода с танталом $TaC_{0,50}$, стандартная свободная энергия образования которого составляет 4180 Дж/моль, и вольфрам. Концентрация углерода в вольфраме равна нулю. Будет ли происходить диффузия углерода из карбида тантала в вольфрам? Нет, ибо стандартная свободная энергия этой реакции сильно положительна (+ 54, 34 кДж). Напротив, растворив в Та углерод до концентрации, отвечающей $TaC_{0,38}$, мы увидим, что из тела $WC_{0,038}$, имеющего поверхность раздела, общую с $TaC_{0,38}$, углерод будет диффундировать в карбид тантала, хотя концентрация углерода здесь примерно на порядок больше.

Итак, диффузия в твердых телах идет в сторону уменьшения свободной энергии системы, соответственно химического потенциала диффундирующего компонента В. Процесс диффузии обычно идет от большей концентрации к меньшей, если и поскольку при выравнивании концентраций химический потенциал фазы В уменьшается за счет увеличения энтропии. Но если диффузия в обратном или другом направлении вследствие действия химических сил может быть связана с отрицательным знаком свободной энергии, то она будет идти в эту сторону (диффузия против концентрационного градиента, диффузия «в гору»).

Интересным случаем диффузии «в гору» является изменение концентраций в результате деформации образца по [15] (рис. VI.11); [4], с. 381; [6]. Атомы Al ($r_{12} = 0,143$ нм) диффундируют в менее напряженную сторону, меньшие атомы Cu ($r_{12} = 0,128$ нм) — в более напряженную. Система и в этом случае следует принципу Ле Шателье.

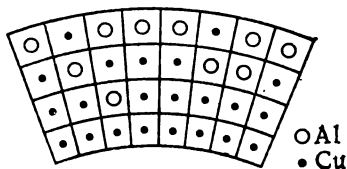


Рис. VI.11. Диффузия «в гору» в результате упругой деформации по [15]. Атомы Al диффундируют в «менее напряженную» сторону образца

§ 14. О механизмах процессов диффузии

Процесс диффузии может протекать в твердых телах по различным механизмам (см. [11], [5], [26], [27]).

Диффузия внутри элементарных ячеек, диффузия по точечным дефектам. Сопоставим следующие типы процессов (рис. VI. 12):

а) смещение атома в междоузлие (). При этом возникает структура Френкеля. Затем идет процесс *диффузии атома по междоузлиям* (рис. VI.12, а);

б) смещение атома 1 в междоузлие с последующей диффузией соседа 2 в вакансию 1, оставленную атомом 1, и дальнейшей диффузией

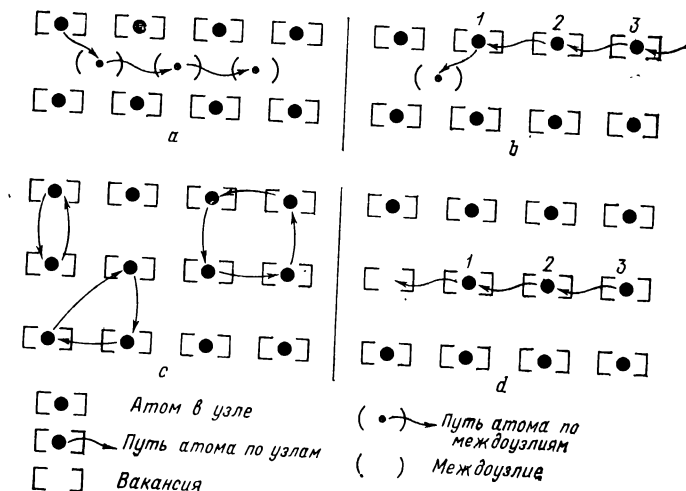


Рис. VI.12. Разновероятные механизмы диффузии в кристалле:

а — смещение атома из узла в междоузлие и диффузия по междоузлиям; б — атом из узла смещается в междоузлие, далее идет диффузия по вакансиям; в — одновременная круговая диффузия по занятым узлам; д — диффузия по тепловым и другим вакансиям

атома 3 в вакансию 2, атома 4 в вакансию 3 и т. д. (*диффузия по вакансиям с начальным образованием структуры Френкеля*) (рис. VI.12, б);

с) одновременное смещение двух, трех или четырех атомов в междоузлия с последующим занятием ими вакансий, [оставленных друг другом (рис. VI. 12, в), — *дублетная, триpletная, соответственно квадруплетная круговая диффузия по междоузлиям и вакансиям*;

д) смещение атома 1 в свободную вакансию [1], смещение атома 2 в вакансию 1, атома 3 в вакансию 2 и т. д. (*диффузия по вакансиям в структурах Шоттки и др.*).

Механизмы а, б, в могут иметь место в кристаллах с полностью занятыми узлами.

Диффузия вне элементарных ячеек, диффузия по протяженным дефектам: а) смещение атома из поверхностного или подповерхностного узла на поверхность (в первом случае переход атома в новый наружный слой, во втором случае переход атома в поверхностный наружный

слой) с образованием структуры Шоттки и диффузия по поверхности монокристалла или зерна (поликристаллита) — *поверхностная однофазная диффузия*;

б) то же, диффузия по границам многих зерен, в том числе в случае двух сосуществующих (термодинамически равновесных) фаз или двух пришедших в соприкосновение термодинамически неравновесных фаз. В последнем случае возможна диффузия «в гору» — *поверхностная межфазная диффузия*;

с) то же, диффузия по внутренним (закрытым) порам, трещинам и дислокациям — *внутрифазная поверхностная диффузия*.

В процессах этой группы диффузия по поверхности (наружной или внутренней) может сопровождаться последующей диффузией по дефектам I рода.

Зависимость различных механизмов от исходной структуры и характера химических связей. В учебниках и монографиях обычно приводятся результаты работы Хантингтона и Зейца [17], в которой была рассчитана энергия активации процессов самодиффузии меди по нескольким предположительным механизмам. Было найдено, что непосредственный обмен атомами-соседями (дублетная круговая диффузия) требует энергии активации 11 эВ, смещение атома на поверхности из узла в междоузлие — 9,5 эВ, зато последующая диффузия по междоузлиям — всего 0,5 эВ, образование вакансии смещением атома (на поверхность) — 1,8 эВ, а последующая диффузия по вакансиям — 1 эВ. Наблюдаемая экспериментальная энергия активации самодиффузии меди равна 1,1 эВ, т. е. наиболее вероятна *диффузия по вакансиям* с образованием последних по тому или иному механизму.

Зинер [18] рассчитал также энергию активации самодиффузии меди для случая квадруплетного поворота. Оказалось, что $A = 3,9$ эВ; не совсем обычный механизм оказался более выгодным энергетически, чем, например, диффузия атомов через узкие междоузлия. Уменьшение координационного числа и характера связи изменяет условия диффузии по междоузлиям.

Что касается диффузии по дефектам второго рода, то все ее виды требуют, естественно, меньших энергий активации. При этом, как правило, наблюдаются следующие закономерности: при высоких температурах, когда тепловое движение помогает преодолению потенциальных барьеров диффузии, течение последней мало зависит от дефектов второго рода, от формы границ зерен (кристаллитов) и т. п., но с понижением температуры диффузия через дефекты первого рода «замерзает». Начинает играть исключительную роль диффузия по дефектам второго рода, по границам зерен.

Например, известный из механики наклеп кристалла, увеличивающий концентрацию подобных дефектов, увеличивает и скорость диффузии при низких температурах. Но вслед за диффузией по границам зерен происходит попадание диффундирующих атомов в прилегающие к поверхности границы объема, как было показано Гофманом и Терн-

балом для самодиффузии серебра, т. е. имеет место смешанная диффузия по поверхностям и в объемах фаз.

Серьезнейшими проблемами являются взаимодействие электронов и точечных дефектов [26], термохимическая кинетика [24], флуктуационные явления [27] и др.

§ 15. Непрерывное исследование кинетики легирования твердой фазы из газа

В технологии полупроводниковых приборов проблема легирования твердой фазы (например, кремния) газовой (например, парами мышьяка или его соединений) является очень важной, а само легирование — одним из наиболее употребительных приемов получения $p-n$ -перехода. Другой важной технологической задачей является получение на полупроводнике, например кремнии, тонкой защитной пленки, например оксида или нитрида, в нашем примере оксида или нитрида кремния [19].

Таким образом, исследования кинетики взаимодействия $A_{\text{тверд}} + B_{\text{г, пар}}$ являются актуальной задачей. Характер диффузионных кривых может, конечно, и в данном случае исследоваться методом меченых атомов или другими, упомянутыми выше. Здесь мы рассмотрим один из важных методов физической химии — метод пружинных весов (Мак-Бена). В этом случае изучение хода диффузии во времени является н е п р е р ы в н ы м, причем легко получается набор изотерм скорости реакции диффузии. Мы считаем необходимым остановиться коротко на этом методе ввиду его очень большой важности, а также и потому, что он во многих учебниках и монографиях по диффузионной кинетике не упоминается. См. также [21].

Экспериментальная часть. Для снятия изотерм скорости диффузии может быть применена кварцевая печь (рис. VI.13). Она состоит из кварцевой трубы, являющейся рабочей зоной печи и установленной на вакуумном шлифе другой трубы (пружинные весы). Эта вторая труба закрывается сверху пришлифованной кварцевой или стеклянной пробкой (на вакуумном шлифе). В пробку впаивают крючок; он удерживает кварцевую нить, на которой подвешивается кварцевая спираль. Толщина, диаметр витков и их число подбираются экспериментально с учетом исходной навески, например 200—500 мг, и ожидаемого привеса в течение эксперимента, например 100—200 мг. Привес должен вызывать растяжение спирали на 100—150 мм. На нижнем конце спирали подвешена кварцевая нить, идущая в рабочую зону печи. На конец нити подвешивается чашечка весов в 30—50 мг, на которую кладется исследуемый образец. Под спиралью имеется кварцевый волосок, опускание которого в процессе эксперимента фиксируется с помощью катетометра или другого устройства, скользящего по вертикальной стойке. Катетометры позволяют обычно фиксировать вертикальное перемещение метки с точностью 0,1—0,02 мм, т. е. 100—20 мк.

Кварцевая спираль предварительно калибруется (см., например, [19]). Таким образом, пружинные весы состоят из двух частей, работающих в существенно различных условиях: верхней, где главная деталь — кварцевая спираль с контролируемой меткой (внутри трубы) и измеряющий катетометр вне трубы; нижняя часть — чашечка с образцом в рабочей зоне печи при высоких температурах. Сквозь печь пропускается реагирующий газ, диффундирующий в образец. По мере диффузии

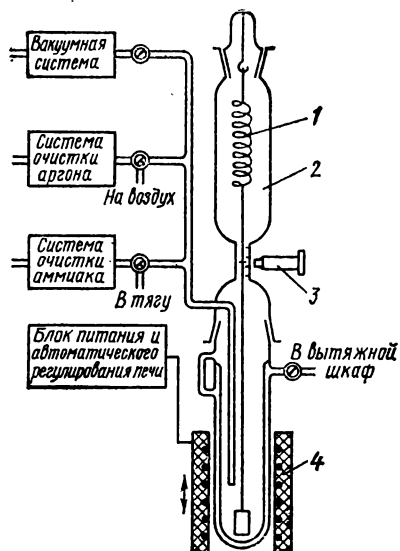


Рис. VI.13. Принципиальная схема установки для кинетических исследований:

1 — микропружина (спираль); 2 — реакционная труба; 3 — катетометр; 4 — подъемная силитовая электропечь

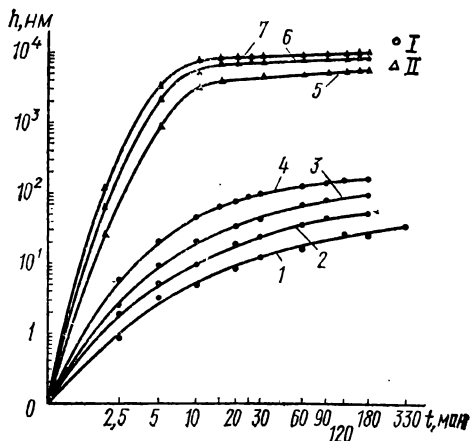


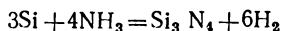
Рис. VI.14. Изотермы скорости реакции образования нитридной пленки:

I — данные работы [19]: 1 — 200° С, 2 — 1250° С, 3 — 1300° С, 4 — 1350° С; II — данные работы [20]: 5 — 1208° С, 6 — 1308° С, 7 — 1372° С

диффузионный коэффициент обычно падает и процесс замедляется, так что его приходится описывать диффузионным уравнением (VI. 16).

Такой случай является тривиальным. Он наблюдается, например, при взаимодействии кремния с кислородом с образованием оксидной пленки.

Несколько более сложен случай, в котором могут протекать два процесса: образование пленки и ее частичная потеря вследствие испарения. Это может наблюдаться, например, при взаимодействии кремния с аммиаком с образованием нитрида кремния (который в зависимости от температуры более или менее летуч):



Наблюдаемое прибавление массы является разностью между массой присоединившихся атомов азота и массой потерянных атомов кремния. Рассчитанная по эффективному прибавлению массы энергия активации оказывается, естественно, больше истинной.

На рис. VI.14 показаны изотермы скорости нитрования аммиаком, полученные в работе [19]. Найденная кажущаяся «эффективная» энергия активации нитрования велика (выше, чем можно было ожидать). Скорость реакции достаточна для образования пленки нитрида толщиной в 50—100 нм в короткое время. Однако замедление скорости реакции со временем очень значительно, что свидетельствует о быстром изменении диффузионного коэффициента. Падение скорости прибавления массы может быть очень резким, если в некоторых условиях потери массы за счет улетучивания Si_3N_4 сравнимы со скоростями прибавления массы.

Наконец, третьим случаем является взаимодействие, в результате которого образуется легколетучий продукт, как, например, в реакции $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 \uparrow$. При этом наблюдается не увеличение, а потеря массы, также являющаяся разностью между массой большого числа испарившихся в виде SiCl_4 атомов кремния и массой небольшого числа продиффундировавших в решетку Si атомов хлора, образующих нелетучий субхлорид Si.

§ 16. Об ионном внедрении (имплантации)

Еще недавно легирование полупроводников было основным технологическим приемом создания $p-n$ -переходов и, на этой базе, разнообразной аппаратуры. Развитие микроэлектроники поставило во главу угла также ионное внедрение — технологический прием, очень удобный при создании активных и пассивных элементов управляющих микроприборов [29]. Одним из больших преимуществ этого пути является осуществление имплантации ионов при низких, даже комнатных, температурах и последующий отжиг при весьма умеренных условиях (например, кремния при 600—700° С).

Несмотря на отдельные недостатки, метод ионного легирования как таковой или в сочетании с диффузионным легированием нашел широкое применение в полупроводниковой микроэлектронике.

В экспериментальном отношении метод требует бомбардировки соответственно ориентированной монокристаллической мишени пучком быстрых заряженных ионов, падающих, например в случае кремния, в направлении $\langle 110 \rangle$. При этом происходит каналирование ионов, скользящих вдоль атомов, образующих «трубки» — полости, каналы в кристалле.

Проблемы внедрения ионов в кристалл, образования ими дефектов, проблемы отжига, стабилизации решетки и другие способствуют быстрому развитию новой науки и основанной на ней технологии. См. [29], а также [30].

Вопросы и задачи

1. Что такое порядок реакции и чем он определяется? Можно ли отождествлять мономолекулярные реакции и реакции первого порядка?
2. Вероятность таких реакций — высоких (3-го, 4-го) или низких порядков (1-го, 2-го) больше и чем это объясняется?
3. Зависит или нет скорость мономолекулярных реакций от разбавления и почему?
4. Какие реакции являются псевдомономолекулярными?
5. В чем суть правила ступеней?
6. Алмаз термодинамически неустойчив при $P = 1\,013\,250$ Па и $T = 1000$ К в отношении перехода в графит. Если производить быструю конденсацию пара углерода, возможно ли теоретически в этих условиях получение алмаза?
7. Почему алмаз не переходит в графит в стандартных условиях?
8. Сформулируйте правило Вант-Гоффа изменения скорости реакций с температурой.
9. Известны ли реакции, скорость которых с температурой падает?
10. Напишите уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса.
11. Если энергия активации реакции $83\,600$ кДж/моль, чему равно отношение k_{300}/k_{600} , т. е. констант скорости реакции при 600 и 300 К?
12. Существует ли пропорциональность между скоростью реакции и величиной химического сродства ΔG° и почему?
13. Что такое самодиффузия?
14. Какая термодинамическая функция описывает возможность диффузии? Что такое диффузия «в гору»?
15. Сформулируйте I и II законы Фика.
16. Что означают функции $\operatorname{erf} Z$ и $\operatorname{erfc} Z$?
17. Как связана величина верхнего предела и интеграла ошибок Z с глубиной диффузии за время t и величиной диффузионного коэффициента?
18. Как связаны понятия «константа скорости реакции» и «диффузионный коэффициент»?
19. Как найти энергию активации диффузии?
20. Если нужно найти диффузионные коэффициенты D_1 , D_2 , D_3 и т. д. при 10 температурах в интервале $\simeq 100^\circ$ (и примерном значении энергии активации порядка $83\,600$ кДж), какое минимальное количество опытов надо поставить и как осуществить расчеты?
21. В чем смысл эффекта Киркендала и как интерпретируется он в литературе?
22. Каковы основы механизма процессов диффузии? Какова роль при этом точечных и протяженных дефектов?
23. Каково значение химической и диффузионной кинетики в исследовании и повышении надежности электронной аппаратуры?
24. Что такое интенсивность отказов вследствие дрейфа параметров и катастрофических отказов?

Литература к гл. VI

1. Эйкен А. Курс химической физики, т. 1.—М.: ОНТИ НКТП СССР, 1935.
2. Раковский А. В. Введение в физическую химию. — М.: Госхимиздат, 1938.
3. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. — М.: ИЛ, 1948.
4. Герцрикен С. Д. и Дехтяр Я. И. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. — М.: Физматгиз, 1960.
5. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. — Л.: Наука, 1972.
6. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н. и др. Физическое металловедение, гл. 6.— М.: Металлургиздат, 1955.

7. Бугаков В. З. Диффузия в металлах и сплавах. — М.: Гостехиздат, 1949.
8. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. — М.: Мир, 1971.
9. Надежность полупроводниковых устройств. — М.: ИЛ, 1963.
10. Обеспечение надежности полупроводниковых устройств. — М.: Мир, 1964.
11. Полупроводники/Под ред. Н. Хеннея. — М.: ИЛ, 1962.
12. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 21, 569, 1947.
13. Хачванкян М. А. и Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 21, 575, 1947.
14. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 3, 108, 1932.
15. Конобеевский С. Т. — ЖЭТФ, 13, 200, 418, 1948.
16. Эпельбаум В. А., Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 21, 3, 1947; Acta Physicochem. URSS, 22, 319, 1947.
17. Huntington H., Seitz F. Phys. Rev., 61, 315, 325, 1942; 76, 1728, 1949; Huntington H. Phys. Rev., 91, 1092, 1953.
18. Zener C. — Acta Cryst., 3, 346, 1950.
19. Камчатка М. И., Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 45, 2202, 1971.
20. Evans J. W., Chatterji S. K. — J. Phys. Chem., 62, 1064, 1958.
21. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 34, 1316, 1960.
22. Ормонт Б. Ф. — Изв. ЛЭТИ. Сб. № 100. Физика твердого тела, 1971.
23. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Денезе Ж. К. Основы физической химии. — М.: Мир, 1972.
24. Бенсон С. Термохимическая кинетика. — М.: Мир, 1971.
25. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1975.
26. Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. — Киев: Наукова думка, 1969.
27. Ван дер Зил А. Флуктуационные явления в полупроводниках. — М.: ИЛ, 1961.
28. Киреев П. С. Физика полупроводников. — М.: Высшая школа, 1969.
29. Легирование полупроводников ионным внедрением/Под ред. В. С. Вавилова и В. М. Гусева. — М.: Мир, 1971.
30. Ормонт Б. Ф., Смирнов В. И. Создание управляющих микроприборов физико-химическими методами. — М.: Знание. Сер. хим., вып. 4, 1977.

Глава VII

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЕФЕКТОВ

§ 1. Введение. Основные стехиометрические законы химии. Соединения переменного состава в физико-химическом анализе

Некоторые виды дефектов в решетках реальных кристаллов (типа структур Шоттки или Френкеля) не связаны с изменением химического состава; их существование не противоречит основным стехиометрическим законам. Структуры замещения и внедрения прекрасно укладываются в широко известную картину диаграмм состояния с областями твердых растворов. Но многие химические соединения образуют структуры вычитания (см. рис. I. 77, с), например AB_{1-y} , как в случае TiC_{1-y} , TaC_{1-y} и т.д. Такие структуры образуют оксиды, сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, гидриды и другие классы соединений, для которых имеет место отклонение от стехиометрических законов.

Классическая формулировка стехиометрических законов не принимала во внимание агрегатного состояния.

Действительно, все вещества в парообразном или газообразном состоянии состоят из молекул. Но далеко не все вещества состоят из молекул во всех агрегатных состояниях [5].

Во всех случаях молекулярной структуры основные стехиометрические законы химии остаются в силе: образуются соединения с целочисленными стехиометрическими индексами, вытекающими из периодической системы. Молекулы являются одной из типичных форм существования химического соединения, но не единственной. В отсутствие молекулярной структуры закон постоянства состава и другие стехиометрические законы могут в отдельных случаях соблюдаться и соблюдаются, в частности, для некоторых немолекулярных кристаллов с ионной и даже металлической и ковалентной связями.

В случае немолекулярных кристаллов понятие молекул лишено физического смысла. Электронная плотность перераспределена. Уже не молекула, а фаза, т. е. коллектив из N_0 (постоянная Авогадро) атомов, определяет свойства кристаллической решетки. Ничтожные примеси влияют не локально, а на весь кристалл. Даже при постоянном составе и типе решетки атомы по-разному могут зани-

мать узлы и междоузлия, образуя различные структуры, вследствие чего реальные твердые фазы при одном и том же фактическом составе могут иметь совершенно различные свойства в зависимости от условий образования.

В случае реальных твердых фаз классическое определение фазы (гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела), как это отмечалось в [8], с. 219, не может быть признано точным. Даже *при одном и том же химическом составе* твердые фазы могут различаться количеством незанятых узлов решетки, а в некоторых случаях и междоузлий. Они могут различаться также (в случае двух или более видов атомов) упорядоченным или неупорядоченным и вообще различным размещением атомов. Наконец, в случае фазовых переходов, например энантиотропного характера, по обе стороны от точки перехода могут сохраняться очаги термодинамически неустойчивой структуры. Фазы переменного состава могут отличаться еще и разным соотношением количеств разнородных атомов.

Таким образом, унаследованный от классической химии и широко распространенный до настоящего времени подход, принимающий, что где бы и как бы данное соединение ни получалось его состав и свойства одни и те же, в общем случае не обоснован [5].

Фазы переменного состава образуются и в случае кристаллов, ранее считавшихся ионными, и фазами постоянного состава, например AgI или CaF_2 . Поэтому соединения, считавшиеся до сих пор фазами постоянного состава, подлежат проверке — не являются ли они в действительности фазами переменного состава? Надо считать принципиальной ошибкой приписывание целочисленных стехиометрических составов молекулярным кристаллам без проверки и доказательства прецизионными методами химического и рентгеновского фазового анализа и др.

Отсюда вытекает необходимость изменить принятую формулировку закона постоянства состава и закона кратных отношений, например, так, как она была изложена в [5], [6], [7].

Закон постоянства состава. *Если соединение имеет в данном агрегатном состоянии молекулярную структуру, то его химический состав (состав молекул) при данном изотопном составе исходных простых веществ остается одним и тем же независимо от метода получения.* Если же в твердом агрегатном состоянии соединение не имеет молекулярной структуры, то в зависимости от строения атомов и вытекающего отсюда строения фазы и характера химической связи в ней состав соединения и его свойства могут сильно зависеть от путей синтеза. Даже при одном и том же составе свойства могут сильно зависеть от условий образования.

Закон кратных отношений. *Если два элемента образуют между собой несколько соединений, имеющих молекулярную структуру, т. е. подчиняющихся закону постоянства состава, то массовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же массовым количеством другого, относятся друг к другу как небольшие целые числа.*

Если же все или только некоторые из этих соединений в твердом агрегатном состоянии не имеют молекулярной структуры, то количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же количеством другого, могут относиться между собой как дробные числа (например, оксиды титана: $\text{TiO}_{0,7-1,3}$; $\text{TiO}_{1,43-1,56}$; $\text{TiO}_{1,7-1,8}$; $\text{TiO}_{1,9-2,0}$).

Задача физико-химического анализа: исследование зависимости «состав — свойство» превращается в исследование зависимости «условия образования — состав — строение — свойства», которая должна быть расшифрована так: установление связи между условиями образования, химическим и фазовым составом системы, химическим составом и строением отдельных фаз и их свойствами.

Понятие молекулярная масса (M) в случае молекулярных структур отвечает строению таких веществ и вполне может применяться. В случае немолекулярных структур это понятие не отвечает химическому строению фазы и в этом случае не должно применяться. Целесообразно заменить его в этом случае понятием формульная масса ($\Phi. M.$); $\Phi. M. =$ сумме атомных масс, умноженных на фактические стехиометрические индексы, отвечающие химической формуле вещества. Например, $\text{TaC}_{0,85}$: $\Phi. M. = 180,95 + 12,01 \times 0,85 = 191,16$ (масса, выраженная в граммах, граммформульная — Г. $\Phi. M.$). Исследование реальных твердых фаз требует обязательного сочетания прецизионного рентгеновского и других методов фазового анализа, точного химического анализа не только суммарного состава препарата, но и отдельных фаз, изучения строения, физических и термодинамических свойств отдельных фаз на одних и тех же объектах, образцах. К сожалению, это до сих пор не соблюдалось. Одни исследовали строение, другие — свойства образцов, полученных в разных местах и в разных условиях. В результате возникали несопоставимые данные, обесцениваясь в научном и практическом отношении труд сотен исследователей [5].

Химические формулы, относящиеся не к действительным составам фаз, а к возможной смеси последних, т. е. суммарные формулы, целесообразно писать в кавычках.

Если исходить из того, что соединению всегда присущ постоянный состав, возникает множество недоразумений при определении понятия «химическое соединение», о которых говорилось выше. Кроме того, окажется, что в ряде классов сложных веществ, например, в карбидах или нитридах, почти нет химических соединений в отличие от хлоридов, что тоже вряд ли правильно.

Автор в [9] дал формулировку, согласно которой к химическим соединениям отнесены лишь те фазы переменного состава, которые резко отличаются по строению и свойствам от исходных простых веществ: «Химические соединения — это сложные вещества, существующие в виде а) фаз постоянного состава (молекулярные и другие структуры), б) дальтоновских точек фаз переменного состава, в) фаз переменного состава, не имеющих дальтоновских точек, но резко, скачком отличающихся

ся по строению (и свойствам) от исходных простых веществ». В таком случае не являются химическими соединениями фазы переменного состава, образующиеся, например, при растворении водорода в палладии или углерода в тантале с сохранением исходных решеток металлов и постепенным изменением свойств.

Относятся к химическим соединениям, например, β - и γ -фазы карбида тантала (гексагональная и кубическая гранецентрированная). Согласно [5] формулы таких соединений следовало бы писать, например, так: (β -фаза) $\text{TaC}_{0,38 \pm 0,50}$. Тем самым был бы положен конец многим недоразумениям и, в частности, приписыванию формулам таких веществ целочисленных индексов. Это означало бы, что не все фазы переменного состава могут рассматриваться как химические соединения и в то же время не все химические соединения имеют обязательно постоянный состав. В 1968—1969 гг. [9, 10] автором был дан анализ современного положения и предложены химические и кристаллохимические формулы соединений переменного состава.

§ 2. О классификации твердых растворов

Уже классическая термодинамика создала весь принципиально необходимый аппарат для описания процессов, в которых возникают или существуют твердые фазы переменного состава.

Термодинамика важнейшего класса неопределенных соединений — сплавов — наиболее разработанная часть теории фаз и соединений переменного состава, так как на сплавы не распространялись ложно понимаемые законы Пру и Дальтона. Правда, и эта теория не лишена недостатков, поскольку не учитывает современных структурных характеристик.

Вагнер [2] попытался совместить термодинамические и структурные подходы, как бы резюмируя состояние вопроса. В основу классификации твердых растворов (твердых фаз переменного состава), по Вагнеру, могут быть приняты различные факторы. Из них важнейший — положения фаз на диаграмме состояния.

Первичные твердые растворы, например ограниченный непрерывный твердый раствор от чистого компонента А до твердого раствора с некоторым граничным содержанием компонента В, например (см. рис. IV.20) α -фаза латуни (от 0 до 38 ат. долей в % Zn в Cu).

Промежуточные твердые растворы, появляющиеся лишь после достижения определенной концентрации растворенного в А компонента В, например (в той же системе медь — цинк) β -фаза латуни (около 50% Zn и выше) (между α - и β -фазами — двухфазная область).

Неограниченный непрерывный твердый раствор (см: рис. II.6), например серебра в золоте (от 0 до 100 ат. долей в % серебра в золоте).

Отметим особо природу промежуточных фаз, которые фигурируют здесь как одна из разновидностей твердого раствора. Как указыва-

лось в [5], с. 50, в случае систем металл — неметалл такие твердые фазы переменного состава следует рассматривать как соединения переменного состава, относя к твердым растворам лишь первичные фазы переменного состава. Например, когда цинк растворяется в меди, то в пределах его концентраций от 0 до 38 ат. долей в % сохраняется структура меди — кубическая гранецентрированная; возникающая α -фаза, действительно, вполне может рассматриваться как твердый раствор цинка в меди. Но при концентрации около 50 ат. долей в % Zn возникает кубическая объемно-центрированная β -фаза (см. рис. IV. 20). Поскольку она имеет собственную структуру, не схожую со структурами меди и цинка, то в отличие от α -фазы ее можно рассматривать как химическое соединение переменного состава.

§ 3. Парциальные молярные, относительные парциальные молярные, относительные интегральные молярные величины термодинамических функций

Рассматриваемой проблеме посвящен ряд монографий, например [2], [3], поэтому мы лишь кратко остановимся на некоторых основных вопросах.

Состояние системы характеризуют температурой, давлением и составом, выражаемым чаще всего молярными долями:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

где $n_A = q_A/M_A$ и $n_B = q_B/M_B$ — количества молей; q_A и q_B — массовые доли в % А и В, M_A и M_B — молекулярные массы. Термодинамические функции обычно относятся к 1 молю; например молярный объем системы $V_M = V/\Sigma n_i$ (Σn_i — суммарное число молей в системе).

Термодинамическая теория растворов опирается на два классических уравнения:

$$G_T = H_T - TS_T \text{ и } G_T = H_T + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

(уравнение Гиббса — Гельмгольца) и соответственно

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \text{ и } \Delta G_T = \Delta H_T + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p.$$

Однако эти уравнения справедливы лишь при постоянстве числа частиц и состава. Если же, как при образовании растворов, система обменивается со средой энергией и веществом, то исследование равновесий усложняется. Упрощение может быть достигнуто введением химических потенциалов по уравнению (III.73). Уравнение (III.53) (б) превращается тогда в

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (\text{VII.1})$$

а уравнения (III.48) и (III.54) — в

$$(\partial G/\partial T)_{P, n_i} = -S \text{ и } (\partial G/\partial P)_{T, n_i} = V.$$

То же относится к функциям H , F , E и т. д. Так, например, уравнение (III. 53) (а) превращается в

$$dH = VdP + TdS + \sum_i \mu_i dn_i, \text{ т. е. } \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, P, n_j} = \mu_i. \quad (\text{VII.2})$$

Если система не обменивается энергией со средой, то при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ условие равновесия $dG = 0$. Поэтому при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ ничтожно малого δn_i количества вещества i $dG^\alpha + dG^\beta = 0$ или $-\mu_i^\alpha \delta n_i + \mu_i^\beta \delta n_i = 0$, т. е.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (\text{VII.3})$$

Мы пришли к важному выводу, если условие равновесия разных фаз α и β одного компонента $\mu_\alpha = \mu_\beta$ [см. уравнение (III. 74)], то условие равновесия этих фаз по отношению к растворенному веществу i — равенство химического потенциала μ_i вещества i в обеих фазах. Вещество i стремится переходить из фазы, где его потенциал выше, в фазу, где его потенциал ниже. Химический потенциал вещества i в устойчивой фазе при прибавлении к ней вещества i всегда возрастает.

Эти представления широко используются в теории полупроводников также при изучении электронного равновесия в двух смежных фазах с помощью уровня Ферми (электрохимического потенциала) (§ VIII.4), аналогично тому, как электронно-дырочные равновесия изучаются на основе закона действующих масс (§ VIII.1 и VIII.2).

В теории растворов широко использованы три категории функций: парциальные молярные, относительные парциальные молярные и интегральные молярные.

Парциальные молярные величины. Это G_i , H_i , F_i , E_i , V_i ; они обозначаются индексами, так как относятся к i -му компоненту раствора, а в теории Вагнера — еще и с чертой сверху, например $\bar{G}_i$. Парциальная молярная свободная энергия Гиббса, кроме того, эквивалентна химическому потенциалу:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}.$$

Парциальный молярный объем $\bar{V}_i = dV/dn_i$. Отсюда

$$dV = \bar{V}_i dn_i. \quad (\text{VII.4})$$

Рассмотрим на примере объема поведение функций неодокомпонентных фаз. Если число молей в системе изменяется на dn_A , dn_B , ..., то общее изменение объема системы

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B + \dots \quad (\text{VII.5})$$

Если отношение приращения $dn_A/dn_B = \text{const}$, то увеличение количества фазы от произвольно малого до любого идет при постоянном составе. При постоянных же значениях P и T парциальные молярные объемы $\bar{V}_A, \bar{V}_B, \dots$ тоже постоянны и интегрирование уравнения (VII.5) дает

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B + \dots \quad (\text{VII.6})$$

Разделим обе части уравнения на общее число молей ($n_A + n_B + \dots$):

$$V_m = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B + \dots, \quad (\text{VII.7})$$

где V_m — молярный объем, точнее формульный объем фазы; x_A и x_B — молярные доли.

Рассмотрим случай, когда в бинарной системе соотношение $dn_A/dn_B \neq \text{const}$, т. е. с растворением состав изменяется. Полный дифференциал уравнения (VII.7) имеет вид

$$dV = [n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B] + [\bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B]. \quad (\text{VII.8})$$

Сопоставляя уравнения (VII.5) и (VII.8), находим, что

$$n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B = 0,$$

откуда при делении на общее число молей $n_A + n_B$ получаем

$$x_A d\bar{V}_A + x_B d\bar{V}_B = 0, \quad (\text{VII.9})$$

где $d\bar{V}_A, d\bar{V}_B$ — изменения парциальных молярных величин с изменением состава ($P = \text{const}, T = \text{const}$). Так как $x_A + x_B = 1$ и x_B является единственной независимой переменной, то из уравнения (VII.9) Дюгем вывел соотношение

$$x_A \left(\frac{\partial \bar{V}_A}{\partial x_B} \right) + x_B \left(\frac{\partial \bar{V}_B}{\partial x_B} \right) = 0. \quad (\text{VII.10})$$

Дифференцируя уравнение (VII.7) по x_B и используя уравнение (VII.10), а также условия $x_A + x_B = 1$ и $dx_A = -dx_B$ (для бинарных систем), получаем

$$\frac{dV_m}{dx_B} = \bar{V}_B - \bar{V}_A. \quad (\text{VII.11})$$

Сопоставление уравнений (VII.7) и (VII.11) показывает, что, зная V_m и его изменения с составом, т. е. dV_m/dx_B , можно вычислить $\bar{V}_A$ и $\bar{V}_B$:

$$\bar{V}_A = V_m - x_B \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right) = V_m + (1 - x_A) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right), \quad (\text{VII.12})$$

$$\bar{V}_B = V_m + (1 - x_B) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right). \quad (\text{VII.13})$$

Для графического нахождения $\bar{V}_A$ и $\bar{V}_B$ строят график $V_m = f(x_B)$ (рис. VII.1). В точке, отвечающей данному составу, проводят касательную к кривой. Пересечения касательной с ординатами $x_B = 0$ и $x_B = 1$ дают величины $\bar{V}_A$ и $\bar{V}_B$.

Аналогичные уравнения выводят для парциальных молярных свободной энергии, энтропии и энтальпии, а решают с помощью графиков, подобных показанному на рис. VII.1. (Подробный вывод и обсуждение см. в работах [3], с. 37—39; [4], с. 25—32.)

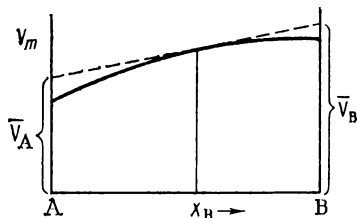


Рис. VII.1. Нахождение парциальных молярных объемов

Относительные парциальные молярные величины. Льюис и Рендалл определили относительные парциальные молярные величины G_i^M , S_i^M , H_i^M , V_i^M и другие как разность между парциальной молярной величиной функции для компонента в растворе и для чистого компонента. Так, относительные парциальные молярные значения, например, объема V_i^M есть изменение данной функции при смешении (точнее — при растворении) 1 моля чистого вещества i с бесконечно большим количеством раствора данного состава (P и $T = \text{const}$) *.

Например, относительная парциальная молярная свободная энергия растворения

$$G_i^M = \bar{G}_i - G_i^0. \quad (\text{VII.14})$$

Относительный парциальный молярный объем, т. е. изменение объема бесконечно большого количества раствора данного состава при растворении 1 моля вещества,

$$V_i^M = \bar{V}_i - V_i^0. \quad (\text{VII.15})$$

Аналогично уравнению Дюгема (VII.10) выводятся уравнения для относительных парциальных молярных величин V_i^M , G_i^M , S_i^M , H_i^M , например:

$$x_A \left(\frac{\partial V_A^M}{\partial x_B} \right) + x_B \left(\frac{\partial V_B^M}{\partial x_B} \right) = 0. \quad (\text{VII.16})$$

С помощью уравнений (VII.16) и графиков, подобных приведенному на рис. VII.1, можно найти значения относительных парциальных величин. См. подробнее [2], с. 17—20.

* Широко распространенные в литературе термины «смесь» «смешение», (mixing) нам не представляются в данном случае целесообразными, ибо в русской термодинамической литературе эти термины противоположны термину «раствор», означая механическую смесь, т. е. неоднородную систему. Однако мы оставили индекс «M», так как он широко принят в литературе.

Относительные интегральные молярные величины. Помимо относительных парциальных молярных величин для индивидуальных веществ i пользуются относительными интегральными молярными величинами V^M , H^M , S^M , G^M , каждая из которых выражает разность между величиной функции для 1 моля раствора и суммой тех же функций для чистых веществ, образующих раствор. Так,

$$V^M = V_m - (x_A V_A^0 + x_B V_B^0) \quad (\text{VII.17})$$

означает изменение объема системы при образовании 1 моля раствора на x_A моль компонента А и x_B моль компонента В при условии, что $x_A + x_B = 1$. Очевидно, что при любых дробных значениях x_A и x_B величина, например, H^M рассчитывается удобнее и нагляднее, чем привычная в термодинамике величина ΔH_T .

§ 4. Об использовании значений G^M для характеристики процессов образования идеальных (в том числе идеальных твердых) растворов

Приложение приведенных выше общих уравнений к конкретным объектам зависит от характера объекта (характера твердого раствора). В качестве критерия возможности протекания реакции очень удобно воспользоваться значениями интегральных молярных значений свободной энергии G^M .

Для этого необходимо знание величин H^M и S^M . Обращаясь к H^M , мы немедленно находим критерий, позволяющий разделить растворы на идеальные и неидеальные. Если при образовании раствора $V^M = 0$ и $H^M = 0$, раствор следует отнести к идеальным.

Для того чтобы $H^M = 0$, энергия взаимодействия частиц А и В должна подчиняться условию

$$E_{AB} = 0,5 (E_{AA} + E_{BB}). \quad (\text{VII.18})$$

Для идеального раствора парциальное давление пара каждого компонента пропорционально его молярной доле, т. е. закон Рауля при всех концентрациях соблюдается: давление пара компонента равно его летучести (см. § III.19). В этом случае

$$G_i^M = RT \ln (P_i' / P_i), \quad (\text{VII.19})$$

$$G_i^M = RT \ln x_i \quad (\text{VII.20})$$

(P_i' — равновесное парциальное давление пара i -го компонента над раствором; P_i — равновесное давление пара над чистым компонентом).

§ 5. О статистической интерпретации энтропии. Конфигурационная энтропия

Представление о *колебательной* энтропии рождается из рассмотрения процесса увеличения с температурой энтальпии чистой фазы или нескольких чистых фаз. При этом растет колебательная энергия атомов. Но если эти чистые фазы растворяются друг в друге при постоянной температуре, образуя идеальные, в том числе твердые, растворы и $H_T^M = 0$, то очевидно, что $G_T^M < 0$ для такого процесса может иметь место, если $S_T^M > 0$. При $T = \text{const}$ изменением колебательной энтропии можно пренебречь. Ответственной за этот процесс является вторая, очень важная компонента энтропии — *конфигурационная энтропия*. Иногда ее называют *энтропией смешения* (особенно если речь идет о газах и жидкостях).

Как же подойти к расчету энтропии смешения (газы) или конфигурационной энтропии (кристаллы, стекла)?

С точки зрения статистической физики термодинамическое равновесие отвечает такому состоянию системы, которое является наиболее вероятным. Статистический метод в термодинамике дает очень хорошие результаты при условии, что количество частиц в системе весьма велико.

Теория вероятности различает вероятность математическую и термодинамическую. *Математическая вероятность* простого события определяется правильной дробью, определяющей отношение числа ожидаемых случаев некоторого события к числу всех реализующихся случаев. Если в урне имеется 20 шаров и один из них черный, то на 20 извлеченных шаров придется 1 черный, и вероятность, что будет извлечен черный шар, равна $1/20$, т. е. 0,05.

Математическая вероятность сложного события (например, того, что при одновременном извлечении по 1 шару из двух таких урн будут вынуты оба черных шара) равна произведению вероятностей независимых простых событий; в нашем примере

$$\frac{1}{20} \cdot \frac{1}{20} = \frac{1}{400} = 0,0025.$$

Важно, что чем больше общее число случаев, тем точнее соблюдаются выводы статистики. Если извлекать черные шары из урны, содержащей 190 белых и 10 черных хорошо перемешанных шаров, то может оказаться, что в числе первых 20 извлеченных шаров не окажется ни одного черного. По извлечении же 20 000 шаров из 190 000 белых + 10 000 черных шаров число вынутых черных будет близко к 1000, т. е. к $1/20$.

Термодинамическая вероятность определяется очень большим числом и имеет иной смысл. Данное макросостояние системы, содержащей очень большое число молекул, определяется, как мы знаем, температурой, давлением, внутренней энергией и т. п. Это макросостояние может быть реализовано при различном распределении энергии между

отдельными молекулами. *Термодинамическая вероятность определяется числом микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние.* Так как число микросостояний колоссально, соответственно числу молекул, то термодинамическая вероятность выражается очень большим числом. Наибольшая термодинамическая вероятность, т. е. наибольшее число микросостояний, с которыми реализуется данное макросостояние, соответствует равновесному состоянию системы.

Задача распределения частиц по энергиям решается по-разному в зависимости от того, различимы частицы друг от друга или нет. Если частицы можно считать неразличимыми, как, например, однородные молекулы, то мы имеем дело с *распределением Максвелла — Больцмана*.

Для иллюстрации самого понятия термодинамической вероятности и его связи с понятием энтропии, прибегнем к простой модели. Примем, что молекулы распределяются по ячейкам энергетического фазового пространства в координатах положения dx , dy и dz и импульсов $d(mv_x)$, $d(mv_y)$, $d(mv_z)$. В ячейку попадают молекулы, параметры которых находятся между x и $x + dx$ и т. д. Такое пространство является шестимерным.

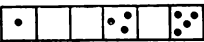
Рассмотрим различные случаи распределения молекул по ячейкам фазового пространства и найдем их термодинамическую вероятность, т. е. количество микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, а именно количество комбинаций, с помощью которых такое пространственное распределение может быть осуществлено.

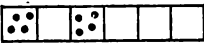
Известно, что для N частиц число возможных перестановок равно факториалу $N!$, например для 8 частиц $8! = 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \times 1 = 40\,320$. Однако действительное количество перестановок W в нашем случае (распределение Максвелла—Больцмана) меньше, ибо перестановки, при которых лишь меняются местами частицы внутри фазовых ячеек, должны исключаться, как дающие неразличимые состояния.

Рассмотрим для иллюстрации следующий пример: пусть имеется всего 8 частиц. Их распределение по 6 фазовым состояниям может быть различным (рис. VII.2). Если в первой ячейке N_1 частиц, в следующей N_2 и т. д. до N_i , причем $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_i$, то количество различных распределений, а значит, и термодинамическая вероятность, равны:

a  $W = 10080$

b  $W = 560$

c  $W = 280$

d  $W = 70$

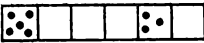
e  $W = 56$

Рис. VII.2. Распределение частиц по фазовым состояниям

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_i!} \quad (\text{VII.21})$$

Отсюда для случаев a, b, c, d, e (рис. VII.2)

$$W_a = \frac{8!}{1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 2} = \frac{40\,320}{4} = 10\,080,$$

$$W_b = \frac{8!}{2 \cdot 3! \cdot 3!} = \frac{40\,320}{72} = 560.$$

$$W_c = \frac{8!}{1 \cdot 3! \cdot 4!} = \frac{40\,320}{144} = 280,$$

$$W_d = \frac{8!}{4! \cdot 4!} = \frac{40\,320}{576} = 70,$$

$$W_e = \frac{8!}{5! \cdot 3!} = \frac{40\,320}{720} = 56.$$

Сопоставление случаев a, b, c, d и e приводит нас к важным выводам: наиболее велика термодинамическая вероятность возможно более равномерного распределения частиц по фазовым ячейкам (случай a). Чем больше пустых или малозанятых ячеек наряду с многократно занятыми, тем меньше термодинамическая вероятность такого состояния (см. d). Сравним случаи d и e : занято всего по две ячейки из 6, но в случае d частицы распределены поровну ($4 + 4$), в случае e — неравно ($5 + 3$). Вероятность второго случая меньше, чем первого. При одном и том же количестве занятых ячеек термодинамическая вероятность тем больше, чем равномернее распределение частиц по ним.

Симбатно W меняется и энтропия S , т. е. $S = f(W)$. Если система складывается из двух независимых друг от друга систем с энтропиями S_1 и S_2 (например, механические смеси), то $S = S_1 + S_2$ (энтропия в этом случае аддитивна). Следовательно,

$$S = f(W_{1,2}) = f(W_1) + f(W_2). \quad (\text{VII.22})$$

Но вероятность сложного события равна произведению вероятностей независимых простых событий, т. е.

$$W_{1,2} = W_1 \cdot W_2. \quad (\text{VII.23})$$

Из (VII.22) и (VII.23) следует характер функции $S = f(W)$:

$$S = k \ln W, \quad (\text{VII.24})$$

ибо именно логарифм произведения равен сумме логарифмов множителей.

Постоянная уравнения (VII.24) — постоянная Больцмана k равна $R/N_0 = 1,38042 \cdot 10^{-23}$ Дж · град⁻¹; R — газовая постоянная, равная $8,3143$ Дж · моль⁻¹ · град⁻¹; N_0 — постоянная Авогадро, равная $6,024 \cdot 10^{23}$. Постоянная Больцмана имеет в физике и химии весьма широкое применение.

Статистическая интерпретация энтропии и второго закона термодинамики дана Больцманом. Важность этого подхода исключительна. С ним мы не раз встретимся далее. См., например, [35] — [37].

В качестве первого примера применения статистического подхода остановимся на расчете конфигурационной энтропии твердых растворов.

Конфигурационная энтропия, обозначаемая $S_{\text{конф}}$ или S_L , дается уравнением Больцмана:

$$S_{\text{конф}} = k \ln W = k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!} = k [\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!]. \quad (\text{VII.25})$$

Используя приближение Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x$, избавляемся от факториалов [здесь и ниже N — число атомов А и примеси В, n — число атомов примеси В, $(N-n)$ — число атомов А; $n \ll N$]. Мольная доля атомов В $x_B = n/N$.

Мольная доля атомов А $x_A = (1 - x_B) = \frac{N-n}{N}$. Из уравнения (VII.25) получаем $S_{\text{конф}} = k [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]$. Здесь N — число узлов кристалла — сумма атомов А и В; n — число атомов В; $(N-n)$ — число атомов А. Так как $x_A = 1 - x_B$, где $x_B = n/N$ и $x_A = 1 - x_B = (N-n)/N$, то

$$S_{\text{конф}} = -R [x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln (1 - x_B)]. \quad (\text{VII.26})$$

Величина $S_{\text{конф}}$ максимальна* при $x_A = x_B = 0,5$ и равна 5,78 Дж/моль · К. Важно, что вблизи $x_B = 0$ и $x_B = 1$ ход кривой очень крут и производная $dS_{\text{конф}}/dx_B$ в этих областях максимальна (рис. VII.3). Это значит, что энтропия чистейших веществ с попаданием в них следов примеси сильно возрастает. Изменение свободной энергии с составом (dG/dx) отрицательно при положительном изменении энтропии. Так как для очень разбавленных растворов вышеизложенные представления всегда справедливы, то можно сформулировать положение «природа боится чистоты», перефразирующее старое «природа не терпит пустоты».

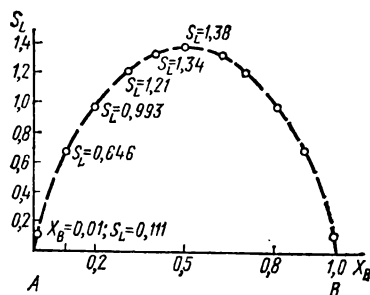


Рис. VII.3. $S_L = f(x_B)$

§ 6. О статистической интерпретации процесса образования дефектов в кристаллах на основе уравнения Больцмана

В § 1.26 мы познакомились с различными типами дефектных структур кристаллов (структуры типа Шоттки, типа Френкеля и др.). При всем их различии в структурном отношении они все же энергетически сходны: это процессы эндотермические. Увеличение внутренней энер-

* $S_{\text{конф}}$ всегда положительна, ибо логарифм правильной дроби в (VII.26) — отрицательная величина и при умножении на $-R$ дает положительное значение $S_{\text{конф}}$.

гии системы, требующееся для их протекания, можно рассматривать как энергию диссоциации. Так, образование структур типа Шоттки может описываться реакцией диссоциации атома в узле на вакансию и атом на поверхности, например $[A] + \mathcal{E}_S = [] + A_{\text{пов}}$; образование структур типа Френкеля — как диссоциация атома в узле на вакансию и атом в междоузлии $[A] + () + \mathcal{E}_F = [] + (A)$ и т. д. Соответствующее увеличение внутренней энергии системы обозначено $\mathcal{E}_S$ и $\mathcal{E}_F$. Процессы подобного рода связаны с увеличением конфигурационной энтропии, обусловленной разным расположением атомов в решетке.

Образование структур типа замещения примесью связано обычно с увеличением энергии системы за счет введения атома в решетку. Их образование протекает с увеличением энтропии за счет энтропии растворения. Расчет подобных эффектов очень важен для теории кристаллической решетки. Здесь мы ограничимся указанием, что подобные расчеты осуществляются на основе уравнения Больцмана, применимого для любых агрегатных состояний.

Исследуя распределение энергии молекул в газе, Больцман пришел к выводу, что число молекул n , энергия которых больше некоторого значения E , относится ко всему числу молекул как

$$C = \frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right), \quad (\text{VII.27})$$

причем предполагается, что $n \ll N$.

Исследуя, например, процесс образования вакансий по Шоттки или Френкелю, мы можем охарактеризовать концентрацию вакансий C_T аналогичным выражением. См. [14]—[15].

На этой базе развивается статистическая термодинамика дефектов кристаллической решетки (см. § VII.17 и VII.18).

§ 7. Идеальные и реальные давления пара компонентов сплава

Очень важный в технологии полупроводников процесс очистки от примесей может осуществляться по-разному: с использованием теории коэффициента распределения (§ III.10; VIII.34) или путем перегонки раствора и др. Здесь мы остановимся вкратце на проблеме перегонки твердого раствора.

Давления пара компонентов идеального, обычно — разбавленного твердого раствора, образующегося с очень малой энтальпией и свободной энергией растворения, в первом приближении подчиняются закону Рауля.

В качестве объектов рассмотрения остановимся на системах Cu—Zn и Zn—Cd . Энтальпия образования CuZn $\Delta H_{298}^\circ \approx -10,77$ кДж/моль. Энтальпия образования ZnCd $\Delta H_{298}^\circ \approx -2,1$ кДж/моль. Того же порядка и свободные энергии образования.

Напомним закон Рауля. Обозначим P_A и P_B — давления пара чистых компонентов А и В; P'_A и P'_B — давления пара тех же компонентов над раствором АВ_y. Согласно закону Рауля

$$\frac{P_A - P'_A}{P_A} = \frac{\Delta P_A}{P_A} = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{N} \quad (\text{VII.28})$$

и

$$\frac{P_B - P'_B}{P_B} = \frac{\Delta P_B}{P_B} = x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{N}, \quad (\text{VII.29})$$

где n_A и n_B — числа молей А и В; x_A и x_B — молярные доли А и В. Закон гласит, что *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя А численно равно молярной доле растворенного в нем В, и наоборот*.

Рассмотрим раствор цинка в меди и подсчитаем, насколько изменятся согласно закону Рауля давления пара компонентов при $T = 1219$ К, т. е. при $10^4/T$ (К) = 8,2 (когда $P_{\text{Cu}} = 133,32 \cdot 10^{-5}$ Па [22]). Допустим, что $x_{\text{Zn}} = 10^{-3}$. Тогда $\Delta P_{\text{Cu}}/P_{\text{Cu}} = 10^{-3}$. Значит, над раствором $P'_{\text{Cu}} = 133,19 \cdot 10^{-5}$ Па, т. е. различие между P_{Cu} и P'_{Cu} ничтожно.

Рассмотрим изменение давления пара цинка для случаев, когда $x_{\text{Cu}} = 0,856$, $x_{\text{Zn}} = 0,144$ (рис. VII.4, а) и $x_{\text{Cu}} = 0,988$, $x_{\text{Zn}} = 0,012$ при той же температуре 1219 К. В этом случае давление пара цинка изменится очень значительно. Согласно уравнению (VII.29) при $x_{\text{Cu}} = 0,856$ и $x_{\text{Cu}} = 0,988$ $\Delta P_{\text{Zn}}/P_{\text{Zn}} = 0,856$, соответственно 0,988. Значит, P_{Zn} над сплавами с Cu равны соответственно 0,144 и 0,012 от давления P_{Zn} над чистым цинком. Это отвечает уменьшению $\lg P_{\text{Zn}}$ в первом случае на —0,84, а во втором на —1,92. Как видно на рис. VII.4, в первом случае изменение логарифма больше чем на —1, во втором — больше чем на —2, включая, очевидно, и экспериментальные ошибки.

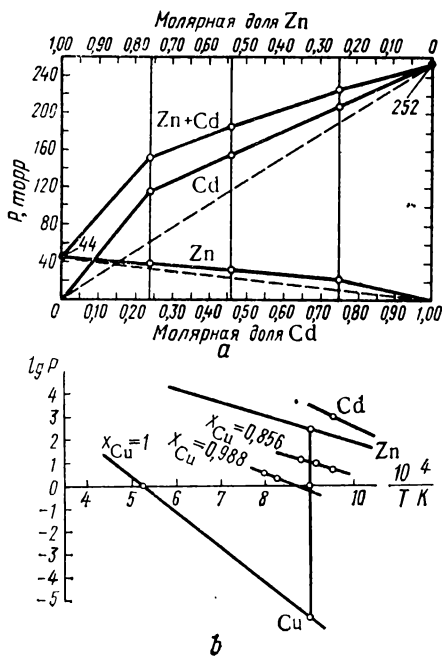


Рис. VII.4.

а — зависимость $P_{\text{торр}}$ от молярных долей Zn и Cd в их сплаве; б — зависимость $\lg P_{\text{торр}} = f(10^4/T \text{ К})$ для чистых Cd, Zn и Cu и растворов Zn в Cu с молярными долями: $x_{\text{Cu}} = 0,856$ и $x_{\text{Cu}} = 0,988$

Теперь рассмотрим раствор кадмия в цинке (рис. VII.4, б). Кривые $\lg P_{\text{Zn}}$ и $\lg P_{\text{Cd}}$ лежат гораздо ближе друг к другу, чем кривые $\lg P_{\text{Zn}}$ и $\lg P_{\text{Cu}}$, как это видно из графика (рис. VII.4).

Интервал между значениями этих логарифмов менее 1. Поэтому в их твердом растворе кривые давления пара цинка и кадмия в зависимости от молярной доли компонентов (при $T = 682^\circ \text{C} = 955 \text{ K}$) имеют иной ход. При $x_{\text{Cd}} = 0,001$ давление пара кадмия настолько мало, что должен перегоняться чистый цинк, пока при $x_{\text{Cd}} = 0,09$ давления пара Zn и Cd не сравняются ($P = 5,33 \cdot 10^3 \text{ Па}$). А что дает расчет на основе закона Рауля? При $T = 955 \text{ K}$ $P_{\text{Zn}} = 44$ и $P_{\text{Cd}} = 33,59 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Значит, при $x_{\text{Zn}} = 0,9$ $P'_{\text{Zn}} = 0,9 \cdot 44 = 5,33 \cdot 10^3 \text{ Па}$. При $x_{\text{Cd}} = 0,1$ $P'_{\text{Cd}} = 3,99 \cdot 10^3 \text{ Па}$, т. е. где-то в области $x_{\text{Cd}} = 0,12 \div 0,15$ давления пара цинка и кадмия над раствором должны сравняться. Это примерно подтверждается экспериментально (рис. VII.4). Отклонения экспериментальных данных от рассчитанных положительны.

§ 8. Интегральные молярные термодинамические функции (параметры) гетерогенных систем. Форма G^M -кривых в бинарных гетерогенных системах. Термодинамические критерии устойчивости фаз

Если система представляет собой механическую смесь, например двух фаз, то интегральные термодинамические функции H^M , S^M , G^M , V^M (а также парциальные молярные) являются аддитивными,

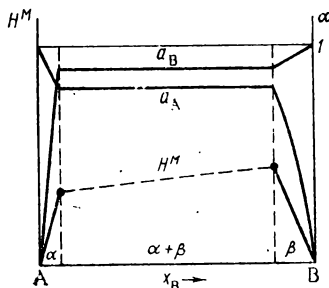


Рис. VII.5. Зависимость интегральной энтальпии и активностей от состава при образовании бинарной эвтектической системы с α и β первичными твердыми растворами

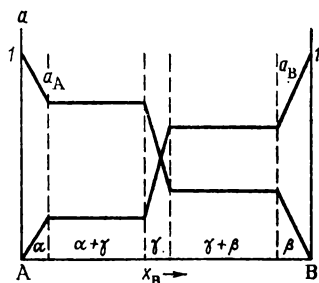


Рис. VII.6. Зависимость активностей компонентов от состава в бинарной системе с промежуточной дальтоновской γ -фазой

т. е. в гетерогенных областях получают линейные зависимости (рис. VII.5 и VII.6). Так, например, с увеличением молярной доли x_B величина H^M в пределах твердого раствора α монотонно изменяется (кривая линейна или изогнута в зависимости от степени близости твер-

дого раствора к идеальному; вогнутость или выпуклость определяется знаком величины H^M). В однофазных областях и зависимости активностей $a_A = f(x_A)$ и $a_B = f(x_B)$ описываются кривыми, отклоняющимися от идеальных в той или иной мере, в двухфазной же области они линейны (рис. VII.6).

Зависимость величины G^M от состава в двухфазных областях также линейна.

G^M -кривые можно строить, если известны значения величин H^M и $-TS^M$ (расчет ведется по уравнению $G^M = H^M - TS^M$). Так как величина интегральной конфигурационной энтропии растворения $S_{\text{конф}} > 0$, то всегда член $-TS^M < 0$ и G^M -кривая всегда проходит ниже H^M -кривой.

Решение вопроса, образуется или не образуется твердый раствор (В в А или А в В), зависит от того, лежит ли G^M -кривая для твердого раствора (на всем протяжении системы или частично) ниже G^M -прямой для фазовой смеси А + В или везде выше последней (рис. VII.7).

При образовании непрерывного твердого раствора кривая свободной энергии (сплошная) должна пройти ниже кривой для фазовой смеси (пунктирной), так как конфигурационная энтропия растворения $S_{\text{конф}} > 0$.

Выберем любые две точки на G^M -кривой, например c и d и проведем штрих-пунктиром хорды ac , cd , bd . Дуги G^M -кривой твердого раствора лежат ниже хорд. Это значит, что на любом участке системы фазовая смесь составов, соответствующих концам хорд, термодинамически неустойчива. Действительно, если из точки, соответствующей какому-либо составу на оси абсцисс, например из произвольной точки C , проведем перпендикуляр (перпендикуляр состава) до пересечения с хордами ab и cd в точках I и II и с G^M -кривой в точке III , то этой последней будет отвечать минимальное значение свободной энергии, т. е. термодинамически устойчивым будет только твердый раствор (рис. VII.7, а).

На рис. VII.7, б часть G^M -кривой имеет отрицательную кривизну между точками c и d . Попробуем дать ответы на следующие вопросы. Можно ли получить в такой системе непрерывный твердый раствор? Какая из четырех фазовых смесей, представленных точками составов a и b , e и h , f и g , c и d , термодинамически наиболее устойчива?

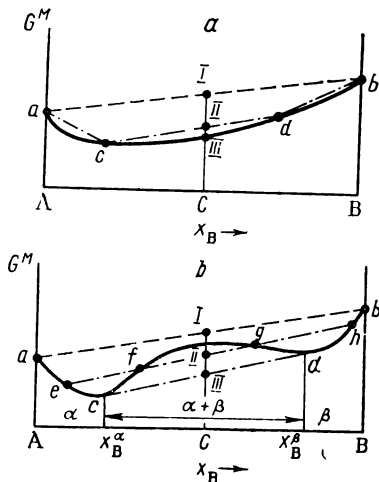


Рис. VII.7. Зависимость интегральной свободной энергии G^M от состава при образовании:

a — непрерывного твердого раствора; b — ограниченных первичных твердых растворов α и β

На первый вопрос следует ответить отрицательно, так как для всех точек между c и d непрерывная кривая твердого раствора лежит выше хорд fg и cd и поэтому фазовые смеси составов f и g и особенно c и d термодинамически более устойчивы, чем твердый раствор. Таким образом, непрерывный твердый раствор в этой системе термодинамически неустойчив (хотя может быть получен закалкой расплава и в неустойчивой области составов).

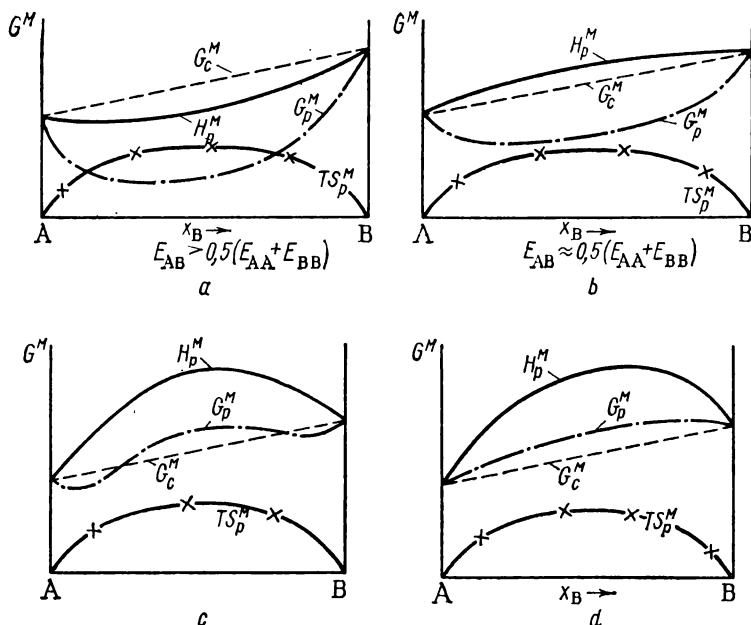


Рис. VII.8. $G^M = H^M - TS^M$ при различных соотношениях величин H и S (схема)

Для ответа на второй вопрос проведем перпендикуляр состава из точки C : он пересечет хорды ab в точке I ; fg — во II и cd — в III точке. Сопоставление положений точек I , II и III показывает, что минимум свободной энергии соответствует точке III . Иными словами, термодинамически более устойчива будет фазовая смесь, состоящая из составов x_B^c и x_B^d (они соответствуют точкам c и d). Соотношение количеств обеих фаз в последнем случае находится по правилу рычага. Состав точки I , соответствующий смеси чистых компонентов A и B , наименее устойчив.

Исследуем различные соотношения интегральных молярных функций, приводящих к той или иной форме G^M -кривой.

На рис. VII.8, а представлен наиболее благоприятный случай для образования непрерывного твердого раствора: H^M -кривая выгнута вниз. С наложением величин $-TS^M$ -кривой, тоже выгнутой вниз, получает-

ся G^M -кривая, очень сильно выгнутая вниз. Ее значения лежат гораздо ниже значения G^M -кривой для термодинамически неустойчивой фазовой смеси (пунктир).

На рис. VII.8, *b* показан несколько менее благоприятный случай, когда H^M -кривая близка к прямой линии идеального раствора (слегка выгнута вниз или вверх). Если значения $-TS^M$ -кривой могут снизить значения G^M -кривой по сравнению со значением G^M для фазовой смеси, то опять-таки термодинамически устойчив будет непрерывный твердый раствор.

На рис. VII.8, *c* приведен случай, когда H^M -кривая более сильно выгнута вверх (эндотермический процесс растворения) и во всей средней части G^M -кривой сохраняется выгнутость кверху и только по краям, из-за более крутого хода конфигурационной энтропии, возникли две потенциальные ямы. В этой части значения G^M для твердого раствора ниже, чем для фазовой смеси, что делает ограниченные первичные растворы в этих пределах состава термодинамически более устойчивыми (см. эвтектическую диаграмму с первичными твердыми растворами α и β).

Наконец, на рис. VII.8, *d* представлен гипотетический случай, когда вогнутость H^M -кривой и по краям диаграммы состояния может перекрыть влияние энтропийного члена и «убрать» потенциальные ямы на краях системы (см. эвтектическую диаграмму без твердых растворов). Отвечает полному отсутствию растворимости компонентов друг в друге.

§ 9. Стабильные состояния фаз в многофазных двухкомпонентных системах

Ширина областей гомогенности фаз и протяженность двухфазных областей в многофазных системах могут быть оценены из анализа хода G^M -кривых. На рис. VII.9 касательные к кривым свободной энергии фаз и сами G^M -кривые составляют кривую свободной энергии системы. Эту кривую нам кажется удобным называть *огигающей G^M -кривой (огигающей кривой свободной энергии)*. Число самостоятельных фаз в системе равно числу отрезков кривых свободной энергии отдельных фаз, ограниченных прямыми, касательными к этим кривым. Число двухфазных областей равно числу прямых отрезков огигающей G^M -кривой.

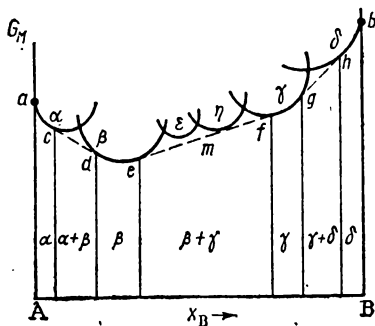


Рис. VII.9. Огибающая G^M кривая

§ 10. Зависимость вида диаграммы состояния от числа, формы и относительного расположения G^M -кривых отдельных фаз

Эвтектическая диаграмма без первичных твердых растворов. Эта диаграмма должна была бы иметь огибающую G^M -кривую смеси. Учитывая, однако, сказанное в § VII.5 и VII.9 о влиянии конфигурационной энтропии на ход G^M -кривой, следует ожидать для подавляющего большинства систем иного вида огибающей и образования эвтектических диаграмм с первичными ограниченными твердыми растворами (рис. VII.8, c).

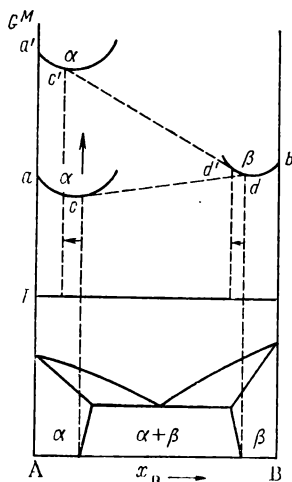


Рис. VII.10. Влияние относительной высоты экстремумов G_α^M - и G_β^M -кривых на ширину области гомогенности α и β первичных твердых растворов

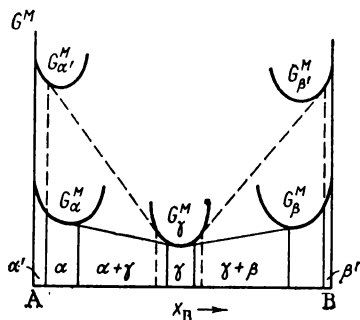


Рис. VII.11. Влияние относительной высоты и формы экстремумов G_γ^M -кривой на ширину областей гомогенности α , β и γ твердых растворов

Эвтектическая диаграмма с первичными α - и β -растворами. На рис. VII.10 показано, как с повышением G_α^M -отрезка кривой ширина области гомогенности α -раствора уменьшается, а β -раствора увеличивается; точки c и d смещаются в сторону α -фазы в позиции точек c' и d' . Ширина областей гомогенности α - и β -растворов при сходной форме G_α^M и G_β^M -кривых примерно одинакова, если экстремумы G^M -кривых расположены примерно на одном уровне. Если же они находятся на разных уровнях, то увеличивается ширина области гомогенности фазы с более низким экстремумом.

Система с промежуточной γ -фазой переменного состава. Такую фазу можно рассматривать как аналогичную соединению с той или иной областью гомогенности или вообще без таковой.

Ширина области гомогенности промежуточной γ -фазы зависит не только от формы ее собственной G^M -кривой, но и от формы и относительного расположения G^M -кривых соседних α - и β -фаз.

И наоборот, ширина области гомогенности α - и β -фаз зависит не только от формы и относительного расположения G^M -кривых этих фаз, но и от формы и относительного расположения G^M -кривой γ -фазы (рис. VII.11).

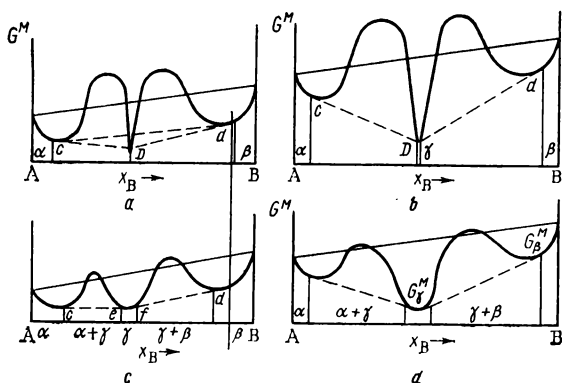


Рис. VII.12. Ширина области гомогенности промежуточной γ -фазы, как функция наклона G^M -кривой

γ -фазы без области гомогенности могут возникать в том случае, если наклон их G^M -кривых около точки экстремума очень крут, т. е. производная d^2G^M/dx^2 весьма велика. При этом точка экстремума D (дистектическая точка), естественно, должна лежать ниже пунктира cd (рис. VII.12, *a*). Если экстремум γ -фазы лежит низко, то это ведет к сужению области гомогенности не γ -фазы, а α_1 и β -фаз (рис. VII.12, *b*).

Для небольшого расширения области гомогенности γ -фазы необходимо некоторое уменьшение наклона G^M -кривой вблизи экстремума, вследствие чего между точками e и f (концов касательных) огибающей G_γ^M -кривой возникает пологий участок (рис. VII.12, *c*).

Широкая область гомогенности требует наличия протяженного пологого участка G_γ^M -кривой возле экстремума.

В случае если A — металл, а B — неметалл, глубина экстремума γ -фазы велика (рис. VII.12, *b*), а пологая часть огибающей кривой расширена. Если A и B — металлы, глубина экстремума мала и G_γ^M -кривая очень пологая (рис. VII.12, *c*).

Конечно, и в рассмотренных случаях по мере понижения экстремума G_γ^M -кривой уменьшается ширина областей гомогенности α - и β -фаз.

§ 11. Зависимость ширины области гомогенности от температуры

G^M -кривые термодинамически устойчивых фаз вогнуты вниз (положительная кривизна). Такая форма иногда вызвана наложением H^M - и $-TSM$ -кривых, имеющих одинаковый знак кривизны. Однако чаще — это влияние $-TSM$ -члена. Естественно поэтому, что с повышением температуры влияние $-TSM$ -члена растет быстрее, ибо помимо увеличения температуры конфигурационная энтропия дополняется увеличением колебательной энтропии. Область составов с поло-

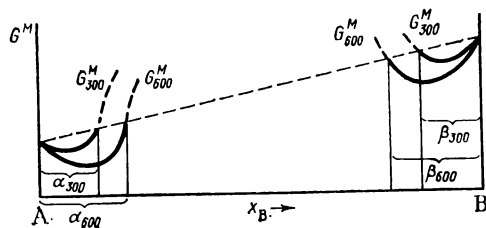


Рис. VII.13. Расширение областей гомогенности твердых растворов с повышением температуры

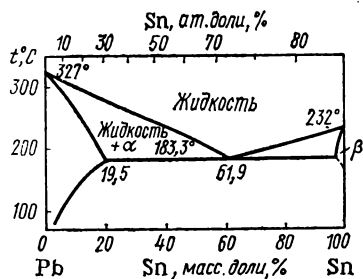


Рис. VII.14. Диаграмма состояния системы Pb—Sn

жительной кривизной G^M -кривой быстро увеличивается (рис. VII.13), т. е. ширина области гомогенности твердого раствора, как правило, растет.

Примером являются диаграммы состояния систем Cu—Ag (см. рис. II.4) и Pb—Sn (рис. VII.14) с ограниченными областями первичных твердых растворов. Растворимость увеличивается от нескольких десятых или сотых атомных долей в процентах при комнатной температуре до 10—20 атомных долей в % при температуре плавления эвтектики.

Случай ретроградной растворимости, рассмотренный в § II.6, как мы видели, вызван обычно структурными процессами в растворе, т. е. законным отклонением их от идеального поведения.

§ 12. О возможности постепенных фазовых переходов в твердом состоянии

Классическая термодинамика, как мы знаем, различает (см. гл. III и V) фазовые переходы первого рода (типа $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$), например одной модификации данного вещества в другую, протекающие при строго определенной (для данного давления) температуре в условиях равенства химических потенциалов этих фаз, и фазовые переходы второго рода, связанные с постепенным изменением степени беспорядка в сое-

динениях, например АВ, или с размытыми структурными превращениями.

В первом случае энтальпия, энтропия и объем фазы изменяются скачком, во втором случае эти функции изменяются в области перехода монотонно. Немонотонно изменяются производные по температуре энтальпии, объема и других функций: теплоемкость, температурный коэффициент расширения и т. п. Соответствующие зависимости, как предполагалось, описываются лямбда-кривыми.

Эти классические представления в последнее время натолкнулись на множество фактов, требующих изменения общепринятых представлений. В § V.6 мы обратили внимание на то, что фазовые переходы в BaTiO_3 из одной сегнетоэлектрической фазы в другую и из высокотемпературной тетрагональной сегнетоэлектрической при 120°C в более высокотемпературную кубическую параэлектрическую, являются фазовыми переходами первого рода, если исходить из факта скачкообразного изменения энтальпии и энтропии фаз в точках фазовых переходов.

И в то же время кривые диэлектрической проницаемости и теплоемкости обнаруживают λ -участки. Мы обращали уже в § III.5 внимание на тот ранее известный факт, что на кривых теплоемкости ряда простых веществ возникают λ -участки за счет существенных изменений теплоемкости (электронной теплоемкости, см. [12]).

Во всяком случае подобные наблюдаемым в BaTiO_3 переходы, может быть, целесообразно обозначать как смешанные фазовые переходы (размытые фазовые переходы).

Структуры чередования. Другой тип смешанных фазовых переходов, на наш взгляд, представляют собой процессы в структурах чередования. Известно, что сульфид цинка образует структуру вюрцита (§ I.21). Однако у карбида кремния помимо кубической структуры (типа ZnS , сфалерита) возникает не одна, а целый ряд гексагональных структур, отличающихся числом слоев тетраэдров, повернутых то в одну, то в другую сторону. Иначе говоря, в этих структурах наблюдается разнообразное чередование слоев.

Для того чтобы разобраться в сложной картине структур чередования (термин наш), типичным представителем которых является карбид кремния, целесообразно вспомнить рис. I.65 — чередования слоев тетраэдров (по Н. В. Белову) в гексагональной и кубической плотных упаковках. В гексагональной структуре в каждом следующем слое тетраэдры повернуты в разные стороны, в кубической — в одну и ту же. Обозначим слой тетраэдров, повернутых в одну сторону, a , в другую — b . Тогда кубическая упаковка может быть обозначена « $aaaa$ », а гексагональная — « $abababab$ » и т. д. В структуре сфалерита (цинковой обманки и вюрцита) все тетраэдры центрированы атомами другого элемента, но порядок упаковки от этого не изменился: $aaa \dots$ (сфалерит) (рис. VII.15, А), соответственно $ababab \dots$ (вюрцит) (рис. VII.15, В слева). Смысл размытого фазового перехода сфалерит — вюрцит, рассмотренного выше в структурном отношении, состоял бы

в том, что возможно возникновение структур со смешанным и к тому же неупорядоченным чередованием, например *aaabaab* или *aabbaabb* и т. д. (рис. VII.15, В справа).

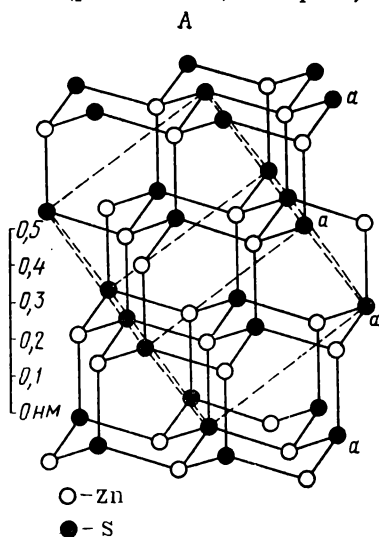
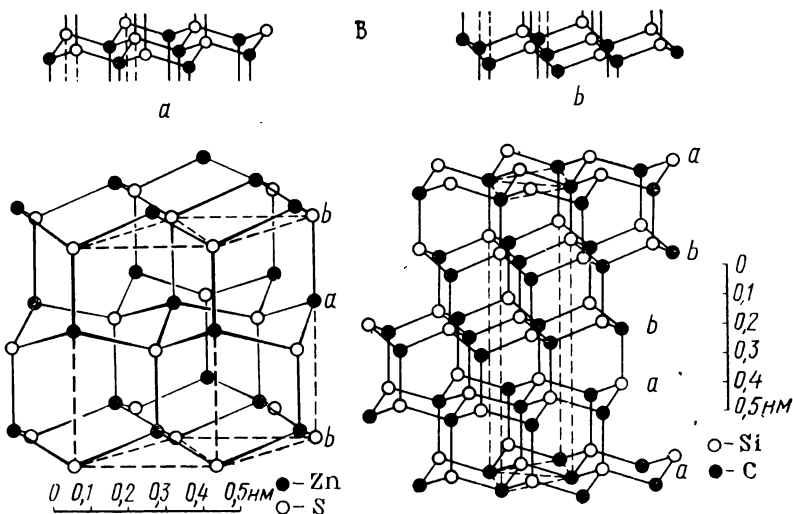


Рис. VII.15. Структуры чередования:

А — сфалерита (слои *aaaa*); В — слева — вюрцита (слои *аааааа...*); справа — карбида кремния CSi III



В карбиде кремния сложное чередование обнаружено давно и, например, в 50-х годах были описаны CSi IV: *aaaaa* (кубический); CSi III: *aa bb aa ...* (гексагональный); CSi II: *aaa bbb* (гексагональный); CSi I: *aaa bb ...* (гексагональный). За последние годы число структур карбида кремния значительно возросло. Координационные числа (4)

и расстояния между атомами практически не изменяются. Энтальпии фаз этого рода весьма близки, даже если сопоставлять сфалерит и вюрцит. Теоретически можно представить себе чередование слоев тетраэдров по любому произвольному закону, и даже спонтанные нарушения любого закона чередования, т. е. размытые переходы одной фазы в другие.

Незаконченные фазовые переходы первого рода. Третий тип размытых фазовых переходов отличается от только что рассмотренного тем, что в новой структуре, возникающей в результате фазового перехода первого рода, остаются очаги прежней структуры, но уже в виде не отдельных слоев, а объемных образований поперечником в несколько десятков элементарных ячеек. Еще в [8], с. 310 мы обратили внимание на обнаруженный в [13] факт «застревания» структуры α -Со в β -Со после фазового перехода. Как известно (§ 1.20—1.24), плотные упаковки — кубическая и гексагональная — проявляют большое сходство: одинаковы координационные числа (12) и плотности упаковок (74%). Можно было бы полагать, что простые вещества, образующие одну из этих структур, легко переходят в другую. Для некоторых металлов это действительно имеет место (никель, кобальт, кальций, скандий, лантан, церий, празеодим), однако для других не наблюдается. Некоторые образуют только кубическую плотную упаковку (медь, серебро, золото, палладий, платина, родий, иридий). Другие — только гексагональную (рутений, осмий, рений, магний). Те простые вещества, в которых такой переход возможен, свидетельствуют о том, что наряду с линиями высокотемпературной фазы сохраняются в широкой области температур ниже и выше точки фазового перехода элементарные ячейки, объединенные в очаги второй фазы, обнаруживаемые рентгеновским анализом.

Как для структур чередования, так и для смешанных очаговых структур при одинаковости энтальпий исходных чистых структур образование смешанных структур должно облегчаться увеличением конфигурационной энтропии. Описанные фазовые смешанные переходы являются как бы промежуточными между фазовыми переходами первого и второго рода, хотя и более близкими к фазовым переходам первого (BaTiO_3), то второго рода (карбид кремния, кобальт).

Отметим, что в 1960 г. рассмотренный выше подход был модифицирован авторами работы [14] (рис. VII.16). Помимо «нормальных» G^M -кривых для двух чистых структур (молярные доли второго компонента $x = 0$ и $x = 1$) в работе [14] была проведена гипотетическая линия для $x = 0,5$. Возможность возникновения «твердых растворов» структур друг в друге в разных соотношениях связывается с возмож-

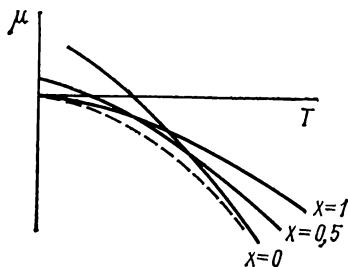


Рис. VII.16. Размытые фазовые переходы по [14]

ностью понижения химического потенциала преимущественно за счет конфигурационной энтропии растворения — вплоть до пунктирной линии.

На рис. V.17, *a* результирующая кривая свободной энергии прямолинейна и функция G^M минимальна в точке α ; устойчива только α -форма. Очевидно, это случай, когда энтальпия «смешения» описывается кривой с отрицательной кривизной, а кривая энтропии — с положительной. На рис. VII.17, *b* приведен случай, когда энтальпия

«смешения» близка к нулю и форма G^M -кривой задается конфигурационной энтропией: устойчива смешанная структура с заметным содержанием β -формы. На рис. VII.17, *c* G^M -кривая имеет отрицательную кривизну при сильно положительной энтальпии «смешения»; устойчива α -форма. Наконец, на рис. VII.17, *d* приведен знакомый нам случай G^M -кривой, имеющий здесь несколько иной смысл — устойчива α -структура с небольшой концентрацией β -формы.

В работе [14] приводится ряд уравнений, являющихся формальным приложением рассмотренной выше теории растворов. Однако смысл обсуждаемой здесь картины принципиально иной. Рис. VII.8, *c* и VII.17, *d* формально сходны. Но из рис. VII.8, *c*

следует, что термодинамически устойчивы два твердых раствора α и β , ибо в системе присутствуют два различных сорта атомов. На рис. VII.17, *d* химический состав фазы является постоянным по всей оси абсцисс и изменяется относительная концентрация двух близких структур, например вюрцит и сфалерит. У них совершенно одинаковый ближний порядок (тетраэдрическая координационная сфера) и различие лишь в дальнем порядке — в углах поворота тетраэдров через разные количества сеток (0001).

В свете изложенного выше возникает законный вопрос о возможности применения тех же схем к структурам чередования не только на примере системы сфалерит — вюрцит, но и для разных модификаций SiC. С нашей точки зрения, это так и обстоит. К сожалению, вопросы термодинамики фазовых переходов плотных упаковок выходят за рамки данной книги.

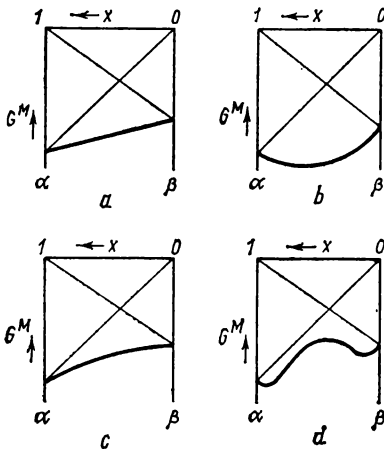


Рис. VII.17. G^M -кривые для постепенных фазовых переходов

§ 13. Особые виды диаграмм состояния соединений переменного состава с широкой областью гомогенности. Двусторонние и односторонние фазы

В системах, где имеется дистектическая точка, сопровождаемая дальтони́дом (см. рис. II.6), на классической диаграмме состояния дальтоновская фаза или промежуточный твердый раствор $\gamma\gamma'$ простирается по обе стороны от стехиометрического состава. Такие фазы мы

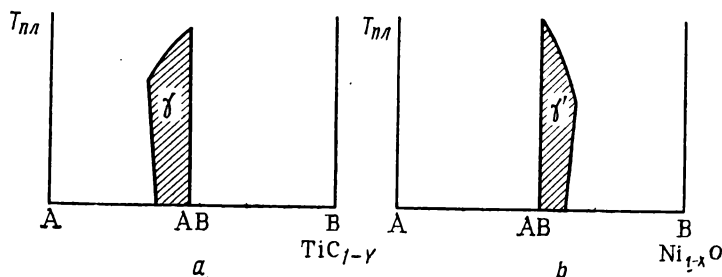


Рис. VII.18. Предельные односторонние фазы по [19]:

$a - \text{MeC}_{1-\gamma}$; $b - \text{Ni}_{1-x}\text{O}$

называем *двусторонними*. Этот термин приобретает дополнительное содержание, когда он относится к полупроводникам (см. § VIII.10).

Исследование соединений переменного состава с широкой областью гомогенности показало, что многие из них расположены только по одну

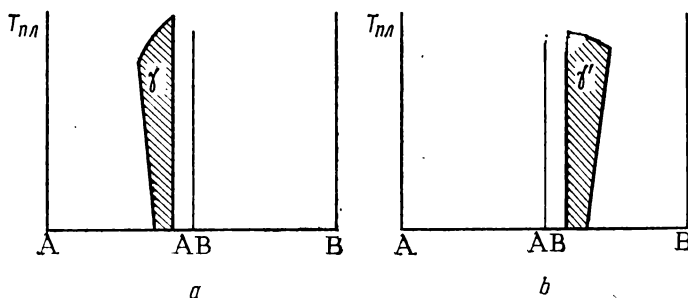


Рис. VII.19. Непредельные односторонние фазы по [19]:

$a - \text{ZrC}_{1-\gamma}$; $b - \text{Fe}_{1-x}\text{O}$

сторону от стехиометрического состава, хотя и достигают его. К таким относятся TiC и, по-видимому, TaC . Они образуют структуры только с недостатком углерода типа $\text{TiC}_{1-\gamma}$ (рис. VII.18, a). Такие фазы в [19] названы предельными односторонними. К предельным односторонним фазам, но с недостатком металла относится, например, Ni_{1-x}O (рис. VII.18, b).

Кроме того, следует различать *непредельные* односторонние фазы (рис. VII.19). Так, карбид циркония образует фазу, в которой предельное содержание углерода не превышает, по-видимому, $ZrC_{0,9}$ (рис. VII.19, а). Вюстит в стандартных условиях имеет предельный состав $Fe_{0,95}O$ с недостатком металла (рис. VII.19, б).

Особенно различны свойства предельных и непредельных полупроводниковых соединений (см. гл. VIII).

§ 14. Максимальная концентрация тепловых вакансий по Шоттки как функция давления насыщенного пара простых веществ

Расчет концентрации тепловых вакансий по Шоттки чисто физическими методами наталкивается на затруднения. В [20] был предложен метод ее расчета, исходя из упругости пара и энергии атомизации простых веществ.

Согласно принципу Больцмана концентрация вакансий должна определяться по [21] уравнением $C = n/N = \exp(-\mathcal{E}_f/kT)$, т. е. расти с температурой (n — число вакансий, N — число атомов, $n \ll N$). В [22] было указано, что в это уравнение, естественно, должен быть введен предэкспоненциальный фактор A , учитывающий расширение решетки и изменение частоты колебаний атомов по связи, соседней с вакансией ($\mathcal{E}_f$ — энергия образования вакансии):

$$C_T = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_f}{kT}\right). \quad (\text{VII.30})$$

В литературе [22]—[24] приводятся данные для A : $1 < A < 10$, в среднем $A = 5$. В ряде последних работ, например [25], уравнение (VII.30) принимает вид

$$C_T = \frac{n}{N} = g_i \exp\left(-\frac{G_f}{kT}\right) = g_i \exp\left(\frac{S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_f}{kT}\right), \quad (\text{VII.31})$$

где g_i — статистический вес*; G — свободная энергия и S — энтропия образования вакансий. Максимальная концентрация вакансий C_T должна достигаться около точки плавления.

Наиболее распространены методы исследований C_T : 1) по увеличению сопротивления $\Delta\rho$ образца, причем

$$\Delta\rho = m(\mu) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_f}{kT}\right), \quad (\text{VII.32})$$

2) дилатометрический — по относительному удлинению образца $\Delta l/l$ и периода идентичности кубических решеток $\Delta a/a$:

$$C_T = \frac{n}{N} = 3\left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a}\right), \quad (\text{VII.33})$$

3) калориметрический, 4) по измерению термоэлектродвижущих сил.

*В данном случае $g_i = 1$.

В современной литературе сообщения об определении $\mathcal{E}_f$ и C_T в металлах весьма многочисленны. Наиболее изучены Al, Au, Ag, Cu, Pt и отчасти Pb. Некоторые из опубликованных в последнее время данных приведены в табл. VII.2.

В литературе обычно подчеркиваются малая погрешность определений (например, для $\Delta\mathcal{E}_f = \pm 0,02 - 0,03$ эВ) и хорошая сходимость величин $\mathcal{E}_f$ и C_T для одного и того же металла. По литературным данным для самых различных металлов концентрации C_T почти не отличаются и колеблются в пределах от 10^{-3} до 10^{-4} . Как общеизвестный факт отмечается [26], что C_T для разных металлов лежит между 0,1 и 0,2%. Согласно [21] число n' тепловых вакансий в твердом теле должно примерно равняться числу N' атомов металла в паре (на моль).

Согласно [20] при более глубоком рассмотрении нельзя обойтись без сопоставления $\mathcal{E}_f$ со значениями энергии атомизации Ω [27] (т. е. энергии сублимации с образованием одноатомного пара). Для выхода атома из узла в объеме на грань (III) кубической гранцентрированной решетки с оставлением нижележащей вакансии требуется разрыв четырех связей из 12, т. е. $\mathcal{E} = 0,33\Omega$. В случае кристаллов с ковалентными связями экспериментальные определения удельной поверхностной энергии [28] хорошо сходятся с рассчитанными [27] исходя из уравнения для аналогичной модели. Для металлов же необходима поправка. Независимо от этого можно принять, что для металлов с плотной упаковкой (кубической гранцентрированной или гексагональной) $\mathcal{E}_f$ пропорциональна Ω , т. е.

$$\mathcal{E}_f = p \Omega_T, \quad (\text{VII.34})$$

где p — постоянная ($p > 1$), одинаковая для всех металлов этих структур. Отсюда следует важный вывод. Если

$$\lg C_T = -\frac{p\Omega_T}{19,156T} + B', \quad (\text{VII.35})$$

$$\lg p_T = -\frac{\Omega_T}{19,156T} + B'', \quad (\text{VII.36})$$

где B' и B'' — энтропийные члены, то, вычитая (VII.36) из (VII.35), получаем

$$\lg C_T = \lg p_T + \frac{(1-p)\Omega_T}{19,156T} + \Delta B_T. \quad (\text{VII.37})$$

Если принять $p = 0,33$; $B'_T = 1$ и $B''_T = 6$ (в среднем), то $\Delta B_T = -5$ и

$$\lg C_T = \lg p_T + \frac{0,67\Omega}{19,156T} - 5 = \lg p_T + Z. \quad (\text{VII.38})$$

Величина B'' определяется строго для каждого металла. При более глубоком дальнейшем изучении величины B'' (взятые из экспериментальных работ, которые мы не считаем в этой части надежными) и p подлежат уточнению. Однако и в виде (VII.38) зависимость $\lg C_T =$

$= f(\lg P_T)$ представляет большой] интерес. В [20] были произведены расчеты $\lg P_T$ (табл. VII.1).

$\lg P_{T_s}$ и $\lg C_{T_s}$ простых веществ

Таблица VII.1

Простое вещество	T_s , К	Ω_{298} , кДж/моль	$\frac{\Omega_{298}}{19,156}$	$\frac{\Delta S_{298}^0}{19,156}$	$-\lg P_{T_s}$		Z	$-\lg C_{T_s}$ расщ.
					расщ.	эксп.		
Ga*	303	270,9	46,7	6,6	40,1	40,0	21,8	18,2 (?)
Sn*	505	302,3	31,3	6,1	25,2	25,2	16,0	9,2 (?)
In*	429	237,4	28,9	6,3	22,6	21,8	14,4	7,4 (?)
Li*	454	160,8	18,6	5,8	12,8	12,8	17,5	5,3 (?)
Pb	601	196,4	17,1	5,7	11,4	11,4	16,2	5,2
Al	932	314,0	17,6	7,1	10,5	10,6	6,1	4,5
Hg	234	61,5	13,7	5,1	8,6	8,7		
Cs	302	77,0	13,4	4,8	8,5	8,6		
Au	1336	367,2	14,3	6,9	7,4	7,6	4,2	3,4
Pt	2043	556,0	14,2	7,8	6,4	6,5	3,2	3,3
Cu	1356	338,7	13,0	6,9	6,1	6,3	3,4	2,9
Nb	2770	722,2	13,6	7,9	5,7	6,1	3,8	2,3
Ag	1234	285,1	12,1	6,8	5,7	5,5	2,8	2,7
Ta	3270	780,8	12,5	7,5	5,0	5,1		
W	3650	845,3	12,1	7,3	4,8	4,4	2,6	1,8
Cd	594	112,2	9,9	6,1	3,8	3,8	1,4	2,4
Zn	693	131,0	9,9	6,2	3,7	3,7	1,4	2,3
Co**	1768	347,9	10,2	7,9	3,3	2,7 (?)		
Ni**	1728	339,1	10,2	7,9	3,3	2,6 (?)		
Sr	1043	163,7	8,2	5,7	2,5	2,6		
Ca	1123	176,3	8,2	5,9	2,3	2,4	0,4	2,0
Mg	923	147,4	9,4	7,8	1,6	2,0	0,4	1,6
Lu***	1934	319,9	8,3	7,0 (?)	1,3	1,6 (?)		
Cd***		396,5	10,1		3,1			
Cd***	1600	216,5	7,1	7,0 (?)	0,1	0,6 (?)		
		350,0	11,4		4,3			

* Расчеты C_{T_s} для Ga, Sn, In, Li ориентировочны, ибо данные по упругостям пара ненадежны, а структуры не являются плотными упаковками.

** Упругости пара Co и Ni по [19], по-видимому, завышены. Это следует из того, что рассчитанные значения $\lg P_T$ значительно меньше экспериментальных, и из того, что величины $\lg C_{T_s}$ на основе $\lg P_{\text{эксп}}$ выпадают из ряда (в сторону завышения).

*** Вызывают интерес высокие согласно [29] упругости пара Lu и Cd. Однако этим данным полностью противоречат гораздо более высокие значения Ω_{298} согласно [30], что ведет к выводу, что упругости пара Li и Cd должны быть на несколько порядков меньше. Вопрос остается открытым.

Экспериментальные значения $\lg P_T$ были пересчитаны по данным, систематически рассмотренным в [29]. Для проверки этих значений были также рассчитаны значения $\lg P_T$ из величин Ω_{298} . Для реакций $M_{\text{пар}} = M_{\text{тв}} + \Omega$ следовало ожидать, что во всяком случае до 1500 К алгебраическая сумма интеграла [уравнение (III.45)]

$$\int_{298}^T \Delta C_P dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P dT}{T} \quad (\text{VII.39})$$

в выражении термодинамического потенциала близка к нулю. Это делает удобным и довольно точным для расчета константы равновесия приближение Улиха (III.103) в виде

$$\lg P_T = -\frac{\Omega_{298}}{19,156T} + \frac{\Delta S_{298}}{19,156}. \quad (\text{VII.40})$$

Действительно, в большинстве случаев расхождение между $\lg P_T$, вычисленным и полученным в эксперименте (табл. VII.1), находится в пределах $\pm 0,2$, за исключением In (явная экспериментальная ошибка), Nb, Co и Mg (экспериментальные ошибки, особенно для Co, Ni, Cd и Lu, очевидны).

Далее для ряда металлов мы вычислили $\int_{298}^T \Delta C_p dT$ и нашли Ω_T .

Пересчитанные в электрон-вольтах, они включены в табл. VII.2. Их сопоставление с величинами $E_{f \text{ эксп}}$ позволило найти величины p (табл. VII.2). Интересно, что для разных металлов $p = 0,33 \pm 0,09$. Это хорошее совпадение не следует пока переоценивать.

Таблица VII.2

Сопоставление экспериментальных данных по максимальным концентрациям вакансий в простых веществах с рассчитанными по [20]

Простое вещество	E_f , эВ	Ω_T , эВ [20]	$P_{\text{ср}}$ [20]	C_{T_s}		N' [20]	n' [20]
				эксперим. **	рассч. по [20]		
Pb	0,59	2,0	0,29	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^{17}$
Al	0,75	—	—	$9,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	0,79	3,21	0,24	—	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^{18}$
Au	0,76	—	—	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	0,94	—	—	—	—	—	—
	0,82	—	—	$2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
	0,98	3,7	0,25	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{19}$
	0,95	—	—	—	—	—	—
Pt	0,97	—	—	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	1,2	—	—	$10^{-4} - 10^{-3}$	—	—	—
	1,23	—	—	$10^{-4} - 10^{-3}$	—	—	—
	1,4	5,1	0,26	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{19}$
	1,39	—	—	—	—	—	—
Cu	1,0	—	—	—	—	—	—
	1,05	3,4	0,28	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$9,9 \cdot 10^{19}$
Ag	1,09	—	—	—	—	—	—
	1,10	2,9	0,38	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{20}$
	1,01	—	—	—	—	—	—
	1,06	—	—	—	—	—	—
Cd	—	1,15	—	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{20}$
Zn	—	1,33	—	—	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{15}$	$2,8 \cdot 10^{20}$
Nb	2,04	7,28	0,28	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	—	—
W	3,14	7,85	0,40	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	—	—

* По различным публикациям.

** Пересчитаны в [20].

Величины Z и $\lg C_T$, рассчитанные по уравнениям (VII.37) и (VII.8), приведены в табл. VII.1. В табл. VII.1 и VII.2 приведены отвечающие им концентрации вакансий, рассчитанные и найденные экспериментально.

Из табл. VII.1 вытекает, что для металлов, стоящих в ее верхней и нижней частях, значения $\lg p_T$ различаются на 36 порядков и, следовательно, при $p = 0,33$ концентрации вакансий должны были бы различаться на 12 порядков. Наибольшие концентрации вакансий должны наблюдаться у Cr, Mg, Ca, Nb, W, Zn, Cd, тогда как в литературе изучались металлы средней и верхней частей таблицы, выбранные без учета изложенных выше взаимосвязей.

Вопреки [21] величины N' и n' , как и следовало ожидать, различаются очень сильно — примерно на 7 порядков (табл. VII.2).

Из табл. VII.2 вытекает, что рассчитанные концентрации вакансий сходятся с экспериментальными в случае Pt, Au, Nb и W. Но главное в том, что ход рассчитанных концентраций вакансий для разных металлов должен быть симбатен ходу упругостей пара (табл. VII.1); последние растут от Al к Ag, от $3 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-3}$, т. е. в 66 раз. Опубликованные же в литературе данные по C_T для двух металлов имеют обратный ход: $9 \cdot 10^{-4}$ для Al и $1,7 \cdot 10^{-4}$ для Ag, т. е. уменьшение в 5 раз.

Причиной неточности экспериментальных данных являются, согласно [20], неучет влияния дислокаций и каверны на величины Δr или $\Delta l/l - \Delta a/a$ и др., отсутствие контроля за плотностью образцов и т. д. Между тем исследуются тянутые (проволочки) и катаные (фольга) образцы, богатые дислокациями. Так как при охлаждении вакансии, подобно облакам Коттрелла, могут выделяться на дислокациях, образуя каверны и т. п., то многократные повторения нагревания и охлаждения для стабилизации результатов могут приводить и к нагнетанию каверн в кристаллы. В таких случаях отнесение результатов только к вакансиям может приводить к разбросу цифр и сильному отклонению от симбатности между $\lg C_T$ и $\lg P_T$, вопреки уравнению (VII.38). Стеkanie вакансий на дислокациях отмечено и в [26].

§ 15. О максимальных концентрациях тепловых вакансий в бинарных соединениях

Расчет концентрации тепловых вакансий в бинарных соединениях много сложнее, чем в простых веществах. В соединениях $A_{1-x}B_x$ возможны, как мы знаем, три типа распределения вакансий в подрешетках A и B.

1. Из соединения стехиометрического состава АВ удаляются одновременно по два иона (атома) противоположного знака, т. е. в подрешетках A и B возникает структура разрыхления; концентрация вакансий $C_A = C_B$; анализируемый состав фазы при этом не меняется:

$$A^{p+} B^{p+} +_A []_z +_B []_z = \frac{1}{1-z} A^{p+}_{1-z} []_z B^{p+}_{1-z} []_z. \quad (\text{VII.41})$$

Извлеченные из решетки $N_0 z$ атомов А и $N_0 z$ атомов В образуют дополнительные элементарные ячейки вне первоначального объема, σ_π падает: $\sigma_\pi = \frac{1-z}{1} \sigma_x$.

2. Из соединения стехиометрического состава удаляются одновременно два сорта атомов А и В, но в разных соотношениях. Основой процесса является образование структуры вычитания, которое дополняется разрыхлением решетки за счет удаления атомов А и В из обеих подрешеток в разных соотношениях.

3. Из соединения удаляется только один сорт атомов, например В, без разрыхления. Структура вычитания.

В случаях 2 и 3 вакансии, возникшие в структурах вычитания, влияют на плотности σ_π и σ_x , снижая их, поскольку изменяют химический состав в сторону уменьшения формульного веса. Во всех случаях уравнения типа (VII.38), (VII.41) не учитывают образования протяженных дефектов и не полностью отражают соотношения плотностей σ_π и σ_x .

Здесь мы рассмотрим количественную интерпретацию процесса образования структур разрыхления. Этот вопрос освещен в литературе с позиций статистической термодинамики [21], [22] и др.

При абсолютном нуле равновесная концентрация тепловых вакансий в монокристалле равна нулю. С повышением температуры за счет знакомого нам механизма возникают в данном случае двойные вакансии в подрешетках А и В: $(\underset{A}{\square} \mid \underset{B}{\square} \mid)_D$. Двойные вакансии могут диссоциировать по уравнению

$$\begin{aligned} A^{p+} V^{p-} + z(\underset{A}{\square} \mid \underset{B}{\square} \mid) &= \underbrace{A^{p+} \underset{A}{\square} \mid \underset{B}{\square}^{p-} V^{p-} \underset{B}{\square} \mid }_{\text{диссоциация}} = \\ &= \underbrace{A^{p+} (\underset{A}{\square} \mid \underset{B}{\square}^{p+} \underset{B}{\square} \mid \underset{B}{\square}^{p-}) V^{p-}}_{\text{дублет}} \end{aligned} \quad (\text{VII.42})$$

Однако степень диссоциации здесь нас не интересует, ибо нам безразлично, находится ли пара вакансий в решетке рядом или разъединена (о степени диссоциации вакансий см., например, [22]).

Температурная зависимость максимальной концентрации двойных вакансий, по Мотту и Герни [22], определяется выражением

$$C_M = \frac{n}{N} = A \exp \left(- \frac{\mathcal{E}_{AB}}{2kT} \right), \quad (\text{VII.43})$$

где $n \ll N$, $\mathcal{E}_{AB}$ — энергия образования двойных вакансий. Как показали Мотт и Герни, предэкспоненциальный множитель A для ионных кристаллов, например галогенидов, в случае дефектов Шоттки может достигать значений $10^2 \div 10^4$ (в случае дефектов Френкеля множитель A принимается значительно меньшим, см. [26], гл. 2). См. уравнение (VII.33) с G_f вместо $\mathcal{E}_f$.

Вычисление $\mathcal{E}_{AB}$ для галогенидов было осуществлено школой Мотта через нахождение электростатического потенциала ϕ , являющегося

мерой энергии поляризации решетки в возникшем вакантном узле. На этой основе рассчитывается энергия удаления 1 моля А, т. е. $\mathcal{E}_A$; энергия удаления 1 моля В, т. е. $\mathcal{E}_B$, и, наконец, $\mathcal{E}_{AB} = \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B - 2U_{AB}$.

Результаты ряда работ сведены в табл. VII.3.

Таблица VII.3

Результаты расчета $\mathcal{E}_{AB}$ для галогенидов по методу
Мотта и др. (см. [31])

Соединения	U_{298} , кДж/ф. м.	$\mathcal{E}_{AB}$ рассчитанное		$\mathcal{E}_{AB}$ экспериментальное	
		кДж/ф. м.	aU	кДж/ф. м.	aU
LiF	1005,2	226,1	0,225	261,7	0,261
AgCl	879,2	191,7	0,228	—	—
NaCl	766,6	180,0	0,235	198,9	0,246
NaBr	731,0	194,7	0,266	—	—
KCl	692,5	201,0	0,290	203,1	0,293
KBr	666,9	186,3	0,285	232,4	0,335

* $aU - \mathcal{E}_{AB}/U_{298}$.

Рассматриваемый подход требует осторожности в оценке результатов и за 25 лет не был распространен на другие вещества (см. [31], гл. 2).

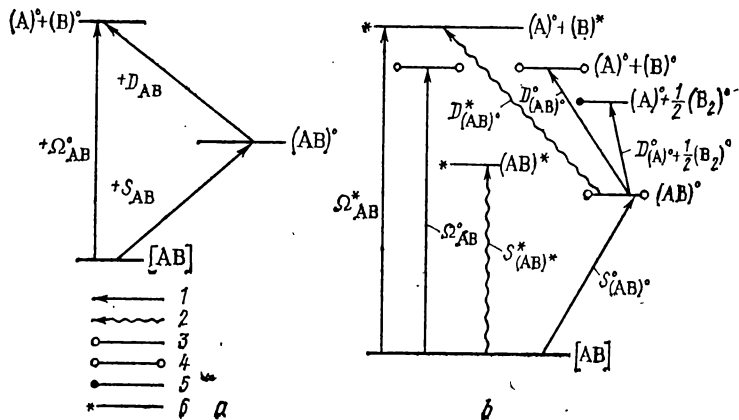


Рис. VII.20. Круговые процессы $\Omega_{AB} = S_{AB} + D_{AB}$:

а — для основных состояний; б — для возбужденных состояний по [32], [35];
 [] — твердое, () — газ, пар; 1 — переход в основное состояние, 2 — переход
 в возбужденное состояние, 3 — молекула в основном состоянии, 4 — атомы
 в основном состоянии, 5 — частично диссоциированная молекула; продукты
 в основных состояниях, 6 — возбужденные уровни

В связи с трудностью расчета $\mathcal{E}_{AB}$ исходя из физических моделей структуры кристаллического поля решетки представилось целесообразным для хотя бы приближенной оценки $\mathcal{E}_{AB}$ исходя из значений энергии атомизации Ω_{AB} вычислить энергии сублимации S_{AB} . После этого оценить возможное значение $\mathcal{E}_{MO} = \varphi(S_{AB})$ [32].

С этой целью будем исходить из кругового процесса по Ормонту (рис. VII.20, а и б). Решетке АВ сообщается энергия S_{AB} испарения 1 моля АВ ($AB_{ТВ} = AB_{пар}$); затем энергия D_{AB} диссоциации 1 моля ($AB_{пар} = A_{пар} + \frac{1}{2}B_{пар}$) (в основных состояниях). Тогда $\Omega_{AB} = S_{AB} + D_{AB}$ (рис. VII.20, а) или

$$S_{AB} = \Omega_{AB} - D_{AB}. \quad (VII.44)$$

В настоящее время значения D_{AB} для многих молекул найдены разными методами, критически оценены и табулированы. Значения Ω_{AB} находятся из термодинамических справочных данных (§ IV.22). Поэтому расчет величин S_{AB} и значений $a_s = S_{AB}/\Omega_{AB}$ может быть осуществлен с достаточной точностью.

Следует, однако, заметить, что экспериментальное определение величин, входящих в уравнение (VII.44), наталкивается иной раз на существенные трудности ввиду сложного состава пара (помимо молекул АВ могут образоваться атомы $A + B$ в концентрациях, зависящих от констант равновесия $AB_{пар} = A_{пар} + B_{пар}$; могут возникать молекулы компонентов, например $A + 0,5B_2$) и ввиду образования атомов или молекул на возбужденных уровнях, например $A + B^*$ (рис. VII.20, б). См. [35].

Поскольку структуры с 15% незанятых объемов, произвольно приписанных вакансиям, были «найжены» (см. § VII.14) у «TiO», в связи с чем эти объекты вызвали в литературе особый интерес, в [32] проведены расчеты Ω_{MO} и S_{MO} для ряда оксидов со структурой NaCl. Данные сопоставлены в табл. VII.4.

В табл. VII.4 приведены значения $a_D = D_{MO}/\Omega_{MO}$ и $a_S = S_{MO}/\Omega_{MO}$.

Соотношение a_D и a_S является своеобразным индикатором характера химической связи (см. ниже).

Интересно, что, например, в ряду MgO—BaO значения a_D растут (рис. VII.21). Если бы связи были чисто ионными, скорее можно было бы ожидать обратного хода.

Дело в том, что маленький катион сильнее поляризует электронное облако аниона и с переходом от кристалла к молекуле с уменьшением числа соседей от 6 до 1 сильная односторонняя поляризация да-

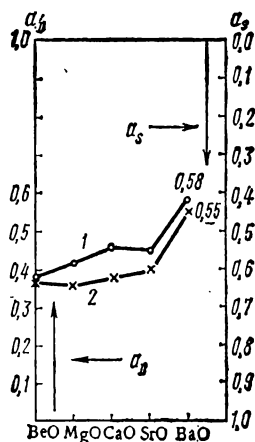


Рис. VII.21. Ход значений a_D и a_S для оксидов щелочноземельных металлов по [32]:

Кривые 1 и 2 рассчитаны с учетом данных разных работ и характеризуют разброс значений a_D и a_S

Таблица VII.4

Соотношение между энергией сублимации и энергией диссоциации для ряда оксидов и вычисленные по [32] значения максимальных равновесных концентраций двойных вакансий при 298 К

Оксид МО	Ω_{MO}	D_{MO}^*	a_D	S_{MO}	a_S	E_{MO}	a_E	$\lg C_{MO} (298)$
MgO	238,7	101,0 (86)	0,424 (0,36)	137,7 (152,9)	0,576 (0,64)	55,2	0,231	—14,7
SrO	252,3	112,9 (102)	0,447 (0,40)	139,4 (140,8)	0,553 (0,60)	55,8	0,221	—16,5
BaO	239,7	138,0 (131,4)	0,577 (0,551)	101,7 (108,3)	0,423 (0,45)	40,7	0,170	—10,9
CaO**	253,7	115,4	0,455 (0,38)	138,3 (160,7)	0,545 (0,62)	55,3	0,218	—16,3
TiO	296,7	157,0	0,529	139,7	0,471	55,6	0,187	—16,4
VO	284,5	148,6	0,523	135,9	0,477	54,4	0,191	—15,9
MnO	219,6	97,0	0,443	122,6	0,557	49,0	0,223	—14,0
FeO	220,0	97,0	0,441	123,0	0,559	49,2	0,223	—14,05
NiO	197,9	98,0	0,495	99,9	0,505	40,0	0,202	—10,7

* По [33], в скобках по [34].
 ** Ca — Fe — элементы одного периода.

ла бы положительный инкремент в значении D_{MO} . Такой ход кривой заставляет предположить, что связь довольно далека от ионной и что дисперсионные силы в случае BaO (§ IV.1—IV.3) способствуют скачкообразному росту a_D .

Мы обнаруживаем также, что значения a_S для TiO и VO не больше, а значительно меньше (0,471 и 0,475), чем для других оксидов ($a_S > 0,5$), несмотря на высокие значения Ω_{MO} .

Если расчет S_{MO} может быть осуществлен с достаточной точностью, то установление зависимости $E_{MO} = f(S)_{MO}$ наталкивается на трудности. Расчет по уравнению, аналогичному (VII.36), т. е. $E_{MO} = pS_{MO}$, тем точнее, чем ближе характер связи к ковалентному (или хотя бы к металлическому). Для этого случая при образовании вакансий $m \lfloor \rfloor_{MO}$ с выводом двух атомов MO на поверхность {100} требуется разрыв двух связей из десяти, а для создания объемной вакансии — еще двух, т. е. всего четырех ($p = 0,4$). Но в этих оксидах связи еще в какой-то мере ионные и поэтому величину $p = 0,4$ можно принять лишь как ориентировочную. Тогда $E_{MO} \simeq 0,4S_M$ можно оценить (табл. VII.4).

Обобщая эти данные, приходим к выводу, что для BaO $a_E = 0,170$ сильно занижено (как следствие высоких a_D); для TiO и VO $a_E \cong \cong 0,189 + 0,003$, для остальных оксидов (табл. VII.4) $a_E \cong 0,215 \pm \pm 0,015$.

Теперь нам остается оценить значения максимальной концентрации двойных вакансий C_{MO} . Следуя Мотту и Герни, примем значение предэкспоненциального множителя $10^2 - 10^4$. Из этих двух пределов выберем максимальный, верхний. Тогда

$$\lg_{\max} C_{MO(298)} = -\frac{E_{MO}}{2 \cdot 19,156 \cdot 298} + 4. \quad (\text{VII.45})$$

Результаты расчетов $C_{MO(298)}$ сведены в последнем столбце табл. VII.4. С переходом к 1273 К для TiO

$$\lg_{\max} C_{MO(298)} = -0,3668 E_{MO} + 4 \cong -\frac{56\,500}{9,15 \cdot 1273} + 4 \cong -4,85 + 4 \cong -0,85$$

и $C_{MO} = 0,14$, т. е. 14%. Таким образом, если принять для выявления максимально возможной концентрации тепловых вакансий при 300 К максимальное значение $A = 10^4$, получается, что $C_{MO(298)}$ порядка $10^{-16} = 10^{-11}\%$. При температуре же отжига TiO (1273° К): $C_{MO(1273)}$ — порядка 14%. Такое слишком хорошее совпадение могло бы дать повод к тому, чтобы приписать 15% незанятого объема в TiO закаленным вакансиям. Но к этому нет достаточных оснований. В течение последних лет были проведены исследования по определению характера незанятых объемов в MgO и TiO методами масс-спектро스코пии меченых атомов [36—38]. Было показано, что, вопреки предположениям многих авторов, незанятые атомами объемы в основном принадлежат не вакансиям, а микрокавернам, чем подтверждаются расчеты [32], приведенные в этом параграфе. См. особенно [38].

Путь расчета, рассмотренный в этом параграфе, представляет большой интерес и для других объектов. Однако использование экспериментальных данных наталкивается на существенные трудности, которые здесь надлежит перечислить.

1. Круговой процесс на рис. VII.20, *a* справедлив, если сублимированные молекулы находятся в основном состоянии и если атомы, на которые молекулы диссоциируют, также в основном состоянии. Лишь в этом случае значения S_{AB} и D_{AB} имеют однозначный физический смысл. В противном случае справедлив круговой процесс по рис. VII.20, *b*, [35], причем звездочкой обозначены возбужденные состояния. Если образуются возбужденные молекулы, то $S_{AB*} > S_{AB}$. Если при диссоциации молекул (в основном состоянии) образуются возбужденные атомы, то $D_{AB=A*+B} > D_{AB=A+B}$.

2. Новейшие спектральные и масс-спектрометрические исследования показали, что некоторые вещества, например сульфид кадмия (в отличие от сульфида свинца), испаряются не в виде молекул AB, но почти нацело в виде атомов $A + B$. Справочные данные, например D_{AB} , из [33] в этом случае становятся нереальными и требуют обсуждения.

3. При диссоциации молекул $AB = A + B$ особенно атомы неметалла В склонны к образованию сложных молекул. Так ведут себя сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк и др. В этом случае энергия дис-

социации D_{AB} относится не к уравнению $AB = A + B$, но к гораздо более сложным, типа $nAB = nA + B_n$. Более того, вовсе не обязательно образуется пар металла и особенно неметалла, содержащий молекулы одного состава. Так, например, углерод образует пар состава $xC + yC_2 + zC_3$.

4. Наконец, возможна ассоциация молекул в паре $nAB = (AB)_n$. Поэтому молекулярный состав пара имеет огромное значение при термодинамических характеристиках твердых фаз и процессов в них.

Вопросы и задачи

1. В случае каких соединений законы постоянства состава и кратных отношений сохраняют силу и в настоящее время? В каких случаях имеет место образование соединений переменного состава?

2. Как следует приводить термодинамические функции соединений и фаз переменного состава: для одного состава или иным способом?

3. Что такое первичные и промежуточные твердые растворы по Вагнеру? Как различаются соединения переменного состава и твердые растворы по Ормонту?

4. Охарактеризуйте парциальные молярные, относительные парциальные молярные и относительные интегральные молярные термодинамические функции.

5. В чем суть статистической интерпретации энтропии?

6. Как рассчитать конфигурационную энтропию?

7. Как используются уравнения Больцмана для расчета концентрации дефектов?

8. Как используется закон Рауля для оценки возможности очистки вещества от примеси путем разгонки? Когда этот метод перспективен и когда нет?

9. Приведите примеры использования огибающей кривой G^M в бинарных системах для оценки устойчивости фаз и формы диаграммы состояния.

10. Опишите разные типы постепенных фазовых переходов разного рода в твердых телах, а также промежуточных фазовых переходов к переходам второго рода.

11. Что такое односторонние и двусторонние фазы в случае вещества с металлическим характером связи (типа оксида или карбида титана)?

12. Можно ли рассчитать максимальную концентрацию вакансий по Шоттки в металлах с использованием физико-химических методов?

13. Можно ли рассчитать максимальную концентрацию дублетных вакансий по Шоттки в оксидах с использованием физико-химических методов?

14. Для TiO стехиометрического состава найдено экспериментально, что незанятый объем составляет 15%; является ли он равновесным объемом дублетных вакансий или его часть относится к микрокавернам?

Литература к гл. VII

- Ормонт Б. Ф. Соединения переменного состава. — М.: Знание, 1967.
- Вагнер К. Термодинамика сплавов. — М.: Металлургиздат, 1957.
- Гуггенгейм Е. Современная термодинамика. ГНТИ Химической литературы, 1941.
- Льюис Д. Н. и Рэндалл М. Химическая термодинамика. — Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936.
- Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 1, 1466, 1956.
- Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 22, 1405, 1948.
- Ормонт Б. Ф. — ЖОХ, 19, 210, 1949.
- Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. — М. — Л.: Техтеоретиздат, 1950, с. 19 и сл.

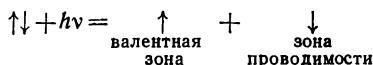
9. Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 5, 210, 1969.
10. Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 5, 209, 1969.
11. Смолюховский М. УФН, 93, 724, 1967.
12. Вейсс Р. Физика твердого тела. — М.: Атомиздат, 1968, с. 315 и сл.
13. Edwards O., Lipson H. J. Inst. Metals, 69, 177, 1943; Nature 148, 165, 1941.
14. Allen I. W., Eagles D. M. Physica, 20, 492, 1960.
15. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 96, 557, 1017, 1954; ЖФХ, 30, 1327, 1956.
16. Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Эпельбаум В. А. — ДАН СССР, 104, 567, 1955.
17. Смагина Е. И., Куцев В. С., Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 115, 354, 1957; ЖФХ, 34, 2330, 1960.
18. Ормонт Б. Ф., Смирнова В. И. — ЖФХ, 30, 2588, 1956.
19. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 43, 1338, 1959.
20. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 153, 1115, 1963.
21. Френкель Я. И. Статистическая физика. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 465; Введение в теорию металлов. — М.: ГИФЛ, 1958, с. 203; 4-е изд. — Л.: Наука, 1972.
22. Мотт Н., Герни Г. Электронные процессы в ионных кристаллах. — М.: ИЛ, 1950.
23. Bradshaw F. I., Pearson S. Phil. Mag, 1, 812, 1956; 2, 379, 570, 1957.
24. Jongenburger P. J. Phys. Rev., 106, 66, 1957; 90, 710, 1957.
25. Simmons R. O., Baluffi R. W. Phys., Rev., 117, 52, 1960.
26. Герцрикен С. Д., Новиков Н. Н. — Физика металлов и металловедение, 9, 224, 1960.
27. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 106, 687, 1956.
28. Gilman J. J. Appl. Phys., 31, 2208, 1960.
29. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
30. White D., Walsh P. N., Goldstein H., Dever D. F. J. Phys. Chem., 65, 1404, 1961.
31. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. — М.: ИЛ, 1962.
32. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 166, 1393, 1966.
33. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник/Под ред. акад. В. Н. Кондратьева. — М.: Изд-во АН СССР, 1962, 2-е изд. — М.: Наука, 1974.
34. Drowart J., Exsteen G., Verhaegen G. Trans. Far. Soc., 60, 1920, 1964.
35. Ормонт Б. Ф. — Изв. ЛЭТИ, вып. 64, 1968, с. 16.
36. Смирнова В. И. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы. II (7), 1261, 1966.
37. Смирнова В. И., Мосевич А. Н. Неорганические материалы. VIII, 472, 1972.
38. Самойлов А. С., Мосевич А. Н., Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. Неорганические материалы. XI, 253, 1975.
39. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1977.
40. Ван дер Зил А. Флуктуационные явления в полупроводниках. — М.: ИЛ, 1961.
41. Рейф Ф. Статистическая физика. — М.: Наука, 1972.

Глава VIII

НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ОСОБОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Электронно-дырочное равновесие в полупроводниках и его аналогия с химическим равновесием (например, в реакции ионной диссоциации воды)

При перескоке электрона из валентной зоны в зону проводимости в валентной зоне возникает положительная дырка (см. рис. IV.15). При этом происходит как бы диссоциация занятого квантового состояния в валентной зоне на электрон в зоне проводимости и дырку в валентной зоне. Схематически это может быть выражено уравнением

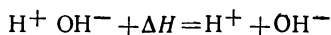


или иначе

$$e^- e^+ \Delta E_{эв} = e_{\text{вал}}^+ + e_{\text{пров}}^-, \quad (\text{VIII.1})$$

где $\Delta E_{эв}$ — энергия активации перехода; $e_{\text{пров}}^-$ — электрон в зоне проводимости; $e_{\text{вал}}^+$ — дырка в валентной зоне (см. § IV.7). Энергию активации в данном случае удобно выразить в электронвольтах. С повышением температуры концентрация электронов проводимости и дырок увеличивается.

Для нахождения количественных закономерностей целесообразно вернуться к учению о химическом равновесии, в частности, на примере эндотермической реакции диссоциации воды:



где энтальпия диссоциации $\Delta H_{298}^\circ = 57,321 \text{ Дж} = 0,59 \text{ эВ}$. Так как концентрация воды постоянна, то константа равновесия для этой реакции выражается ионным произведением воды:

$$K_{w, 298} = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}, \quad C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}, \quad (\text{VIII.2})$$

где C_{H^+} и C_{OH^-} — концентрации H^+ -и OH^- -ионов в моль на литр. Здесь применяются концентрации, а не активности, поскольку речь идет об очень малых величинах (см. § III.19). Ионное произведение,

значение которого приведено для 298 К, растет с температурой, поскольку реакция эндотермическая (см. принцип Ле Шателье, § III.10).

Для упрощения вместо того чтобы писать, что концентрация водородных ионов равна, допустим, 10^{-7} , используют так называемый «водородный показатель» рН, т. е. отрицательный логарифм концентрации. В нашем примере рН7. Это рН чистой воды; рН3 указывает на очень высокую концентрацию водородных ионов (10^{-3}) и очень низкую гидроксильных (10^{-11}), рН8 указывает на $C_{H^+} = 10^{-8}$ и $C_{OH^-} = 10^{-6}$ и т. п., так как ионное произведение для данной температуры — величина постоянная (10^{-14}).

Электронно-дырочное равновесие подчиняется тому же закону. Пусть концентрация электронов в 1 см^3 n , концентрация дырок p , концентрация непродиссоциировавших квантовых состояний в валентной зоне практически при низких температурах равна концентрации N всех связей. Тогда

$$K'_{np, T} = np/N. \quad (\text{VIII.3})$$

Принимая число N для данного чистейшего полупроводника постоянным, находим (совершенно аналогично ионному произведению воды-электронно-дырочное произведение:

$$K_{np, T} = np = n_i^2, \quad (\text{VIII.4})$$

т. е. произведение концентраций электронов и дырок является для данной температуры величиной, постоянной. Если, как это наблюдается не только в случае диэлектриков, но и у многих полупроводников, реакция диссоциации занятого электроном квантового состояния на электрон и дырку сильно эндотермична (ΔE велико), то электронно-дырочное произведение с температурой растет еще быстрее, чем ионное произведение воды K_w (см. § VIII.17).

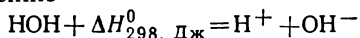
По аналогии с (VIII.2) мы можем ожидать, что повышение концентрации электронов должно соответственно понизить концентрацию дырок (и наоборот) с тем, чтобы электронно-дырочное произведение осталось постоянным, иначе говоря, при $T = \text{const}$ $K_{np} = n_i^2 = np$.

Если $n > p_i$, электроны являются основными носителями заряда, если $p > n_i$, таковыми являются дырки. Если в случае воды мы различали помимо чистой воды также кислоту (избыток водородных ионов) и основание (избыток гидроксид-ионов), то в случае полупроводников помимо чистейшего («собственного») полупроводника мы различаем полупроводники электронные (избыток концентрации электронов) и дырочные (избыток концентрации дырок), причем произведение $(np)_T = K_{np, T} = n_i^2$. Это и наблюдается в действительности. Одним из важнейших механизмов (причиной этого) является появление примесных уровней (см. § IV.8).

§ 2. Температурная зависимость электронно-дырочного произведения полупроводников и ее аналогия с температурной зависимостью ионного произведения воды

Температурная зависимость концентраций электронов и дырок в чистом или примесном полупроводнике определяется для данного полупроводника величиной энергии активации и законом действующих масс, т. е. физико-химическими факторами, известными нам из учения о химическом равновесии.

Рассмотрим снова ионное равновесие воды $K_w = f(T)$. Вода диссоциирует по уравнению



Энтальпия реакции положительна, уравнение $\Delta H_{298}^0 = 122,3 - 0,222 T$ кДж справедливо в пределах от 273 до 313 К. Значит, степень диссоциации и ионное произведение K_w должны с ростом температуры расти, подчиняясь в то же время уравнению $d \ln K_w / dT = \Delta H / RT^2$, откуда

$$\frac{d \ln K_w}{dT} = \frac{122,3 \cdot 10^3}{RT^2} - \frac{222}{RT} \quad (\text{VIII.5})$$

и

$$\lg K_{w,T} = -\frac{122,3 \cdot 10^3}{19,156T} - \frac{222}{8,319} \lg T + \text{const}, \quad (\text{VIII.6})$$

при 298 К $K_w = 1,01 \cdot 10^{-14}$. Подставляя $\lg 1,01 \cdot 10^{-14}$ в уравнение (VIII.6), определяем константу интегрирования: $\text{const} = 73,45$. Таким образом, приходим к уравнению (для интервала температур 273—313 К)

$$\lg K_{w,T} = -\frac{6384}{T} - 26,7 \lg T + 73,45. \quad (\text{VIII.7})$$

В табл. VIII.1 нами сопоставляются расчетные данные $\lg K_{w,T}$ с результатами некоторых экспериментальных определений $\lg K_w$ методами электрической проводимости и э. д. с. (электродвижущей силы).

Таблица VIII.1
Температурная зависимость логарифма ионного произведения воды

K_w	Т, К				
	273,16	291,16	298,16	323,16	373,16
$\lg K_w$ расч	—14,93	—14,24	—13,99		
K_w^* эксп	$0,12 \cdot 10^{-14}$	$0,59 \cdot 10^{-14}$	$1,04 \cdot 10^{-14}$	$5,66 \cdot 10^{-14}$	$58,2 \cdot 10^{-14}$
$\lg K_w$ эксп	—14,93	—14,23	—13,98	—13,25	—12,24

* Кольрауш и Гейдвэйлер. Более поздние данные других авторов колеблются около этих величин.

Совершенно аналогично трактуем температурную зависимость электронно-дырочного равновесия в полупроводнике (табл. VIII.2). При не слишком высоких температурах, когда $n \ll N$ и $p \ll N$, и принимая, что в небольшом интервале температур 30—50° С энергия активации мало зависит от температуры, можно приближенно найти изменение электронно-дырочного произведения K_{np} с температурой. Очевидно, поскольку реакция эндотермическая, то электронно-дырочные произведения должны с температурой увеличиваться.

Таблица VIII.2

Температурная зависимость электронно-дырочного произведения германия и кремния

$T_2, \text{ К}$	$\frac{1000}{T_2}$	Германий		Кремний	
		$\frac{K_{np}(T_2)}{K_{np}(298,16)}$	$\frac{K_{np}(T_2)}{K_{np}(298,16)}$	$\frac{K_{np}(T_2)}{K_{np}(298,16)}$	$\frac{K_{np}(T_2)}{K_{np}(298,16)}$
		$\lg$		$\lg$	
308,16	3,245	0,37	2,3	0,62	4,2
318,16	3,143	0,68	4,8	1,14	13,8
328,16	3,047	1,04	11,0	1,73	53,7

Для чистых германия и кремния значение ширины запрещенной зоны при 298 К больше энергии электролитической диссоциации воды: $\Delta E_{\text{Ge}} = 0,67 \text{ эВ} = 64\,730 \text{ Дж}$; $\Delta E_{\text{Si}} = 1,12 \text{ эВ} = 108\,030 \text{ Дж}$. Значит, температурная зависимость электронно-дырочного произведения должна быть соответственно больше. Интегрируя уравнение

$$\frac{d \ln K_{np}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}, \quad (\text{VIII.8})$$

приходим к уравнению

$$\lg \frac{K_{np}(T_2)}{K_{np}(T_1)} = \frac{\Delta E}{19,156} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

В интервалах температур от 298,16 до 308,16 К, от 318,16 до 328,16 К находим изменения $\lg [K_{np}(T_2)/K_{np}(T_1)]$ и $\lg [K_{np}(T_2)/K_{np}(T_1)]$, представленные в табл. VIII.2. На рис. VIII.1 показан ход кривых $K_{np}(T_2)/K_{np}(T_1)$; $T_1 = 298,16 \text{ К}$; $1000/(298,16 - 298,16) = 3,353$; $K_{np}(298,16)$ принят за 1.

В действительности ΔE с температурой падает (рис. VIII.2) и уве-

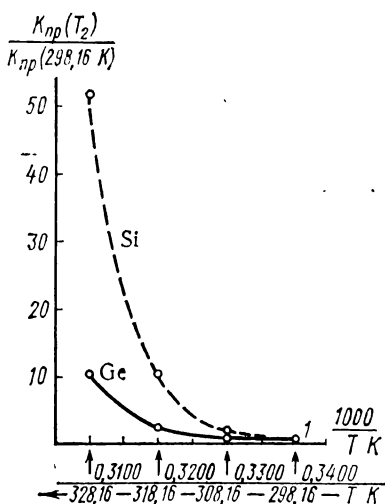


Рис. VIII.1. Изменение электронно-дырочного произведения для германия и кремния (расчетное)

личение электронно-дырочного произведения должно происходить медленнее.

Взяв неопределенный интеграл уравнения (VIII.8), находим

$$\lg K_{np} = -\frac{\Delta E}{19,156 T} + \text{const.} \quad (\text{VIII.9})$$

Величина ΔE задает лишь температурную зависимость K_{np} , т. е. тангенс угла наклона кривой

$$\lg K_{n,p} = f(1000/T)$$

[см. уравнение (III.97) и сл.], определяемый $d \lg K_{np}/dT$ и задающий отношение $\lg [K_{np}(T_2)/K_{np}(T_1)]$.

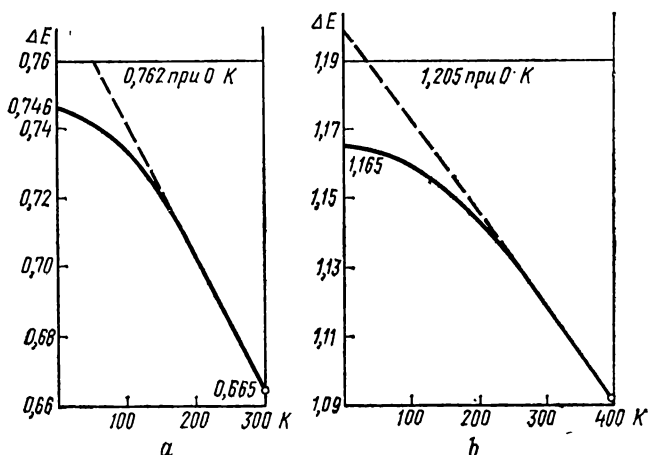


Рис. VIII.2. Изменение с температурой ширины запрещенной зоны:

a — германия, b — кремния

Абсолютная величина $\lg K_{np}$ зависит также от величины отрезка, отсекаемого кривой $\lg K_{np} = f(1000/T)$ на ординате, характеризующего энтропию реакции.

Уравнение (VIII.9) может быть приведено к форме

$$K_{np} = \exp\left(\frac{S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (\text{VIII.10})$$

где S — энтропия. Из (VIII.4) и (VIII.10) находим

$$n = p = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (\text{VIII.11})$$

§ 3. Температурная зависимость электрической проводимости полупроводников и ее связь с энергией активации

Электрическая проводимость для двух видов носителей — электронов и дырок — определяется уравнением

$$\sigma = ne^- \mu_- + pe^+ \mu_+, \quad (\text{VIII.12})$$

где e^- и e^+ — заряды электронов и дырок; μ_- и μ_+ — их подвижности. В чистейшем полупроводнике концентрации электронов и дырок, как мы знаем, одинаковы; заряды e^+ и e^- по величине одинаковы, так что различие вкладов электронов и дырок в электрическую проводимость определяется их подвижностями. Если, как это часто бывает, подвижность дырок μ_+ меньше, а иногда значительно меньше подвижности μ_- электронов, то и вклад дырок оказывается соответственно меньшим.

В электронном полупроводнике $n > p$ или $n \gg p$ и вклад электронов в проводимость оказывается решающим. В дырочном полупроводнике $p > n$ и вклады электронов и дырок примерно равны, или $p \gg n$, тогда вклад дырок оказывается большим.

В сравнительно узком интервале температур подвижности носителей изменяются мало, т. е. электрическая проводимость определяется в первую очередь, а в ряде случаев главным образом концентрацией носителей. Это значит, что температурная зависимость электрической проводимости должна выражаться как функция энергии активации уравнениями, аналогичными (VIII.11) и (VIII.9),

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (\text{VIII.13})$$

Отсюда вытекает, что $\lg \sigma$ является в первом приближении линейной функцией обратной температуры:

$$\lg \sigma = -\frac{Q}{T} + \lg \sigma_0, \quad (\text{VIII.14})$$

где Q пропорционально энергии активации ΔE . Очевидно, что на графике $\lg \sigma = \varphi(1000/T)$ эта зависимость выражается прямыми линиями в пределах, где $\Delta E = \text{const}$ и $\mu = \text{const}$, что и наблюдается (в первом приближении) (рис. VIII.3). Так как энергии активации E_D и E_A гораздо меньше, чем ширина запрещенной зоны ΔE , то и наклон кривых, отвечающий примесной проводимости, должен быть и действ-

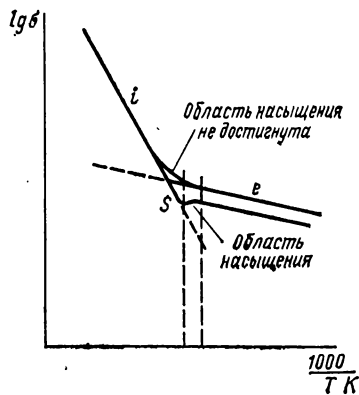


Рис. VIII.3. Температурная зависимость электрической проводимости полупроводников

вительно оказывается, гораздо меньше, чем отвечающий «собственной» проводимости чистейшего полупроводника.

Внимательное рассмотрение кривых температурной зависимости электрической проводимости приводит к выводу, что переход от области примесной к области собственной проводимости часто проявляется на кривой $\lg \sigma = f(1000/T)$ не резким переломом, а плавно вогнутым и даже S-образным участком кривой.

Плавно вогнутый переход обусловлен тем, что вблизи точки пересечения кривых примесной (e от англ. extrinsic — посторонний, не-собственный) и собственной (i от англ. intrinsic — присущий, свойственный) проводимости собственная проводимость заметно смещает вверх точки результирующей кривой.

S-образный участок кривой обусловлен тем, что электроны донорной примеси полностью переброшены в зону проводимости (или электроны валентной зоны на акцепторные уровни) при более низкой температуре и с приближением к S-образному участку полупроводник вступил поэтому в область насыщения, когда $dn/dT \rightarrow 0$. Концентрация носителей перестает расти, и поэтому с повышением температуры падающая подвижность сначала сдерживает рост проводимости, а затем меняет знак $d\sigma/dT$ — электрическая проводимость начинает падать. Лишь с достаточным приближением к области собственной проводимости температурный коэффициент электрической проводимости становится снова положительным на сей раз за счет быстрого роста с температурой концентрации собственных носителей. Теория предсказывает, что при дальнейшем очень значительном повышении температуры кривая электрической проводимости собственного полупроводника может снова уменьшить крутизну хода — свидетельство приближения к собственной области насыщения.

§-4. Уровень Ферми. Электрохимический потенциал

Дефекты структуры кристаллов, образованные микрочастицами. В § 1.26 и 1.27 мы познакомились с дефектами кристаллов, образованными атомами (точечные) и группами атомов (протяженные). Они, как известно, подчиняются статистике Больцмана. В физике полупроводников рассматриваются и дополнительные «дефекты», образованные микрочастицами: электронами, дырками, фотонами, фононами, экситонами и др. «Дефекты» такого рода также оказывают решающее влияние на поведение полупроводников.

Свойства полупроводника определяются в большей мере его составом; энергетическими уровнями (энергетическим спектром); распределением носителей зарядов между разрешенными энергетическими состояниями; количественными и качественными характеристиками носителей; его дефектной структурой.

Вид функции распределения не произволен и зависит от характеристики частиц. Классическое распределение атомов и молекул по

ячейкам фазового пространства описывается с помощью давно известного (см. гл. VII) распределения Максвелла—Больцмана: $f_{\text{М-Б}}(E) = A \exp(-E/kT)$.

Распределение фотонов, фононов и других микрочастиц, не имеющих спина и неразличимых друг от друга или имеющих целочисленный спин, описывается уравнением Эйнштейна—Бозе:

$$f_{\text{Э-Б}}(E) = \frac{1}{\exp(E - E_B)/kT - 1}, \quad (\text{VIII.15})$$

где E_B — аналогично E_F в следующем уравнении (см. ниже). Для фотонов и фононов $E_B = 0$.

Распределение электронов (и дырок) описывается функцией Ферми—Дирака:

$$f_{\text{Ф-Д}}(E) = \frac{1}{\exp(E - E_F)/kT + 1}, \quad (\text{VIII.16})$$

где $f_{\text{Ф-Д}}(E)$ — вероятность того, что энергетическое состояние E занято и может колебаться от 0 до 1, E_F — уровень энергии Ферми, часто называемый энергией Ферми или электрохимический потенциал (см. ниже). Согласно принципу Паули каждое квантовое состояние может

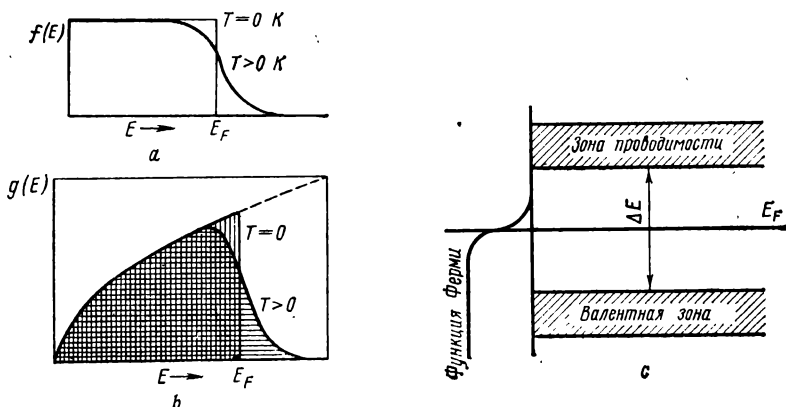


Рис. VIII.4. Зависимость от E :

a — функции $f_{\text{Ф-Д}}(E)$; b — функции $g(E)$ (VIII.19); c — положение уровня Ферми посередине запрещенной зоны собственного полупроводника

быть занято только одним электроном. При большем их числе при абсолютном нуле температур все состояния ниже E_F заполнены: $f_{\text{Ф-Д}}(E) = 1$, а выше E_F — свободны от электронов и $f_{\text{Ф-Д}} = 0$ (рис. VIII.4, a , тонкая линия).

Представляет принципиальный интерес величина E_F . Так как при 0 К, согласно квантовой статистике, электроны проводимости обла-

дают не нулевой энергией, но распределены по всем разрешенным уровням от 0 до E_F (эВ), то в соответствии с уравнением

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 N)^{2/3}}{2m}, \quad (\text{VIII.17})$$

где N — концентрация электронов, величина E_F достигает при 0 К в среднем 5 эВ (± 3 эВ). Значения E_F равны для Ag и Au 5,51 эВ, для Cu 7,04; для Cs 1,53; K 2,14; Na 3,12; Li 4,72 (см. [11], с. 282). Расчет произведен для модели свободных электронов.

Температура $T_F = E_F(0)/k$ К называется *температурой Ферми*. Очевидно, она очень велика. Для Ag и Au она равна 64 000 К, для Cu — 82 000, для Cs — 18 000, для лития — 55 000, т. е. в среднем 50 000 К (± 30 000 К).

Плотность состояний. Число состояний на единичный энергетический интервал в единице объема полупроводника как функция энергии называется плотностью состояний $g(E)$. Из уравнения (VIII.17) следует

$$\int g(E) dE = N - \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (\text{VIII.18})$$

Интегрируя, получаем

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (\text{VIII.19})$$

Ход этой функции при 0 К показан на рис. VIII.4, b тонкой линией.

Представляет интерес рассмотрение хода функций E_F и g_F выше 0 К. Тепловая энергия одноатомного газа определяется, как известно, величиной $3kT/2$, тепловая энергия твердого тела — величиной $3kT$. При комнатной температуре $3kT$ равно 0,07 эВ. (Обычно принимают, что тепловая энергия при этом «порядка» kT , т. е. 0,02 эВ, что неточно.) Но, как мы знаем, состояния с энергией от 0 до E_F , т. е. до 5 эВ, целиком заполнены, и таким образом только электроны, энергия которых ниже E_F всего на 0,07 эВ, имеют некоторую вероятность перейти в находящееся выше уровня Ферми незанятое состояние. (Существенную роль играет при этом запрет Паули переходов возбуждаемых электронов в уже занятые состояния ниже E_F .) Возникающая поправка приводит к закруглению кривых (E_F) и (g_F) вблизи уровня $E_F(0)$ в интервале порядка $\pm kT$ (рис. VIII.4, a и b , пунктир). Из общего числа электронов N вследствие запрета Паули только очень малая часть $NT/T_F \simeq N300/60\,000 \simeq 0,005N$ в состоянии приобрести тепловую энергию. Это значит, что тепловая энергия U электронного газа должна быть в сотни раз меньше энергии теплового движения атомов в металлах [9]:

$$U = \left(N \frac{T}{T_F} \right) kT \approx RT^2/T_F, \quad (\text{VIII.20})$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \approx \frac{RT}{T_F}. \quad (\text{VIII.21})$$

Этим объясняются сильные отклонения теплоемкости электронного газа от требований теории Лоренца—Друде для металлов.

Уровень Ферми и электрохимический потенциал. В курсах физики полупроводников доказывается, что уровень Ферми есть не что иное, как электрохимический потенциал, тождественный химическому потенциалу (см. § VII.5). Доказательство осуществляется нахождением а) вероятности распределения некоторого числа n частиц по g фазовым состояниям аналогично уравнению (VII.21) и б) с применением уравнения Стирлинга — нахождением энтропии аналогично уравнению (VII.26), причем в результате находится (см. [2], с. 45)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, E} = -\frac{E_F}{T}. \quad (\text{VIII.22})$$

Отсюда и из уравнения (III.74) получаем

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E, V} = \mu. \quad (\text{VIII.23})$$

Отсюда следует, что в двух примыкающих друг к другу фазах электронное равновесие достигается при равенстве уровней Ферми, так же как химическое равновесие между двумя фазами достигается при равенстве химических потенциалов.

Уровень Ферми в собственном полупроводнике определяется уравнением

$$E_F = \frac{\Delta E}{2} + kT \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right)^{3/4}. \quad (\text{VIII.24})$$

Если эффективные массы электрона m_n^* и дырки m_p^* одинаковы, второй член равен нулю и уровень Ферми лежит посредине запрещенной зоны (рис. VIII.4, с). Если $m_n^* > m_p^*$, E_F несколько смещается вверх, если $m_n^* < m_p^*$, E_F несколько смещен вниз.

§ 5. Связь между энергией атомизации или удельной полной поверхностной энергией и шириной запрещенной зоны полупроводников

Расчет ширины запрещенной зоны полупроводников из физико-химических критериев представляет большой теоретический и практический интерес, поскольку значение ΔE позволяет охарактеризовать важнейшие свойства полупроводника.

Не приходится доказывать, что «проблема предвычисления свойств твердых, особенно полупроводниковых фаз, в том числе еще не синтезированных, имеет огромное значение не только для теории, но прежде всего для развития техники. Физика твердого тела опирается на теорию симметрии кристалла (кристаллографию и квантовую статистику)» [1], с. 10 и далее. Но, как считает А.Ф. Иоффе, «квантовая тео-

рия полупроводников является надежной, хотя и неполной основой для изучения и правильного понимания громадного многообразия явлений, наблюдаемых в полупроводниках и используемых техникой» [1], с. 182. Однако «в результате несовершенства и неполноты теория не может количественно точно предвычислить ни одной постоянной, характеризующей полупроводник. Иногда и качественные теоретические предсказания о зависимости от температуры, давления, магнитного поля не оправдываются на опыте» [1], с. 178. «Вопрос о зависимости физических характеристик от кристаллохимических данных не имеет своей теории. В связи с недоработанностью теории отсутствует возможность количественного расчета явлений» и т. п. [1], с. 478 (1957).

Эта точка зрения А. Ф. Иоффе, как указывалось нами в [7] (1964), хотя и кажется парадоксальной, обоснована. Достаточен такой пример: в одновременно вышедших фундаментальных трудах ([1], с. 447 и [2], с. 83) даны значения ширины запрещенной зоны карбида кремния $\Delta E = 3,5$ эВ и соответственно 1,5 эВ без указания, какое значение соответствует теоретическим ожиданиям. Надо полагать, что физическая теория полупроводников перед авторами [1] и [2] таких возможностей не открывала. Предвычисление свойств фаз на основе физической химии полупроводников имеет самостоятельное значение, позволяя устанавливать зависимости между величиной свойств фазы, с одной стороны, и ее составом, строением и термодинамическими условиями синтеза — с другой. В соответствии с требованием классической термодинамики эндотермический процесс переброски электронов в зону проводимости должен облегчаться с повышением температуры и сама ширина запрещенной зоны с температурой уменьшаться. Очень часто такая картина и наблюдается (см. § VIII.2—VIII.3). Для таких случаев проблема связи между энергией атомизации и шириной запрещенной зоны решается с физико-химических позиций довольно однозначно, как это будет показано ниже. См. [4].

Но энергетический спектр полупроводника иногда вносит настолько значительные структурно-термодинамические поправки в классическую картину, что, например, ширина запрещенной зоны с температурой растет; значения ΔE , измеренные разными методами при одной и той же температуре, сильно различаются; диаграмма состояния $\Delta E = f(x)$ для твердых растворов имеет неклассический ход и т. п.

Для атомных решеток справедливо, что прочность связей характеризуется энергией атомизации. Рассмотрим структуру кремния или германия (см. рис. I.66, d). Очевидно, что чем прочнее связи между атомами, тем труднее вырвать электрон из валентной зоны и перебросить его в зону проводимости. Поэтому сама собой напрашивается параллель между энергиями атомизации кремния и германия и симбатно им изменяющимися значениями ширины запрещенной зоны:

$$\text{Si } \Omega_{\text{Si}} = 427 \text{ кДж/моль; } \Delta E = 1,12 \text{ эВ,}$$

$$\text{Ge } \Omega_{\text{Ge}} = 372,6 \text{ кДж/моль; } \Delta E = 0,75 \text{ эВ.}$$

Такого рода параллели все же следует признать некорректным приближением. Дело в том, что свойства полупроводников не только структурночувствительны, но и связечувствительны, т. е. чувствительны к характеру связей [4], [11]. Ярким примером являются графит и алмаз. Их энергии атомизации почти одинаковы — порядка 711,7 кДж/моль. Между тем один из них — практически металл, другой — диэлектрик (см. § IV.7, рис. IV.12).

Нахождение взаимосвязи между ΔE , энергетической и механической прочностью полупроводников и диэлектриков по [4], [9], [14], [15]. Важнейшей задачей представлялось в этом выводе нахождение связи между ΔE и Ω или ϵ_{hkl} с учетом характера химической связи. Однако обычную картину (по Полингу) суперпозиции ковалентной и ионной, но не металлической составляющих следовало признать недостаточной ([4], [14]). Необходимо было принять, что должна быть учтена третья компонента, отражающая влияние металлической составляющей химической связи; такой подход не противоречил характеристике, данной еще Д. И. Менделеевым: в ряду алмаз — свинец усиливаются металлические свойства.

В том же ряду, по современным данным, энергии атомизации падают. Если бы не было усиления в этом ряду металлической составляющей связи, можно было бы предполагать, что ширина запрещенной зоны будет падать пропорционально энергии атомизации. Но так как в том же ряду металлические свойства усиливаются с ростом атомного номера Z , то ширина запрещенной зоны должна падать с атомным номером значительно быстрее, чем энергии атомизации. Для математического выражения связи между ΔE и q нельзя, следовательно, пользоваться постоянным коэффициентом пропорциональности q ($\Delta E = q\Omega$). Его надо заменить многочленом, который бы отразил влияние степени ковалентной, металлической (в виде функции от суммарного числа электронов двух атомов партнеров ΣZ) и ионной связи и имел бы поэтому переменную величину. Что эти рассуждения верны, видно из табл. VIII.3 по [15].

Таблица VIII.3

Падение коэффициента q с ростом атомного номера в ряду алмаз — серое олово (Б. Ф. Ормонт)

Вещество	ΣZ	ΔE		Ω , кДж/моль	$q = \frac{\Delta E}{\Omega}$
		эВ	кДж/моль		
Салм Si	12	5,3	511,6	711,7	0,718
	28	1,12	108,0	473,1	0,252
				427,0	
Ge α -Sn	64	0,75	72,4	376,8	0,194
	100	0,10	9,6	372,6	0,033
				288,9	

Из таблицы следует, что если с увеличением ΣZ энергии атомизации Ω падает от алмаза к олову менее чем втрое, то q — в двадцать раз. Отсюда вытекает ряд важных выводов: 1) для рассмотрения твердых фаз — диэлектриков и полупроводников — модель химической связи действительно должна быть модифицирована; 2) от уравнения $\Delta E = q\Omega$ для установления более точной взаимозависимости действительно следует перейти к уравнению вида

$$\Delta E = (c - m + p)\Omega, \quad (\text{VIII.25})$$

где первый член c должен условно отобразить влияние ковалентной, второй m — металлической и третий p^* — ионной составляющих химической связи; 3) уравнение (VIII.25) следует привести, например, к виду

$$\Delta E = [c - f(\Sigma Z) + \phi(\Delta x)]\Omega, \quad (\text{VIII.26})$$

где ΣZ — сумма атомных номеров двух атомов-партнеров; Δx — разность электроотрицательностей. Анализ зависимости $\Delta E = F(\Omega)$ и других следует проводить, учитывая, что оба атома-партнера могут быть как одинаковыми, так и различными.

Рассмотрим ряд $A^{\text{IV}}A^{\text{IV}}$, где IV означает, что A — элемент IV группы периодической системы $\text{CC}_{\text{алмаз}}$, SiSi , GeGe , αSnSn^{**} . Так как оба атома одинаковы, разность электроотрицательностей $\Delta x = 0$. Согласно квантовой механике и в случае одинаковых атомов вес ионной составляющей связи не равен точно нулю, но мы вместе с Полингом в данном случае можем этим пренебречь. Поэтому для ряда $A^{\text{IV}}A^{\text{IV}}$ уравнение (VIII.26) упрощается: $\Delta E = [c - f(\Sigma Z)]\Omega$. Так как экспериментальные данные для всех четырех веществ ряда известны, нетрудно найти из четырех уравнений с двумя неизвестными значения этих неизвестных.

Но и здесь было неминуемо затруднение. Дело в том, что первый член ряда — алмаз — имеет структуру с чрезвычайно сжатой решеткой, что приводит к его исключительной твердости. Можно было ожидать, что в случае алмаза возникнут отклонения от найденной зависимости $\Delta E = F(\Omega)$.

Ставя перед собой задачу установить взаимозависимость ΔE и механической прочности решетки, выраженной через удельные поверхностные энергии, и учитывая, что в уравнение (VIII.26) входит величина периода идентичности, можно ожидать, что в случае алмаза об-

*Что касается влияния члена p , то сперва мы приняли за исходную широко распространенную точку зрения, что ионная составляющая увеличивает ширину запрещенной зоны. Как было показано в [12], это не всегда обязательно, см. ниже.

**В формулу вещества входят обозначения двух атомов-партнеров (вместо одного, как обычно) для того, чтобы можно было использовать одни и те же уравнения, рассматриваемые ниже, как для простых веществ AA, так и бинарных соединений AB без поправки.

щее уравнение $\Delta E = \Phi(\epsilon_{hkl})$ исключений не дает. Итак, совершенно аналогично (VIII.26) было предложено уравнение

$$\Delta E = (C - M + P)\epsilon_{hkl} = [C - F(\Sigma Z) + \Phi(\Delta x)]\epsilon_{hkl} \quad (\text{VIII.27})$$

(ибо $\epsilon_{hkl} \simeq \sigma_{hkl}$, см. § IV.22).

Принимая во внимание, что в ряду $A^{IV}A^{IV} \Delta x = 0$, уравнение (VIII.27) упрощаем:

$$\Delta E = [C - F(\Sigma Z)]\epsilon_{hkl}. \quad (\text{VIII.28})$$

Решая и в этом случае четыре уравнения с двумя неизвестными, можно найти величины C и M и выразить M как функцию ΣZ .

Распространение уравнений (VIII.26) и (VIII.27) на полупроводники типов $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^VI$. После нахождения значения членов c и C и функциональных зависимостей $m = f(\Sigma Z)$ и $M = F(\Sigma Z)$, оказавшихся одинаковыми для обоих уравнений, в [4], [14], [15] была сделана попытка распространения найденных зависимостей на другие типы полупроводников. Представляло интерес, можно ли это сделать, не меняя величину членов c и C и найденных для ряда алмаз — олово функциональных зависимостей m и M от (ΣZ) .

Было очевидно, что с переходом от ряда $A^{IV}A^{IV}$ к другим придется пользоваться многочленом с тремя членами согласно уравнениям (VIII.26) и (VIII.27), поскольку в случае разных партнеров A и B разность электроотрицательностей $\Delta x \neq 0$. Кроме того, надлежало найти способ отразить в уравнении (VIII.27) тот факт, что при одном и том же значении энергии атомизации или удельной поверхностной энергии с переходом от ряда $A^{IV}A^{IV}$ к $A^{III}B^V$ и особенно $A^{II}B^VI$ величина запрещенной зоны должна резко увеличиваться с глубиной модуляции кристаллического поля решетки, вызванного разностью эффективных зарядов атомных остатков, а следовательно, и числа наружных электронов атомов партнеров V_A и V_B , равных номеру группы периодической системы. Их отношение в некоторой степени n , т. е. множитель $(V_B/V_A)^n$, и следовало ввести в уравнения (VIII.26) и (VIII.27).

Этот анализ требовал также установления величины членов P , соответственно p , что было и остается наиболее сложной частью исследования. Сначала вопрос был рассмотрен на примере карбида кремния CSi . Оба партнера принадлежат к IV группе и множитель $(V_B/V_A)^n = (4/4)^n = 1$. Расчет ΔE по уравнению (VIII.27) приводит к величине $\Delta E = 2,9$ эВ, если пренебречь членом $p = f(\Delta x)$. В то время (1957) в литературе приводились совершенно разные значения ΔE для карбида кремния. В [1], с. 447 $\Delta E = 3,5$ эВ, в [13], с. 83 $\Delta E = 1,5$ эВ. Отдав предпочтение оценке [1], мы ориентировочно сделали вывод, что $p = 0,2(\Delta x)$, поскольку для SiC $\Delta x = 0,7$. Член P оказывался равным $+0,14$, что позволяло реализовать переход от 2,9 к 3,5 эВ. В результате была выведена серия из четырех уравнений:

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n [1,093 - 0,087e^{0,0235(\Sigma Z)} + 0,2(\Delta x)] 10^{-3} \epsilon_{III}, \quad (\text{VIII.29})$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений ширины запрещенной зоны для ряда полупроводников

Вещество	Σ Z	Δ x	$H^{***}X$ $\times 9,807 \cdot 10^8$, H/м²	$\varepsilon_{\text{из}}, 10^{-7}$, Дж/см²	Ω , кДж/моль	Δ E, эВ	Δ E расчетное			
							(VIII. 29)	(VIII. 30)	(VIII. 31)	(VIII. 32)
Тип A ^{IV} A ^{IV}										
CCadm	12	0	—	5380	1423,5	5,3	5,26	5,38	(2,06)*	(2,61)*
SiSi	28	0	1050	1230	854,1	1,12	1,28	1,37	1,12	1,32
GeGe	64	0	992	1120	745,2	0,75	0,79	0,70	0,65	0,66
SnSn	100	0	—	670	582,0	0,10	0,12	0,22	0,12	0,16
Тип A ^{IV} B ^{IV}										
CSi	20	0,7	—	3150	1256,0	3,50	3,45	3,41	(2,79)	(2,57)
Тип A ^{III} B ^V										
GaP***	46	0,5	—	1150	711,7	2,25	2,00	1,80	1,77	1,91
AlSb	64	0,5	—	850	670,0	{ 1,60	1,25	1,10	1,37	1,39
GaAs—	64	0,4	721	920	611,3	{ 1,40	1,32	1,15	1,21	1,23
InP/	64	0,5	—	930	655,7	{ 1,30	1,38	1,20	1,36	1,38
Среднее	—	—	—	—	—	1,43	1,32	1,15	1,31	1,33
GaSb	82	0,4	—	730	561,0	{ 0,70	0,78	0,74	0,77	0,77
InAs	82	0,4	—	720	544,3	{ 0,40	0,77	0,73	0,75	0,75
Среднее	—	—	—	—	—	0,55	0,78	0,74	0,76	0,76
InSb	100	0,4	225	580	506,6	0,20	0,28	0,44	0,33	0,39

Вещество	ΣZ	Δx	$H^{***} \times 9,807 \cdot 10^6 \cdot \frac{\text{H}}{\text{H}^2}$	$\epsilon_{11} \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$	Ω , кДж/моль	ΔE , эВ	ΔE расчетное			
							(VIII.29)	(VIII.30)	(VIII.31)	(VIII.32)
Тип A ^{II} B ^{VI}										
ZnS	46	1,0	—	1000	611,3	3,7	3,85	3,50	3,62	3,85
ZnSe—	64	0,8	—	710	477,3	$\left\{ \begin{array}{l} 2,8 \\ 2,4 \end{array} \right.$	2,28	2,03	2,20	2,27
CdS/	64	1,0	—	750	531,7	2,4	2,55	2,28	2,59	2,61
Среднее	—	—	—	—	—	2,6	2,42	2,16	2,40	2,44
ZnFe\	82	0,8	—	590	156,4	$\left\{ \begin{array}{l} 2,1 \\ 1,8 \end{array} \right.$	1,44	1,38	1,57	1,59
CdSe/	82	0,8	—	550	422,9	1,8	1,34	1,28	1,46	1,48
						2,0	1,39	1,33	1,53	1,53
Тип A ^{IV} B ^{VI}										
SnS	66	0,8	—	—	644,8	1,26	(=)	(=)	1,30	1,32
PbS	98	0,9	—	890***	565,2	0,7	0,59	0,62	0,59	0,62

Значение черточек см. § VIII.6.

(=) Расчет не произведен, ибо требуется предварительный расчет структурной постоянной поверхностной энергии для структуры SnS.

* Резко заниженные результаты расчета ΔE из данных Ω по уравнениям (VIII.31) и (VIII.22) [по сравнению с уравнениями (VIII.29) и (VIII.30) и ΔE экспериментальным] вызваны высокой твердостью алмаза (малый период идентичности a).** ϵ_{100} min Na Cl.

*** По [25].

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^n [1,093 - 0,0076 (\Sigma Z) + 0,2 (\Delta x)] 10^{-3} \varepsilon_{111}, \quad (\text{VIII.30})$$

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^n [0,860 - 0,217e^{0,0129 (\Sigma Z)} + 0,2 (\Delta x)] 10^{-2} \Omega, \quad (\text{VIII.31})$$

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^n [0,860 - 0,0076 (\Sigma Z) + 0,2 (\Delta x)] 10^{-2} \Omega. \quad (\text{VIII.32})$$

Важно, что для рядов $A^{IV}A^{IV}$; $A^{IV}B^{IV}$; $A^{III}B^V$ оказываются общими одни и те же значения членов, множителей и показателя степени $n = 1,2$ этих уравнений.

Для расчета ΔE (эВ) надо подставлять в эти уравнения численные значения Ω (в кДж/ф. м.) соответственно ε_{111} (в кДж/см²).

Такое совпадение членов и множителей, показателей степени для разных рядов (простых веществ и соединений) говорит о неслучайности найденных закономерностей, которые, впрочем, подлежат уточнению. Но в то же время это позволило сделать осторожную попытку распространить те же уравнения на соединения типа $A^{II}B^{VI}$ (структура сфалерита, близкая к структуре алмаза) и еще более осторожно — на соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ — структуры типа NaCl (табл. VIII.4).

Из табл. VIII.4 видно, что для алмаза при расчете ΔE по уравнению (VIII.31) соответственно (VIII.32) действительно получаются заниженные величины. Напротив, при расчете по уравнению (VIII.29) соответственно (VIII.30) получаем удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

§ 6. О расчете ширины запрещенной зоны электронно-ядерных аналогов германия

Плодотворным представляется путь изучения электронно-ядерных аналогов на примере аналогов германия [17].

В. М. Гольдшмидт в свое время обратил внимание на полезность сопоставления свойств электронных аналогов. При этом не различались электронные и электронно-ядерные аналоги. Это кажется упущением. Условимся прежде всего о терминологии. Будем называть *электронными аналогами* простые вещества и химические соединения, имеющие изоструктурные элементарные ячейки и одинаковое количество валентных электронов. Так, простые вещества — кремний, германий, α -олово — являются электронными аналогами со структурой типа алмаза. *Электронно-ядерными аналогами* условимся считать химические соединения и простые вещества, имеющие изоструктурные элементарные ячейки и одинаковый суммарный заряд ядра ΣZ двух атомов-партнеров. Под изоструктурными элементарными ячейками будем понимать либо ячейки одного и того же типа,

например типа алмаза, либо ячейки двух (или даже нескольких кристаллографически разных типов), но с аналогичными позициями атомов в ячейке, как, например, в случае типов алмаза и сфалерита.

В [14] рассмотрен вопрос о ширине запрещенной зоны электронно-ядерных аналогов германия ($\Sigma Z = 64$). Рассмотрим схему рис. VIII.5. Если элементы, образующие данный электронно-ядерный аналог, находятся в том же периоде, что и взятые за исходные, то данное вещество является горизонтальным аналогом. Так, горизонтальными аналогами германия являются селенид цинка ($\Sigma Z = 30 + 34 = 64$) и арсенид галлия ($\Sigma Z = 31 + 33 = 64$). Если элементы, образующие электронно-ядерный аналог, расположены в периодической системе по диагонали от взятого за исходный (рис. VIII.5), то такой аналог будем называть диагональным. AlSb является в нашем обозначении диагональным ($\backslash$) аналогом германия, InP — диагональным ($/$) аналогом. Если бы соединение было образовано элементами, стоящими в той же группе периодической системы, что и исходное вещество, например SiSn, то такой аналог следовало бы называть вертикальным. Название «горизонтальный аналог» в смысле «электронный аналог» нашло уже распространение в литературе.

Но нас здесь интересуют электронно-ядерные аналоги. В самом деле они все имеют на два атома партнера один и тот же суммарный заряд ядра и одно и то же количество наружных электронов, например в случае электронно-ядерных аналогов германия $\Sigma Z = 64$.

Сопоставление электронно-ядерных аналогов германия прежде всего подтверждает, что при одной и той же энергии атомизации или удельной поверхностной энергии ширина запрещенной зоны соединений $A^{III}B^V$ в $(5/3)^{1/2} = 1,85$ раза больше, а соединений $A^{IV}B^{IV}$ в $(6/2)^{1/2} = 3,72$ раза больше, чем веществ ряда $A^{IV}B^{IV}$, в данном случае GeGe.

Интересный вывод, не предусмотренный уравнениями (VIII.29) — (VIII.32), вытекает из следующего. Дело в том, что у диагональных ($\backslash$) аналогов, например AlSb, маленький «катион»* Al^{p+} должен сильнее поляризовать большой «анион» Sb^{p-} , чем это имеет место у

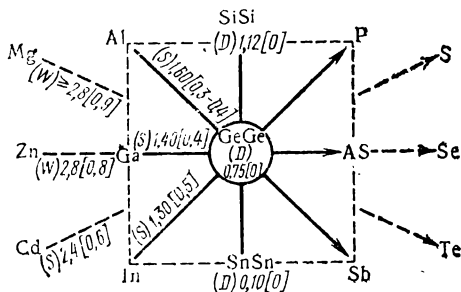


Рис. VIII.5. Значение ширины запрещенной зоны электронно-ядерных аналогов германия по [14]

*Величина заряда p^+ или p^- отвечает действительной доле ионной составляющей связи и гораздо меньше обычно приписываемых (например, Al^{3+} и т. п.).

диагональных ($\diagup$) аналогов, например InP , где большой катион In^{p+} не может осуществить значительную поляризацию электронного облака P^{p-} . В случае AlSb ввиду значительно большей поляризации аниона электронное облако должно значительно сильнее перетягиваться к катиону и связь должна становиться более ковалентной.

Как указывалось в [14], из аналогов с одинаковым суммарным атомным номером и одинаковым соотношением $V_{\text{в}}/V_{\text{а}}$, т. е. принадлежащих к одному и тому же структурному и химическому типу веществ (соединений), наибольшую ширину запрещенной зоны при равных значениях разности электроотрицательностей ($\Delta\chi$) имеет аналог с наименьшим «катионом» и наибольшим «анионом» т. е. с максимальной поляризацией электронной оболочки последнего.

В соответствии с этим ширина запрещенной зоны AlSb ($\Delta E = 1,60$ эВ) больше, чем InP ($\Delta E = 1,40$ эВ); ширина запрещенной зоны GaSb ($\Delta E = 0,70$ эВ) больше, чем InAs ($\Delta E = 0,40$ эВ), и т. д. Иначе говоря, в случае связи более ковалентной ширина запрещенной зоны оказывается больше. В связи с этим карбид кремния еще ждет проверки. За последнее время в ряде публикаций сообщено о ширине запрещенной зоны CSi $\Delta E = 2,9$ эВ, как если бы член p уравнений (VIII.25), (VIII.28)—(VIII.32) был равен нулю.

В табл. VIII.5 сопоставлены найденные экспериментально и ожидаемые значения ширины запрещенной зоны ряда полупроводников, в том числе невыделенных или неизученных.

Интересен результат ориентировочного расчета ширины запрещенной зоны нитрида галлия ($\Delta E = 3,5$ эВ), что близко к ΔE для карбида кремния) и нитрида индия ($\Delta E = 2,4$ эВ). Отмечается высокое сопротивление GaN ($\rho = 4 \cdot 10^8$ Ом · см) (он действительно полупроводник) и на 11 порядков более низкое сопротивление InN ($\rho = 4 \cdot 10^{-8}$ Ом · см).

Если бы такое описание InN отвечало действительности, теория нуждалась бы в серьезном видоизменении. Однако, как отмечено в [14], [15], InN ($\Delta H_{298}^\circ = 19,2$ кДж/ф. м.) должен быть даже в стандартных условиях термодинамически устойчив, ибо можно ожидать, что член $T\Delta S_{298}^\circ = 300 \cdot 83,72$ кДж и $\Delta G_{298}^\circ \simeq 5,9$ кДж/ф. м., т. е. около 0. Отсюда следует, что весьма вероятно имел место распад InN либо по уравнению $\text{InN} = \text{In}_{1-y} + y/2\text{N}_2$, либо по уравнению $\text{InN} = \text{In} + 1/2\text{N}_2$. В нашей лаборатории (1959—1960) была обнаружена неустойчивость образцов « InN ». Самые недавние исследования показали 62, что GaN (как найдено и в более ранних работах) имеет $\Delta E = 3,5$ эВ, что подтверждает наш прежний расчет, а InN ΔE порядка 2 эВ, что близко к рассчитанному нами. Получение « InN » осуществлялось по реакции $\text{InCl}_3 + \text{NH}_3 = \text{InN} + 3\text{HCl}$, а не нитрованием металла. Стабилен или метастабилен нитрид индия и какова константа равновесия его распада — эти вопросы пока остаются открытыми. В [62] исследовались также твердые растворы GaN_xInN , что представляет немалый интерес.

Значение экспериментальной и рассчитанной ширины запрещенной зоны ΔE

Вещество	$n, n', \dots$	ΣZ	Структура	Δx	S_A	S_B	Q_p	Ω	$E_{ph}^{T_{300}^{\circ}}$, 10^{-7} , Дж/см ²	$\Delta E_{\text{эксп}}$	ΔE , рассчитанное по уравнениям				$\Delta E_{\text{ср.}}^{\text{эксп.}}$
											(VIII.29)	(VIII.30)	(VIII.31)	(VIII.32)	
BN _{куб}	2-2	12	S	1,0	140,9	112,6	61,0	314,6	4820	—	10,6	10,7	(4,7)*	(5,6)*	2,5
CaIm	2.2	12	D	0	170	170	0	340	5380	5,3	5,26	5,38	(2,61)*	(2,61)*	1,26
(BP)	2/3	20	S?	0,2	140,9	75	??	265?	2510??	—	4,5	4,5	(2,9)	(3,5)	2,6
AlN	3/2	20	W	1,5	75	112,6	64	251,6	2620+	—	6,1	6,0	(4,1)	(4,7)	3,6
CSi	2/3	20	S	0,7	170	102	300	190?	3450	3,5?	3,45	3,40	(2,16)	(2,5)	1,9
AlP	3-3	28	S	0,6	75	75	??	190?	1280??	—	2,5	2,4	2,4	2,7	2,5
SiSi	3.3	28	D	0	102	102	0	204	1390	1,12	1,28	1,22	2,1	1,32	2,5
(BAS)	2/4	38	S	0	140,9	60,6	??	220??	1930??	—	3,1	2,9	3,0	2,3	2,6
GaN	4/2	38	W	1,4	66,0	112,6	24	202,6	2010+	—	4,3	4,0	3,0	3,2	3,6
AlAs	3/4	46	S	0,5	75	60,6	??	170??	1070??	2,2	1,85	1,70	1,83	1,92	1,8
GaP	4/3	46	S	0,6	66	75	29?	170?	1150?	2,25	2,04	1,84	1,85	1,99	1,9
SiGe	3/4	46	S	0,1	102	89	?	195?	1280?	1,10	1,08	1,0	0,91	1,0	1,0
(BSb)	2/5	56	S?	0,2	140,9	60,8	??	210??	1560??	—	2,3	2,0	1,8	1,9	2,0
InN	5/2	56	W	1,4	58,2	112,6	4,6	175,4	1410+	—	2,7	2,5	2,2	2,3	2,4
AlSb	3/5	64	S	0,3	75	60,8	6,0	142?	750??	1,60	1,20	1,05	1,26	1,33	1,21
GaAl	4-4	64	S	0,4	66	60,6	?	146?	920?	1,40	1,33	1,17	1,20	1,22	1,23
InP	5/3	64	S	0,6	58,2	75	22	155	930	1,30	1,42	1,24	1,39	1,40	1,36
GeGe	4.4	64	D	0	89	89	0	178	1120	0,75	0,79	0,83	0,65	0,66	0,74
GaSb	4/5	82	S	0,4	66	60,8	?	135?	730?	0,70	0,76	0,72	0,78	0,78	0,76
InAs	5/4	82	S	0,4	58,2	60,6	?	130?	720?	0,40	0,80	0,76	0,76	0,76	0,77
(BBi)	2/6	88	S?	0,3	140,9	49	??	190??	1200??	—	1,1	1,1	0,9	0,9	1,0
(TiN)	6/2	88	W?	1,4	42,7	112,6	??	155??	120+??	—	1,5	1,6	1,3	1,3	1,4
(TiP)	6/3	96	S?	0,6	42,7	75	??	121??	—	—	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5
InSb	5-5	100	S	0,3	58,2	60,8	1,8	120.8	580	0,20	0,26	0,43	0,30	0,35	0,30
SnSn₂	5.5	100	D	0	71,4	71,4	0	142,8	670	0,10	0,12	0,22	0,10	0,14	0,14

D — структура алмаза; S и W — структуры цинковой обманки и вюрцита; ? — оценка ориентированная; ?? — грубая оценка; индекс грани (001). Жирный шрифт — соединение и его термодинамические характеристики, позволяющие вычислить энергию атомизации, известны. Формула набрана обычным шрифтом — соединение известно, но энергия атомизации определена ориентировочно. Формула в скобках — соединение неизвестно или плохо изучено.

§ 7. Расчет ширины запрещенной зоны ΔE по эмпирической формуле Бьюба

Бьюб [12] предложил формулу для расчета ширины запрещенной зоны:

$$\Delta E = C \frac{N_X - N_M}{A_M + A_X}, \quad (\text{VIII.33})$$

где ΔE — ширина запрещенной зоны; N_X — число валентных электронов аниона; N_M — число валентных электронов катиона; A_M — атомный номер катиона и A_X — атомный номер аниона; C — эмпирически подобранная величина, равная 43.

Если в формулу Бьюба подставить обозначения из ранее нами опубликованной формулы (VIII.29)—(VIII.32) для более удобного их сопоставления, то получится $\Delta E = C (V_B - V_A)/\Sigma Z$.

Нетрудно видеть, что замена множителя $(V_B/V_A)^n$ на $V_B - V_A$ значительно ухудшает применимость формулы: соединения $A^{IV}B^{IV}$ и простые вещества $A^{IV}A^{IV}$ дают в числителе нуль, т. е. получается абсурдная величина ΔE . Сам автор отмечает, кроме того, отклонения ΔE при очень больших и очень малых значениях $A_M + A_X$, т. е. для других веществ. Для соединений с малой шириной запрещенной зоны также не получается приемлемый ответ и автор предлагает сопоставлять ширину запрещенной зоны с разностью электроотрицательностей. Такого рода рекомендации нельзя считать убедительными, ибо, например, соединения $A^{III}B^V$ имеют $\Delta x = 0,4 \div 0,6 \approx 0,5$, тогда как ширина запрещенной зоны, например, в ряду $AlSb - InSb$ колеблется от 1,6 до 0,18 эВ, т. е. изменяется на порядок. Таков результат сопоставления экспериментальных данных.

§ 8. ΔE термическая и ΔE фотонная (оптическая). Зависимость ΔE от давления и температуры

Из зонной схемы полупроводников представляется очевидным, что ширина запрещенной зоны характеризует разрыв между верхом валентной зоны и дном зоны проводимости и является при данных термодинамических условиях (T и P) постоянной. Ей отвечает положение края полосы поглощения в длинах волн (выраженных в мкм), определяемое из уравнения

$$\lambda = \frac{1,24}{\Delta E}. \quad (\text{VIII.34})$$

Проводя параллели между законами термодинамики применительно к процессам между атомами и к электронным процессам в полупроводниках (как, например, в § VIII.1—VIII.3) и обнаруживая в по-

добных случаях аналогии, мы приходим к простой зависимости ширины запрещенной зоны от давления и температуры:

$$\Delta(\Delta E) = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial P} \right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_P \Delta T, \quad (\text{VIII.35})$$

или, как это записывается во многих зарубежных изданиях, где ΔE обозначается E_G :

$$\Delta E_G = \left(\frac{\partial E_G}{\partial P} \right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial E_G}{\partial T} \right)_P \Delta T. \quad (\text{VIII.36})$$

С учетом принципа Ле Шателье следует ожидать, что ширина запрещенной зоны должна падать с температурой и расти с давлением (см. VIII.2), как и в процессах диссоциации.

Более глубокое ознакомление с теорией полупроводников и с результатами эксперимента свидетельствует, однако, что применительно к электронным процессам в полупроводниках не только приходится вместо распределения Максвелла—Больцмана пользоваться распределением Ферми—Дирака (§ VIII.4), но и учитывать при этом, что начальное и конечное электронные состояния полупроводника, для которых находится ширина запрещенной зоны, могут для разных методов не совпадать, значит, ширина запрещенной зоны полупроводника может зависеть от экспериментального метода ее определения.

Как общее правило можно утверждать, что вполне могут наблюдаться различия между ΔE термической, определенной из наклона кривой $\lg \sigma = f(1000/T)$ согласно уравнению (VIII.13), и ΔE фотонной, найденной из спектров поглощения или спектров диффузного отражения и т. п. [16], [17] для одного и того же вещества.

Совпадения между экспериментальными значениями $\Delta E_{\text{терм}}$ и $\Delta E_{\text{фотон}}$ наблюдаются чаще в случае простых веществ, например Si или Ge, т. е. в той мере, в какой решетка не является ионной.

В определенных случаях ширина запрещенной зоны полупроводника, найденная разными методами, различается в несколько раз и, кроме того, растет с температурой ($\overline{\text{PbS}}$, $\overline{\text{PbSe}}$, $\overline{\text{PbTe}}$).

Наконец, при образовании твердых растворов полупроводников (в том числе непрерывных твердых растворов) вместо ожидаемого монотонного хода ширины запрещенной зоны на кривой $\Delta E = f(x)$ обнаруживаются особые точки и даже переход значения ΔE через нуль, что дало повод к возникновению теории инверсии зон.

В основе всех этих явлений лежит сложность возможных энергетических спектров полупроводников, вызванная их зонной структурой и характером химической связи в них. В настоящее время эта проблема выросла в самостоятельное направление физики полупроводников и диэлектриков.

В данном курсе мы можем лишь кратко охарактеризовать наиболее существенные зависимости. Такой обзор представляет, как нам кажется, тем больший интерес, что многие квалифицированные читатели-

химии не имели повода для проникновения в приобретающую отчетливые контуры термодинамику электронных процессов в полупроводниках.

В рамках общеизвестной схемы, вытекающей из рис. IV.11, следует указать на то, что в атомном кристалле с неионной связью квант $h\nu$ вызывает только возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости, так что $\Delta E_{\text{фотон}}$ может быть равно $\Delta E_{\text{терм}}$; в случае кристаллов с заметной ионной связью при этом имеет место также поляризация, т. е. смещение ядер, для чего квант $h\nu$ должен доставить избыточную энергию. В результате $\Delta E_{\text{фотон}} > \Delta E_{\text{терм}}$.

Вторая причина неравенства $\Delta E_{\text{терм}}$ и $\Delta E_{\text{фотон}}$ связана с экситонным эффектом — экситонным механизмом возбуждения внутреннего фотоэффекта. В этом случае электрон полностью освобождается при возбуждении из своего квантового состояния в валентной зоне, т. е. как бы остается еще связанным с положительной дыркой; подобное состояние называется экситоном. Это состояние является промежуточным между валентной зоной и зоной проводимости. Для его возбуждения требуется квант $h\nu$, меньший, чем отвечающие ΔE , т. е. $\Delta E_{\text{фотон}} < \Delta E_{\text{терм}}$, ибо для дальнейшего перехода электрона из экситонного состояния в зону проводимости может быть достаточно тепловой энергии колебания решетки (фонона).

Дальнейшее рассмотрение более сложных механизмов активации электронных переходов требует использования более сложных моделей зонной структуры.

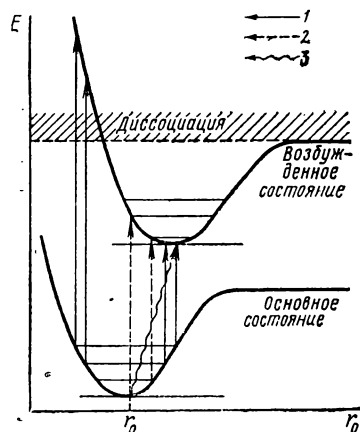


Рис. VIII.6. Электронно-колебательные переходы в молекулах в свете принципа Франка—Кондона:

1 — наиболее вероятные вертикальные переходы; 2 — маловероятные вертикальные переходы; 3 — не прямой переход

Принцип Франка—Кондона. Прежде чем рассмотреть этот принцип в действии применительно к полупроводникам, остановимся на классическом случае квантовых переходов молекул (рис. VIII.6). Электронно-колебательная энергия молекулы представлена потенциальными кривыми для невозбужденной и для возбужденной молекулы. Минимум второй обычно, как на рисунке, отвечает большему расстоянию между ядрами. Разность энергий между минимумами (непрямой переход) не характеризует энергию наиболее вероятного перехода: согласно принципу Франка—Кондона электронный переход происходит со скоростью, несоизмеримо большей по сравнению со скоростью колебания ядер.

Поскольку расстояние между ядрами при этом не изменяется, то наиболее вероятны вертикальные (прямые) переходы: переход от од-

ного минимума к другому (непрямой) гораздо менее вероятен. Далеко не все вертикальные переходы наиболее вероятны: система больше всего времени проводит обычно не на дне потенциальной кривой (где скорость колебания наибольшая), а на краях (где поступательное движение колебания переходит в возвратное и скорость движения наименьшая, как и в случае подброшенного вверх камня у верхней точки полета). Наиболее вероятные переходы показаны на рис. VIII.6 сплошными, наименее вероятные — пунктирными линиями.

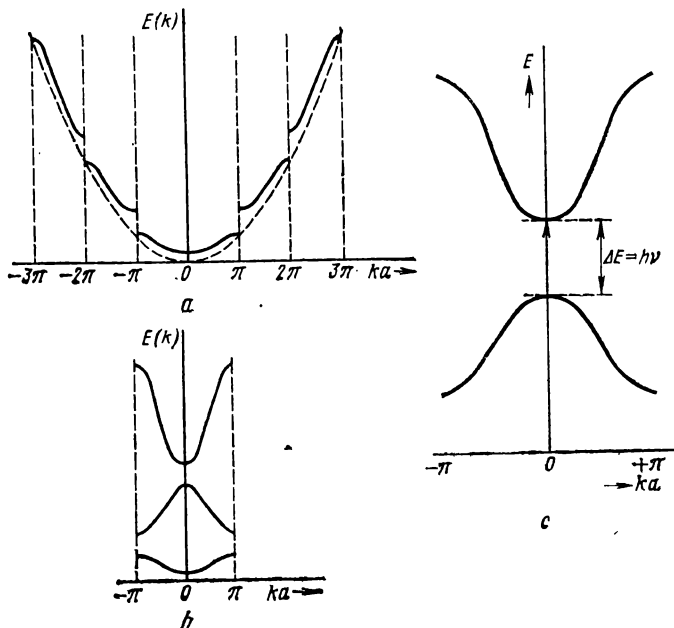


Рис. VIII.7. Зависимость $E=f(k)$:

a — для свободного электрона (пунктир) и электрона в потенциальном периодическом поле (сплошная кривая с разрывами); b — те же кривые в приведенном k -пространстве; c — простейший случай определения ΔE при $\Delta k=0$

В кристалле с координационной решеткой, как мы знаем согласно теории зон Бриллюэна, разрешенные энергетические состояния описываются графиком в k -пространстве. Для описания структуры энергетических зон надо знать зависимость E от k , где k — модуль волнового вектора. Согласно уравнению Вульфа—Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta = 2a$, если $\theta = \pi/2$, a — период идентичности. Переходы от запрещенных зон к разрешенным происходят при $n\lambda = 2a$.

На рис. VIII.7, a показана пунктирной кривой функция $E(k)$ для свободного электрона и жирными кривыми — для электрона в потенциальном периодическом поле. На рис. VIII.7, b даны те же кривые в приведенном пространстве волновых векторов. С этой целью график

сжимают, откладывая в нашем случае отрезки трех энергетических кривых в интервале значений k от $-\pi$ до $+\pi$. Для этого приходится сместить отрезки кривых параллельно оси k на $\pm 2\pi n/2$. На рис. VIII.7,с показан простейший случай определения ΔE , т. е. $\Delta k = 0$, и пря-

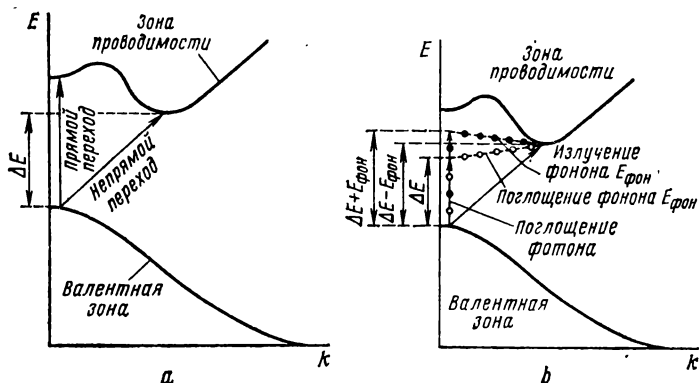


Рис. VIII.8. ΔE при $\Delta k \neq 0$:

а — прямой и непрямой переходы; б — взаимодействие фотона и фонона и его влияние на значения ΔE по [10]

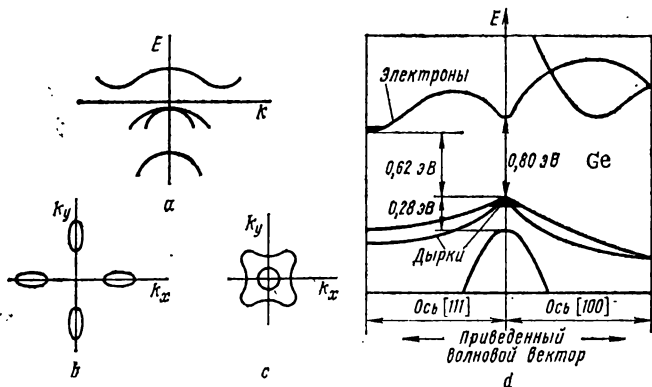


Рис. VIII.9. Образование подзон в валентных зонах германия и кремния:

а — структура зон; б — изоэнергетические поверхности для зоны проводимости; в — для валентных зон Ge и Si по [10]; д — энергетический спектр Ge и сложность переходов

мой переход отвечает разности максимума одной и минимума другой зоны в приведенном k -пространстве. Значение ΔE однозначно.

На рис. VIII.8, а по [10] показан случай, когда $\Delta k \neq 0$. Экстремумы зон в k -пространстве смещены. Прямой переход отвечает большому ΔE . На рис. VIII.8, б по [10] случай еще более усложнен; возможны два процесса: в одном одновременное поглощение фотона и фонона, в другом поглощение фотона с испусканием фонона.

Дальнейшее усложнение теории связано с тем, что как валентная зона, так и зона проводимости полупроводника могут состоять из нескольких зон каждая. Так, в кремнии и германии не одна, а три валентные зоны (рис. VIII.9, а). Они имеют максимумы при $k = 0$. Их

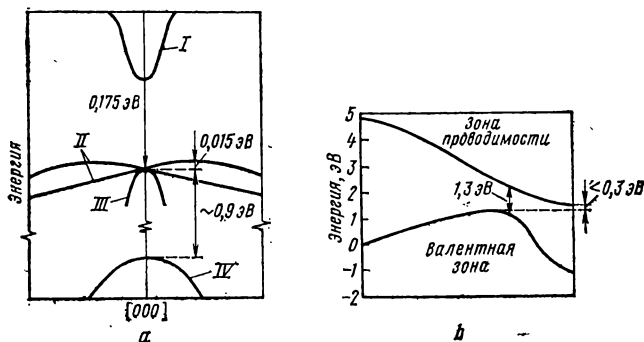


Рис. VIII.10. Энергетический спектр:

а — InSb; б — PbS по [10]

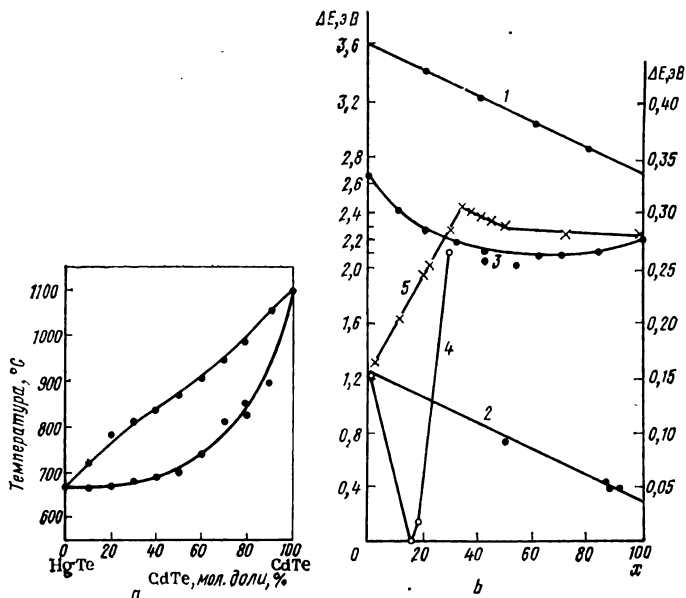


Рис. VIII.11. Диаграммы плавкости:

а — непрерывного твердого раствора HgTe—CdTe по [57], [60]; б — зависимость ширины запрещенной зоны систем твердых растворов от состава: 1 — ZnS—ZnSe ($\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$); 2 — InP—InAs ($\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$); 3 — ZnSe—ZnTe ($\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$); 4 — HgTe—CdTe ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$); 5 — Bi_2Se_3 — Bi_2Te_3 ($\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$). Для кривых 1, 2 и 3 левый масштаб; для кривых 4 и 5 — правый масштаб; формулы неточны и не отражают истинного состава этих соединений

изоэнергетические поверхности по отношению к осям k_1 и k_2 показаны на рис. VIII.9, *b*. Изоэнергетические поверхности зоны проводимости показаны на рис. VIII.9, *c*. В результате, например, для Ge возникает система переходов, показанная на рис. VIII.9, *d*. Для InSb (рис. VIII.10, *a*), согласно [10], характерны зона проводимости *I* и валентные зоны: *II* — тяжелых дырок, *III* — легких дырок и *IV* — средних дырок. Для PbS, согласно [10], предполагаемая зонная структура имела вид рис. VIII.10, *b*. Этого рисунка достаточно, чтобы понять ожесточенный спор в литературе по поводу ширины запрещенной зоны в сульфиде свинца в течение 10 лет и выбор ΔE от 0,37 до 1,2 эВ.

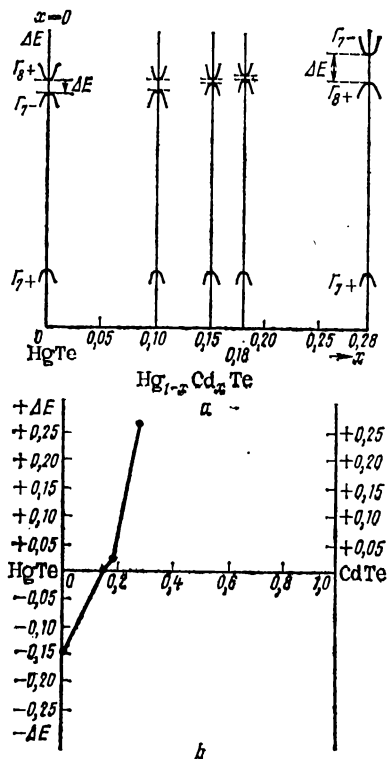


Рис. VIII.12. Модель инверсии зон (а) для твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ по [54] и диаграмма состояния (б), наиболее отвечающая этой модели, см. [57]

Наконец, новое усложнение теории возникло в связи с активным изучением узкозонных полупроводников, важных в инфракрасной технике. Ввиду желательности весьма небольших изменений электрофизических свойств, в частности ΔE и длинноволнового края полосы поглощения, для решения ряда практических задач особое внимание было обращено на твердые растворы. Одной из таких систем была $\text{HgTe}-\text{CdTe}$, которой посвящено немало публикаций.

Диаграмма плавкости этой системы (рис. VIII.11, *a*) имеет весьма тривиальный вид. Для применения в инфракрасной технике особое внимание привлекла область $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, отвечающая $0 \leq x \leq 0,30$. При $x = 0$ $\Delta E = 0,15$ эВ; при $x = 0,15$ $\Delta E = 0$; при $x = 0,18$ $\Delta E = 0,02$ эВ; при $x = 0,28$ $\Delta E = 0,27$ эВ (0 К). Иначе говоря, ΔE не изменяется

монотонно от 0,15 до 0,27 эВ в этом интервале значений x , но проходит через нуль при $x = 0,15$. Это привело к приписыванию ΔE при $x = 0$ знака минус: $-0,15$ эВ и ΔE при $x = 0,28$ знака плюс: $+0,27$ эВ. На рис. VIII.11, *b* показан ход кривых $\Delta E = f(x)$ для ряда твердых растворов, в том числе (кривая 4) для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Кривая (1) проходит через нуль. Зонная структура показана на рис. VIII.12, *a*. Для его понимания надо обратить внимание на зоны Γ_{7-} и Γ_{8+} . $\Delta E = E(\Gamma_{7-}) - E(\Gamma_{8+})$ эВ. В интервале $0 \leq x \leq 0,15$ зона Γ_{7-} расположена ниже; при $x = 0,18$ принимается модель инверсии зон: зона

Γ_8+ расположена ниже. Температурный коэффициент запрещенной зоны при $x = 0$ отрицателен, при $x = 0,18$ положителен. Инверсии зон отвечала бы диаграмма состояния необычного вида (рис. VIII. 12, б). Проблема инверсии зон не может еще считаться окончательно решенной. Поэтому излагаемые здесь представления, равно как и другие материалы, собранные, например, в [57], преследуют цель показать, насколько усложнились модели связи между значениями $\Delta E_{\text{терм}}$ и $\Delta E_{\text{фотон}}$ за последние годы в связи с разработкой проблем энергетического спектра полупроводника. Это является одной из причин, исходя из которых мы не считаем еще своевременными попытки дальнейшего уточнения нами уравнений § VIII.5.

§ 9. Об образовании структур замещения в полупроводниках

С точки зрения физико-химического анализа процесс образования твердых растворов замещения, например простого вещества В в А и А в В, подчиняется весьма общим закономерностям, причем электронное строение А и В отражается на ширине области гомогенности и на общем виде диаграммы состояния независимо от того, является ли фаза металлической или полупроводниковой. Физико-химическая же теория полупроводников позволяет ожидать ряда тонкостей в их поведении, что мы рассмотрим на примере простых веществ.

В случае полупроводников необходимо четко различать замещение а) электронными аналогами и б) неэлектронными аналогами.

Замещение электронными аналогами. В бинарной системе из простых веществ, например кремний (А) — германий (В), в процессе замещения Si на Ge в связях валентной зоны не возникает ни избытка положительных дырок, ни избытка электронов. Ни в случае ничтожных следов В, ни в случае больших концентраций В донорные или акцепторные уровни не возникают. С увеличением концентрации В первоначальная ширина запрещенной зоны А либо плавно падает (если $\Delta E_B < \Delta E_A$), либо плавно растет (если $\Delta E_B > \Delta E_A$). То же, вообще говоря, должно наблюдаться в отношении многих других физических свойств. Ход зависимости свойства от x_B в соединении x переменного состава может быть резко нелинейным. Это не вытекает из термодинамической теории твердых растворов в ее классической форме и способствует созданию новых представлений. См. систему HgTe—CdTe (§ VIII.8) и CdS—CdTe (§ VIII.12).

Замещение неэлектронными аналогами. На ход зависимости полупроводниковых свойств (например, в системе германий—фосфор) от мольной доли В появление в решетке А неэлектронного аналога В отражается нерезко. Но полупроводниковые характеристики в этом случае претерпевают серьезные изменения: например, вместо плавного изменения ширины запрещенной зоны ΔE_A в сторону увеличения или уменьшения в зависимости от величины ΔE_B наблюдается совокупность изменений, позволяющих различить три стадии образования

структуры замещения или три случая твердого раствора замещения: стадия *слабого легирования*; стадия *умеренного* (промежуточного) *легирования* и, наконец, стадия *сильного легирования*.

В стадии слабого легирования (концентрация В примерно до 10^{13} — 10^{14} атомов /см³) возникают донорные или акцепторные уровни в зависимости от того, имеет ли атом примеси В по сравнению с атомом растворителя А избыток валентных электронов или недостаток.

В стадии умеренного легирования (концентрация В примерно 10^{14} — 10^{16} атомов/см³) донорные (соответственно акцепторные) уровни расширяются в примесную зону, отделенную от зоны проводимости (соответственно валентной зоны) энергетическим интервалом.

В стадии сильного легирования (концентрация В примерно 10^{16} — 10^{18} атомов/см³) ширина примесной зоны растет настолько, что E_D стремится к нулю, уменьшается ширина запрещенной зоны. В случае полупроводников с малой шириной запрещенной зоны к достижению эффекта сильного легирования приводят меньшие концентрации примесей.

§ 10. Кристаллохимические формулы реальных твердых фаз и уравнения реакций, написанные с учетом требований физической химии полупроводников

Проблема химических формул, которая, казалось, была в течение последних десятилетий фундаментально решена и широко использовалась во всем точном естествознании, в последние годы все же постепенно подвергалась пересмотру и этот пересмотр мы вынуждены здесь продолжить.

Одним из оснований для этого явилась необходимость отразить существование соединений переменного состава и недопустимость, например, расчета термодинамических функций процессов, компонентами и фазами в которых являются подобные соединения, без введения нецелочисленных стехиометрических индексов и нецелочисленных коэффициентов (см. гл. VII), [40], [43], [2], предисловие редактора русского перевода.

При этом были введены формулы типа PbS_x ; CdS_x ; Cu_2S_x для структур вычитания, где x — дробь. Если можно указать точные значения x , например $TiO_{0,91}$, то общая формула типа TiO_x не может полностью удовлетворить, ибо в этой системе возникает ряд фаз и обозначение TiO_x не позволяет представить, о какой фазе идет речь: « TiO », « TiO_2 » или иной. Все же такие формулы можно было считать в какой-то период времени прогрессивными, поскольку они подчеркивали нецелочисленный (дробный) характер стехиометрического индекса x и наличие области гомогенности. Следующим этапом было применение формул с дробными поправками к целочисленному стехиометрическому индексу; $PbS_{1\pm\delta}$; $CdS_{1-\delta}$; $Cu_2S_{1+\delta}$, где δ — правильная дробь (см. ниже).

Кристаллохимические формулы (по Ормонту). В литературе, посвященной дефектам кристалла, широко применяются различные обозначения для вакансий, атомов в междоузлиях и т. п. Это не мешает большинству авторов писать уравнения реакций, пользуясь обычными стехиометрическими формулами, чем тормозится развитие физической химии полупроводников. Иногда совершенно необходимо написание уравнений реакции с применением кристаллохимических формул веществ. В развитие [2, с. 10] мы применяем для обозначения вакансии квадратные скобки []; для обозначения междоузлия — круглые (). Для указания подрешетки, в которой имеется вакансия, слева внизу указывается знак элемента, справа — индекс доли вакансий, например, для вакансий в решетке структуры вычитания сульфида свинца $\text{Pb}[]_x^{p+}$ или $\text{S}[]_y^{p-}$ (индекс для подрешетки металла в структурах вычитания x , для подрешетки неметалла y)*.

В отличие от Крегера [18] принимаем, что заряд $p+$ или $p-$ — нецелочисленный и отвечает доле ионной составляющей связи.

Если вакансии образуются в структурах разрыхления (по Шоттки) или внедрения, их лучше обозначать стехиометрическим индексом z , например $[]_z$. Это же относится к вакансиям в структурах деления.

Вакансии могут быть связанными с зарядом и несвязанными. Несвязаны с зарядом (хотя и влияют на распределение электронного облака) вакансии в структурах разрыхления и деления. Когда же в решетке растворяются нейтральные атомы А (или В) с образованием структур вычитания или внедрения, эти атомы приоблегают заряд (см. § VIII.13). Одновременно такой же заряд противоположного знака должен появиться в решетке либо на вакансии, либо на междоузлии (условно, ибо в действительности этот заряд вполне может быть размазан в решетке).

Кристаллохимические уравнения образования дефектных структур, особенно полупроводников. Кристаллохимические уравнения реакции должны, как и химические уравнения, точно определить состав реагирующих химических компонентов и фаз в массовых и молекулярных долях, %; объемы реагирующих газовых фаз (на базе закона Авогадро); энтальпии (и свободные энергии) реакции. Кроме того, кристаллохимические уравнения должны описать концентрации вакансий, атомов в междоузлиях (в структурах внедрения) и другие точечные дефекты и их перераспределение в процессе реакции.

Кристаллохимические формулы и уравнения образования структур разрыхления. Образование подобных структур с тепловыми вакансиями, по Шоттки, в простых веществах и химических соединениях

*Обозначение элемента слева от знака вакансии в кристаллохимических формулах соединений, например $[\text{Pb}]_1^{p+} []_x^{p+} [\text{S}]^{p-}$, излишне, поскольку по знаку заряда $p+$ и обозначению индекса x очевидно, что вакансии в подрешетке свинца.

может быть описано уравнениями: при испарении атомов простого вещества А с оставлением вакансий

$$A = A_{1-z} []_z + ZA + \Delta H \text{ Дж/моль} \quad (\text{VIII.37})$$

или без испарения атомов

$$\text{Ge} + []_z = (1+z) (\text{Ge}_{1/(1+z)} []_{z/(1+z)}). \quad (\text{VIII.38})$$

При испарении молекул соединения

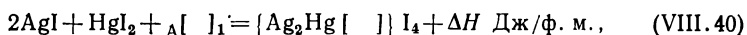
$$\text{Pb}^{\text{P}} + \text{S}^{\text{P}} = \text{Pb}_{1-z}^{\text{P}} []_z \text{S}_{1-z}^{\text{P}} []_z + z\text{PbS} = \Delta H \text{ Дж/ф. м.} \quad (\text{VIII.39})$$

Вопрос о возможности образования тепловых вакансий (структуры разрыхления) или связанных с зарядом (структуры вычитания) требует термодинамического расчета. С нагреванием, как это описывал Я. И. Френкель, «вакуум» растворяется в решетке кристалла, образуя вакансии, причем последние не связаны с зарядами, донорные и акцепторные уровни при этом не возникают.

Реакции (VIII.38) и (VIII.39) эндотермичны, $\Delta H > 0$. В термодинамическом отношении начальное и конечное состояния системы не эквивалентны, хотя химический состав сульфида одинаков.

В формулах соединений знак вакансии можно писать после знака элемента, в подрешетке которого вакансии находится. В этом случае отпадает обозначение элемента у знака вакансии.

Кристаллохимические формулы структур деления. При взаимодействии $2\text{AgI} + \text{HgI}_2 = \text{Ag}_2\text{HgI}_4$ возникает структура деления (в решетке сфалерита) (см. § 1.26). В кристаллохимическом отношении эту реакцию правильно описать уравнением



ибо в подрешетке металла из четырех позиций в элементарной ячейке три статистически заняты атомами серебра и ртути, четвертая же — вакансией, не связанной с зарядом. Все четыре позиции неметалла заняты. Образование подобных структур не влечет за собой появления вакансионных донорных или акцепторных уровней.

Полупроводники типа Ga_2Se_3 (см., например, [8, с. 146 и сл.], [19], [20], [21] (сульфид, селенид и теллурид галлия и индия) — структуры деления. Они образуют решетку типа сфалерита, в которой полностью заняты позиции неметалла, в позициях же металла остаются вакансии. Формула типа Ga_2Se_3 непригодна для характеристики соединения в кристаллохимическом отношении. В ней следует согласовать стехиометрические индексы с числом позиций в каждой подрешетке элементарной ячейки сфалерита, т. е. 4. Значит,

$$\frac{4}{3} \text{Ga}_2\text{Se}_3 = \text{Ga}_{\frac{2 \cdot 4}{3}} \text{Se}_{\frac{3 \cdot 4}{3}} = \text{Ga}_{2,67} \text{Se}_4 (= \text{Ga}_{0,667} \text{Se}). \quad (\text{VIII.41})$$

Теперь следует ввести в уравнение (VIII.41) вакансии

$$\text{Ga}_{2,67} \text{Se}_4 + \text{Ga} []_{1,33} = \text{Ga}_{2,67} []_{1,33} \text{Se}_4 = 4 \text{Ga}_{0,667} []_{0,333} \text{Se} \quad (\text{VIII.42})$$

Вакансии в структурах деления не связаны с зарядом, ибо в реакции не участвуют атомы, приобретающие или теряющие заряд.

Мы условились, что знак вакансии ставится после химических обозначений элементов, занимающих данную подрешетку. Из формулы (VIII.42) следует, что в подрешетке металла находятся вакансии.

Кристаллохимические формулы соединений со структурной вычитания. Односторонние и двусторонние полупроводниковые фазы. Вакансии в этом случае связаны с зарядом, что приводит к вакансионному механизму образования донорных и акцепторных уровней.

Соединения, в которых может быть недостаток атомов только в одной подрешетке металла или неметалла, мы относим к односторонним фазам (см. § VII.13). В случае полупроводников понятие односторонней или двусторонней фазы следует связать с возможностью получить фазу только n - или только p -типа ($n\overline{\text{CdS}}$), соответ-

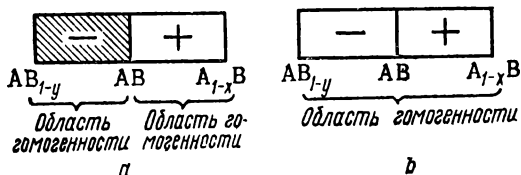


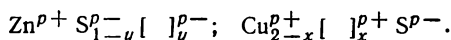
Рис. VIII.13. Односторонние и двусторонние полупроводниковые фазы:

a — только с электронной или только с дырочной проводимостью; b — как с электронной, так и с дырочной проводимостью

венно ($p\overline{\text{Cu}_2\text{O}}$) или и n - и p -типов ($\overline{\text{PbS}}$) (рис. VIII.13). Так, например, у сульфида цинка обнаружены вакансии в подрешетке серы, у сульфида меди — в подрешетке меди. Соединения, у которых может быть недостаток атомов как в подрешетке металла, так и в подрешетке неметалла, мы относим к *двусторонним фазам* (рис. VIII.13, b). Формулы структур вычитания мы условимся записывать так:

$$A^{p+} B_{n-y}^{p-} []_y^{p-} \text{ или } A_m^{p+} []_x^{p+} B^{p-}$$

(где n и m — целые числа, x и y — дроби), указывая этим на то, что вакансии имеются в подрешетке неметалла, соответственно металла, что с ними связан отрицательный заряд (донорные уровни) или положительный заряд (акцепторные уровни) (см. § VIII.13). Пример:



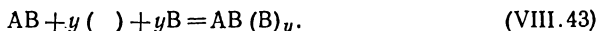
Чтобы формулой указать на то, что соединение является двусторонней фазой, напомним

$$A_m^{p+} []_x^{p+} B_{n-y}^{p-} []_y^{p-}; \text{Pb}_{1-x}^{p+} []_x^{p+} S_{1-y}^{p-} []_y^{p-}.$$

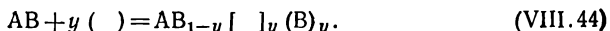
Формулы типа $AB_{1+\delta}$ лучше писать, проставляя индекс в кавычках, например $\text{PbS}_{1+\delta}$. К уравнениям образования таких фаз мы вернемся ниже.

Кристаллохимические формулы химических соединений со структурной внедрения и наличием дефектов по Френкелю. Формулы таких

соединений следует писать с указанием атомов в междоузлиях, применяя круглые скобки (см. [2], с. 10) и индекс z , например образование структур внедрения



Образование дефектов по Френкелю (структур смещения)



§ 11. Полупроводники со структурой деления и их свойства

Полупроводники со структурой деления представляют собой интереснейший класс веществ, проникновению в который мы многим обязаны советским исследователям. В этом классе полупроводников открыты необычные и важные факты. К сожалению, остался в тени важный для понимания их полупроводниковых свойств вопрос, не налагается ли на структуру деления структура вычитания; иначе говоря, действительно ли являются соединениями постоянного состава Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 и т. п.?

Дефекты решетки « Ga_2Te_3 » были подвергнуты рентгенографическому исследованию. См. [8]. Обнаружено аномальное расширение линий с нечетными индексами, например (311), не являющееся следствием случайного отклонения состава от стехиометрического. Оно объяснено структурными дефектами лишь в одной из подрешеток — в катионной. Это находится в соответствии с нашей кристаллохимической формулой $\text{Ga}_{0,666}[\quad]_{0,333}\text{Te}$.

В [8], с. 146 высказано общее предположение, что соединения $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ по свойствам занимают промежуточное положение между соединениями $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. С этим следует согласиться, если иметь в виду только химическую формулу. С учетом кристаллохимической следует ожидать тонкостей. Рассмотрим ряд $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$. Крайние члены ряда — электронно-ядерные аналоги $\Sigma Z = 64$, у среднего $\Sigma Z = 65$. Этими различиями при расчете ширины запрещенной зоны по уравнениям (VIII.29) и следующим можно пренебречь, зато член $(V_{\text{B}}/V_{\text{A}})^{1,2}$ из (VIII.29) имеет для этих типов полупроводников значения соответственно $(6/2)^{1,2} = 3,72$; $(6/3)^{1,2} = 2,3$; $(5/3)^{1,2} = 1,85$. В результате при прочих равных условиях, например равенстве энергии атомизации или удельной поверхностной энергии, ширина запрещенной зоны соединений типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ должна действительно иметь промежуточные значения.

Высказывались предположения о том, что имеет место достаточное упрочнение решетки за счет взаимодействия свободных пар электронов неметалла с вакансиями металла. Если понимать под упрочнением, скажем, влияние на механические свойства, то наличие незаряженных вакансий должно обусловить обратный эффект. Рассчитаем ϵ_{111} удельную полную поверхностную энергию $\text{Ga}_{0,666}[\quad]_{0,333}\text{Se}_1$ и сравним ее с $\epsilon_{111} \text{GaAs} = 920 \cdot 10^{-7}$ Дж/см² [14]. Энергия ато-

мизации $\Omega = 0,667S_{(\text{Ga})} + S_{(\text{Se})} + 0,333Q_{p(\text{Ga}_2\text{Se}_3)} = 180,9 + 206,8 + 153,6 = 541,3$ Дж/ф.м. Отсюда, принимая период идентичности $a = 5,41$ нм, рассчитываем по (§ V.15) $\epsilon_{111} = 885 \cdot 10^{-7}$ Дж/см². Таким образом, термодинамическая оценка механической прочности высока, ибо влияние вакансий на тепловой эффект образования ничтожно. Наличие же вакансий и их взаимодействие с дислокациями и другими протяженными дефектами заставляет ожидать заметного снижения сопротивления индентору при определении микротвердости по сравнению с арсенидом галлия. В [42] действительно найдено для GaAs $H_{25} = 750$ кг/мм², для Ga₂Se₃ $H_{20} = 316$ кг/мм².

В [20], [21] были подробно изучены электрофизические свойства $\text{In}_{0,667}\text{I}_{0,333}\text{Te}$. Было показано, что основным механизмом рассеяния электронных волн является рассеяние на катионных вакансиях. Введение примесных атомов (до 1 ат. доли, %) не привело к появлению примесной проводимости (за исключением примесей Bi и I₂) и к изменению концентрации носителей. Исходя из развитых в [22] представлений, авторы объясняют это тем, что величина дополнительного электрического поля, вызванного появлением вакансий, нарушающих периодичность, превышает энергию активации примесных центров, так что образование последних делается невозможным. В [20] был сделан вывод, что сходство названных структур с «аморфными»* — стеклообразными — полупроводниками позволяет считать их промежуточными структурами между «аморфными» и «нормальными» кристаллами. Примесь меди к «Ga₂Te₃» в концентрациях 10^{-6} до 10^{-1} ат. долей, % от числа атомов Ga, ведет не только к значительному увеличению периода идентичности (до 2,7%), но и сильному падению ΔE , вплоть до потери полупроводниковых свойств [24]. Механизм явления неясен [8].

В [23] было обнаружено, что $\text{Ga}_{0,667}\text{I}_{0,333}\text{Se}$ — дырочная проводимость. На основании неизменности знака постоянной Холла и термо-э. д. с. в широком интервале температур было сделано предположение, что у этого соединения в отличие от соединений других типов подвижность дырок больше подвижности электронов. Из курса физики полупроводников известно, что к. п. д. термоэлектрогенератора зависит от соотношения $\alpha^2\sigma/\kappa$, где α — термо-э. д. с. σ — электрическая проводимость, κ — теплопроводность. Для понижения теплопроводности А. Ф. Иоффе, А. В. Иоффе и другие рекомендовали пользоваться твердыми растворами полупроводников (в которых рассеяние фононов усилено). По-видимому, в структурах деления тот же эффект достигается за счет твердых растворов вакансий. Так как обнаружены еще твердые растворы замещения типа «Ga₂Se₃» = «Ga₂Te», «Ga₂Te₃» — «In₂Te₃» и другие и подлежит изучению возможность возникновения в таких системах структур вычитания, то исследование этих объектов представляет тем больший интерес.

*«Аморфные» — не стеклообразные

§ 12. Полупроводники со структурой замещения и деления

Допустим, что соединение АС кристаллизуется в структуре, например, типа сфалерита или каменной соли, где в каждой из подрешеток А и С число узлов отвечает числу атомов и в принципе может возникнуть бездефектный кристалл. Растворение в АС соединения B_2C с дру-

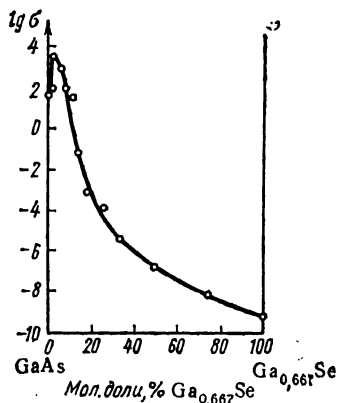


Рис. VIII.14. Зависимость удельной электрической проводимости от состава системы

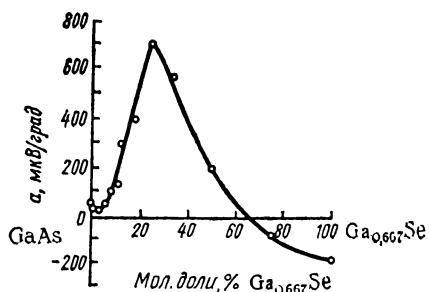
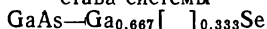


Рис. VIII.15. Термо-э. д. с. системы $GaAs—Ga_{0,667}[]_{0,333}Se$

АВ, например « $Ga_{0,667}Se$ » в GaAs, сохраняется структура сфалерита и постепенно увеличивается концентрация вакансий, статистически распределенных в подрешетке галлия. Исследованы электрические свойства твердых растворов замещения и деления в этой системе [23], [26], причем было обнаружено, что введение селенида галлия ведет сперва к увеличению электрической проводимости, потом к крутому спаду

формульным составом приведет к образованию структуры замещения и деления, ибо в нашем примере придется разместить в подрешетке А больше атомов, чем в подрешетке С. Если, например, предел растворимости наступает при следующих концентрациях: $B_2C : AC + 0,1B_2C = (AB_{0,2})_{C_{1,1}}$, то этот состав в кристаллохимическом смысле сводится к составу $(A_{0,834}B_{0,166})_1C_{0,917}[]_{0,083}$ [найденному путем деления всех индексов на 1,2 для приведения индексов при $(A + B_{0,2})$ к единице]. В свою очередь только что полученный реальный состав может быть выражен так: $(AB)_1C_{0,917}[]_{0,083}$, т. е. на 1000 атомов $A + B$ приходится 917 атомов С. Если, следовательно, все узлы подрешетки А растворителя будут заполнены атомами А и В (в соотношении 834 : 166), то из каждых тысячи узлов подрешетки С будут заполнены только 917 (статистически равномерно). В подрешетке А возникнет структура замещения, в подрешетке же С — структура деления: на 917 атомов С придется 83 вакансии.

В качестве примера приведем ряды соединений в системах $A^{III}BV—A^{III}_{0,667}CV^I$, имеющих общий катион. При растворении « $A_{0,667}C$ » в

(рис. VIII.14). Термо-э. д. с. твердых растворов меняет при этом знак, ибо арсенид галлия имеет электронную, а селенид — дырочную проводимость (рис. VIII.15). Прохождение электрической проводимости через максимум объяснялось тем, что первые порции селена играют роль донорной примеси в узлах решетки арсенида галлия, что увеличивает электрическую проводимость. Необходимо, однако, отметить, что введение селена ведет к образованию структур вычитания, что влияет на электрическую проводимость по иному механизму (см. § VIII.12). В рассматриваемом же примере вводится не селен, а селенид, и если в нем нет свободного селена, то возникает структура замещения и деления, часто не связанная с возникновением вакансионных уровней (см. § VIII.12). Однако неминуемы и диаграммы с резко немонотонным ходом, как, например, рис. VIII.14.

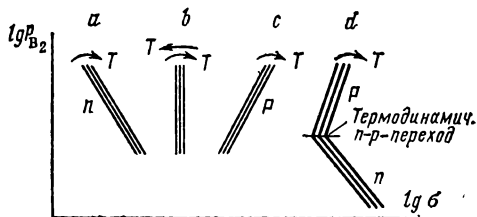
§ 13. Полупроводники со структурой вычитания. Зависимость $\lg P = f(\lg \delta)$

До сих пор мы не имели дело с механизмами образования дефектных структур, в которых донорные или акцепторные уровни являлись примесными, а вакансии отражались на механических свойствах, на рассеянии носителей и т. д., но обычно не создавали донорных и акцепторных уровней.

Структуры вычитания открывают новую страницу физической химии полупроводников. Исследование этого рода явлений на полупроводниках началось еще 30 лет назад в работах Вагнера, Шоттки и их сотрудников. В настоящее время это одна из самых увлекательных глав физической химии полупроводников.

Рис. VIII.16. Обобщенная схема зависимости $\lg P_B = f(\lg \sigma)$ для электронных и дырочных полупроводников по Ормонту [15]:

$a - \text{ZnO}_{1-y}, \text{ZnS}_{1-y}, \text{ZnSe}_{1-y}, \text{CdS}_{1-y}, \text{CdSe}_{1-y}; b - \text{CuO}, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Ni}_{1-x}\text{S}; c - \text{Cu}_2-x\text{O}, \text{Cu}_{2-x}\text{S}, \text{Cu}_{1-x}\text{I}, \text{Ni}_{1-x}\text{O}, \text{Co}_{1-x}\text{O}, \text{Fe}_{1-x}\text{S}; d - \text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-y}, \text{Cd}_{1-x}\text{Te}_{1-y}$



В ряде работ школы Вагнера и Шоттки и других были исследованы зависимости логарифма равновесного давления пара В над соединением «АВ» при синтезе от логарифма электрической проводимости, т. е. $\lg P_B = f(\lg \sigma)$, где под «АВ» имеются в виду бинарные оксиды, сульфиды, селениды цинка, кадмия, меди и др. В курсах теории твердого тела (например, [27] и др.) приводятся графики $\lg P_B = f(\lg \sigma)$ для различных веществ, опубликованные за истекшие 30 лет. В [15] этого рода данные обобщены (рис. VIII.16).

Полупроводники и диэлектрики могут быть разбиты на 4 группы по следующему признаку: с увеличением равновесного давления пара

неметалла, допустим серы: а) электрическая проводимость одной группы полупроводников падает (например, сульфидов и селенидов цинка и кадмия) — это полупроводники *n*-типа; б) некоторые вещества не показывают заметного изменения электрической проводимости с изменением равновесного давления пара P_B . Это либо полупроводники с чрезвычайно узкой областью гомогенности (практически это должны быть полупроводники постоянного состава, т. е. крайне редкий случай), либо металлы; в) электрическая проводимость этой группы полупроводников растет (например, CuS и CuO) — это полупроводники *p*-типа; д) электрическая проводимость этой группы полупроводников сперва падает, при дальнейшем же повышении давления пара неметалла растет. На первом участке кривой это полупроводники *n*-типа, на втором — *p*-типа.

Во всех случаях рост температуры влечет за собой увеличение проводимости при том же давлении, что показано стрелкой, направленной вправо. Вещества же группы в) с металлической проводимостью с повышением температуры, естественно, уменьшают проводимость.

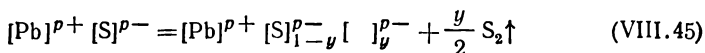
Изменение логарифма равновесного давления пара синтеза полупроводников на несколько единиц (например, на 5—6) влечет за собой изменения логарифма электрической проводимости также на несколько единиц. Ход зависимости $\lg \sigma - \lg P_B$, как показано в нашей лаборатории, не всегда линейный, что связано с изменением подвижности.

Если вместо повышения равновесного давления пара неметалла увеличивать равновесное давление пара металла, то, учитывая, что для реакции $\text{AB} = \text{A} + 0,5\text{B}_2$ константа равновесия $K_p = P_A P_{\text{B}_2}^{0,5}$, это увеличение P_A будет означать уменьшение P_{B_2} . Таким образом, увеличение равновесного давления пара металла в случае электронных полупроводников будет увеличивать проводимость, в случае дырочных — уменьшать.

§ 14. Диаграмма зависимости знака и концентрации носителей от $\lg P_B$ и $1000/T$ для сульфида свинца. Термодинамический электронно-дырочный переход

Классические $\lg P = f(\lg \sigma)$ -диаграммы, связывающие электрическую проводимость полупроводников с равновесными условиями синтеза соединений, образующих структуры вычитания, в последние годы дополнились диаграммами $n = F(\lg P_B, 1000/T)$, четко характеризующими условия синтеза полупроводников с заданными свойствами. Равновесия с фазами переменного состава являются бивариантными (см. § VII.17, 18).

В самом деле, и в случае сульфида свинца мы имеем уравнение реакции



Здесь одна твердая и одна парообразная фазы и число степеней свободы $C = 2 + 2 - 2 = 2$; знак $\uparrow$ означает испарение; $\downarrow$ — конденсацию.

Так как задача получения полупроводников с определенными свойствами может быть решена лишь, если обеспечивается получение строго определенного состава, то необходимо установление не только постоянной температуры, но и постоянного давления пара при синтезе (например, давления пара неметалла).

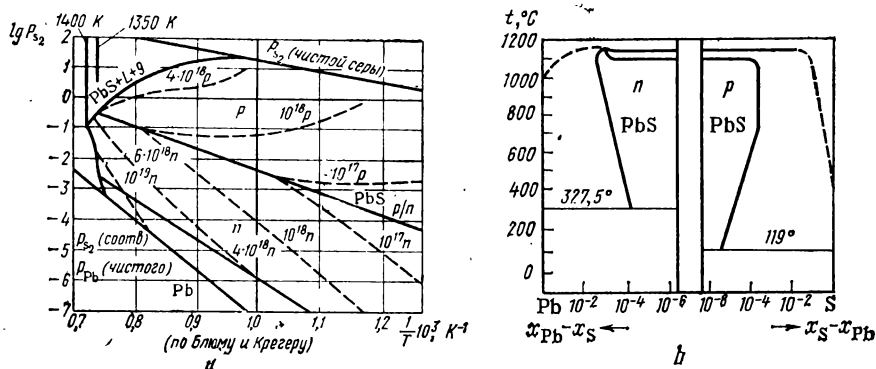


Рис. VIII.17. Диаграммы сульфида свинца (по Блюму и Крёгеру):

a — зависимости знака и концентрации носителей от $\lg P_{S_2}$ и обратной температуры; b — T - x -диаграмма

Приведенная на рис. VII.17, a диаграмма для сульфида свинца, по Блюму и Крёгеру [28], характеризует условия получения не сульфида определенного состава, а сульфида с определенной концентрацией носителей заряда того или иного знака, что является для полупроводниковой электроники даже более важным.

Подобные диаграммы — наглядное свидетельство значения теории химических равновесий для решения задач производства полупроводников нужного состава и свойств. Очевидно, что научно необоснованные попытки синтеза сульфида свинца могут привести лишь к разбросу результатов и к производственному браку.

Для иллюстрации этой мысли выберем любую температуру, например 1000 К, и восставим перпендикуляр к оси абсцисс в точке $1000/T = 1$ (рис. VIII.17, a). Мы видим, что, увеличивая парциальные давления пара серы при $T = 1000$ К, будем получать электронный сульфид свинца со все меньшей концентрацией носителей от $n = 10^{19}$ до $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т. е. с изменением более чем на три порядка. С дальнейшим повышением давления пара серы сульфид станет дырочным, причем концентрация носителей будет расти от $p = 10^{16}$ до $p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т. е. более чем на три порядка. Соответственно изменяется электрическая проводимость и другие свойства полупроводника. Механизм процесса см. ниже.

В той же работе приведена $T-x$ -диаграмма системы Pb—S (рис. VIII.17, б). Диаграмма имеет принципиальное значение, поскольку максимум температуры плавления не совпадает с дальтоновской точкой — стехиометрическим составом АВ. Такая возможность предусматривалась еще в [40] и [58]. Она не противоречит и второму закону термодинамики, требующему лишь, чтобы в точке плавления химические потенциалы твердой фазы и расплава были одинаковы (см. § VIII.25).

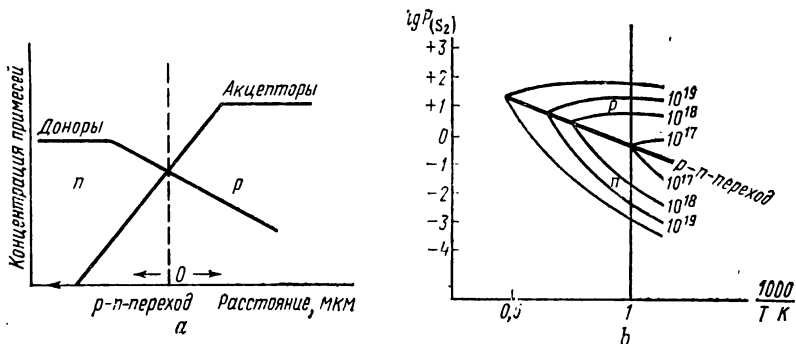


Рис. VIII.18. p — n -переходы в полупроводнике:

a — геометрический переход как граница между n - и p -областями, согласно общепринятому в полупроводниковой электронике определению; b — термодинамический переход по Ормонту [15], [29] как граница термодинамической устойчивости между электронной и дырочной областями в координатах $\lg P_B$ (или $\lg P_A$) и $1000/T$ К

В [15], [29] было предложено различать два типа p — n -переходов: а) общепринятый в полупроводниковой электронике, отвечающий определению: *электронно-дырочным переходом называется геометрическая граница между электронной и дырочной областью в полупроводнике* (рис. VIII.18, а);

б) термодинамический, отвечающий определению: *термодинамическим электронно-дырочным переходом называется граница существования электронной и дырочной фаз полупроводника на диаграмме $n = f(\lg P, 1000/T)$ или любой другой, характеризующей термодинамические поля устойчивости этих фаз, в координатах температур, давлений, составов* (рис. VIII.18, б). См. § VIII.23.

§ 15. Методика синтеза полупроводников и диэлектриков в условиях бивариантных равновесий

Поместим в ампулу две лодочки: одну с сульфидом свинца, допустим стехиометрического состава, и другую с серой; лодочки установим в разных концах ампулы. Газ из ампулы откачиваем до $1,33 \cdot 10^{-3}$ — $1,33 \cdot 10^{-6}$ Па и ампулу запаиваем (рис. VIII.19).

Нагреем край ампулы, где стоит лодочка с сульфидом, до температуры T_1 (допустим, 1200 К), чтобы скорость реакции сульфида с серой была достаточно велика. Другой край ампулы, где стоит лодочка с серой, будем поддерживать при температуре T_2 , которой отвечает желательное для нас равновесное давление пара серы. Например, по таблицам [30] узнаем, что суммарное давление пара серы, отвечающее $4,79 \cdot 10^{-2}$ торр, достигается при 400 К или, например, 590 торр достигается при 700 К и т. п. Обработка сульфида свинца паром серы при давлении большем, чем равновесное, приведет к внедрению атомов серы в решетку сульфида, а при давлении меньшем равновесного — к удалению из подрешетки серы части атомов серы и к изменению числа носителей заряда в направлении, вытекающем из диаграммы рис. VIII.17, а.

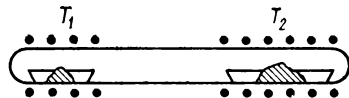


Рис. VIII.19. Схема синтеза полупроводников в условиях бивариантного равновесия с управлением давлением пара одного из компонентов при синтезе в двухзонной печи

§ 16. Вакансионный механизм изменения свойств полупроводников при изменении термодинамических условий синтеза

Механизм выхода атома А из кристалла простого вещества А или одновременного выхода по атому А и В из каждой подрешетки кристалла бинарного соединения АВ сравнительно прост. Атомы, лежащие на поверхности, в том числе и на поверхности открытых каверн, трещин и т. п., испаряются и на их место изнутри диффундируют атомы лежащего ниже слоя, оставляя после себя вакансии. Эти последние замещаются еще ниже лежащими атомами, так что имеет место диффузия атомов к поверхности с одновременной диффузией вакансий в глубь кристалла. В случае испарения только одного сорта атомов, например В из кристалла АВ, процесс, столь же простой в термодинамическом отношении, как и предыдущий, усложняется в электрофизическом отношении: атомы В в решетке несли заряд p — (соответственно доле ионной составляющей химической связи). Испаряясь в виде нейтральных атомов или молекул B_n , они должны оставить свой заряд возникающим вакансиям, что приведет к изменению электрофизического состояния соединения.

Механизм вхождения атомов из пара в подрешетку кристалла более сложен даже в кристаллохимическом отношении по сравнению с процессом выхода атомов из кристаллической решетки.

Если в кристалле имеется большое количество вакансий, то возможна диффузия атомов по вакансиям, пока все вакансии не окажутся занятыми. Постепенно по мере уменьшения концентрации свободных вакансий этот процесс затухает. Когда состав кристалла станет стехиометрическим и вакансий в нем не останется, как смогут, например,

атомы серы продиффундировать в него? Как мы знаем из § VI.14, происходит главным образом оседание входящих в кристалл атомов на его поверхности и одновременно выход стабилизирующих структуру атомов другого сорта из кристалла на поверхность с оставлением ими вакансий в своей подрешетке. Диффундирующие в нашем примере из решетки сульфида свинца атомы свинца вместе с налетающими из пара

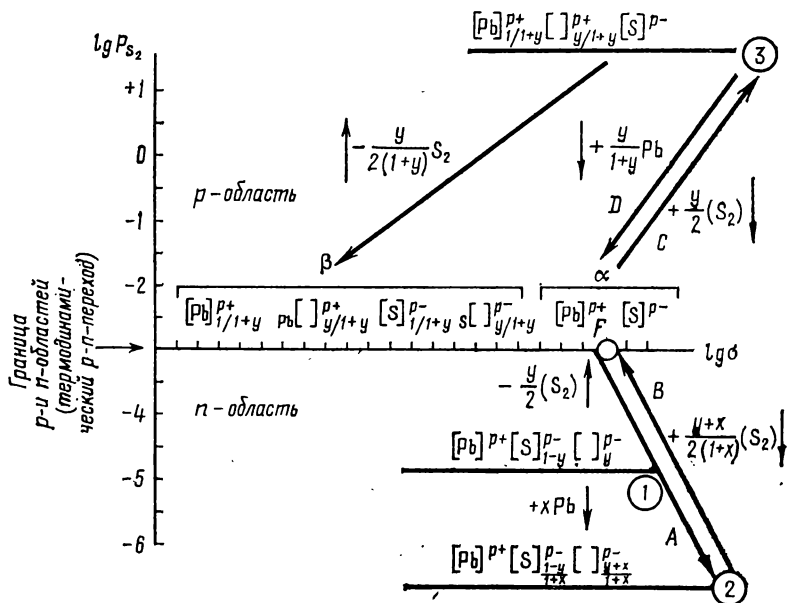


Рис. VIII.20. Вакансионный механизм изменения знака и концентрации носителей и физико-химическое управление им при синтезе (по Ормонту)

атомами серы образуют новые элементарные ячейки вне первоначального объема сульфида. Это происходит потому, что если решетка кристалла не содержит вакансий, то энергия активации диффузии $A \downarrow$ по междоузлиям и т. п. в объем бывает слишком велика по сравнению с энергией активации диффузии атомов из объема $A \uparrow$.

Теперь обратимся к вопросу, каков же вакансионный механизм образования донорных или акцепторных уровней, например, в том же сульфиде свинца. Примем за исходный стехиометрический состав $Pb^{p+} S^{p-}$ (рис. VIII.20), причем на атомах имеются заряды p^+ , соответственно p^- , где $p \ll 2$. Точное значение p нас сейчас не интересует. На рис. VIII.20 (при указанных на рисунке значениях $\lg P$ диаграмма отвечает температуре 900 K) этому составу отвечает фигуративная точка F . Осуществим следующие стадии реакции, исходя из состава $Pb^{p+} S^{p-}$.

Стадия А. Понизим давление P_{S_2} ниже равновесного. Сульфид станет терять атомы серы, которые будут испаряться в виде молекул S_m (упрощенно запишем S_2). Но в решетке атомы S несли заряд p —. Покидая решетку в виде нейтральных атомов, они оставляют вакансию, связанную с зарядом p — (который может быть «размазан» в решетке) по уравнению

$$[Pb]^{p+} [S]^{p-} = [Pb]^{p+} [S]_1^{p-} [S]_y^{p-} = [Pb]^{p+} [S]_1^{p-} [S]_y^{p-} + \frac{y}{2} S_2 \uparrow \quad (\text{VIII.46})$$

Эти связанные с p -зарядом вакансии образуют донорные уровни.

В результате постепенной потери серы будет возникать электронный сульфид свинца со все большей электрической проводимостью. В некоторой точке 1 (рис. VIII.20) дальнейшее понижение давления пара серы будет ограничиваться возможностями аппаратуры. Но мы можем решить эту задачу иначе. Повышая равновесное давление пара свинца, мы понижаем равновесное давление пара серы в соответствии с константой равновесия:

$$K_{PbS} = P_{Pb} P_{S_2}^{0.5}. \quad (\text{VIII.47})$$

Следуя (VIII.47), процесс потери серы может протекать до точки 2, положение которой ограничивается величиной давления пара свинца в ампуле, т. е. в отсутствие противодействия снаружи, до 1,0—1,5 избыточных атмосфер.

В точке 1 возникает и иная возможность хода процесса: с повышением давления пара свинца атомы свинца могут входить в кристаллическую решетку. При этом атомы $Pb \downarrow$ должны приобретать заряд $p+$, отдавая подрешетке серы заряд p —; здесь должны возникать вакансии, связанные с зарядом p —.

Если сульфид имеет только структуру в ы ч и т а н и я, как в уравнении (VIII.46), то уравнение реакции

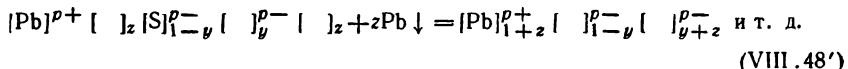
$$[Pb]^{p+} [S]_1^{p-} [S]_y^{p-} + x Pb \downarrow + S \uparrow = [Pb]_1^{p+} [S]_1^{p-} [S]_{y+x}^{p-} = (1+x) \left\{ [Pb]^{p+} [S]_1^{p-} \left[\frac{[S]_y^{p-}}{1+x} \right] \right\}. \quad (\text{VIII.48})$$

Вакансии $[]^{p-}$ возникают на поверхности кристалла в момент конденсации атомов свинца, формируя подрешетку серы. В них диффундируют атомы серы из объема, вакансии же диффундируют в объем.

Конечная формула продукта с $[Pb]_1^{p+}$ в уравнении (VIII.48) отвечает кристаллохимической структуре сульфида. Последняя — структура вычитания и в подрешетке свинца не может быть больше атомов, чем число, выражаемое формулой с $[Pb]_1$. Множитель $1+x$ отвечает тому факту, что образовалось число элементарных ячеек, большее первоначального в отношении $(1+x)/1$.

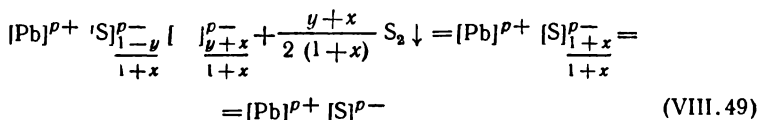
Для нахождения истинного формульного состава надо разделить все индексы на $1+x$. Это приводит к конечному составу в уравнении (VIII.48) (точка 2, рис. VIII.20).

Если сульфид имеет структуру вычитания и разрыхления, т. е. содержит и не связанные с зарядом тепловые вакансии Шоттки, то атомы свинца, входя в решетку, могут занимать такие вакансии в своей подрешетке и сообщать заряд p — таким же вакансиям в подрешетке серы. Уравнение реакции в этом случае



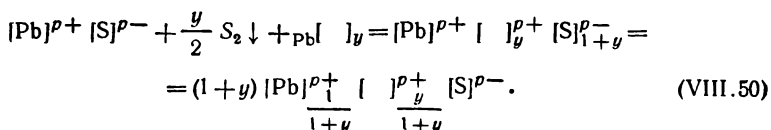
В обоих случаях по уравнениям (VIII.48) и (VIII.48') возникает электронный сульфид с максимальной проводимостью в точке 2, что вызвано максимальной концентрацией связанных с зарядом p — вакансий структуры вычитания.

Стадия В. Повышая давления пара серы выше равновесного, мы вызовем вхождение нейтральных атомов серы в кристалл, занятие ими связанных с зарядом вакансий, уничтожение донорных уровней [см. уравнение (VIII.48)] по уравнению



и падение удельной электрической проводимости. В результате приходим к исходному сульфиду (α) в точке F .

Стадия С. Дальнейшее повышение давления пара серы вызовет дальнейшее вхождение атомов серы в кристалл. Однако свойства сульфида коренным образом изменяются. Возможен разный механизм. Для структуры (α)



Входя в решетку, атомы серы приобретают заряд p —и вызывают возникновение в подрешетке свинца вакансий, связанных с зарядом $p+$ (акцепторных уровней). Сульфид от точки F становится дырочным, и его электрическая проводимость с повышением P_{S} , теперь растет до точки 3.

Стадия Д. На этом примере покажем, насколько кристаллохимические формулы в принятой здесь трактовке точнее описывают процесс по сравнению с химическими формулами. На предыдущем этапе мы внедрились серу в решетку. На данном этапе мы поставим перед собой задачу вернуться в точке F 1) испаряя серу, т. е. проводя процесс (VIII.50) в обратном направлении, либо 2) внедряя в решетку свинец. Каким из этих путей мы получим исходную структуру? Согласно классическим представлениям химии — первым. Второй же может дать отклонения. В действительности, в первом случае мы получим

структуру β с вакансиями обоих типов в двух подрешетках по уравнению

$$\begin{aligned} \frac{[\text{Pb}]^{\rho+}}{1+y} \left[\frac{]y^{\rho+}}{1+y} [\text{S}]^{\rho-} - [\text{Pb}]^{\rho+} \left[\frac{]y^{\rho+}}{1+y} [\text{S}]^{\rho-}_{1+y} = \right. \\ \left. = [\text{Pb}]^{\rho+} \left[\frac{]y^{\rho+}}{1+y} [\text{S}]^{\rho-}_{1+y} \left[\frac{]y^{\rho-}}{1+y} + \frac{y}{2(1+y)} S_2 \uparrow. \right. \right. \end{aligned} \quad (\text{VIII.51})$$

тогда как по второму пути придем, хотя бы в первом приближении, к исходному состоянию α :

$$[\text{Pb}]^{\rho+} \left[\frac{]y^{\rho+}}{1+y} [\text{S}]^{\rho-} + \frac{y}{1+y} \text{Pb} \downarrow = [\text{Pb}]^{\rho+} [\text{S}]^{\rho-}. \quad (\text{VIII.52})$$

При реакции (VIII.52), если диффузия Pb в глубь кристалла окажется возможной, вакансии $]y^{\rho-}$ будут уничтожаться и обе подрешетки в точке F могут оказаться свободными от вакансий (структура α). Если же энергия активации диффузии A_{Pb} окажется слишком большой, вхождение свинца в вакансии не будет иметь места, и процесс скорее сведется к диффузии атомов серы из решетки.

§ 17. Применение закона действующих масс к вычислению концентраций связанных с зарядом дефектов

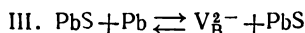
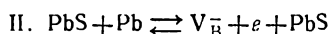
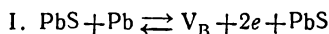
Проблема концентрации дефектов является одной из интереснейших областей современной статистической термодинамики. В § VII.14—VII.15 мы рассматривали физико-химический подход к расчету концентрации вакансий типа Шоттки.

В физической химии полупроводников для расчетов концентрации связанных с зарядом дефектов широко применяют закон действующих масс. Это новый вклад в представления химии, ранее применявшей этот закон лишь к атомам или молекулам. В новых уравнениях закон действующих масс учитывает концентрации электронов и дырок (что законно, поскольку электронно-дырочное равновесие ему подчиняется), вакансий и других дефектов. Литература в этом направлении обширна. Остановимся на работе Блума и Крегера [28], посвященной сульфиду свинца (см. § VIII.14).

Как мы знаем, важнейшим требованием современной термодинамики является написание точного уравнения реакции как для начального, так и для конечного состояния. Здесь мы отказались от написания уравнений по Крегеру, поскольку они этому требованию противоречат. От изображения вакансии V по Крегеру мы сразу отказались ввиду его аналогии со знаком ванадия и необходимости введения, по нашему мнению, кристаллохимических формул, особенно для процессов в полупроводниках.

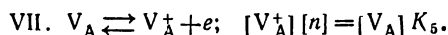
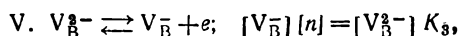
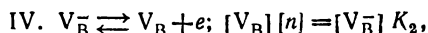
Тем не менее в целях сохранения текста авторов здесь и этот знак сохраняется, причем V_A и V_B означают вакансии в соответствующей подрешетке соединения АВ (у Крегера и Блума V_G и V_A). Принимается взаимосвязь между парциальными давлениями P_{Pb} и P_{S_2} через константу равновесия: $P_{Pb} \cdot P_{S_2}^{0,5} = K_{PbS}$.

В [10], [28] рассматриваются три реакции при нагревании сульфида свинца в парах свинца:



После знака вакансии указано число захваченных электронов. Сопоставление с экспериментальными данными приводит [10] к выводу, что правильно уравнение (I), поскольку концентрация носителей пропорциональна корню четвертой степени из давления пара серы. Тогда для малых концентраций дефектов $[V_B^-][n] = P_{Pb}K_R$. Если же кристалл находится в равновесии с паром серы, то $[V_A^+][p] = P_{S_2}^{1/2}K_0$.

Принимая во внимание константу электронно-дырочного равновесия $[n][p] = K_i$ и константу дублетно-вакансионного равновесия $[V_A^+][V_B^-] = K_s$ (при сублимации сульфида), можно написать 4 уравнения, описывающих разные виды взаимодействия между дефектами и свободными электронами (здесь всюду квадратные скобки означают концентрацию):



На этой основе находится равновесное состояние не только собственного сульфида свинца, но и легированного серебром и висмутом, причем допускается, что все примесные центры ионизованы (Bi^{3+} и Ag^+).

Все фигурирующие в приведенных выше уравнениях величины можно вычислить через постоянные $K_2, K_3, K_4, K_5, P_{Pb}[p]$ и P_{S_2} . Электронно-дырочное произведение K_i рассчитывается из фундаментального уравнения физики:

$$np = 4 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (\text{VIII.53})$$

где m_n^* и m_p^* — эффективные массы электрона и дырки, если эффективные массы известны, равно как ширина запрещенной зоны. Постоянную K_s можно определить экспериментально, измеряя концентра-

цию заряженных вакансий (при данной температуре). Концентрацию свободных носителей при комнатной температуре можно оценить, если была осуществлена закалка. На рис. VIII.21, *a* приведен результат расчета, на рис. VIII.21, *b* — эксперимента.

Метод и направление в свое время оказались плодотворными, сыграли положительную роль и имеют множество последователей и сейчас. Автор, по-видимому, впервые в советской литературе отмечал большую важность работы [28] по сульфиду свинца. Однако нельзя не указать на слабые стороны метода, требующие дальнейшего развития теории. Так, уравнения реакций, как, например, (I—III), имеют недопустимый в химии вид: слева написано « $\text{PbS} + \text{Pb}$ », справа « PbS ». Один атом свинца справа исчез, заменен на $V_{\text{Pb}}^- + e$. Нарушен закон сохранения массы. Поэтому само по себе уравнение непонятно. Далее в статистической термодинамике полупроводников должны рассматриваться позиции дефектов в кристаллической решетке, т. е. следует пользоваться, как мы считаем, кристаллохимическими уравнениями (см. [43] и § VIII.10).

Слабыми сторонами метода являются: 1) необходимость комбинировать множество уравнений и констант равновесия, перемножение которых влечет за собой неминуемые ошибки; 2) использование целочисленных и притом высоких зарядов ионов (например, Bi^{3+}), нерелевантных в кристалле; 3) необходимость введения и других, не всегда безупречных допущений.

§ 18. О зависимости свойств полупроводников от концентрации вакансий в структурах вычитания. Сульфид кадмия

Как известно, специфической особенностью полупроводников является их огромная чувствительность к примесям. Гораздо менее известна чувствительность полупроводников к изменению собственного

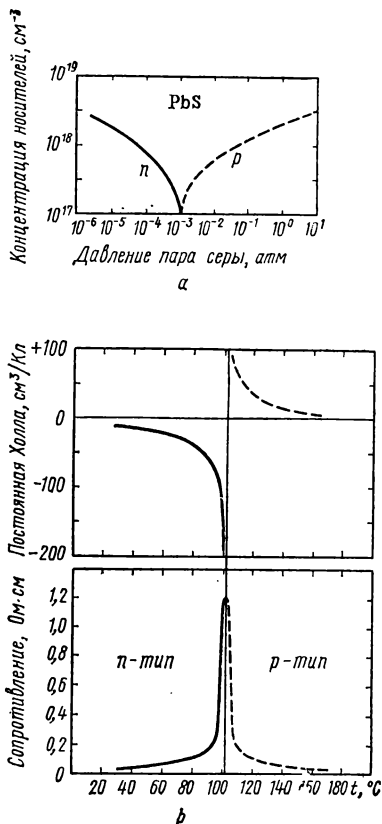


Рис. VIII.21. Зависимость от условий синтеза (по Блюму):

a — концентрации носителей (температура отжига 1000 K); *b* — постоянный Холла и удельного сопротивления чистого сульфида свинца при отжиге в парах серы

состава с образованием структур вычитания; эта чувствительность чрезвычайно велика и составляет новую главу химии. Если раньше в химии определялась зависимость состав—свойство, понимаемая так, что на свойства влияют присутствующие атомы, то теперь мы должны считаться с тем, что на свойства полупроводников (и диэлектриков со структурой вычитания и т. п.) активнейшим образом влияют отсутствующие атомы через посредство вакансий, связанных с зарядом. Вакансия в этом свете выступает не как дырка, запол-

ненная вакуумом (как ее понимал Я. И. Френкель, описывая механизм возникновения, например, тепловых вакансий), а как активный элемент структуры кристалла. Давно известны примеры, когда отсутствие 0,01 атомов одного сорта в подрешетке изменяет электрическую проводимость на несколько порядков, как, например, в случае перехода от TiO_2 к $\text{TiO}_{1,999}$, т. е. от белой к фиолетовой «двуокиси» титана

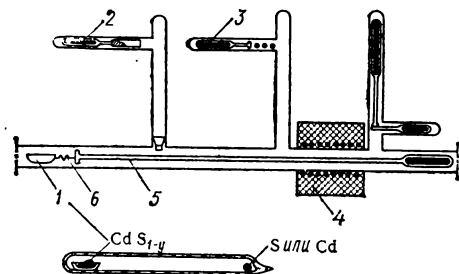


Рис. VIII.22. Установка для синтеза сульфида кадмия по [32]

[41]. В случае сульфида свинца переход от $\text{Pb}_{1-x} \text{I}_x \text{S}$ к $\text{PbS}_{1-y} \text{I}_y$ осуществляется в пределах очень узкой области гомогенности от $\text{Pb}_{0,9995} \text{I}_{0,0005} \text{S}$ до $\text{PbS}_{0,9995} \text{I}_{0,0005}$ и в этом весьма узком интервале составов, как мы знаем, изменяется знак носителей и их концентрация на три с лишним порядка в электронной и на столько же порядков в дырочной области.

Давно известно, что сульфид кадмия $\text{CdS}_{1-y} \text{I}_y$ — односторонняя фаза, электронный полупроводник, обнаруживает весьма большой разброс электрической проводимости — на 8 порядков [33]. Поскольку этот разброс трудновоспроизводим, а исследованные в [33] монокристаллы были не очень высокой чистоты, вопрос о реальности такого разброса, как функции концентрации вакансий, оставался открытым.

В [32] проведено исследование влияния термодинамических условий синтеза (температур и давления пара Cd или S) на свойства сульфида кадмия, предварительно очищенного многократной откачкой от сорбированного кислорода и следов воды в приборе (рис. VIII.22).

На рис. VIII.22 показана кварцевая установка для синтеза сульфида кадмия, в большой мере свободного от кислорода. Подробное описание установки и метода работы изложено в [32], здесь же мы не можем ввиду недостатка места затронуть ряд важных деталей. Укажем лишь, что в лодочку 1 помещается сульфид кадмия, в 2 — сера, в 3 — кадмий. Предварительно обескислороженные сера из трубки 2, кадмий из трубки 3 по мере надобности сбрасываются в лодочку 1 а по-

мощью магнитных штоков, видимых на рисунке. Лодочка 1 с помощью тонкой кварцевой спирали 6 соединена с магнитным толкателем 5 и может подставляться под нужную трубку для загрузки соответствующим материалом в соответствующем месте или в нагреватель 4. Во время синтеза снаружи кварцевой трубки пропускается обескислороженный аргон во избежание диффузии следов воздуха через стенки кварцевой трубки.

Некоторые результаты представлены на рис. VIII.23 (кривая), VIII.24 и VIII.25. Из графика $\lg P_B = f(\lg \sigma)$ видно, что в пределах области гомогенности сульфид кадмия (вюрцитной модификации), обработанный сперва при низких давлениях пара серы, а затем под давлением пара кадмия (сравни стadiю А, рис. VIII.20), увеличивает проводимость на 10 порядков. Из них область левее вертикального пунктира, т. е. очень низкой электрической проводимости, требует дополнитель-

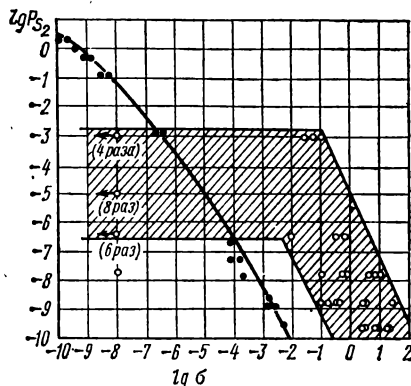


Рис. VIII.23. Зависимость $\lg P_{S_2} = f(\lg \sigma)$ для сульфида кадмия поликристаллического при 900°C : по [33] — заштрихованная область (очень большой разброс точек) и по [32] — четкая кривая

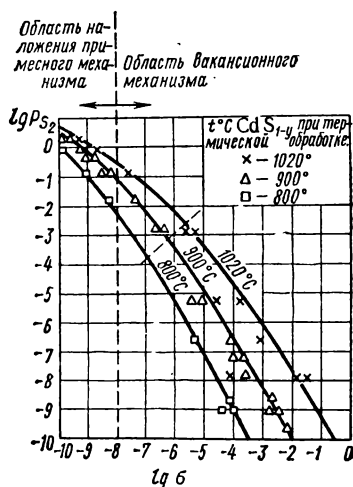


Рис. VIII.24. Влияние температуры на зависимость $\lg P_{S_2} = f(\lg \sigma)$ поликристаллического CdS по [32]

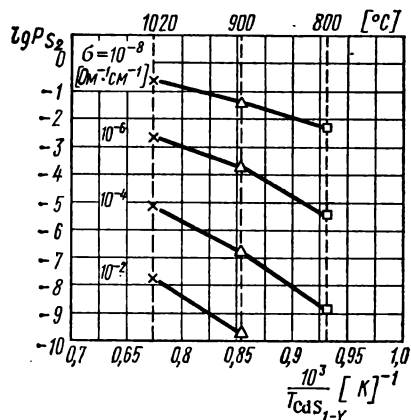


Рис. VIII.25. Зависимость удельной электрической проводимости поликристаллического CdS от равновесного давления пара серы (и, соответственно, кадмия) и обратной температуры по [32]

ного уточнения ввиду возможности суперпозиции примесного механизма. Результаты довольно хорошо воспроизводятся. Из графика $\sigma = F[\lg P_{\text{В}}, (1000/T)]$ следует, что ход кривых электрической проводимости закономерно смещается в соответствии с теоретическим ожиданием и, таким образом, теория зависимости свойств полупроводника (со структурой вычитания) от термодинамических

условий синтеза позволяет не только интерпретировать, но и предвидеть поведение полупроводников этого типа.

Вышеописанное исследование было проведено на поликристаллическом сульфиде кадмия, обладающем большой поверхностью и позволяющем быстрее добиваться равновесия с газовой фазой. Крегер же работал [33] с монокристаллическим сульфидом. Наше предположение о том, что в разбросе значений, полученных в его работе, виновен кислород в образцах, подтвердившееся в работе [32] в результате принятых жестких мер по обескислороживанию системы, все же не снимало с обсуждения вопрос о возможности добиться равновесия при работе с монокристаллами. В [45] это и было осуществлено, причем

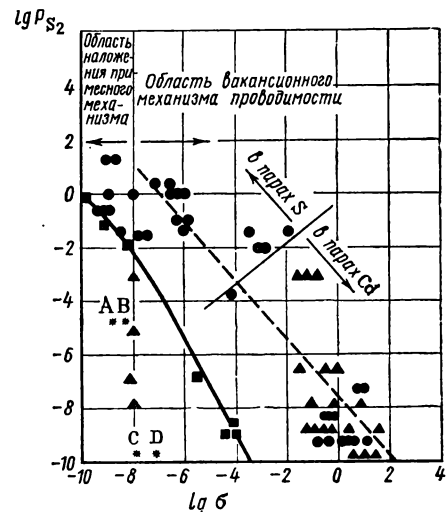


Рис. VIII.26. Зависимость $\lg P_{S_2} = f(\lg \sigma)$ для монокристаллического CdS по [45]. Левая кривая по рис. VIII.24

двумя путями: 1) на монокристаллах, закаленных после высокотемпературной обработки в парах серы и кадмия и 2) на монокристаллах сульфида кадмия непосредственно в процессе обработки при высоких температурах.

Для этого в [45] были учтены данные работы [46] по кинетике диффузии в сульфиде кадмия и рассчитано время, необходимое при заданных температурах для достижения равновесия в конечном образце. При этом опять-таки были приняты специальные меры по предупреждению попадания кислорода в образцы. На рис. VIII.26 черными кружками представлены результаты измерения электрической проводимости монокристаллов сульфида кадмия, закаленных после термической обработки в парах кадмия и серы при 850°C (по работе [45]). Там же для сравнения изображены данные работы [32] на поликристаллических образцах (квадраты) и [45] на монокристаллах (треугольники). Полный разброс точек в работе [33] уже обсуждался выше. По сравнению с кривой из [32] данные исследования [61] (кружки) позволяют провести четкую кривую, лежащую правее кривой, полученной в [32]

для поликристаллических образцов. Это естественно. Важно, что фигуративные точки образцов, подвергнутых специальной обработке кислородом (точки A, B, C, D), попали в ту же область, что и некоторые точки из работы [33]. Это подтверждает предположение авторов [32] об ответственности за подобные «выбросы» кислорода, резко снижающего, в данном случае, проводимость (см. § VIII. 20). Зависимо-

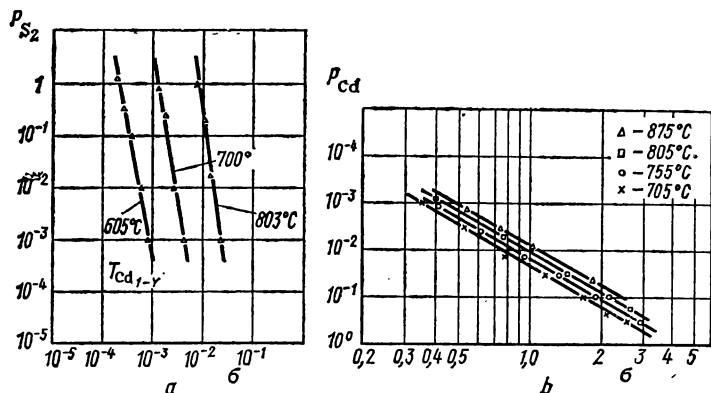


Рис. VIII.27. Зависимости $P_{S_2} = f(\lg \sigma)$ (a) и $P_{Cd} = \varphi(\lg \sigma)$ (b) для монокристаллического $\overline{\text{CdS}}$ по [45]

сти $\lg P_{S_2} = f(\lg \sigma)$ и $\lg P_{Cd} = f(\lg \sigma)$ для монокристаллов CdS даны на рис. VIII.27. В [45] была изучена термодинамика вакансий в сульфиде кадмия.

В заключение отметим, что в чисто теоретическом плане важная проблема ширины области гомогенности структур вычитания нашла освещение в рамках статистической физики. Здесь мы вынуждены ограничиться указанием на несколько основных работ: Шоттки и Вагнера [34], посвященную фазам с узкой областью гомогенности, Андерсона [35], посвященную фазам с широкой областью гомогенности, Фаулера и Гуггенгейма [36] по общей теории фаз переменного состава. См. также [11], гл. 2.

§ 19. Неизменность прецизионно снятого периода идентичности и суждения об отсутствии области гомогенности фазы

С изменением индексов x и y в формулах AB_{1-y} или A_{1-x} В фазы переменного состава ее период идентичности в общем случае изменяется. Прецизионная съемка периода идентичности a (в точности до $\pm 0,00005$ нм) в ряде случаев позволяет выявить наличие фазы переменного состава. Поэтому проведение такой съемки следует считать весьма желательным.

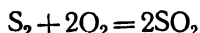
В то же время получение «отрицательных» результатов (т. е. установление факта, что периоды идентичности фазы, которой приписывается переменный состав, в общем в пределах точности эксперимента не отличаются) очень часто приводит исследователей к выводу, что перед ними фаза постоянного состава. Такого рода суждения только на подобном основании следует считать грубо ошибочными. В самом деле, в случае, например, кубических фаз переменного состава с широкой областью гомогенности, как показано, например, в [37], потеря 40% атомов из подрешетки В влечет за собой сжатие периодов идентичности на $0,00400 \div 0,00004$ нм. Значение $\Delta a = \pm 0,00400$ нм на 40% вакансий в подрешетке следует считать максимально большим. Потеря 0,0004 атомов дает максимальное сжатие периода идентичности — $\Delta a = 0,000004$ нм, среднее — $\Delta a = 0,0000004$ и минимальное — $\Delta a = 0,00000004$ нм.

Отсюда следует, что на каждые 10^{-2} возможных вакансий в подрешетке $\Delta a_{\text{макс}} = 10^{-6}$ нм; $\Delta a_{\text{средн}} = 10^{-7}$ нм и $\Delta a_{\text{мин}} = 10^{-8}$ нм. Для таких полупроводников, как сульфид свинца и особенно сульфид кадмия, область гомогенности весьма узка; концентрация вакансий достигает значения порядка 10^{-4} и при средних значениях Δa выявить наличие колебаний Δx или Δy не удастся без существенных модификаций методики рентгеновского анализа.

Сегодня наиболее чувствительными методами выявления наличия узких областей гомогенности полупроводников являются исследования зависимостей $\lg P = f(\lg \sigma)$, $n = F[\lg P, (1000/T)]$ и др., т. е. методы химической термодинамики, творчески объединяемые с методами полупроводниковой электроники, особенно методом эффекта Холла (см. [44]).

§ 20. О влиянии кислорода на свойства сульфидов

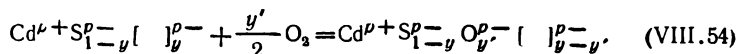
Кислород принято считать окислителем, водород — восстановителем. Менее известно, что водород может играть роль окислителя. Например, при взаимодействии с литием водород, подобно хлору (в приближении электростатической модели), присоединяет электрон, образуя гидрид $\text{Li}^+ \text{H}^-$ со структурой, аналогичной $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$. Совершенно неожиданным кажется, на первый взгляд, что кислород может играть роль восстановителя, как на это указано в [18], применительно к полупроводниковым сульфидам. При впуске ничтожных следов O_2 в атмосферу синтеза CdS кислород вступает во взаимодействие с парами серы по уравнению



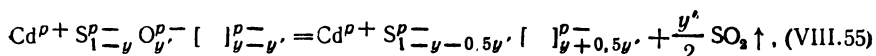
характеризуемому константой равновесия $K = P_{\text{SO}_2}^2 / P_{\text{S}_2} P_{\text{O}_2}^2$, и уменьшает P_{S_2} .

В [15] указано на возможность другого, вакансионного, механизма восстановительного влияния кислорода, важного для понимания

поведения сульфидов, особенно в пленочной технике. Реакция



влечет за собой уменьшение концентраций вакансий и понижение $\lg \sigma$. Но при достаточно высокой температуре и надлежащем вакууме сера и кислород испаряются в виде SO_2 :



причем возникают и вакансии, ранее «временно» занятые кислородом, и вакансии, ранее занятые $y'/2$ атомами серы. Таким образом, так же, как обработка паром кадмия образца сульфида кадмия (содержащего предельные концентрации вакансий $[\text{I}^{\rho-}$ после откачки серы) влечет за собой дальнейшее повышение концентраций вакансий в подрешетке серы, обработка того же образца следами кислорода может вызвать такой же эффект, но по другому механизму.

§ 21. Влияние очень малых добавок оксида кадмия на свойства сульфида кадмия

В § VIII.18 мы уже говорили о значении неконтролируемого влияния кислорода на свойства сульфида кадмия. Чтобы учесть это влияние, на первом этапе мы создавали в [32] препятствия доступу кислорода в сульфид.

С точки зрения влияния на полупроводниковые свойства сульфида наиболее интересно введение очень малых концентраций кислорода с сохранением однофазности системы. В [45] мы исследовали псевдобинарную систему $\overline{\text{CdS}}-\overline{\text{CdO}}$ в области, очень близкой к вершине $\overline{\text{CdS}}$. Это позволяет вводить кислород непосредственно в процессе роста монокристаллов и избежать медленных процессов диффузии кислорода в сульфид. В отличие от систем $\overline{\text{CdS}}-\overline{\text{CdSe}}$ или $\overline{\text{ZnS}}-\overline{\text{ZnSe}}$, дающих непрерывные твердые растворы, в которых все составляющие атомы охатуются и после образования раствора, в твердых растворах $\overline{\text{CdS}}-\overline{\text{CdO}}$ возможно протекание многих реакций.

В [48] был синтезирован окисульфид кадмия с концентрацией окиси кадмия от 0,01 до 5 мол. долей, %, методом конденсации из пара в закрытой вакуумированной ампуле, защищенной кварцевой рубашкой с аргоном от диффузии воздуха. При 1373 К рост продолжался примерно 100 ч. С увеличением концентрации оксида скорость роста резко падала.

Оказалось, что многие свойства монокристаллического сульфида кадмия с введением следов кислорода претерпевают огромные изменения.

В частности, в области концентраций $\overline{\text{CdO}}$ порядка 0,1 мол. долей, %, кривые зависимости состав — свойство имеют экстремумы. Так,

кривая темновой проводимости имеет очень резкий минимум (изменение логарифма на 10 единиц!). Кривая отношений темнового и светового сопротивления $S_T/S_{\text{св}}$ имеет очень резкий максимум (изменение

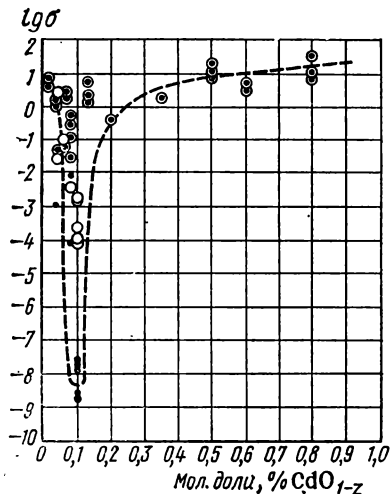


Рис. VIII.28. Зависимость проводимости $\lg \sigma$ от концентрации CdO в фазе $\text{CdS}(\text{CdO})$ монокристалл:
• точки темновой проводимости; ○ точки световой проводимости;
— кривая для темновой проводимости с резким минимумом при 0,1 мол. долей, % CdO_{1-2}

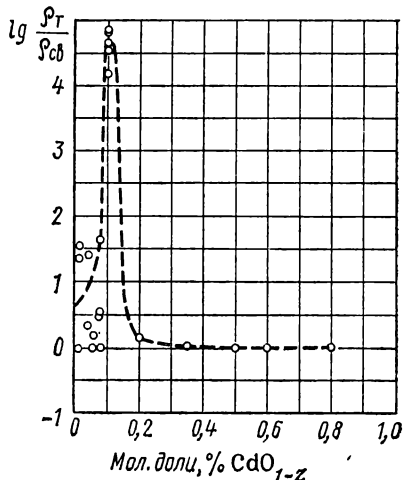


Рис. VIII.29. Зависимость отношения $\rho_{\text{темн}}/\rho_{\text{свет}}$ монокристаллического $\text{CdS}(\text{CdO})$ от концентрации CdO по [48].

на 5 порядков!). На 5 мм смещается край $\lambda_{\text{гр}}$ полосы поглощения, образуя четкий минимум. Кривая зависимости периодов идентичности S при той же концентрации CdO проходит через максимум (рис. VIII.28, VIII.29).

§ 22. Особые формы диаграмм состояния полупроводниковых систем

Диаграммы состояния полупроводниковых систем. Современный физико-химический анализ рассматривает как практически реальный случай диаграммы состояния рис. II.4—II.8 и следующие, в которых масштаб по абсциссе не бывает крупнее чем 1—0,1 %. Это обосновано тем, что при изменении состава на 0,01 ат. долей, %, как это обычно бывает в случае металлов и сплавов, изменение свойства незаметно. Но свойства полупроводниковых фаз иногда чувствительно изменяются при изменении состава на 10^{-6} и даже 10^{-8} . Столь значительное влияние примесей другого сорта атомов обосновано в § IV.8 на примере влияния следов примеси As на свойства Ge и Si. Это озна-

чает, что диаграммы состояния, показанные на рис. II.4—II.5 и следующих, в случае полупроводников нуждаются в изменениях. Вертикальные линии, отвечающие «чистым» А, В и АВ, практически расширяются в целые области твердых растворов, как если бы мы разглядывали диаграмму рис. II.5 и следующие в лупу с увеличением в миллион раз.

Эта особенность полупроводниковых фаз требует изменения масштаба по абсциссе в 10^5 — 10^6 раз. Так как осуществить подобное изменение для всей диаграммы невозможно, то в литературе предложены

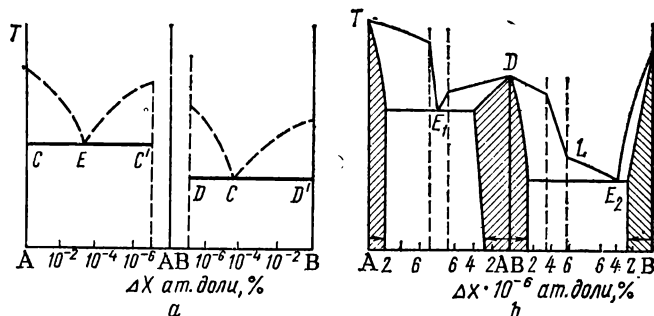


Рис. VIII.30. Диаграммы состояния полупроводниковых систем:

a — с логарифмическим масштабом по абсциссе; *b* — частично крупномасштабная по [12]

диаграммы двух типов. Первый применяется в работах, например, голландских исследователей [28], в частности в их диаграмме плавкости сульфида свинца (см. рис. VIII.17, *a*). Масштаб по абсциссе — логарифмический. Таким образом, диаграмма плавкости системы Pb—S резко увеличена в области соединения $Pb_{1-x}S_{1-y}$. По абсциссе откладывается не значение x (ат. доли, %, серы или свинца, считая от 0 ат. долей, %, например от Pb, как обычно), а значение разности $x_{Pb} - x_S$ от точки, отвечающей PbS, в сторону, где свинца больше, и $x_S - x_{Pb}$ в сторону, где серы больше, т. е. откладывается избыток одного из компонентов. Этот тип диаграммы имеет, с нашей точки зрения, один существенный недостаток — исследователь быстро выходит за пределы интересующей его области.

На рис. VIII.30, *b* представлена частично крупномасштабная диаграмма плавкости, предложенная в [15]. На этой диаграмме откладывается содержание Δx второго компонента в единицах 10^{-6} ат. долей, %, В, считая от А вправо; содержание $x \cdot 10^{-6}$ ат. долей, %, А, считая от В влево, и $\Delta x \cdot 10^{-6}$ от АВ в обе стороны, т. е. масштаб обычный, равномерный, но в миллионных долях ат. долей, %. Не представляющая интереса большая часть диаграммы врезается, что показано вертикальным пунктиром. Характер вырезанной части диаграммы показан: в левой части между А и АВ имеется

эвтектическая точка E_1 , в правой части между АВ и В — монотонный спад температур плавления от АВ к эвтектике E_2 . При таком способе построения диаграммы состояния в крупном масштабе представлены собственно лишь интересующие нас в данном случае крайне узкие области гомогенности, отвечающие Δx вблизи АВ и x вблизи А или В.

Диаграммы с логарифмическим масштабом, как и частично крупномасштабные, могут оказать значительную помощь в случае соединений с очень узкой областью гомогенности при решении как теоретических, так и некоторых прикладных задач.

Современная теория фаз переменного состава глубоко затронула три вопроса, имеющие принципиальное значение: а) почему возникают дальтони́ды с широкой или узкой областью гомогенности? б) почему термодинамически устойчивы предельные или непердельные односторонние фазы? в) почему образуются полупроводниковые односторонние фазы n - или p -типа?

Ответ на первый вопрос вытекает из рассмотрения огибающих G^M -кривых (см. § VII.8), если исходить из теории растворов и из рассмотрения статистической термодинамики образования дефектов кристаллической решетки и их взаимодействия между собой [34], [35], [36] (см. также [11], гл. 10).

Ответ на второй вопрос опирается на те же представления, что и ответ на первый вопрос. В обоих случаях имеющиеся в литературе подходы поводов для острой дискуссии не давали.

Ответ на третий вопрос связан с возникновением зарядов того или иного знака на носителях и в некоторых случаях опирался на недоразумения. Его мы коснемся в данном параграфе.

Выше мы объясняли, почему образуется, например, сульфид свинца n - или p -типа тем, что если испаряются, допустим, атомы серы, заряд остается на вакансии и размазывается в решетке. Электроны, будучи гораздо слабее связаны с валентной зоной, чем электроны обычного иона серы, образуют донорный уровень. Если же испаряются атомы свинца, то в подрешетке свинца возникают $+$ заряды, связанные с вакансиями, и образуют акцепторный уровень. Это дало повод многим авторам (см., например, [5], с. 221) для объяснения знака носителей сопоставлять кривые зависимости логарифмов давления пара компонентов (простых веществ) А и В (как функций обратной температуры). При этом предполагалось, что если неметалл (В) испаряется легче металла (А), то полупроводник будет электронного типа, в противном случае — дырочного типа.

Ярким примером является теллурид цинка ($\overline{\text{ZnTe}}$). Сульфид и селенид цинка являются электронными полупроводниками, теллурид — дырочным. В [5] это объясняется тем, что давление пара цинка выше, чем теллура, и в теллуриде вакансии возникают в подрешетке цинка (рис. VIII.31).

Однако при сопоставлении (рис. VIII.31 с рис. VIII.17) становится очевидной недопустимость такого вывода. В самом деле, давление

пара кислорода несравнимо выше, чем меди. Значит, куприт Cu_2O , как и Cu_2S , должен быть полупроводником n -типа. В действительности же это полупроводники p -типа. Так как давление пара серы гораздо выше, чем свинца, сульфид свинца должен быть полупроводником n -типа, но в строго определенных условиях синтеза (см. § VIII.14) это полупроводник p -типа.

В чем же дело? В недопустимости подобных выводов во всех случаях, когда свободная энергия процесса $A + B = AB$ отрицательна и достаточно велика. Так, свойства NaCl далеки от свойств и натрия

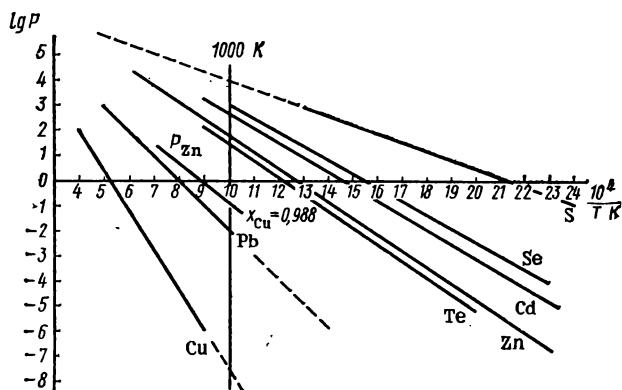


Рис. VIII.31. Зависимость $\lg P = 10^4/T$ К для разных простых веществ

и хлора и при нагревании испаряются не натрий и не хлор, а молекулы NaCl . Другое дело, если свободная энергия образования AB мала, как при взаимодействии меди и цинка или цинка и кадмия (см. § VII.5—VII.8 и VIII.22). В этом случае, например, можно разогнать оба компонента: из сплава CuZn будет улетучиваться цинк.

Так как свободная энергия образования халькогенидов цинка, свинца и др. достигает нескольких десятков кДж/ф. м., то условия сублимации их компонентов определяются уже не давлением пара исходных простых веществ, а давлением пара твердого соединения AB (гораздо меньшим) и упругостью его диссоциации в паре.

Бребрик [49] исходил из гипотезы, что преимущественное возникновение вакансий в подрешетке одного из компонентов соединения возможно, если свободная энергия его образования из простых веществ достаточно велика, чтобы кристалл после образования вакансий в одной из подрешеток остался в области термодинамической устойчивости. В [11], с. 142 мы указывали, что как ни привлекательна, на первый взгляд, эта точка зрения, она не может быть поддержана. Конечно, достаточно большое значение свободной энергии образования действительно необходимо, чтобы исходные летучести простых веществ не определяли условий его разложения. И только. Вопрос же о существ-

вовании области гомогенности — широкой или узкой, симметричной относительно стехиометрического состава (двухсторонняя фаза) или смещенной в сторону одного из компонентов (односторонняя фаза) — должен рассматриваться в связи с ходом огибающей кривой G^M вблизи дистектической точки.

Обратимся к фактам. Окись магния образуется с огромным уменьшением свободной энергии ($\Delta G_{298}^\circ = -572,3$ кДж/ф. м.), но практически это соединение постоянного состава. Напротив, окись цинка образуется с гораздо меньшим уменьшением $\Delta G_{298}^\circ = -32,03$ кДж/ф. м., но несмотря на это ZnO — соединение переменного состава с узкой областью гомогенности. ΔG_{298}° образования TiO всего 171,7 кДж/ф. м., но ширина области гомогенности очень велика (см. § VII.4).

Таким образом, сопоставление значений ΔG_{298}° и ширины области гомогенности могло бы дать повод к противоположному выводу. Но и он не может быть обоснован. Речь идет, как мы знаем (см. § VII.9—VII.11), не столько об абсолютной глубине минимума, сколько о форме G^M -кривой фазы и огибающей G^M -кривой системы.

Учет природы химической связи играет в наших выводах немалую роль. У алмаза и графита энергии атомизации почти одинаковы, но первый — диэлектрик, второй — металл. Поэтому ограничиваться только рассмотрением термодинамических функций было бы неверно, хотя роль последних очень велика.

Скэнлон также высказывал мнение [59], что тенденция образовывать соединения переменного состава зависит от характера химической связи. Соединения с ковалентными связями реже и меньше отклоняются от стехиометрии, чем с ионными и особенно металлическими. В ионных структурах образование структуры вычитания связано с возможностью возникновения ионов иной валентности [3]. Так, образование соединения Cu_{2-x}O объясняется, в частности, малой энергией перехода одновалентной меди в двухвалентное состояние, вследствие чего меньшее число атомов меди может распределить между собой заряд большего их количества, отвечающего стехиометрическому составу, и образовать вакансии в подрешетке меди.

С целью полуколичественного обоснования подобной модели в [15] было указано, что энергия перехода атома Cu в двухвалентное состояние требует затраты всего 5 эВ. Это облегчает существование дырочных полупроводников Cu_2O и Cu_2S . Напротив, ZnS_{1-y} существует только как электронный полупроводник: перевод атома Zn в трехвалентное состояние ($3d^9 4s^1 4p^2$) требует затраты энергии примерно 16 эВ. Но, по-видимому, ввиду значительного усиления металлических свойств теллура можно ожидать смещения электрона в сторону цинка, к структуре $\text{Zn}^- \text{Te}^+$. Ионизационный потенциал $\text{Zn } I_1 = 9,391$ эВ, $\text{Te } I_1 = 9,01$ эВ [50].

§ 23. Особочистые вещества; классы чистоты. Обращение с особочистыми веществами для полупроводниковой электроники

Классы чистоты. Исключительная чувствительность полупроводников к следам примесей влечет за собой ряд чисто технологических и экономических следствий их необычной диаграммы состояния. Одним из важнейших является поставленная в неслыханном до сего времени аспекте проблема особочистых веществ для полупроводниковой техники. В самом деле, если, как это было до самого последнего времени, свойства фаз практически не изменяются с добавлением примесей в концентрации, меньшей $10^{-2}\%$ (т. е. содержанием основного вещества 99,99%), являются вполне чистыми для научных и практических целей. Но уже промышленность мирного использования атомной энергии поставила на повестку дня в 40-х годах нашего века задачу очистки ряда веществ от некоторых примесей (например, имеющих высокие сечения захвата нейтронов, типа бора) до содержания их порядка 10^{-5} — $10^{-6}\%$. И лишь полупроводниковая техника впервые столкнулась с необходимостью в иных случаях довести содержание примесей до 10^{-6} — $10^{-8}\%$. В [12], [51] была принята на ближайшие годы нижняя граница содержания примесей $10^{-10}\%$. Там указывалось, что чистый полупроводник с шириной запрещенной зоны в 1 эВ имеет при комнатной температуре в зоне проводимости примерно 10^{11} электронов на 10^{23} атомов в 1 см^3 . Если каждый атом примеси, концентрация которой равна 10^{-10} ат. долей, %, отдаст в зону проводимости 1 электрон, то всего будет отдано $10^{23}/10^{12} = 10^{11}$ атомами примеси 10^{11} электронов, что соизмеримо с исходной концентрацией электронов в зоне проводимости беспримесного полупроводника. Очевидно, что граница чувствительности к примесям, смещаясь в ту или другую сторону, в зависимости от ширины запрещенной зоны полупроводника и от условий его применения лежит в среднем около 10^{10} ат. долей, %.

Здесь необходима оговорка: далеко не все отрасли полупроводниковой электроники нуждаются в столь чистых полупроводниках. Так, для производства термоэлектрогенераторов, термисторов и других пригодны, а по экономическим соображениям более целесообразны полупроводники менее высокой чистоты. Но, например, для приборов, работающих на принципе использования свойств p — n -переходов, — диодов, транзисторов, оптических квантовых генераторов — требуются материалы повышенной чистоты. И даже для легирования приходится использовать иной раз весьма чистый материал.

Исходя из этого в [51], с. 108 было предложено разбить особочистые материалы для полупроводниковой техники на классы чистоты, приведенные и охарактеризованные в табл. VIII.6. Эти классы чистоты были приняты как союзный стандарт.

Табл. VIII.6 нуждается в следующих комментариях. Характеристика чистоты вещества по содержанию основного компонента возможна в настоящее время только до 99,99%. Даже

Таблица VIII.6

Классы чистоты индивидуальных веществ и полупроводников по [15], [51]

Маркировка		Содержание основного компонента, %		Содержание определенных примесей, %
класс чистоты	цвет	реальное	условное*	
A1	Коричневый	99,0—99,9		1,0—0,1
A2	Серый	99,9—99,99		10 ⁻¹ —10 ⁻²
B3	Синий		(99,99—99,999)	10 ⁻² —10 ⁻³
B4	Голубой		(99,9 ₉ —99,9 ₉ 9)	10 ⁻³ —10 ⁻⁴
B5	Темно-зеленый		(99,9 ₉ —99,9 ₉ 9)	10 ⁻⁴ —10 ⁻⁵
B6	Светло-зеленый		(99,9 ₉ —99,9 ₉ 9)	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶
C7	Красный		(99,9 ₉ —99,9 ₉ 9)	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁷
C8	Розовый		(99,9 ₉ —99,9 ₉ 9)	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁸
C9	Оранжевый		(99,9 ₉ —99,9 ₉ 9)	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁹
C10	Светло-желтый		(99,9 ₉ —99,9 ₉ 9)	10 ⁻⁹ —10 ⁻¹⁰

* Вместо x знаков 9 пишется для сокращения 9x, например 99,9₉ 9 означает 99,999999.

99,999% охарактеризовать современными аналитическими методами нельзя или нелегко. Поэтому классами чистоты A1 и A2 ограничиваются возможности прямого определения содержания основных компонентов вещества. Нередко встречающиеся в научной литературе и особенно в заводских технических требованиях на материалы характеристики вроде 99,9999% ошибочны, так как они невыполнимы.

Классы чистоты B3—B6 и C7—C10 характеризуют чистоту только по содержанию определяемых примесей. Следовательно, если сумма примесей всех элементов составляет, допустим, 10⁻⁶%, то по разности можно условно принять, что содержание основного вещества составляет 100—10⁻⁶%. Но осуществить определение всех элементов периодической системы обычно невозможно. Поэтому для практических целей ограничиваются характеристикой содержания «определяемых» примесей, заданных в технических требованиях. Число таких контролируемых примесей обычно 10—20. Применяя, например, спектральный и спектрохимический методы анализа (а иногда и другие), можно уверенно сказать, что и многие иные элементы (числом 40—50) содержатся в концентрациях ниже 10⁻²—10⁻³%. Но тем не менее, как правило, их суммарная концентрация, равная, например, 10⁻³%, не позволяет утверждать, что содержание основного компонента больше чем 99,99% ввиду возможности присутствия неопределенных компонентов, например кислорода.

Характеристики концентраций примесей, отвечающих классам B обычно не требуют особых разработок и отвечают тривиальным мето-

дам новой аналитической техники последнего десятилетия. Напротив, характеристики концентраций примесей, отвечающих классам С, обычно требуют доработки или хотя бы проверки аналитических методик, а иногда и специальной разработки последних. Наиболее перспективными путями определения примесей в концентрациях 10^{-8} — 10^{-10} % являются радиоактивационный (нейтронографический и др.), масс-спектрометрический и т. д.

С повышением класса чистоты на 1 ступень стоимость изготовления килограмма вещества увеличивается в 10 (если не в 100) раз ввиду необходимости разработок новых технологических и аналитических методик, применения специальной аппаратуры и тары, а иногда полной перестройки цехов и даже строительства новых промышленных предприятий. Кроме того, для таких разработок требуется иной раз значительное время. В подобных случаях темпы развития новой техники могут быть замедлены во много раз по техническим и экономическим причинам. Поэтому составление технических требований и технических условий на предприятиях полупроводниковой электроники является весьма ответственным делом и должно всесторонне продумываться.

§ 24. Некоторые требования к производству особоличистых полупроводников и материалов для полупроводниковой техники

Наиболее распространено мнение, что получение особоличистых веществ — это прежде всего проблема глубокой очистки менее чистых фаз того же состава. Надо сказать, что такое мнение справедливо лишь отчасти. Вместо того чтобы получать сначала менее чистое вещество, погрывая под миллионами атомов кристаллической решетки атомы примеси, во многих случаях разумнее осуществлять получение сразу возможно более чистого вещества.

Основные принципы создания этой технологии процесса сводятся прежде всего к следующему:

1. Исходное сырье по возможности не должно быть полиметаллическим, а методы переработки должны быть по возможности селективными, т. е. позволять разделение компонентов на резко разграниченные функции по составу.

2. При составлении техноэкономического обоснования при выборе метода переработки нельзя ограничиться только стадиями получения промежуточного продукта даже с чистотой 99,99%, если конечным продуктом является препарат, например, класса В6, ибо может оказаться, что конечный продукт обойдется дешевле и его производство потребует более простой и экономичной технологии, если применить метод, дающий несколько более дорогой промежуточный продукт, но с меньшей концентрацией не учитываемых в этом классе (допустим А2) примесей (порядка 10^{-4} %) и более ограниченным их ассортиментом. Поэтому инженер радиоэлектроники (и вообще любой отрасли техни-

ки), заинтересованный в наиболее чистых материалах без неожиданных, неконтролируемых примесей, должен всерьез интересоваться исходным сырьем и методами его переработки на металлургических и химических предприятиях. Сам по себе анализ исходного сырья может дать ценные указания для последующего контроля фактического распределения и фактического содержания примесей.

3. При переработке продуктов чистотой классов А и выше подлежат учету и контролю следующие факторы:

а) очистка воздуха в лабораториях и цехах от пыли. Для этого не всегда обязательны установки кондиционирования, иногда можно обойтись дешевыми пылеулавливающими устройствами, разработанными нашей техникой;

б) такое устройство вытяжной и приточной вентиляции, которое исключало бы попадание активных газов и пыли из одного помещения в другое;

в) такое расположение аппаратуры, чтобы в одном помещении перерабатывались фазы с минимальным количеством посторонних компонентов.

В связи с этим большое значение приобретает вопрос о размерах цеха. Конечно, очень импозантно выглядят огромные цеха, напоминающие стадионы. Но если в этих цехах работают с самыми разнообразными веществами, то постепенно происходит заражение всей территории цеха и аппаратуры разнообразными примесями, неизбежными при перегрузке и транспортировке. Это приводит к попаданию посторонних по отношению к сырью и технологическому процессу примесей в особочистые материалы и к неожиданным сюрпризам при создании полупроводниковых приборов.

Чем чище должны получиться или чем более чистыми должны использоваться материалы, тем больше оснований избегать в данном помещении производственных процессов с посторонними материалами и отказываться от огромных цехов и лабораторий в пользу меньших, изолированных друг от друга помещений. Наконец, пластмассовую арматуру (трубы, краны, светильники и т. п.) следует предпочитать металлической. Светильник должен быть выпуклым (шар, полушарие, груша), лишенным углублений, где могла бы скапливаться пыль. Расположены они должны быть низко, чтобы к ним можно было дотянуться трубой пылесоса, или быть оборудованы системой пылеотсоса.

4. В производствах, где материалом является вода, особое внимание должно быть уделено ее глубокой очистке, в том числе через правильно выбранные ионообменные смолы.

5. Тара для особочистых материалов должна быть из специальных полимерных материалов. Емкость тары подчиняется особым требованиям, ибо ее содержимое должно быть израсходовано в 1—5 приемов во избежание загрязнений при отборе проб (который должен быть строго регламентирован).

§ 25. О технических требованиях и заказах на особочистые материалы и о работе с ними

Сказанное в предыдущих параграфах нуждается в еще в некоторых дополнениях. При заказах на особочистые материалы следует помнить, что надо тщательно составлять требования. Допустим, необходима медь определенного класса чистоты в количестве 1 кг. Нельзя ограничиться этими данными. Следует указать, допустим, «фольга такой-то толщины» или «проволока диаметром таким-то», или «порошок» и т. п. Ограничившийся указанием лишь общей массы рискует получить килограммовую болванку и затем решать задачу, как без загрязнения отделить от нее 1 г.

При заказе реактивов и порошкообразных материалов в количестве, допустим, 1 кг, надо указать объем или массу упаковки, например 1000 ампул по 1 г или 100 по 10 г, или 10 по 100 г и т. п. Дело в том, что особочистый материал желательно израсходовать в один прием, хуже если в 2—5 приемов. При каждом взятии доли имеется определенный риск загрязнения. После многократного взятия доли особочистый материал может потерять свою ценность вместе с качеством.

При получении особочистого материала надо немедленно занести в книгу хранения данные паспорта и сам паспорт хранить в сейфе. Утеря паспорта означает обесценивание материала. С утерей паспорта и паспортных данных приходится на практике встречаться, к сожалению, не столь уж редко. И это следует рассматривать как чрезвычайное происшествие.

Тара с особочистым материалом, если он хранится в шкафу вместе с другими материалами, должна быть вставлена в стакан, чтобы следы данного особочистого материала не попали с наружных стенок тары на полку шкафа и с нее на тару с другими реактивами, которые могут быть загрязнены.

При необходимости неоднократного взятия доли реактива из тары ни в коем случае нельзя вставлять в тару ложку или шпатель. Вещество должно пересыпаться из тары в тару (для взятия доли). Эта последняя должна тщательнейшим образом очищаться предварительно. Широко распространенный «метод» отсыпания реактива в кусочек кальки следует считать недопустимым, равно как и не менее распространенный прием: пакетик с веществом кладется в карман или в сумочку (!!).

Пробку от тары с особочистым веществом ни в коем случае нельзя класть на лабораторный стол. Ее следует держать в руках или класть на предварительно подготовленную чисто вымытую чашку Петри и т. п. В противном случае на столе остаются следы реактива, загрязняющие другие реактивы по схеме: тара № 1 — пробка на столе от тары № 1 — пробка от тары № 2 — тара № 1 и тара № 2 и т. п.

Иногда приходится отделять от образца, например металлической палочки, небольшую часть. Особочистый металл обрабатывать кусачками или ножовкой нельзя. Одним из приемов, который можно реко-

мендовать, является расплавление металла в высоковакуумной печи, в которой может быть укреплен воронка с образцом. Расплавленный металл через оттянутый кончик воронки мелкими каплями стекает в приемник, застывая при падении.

Другим приемом является сублимация образца в нагревателе и конденсация пара на инертной подложке (см. § VIII.29).

Особочистую воду, кислоты и т. п. хранить в стекле нельзя: оно отдает в раствор свои компоненты. Для этой цели подходят особые сорта пластмасс, иногда кварцевые ампулы.

Общая рекомендация: прежде чем приступить к работе с особочистыми материалами, тщательно продумать все детали операций; работа эта очень не проста, риск загрязнения и брака огромен.

§ 26. Об использовании при получении особочистых полупроводников и других материалов некоторых принципов генетической систематики

Генетическая систематика была разработана нами в 1936 г. [41], [25] как принципиальный подход к выбору путей получения твердых фаз с заданными свойствами. Мы остановимся на ней в той мере, в какой она может дать указания применительно к получению особочистых материалов.

В ней методы получения твердых тел делятся на 4 генетических типа: GI, GII, GIII и GIV. Первые два отвечают укоренившимся в физике представлениям о путях синтеза кристаллов. Остальные два широко использовались в химии для получения вещества (например, АВ), но как пути получения кристаллов АВ с заданными свойствами не рассматривались. В физике же один вид уравнений получения вещества АВ приводил к причислению таких процессов к химическим, почему в принятой в курсах физики систематике методов получения кристаллов эти пути не упоминались [5], на что в [41] было указано впервые (см. [25]).

Из сказанного следует, что надо различать в химических уравнениях образования соединений в виде твердых фаз две стороны: а) образование в е щ е с т в а АВ (обозначенном ниже $\overline{AB}$) и б) образование из вещества к р и с т а л л а : $\overline{AB} = AB_{\text{тв}}$, иногда идущее одновременно, иногда с некоторым сдвигом во времени.

Тип GI. Получение кристаллов из имеющегося в системе вещества того же состава (звездочкой отмечены пути получения, представляющие для наших целей наибольший интерес):

а) из пара*, например $Ge_{\text{пар}} = Ge_{\text{крист}}$;

б) из жидкости* (расплава), например $Ge_{\text{распл}} = Ge_{\text{крист}}$;

в) из твердого или аморфного вещества*, например $C_{\text{сажа}} = C_{\text{графит}}$.

К реакциям а) и б) мы вернемся в следующем параграфе. Реакции типа GI в) часто идут в присутствии катализаторов и следует

выбирать такие, коэффициент распределения которых позволяет легко удалять их в производстве полупроводников.

Тип GII. Получение кристаллов из имеющегося в системе вещества того же состава, но в растворенном состоянии:

а) растворитель не входит в решетку кристалла, например $KCl_{aq} = KCl + aq$ (aq означает водный раствор);

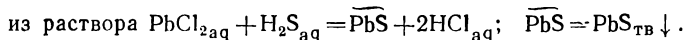
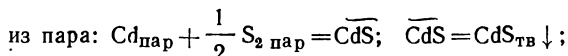
б) растворитель входит в решетку кристалла, например $LiCl_{aq} = LiCl \cdot 2H_2O + aq$.

Поскольку в системах типа GII следы растворителя могут входить не только в узлы, но и в протяженные дефекты, особенно в микроверны, для полупроводников практически тип GIIa переходит в тип GIIб и с этим необходимо заранее считаться. Если осуществлять кристаллизацию $\overline{AB}$ из раствора в А, где имеется избыток компонента А, кристалл же является фазой переменного состава, например $AB_{1-y} [I_y]$, то вхождение А в решетку кристалла влечет за собой увеличение значения индекса y и концентрации заряженных вакансий в подрешетке В. Пример — кристаллизация $InSb$ из расплава в In или в Cd . Тип GII может оказаться очень удачным при необходимости, например, легирования кристаллизующегося полупроводника $InSb$ растворителем (например, Cd).

Следующие типы предусматривают кристаллизацию вещества, образующегося одновременно в результате параллельно идущей химической реакции.

Тип GIII. Получение кристалла из вещества, образующегося одновременно в результате химической реакции, идущей вне объема роста кристалла (например, $A + B = \overline{AB}$; $\overline{AB} = AB_{TB}$):

а) вещество кристалла образуется во всем реакционном объеме путем взаимодействия газов, паров или растворов, например:

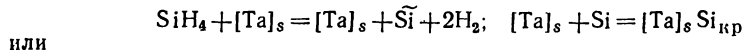


Кристаллическая фаза выпадает в этих случаях очень мелкодисперсной (причем в ряде случаев следует правилу ступеней, см. § VI.4, т. е. сначала выделяется метастабильная форма). Вызвано это тем, что при протекании реакции сразу во всем объеме возникают миллиарды зародышей, растущих одновременно. В большинстве случаев на зародыши ничтожной величины налетают не только отдельные ионы или молекулы, но и конгломераты возникающего в аморфной форме вещества в виде мельчайших новообразований. На поверхности кристаллического зародыша они образуют разно ориентированные блоки — мозаику, быстро растащую веществом, поскольку одновременно в системе реагируют и газы.

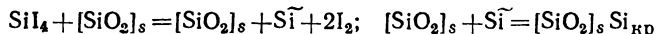
Получается мелкодисперсная плохо рекристаллизованная кристаллическая фаза, иногда с сорбированными газами;

б) вещество кристалла образуется на достаточной нагретой стенке сосуда, а затем на грани кристалла, растущего из вещества, возникающего при налетании молекул газа на горячую стенку (грань) твердой фазы.

Этот путь приводит к образованию компактного поли- или монокристаллического материала с десорбированными газами. Например:

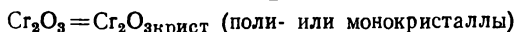
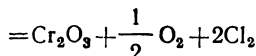
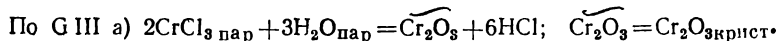


или



$[\text{Ta}]_s$ или $[\text{SiO}_2]_s$ означает «стенка» из тантала, соответственно из кварца. Практически в колбу, где проходит нагретая до каления танталовая лента, играющая роль стенки, пропускают пар SiI_4 с инертным газом или без него. Кремний оседает на «стенке». Или сквозь колбу пропускается кварцевая трубка (нагреватель) (внутри которой проходит платиновая или хромоникелевая лента), на которой разлагается SiI_4 .

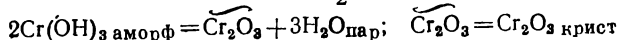
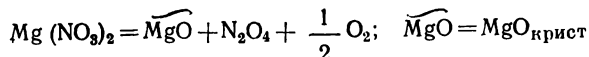
При кристаллизации по типу GIII б) возникает компактный и хорошо кристаллизованный материал со значительно меньшим количеством протяженных дефектов. В [41] отмечалось, что, например, окись хрома можно получить по типам GIII а) и GIII б) в виде совершенно различных, абсолютно непохожих материалов.



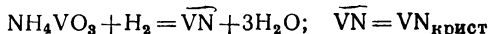
В первом случае выпадает светло-зеленый, мажущий, похожий на пудру порошок с большой сорбирующей поверхностью. Во втором случае на нагретой до 600°C стенке образуются темно-зеленые, почти черные кристаллы оксида хрома, приближающиеся по твердости к корунду, царапающие кварц и топаз. Количества сорбированных на поверхности и в объеме такого оксида хрома газов минимальны. Многократной перегонкой хлористого хромил (легко летуч) препарат может быть хорошо очищен и явиться таким образом источником особо чистого Cr_2O_3 .

Тип GIV. Кристалл растет из кристалла или аморфного вещества другого химического состава, т. е. в результате химической реакции, протекающей в пределах объема роста кристалла. Это практически чрезвычайно важный тип образования кристаллов:

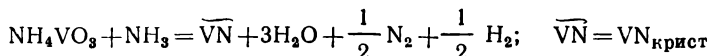
а) диссоциация исходных кристаллов или аморфных веществ с выделением части вещества: $\text{AB} = \widetilde{\text{A}} + \text{B}$; $\widetilde{\text{A}} = \text{A}_{\text{крст}}$, например



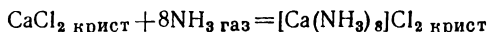
б) взаимодействие исходных кристаллов в процессе диссоциации с диффундирующим компонентом реакции, также сопровождающееся потерей части вещества: $AB + C = \tilde{A} + BC$; $\tilde{A} = A_{\text{ТВ}}$, например



или



в) поглощение кристаллом других веществ: $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{газ}} = \overline{AB} = AB_{\text{ТВ}}$, например



Способы а) и б) следует считать исключительно важными для полупроводниковой техники. Мы здесь ограничимся примерами из области техники жаропрочных соединений. Получение нитрида ванадия производилось ранее при температурах выше 2500°C с накаливанием оксида с углем в присутствии азота в графитовой высокотемпературной печи. При этом происходило загрязнение нитрида углеродом и кислородом, не говоря о других примесях. В [38], с. 546 и приведенной там литературе описана методика получения нитрида ванадия разложением ванадата аммония при температуре 400°C , что осуществляется в стеклянной аппаратуре, причем можно исходить из осособочистого ванадата и при столь низких температурах получить из него осособочистый нитрид ванадия, который затем может быть рекристаллизован при $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ в кварцевой аппаратуре. Аналогично в [38], с. 543 описан метод получения нитрида титана взаимодействием $\text{TiCl}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ с последующим разложением тетрамида титана до нитрида титана. Первая стадия реакции идет при $T = -10^\circ\text{C}$, вторая — при $+400^\circ\text{C}$ в стеклянной посуде. Если исходить из многократно перегнанного хлорида титана, то можно получить осособочистый нитрид, опять-таки при низких температурах. Подобные методы воспроизведены в публикациях Хана [52], Мюнстера [53] и других со ссылкой на советские работы.

Очень важно, что при осуществлении этих методик нами было открыто «нарушение» закона Аррениуса (см. § VI.5). Скорость реакции низкотемпературного оксинитрида ванадия с аммиаком в процессе восстановления ванадата аммония с температурой падает, поэтому для быстреего ее проведения и з л и ш н и й н а г р е в н е ц е л е с о о б р а з е н. Причина этого странного, на первый взгляд нарушающего закон Аррениуса, явления состоит в том, что при низкой температуре возникают (за счет удаления атомов из прежнего объема кристалла) большие, не занятые атомами внутренние объемы — микрокаверны и т. п. Обладая огромной поверхностью со структурой, называемой скелетной, такая фаза реагирует с газом-восстановителем очень быстро, ибо в величину константы скорости входит величина поверхности раздела [см. уравнения (VI.12) и (VI.13)]. Если вели-

чина поверхности раздела увеличивается всего в 10^7 раз (для чего достаточно уменьшение размеров L зерна на 7 порядков, например от 1 до 10^{-7} мм), то скорость реакции увеличивается в 10^7 раз. Чтобы скомпенсировать обратный эффект (уменьшения поверхности) при энергии активации реакции $A \cong 250,8$ кДж/моль, необходимо в соответствии с законом Аррениуса повышение температуры от $400^\circ \text{C} \cong 673 \text{ K}$ до

$$T_2 = \frac{A}{\frac{A}{T_1} - 19,142 \lg \frac{k_2}{k_1}} \cong 1050 \text{ K}$$

(см. § VI.4).

Методы синтеза через скелетные структуры, таким образом, позволяют ввиду очень высокой реакционной способности скелетных твердых фаз резко снизить температуры реакций, сделать простым и экономически выгодным технологический процесс получения особо чистых веществ. Если очень большая поверхность скелетных структур, как обычно бывает, не нужна и даже вредна (ибо, легко сорбируя посторонние газы и пары и легко вступая с ними в реакцию, она может улавливать примеси), то необходима их рекристаллизация (тип GI3). Отметим, что скелетные структуры (включающие огромные множества микрокаверн и трещин, заполненных воздухом) значительно повышают электрическое сопротивление фаз. Полученные такими методами полупроводники в этом смысле приближаются к диэлектрикам

§ 27. Глубокая очистка полупроводников и других веществ с выводом коэффициента распределения из диаграммы состояния

Допустим, что в подлежащем глубокой очистке соединении или простом веществе A растворены следы примеси B . Минимум свободной энергии достигается при максимальной конфигурационной энтропии фазы, а это значит, что примесь в равновесных условиях равномерно распределена в твердой фазе A (см. § VII.6). Эта трудная задача может быть решена разными путями. Каждый из них реализуется различными техническими приемами и в разной аппаратуре. Поэтому техника глубокой очистки представляет сейчас самостоятельную дисциплину, изложение которой на немногих страницах невозможно. Но нас интересует принципиальная сторона дела. С этой точки зрения пути решения задачи могут быть сформулированы коротко. Для этого надо либо а) сконцентрировать всю примесь в малой части A , б) либо перевести примесь в сосуществующую фазу, состоящую из другого компонента C .

Путь а), если речь идет только о глубокой очистке, наиболее привлекателен, ибо исключает загрязнения A следами C во время удаления следов B . Путь б) может представить некоторый интерес в част-

ном случае, если легирование А компонентом С желательно и если реальные концентрации С в А, обеспечиваемые условиями эксперимента, также находятся в желательных пределах.

Сконцентрирование примеси В в малой части А. Решению этой задачи исходя из твердого раствора с равновесным равномерным распределением В в А без изменения агрегатного состояния части вещества А препятствует увеличение при этом свободной энергии (ибо энтропия процесса сконцентрирования примеси в части фазы отрицательна и $T\Delta S$ положителен). Необходимо изменение агрегатного состояния части фазы А, т. е. образование двухфазной системы $A_{\text{тв}} — A_{\text{жидк}}$ (расплав) или $A_{\text{тв}} — A_{\text{пар}}$, или $A_{\text{жидк}} — A_{\text{пар}}$. Тогда вступает в силу закон распределения (см. § III.11) примеси В между двумя сосуществующими фазами А.

Рассмотрим систему $A_{\text{тв}} — A_{\text{расплав}}$. Отношение равновесных концентраций C^B примеси В в двух сосуществующих фазах при данной температуре K^* — величина постоянная, называемая коэффициентом распределения (см. § III.11):

$$K^* = C_S^B / C_L^B, \quad (\text{VIII.56})$$

где C_S^B — концентрация В в твердой фазе; C_L^B — в расплаве.

Очевидно, что коэффициент распределения может быть выражен и в мольных долях x_B , причем термин «мольные доли» применяется и для молярных, и для атомных долей:

$$k^* = x_S^B / x_L^B. \quad (\text{VIII.57})$$

Зависимость коэффициентов распределения от энергии атомизации А и В. В учебниках и монографиях по технологии полупроводников приводятся табличные значения величины коэффициентов распределения разных примесей в различных полупроводниках. Опубликованы работы, связывающие значения коэффициентов распределения K^* и k^* примеси с величиной энергии связи в кристаллах примеси по сравнению с энергией связи в полупроводнике. На рис. VIII.32 приводится зависимость коэффициента распределения примесей в германии (в его точке плавления) от энтальпии сублимации (по Трамбору). Из рис. VIII.32 видно, что чем ближе значения энтальпии сублимации примеси и самого германия, тем ближе к единице коэффициент распределения. Термонд, комментируя этот факт, считает его причину неясной (см. [2], с. 148). Сэтим согласиться нельзя. Но точности ради следует по оси абсцисс графика откладывать не энергии сублимации, а энергии атомизации.

Диаграмма плавкости системы А—В и знак логарифма коэффициента распределения. Мы знаем (см. § II.8), что состав жидкой фазы и кристаллов определяется видом диаграммы плавкости системы А—В. Так как нас интересуют области очень малых концентраций, то для наглядности мы сопоставляем на рис. VIII.33 две частично крупномасштабные диаграммы плавкости по [15] для двух случаев бесконеч-

ного твердого раствора замещения: 1) когда В более тугоплавков и 2) когда В менее тугоплавков, чем А. В первом случае концентрация В в расплаве (точка L) ниже, чем в сосуществующих кристаллах (точка S) и коэффициент распределения больше единицы ($\lg K^* > 0$); во втором случае, наоборот, и коэффициент распределения меньше единицы ($\lg K^* < 0$). То же относится к $\lg \kappa^*$.

Если диаграмма плавкости эвтектического типа с твердыми растворами при А и В, то добавка примеси, например В, ведет к снижению температур как ликвидуса, так и солидуса (рис. VIII.34) и содержание

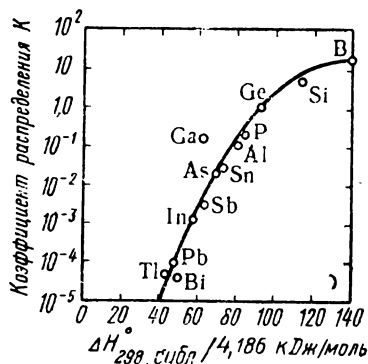


Рис. VIII.32. Коэффициенты распределения элементов III и V групп в германии при его температуре плавления (по Трамбору)

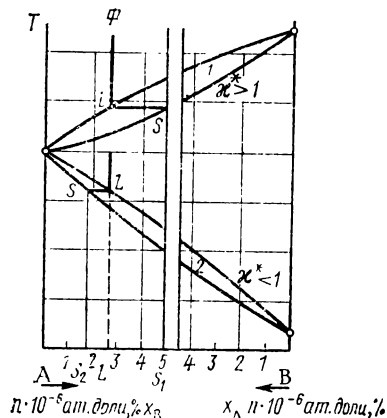


Рис. VIII.33. Частично крупномасштабная по [12] диаграмма плавкости непрерывных твердых растворов В в А при глубокой очистке:

1 — компонент В более тугоплавков $x_S^B/x_L^B \approx 5/2,8 \approx 1,78$; 2 — В менее тугоплавков, чем А, $x_S^B/x_L^B \approx 2/2,8 \approx 0,72$

примеси (В) в расплаве (точка L) всегда больше, чем в твердом веществе (точка S), т. е. коэффициент распределения всегда меньше единицы.

Наиболее благоприятствующий глубокой очистке характер диаграммы сосуществования. Из рис. VIII.32 следует, что коэффициент распределения примесей в германии может измеряться для различных примесей В величиной от 1 до 10^{-4} . Случаи, когда κ^* ниже 10^{-2} , особенно ниже 10^{-3} , наиболее выгодны, ибо в твердой фазе при первом же разделении должна оставаться примерно только 10^{-2} , соответственно 10^{-3} часть примеси.

С этой точки зрения можно предвидеть, что диаграммы состояния систем, где существует непрерывный ряд твердых растворов типа рис. VIII.33, значительно менее выгодны, ибо как бы ни отличались температуры плавления А и В, практически даже в области малых

концентраций примеси В, коэффициенты распределения колеблются между 0,8 и 0,4, в крайнем случае 0,1. То же относится к растворам А и В.

Это и понятно, ибо непрерывные твердые растворы образуются в случае близости А и В в термодинамическом и структурном отношениях. По тем же причинам примеси, близкие по энергиям сублимации к германию, лежат на кривой Трамбора в области значений K^* и κ^* , близких к 1. Диаграммы состояния с эвтектиками следует считать тем более благоприятными с точки зрения малых значений коэффициента распределения, чем: а) уже область твердого раствора В в А, а значит, чем меньше угол α между кривой солидуса и вертикалью 0 ат. долей, % В, б) больше угол β между касательной к кривой ликвидуса в точке L и той же вертикалью 0 ат. долей, % В (сравните рис. VIII.34 и VIII.35, где даны частично крупномасштабные диаграммы плавкости), и в) ближе точка эвтектики E к 100 ат. долям, % В (тем более богат примесью В расплав в точке L по сравнению с твердой фазой в точке S при той же температуре).

Из диаграмм видно, что все же главным условием очень низких коэффициентов распределения является малый угол α и очень узкая область гомогенности твердых растворов В в А. Если, например, ширина этой области при комнатной температуре вместо 0,5 ат. долей, %, становится равной $5 \cdot 10^{-3}$ ат. долей, %, то тем самым атомная концентрация В в $A_{ТВ}$ уменьшается в 100 раз. Если же эвтектическая точка E

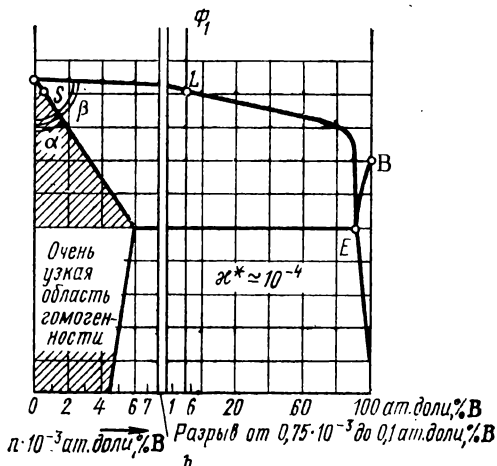
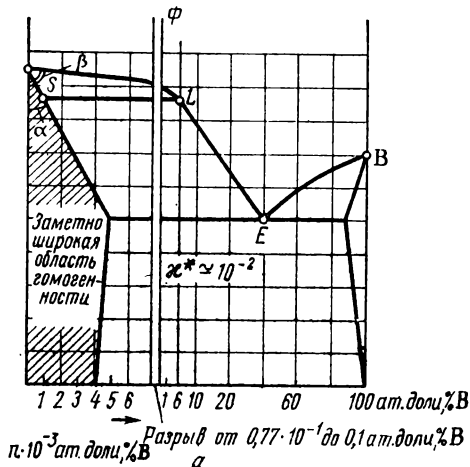


Рис. VIII.34. Частично крупномасштабная по [12] диаграмма плавкости:

$$a - \kappa^* = 1,7 \cdot 10^{-2}; \quad b - \kappa^* = \frac{0,6}{6} \cdot 10^{-3} \approx 10^{-4}$$

смещается от 10 до 99 ат. долей, % В, то атомная концентрация В в точке L может увеличиться в зависимости от хода кривой плавкости примерно лишь в 10 раз. При благоприятном совпадении обоих

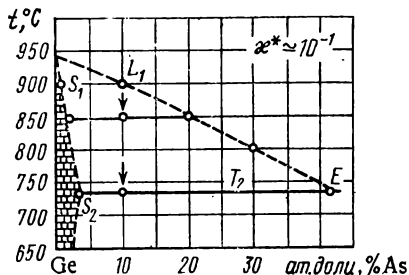


Рис. VIII.35. Часть диаграммы плавкости системы Ge—As до эвтектической точки [54]: $k^* = x_S/x_L \approx 10^{-1}$

Ge—As [54]. Кривая солидуса идет под настолько значительным углом α , что область твердых растворов мышьяка в германии расширяется до нескольких процентов. Отношения концентраций As в точках S_1 и L_1 при 900°C (рис. VIII.35) равны примерно 0,1. С пониже-

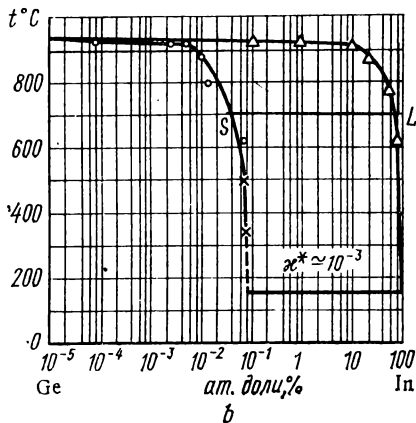
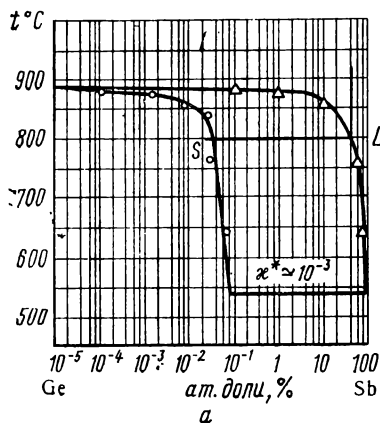


Рис. VIII.36. Диаграммы плавкости по [35]:

a — системы Ge—Sb, $k^* = x_S^B/x_L^B \approx 10^{-3}$; b — системы Ge—In, $k^* = x_S^B/x_L^B \approx 10^{-3}$

ем температуры от 900° до T_2 концентрация примеси в $\text{Ge}_{\text{ТВ}}$ повышается до S_2 , в расплаве — до E . В этой точке выделяется эвтектическая смесь твердого раствора As в Ge и As (?). Таким образом, последняя застывающая фракция особенно богата As (?) (второй фазой). $k^* \approx 0,1$.

Ge—Sb; Ge—In [55]. Авторы [55] провели тщательное исследование. Четкая картина хода кривой солидуса построена на основании электрофизических характеристик твердых растворов в германии. Это позволило воспользоваться полулогарифмическим графиком, который здесь также оправдан. Из графика следует, что порядок величины коэффициента распределения 10^{-3} . Концентрация В в точке ликвидуса около 10^2 , в точке солидуса 10^{-1} ат. долей, %. Из рис. VIII.36, *a, b* видно, что с понижением температуры величины κ_S^{Sb} и κ_S^{In} растут.

Ge—Pb [56]. На диаграмме (рис. VIII.37) кривая солидуса показана сливающейся с вертикалью 0 ат. долей, %, В, кривая ликвидуса проходит очень близко к вертикали 100 ат. долей, % Pb, ибо эвтектическая точка лежит «практически при 100 ат. долей, % Pb». Коэффициент распределения κ^* порядка 10^{-4} .

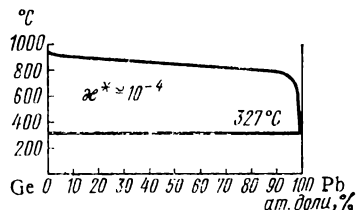


Рис. VIII.37. Диаграмма плавления системы Ge—Pb: $\kappa^* = x_S^B/x_L^B \approx 10^{-4}$

Очевидно, в подобных случаях надо избирать более прецизионные методы построения диаграммы состояния с использованием эффекта Холла, дифференциальной термографии и т. п., особенно для характеристики хода кривой солидуса.

§ 28. Методы использования коэффициентов распределения для глубокой очистки. «Эффективный коэффициент распределения»

Методы направленной кристаллизации (одностороннего охлаждения). Начнем охлаждать расплавленный стержень (слиток) с одного конца. Тогда у этого конца возникнет фронт кристаллизации, который будет постепенно передвигаться в сторону расплава (рис. VIII.38, *a*). При медленном застывании и хорошем размешивании примесей в расплаве у фронта кристаллизации должен наблюдаться скачок концентрации В в соответствии со значением K^* (κ^*) (рис. VIII.38, *b*), *g* — доля закристаллизовавшегося исходного состава.

Но на практике кристаллизация осуществляется в динамических условиях — расплав сравнительно быстро отступает от границы раздела с твердой фазой и выделяющаяся из последней примесь накапливается перед фронтом кристаллизации. Возникающая концентрация примеси $C_{L\text{эфф}}^B$ превышает равновесную концентрацию C_L^B (рис. VIII.38, *c*) в слое δ . При этом чем быстрее отодвигается расплавленная зона, тем значительнее может быть избыток концентрации примеси перед фронтом кристаллизации в жидкой фазе. Это может вызвать значительное повышение концентрации примеси в твердой фазе C_S^B и резкое снижение эффективности очистки.

В литературе широко распространен поэтому термин «эффективный коэффициент распределения» $K_{\text{эфф}}^*$, отражающий некоторое эффективное, а на самом деле случайное соотношение концентраций в двух фазах. Представляется, что применение термина «коэффициент распределения» в таких случаях неуместно, ибо коэффициент рас-

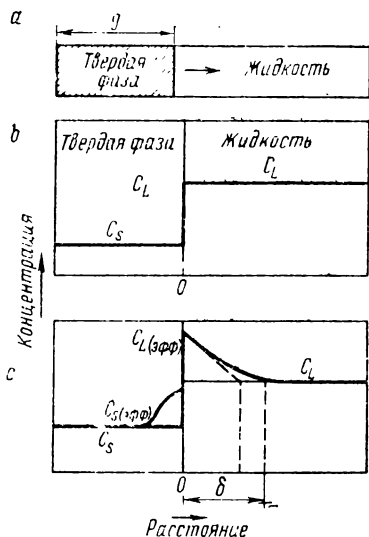


Рис. VIII.38. Скачок концентрации примесей у фронта кристаллизации:

a — схема процесса затвердевания при направленной кристаллизации (g — относительная доля затвердевшей части образца); *b* — медленная кристаллизация в соответствии с величиной K^* ; *c* — быстрая кристаллизация с избыточным накоплением примесей в жидкой фазе (δ — толщина диффузионного слоя)

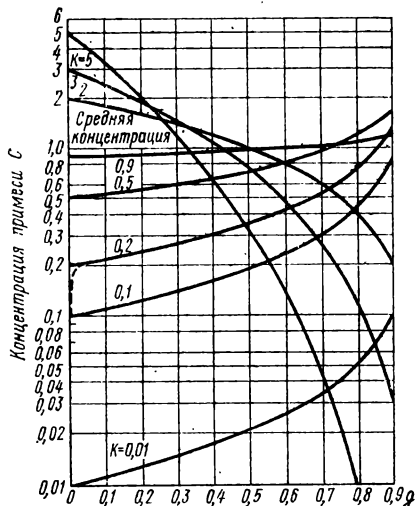


Рис. VIII.39. Зависимость концентрации C_s^B примеси в твердой фазе от величины относительной доли g затвердевшей части образца в процессе направленной кристаллизации по [6]

пределения — это константа равновесия при данной температуре. Вместо него правильнее говорить «эффективное отношение концентраций примеси в двух фазах».

Распределение примеси вдоль слитка в процессе направленной кристаллизации задается уравнением

$$C = K_{\text{исх}}^* C_0 (1 - g)^{K^* - 1}, \quad (\text{VIII. 58})$$

где K^* в равновесном процессе равно $K_{\text{исх}}^*$; C_0 — исходная концентрация примеси; C — концентрация примеси в твердой фазе у границы раздела фаз как функция исходной концентрации, коэффициента распределения и величины g — закристаллизовавшейся доли исходного объема, принятого за единицу. Изменения C в этом случае показаны на рис. VIII.39, из которого видно, что по мере увеличения g в свя-

зи с накоплением примеси в расплаве ее концентрация в кристаллической фазе быстро растет. $C_0 = 1$.

В методе направленной кристаллизации [6] расплавляется весь стержень, которому дают затем остывать с одного конца. Этот метод удобен, если должная очистка хотя бы малой доли образца осуществляется с первого раза. Если необходимо неоднократное повторение процесса, значительно эффективнее метод зонной плавки.

Метод зонной плавки. За последнее время все большее применение находит метод зонной плавки [6], быстро совершенствующийся как в теоретическом, так и в аппаратном отношении. Его схема общеизвестна (рис. VIII.40). Она состоит в том, что, например, стержень из А с примесью В помещается в лодочку и с ней в защитную ампулу, которая устанавливается в печь с зонным подогревом, рассчитанным на то, чтобы весь стержень поддерживался при температуре более низкой, чем точка плавления, а некоторая зона, например одна десятая длины стержня L , доводилась до точки плавления. Зона плавления длиной l перемещается через стержень от одного конца до другого, для чего либо протягивают ампулу через печь, либо смещают печь относительно неподвижной ампулы.

Если, например, коэффициент распределения меньше единицы, то примесь, накапливаясь в расплавленной зоне и перемещаясь с ней к одному из концов стержня, будет сконцентрирована в том конце, куда ее перемещает расплавленная зона. Очевидно, что чем более K^* отличается от 1 (в нашем примере чем меньше K^*), тем легче осуществить отделение примеси в край стержня.

Простая (однократная) зонная плавка по Пфанну: распределение после одного прохода (рис. VIII.41). Пусть длина зоны l , расстояние от начала слитка x , средняя исходная концентрация примеси в загрузке C_0 , концентрация примеси C в твердой фазе на расстоянии x от начала прохода в длинах зоны x/l . Получим уравнение

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - K^*) \exp \left(-K^* \frac{x}{l} \right). \quad (\text{VIII.59})$$

В отличие от кривых направленной кристаллизации (см. рис. VIII.40) в случае зонной плавки кривые для $K < 1$ вогнуты книзу (рис. VIII.41). Схема распределения концентрации примеси после одного прохода расплавленной зоны показана на рис. VIII.42, а, где различаем начальную область с пониженной концентрацией примеси, область с неизменной концентрацией и, наконец, область, отвечающую длине l расплавленной зоны в конце слитка с резко повышен-

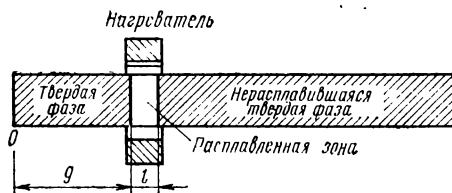


Рис. VIII.40. Схема метода зонной плавки:

перемещение расплавленной зоны (длина l) по цилиндрическому слитку

ной концентрацией примеси. Длина очищенной области зависит от коэффициента распределения, что показано на рис. VIII.42, а (по Пфанну). Степень очистки за 1 проход меньше, чем в случае направленной кристаллизации (рис. VIII.42, б, кривая 1): теперь длина зоны меньше, чем длина стержня; $l = 0,1L$.

Если длина зоны равна длине стержня, приходим к случаю направленной кристаллизации (рис. VIII.42, б).

Выбирая длину зоны l , промежуточную между принятой в рассмотренном случае и длиной слитка L , можно изменить распределение примеси по усмотрению.

Метод многократных проходов расплавленной зоны. Повторные проходы расплавленной зоны по стержню (слитку) углубляют очистку и позволяют достигнуть высоких результатов.

На уравнениях для вычисления концентрации после многократных проходов, осуществленных различным образом, останавливаться не будем, отсылая к литературным источникам, например [6].

Зонное выравнивание концентраций. Из рис. VIII.42, а видно, что между двумя концевыми участками в случае зонной плавки имеется участок с постоянной концентрацией примеси. Длина участка,

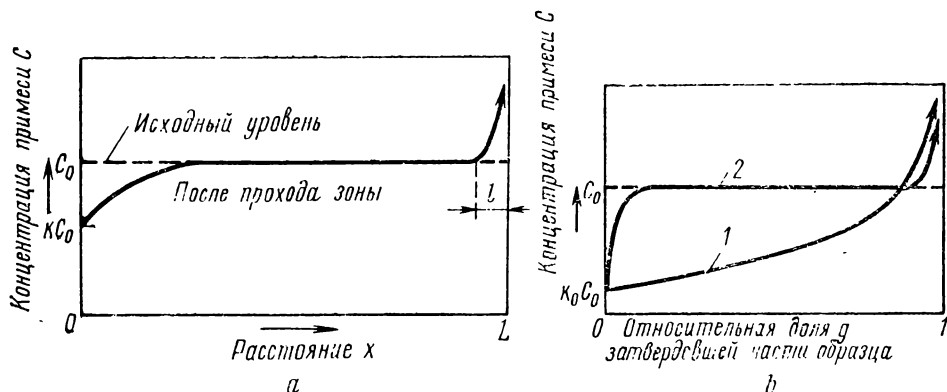


Рис. VIII.42. Схема распределения концентрации примесей в образце:

а — после одного прохода расплавленной зоны через образец со средней однородной концентрацией C_0 ; б — то же, после направленной кристаллизации: 1 — полное перемешивание жидкости, 2 — перенос вещества только за счет диффузии (по [6])

как мы знаем, зависит от коэффициента распределения и длины зоны. Учитывая исходные концентрации примеси в начальном участке и характер их распределения по стержню, а также значения коэффициента распределения, можно использовать тот или другой из рекомендованных для таких целей методов и режимов плавки, чтобы получить выравненные концентрации примеси.

Распределение примеси В между двумя фазами $A_{\text{тв}}$ — $C_{\text{расплав}}$. Кристаллизация А из расплавов в С представляет один из возможных путей синтеза полупроводников, особенно если фаза С состоит из компонента, входящего в состав полупроводника. Этот метод упоминается в литературе в связи с задачей получения монокристаллов AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb из растворов в Al, Ga или In.

§ 29. Глубокая очистка полупроводниковых материалов через процесс испарения

Этот путь предусматривает два принципиально различных решения задачи глубокой очистки исходного AB_x от примеси B_x (где x — очень малая дробь): 1) физико-химическое, без изменения числа компонентов системы, основанное на фазовом переходе первого рода: испарении части вещества, причем примесь xB переходит главным образом в пар или остается главным образом в твердой фазе, и 2) химическое, с изменением числа компонентов системы, основанное, например, на химической реакции соединения очищаемого вещества А с $xС$, с тем чтобы перевести А в пар AC_x , многократной разгонкой освободиться от примеси В и, наконец, разложить AC_x на А и $xС$.

Физико-химическая очистка А от примесей путем испарения твердого раствора или расплава AB_x . Разделение основывается на том, что состав твердой (или жидкой) фазы в равновесии с паром отличается иногда очень сильно от состава пара. Если исходить из механической смеси А и $xВ$, не реагирующих и в газовой фазе, то, очевидно, состав твердой фазы задается величиной x ; состав же пара задается равновесными давлениями p_A и p_B и если, например, упругость пара В в 10^4 раза выше, чем упругость пара А при той же температуре, то в каждом литре первоначально откачиваемого равновесного пара концентрация В, измеряемая парциальным давлением P_B , окажется в 10^4 раз больше, чем концентрация А (см. [61]).

Температурная зависимость упругости пара А определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса (см. § III.14) и в пределах, где скрытая теплота испарения λ_A постоянна,

$$\lg P_A = -\frac{\lambda_A}{19,142T} + C,$$

т. е. имеет место линейная зависимость $\lg P$ от $1000/T$; λ_A задает наклон прямой к оси абсцисс, а C — величину отрезка, отсекаемого на ординате $\lg P$. Чем больше скрытая теплота (энтальпия) испарения,

тем меньше логарифм упругости пара $\lg P_A$ (соответственно $\lg P_B$), тем сильнее его температурная зависимость.

Проблема глубокой очистки А от В в некоторых случаях может быть освещена путем рассмотрения простого термодинамического механизма. В других она оказывается более сложной и не позволяет применения упрощенных подходов, что, к сожалению, широко распространено в литературе.

К первому случаю относятся системы, компоненты которых реагируют между собой с очень малым уменьшением свободной энергии, с образованием твердых растворов с высокой упругостью разложения. В такой ситуации возникают два крайних варианта: давления пара А и В а) сильно различаются, как, например, в случае сплава меди и цинка, и б) мало различаются, как, например, в случае сплава цинка и кадмия. Эти два примера мы рассмотрели, исходя из приложимого в таких условиях закона Рауля (см. § VII.7). Мы видели, что сближение величин давления пара цинка и кадмия при образовании твердых растворов настолько велико, что при мольной доле $x_{Cd} = 0,12$ оба металла перегоняются одновременно, при других концентрациях они значительно загрязняют друг друга.

Иное дело сплав цинка с медью. Вследствие большого различия давлений пара чистых металлов — на 9–10 порядков — сближение этих величин при образовании твердых растворов далеко не может перекрыть этот интервал. В результате оба металла могут быть глубоко очищены друг от друга.

Из современных экспериментальных методов глубокой очистки твердых веществ путем разгонки с учетом благоприятных значений давлений пара следует указать вакуумную, особенно электронно-лучевую плавку, плавку в солнечных печах, в том числе и с искусственным излучателем, и, конечно, на давно известные методы фракционной разгонки пара.

Если же компоненты А и В реагируют со значительным уменьшением свободной энергии и образованием химических соединений, упругость разложения которых значительно ниже упругости пара, то делать выводы о возможности разгонки по данным давлений пара, исходных простых веществ недопустимо.

В заключение нам остается сделать еще два важных вывода: 1) для ориентировочных оценок значений упругостей пара над твердыми и жидкими растворами закон Рауля, осторожно применяемый, может быть полезен в довольно широком интервале концентраций; 2) чем ближе энергии атомизации А и В, т. е. чем ближе энергии связей в А и В, тем труднее осуществить глубокую очистку разгонкой ввиду близости упругостей пара и в то же время труднее ее осуществить методами направленной кристаллизации или зонной плавки, ибо коэффициент распределения в таких случаях приближается к единице. Диаграмма состояния системы $Zn-Cd$ эвтектического типа с эвтектикой при 26,5 ат. долей, % кадмия, причем кадмий образует в

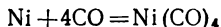
цинке твердый раствор с областью гомогенности до 5 ат. долей, % при 266° (точка плавления эвтектики), быстро сужающейся с понижением температуры.

Такая диаграмма плавкости позволяет оценить коэффициент распределения k^* как величину порядка 0,2—0,3, что делает зонную плавку все же более простой и перспективной.

Даже если мы имеем дело с двухкомпонентной системой (пример которой разбирается), случай цинк — кадмий не самый трудный, поскольку при близости строения атомов и энергий атомизации атомные радиусы все же различаются на 10%, что приводит к диаграмме эвтектического типа, хотя и с довольно широкой областью гомогенности. Более трудными являются системы, в которых близки и строение атомов, и энергии атомизации, и атомные радиусы А и В, как, например, Ag—Au (см. рис. II.6): непрерывный ряд твердых растворов с узкой областью кристаллизации между кривыми ликвидуса и солидуса делает коэффициент распределения еще более близким к единице.

Сложные вопросы, связанные с возможностью диспропорционирования химических соединений, возникающих со значительным уменьшением свободной энергии, у которых упругость разложения меньше упругости пара, выходят за рамки данной книги.

Очистка методом химической реакции с переводом в пар либо примеси В, либо основного вещества А. Технология таких процессов создана давно для ряда очень важных продуктов. Сюда относится, например, выделение металлов из руд карбонильным методом. Классическим примером является получение и разложение карбонила никеля:



Карбонил никеля является хорошим примером донорно-акцепторной связи (см. § IV.3). Он легко летуч, прекрасно перегоняется (кипит при 43° С), многократной перегонкой может быть очищен и затем разложен при более высоких температурах на горячей стенке с образованием никеля (см. § VIII.26, тип GIII). Это позволяет, в частности, получить никель в виде пленок сложной формы.

Синтез фторидов урана и их перегонка были использованы для разделения изотопов урана.

Получение очень чистого кремния в нескольких методах было основано на получении гидрида или иодида кремния SiH_4 или SiI_4 с их последующей перегонкой и разложением на горячей стенке (см. § VIII.26 и [41]).

В принципе подобные методы получения особочистых веществ следует признать очень перспективными, поскольку перевод компонента А в газовую фазу с оставлением, например, примеси В в твердой фазе — один из самых эффективных методов разделения. При этом равновесные концентрации компонентов таких реакций могут различаться на 6,7 порядков и более (тогда как коэффициенты распределения порядка 10^{-4} лежат обычно уже на границе реального). Важно, что-

бы химический компонент, с помощью которого А переводится в пар, не застревал в решетке А после его выделения из пара, как это имеет место при получении кремния через гидрид [5], с. 100.

Можно не сомневаться в том, что по мере расширения ассортимента особочистых веществ получение их на основе химических реакций, переводящих очищаемый компонент А в пар, будет находить все более широкое применение. Некоторое значение будет иметь и перевод в пар примеси В, что как технологический прием широко известно в металлургии.

Вопросы и задачи

1. Определяется ли ионное произведение воды и электронно-дырочное произведение в полупроводнике энергией диссоциации в первом случае и шириной запрещенной зоны во втором?
2. Напишите уравнение зависимости ионного произведения воды от температуры. Можно ли написать аналогичное уравнение для электронно-дырочного произведения в полупроводнике?
3. Зная $d \ln K_{np}/dT$, можно ли определить энергию активации ΔE и абсолютную величину $\ln K_{np}$?
4. Напишите уравнение зависимости электрической проводимости полупроводников от температуры.
5. Можно ли охарактеризовать ширину запрещенной зоны полупроводника как функцию энергии атомизации Ω или удельной поверхностной энергии?
6. Можно ли охарактеризовать ширину запрещенной зоны полупроводника (согласно п. 5), не принимая во внимание значения ΣZ суммарного числа электронов для двух атомов партнеров АА или АВ, образующих полупроводник?
7. До каких значений ΣZ среди простых веществ и химических соединений облегчено образование полупроводников?
8. Что такое электронные и электронно-ядерные аналоги? Кремний и германий являются электронными или электронно-ядерными аналогами? Селенид цинка и германий? Антимонид алюминия и германий?
9. Назовите горизонтальные электронно-ядерные аналоги кремния и германия, их диагональные электронно-ядерные аналоги.
10. Из двух диагональных электронно-ядерных аналогов, например германия типов $(\swarrow)$, и $(\searrow)$, в каком случае можно ждать большей ширины запрещенной зоны?
11. В каких случаях возникает неравенство $\Delta E_{\text{терм}}$ и $\Delta E_{\text{фотон}}$?
12. Как влияет на ширину запрещенной зоны растворителя введение примеси электронного аналога?
13. Как влияет на ширину запрещенной зоны и на характер примесных уровней введение примеси неэлектронного аналога в зависимости от концентрации последней?
14. Напишите кристаллохимическую формулу соединений со структурой деления, которым обычно приписывается химическая формула типа Ga_2Se_3 или Ca_2Te_3 ?
15. При образовании структур замещения и деления образуются ли вакансии, связанные с зарядом?
16. Назовите 4 типа структур вычитания по зависимости электрической проводимости от равновесного давления пара неметалла при синтезе и по знаку носителей заряда.
17. Если равновесие при синтезе полупроводника является бивариантным, зависит ли состав только от температуры синтеза или от температуры и давления, и почему?
18. Что такое термодинамический $p - n$ -переход?
19. Как осуществить одновременно регулирование температуры и давления при проведении синтеза в условиях бивариантных равновесий?

20. В чем состоит механизм вхождения в кристаллическую решетку атомов из газовой фазы, если вакансий в твердой фазе нет (состав стехиометрический)?

21. Опишите механизм возникновения донорных и акцепторных уровней за счет повышения или понижения давления пара неметалла или металла (на примере синтеза сульфида свинца). Объясните рис. VIII.13.

22. Точность измерения периода идентичности полупроводника порядка 0,00001 — 0,0001 нм. Синтез при давлениях пара А или В, изменяющихся на 5 порядков, не выявил изменений периода идентичности. Можно ли утверждать, что полупроводник является фазой постоянного состава? Как это проверить?

23. Может ли кислород при синтезе сульфидов вести себя как окислитель? Как восстановитель? Может ли уменьшить концентрацию вакансий в подрешетке неметалла? Может ли ее увеличить?

24. Приведите примеры полупроводниковых структур: а) вычитания и деления; б) вычитания, деления и замещения.

25. Приведите примеры механизмов взаимодействия точечных и протяженных дефектов. Возможно ли стекание вакансий на дислокациях?

26. Имеется ли связь между максимальной концентрацией тепловых вакансий в простых веществах и их упругостью пара?

27. Какие типы диаграмм состояния полупроводниковых систем применяются в случае фаз с очень узкими областями гомогенности?

28. Охарактеризуйте принятые в СССР классы чистоты полупроводников и особо чистых веществ для полупроводниковой техники. Можно ли выдать технические требования на поставку меди чистотой 99,9999%? Обязательно ли надо требовать паспорт на особо чистые вещества классов В?

29. Можно ли, высыпав из тары навеску особо чистого вещества, всыпать обратно в тару часть навески (избыток)?

30. Особо чистое вещество поставляется в таре 500 и 25 г. Чем руководствоваться при заказе вещества в крупной или мелкой расфасовке?

31. Представляется ли важным для предприятия полупроводниковой электроники знание исходного сырья, из которого изготовлено особо чистое вещество, технологии его производства на химическом или металлургическом заводе или можно ограничиться во всех случаях приложенным паспортом? Если вещество класса А2? Класса В5? Класса С8?

32. Какие преимущества дает синтез особо чистых веществ через скелетные структуры? Возможно ли при этом понижение скорости реакции при повышении температуры вопреки закону Аррениуса? Имеет ли при этом место нарушение существа закона?

33. Как связан коэффициент распределения примеси В между твердой фазой и расплавом А с диаграммой состояния системы А — В? Опишите вид диаграммы состояния, отвечающей малым, средним и близким к единице коэффициентам распределения $k^* = x_{\text{В}}^{\text{S}} / x_{\text{В}}^{\text{L}}_{\text{распл}}$.

34. Сформулируйте принцип направленной кристаллизации и зонной плавки.

35. Как выбрать наилучший режим очистки А от примеси В методом испарения, если известны диаграммы $\lg P = 1000/T$ для А и В? В какой мере можно воспользоваться выводами из закона Рауля? С какими оговорками?

Литература к гл. VIII

1. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. — М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
2. Полупроводники/Под ред. Н. Хеннея. — М.: ИЛ, 1962.
3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. — М.: ИЛ, т. I, 1962, т. II, 1963.
4. Ормонт Б. Ф. — ДАН СССР, 124, 129, 1959; 106, 687, 1956.
5. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1975.

6. Пфани В. Д. Зонная плавка. — М.: Мир, 1976.
7. Ормонт Б. Ф. — Изв. ЛЭТИ, вып. 64, 10, 1968.
8. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. — М.: Советское радио, 1968.
9. Киттел Ч. Введение в физику твердого тела. 2-е изд. — М.: Физматгиз, 1963.
10. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. — М.: ИЛ, 1962.
11. Соединения переменного состава /Под. ред. Б. Ф. Ормонта. — Л.: Химия, 1969.
12. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 4, 2174, 1959.
13. Полупроводники в науке и технике — М. — Л.: Ин-т полупроводников АН СССР, 1957.
14. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 5, 255, 1960.
15. Ормонт Б. Ф. Доклад на 4-м Всес. совещ. по полупроводниковым материалам. — Всб. Вопросы металлургии и физики полупроводников. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
16. Годик Э. Э. и Ормонт Б. Ф. — ФТТ, 2, 3017, 1960.
17. Годик Э. Э. и Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1, 335, 1965.
18. Kröger F. Erg. Ex. Naturwissenschaft, 19, 61, 1956.
19. Nahn H., Klingler W. Z. anorg. Chem., 259, 4, 121, 1949; 260, 3, 97, 1949.
20. Жузе В. П., Сергеева В. М., Шелех А. П. — ФТТ, 2 (11), 2858, 1960.
21. Заславский А. И., Сергеева В. М., Смирнов И. А. — ФТТ, 2, 11, 2884, 1960.
22. Фишер И. З. — ФТТ, 1, 193, 1959.
23. Наследов Д. Н., Фелтыньш И. А. — ФТТ, 2 (5), 823, 1960.
24. Harbeke G., Lautz G. Z. Naturforschung, a 139, 771, 1958.
25. Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, том доп., 58, 1947.
26. Наследов Д. Н., Фелтыньш И. А. — ФТТ, 1, 4, 565, 1959.
27. Seitz F. Modern Theorie of Solids, 1940; Зейц Ф. Современная теория твердого тела. — М. — Л.: Гостехиздат, 1949.
28. Bloem J., Kröger F. Z. phys. Ch. Neue Folge, 7, 1, 1956.
29. Ормонт Б. Ф. — Радиоэлектроника, 1960, вып. 8—9.
30. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
31. Полупроводниковые материалы — М.: ИЛ, 1954.
32. Тесс Д. и Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 2, 70, 1966; 3, 167, 1967.
33. Kröger F. A., Vink H. J., Boomgard van den Z. Phys. Chem., 203, 1, 1954.
34. Schottky W., Wagner C. Phys. Chem., 11, 163, 1930.
35. Anderson J. S. Proc. Roy. Soc., 185, (A), 69, 1946.
36. Fowler R. H., Cruggenheim E. A. Statistical thermodynamics, Cambridge, 1939.
37. Смагина Е. И., Куцев В. С., Ормонт Б. Ф. — ЖФХ, 34, 2330, 1960; ДАН СССР, 115, 354, 1957.
38. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. — М. — Л.: Техтеоретиздат, 1950.
39. Straumanis H. E., Li H. W. Z. f. anorg. Chemie, 305, 143, 1960.
40. Ормонт Б. Ф. — ЖОХ, 19, 210, 1949.
41. Ормонт Б. Ф. — УФН, 16, 1001, 1936.
42. Горюнова И. А. и др. — ЖТФ, 27, 1408, 1957.
43. Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы. V, 209, 211, 1969.
44. Милославов С. Л. и Ормонт Б. Ф. — Изв. ЛЭТИ. Физика твердого тела, 1972, № 116.
45. Луцкая О. Ф., Ормонт Б. Ф. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, V, 2018, 1969.
46. Woodbury H. N. Phys. Rev., 134, 498, 1964.

47. Woodbury H. H. J. Phys. Chem. Solids, 27, 1257, 1966.
48. Луцкая О. Ф., Ормонт Б. Ф., Качалова И. А. Тезисы докладов на II Всес. совещ. по физике соединений (Киев, май, 1969).
49. Brebrick R. F. J. Phys. Ch., 18, 116, 1961; J. Phys. Chem. Solids., 4, 190, 1958.
50. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник/Под ред. акад. В. Н. Кондратьева, 2-е изд. — М.: Наука, 1974.
51. Ормонт Б. Ф. К вопросу о стандартизации характеристик полупроводниковых материалов. Качество материалов для полупроводниковой техники. Металлургиядат, 1959.
52. Hahn O. Z. anorg. Chemie, 258, 58, 1949.
53. Münster A. Z. angew. Chemie, 69, 28, 1957.
54. Stöhr O., Klemm W. Z. anorg. Chem., 244, 205, 223, 1940; Schubert K., Dörr E., Günzel E. Naturwiss, 41, 448, 1954.
55. Журкин Б. Г., Земсков В. С., Петров Д. А., Сучкова А. Д. — Изв. АН СССР. Металлургия и топливо № 5, 1959.
56. Briggs T. R., Benedict W. S. J. Phys. Chem., 34, 173, 1930; Thurmord C. D. J. Phys. Chem., 57, 827, 1953.
57. Полупроводники с узкой запрещенной зоной: Сборник/ Под ред. В. М. Петрова. — М.: Мир, 1969.
58. Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 1461, 1956.
59. Scanlon W. W. Met. Soc. Confer. Properties of Elemental and Compaunds Semiconclucfors. V. 5. N — Y, 1959, p. 185.
60. Ray B., Spencer P. M. Phys. Statu solidi., 22 (2), 371, 1967.
61. Дэшман С. Научные основы высоковакуумной техники. — М.: ИЛ, 1950, с. 606.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	3
Введение	4
Литература	8
Г л а в а I. Элементы теории симметрии кристаллов	9
§ 1. Химические системы, компоненты и фазы. Агрегатные состояния	9
§ 2. О твердом — кристаллическом — состоянии вещества. Закон постоянства углов кристалла	11
§ 3. Симметрия внешней формы, структуры, физического процесса. Кристаллографическая точка	14
§ 4. Операции и элементы симметрии	15
§ 5. Инверсионные и зеркально-поворотные оси	18
§ 6. Скалярные, векторные свойства. Закон анизотропии	24
§ 7. Виды симметрии. Точечные группы. Сингонии. О классах кристаллов. Кристаллографический ряд чисел	25
§ 8. Простые формы кристаллов	27
§ 9. О стереографической проекции	36
§ 10. Схема вывода возможных кристаллографических видов симметрии	38
§ 11. Закон рациональных отношений	60
§ 12. Закон анизотропии и требования к ориентировке по отношению к осям кристалла вырезаемых из монокристалла пластинок.	63
§ 13. Форма кристалла и его вид симметрии	64
§ 14. Пространственная решетка. Трансляция. Трансляционные группы	66
§ 15. О сложных пространственных решетках. Кратность сложных элементарных ячеек	70
§ 16. 14 решеток Бравэ	73
§ 17. Действие трансляции на элементы симметрии Координаты точек и линий в элементарной ячейке	74
§ 18. О расчетах расстояний и объемов в пространственных решетках	81
§ 19. Симметрия элементарной ячейки	84
§ 20. Об основных типах пространственных решеток	85
§ 21. Основные типы кубических структур	89
§ 22. Основные типы гексагональных структур	92
§ 23. Ближний и дальний порядок. Формы координационных многогранников в кристаллах	94
§ 24. Координационное число и плотность упаковки. Количество частиц в элементарной ячейке	99
§ 25. Островные, цепные, слоистые структуры и стехиометрический состав координационных многогранников	101
§ 26. О дефектах кристаллической решетки. Точечные дефекты (дефекты первого рода)	103
§ 27. Протяженные дефекты (дефекты второго рода)	105
§ 28. О взаимодействии точечных и протяженных дефектов	110
Вопросы и задачи	113
Литература к гл. I	115

Глава II. О фазовом анализе (физико-химический анализ, рентгеновский, электроно- и нейтронографический фазовый анализ)	116
§ 1. Фазовый анализ и его роль в полупроводниковой электронике	116
§ 2. Содержание физико-химического анализа	116
§ 3. Термографический анализ. Диаграммы плавкости	117
§ 4. Эвтектическая диаграмма состояния без областей твердых растворов	118
§ 5. Дистектическая диаграмма состояния без областей твердых растворов	121
§ 6. Эвтектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов	122
§ 7. Дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов	124
§ 8. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов. Важнейшие типы диаграмм состояния в бинарных системах	125
§ 9. О диаграммах состояния тройных систем	127
§ 10. Об атомных спектрах. Закон Мозели. Принцип Паули	130
§ 11. Метод рентгеновского фазового анализа порошков. Уравнение Вульфа — Брэгга	133
§ 12. О подготовке образцов для рентгеновского фазового анализа. Источники рентгеновских лучей	137
§ 13. Методы монохроматизации рентгеновских лучей	138
§ 14. Некоторые детали рентгеносъемки	142
§ 15. Регистрация и индцирование рефлексов. Разрешенные рефлексы для разных кубических структур	146
§ 16. Число линий на рентгенограмме	150
§ 17. Расшифровка структуры фаз и индцирование межплоскостных состояний. Определение периодов идентичности	152
§ 18. Специальные приемы индцирования рентгенограмм	154
§ 19. Выбор излучения для прецизионного определения периодов идентичности	156
§ 20. Рентгеновский фазовый анализ бинарной (или тройной) системы. Штрих-диаграммы. Закон Вегарда	156
§ 21. Исследование формы и ширины линий рентгенограммы для суждения о состоянии кристаллической решетки и величине кристаллов	164
§ 22. Уравнение интенсивности рефлексов порошковой рентгенограммы	170
§ 23. Рассеяние рентгеновских лучей веществом. Рассеяние квазисвободным электроном	174
§ 24. О квантовомеханических моделях строения атома	175
§ 25. Рассеяние рентгеновских лучей на атомах элементов	176
§ 26. Рассеяние рентгеновских лучей примитивной кристаллической решеткой	178
§ 27. Структурные амплитуды рентгеновских рефлексов сложной кристаллической решетки с однородными атомами	179
§ 28. Структурные амплитуды рентгеновских рефлексов сложных решеток с разнородными атомами	182
§ 29. Использование элементов теории комплексных чисел для расчета интенсивности	185
§ 30. Расчет структурного множителя интенсивности	186
§ 31. О некоторых специфических возможностях электронографического метода	190
§ 32. О нейтронографическом анализе строения фаз	191
§ 33. Некоторые экспериментальные результаты нейтронографических исследований	195

§ 34. Нейтронографическая характеристика магнитных структур	197
Вопросы и задачи	201
Литература к гл. II.	202
Г л а в а III. Элементы химической термодинамики	204
§ 1. Введение	204
§ 2. Термодинамические системы, условия, процессы	204
§ 3. Термодинамические функции. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплота. Работа	207
§ 4. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Закон Авогадро	209
§ 5. Теплоемкость газов и твердых фаз. Уравнения Дебая, Эйнштейна, Нериста — Линдемана. λ -Пики на кривых теплоемкости	210
§ 6. Первый закон термодинамики. Законы термохимии	217
§ 7. Тепловые эффекты реакций. Термохимия	218
§ 8. Калориметрический метод определения тепловых эффектов реакций	220
§ 9. Закон Кирхгофа	221
§ 10. Направление химической реакции. Принцип Берто. Закон действующих масс. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье. О флуктуациях	223
§ 11. Экспериментальные данные о константах равновесия в реакциях различных типов. Закон распределения.	227
§ 12. Свободная энергия реакции. Энтропия. Второй закон термодинамики. О стандартных термодинамических состояниях	229
§ 13. Расчеты ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔG_{298}^0 . Другие формулировки второго закона термодинамики	233
§ 14. Зависимость свободной энергии реакции от температуры. Уравнение Гиббса — Гельмгольца. Производные $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$; $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$; $\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}$. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	238
§ 15. Третий закон термодинамики (тепловая теорема Нернста постулат Планка)	242
§ 16. Фазовые переходы первого рода в свете второго закона термодинамики с учетом выводов из третьего закона и теории химического потенциала	244
§ 17. Правило фаз (закон фазовых равновесий) Гиббса	247
§ 18. Принцип Берто и принцип плотных упаковок в свете теории фазовых переходов первого рода. Размазанные фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы в жидких кристаллах	250
§ 19. Константы равновесия и нормальные (стандартные) изменения свободной энергии	252
§ 20. Расчет констант равновесия из значений энтальпии и энтропии реакций	254
§ 21. Фазовые переходы первого рода в однокомпонентных системах в свете закона Гиббса — Коновалова. $P - T$ -диаграммы	255
§ 22. Твердое и жидкое агрегатные состояния в свете принципа Гиббса — Кюри и закона Вульфа	258
§ 23. Фазовые переходы второго рода	259
§ 24. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции	261
§ 25. О приближенных расчетах констант равновесия	264
Вопросы и задачи	265
Литература к гл. III.	266

Глава IV. Энергетическая характеристика кристаллической решетки

§ 1. Молекулярные и координационные решетки	268
§ 2. О развитии теории химической связи	269
§ 3. Развитие взглядов на природу химической связи в кристаллах	273
§ 4. О волномеханических теориях химической связи	275
§ 5. О некоторых представлениях квантовой статистики и зонной теории твердого тела	281
§ 6. Представление о k -пространстве	284
§ 7. Образование металлов, полупроводников, диэлектриков в схеме зонной теории	285
§ 8. Примесные полупроводники	290
§ 9. Электронегативность и доля ионного состояния связи	292
§ 10. Расчет энергетической прочности ионной решетки	294
§ 11. Соотношения ионных радиусов и структура кристалла	298
§ 12. Уравнения А. Ф. Капустинского	304
§ 13. Ионизационные потенциалы и граница применимости ионной теории для расчета прочности связей	304
§ 14. Поляризуемость и поляризация	305
§ 15. Поляризация и ограничения ионной связи. Дисперсионные силы	308
§ 16. Атомные радиусы	311
§ 17. О попытках интерпретации типов структур и границ взаимной растворимости элементов при образовании твердых растворов замещения, исходя из размеров и отношений атомных радиусов	314
§ 18. О роли электронной концентрации в образовании γ -фаз с необычным химическим составом	315
§ 19. Зонная теория и структура кристаллов	317
§ 20. О неприменимости борновской энергии решетки для интерпретации свойств соединений с неионной связью	318
§ 21. Энергия атомизации $[\Omega]$ твердой фазы простого вещества и химического соединения	319
§ 22. Расчет тепловых эффектов образования через энергии атомизации.	321
Вопросы и задачи	324
Литература к гл. IV	325

Глава V. Симметрия кристалла и симметрия физического процесса 327

§ 1. Введение	327
I. Влияние вида симметрии на возможность возникновения свойств	329
§ 2. Характеристические группы кристаллографических видов симметрии	329
§ 3. Группа А. Центросимметричные кристаллы	332
§ 4. Группа В. Нецентросимметричные кристаллы. Пьезоэлектрики	333
§ 5. Группа С. Особая полярная ось. Пирозэлектрики. Сегнетоэлектрики	334
§ 6. Механизм сегнетоэлектрического эффекта	336
§ 7. Фазовые переходы титаната бария	340
§ 8. Группа D. Виды симметрии средних и низших сингоний. Двойное лучепреломление. Поляризация света	343
§ 9. Группа E. Апланальные виды симметрии. Оптическая активность. Вращение плоскости поляризации кристаллами и растворами	346
§ 10. Группа F. Кубические виды симметрии. Сводная таблица характеристических групп видов симметрии	349
II. Зависимость свойств кристаллов от направления по отношению к элементам симметрии	350

§ 11. Влияние вида симметрии на зависимость от направления величины векторного свойства. Симметрия тепловых процессов в кристаллах. Принцип Неймана	350
§ 12. Лауэские группы симметрии. Закон Фриделя	352
§ 13. Симметрия процесса ниже симметрии внутреннего строения кристалла	353
§ 14. Элементы физико-химической механики. О связи между энергией решетки, удельной поверхностной энергией, микротвердостью и прочностью ионных кристаллов	353
§ 15. Расчет удельной полной и удельной свободной поверхностной энергии атомных решеток. Термодинамический ряд твердостей. Микротвердость некоторых полупроводников	358
§ 16. Плоскости спайности кристаллов. Деформация скольжением пластичных кристаллов	362
III. Симметрия физического процесса и свойства как результат суперпозиции симметрии строения вещества и симметрии поля. Некоторые понятия тензорного анализа	365
§ 17. Некоторые понятия тензорного анализа. Тензоры нулевого и первого рангов. Тензоры второго ранга	365
§ 18. Главные значения свойств и характеристические поверхности. Вопросы и задачи	368
Литература к гл. V	371

Г л а в а VI. Элементы химической и диффузионной кинетики 373

§ 1. Порядок реакции	373
§ 2. Мономолекулярные реакции	374
§ 3. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции	375
§ 4. Правило ступеней. Энергия активации	376
§ 5. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса	378
§ 6. Скорость реакции и химическое сродство	380
§ 7. Кинетика диффузионных процессов	381
§ 8. Законы Фикса. Уравнение Нернста — Нойеса — Бруннера	382
§ 9. Решение некоторых практических задач	385
§ 10. Температурная зависимость коэффициентов диффузии	389
§ 11. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации	391
§ 12. Эффект Киркендала	392
§ 13. Диффузия «в гору»	393
§ 14. О механизмах процессов диффузии	393
§ 15. Непрерывное исследование кинетики легирования твердой фазы из газа	396
§ 16. Об ионном внедрении (имплантации)	398
Вопросы и задачи	399
Литература к гл. VI	399

Г л а в а VII. Элементы термодинамики фаз переменного состава и статистической термодинамики дефектов 401

§ 1. Введение. Основные стехиометрические законы химии. Соединения переменного состава в физико-химическом анализе	401
§ 2. О классификации твердых растворов	404
§ 3. Парциальные молярные, относительные парциальные молярные, относительные интегральные молярные величины термодинамических функций	405
§ 4. Об использовании значений G^M для характеристики процессов образования идеальных (в том числе идеальных твердых) растворов	409

§ 5. О статистической интерпретации энтропии. Конфигурационная энтропия	410
§ 6. О статистической интерпретации процесса образования дефектов в кристаллах на основе уравнения Больцмана	413
§ 7. Идеальные и реальные давления пара компонентов сплава	414
§ 8. Интегральные молярные термодинамические функции (параметры) гетерогенных систем. Форма G^M -кривых в бинарных гетерогенных системах. Термодинамические критерии устойчивости фаз	416
§ 9. Стабильные состояния фаз в многофазных двухкомпонентных системах	419
§ 10. Зависимость вида диаграммы состояния от числа, формы и относительного расположения G^M -кривых отдельных фаз.	420
§ 11. Зависимость ширины области гомогенности от температуры	422
§ 12. О возможности постепенных фазовых переходов в твердом состоянии	422
§ 13. Особые виды диаграмм состояния соединений переменного состава с широкой областью гомогенности. Двусторонние и односторонние фазы	427
§ 14. Максимальная концентрация тепловых вакансий по Шоттки как функция давления насыщенного пара простых веществ	428
§ 15. О максимальных концентрациях тепловых вакансий в бинарных соединениях	432
Вопросы и задачи	438
Литература к гл. VII.	438

Г л а в а VIII. Некоторые специальные вопросы физической химии полупроводников и особочистых веществ 440

§ 1. Электронно-дырочное равновесие в полупроводниках и его аналогия с химическим равновесием (например, в реакции ионной диссоциации воды)	440
§ 2. Температурная зависимость электронно-дырочного произведения полупроводников и ее аналогия с температурной зависимостью ионного произведения воды	442
§ 3. Температурная зависимость электрической проводимости полупроводников и ее связь с энергией активации	445
§ 4. Уровень Ферми. Электрохимический потенциал	446
§ 5. Связь между энергией атомизации или удельной полной поверхностной энергией и шириной запрещенной зоны полупроводников	449
§ 6. О расчете ширины запрещенной зоны электронно-ядерных аналогов германия	456
§ 7. Расчет ширины запрещенной зоны ΔE по эмпирической формуле Бьюба	460
§ 8. ΔE термическая и ΔE фотонная (оптическая). Зависимость ΔE от давления и температуры	460
§ 9. Об образовании структур замещения в полупроводниках	467
§ 10. Кристаллохимические формулы реальных твердых фаз и уравнения реакций, написанные с учетом требований физической химии полупроводников	468
§ 11. Полупроводники со структурой деления и их свойства	472
§ 12. Полупроводники со структурой замещения и деления	474
§ 13. Полупроводники со структурой вычитания. Зависимость $\lg P = f(\lg \sigma)$	475
§ 14. Диаграмма зависимости знака и концентрации носителей от $\lg P_v$ и $1000/T$ для сульфида свинца. Термодинамический электронно-дырочный переход	476
§ 15. Методика синтеза полупроводников и диэлектриков в условиях бивариантных равновесий	478

§ 16. Вакансионный механизм изменения свойств полупроводников при изменении термодинамических условий синтеза.	479
§ 17. Применение закона действующих масс к вычислению концентраций связанных с зарядом дефектов.	483
§ 18. О зависимости свойств полупроводников от концентрации вакансий в структурах вычитания. Сульфид кадмия.	485
§ 19. Неизменность прецизионно снятого периода идентичности и суждения об отсутствии области гомогенности фазы.	489
§ 20. О влиянии кислорода на свойства сульфидов.	490
§ 21. Влияние очень малых добавок оксида кадмия на свойства сульфида кадмия.	491
§ 22. Особые формы диаграмм состояния полупроводниковых систем.	492
§ 23. Особочистые вещества; классы чистоты. Обращение с особочистыми веществами для полупроводниковой электроники.	497
§ 24. Некоторые требования к производству особочистых полупроводников и материалов для полупроводниковой техники.	499
§ 25. О технических требованиях и заказах на особочистые материалы и о работе с ними.	501
§ 26. Об использовании при получении особочистых полупроводников и других материалов некоторых принципов генетической систематики.	502
§ 27. Глубокая очистка полупроводников и других веществ с выводом коэффициента распределения из диаграммы состояния.	506
§ 28. Методы использования коэффициентов распределения для глубокой очистки. «Эффективный коэффициент распределения».	511
§ 29. Глубокая очистка полупроводниковых материалов через процесс испарения.	515
Вопросы и задачи.	518
Литература к гл. VIII.	519

Борис Филиппович Ормонт

Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*

Редактор *Г. С. Гольденберг*

Мл. редакторы *Т. С. Костян* и *С. М. Ерохина*

Технический редактор *Т. Д. Гарина*

Художественный редактор *Т. М. Скворцова*

Художник *Ф. Н. Буданов*

Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 2880

Изд. № Хим-622. Сдано в набор 18.03.82. Подп. в печать 20.08.82.

Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.

Объем 33 усл. печ. л. 33,13 усл. кр.-отт. 34,85 уч.-изд. л.

Тираж 10 000 экз. Зак. № 844. Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
129041, Москва, Б. Переяславская, ул., д. 46