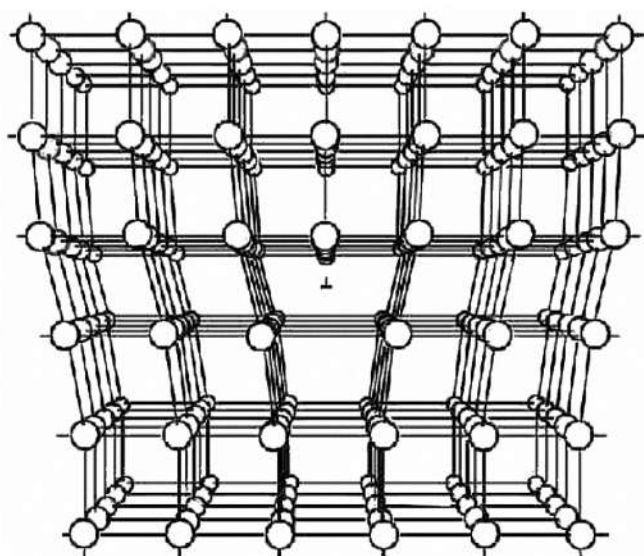


Кемеровский государственный университет

В. Г. Кригер, А. В. Каленский,  
М. В. Ананьева

# Избранные главы химии твердого тела

учебное  
пособие



Кемерово  
2014

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Кемеровский государственный университет»

**В. Г. КРИГЕР, А. В. КАЛЕНСКИЙ, М. В. АНАНЬЕВА**

# **ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Учебное пособие

Кемерово 2014

ББК Г521я73  
УДК 544.2(015.8)  
К 82

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Кемеровского государственного университета*

*Рецензенты:*

доктор физико-математических наук, профессор, профессор-консультант Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета **В. М. Лисицын;**

доктор химических наук, профессор, зам. директора по научной работе Новокузнецкого института (филиала) Кемеровского государственного университета **Ф. И. Иванова**

**Кригер, В. Г.**

К 82 Избранные главы химии твердого тела: учебное пособие / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, М. В. Ананьева; Кемеровский государственный университет. – Кемерово, 2014. – 139 с.

ISBN 978-5-8353-1612-0

В настоящем пособии рассмотрены основы химии твердого тела. В структуру учебного пособия включены контрольные вопросы, задачи, задания. Учебное пособие адресовано студентам, магистрантам и аспирантам химического факультета Кемеровского государственного университета, а также может быть полезно студентам химических и химико-технологических специальностей техникумов и вузов.

ББК Г521я73  
УДК 544.2(015.8)

ISBN 978-5-8353-1612-0

© Кригер В. Г., Каленский А. В.,  
Ананьева М. В., 2014  
© Кемеровский государственный  
университет, 2014

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$r_o$  – равновесное межатомное расстояние,  
 $p$  – дипольные моменты,  
 $\alpha_A$  – поляризуемость атома,  
 $q$  – заряд иона,  
 $R$  – межатомное расстояние,  
 $\varphi(R)$  – потенциал отталкивания,  
 $R_o$  – равновесное межионное расстояние,  
 $\alpha$  – постоянная Маделунга,  
 $z$  – число ближайших соседей,  
 $\rho$  – расстояние, на котором потенциал отталкивания уменьшается в  $e$  раз,  
 $S$  – конфигурационная энтропия,  
 $k$  – константа Больцмана,  
 $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы,  
 $E^-$  – энергия, затрачиваемая на введение электрона в решетку,  
 $E^+$  – энергия, затрачиваемая на удаление электрона,  
 $e$  – заряд электрона,  
 $J$  – энергия ионизации атома  $M$ ,  
 $A$  – энергия сродства к электрону атома  $R$ ,  
 $f_n(E)$  – вероятность того, что энергетический уровень  $E$  будет занят электроном,  
 $f_p(E)$  – вероятность того, что энергетический уровень  $E$  будет занят дыркой,  
 $R_H$  – коэффициент Холла,  
 $\mu_H$  – подвижность носителей,  
 $r_H$  – холл-фактор.

## СОКРАЩЕНИЯ

$M$  – символ металла,  
 $R$  – символ металлоида,  
ТФР – твердофазное разложение,  
АС – азид серебра,  
АТМ – тазиды тяжелых металлов,  
ЭМ – энергетические материалы.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Большинство материалов, используемых для обеспечения жизнедеятельности человечества, являются конденсированными. Их создание, поведение при хранении и эксплуатации определяется особенностями кооперативного взаимодействия образующих материалов атомов, ионов или молекул. Несмотря на огромные достижения последних десятилетий (наноматериалы, нанотехнологии, катализаторы и т. д.), химия твердого тела остается за рамками обязательной программы подготовки химиков, и как следствие, явно обделена современными учебными материалами. Химия твердого тела неразрывно связана с современными технологиями. Тем не менее в дисциплинах «Химическая технология», «Неорганическая и физическая химия» этим вопросам отводится недостаточная роль. При большом количестве специализированных научных изданий по избранным вопросам химии твердого тела, ощущается острая нехватка учебного пособия, систематизирующего научные основы дисциплины. Настоящая работа написана с надеждой восполнить этот пробел и внести большую определенность в вопрос о том, что же представляет собой предмет химия твердого тела. Предлагаемый материал следует рассматривать как расширенное введение в эту область знаний.

Пособие состоит из 6 разделов, каждый из которых посвящен отдельной теме. В конце каждого раздела предлагаются вопросы и задачи для проверки и контроля усвоения изученного материала.

**Компетенции обучающегося, формируемые в результате овладения материалом учебного пособия “Избранные главы химии твердого тела” следующие:**

- способность ориентироваться в условиях производственной деятельности и адаптироваться в новых условиях (ОК-1);
- понимание философских концепций естествознания, роли естественных наук (химии в том числе) в выработке научного мировоззрения (ОК-4);
- владение современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передаче информации при проведении самостоятельных научных исследований (ОК-5);

- понимание принципов работы и умением работать на современной научной аппаратуре при проведении научных исследований (ОК-6);
- владение теоретическими основами физики и химии твердого тела (КМ.п.ни.5.1),
- владение методами математического моделирования твердофазных химических реакций (КМ.п.ни.5.2),
- владение математическим аппаратом химии твердого тела (КМ.п.ни.5.5),
- владение современными методами исследования твердых тел (КМ.п.ни.5.6).

**В результате освоения материала учебного пособия обучающийся должен:**

- знать наиболее актуальные направления исследований в современной теоретической и экспериментальной химии (ПК-1);
- знать основные этапы и закономерности развития химической науки, понимать объективную необходимость возникновения новых направлений, иметь представления о системе фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, форм и методов научного познания, их роли в общеобразовательной профессиональной подготовке химиков (ПК-2);
- владеть теорией и навыками практической работы в избранной области химии (в соответствии с темой магистерской диссертации) (ПК-3);
- уметь анализировать полученные результаты, делать необходимые выводы и формулировать предложения (ПК-5);
- владеть опытом профессионального участия в научных дискуссиях (ПК-6);
- уметь представлять полученные в исследованиях результаты в виде отчетов и научных публикаций (стендовые доклады, рефераты и статьи в периодической научной печати) (ПК-7).

## **ТЕМА № 1. ВИДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРИРОДЕ**

**После изучения этого раздела вы сможете:**

- 1. Оценить относительные и абсолютные размеры атомов и молекул материала.**
- 2. Определить расстояние между ближайшими ионами и энергию связи в кристалле и молекуле.**
- 3. Написать формулу для вычисления равновесного расстояния ионных кристаллов при различных потенциалах взаимодействия ионов.**
- 4. Рассчитать энергию связи в ионном кристалле при различных потенциалах взаимодействия ионов.**
- 5. Сформулировать взаимосвязь физико-химических параметров молекулы и кристалла.**
- 6. Сформулировать основной закон кристаллохимии.**
- 7. Сформулировать качественный критерий реализации ионной или ковалентной связи в кристалле.**

Межатомное взаимодействие – взаимодействие между атомами как свободными, так и входящими в состав одной или разных молекул, кристаллов и так далее. Межатомное взаимодействие может быть ковалентным, ионным, металлическим, типа водородной связи и ван-дер-ваальсовым. Первые три типа межатомного взаимодействия являются причиной образования химических связей в молекулах, атомных и ионных кристаллах, металлах и сплавах. Водородные связи могут образовываться внутри молекул и между разными молекулами в случае, когда между двумя электроотрицательными атомами располагается электроположительный атом Н; Ван-дер-ваальсовы межатомные взаимодействия обуславливают межмолекулярное взаимодействие, а также ответственны за некоторые свойства молекул (например, за существование различных конформеров).

Энергия ковалентного, ионного и металлического межатомного взаимодействия  $\sim 10^2$  кДж/моль, энергия водородной связи  $\sim 10 - 50$  кДж/моль и энергия ван-дер-ваальсова межатомного взаимодействия  $\sim 0.1 - 1$  кДж/моль.

Помимо указанной классификации, межатомное взаимодейст-

вие часто делят на валентное и невалентное. К валентным межатомным взаимодействиям относят ковалентные, ионные и металлические, а к невалентным – Ван-дер-ваальсовы межатомные взаимодействия. Взаимодействие типа водородной связи считают либо слабым валентным, либо занимающим промежуточное положение между валентным и невалентным межатомным взаимодействием. Невалентное межатомное взаимодействие может включать не только чисто ван-дер-ваальсовое притяжение и отталкивание атомов, но также индукционное и поляризационное, электростатическое и другие межатомные взаимодействия. Энергия невалентного межатомного взаимодействия по крайней мере на два порядка меньше энергии валентного.

Ковалентное межатомное взаимодействие возникает в результате обобществления валентных электронов парой соседних атомов. Понижение энергии в этом случае выражается в обменных интегралах, поэтому его часто называют обменным. Ковалентное межатомное взаимодействие является причиной существования молекул простых газов, различных соединений ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и пр.), многочисленных органических молекул ( $\text{CH}_4$ , и пр.), а также атомных кристаллов (различных модификаций фосфора и серы, графита и пр.).

Ионное межатомное взаимодействие обусловлено переносом валентных электронов с одного атома на другой и электростатическим взаимодействием образовавшихся в результате этого переноса ионов. Оно характерно для соединений металлов с наиболее типичными металлоидами (например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также для ионных кристаллов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$  и пр.). Межатомное взаимодействие в ионных молекулах и кристаллах чаще всего носит частично ковалентный характер. Так, согласно квантово-механическим расчетам, в молекуле  $\text{NaCl}$  заряды на атомах  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  равны не заряду электрона  $e$ , а составляют  $0.8 \cdot e$ , и определённый вклад в стабилизацию этой молекулы вносит и обменное взаимодействие.

Ван-дер-ваальсовое межатомное взаимодействие складывается из отталкивания атомов, обусловленного перекрыванием их электронных оболочек, и дисперсионного притяжения. При сближении атомов электроны, имеющие противоположно направленные спины, отталкиваются. В результате межэлектронного отталкивания электронная плотность в пространстве между ядрами двух взаимодейст-



вующих атомов уменьшается, что приводит к увеличению энергии межъядерного отталкивания. Таким образом, ван-дер-ваальсовое отталкивание атомов при их сближении складывается из отталкивания электронов и электростатического отталкивания ядер, дезэкранированных вследствие взаимодействия электронов. Дисперсионное притяжение атомов возникает в результате корреляции в движении электронов и является чисто квантовым эффектом. Ван-дер-ваальсовое межатомное взаимодействие ответственно за отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных газов, за относительную стабильность различных конформеров, за структуру и свойства молекулярных кристаллов и жидкостей и т. д.

Межатомное взаимодействие определяется распределением электронной плотности в системе атомов и полностью описывается уравнением Шрёдингера. Для системы двух атомов решение уравнения Шрёдингера, учитывающего кулоновское притяжение электронов к ядрам, межэлектронное и межъядерное отталкивание, а также кинетическую энергию электронов при различных межъядерных

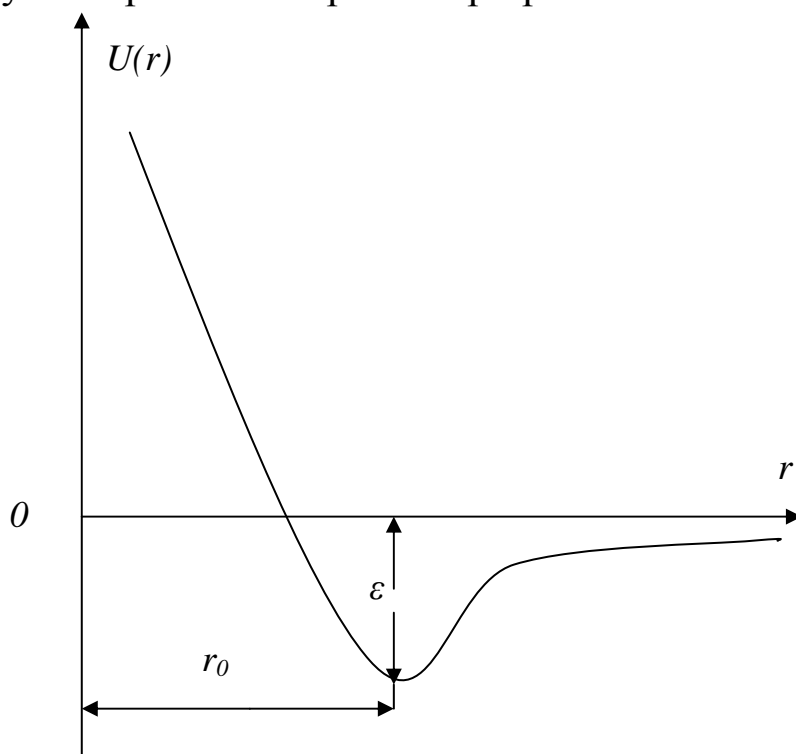


Рис. 1.1. Схематическая зависимость потенциальной энергии межатомного взаимодействия  $U(r)$  от межъядерного расстояния  $r$

расстояниях, даёт зависимость потенциальной энергии межатомного взаимодействия от расстояния между атомами. Точное решение получено только для молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ . Для систем, состоящих из двух атомов, разработаны различные приближённые методы решения уравнения Шрёдингера. В случае же взаимодействия атомов в многоатомных молекулах или атомов, принадлежащих разным молекулам, применяются феноменологические методы расчёта, базирующиеся на представлениях о точечных атомах.

В основе этих методов лежит так называемое приближение Борна-Оппенгеймера, согласно которому энергию молекулы (и вообще любой многоатомной системы) можно рассматривать как непрерывную функцию координат атомных ядер.

Зависимость потенциальной энергии межатомного взаимодействия  $U(r)$  от межъядерного расстояния  $r$  приведена на рис. 1.1, где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы,  $r_o$  – равновесное межатомное расстояние. Устойчивое состояние этой пары возникает при сближении атомов на определённое расстояние  $r_o$ , отвечающее минимуму потенциальной энергии межатомного взаимодействия. Равновесное расстояние и глубина потенциальной ямы различны для разных типов межатомного взаимодействия. Определение потенциальной энергии  $U(r)$  эффективного взаимодействия атомов по существу и есть задача определения межатомного взаимодействия. Феноменологические методы расчёта межатомного взаимодействия основаны на использовании различных полуэмпирических формул для  $U(r)$ , в которые  $r_o$ ,  $\varepsilon$  и некоторые другие величины входят как параметры и подбираются на основании экспериментальных данных.

Ковалентное межатомное взаимодействие наиболее часто описывают потенциальной функцией Морзе (трёхпараметрическим потенциалом Морзе):

$$U(r) = \varepsilon \{1 - \exp[-a(r - r_o)]\}^2, \quad (1.1)$$

где  $r_o$  примерно равно сумме ковалентных атомных радиусов, а величина  $a$  характеризует крутизну потенциальной ямы. Для двухатомной молекулы глубина потенциальной ямы равна энергии диссоциации, а  $r_o$  – межъядерное расстояние, которое наблюдалось бы в отсутствии внутримолекулярных колебаний и отличалось бы от межъядерного расстояния, усреднённого за время колебаний, не более чем на 0.001 нм.

Потенциальную энергию ионного межатомного взаимодействия обычно записывают в виде:

$$U(r) = \frac{e^2}{r} + \frac{be^2}{r^9} - \frac{ep_A}{r^2} - \frac{ep_B}{r^2} - \frac{2p_A p_B}{r^3} + \frac{p_A^2}{2\alpha_A} + \frac{p_B^2}{2\alpha_B}, \quad (1.2)$$

где  $p_A$  и  $p_B$  – дипольные моменты,  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  – поляризуемости,  $b$  – эмпирическая константа. Первый член в (1.2) учитывает энергию кулоновского притяжения разноимённо заряженных ионов, второй – энергию обменного отталкивания электронных оболочек, третий и четвёртый члены – характеризуют энергию взаимодействия свободных зарядов ионов с диполями  $p_A$  и  $p_B$ , образовавшимися в результате поляризации каждого иона в электрическом поле другого иона, пятый – взаимодействие этих диполей друг с другом, шестой и седьмой – энергию деформации диполей (в квазеупругом приближении). Глубина потенциальной ямы равна:

$$\varepsilon = -\frac{e^2}{r_o} \left[ \frac{8}{9} + \frac{5(\alpha_A + \alpha_B)}{18r_o^3} + \frac{4\alpha_A \alpha_B}{9r_o^6} \right], \quad (1.3)$$

а равновесное расстояние  $r_o$  определяется уравнением:

$$1 + \frac{2(\alpha_A + \alpha_B)}{r_o^3} + \frac{14\alpha_A \alpha_B}{r_o^6} = \frac{9b}{r_o^2} \quad (1.4)$$

и равно сумме ионных радиусов атомов.

### **Ионная связь**

Ионное межатомное взаимодействие определяет структуру и энергетику ионных кристаллов. Соединения с ионной связью – это соединения, в которых ионная составляющая преобладает над ковалентной. К физико-химическим характеристикам можно отнести: энергию кристаллической решетки, равновесное расстояние в кристалле и молекуле, модуль объёмного сжатия, собственную частоту колебания в молекуле и др.

Частота показывает число циклов в единицу времени. За единицу частоты во всех системах принимается Герц (Гц). Модуль объёмного сжатия показывает, какое давление необходимо придать объёму  $V$ , чтобы он изменился на  $dV$ .

Понятие энергии кристаллической решетки возникло в 10-х годах прошлого века, как вследствие электростатических представ-

лений о природе химической связи, сформулированных в окончательной форме Косселем в 1916 году. Благодаря работам Маделунга, Борна, Ланде и других стало возможным рассчитать энергию сцепления ионов в кристаллической решетке достаточно точно и сравнительно простым путем. Энергией кристаллической решетки  $U$  называется энергия, которая выделяется при образовании кристалла из газа отдельных ионов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга в соответствии со схемой процесса,



Расчет энергии решетки ионных соединений исходит из ионной модели строения кристалла, по которой позиции кристаллической структуры заняты сферически симметричными ионами (положительным и отрицательным) и которая предполагает существование кулоновского притяжения между ними.

Общее выражение для энергии решетки может быть записано следующим образом:

$$U = -\frac{\alpha q^2}{R} \phi(R), \quad (1.6)$$

где  $q$  – заряд иона,  $R$  – кратчайшее межатомное расстояние в кристаллической структуре,  $\phi(R)$  – потенциал отталкивания. Энергия кулоновского взаимодействия для ионов в решетки записывается следующим образом:

$$U_k = -\sum_j \frac{\pm q^2}{R_{ij}} = -\frac{q^2}{R_0} \sum_j \frac{\pm 1}{\beta_{ij}}, \quad (1.7)$$

где  $R_{ij} = R_0 \beta_{ij}$ . Тогда

$$U_k = -\frac{\alpha q^2}{R_0}, \quad (1.8)$$

где  $\alpha$  – постоянная Маделунга. Константа Маделунга суммирует все электростатические взаимодействия ионов в бесконечной кристаллической решетке и относит их к одной формулярной единице и кратчайшему межатомному расстоянию. Константа  $\alpha$  – зависит от геометрии структуры.

Значения  $\alpha$  можно найти в таблице 1.1 для различных структурных типов.

Таблица 1.1

**Константы Маделунга некоторых структурных типов соединений  $M^+X^{z-}$**

Структурный тип		Координационное число полиэдры	a
CsCl	куб.	8, куб	1.7627
NaCl	куб.	6, октаэдр	1.7476
NiAs c/a=1.30	гекс.	6, октаэдр и тригональная призма	1.665
ZnS	куб.	4, тетраэдр	1.6380
PtS c/a=1	тетр.	4, плоский квадрат	1.605

В табл. № 1.1 также приведены некоторые структурные характеристики. Поскольку для молекулы  $M^+X^{z-}$   $a=1$ , то можно сделать вывод, что образование кристалла связано с увеличением энергии кулоновского притяжения на 60–75 %.

Для определения подгоночных параметров используем условие равновесия кристаллической решетки (условие минимума энергии)

$$\left[ \frac{dU}{dR} \right]_{R=R_0} = 0. \quad (1.9)$$

Модуль объемного сжатия равен:

$$\beta = -V \frac{dP}{dV}, \quad (1.10)$$

где  $V$  – объем одного моля кристалла,  $P$  – давление. Связь давления с энергией при  $T=0$  К можно выразить соотношением:

$$P = -\frac{dU}{dV}, \quad (1.11)$$

$$-\frac{dP}{dV} = \frac{dU}{dV^2}, \quad (1.12)$$

отсюда модуль схемного сжатия:

$$\beta = V \frac{d^2U}{dV^2}, \quad (1.13)$$

$$\beta = VN \frac{d^2U}{dR^2} \left( \frac{dR}{dV} \right)^2. \quad (1.14)$$

Объем для решетки типа хлористого натрия

$$V = \frac{N}{4} A^3 = 2NR_o^3, \quad (1.15)$$

где  $A$  – постоянная решетки;  $R_o$  – равновесное расстояние;  $1/4$  означает, что 4 молекулы приходятся на 1 элементарную ячейку.

Первоначальное выражение для энергии сцепления ионов в кристалле было предложено Борном и Ланде, они предложили обратную степенную зависимость энергии отталкивания ионов от межатомного расстояния:

$$\varphi(R) = \frac{B}{R^n}, \quad (1.16)$$

где  $B$  и  $n$  – параметры отталкивания, для которых не достаточно ясен физический смысл.

$$U = -\frac{2e^2}{R_o} + \frac{B}{R^n}, \quad (1.17)$$

$$\frac{dU}{dR} = \frac{2e^2}{R_o^2} - \frac{nB}{R_o^{n+1}} = 0, \quad (1.18)$$

откуда можно получить

$$\beta = \frac{\alpha q^2 R_o^{n-1}}{n} \quad (1.19)$$

и записать выражение энергии кристаллической решетки для равновесного значения  $R_o$ :

$$U = -\frac{\alpha q^2}{R_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1.20)$$

$$\beta = \frac{\alpha e^2}{18R_o^4} (n-1). \quad (1.21)$$

Несколько позже появился другой вид потенциала отталкивания ионов в кристалле, который был предложен Борном и Мейером и имел вид:

$$\varphi(R) = z\lambda \exp(-R/\rho), \quad (1.22)$$

где  $\lambda$  – энергия, которую необходимо затратить, чтобы сблизить катион и анион на расстояние  $R=0$ ,  $\lambda$  и  $\rho$  параметры потенциала отталкивания,  $z$  число ближайших соседей.  $\rho$  – расстояние, на котором потенциал отталкивания уменьшается в  $e$  раз. Можно избавиться от  $\lambda$ , используя условие (1.9). Тогда энергия решетки будет иметь вид:

$$U = -\frac{\alpha q^2}{R_o} \left( 1 - \frac{\rho}{R_o} \right), \quad (1.23)$$

а сжимаемость кристалла для решетки типа NaCl выразится формулой:

$$\beta = \frac{\alpha q^2}{18 R_o^4} \left( \frac{R_o}{\rho} - 2 \right). \quad (1.24)$$

Оказалось, что значения показателя Борна-Ланде  $n$  для различных щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) изменяются в широком ряду значений: от 6 (LiF) до 12 (CsI). Наоборот, показатель отталкивания Борна-Майера  $\rho$  меняется сравнительно мало. Его среднее значение для ЩГК  $0.345 \text{ \AA}$ , при колебаниях от  $0.244 \text{ \AA}$  (для LiF) до  $0.374 \text{ \AA}$  (для LiI). Поэтому среднее значение  $\rho = 0.345 \text{ \AA}$  было принято в течение длительного времени как константа для очень широкого круга веществ.

С помощью этой теории были вычислены энергии решетки для ЩГК. Между теоретическими и экспериментальными значениями существует довольно хорошее согласие, причем теоретическое значение оказывается заниженным. Для соединений лития ошибка порядка 10 % для галогенидов натрия 5–8 %, а для других не выше 5 %.

В галогенидах меди и серебра ошибка составляла более 20 %. Предполагалось, что необходим учет сил Ван-дер-ваальса, так как существует поляризация атомов.

Борн и Майер включили в потенциал взаимодействия энергию колебания решетки при  $T=0 \text{ K}$  и потенциалы Ван-дер-ваальса:

$$U = B \exp\left(\frac{R}{\rho}\right) - \frac{A}{R} - \frac{C}{R^6} - \frac{D}{R^8} + \frac{9}{8} m h \omega_{\max}, \quad (1.25)$$

где  $C/R^6$  – диполь-дипольное взаимодействие,  $C/R^8$  – диполь-квадрупольное взаимодействие,  $m$  – число ионов в формульной единице,  $\omega_{\max}$  – частота колебания. Или в другом виде это уравнение:

$$U = \frac{A}{R_o} \left( 1 - \frac{\rho}{R_o} \right) - \frac{C}{R_o} \left( 1 - \frac{6\rho}{R_o} \right) - \frac{D}{R_o} \left( 1 - \frac{8\rho}{R_o} \right) + \frac{9}{8} m h \omega_{\max}. \quad (1.26)$$

Этот учет дал поправку: для ван-дер-ваальсового притяжения. Полная энергия решетки увеличивается на 2–3 %, а для нулевых колебаний порядка 1 %. А для соединений галогенидов серебра этот

учет увеличил энергию решетки на 10 %.

Из всех различных типов атомных агрегатов ионные кристаллы наиболее легко поддаются простой теоретической трактовке. Теория строения ионных кристаллов была изложена Борном, Габером, Ланде, Маделунгом, Эвальдом Фаянсом и другими.

Простота этой теории обусловлена частично тем, что в межionных взаимодействиях существенную роль играют хорошо известные кулоновские силы, а также частично сферической симметрией распространения электрона в ионах с конфигурацией благородных газов или с восемнадцатью электронными оболочкам.

Для объяснения отклонения от аддитивности рассмотрим строение галогенидов щелочных металлов, основываясь на размерах соответствующих атомов. Ещё Ланде в 1920 г. на основании предположения, что в кристаллах галогенидов лития ионы галоидов соприкасаются друг с другом, простым расчетом показал, что если отношение радиусов катиона и аниона становится меньше  $\sqrt{2} - 1 = 0,414$ , то будет иметь место не соприкосновение катиона с анионом, а соприкосновение аниона с анионом (ионы считаются жесткими шарами). Отношение радиусов во фтористом литии равно 0,44. В этом кристалле каждый анион находится в соприкосновении не только с окружающими катионами, но также и с другими анионами. Вследствие этого силы отталкивания будут больше, чем в случае, когда имеется только соприкосновение анионов с катионами или анионов с анионами. Равновесие с кулоновскими силами достигается при таком значении постоянной решетки, при котором расстояние катион-анион больше удвоенного радиуса аниона. Это явление двойного отталкивания обнаруживается в йодистом, бромистом и хлористом натрия. Как видно, отношение радиусов является существенной величиной, влияющей на свойства ионных кристаллов. Впервые детальное систематическое изучение ионных структур предпринял Гольдшмидт, тем самым расширив представления Брега, Магнуса, Вазастьерны (его значения были точнее). Он исходил из предположения, что молярная рефракция иона приблизительно пропорциональна его объёму и разделил наблюдаемые межатомные расстояния в кристаллах пропорционально отношениям молярных рефракций ионов. Таблица радиусов Вазастьерны была впоследствии исправлена и расширена Гольдшмидтом. В основу радиусов Гольдшмидта были поло-



жены радиусы Вазастьерна для  $F^{-}$  (1.33 Å) и  $O^{2-}$  (1.32 Å). Гольдшмидт использовал данные по кристаллам, которые он считал преобладающе ионными, и вывел, исходя из радиусов для  $F^{-}$  и  $O^{2-}$ , эмпирические значения кристаллических радиусов для более чем 80 ионов.

Значения Гольдшмидта сопоставлены в таблице 1.2. Совпадения были бы лучше, если бы Гольдшмидт принял  $O^{2-}$  не 1.32 Å а 1.40 Å. В ранних, очень существенных исследованиях строения силикатов и родственных кристаллов Брегг принял радиус  $O^{2-}$  так же как и для  $F^{-}$  1.35 Å. Это основано на среднем расстоянии O – O 2.7 Å, наблюдаемом в кристаллах, в которых имеется соприкосновение анионов.

Таблица 1.2

**Сопоставление кристаллических радиусов со значениями Гольдшмидта (в Å)**

		<b>Li<sup>+</sup></b> 0.60 Г0.78	<b>Be<sup>2+</sup></b> 0.31 0.34		
<b>O<sup>2-</sup></b> 1.40 Г1.32	<b>F<sup>-</sup></b> 1.36 1.33	<b>Na<sup>+</sup></b> 0.95 0.98	<b>Mg<sup>2+</sup></b> 0.65 0.78	<b>Al<sup>3+</sup></b> 0.50 0.57	<b>Si<sup>4+</sup></b> 0.41 0.39
<b>S<sup>2-</sup></b> 1.84 Г1.74	<b>Cl<sup>-</sup></b> 1.81 1.81	<b>K<sup>+</sup></b> 1.33 1.33	<b>Ca<sup>2+</sup></b> 0.99 1.06	<b>Sc<sup>3+</sup></b> 0.81 0.83	<b>Ti<sup>4+</sup></b> 0.68 0.64
<b>Se<sup>2-</sup></b> 1.98 Г1.91	<b>Br<sup>-</sup></b> 1.95 1.96	<b>Rb<sup>+</sup></b> 1.48 1.49	<b>Sr<sup>2+</sup></b> 1.13 1.27	<b>Y<sup>3+</sup></b> 0.93 1.06	<b>Zr<sup>4+</sup></b> 0.80 0.87
<b>Te<sup>2-</sup></b> 2.21 Г2.11	<b>I<sup>-</sup></b> 2.16 2.20	<b>Cs<sup>+</sup></b> 1.69 1.65	<b>Ba<sup>2+</sup></b> 1.35 1.43	<b>La<sup>3+</sup></b> 1.15 1.22	<b>Ge<sup>4+</sup></b> 1.01 1.02

Приписав почти всем ионам определённые радиусы и оценив значение этой величины для химии ионных соединений, Гольдшмидт ввел ее в кристаллохимию в виде первоначальной формы *основного закона кристаллохимии В. М. Гольдшмидта* (1926): строение кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами. Этот закон резюмирует эмпирические знания, накопленные структурной

кристаллохимией за первое десятилетие. Позже появились попытки (Поваренных, 1964) модернизировать эту формулировку заменой размеров структурных единиц на межатомные расстояния, а поляризационных свойств атомов – на строение их валентных электронных оболочек и степень ионности связи. Основным законом кристаллохимии в таком варианте отражал понимание ограниченной структурной роли отношения радиусов ионов и подчеркивал существенное значение характера химической связи.

Вместе с тем давно было замечено, что такое важное свойство кристалла, как энергия сцепления атомов, непосредственно связано с атомной конфигурацией (структурой). Эту связь А. Ф. Капустинский выразил в форме так называемого второго принципа кристаллохимии (1934): энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются количеством его структурных единиц, их размерами, валентностями, а в ряде случаев и поляризационными свойствами атомов.

Однако в этом принципе еще не проводится последовательно та мысль, что сама атомная структура кристалла определяется энергией межатомного взаимодействия. А именно из множества способов распределения атомов в пространстве, подчиняющихся одной из 230 пространственных групп симметрии, кристалл данного вещества «выбирает» то, которое отвечает минимуму энергии взаимодействия при данных условиях (температуре, давлении и т. п.). Сейчас можно уверенно объединить принципы Гольдшмидта и Капустинского в один основной закон кристаллохимии, имеющий следующую форму: структура и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодействия атомов (их групп, молекул), зависящей от числа структурных единиц, их размеров и электронного строения их валентных оболочек. Такое понимание основного закона кристаллохимии сближает ее с соседними областями науки (физикой и химией твердого тела, физической химией, геохимией и др.), поскольку все они объединяются в цельное знание о строении и свойствах вещества общими законами термодинамики.

В большинстве случаев химическая связь в твёрдых телах представляет собой сумму ионного и ковалентного вкладов.

Их соотношение непосредственно связано с частичными зарядами атомов. По Полингу, ионный вклад в энергию полярной связи,

связанный с различием электроотрицательности атомов, следует рассматривать как добавление к энергии идеально ковалентной (неполярной) связи.

### ***Ковалентная связь***

Ковалентная связь (атомная связь, гомеополярная связь) – химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

Характерные свойства ковалентной связи – направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость – определяют химические и физические свойства соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение веществ и геометрическую форму их молекул. Углы между двумя связями называют валентными.

Насыщенность – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на неполярные и полярные.

Поляризуемость связи проявляется в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяют реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

Подвижность электронов тем выше, чем дальше электроны находятся от ядер.

Образование связи. Простая ковалентная связь образуется из двух неспаренных валентных электронов, по одному от каждого атома:  $A + \cdot B \rightarrow A : B$

В результате обобществления электроны образуют заполненный энергетический уровень. Связь образуется, если их суммарная энергия на этом уровне будет меньше, чем в первоначальном со-

стоянии (а разница в энергии будет не чем иным, как энергией связи).

Заполнение электронами атомных (по краям) и молекулярных (в центре) орбиталей происходит в молекуле  $H_2$ . Вертикальная ось соответствует энергетическому уровню, электроны обозначены стрелками, отражающими их спины.

Согласно теории молекулярных орбиталей, перекрывание двух атомных орбиталей приводит в простейшем случае к образованию двух молекулярных орбиталей (МО): *связывающей МО* и *антисвязывающей (разрыхляющей) МО*. Обобществленные электроны располагаются на более низкой по энергии связывающей МО.

*Виды ковалентной связи.* Существует три вида ковалентной химической связи, отличающихся механизмом образования.

1. Простая ковалентная связь. Для ее образования каждый из атомов предоставляет по одному неспаренному электрону. При образовании простой ковалентной связи формальные заряды атомов остаются неизменными.

Если атомы, образующие простую ковалентную связь, одинаковы, то истинные заряды атомов в молекуле также одинаковы, поскольку атомы, образующие связь, в равной степени владеют обобществлённой электронной парой. Такая связь называется *неполярной ковалентной связью*. Такую связь имеют простые вещества, например:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ . Но не только неметаллы одного типа могут образовывать ковалентную неполярную связь. Ковалентную неполярную связь могут образовывать также элементы-неметаллы, электроотрицательности которых равны, например, в молекуле  $PH_3$  связь является ковалентной неполярной, так как ЭО водорода равна ЭО фосфора.

Если атомы различны, то степень владения обобществленной парой электронов определяется различием в электроотрицательностях атомов. Атом с большей электроотрицательностью сильнее притягивает к себе пару электронов связи, и его истинный заряд становится отрицательным. Атом с меньшей электроотрицательностью приобретает, соответственно, такой же по величине положительный заряд. Если соединение образуется между двумя различными неметаллами, то связь между ними называется *ковалентной полярной связью*.

2. Донорно-акцепторный механизм. Для образования этого ви-

да ковалентной связи оба электрона предоставляются одним из атомов – донором. Вторым атомом, участвующим в образовании связи, называется акцептором. В образовавшейся молекуле формальный заряд донора увеличивается на единицу, а формальный заряд акцептора уменьшается на единицу.

3. Семиполярная связь. Этот вид ковалентной связи образуется между атомом, обладающим неподелённой парой электронов (азот, фосфор, сера, галогены и т. п.), и атомом с двумя неспаренными электронами (кислород, сера). Образование семиполярной связи протекает в два этапа:

1 этап. Перенос одного электрона от атома с неподелённой парой электронов к атому с двумя неспаренными электронами. В результате атом с неподелённой парой электронов превращается в катион-радикал (положительно заряженная частица с неспаренным электроном), а атом с двумя неспаренными электронами – в анион-радикал (отрицательно заряженная частица с неспаренным электроном).

2 этап. Обобществление неспаренных электронов (как в случае простой ковалентной связи).

При образовании семиполярной связи атом с неподелённой парой электронов увеличивает свой формальный заряд на единицу, а атом с двумя неспаренными электронами понижает свой формальный заряд на единицу.

*$\sigma$ -связь и  $\pi$ -связь. Сигма ( $\sigma$ )-, пи ( $\pi$ )-связи* – приближенное описание видов ковалентных связей в молекулах различных соединений,  $\sigma$ -связь характеризуется тем, что плотность электронного облака максимальна вдоль оси, соединяющей ядра атомов. При образовании  $\pi$ -связи осуществляется так называемое боковое перекрывание электронных облаков, и плотность электронного облака максимальна «над» и «под» плоскостью  $\sigma$ -связи. Для примера рассмотрим *этилен, ацетилен и бензол*.

В молекуле этилена  $C_2H_4$  имеется двойная связь  $CH_2=CH_2$ , его электронная формула может быть представлена следующим образом  $H:C::C:H$ . Ядра всех атомов этилена расположены в одной плоскости. Три электронных облака каждого атома углерода образуют три ковалентные связи с другими атомами в одной плоскости (с углами между ними примерно  $120^\circ$ ). Облако четвертого валентного элект-

трона атома углерода располагается над и под плоскостью молекулы. Такие электронные облака обоих атомов углерода, частично перекрываясь выше и ниже плоскости молекулы, образуют вторую связь между атомами углерода. Первую, более прочную ковалентную связь между атомами углерода называют  $\sigma$ -связью; вторую, менее прочную ковалентную связь называют  $\pi$ -связью.

В линейной молекуле ацетилена  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  ( $\text{H}:\text{C}:::\text{C}:\text{H}$ ) имеются  $\sigma$ -связи между атомами углерода и водорода, одна  $\sigma$ -связь между двумя атомами углерода и две  $\pi$ -связи между этими же атомами углерода. Две  $\pi$ -связи расположены над сферой действия  $\sigma$ -связи в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Все шесть атомов углерода циклической молекулы бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  лежат в одной плоскости. Между атомами углерода в плоскости кольца действуют  $\sigma$ -связи; такие же связи имеются у каждого атома углерода с атомами водорода. На осуществление этих связей атомы углерода затрачивают по три электрона. Облака четвертых валентных электронов атомов углерода, имеющих форму восьмерок, расположены перпендикулярно к плоскости молекулы бензола. Каждое такое облако перекрывается одинаково с электронными облаками соседних атомов углерода. В молекуле бензола образуются не три отдельные  $\pi$ -связи, а единая  $\pi$ -электронная система из шести электронов, общая для всех атомов углерода. Связи между атомами углерода в молекуле бензола совершенно одинаковые.

### **Связь Ван-дер-Ваальса**

Ван-дер-ваальсовы силы – силы межмолекулярного взаимодействия с энергией 0.8 – 8.16 кДж/моль. Этим термином первоначально обозначались все такие силы, но сейчас он обычно применяется к силам, возникающим при поляризации молекул и образовании диполей. Ван-дер-ваальсовы силы открыты Я. Д. Ван дер Ваальсом в 1869 году.

К ван-дер-ваальсовым силам относятся взаимодействия между диполями (постоянными и индуцированными). Название связано с тем фактом, что эти силы являются причиной поправки на внутреннее давление в уравнении состояния реального газа Ван-дер-Ваальса. Эти взаимодействия в основном определяют силы, ответственные за формирование пространственной структуры биологических макромолекул.

Классификация Ван-дер-ваальсовых сил. Ван-дер-ваальсовое взаимодействие состоит из трех типов слабых взаимодействий:

1. Ориентационные силы, диполь-дипольное притяжение. Осуществляется между молекулами, являющимися постоянными диполями. Примером может служить HCl в жидком и твердом состоянии. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями.

2. Дисперсионное притяжение (лондоновские силы). Взаимодействием между мгновенным и наведенным диполем. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

3. Индукционное притяжение. Взаимодействие между постоянным диполем и наведенным (индуцированным). Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

До сих пор многие авторы исходят из предположения, что Ван-дер-ваальсовы силы определяют межслоевое взаимодействие в слоистых кристаллах, что противоречит экспериментальным данным: масштабу анизотропии температуры Дебая и, соответственно, масштабу анизотропии решёточного отражения. Исходя из данного ошибочного предположения, построены многие двумерные модели, «описывающие» свойства, в частности графита и нитрида бора.

### ***Металлическая связь***

Металлическая связь – *химическая связь*, обусловленная наличием относительно свободных *электронов*. Она характерна как для чистых *металлов*, так и для их *сплавов* и *интерметаллических соединений*.

Механизм металлической связи. Во всех узлах кристаллической решётки расположены положительные ионы металла. Между ними беспорядочно, подобно молекулам газа движутся валентные электроны, отцепившиеся от атомов при образовании ионов. Эти электроны играют роль цемента, удерживая вместе положительные ионы; в противном случае решётка распалась бы под действием сил отталкивания между ионами. Вместе с тем и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решётки и не могут её покинуть. Силы связи не локализованы и не направлены. Поэтому в

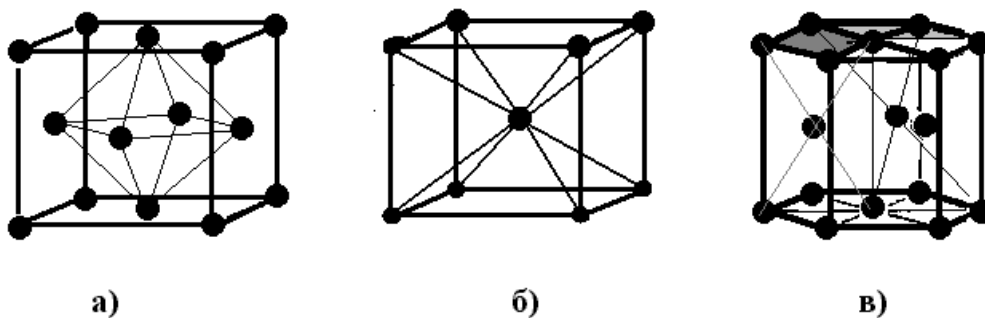


Рис. 1.2. Кубическая объемно центрированная (а), кубическая гранецентрированная (б) и гексагональная типы кристаллических решеток

большинстве случаев проявляются высокие координационные числа (например, 12 или 8).

### ***Типы кристаллических решёток***

Большинство металлов образует одну из следующих высоко-симметричных решёток с плотной упаковкой атомов: кубическую объемно центрированную (а), кубическую гранецентрированную (б) и гексагональную (в) (рис. 1.2).

В кубической объемно центрированной решётке (ОЦК) атомы расположены в вершинах куба и один атом в центре объема куба. Кубическую объемно центрированную решётку имеют металлы: Pb, K, Na, Li,  $\beta$ -Ti,  $\beta$ -Zr, Ta, W, V,  $\alpha$ -Fe, Cr, Nb, Ba и др.

В кубической гранецентрированной решётке (ГЦК) атомы расположены в вершинах куба и в центре каждой грани. Решётку такого типа имеют металлы:  $\alpha$ -Ca, Ce,  $\alpha$ -Sr, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh,  $\gamma$ -Fe, Cu,  $\alpha$ -Co и др.

В гексагональной решетке атомы расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призмы, а три атома – в средней плоскости призмы. Такую упаковку атомов имеют металлы: Mg,  $\alpha$ -Ti, Cd, Re, Os, Ru, Zn,  $\beta$ -Co, Be,  $\beta$ -Ca и др.

**Другие свойства.** Свободно движущиеся электроны обуславливают высокую электро- и теплопроводность. Вещества, обладающие металлической связью, часто сочетают прочность с пластичностью, так как при смещении атомов друг относительно друга не происходит разрыв связей.



### **Задачи по разделу «Виды взаимодействия в природе»**

1. Оценить среднее расстояние между молекулами кислорода в воздухе при температуре 300 К и давлении а)  $10^5$  Па, б)  $10^8$  Па, с)  $10^{-2}$  Па.

2. Определить расстояние между атомами углерода в алмазе (рентгенографическая плотность алмаза  $\sim 3.511$  г/см<sup>3</sup>).

3. Вывести уравнения для расчета энергии связи и объемного модуля сжатия кристалла в потенциале взаимодействия ионов Борна и Ланде.

4. Для галогенидов натрия (NaF значение объемного модуля сжатия кристалла  $\beta = 4.65 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, NaCl –  $\beta = 2.40 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, NaBr –  $\beta = 1.99 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $R_{oNa^+} = 0.098$  нм,  $R_{oF^-} = 0.133$  нм,  $R_{oCl^-} = 0.181$  нм,  $R_{oBr^-} = 0.196$  нм) определить расстояние между ближайшими ионами в кристалле; отношение  $R_0/p$ ;  $p$ ; энергию связи в кристалле  $U_I$ ; расстояние между ближайшими ионами в молекуле; энергию связи в молекуле; построить зависимости энергии от расстояния до ближайшего иона в кристалле и молекуле.

5. Для галогенидов калия (KF значение объемного модуля сжатия кристалла  $\beta = 3.05 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, KCl –  $\beta = 1.74 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, KBr –  $\beta = 1.48 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $R_{oK^+} = 0.133$  нм,  $R_{oF^-} = 0.133$  нм,  $R_{oCl^-} = 0.181$  нм,  $R_{oBr^-} = 0.196$  нм) определить расстояние между ближайшими ионами в кристалле; отношение  $R_0/p$ ;  $p$ ; энергию связи в кристалле  $U_I$ ; расстояние между ближайшими ионами в молекуле; энергию связи в молекуле; построить зависимости энергии от расстояния до ближайшего иона в кристалле и молекуле.

6. Для галогенидов рубидия (RbF значение объемного модуля сжатия кристалла  $\beta = 2.62 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, RbCl –  $\beta = 1.56 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, RbBr –  $\beta = 1.30 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $R_{oRb^+} = 0.149$  нм,  $R_{oF^-} = 0.133$  нм,  $R_{oCl^-} = 0.181$  нм,  $R_{oBr^-} = 0.196$  нм) определить расстояние между ближайшими ионами в кристалле; отношение  $R_0/p$ ;  $p$ ; энергию связи в кристалле  $U_I$ ; расстояние между ближайшими ионами в молекуле; энергию связи в молекуле; построить зависимости энергии от расстояния до ближайшего иона в кристалле и молекуле.

7. Рассчитать значение постоянной Маделунга линейной цепочки знакочередующихся ионов; как отличаются значения константы Маделунга на поверхности и в объеме кристалла.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Определить расстояние между ближайшими ионами и энергию связи в кристалле и молекуле.

2. Написать формулу для вычисления равновесного расстояния ионных кристаллов при различных потенциалах взаимодействия ионов.

3. Рассчитать энергию связи в ионном кристалле при различных потенциалах взаимодействия ионов.

4. Сформулировать взаимосвязь физико-химических параметров молекулы и кристалла.

5. Сформулировать основной закон кристаллохимии.

6. Сформулировать качественный критерий реализации ионной или ковалентной связи в кристалле.

### **Дополнительная литература**

1. *Бутиков, Е. И.* Физика: в 3 кн. – Кн. 3: Строение и свойства вещества: учебное пособие / *Е. И. Бутиков, А. С. Кондратьев, В. М. Уздин.* – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 335 с.
2. *Зиненко, В. И.* Основы физики твердого тела: Учеб. пособие для вузов / *В. И. Зиненко, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин.* – М.: Издательство Физико-математической литературы. – 2001. – 336 с.
3. *Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела. / *Ч. Киттель.* – М. – 1978. – 792 с.
4. *Глинка, Н. Л.* Общая химия / *Н. Л. Глинка.* – М., 2003. – 728 с.
5. *Рабинович, В. А.* Краткий химический справочник / *В. А. Рабинович, З. Я. Хавин* // Л.: Химия, 1991. – 432 с.

## **ТЕМА № 2. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

**После изучения этого раздела вы сможете:**

- 1. Классифицировать макроскопические свойства кристаллов.**
- 2. Привести примеры структурно-чувствительных и структурно-устойчивых свойств кристаллов.**
- 3. Определить подходы к интерпретации структурно-устойчивых и структурно-чувствительных свойств кристаллов.**
- 4. Классифицировать дефекты кристаллов.**
- 5. Рассчитать конфигурационную энтропию кристаллов.**
- 6. Сформулировать основные свойства дефектов.**
- 7. Определить основные типы линейных дефектов.**
- 8. Рассчитать вектор Бюргерса дислокации.**
- 9. Дать определение твёрдых растворов.**
- 10. Определить типы изоморфизма в кристаллохимии.**

Все макроскопические свойства кристаллов (в частности полупроводников) могут быть разделены на два класса. К одному классу принадлежат все те свойства, которые определяются периодической структурой кристаллической решетки и для которых учет дефектов, неизбежно присутствующих во всякой реальной решетке, играет роль незначительной поправки. Такие свойства называются структурно-устойчивыми. К другому классу относятся все те свойства, которые, наоборот, определяются именно локальными нарушениями в периодической структуре решетки; в этом случае учет дефектов имеет первостепенное значение. Свойства, принадлежащие к этому второму классу, обычно называют структурно-чувствительными свойствами.

Одним из структурно-чувствительных свойств является электропроводность полупроводника в области не слишком высоких температур ("примесная" проводимость). При достаточно высоких температурах электропроводность теряет чувствительность к примесям и структурным дефектам и превращается в структурно-устойчивое свойство ("собственная" проводимость).

Другим примером может служить спектр поглощения кри-

сталла. В области относительно низких частот полосы поглощения являются структурно-чувствительными ("примесное" поглощение). Полосы же, расположенные в области больших частот, оказываются структурно-устойчивыми ("собственное" поглощение). Хемосорбционные и каталитические свойства полупроводника являются еще одним типичным примером структурно-чувствительных свойств: они зависят от биографии образца и могут быть изменены путем введения в решетку тех или иных примесей.

Теоретическая интерпретация структурно-устойчивых и структурно-чувствительных свойств требует различных подходов. В первом случае мы можем исходить из теории идеальной кристаллической решетки. Во втором случае мы вынуждены оперировать представлениями о реальном кристалле. В рамках теории идеального кристалла структурно-чувствительные свойства описать невозможно. В теории хемосорбции и катализа, так же как в теории полупроводников вообще, мы заведомо имеем дело с реальным, а не идеальным кристаллом.

Реальный кристалл отличается от идеального наличием дефектов, т. е. локальных нарушений в периодической структуре решетки. Среди дефектов, присутствующих во всякой реальной решетке, следует различать макроскопические и микроскопические дефекты. Макроскопический дефект – это нарушение периодической структуры, охватывающее область, значительно превышающую по своим размерам постоянную решетку. Сюда относятся трещины, поры, различные макроскопические включения. Мы сейчас не будем рассматривать дефекты такого рода. Микроскопический дефект – это нарушение идеальной структуры, размеры которого имеют тот же порядок величины, что и отдельная кристаллографическая ячейка.

*Типы дефектов.* В реальном кристалле возникновение точечных дефектов является следствием неизбежного контакта кристалла с окружающей средой и обмена с ней энергией или веществом. В случае обмена теплотой, например при нагревании кристалла, в нем появляются так называемые тепловые дефекты. В случае обмена веществом – дефекты нестехиометрии или дефекты, обусловленные посторонними примесями. Тепловое воздействие на кристалл может, в частности, привести к тому, что вместо идеального упорядочения, при котором все узлы решетки заняты, а междоузлия пусты, часть

узлов кристалла окажется пустой, а междоузлии – занятой.

Впервые гипотезу о возникновении такого рода нерегулярностей в кристаллической решетке сформулировал известный физик Я. И. Френкель (1926). Он предположил, что при подводе теплоты к кристаллу отдельные частицы за счет тепловых флуктуаций могут приобрести энергию, достаточную для того, чтобы покинуть регулярный узел и сместиться в междоузлие. Таким образом, дефект по Френкелю в сущности состоит из двух дефектов: вакансии в узле решетки и частицы в междоузлии. При тепловом разупорядочении в бинарном кристалле мыслимы два вида таких дефектов: в первом из них в междоузлие смещается катион, во втором – анион (этот вид Френкелевских дефектов иногда называют антифренкель).

Несколько позднее В. Шоттки постулировал другую модель теплового разупорядочения: элементарная частица покидает узел, оставляя после себя вакансию, и уходит на поверхность кристалла, где достраивает решетку. Мыслимым, хотя и маловероятным, является и обратный процесс: частица с поверхности внедряется в одно из междоузлии решетки. Такие дефекты получили название *антишоттки*.

Наконец, можно себе представить такого рода нарушение периодичности в решетке, которое не связано ни с образованием вакансий, ни с оккупацией междоузлии. Оно проявляется в том, что частицы занимают не "свои" узлы в решетке. В бинарном кристалле допустим обмен местами частиц разного сорта лишь в том случае, если эти частицы не слишком сильно отличаются по своей химической природе, т. е. если величины электроотрицательностей компонентов соединения близки или равны. В частности, такой беспорядок наблюдается в интерметаллических соединениях. Этот вид дефектов получил название *антиструктурных*. В трехкомпонентных соединениях антиструктурные дефекты возникают при обмене местами двух катионов, принадлежащих к различным подрешеткам кристалла.

Таким образом, основными типами дефектов являются:

а) пустой узел ("вакансия"), образованный в результате удаления из идеальной решетки атома или иона;

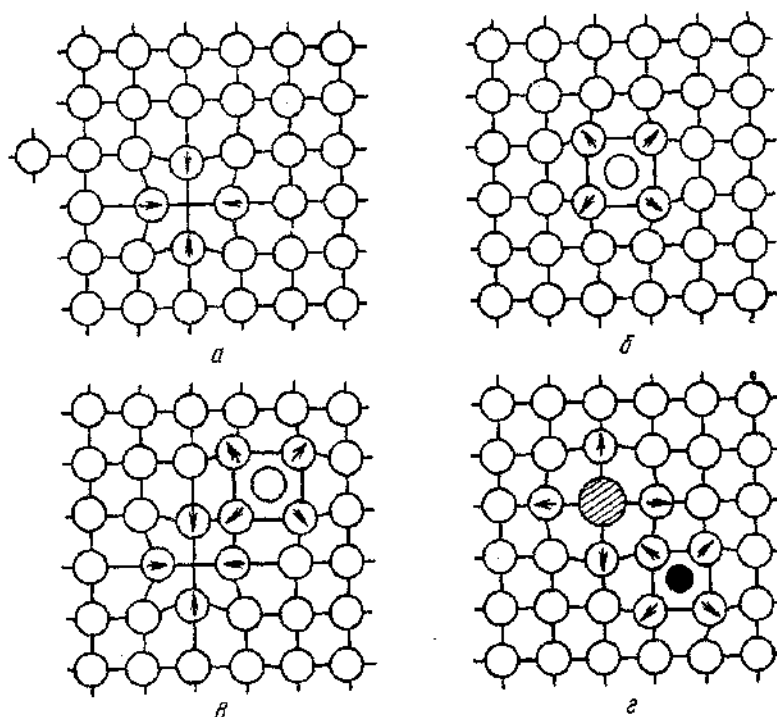


Рис. 2.1. Основные типы микродефектов кристаллической структуры

б) собственный атом или ион решетки, расположенный в междоузлии;

в) чужеродный атом, помещенный в междоузлие;

г) чужеродный атом, помещенный в узел, т. е. замещающий собственный атом решетки.

Эти типы микродефектов схематически изображены на рис. 2.1.

Дефекты первых двух типов можно назвать структурными дефектами. Такие дефекты в случае однокомпонентной решетки (т. е. решетки, построенной из атомов одного сорта) не изменяют ее химического состава. В случае многокомпонентной решетки они могут приводить к тому или иному нарушению стехиометрии. Дефекты последних двух типов можно назвать химическими дефектами. Это есть "примесь" в узком смысле этого слова, искажающая химический состав кристалла. Химические дефекты вводятся в кристалл извне: их возникновение обусловлено той или иной обработкой образца. Структурные дефекты могут не только вводиться извне, но могут возникать и в результате нагревания решетки. Заметим, что каждый микродефект вызывает вокруг себя некоторую деформацию решетки. Под дефектом, строго говоря, следует понимать всю ту область,

внутри которой решетка деформирована.

В некоторых кристаллах концентрация несовершенств может быть очень малой ( $<0,01\%$ ), как, например, в кристаллах высокочистого алмаза или кварца. В других случаях концентрация несовершенств может быть настолько большой ( $>1\%$ ), что их следует рассматривать скорее как полноправный элемент кристаллической структуры, чем как случайные нарушения идеальной структуры.

### ***Конфигурационная энтропия***

Дефектность реальных кристаллов обусловлена тем, что накопление дефектов до определенной концентрации приводит к уменьшению свободной энергии системы. Рассмотрим с этой точки зрения образование в совершенном кристалле одиночного дефекта, например катионной вакансии. Этот процесс требует определенной затраты энергии ( $\Delta H$ ), но приводит к значительному увеличению энтропии кристалла ( $\Delta S$ ), связанному с существованием большого числа позиций, которые в принципе могут быть заняты образовавшейся вакансией. Действительно, если в кристалле содержится 1 моль катионов, то число позиций, в которых может находиться единичная вакансия, составляет  $\sim 10^{23}$ . Выигрыш в энтропии, связанный с наличием такого выбора позиций, называется *конфигурационной энтропией*. Образование вакансий сопровождается и другими, меньшими по величине изменениями энтропии, возникающими в результате искажения кристаллической структуры вблизи дефекта. Значительное суммарное увеличение энтропии приводит к тому, что, несмотря на положительное изменение энтальпии, при образовании дефектов свободная энергия кристалла уменьшается по сравнению с идеальной структурой.

Если взять теперь другое предельное состояние кристалла, характеризующееся очень высокой концентрацией вакансий (допустим,  $\sim 10\%$ ), то изменение энтропии при образовании новых добавочных дефектов окажется малым, поскольку беспорядочность кристалла (в смысле наличия занятых и вакантных мест) уже очень велика. Энергия, необходимая для образования этих добавочных дефектов, становится при этом больше, чем соответствующий выигрыш в энтропии, и, следовательно, кристалл с такой высокой концентрацией дефектов должен быть нестабилен.

Состояние большинства реальных твердых тел отвечает промежуточному между двумя описанными крайними состояниями. Минимум кривой свободной энергии отвечает некоторой концентрации дефектов в кристалле, находящемся в состоянии термодинамического равновесия. При этой концентрации энтропийный вклад в свободную энергию, сопровождающий возникновение новых дополнительных дефектов, уже не компенсирует затрат энергии на их образование.

Эти соображения, несмотря на их упрощенность, объясняют причину, по которой все кристаллы дефектны. Из этих же соображений следует, что равновесная концентрация дефектов в кристаллах должна возрастать при увеличении температуры. В самом деле, если полагать, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры, то благодаря увеличению  $T\Delta S$  при нагревании минимум свободной энергии сдвигается в сторону большей концентрации дефектов.

Доминирующими дефектами в конкретном материале являются те, которые образуются легче всего, для них минимум свободной энергии наблюдается при наибольшей концентрации дефектов. Так, в кристалле NaCl легче всего образуются вакансии (дефекты Шоттки), и именно они доминируют как тип точечных дефектов; в AgCl легче всего образуются внедренные ионы  $\text{Ag}^+$  (дефекты Френкеля) и именно их концентрация в кристалле доминирует среди других несовершенств.

### **Свойства дефектов**

Микродефекты, независимо от их конкретной природы, имеют ряд общих свойств.

1. Они обладают некоторой подвижностью, возрастающей с температурой (т. е. требующей той или иной энергии активации). Действительно, при перемещении дефекта в любом направлении энергия системы изменяется периодически: минимумы энергии чередуются с максимумами. Перемещение дефекта связано, таким образом, с преодолением энергетических барьеров, высота которых определяется природой дефекта, структурой решетки и направлением движения дефекта. Перемещение дефекта требует, таким образом, некоторой энергии активации, вообще говоря, различной для различных кристаллографических направлений. Дефекты можно



считать фиксированными внутри кристалла лишь при не слишком высоких температурах.

2. Другое общее свойство микродефектов – наличие взаимодействия между ними, проявляющегося при их сближении. Действительно, энергия системы зависит, вообще говоря, от взаимного расположения дефектов, что и является свидетельством взаимодействия между ними. Дефекты могут притягиваться или отталкиваться друг от друга. Так, например, в ионной решетке  $MR$ , где  $M$  – символ металла, а  $R$  – символ металлоида, построенной из ионов  $M^+$  и  $R^-$ , металлические вакансии отталкиваются друг от друга, но притягиваются к металлоидным вакансиям или к междоузельным металлическим ионам.

3. Встречаясь, дефекты способны вступать в соединения друг с другом, образуя те или иные группы, которые следует трактовать как новые дефекты, обладающие, вообще говоря, иными свойствами. Так, например, металлоидная и металлическая вакансия в решетке  $MR$ , соединенные вместе, представляют собой образование иной природы, обладающее иными свойствами, чем его компоненты, рассматриваемые раздельно. "Реакции" между дефектами, как и обычные реакции, могут быть экзотермическими или эндотермическими, могут протекать с активацией или без активации, в зависимости от природы реагирующих дефектов.

4. Дефекты каждого данного сорта, участвуя в "реакциях" с другими дефектами, могут тем самым рождаться и исчезать. В условиях равновесия им может быть приписана некоторая средняя продолжительность жизни. Кроме того, они могут поглощаться и порождаться самой решеткой. Примером такого процесса является диссоциация атомов (или ионов) решетки из узлов в междоузлия, в результате чего возникают дефекты двух сортов (междоузельные атомы или ионы и вакансии), и, наоборот, рекомбинация междоузельных атомов (или ионов) с вакансиями, в результате чего дефекты исчезают, как бы "поглощая" друг друга.

5. Важным свойством дефектов является то, что они, как правило, служат центрами прилипания для свободных электронов и дырок, т. е. обладают свойством локализовать их около себя. Так, например, металлоидная вакансия в решетке  $MR$  служит ловушкой для свободного электрона, в то время как междоузельный металлический

атом является ловушкой для свободной дырки. Таким образом, дефекты, участвуя в "реакциях" друг с другом, вступают также в "реакции" с электронами и дырками решетки, т. е. в реакции, представляющие собой ионизацию и нейтрализацию дефектов.

Таким образом, наличие дефектов в кристалле свидетельствует о том, что порядок, характерный для идеального кристалла, в реальном кристалле нарушен. Отдельные кристаллические ячейки в таком кристалле оказываются "испорченными". Отношение числа таких "испорченных" ячеек к общему числу ячеек представляет собой то, что можно назвать степенью беспорядка в кристалле.

Степень беспорядка определяется, прежде всего, биографией образца, т. е. зависит от того, как был изготовлен образец и каким воздействиям он подвергался на протяжении всей своей предшествующей жизни. Кроме того, степень беспорядка зависит от температуры. Действительно, нагревание приводит к диссоциации атомов (ионов) решетки из узлов в междоузлия и вызывает, таким образом, дополнительный беспорядок в решетке. Беспорядок в решетке может иметь, следовательно, двойное происхождение: он может быть биографическим или тепловым.

Биографический беспорядок представляет собой необратимую часть беспорядка. Это – та доля беспорядка, которая сохраняется при нуле температуры. Это – беспорядок, данный решетке, так сказать, от рождения. На этот биографический беспорядок накладывается тепловой беспорядок, имеющий температурное происхождение.

В некоторых случаях тепловой беспорядок преобладает над биографическим. В этом случае можно пренебречь биографическими дефектами по сравнению с дефектами теплового происхождения. В других случаях, наоборот, тепловым беспорядком можно пренебречь по сравнению с биографическим. Это имеет место в достаточно испорченных кристаллах при не слишком высоких температурах. С подобным случаем мы имеем дело в полупроводниках.

Итак, всякая кристаллическая решетка вместе с вкрапленными в нее дефектами представляет собой единую систему, свойства которой управляются двумя конкурирующими между собой факторами: фактором порядка и фактором беспорядка. Первый из них диктует все устойчивые свойства, второй – все так называемые структурно-чувствительные свойства кристалла.

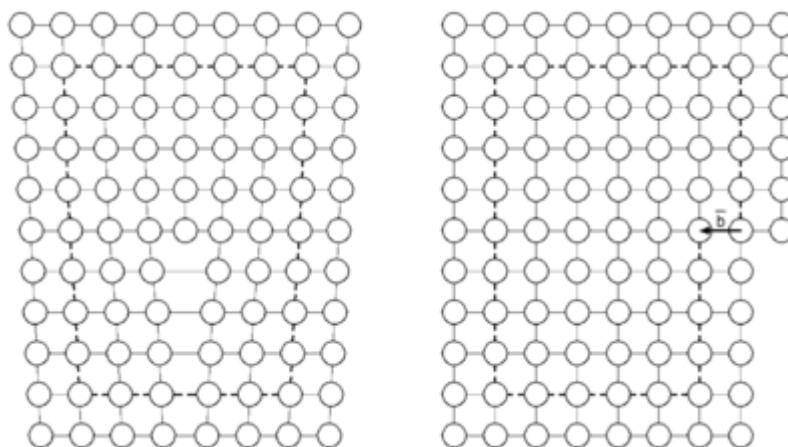


Рис. 2.2. Вектор Бюргерса дислокации

## ***Дислокации и свойства твердых тел***

Дислокация – линейный дефект кристаллической структуры твёрдых тел. Основная геометрическая характеристика дислокаций – вектор Бюргерса. Если в идеальном кристалле провести замкнутый контур, а затем попытаться провести такой же контур вокруг области с дислокацией, то контур будет разорван. Вектор, который нужно провести для замыкания этого контура, и есть вектор Бюргерса дислокации (рис. 2.2). Он характеризует величину и направление сдвига атомных плоскостей, приводящего к образованию дислокации. В зависимости от угла  $\varphi$  между вектором Бюргерса и линией дислокации различают дислокации *винтовые* ( $\varphi=0$ ), *краевые* ( $\varphi=90^\circ$ ) и *смешанные* (произвольный угол  $\varphi$ ). Смешанные дислокации могут быть *разложены* на краевую и винтовую компоненты. Образование краевой дислокации можно представить как результат удаления из кристалла одной кристаллической полуплоскости. Линия, отделяющая дефектную область кристалла от бездефектной, называется линией дислокации. Простейшая наглядная модель краевой дислокации – книга, у которой от одной из внутренних страниц оторвана часть. Тогда, если страницы книги уподобить атомным плоскостям, то край оторванной части страницы моделирует линию дислокации.

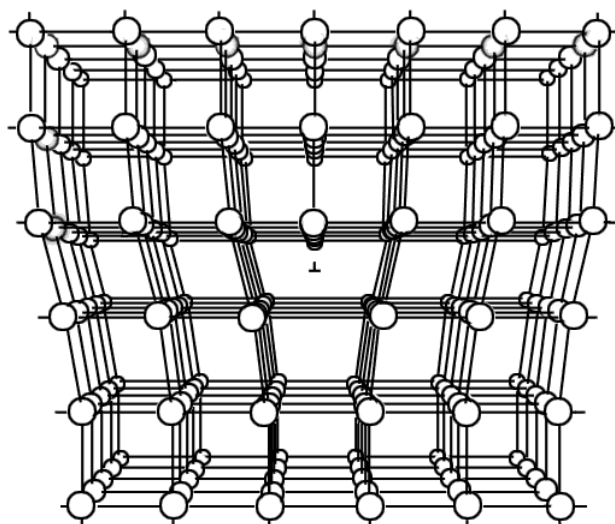


Рис. 2.3. Схема краевой дислокации

Линейный дефект – это нарушение правильности структуры вдоль линии (не обязательно прямой). Поперечные размеры линейного дефекта не превышают одного или нескольких межатомных расстояний, а длина может достигать размера кристалла.

К нестабильным линейным дефектам кристалла относятся цепочки точечных дефектов – вакансий или междоузельных атомов, длительно существовать они не могут.

Устойчивыми, стабильными в кристалле являются дислокации, т. е. линейные искажения типа обрыва или сдвига атомных слоев, нарушающие правильность их чередования в решетке.

Как отмечено выше, пластическая деформация в кристалле происходит вдоль определенных плоскостей, в определенных направлениях. Распространяется она не мгновенно, а постепенно, т. е. в процессе пластической деформации в каждый момент в кристалле можно обнаружить движущуюся границу между областью, в которой уже прошла пластическая деформация (пластический сдвиг), и областью, где деформации еще нет. Эта граница и есть линия дислокации. Концы этой линии выходят на поверхность кристалла или же она образует внутри кристалла замкнутую дислокационную петлю. В зависимости от того, как расположены участки этой линии по отношению к вектору сдвига, различают краевые и винтовые дислокации.

## Краевая и винтовая дислокации. Основные особенности дислокаций

Краевую дислокацию в кристалле можно представить как границу неполной атомной плоскости. На рис. 2.3 видно, что край оборванной плоскости в решетке образуется, если вдвинуть сверху полуплоскость между плоскостями идеального кристалла или оборвать полуплоскость снизу. Кристалл с краевой дислокацией можно образно представить себе как книгу, в которой одна из страниц наполовину оборвана. Для краевой дислокации характерно нониусное расположение атомных плоскостей: сверху  $n+1$  атомная плоскость, снизу на том же отрезке длины  $n$  плоскостей. Область, в которой наблюдается нониусное расположение атомных слоев, и есть дислокация. Ширина области дислокаций не превышает нескольких междоатомных расстояний. Вдали от этой области искажения решетки столь малы, что их можно рассчитывать методами теории упругости сплошной среды.

Условно подразделяют краевые дислокации на положительные и отрицательные. Положительная дислокация соответствует случаю, когда сверху есть лишняя атомная полуплоскость. Соответственно в верхней половине кристалла действуют сжимающие напряжения, в нижней растягивающие. Отрицательная дислокация соответствует случаю, когда верхняя половина кристалла растянута, нижняя сжата. Тут же на рисунке показаны значки, которыми изображают положительную и отрицательную дислокации. Нетрудно видеть, что эти две дислокации различаются лишь поворотом на  $180^\circ$ . Поэтому не имеет смысла говорить о знаке дислокации, если эта дислокация одна: знак существен, если рядом есть другая дислокация. Силы упругого взаимодействия между дислокациями зависят от знака дислокации: одноименные дислокации отталкиваются, разноименные притягиваются.

Под действием внешнего напряжения дислокации в кристалле могут двигаться. Поскольку знаки напряжений, создаваемых положительной и отрицательной дислокациями, противоположны, разноименные дислокации движутся в разные стороны под действием одного и того же внешнего напряжения. Разноименные дислокации, движущиеся в одной плоскости, при встрече взаимно уничтожаются

(аннигилируют), в результате чего восстанавливается целостность решетки.

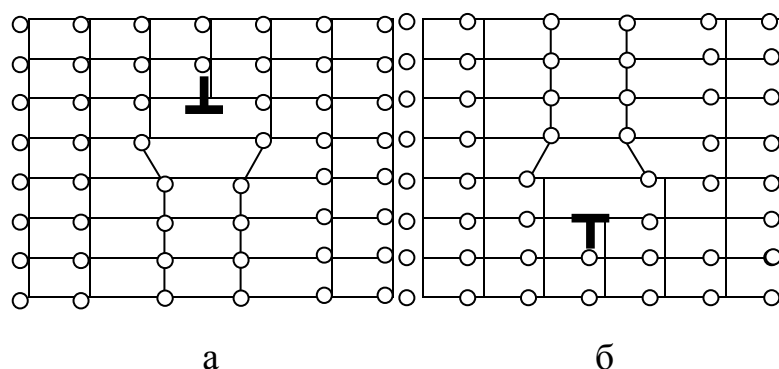


Рис. 2.4. Положительные и отрицательные краевые дислокации

Винтовая дислокация в кристалле тоже возникает при сдвиге одной части кристалла относительно другой, но в отличие от краевой линия винтовой дислокации параллельна вектору сдвига. Можно представить, что в кристалле произведен разрез, а затем сдвиг вдоль плоскости разреза. Линия, отделяющая сдвинутую часть от несдвинутой, и есть линия винтовой дислокации (рис. 2.5).

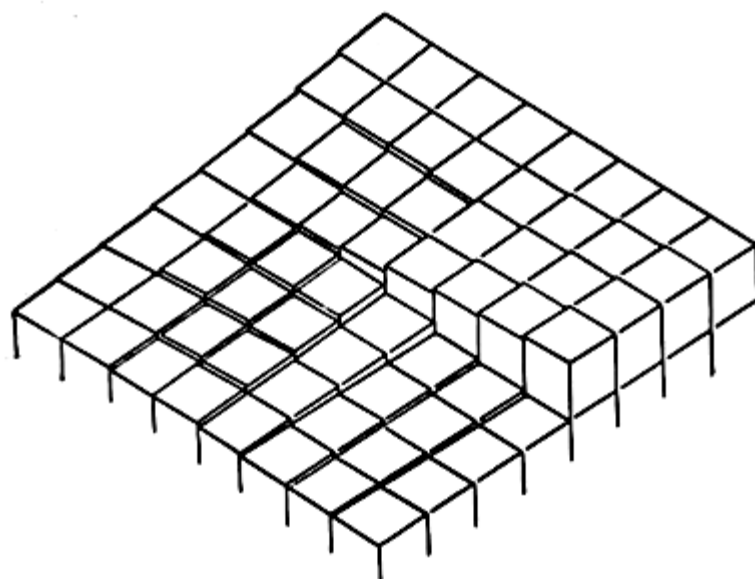


Рис. 2.5. Схема винтовой дислокации

Кристалл, содержащий винтовую дислокацию, состоит не из параллельных атомных плоскостей, а как бы из одной-единственной атомной плоскости, закрученной как винтовая лестница. Ось этого винта и есть линия винтовой дислокации. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла заканчивается незарастающей ступенькой. Если попробовать «залечить» винтовую дислокацию, добавив недостающую атомную плоскость, то ступенька только сдвинется на одно межплоскостное расстояние, но не ликвидируется.

Так же как для краевой дислокации, в случае винтовой дислокации искажения решетки сосредоточены вблизи линии дислокации в узкой области диаметром в несколько межуатомных расстояний.

Винтовые дислокации бывают правые и левые. Направление вращения дислокаций играет ту же роль, что и знак у краевых дислокации: две правые и две левые винтовые дислокации взаимно отталкиваются, правая и левая – притягиваются. Винтовая, и краевая дислокации – это границы между сдвинутой и несдвинутой частями кристалла, причем краевая дислокация перпендикулярна вектору сдвига, а винтовая – параллельна ему.

Линия дислокации не может кончаться внутри кристалла. Она должна либо выходить на поверхность кристалла, либо разветвляться на другие дислокации, либо образовывать внутри кристалла замкнутую петлю. Итак, дислокация – это граница области незавершенного сдвига или нарушение правильности структуры вдоль некоторой линии, которая не может оборваться внутри кристалла.

Оба эти определения эквивалентны.

Характерной особенностью дислокаций является их подвижность: под действием внешних сил дислокация может перемещаться по кристаллу.

Движение дислокации связано с пластической деформацией кристалла.

Пусть под действием внешней силы в кристалле произошел сдвиг и границей области сдвига является краевая дислокация. Для того чтобы этот сдвиг распространялся дальше и дислокация передвинулась в плоскости скольжения на одно межплоскостное расстояние, не нужен перенос массы и не нужно разрывать связи во всех атомных плоскостях, пересекающих плоскость скольжения. Достаточно, чтобы разорвалась связь по одной соседней плоскости,

тогда дислокация переместится на одно межуатомное расстояние вправо. При этом лишняя атомная полуплоскость сама никуда не перемещается, а как бы передает «эстафету» соседней плоскости: целостность плоскости, которая была оборванной, восстанавливается, а соседняя плоскость становится оборванной. Сдвиг происходит не одновременно по всей плоскости скольжения, а зарождается в слабом месте и постепенно распространяется по плоскости. Таким образом, в каждый момент в энергетически невыгодном положении находится лишь относительно небольшое количество атомов около границы между сдвинутой и несдвинутой частями кристалла. Граница зоны сдвига, т. е. линия дислокации, перемещается в плоскости скольжения «по эстафете». Когда скользящая краевая дислокация пересекает весь кристалл и выходит на его поверхность, верхняя половина кристалла оказывается сдвинутой относительно нижней на одно междуплоскостное расстояние, так что на боковой поверхности кристалла образуется ступенька, а на всем пути, где прошла дислокация, восстанавливается целостность решетки. Важно отметить, что скольжение дислокации и пластическая деформация кристалла произошли без переноса массы (консервативное движение). Плоскость, в которой движется краевая дислокация, — это плоскость скольжения, а направление вектора сдвига определяет направление скольжения.

Для винтовой дислокации однозначно определено только направление скольжения, совпадающее с осью дислокации, а плоскостью скольжения может быть любая атомная плоскость, содержащая это направление. Иначе говоря, винтовая дислокация может двигаться по любой из плоскостей, принадлежащих к зоне, для которой осью служит направление скольжения. Скольжение винтовой дислокации также не связано с переносом массы, т. е. происходит консервативно.

Итак, краевая дислокация связана с определенной плоскостью скольжения, винтовая дислокация может переходить из одной плоскости скольжения в другую, перемещаясь по цилиндрической поверхности, осью которой является направление скольжения, параллельное линии дислокации.



## Контур и вектор Бюргерса

Проведем в решетке замкнутый контур – так называемый контур Бюргерса вокруг области, не содержащей линию дислокации. Как и всякий контур в решетке, проводим его по векторам трансляций решетки. Второй точно такой же контур Бюргерса построим в такой же области решетки, но так, чтобы внутри него была дислокация. Контур Бюргерса охватывает линию дислокации, но проводится достаточно далеко от нее, так что сам он проходит по тем участкам решетки, где уже нет нониусного расположения атомных плоскостей, а значит, векторы трансляций не изменились.

*Вектор Бюргерса* – это мера искажений решетки, обусловленных присутствием дислокаций.

Можно начинать также с построения замкнутого контура вокруг области, где есть дислокация: тогда разомкнутым окажется контур, построенный в решетке, в которой нет дислокации. Величина разрыва и замыкающего вектора будет той же.

Чтобы не было различий в направлении  $\mathbf{b}$ , строго устанавливают направление обхода – по правилу правого винта.

Поскольку дислокация является границей области пластического сдвига в кристалле, вектор Бюргерса и есть вектор сдвига. Для дислокации в простой кубической решетке модуль вектора  $b$  по абсолютной величине равен одному межплоскостному расстоянию в плоскости и направлении скольжения.

Понятие о векторе Бюргерса позволяет уяснить основное различие между дислокациями и такими линейными дефектами, как цепочки вакансий или междоузельных атомов. Контур Бюргерса, проведенный вокруг области, содержащей линейную цепочку точечных дефектов, не отличается от контура Бюргерса, проведенного вокруг бездефектной области, а для цепочки точечных дефектов вектор Бюргерса равен нулю. Только для дислокаций  $b \neq 0$ . Векторы Бюргерса в некоторых структурах приведены в табл. 2.1.

Плотность дислокаций – это число линий дислокаций, пересекающих единичную площадку в кристалле.

Таблица 2.1

## Векторы Бюргерса дислокаций в некоторых структурах

Решетка	Вектор Бюргерса $\mathbf{b}$	Число эквивалентных векторов	$b^2$
Простая	$\langle 100 \rangle$	6	$a^2$
ОЦК	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$	8	$3a^2/4$
	$\langle 100 \rangle$	6	$a^2$
ГЦК	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	12	$a^2/2$
Гексагональная	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6	$a^2$
	$\langle 0001 \rangle$	2	$c^2$
Ромбоэдрическая ( $\alpha < 90^\circ$ )	$\langle 100 \rangle$	6	$a^2$
	$\langle 110 \rangle$	6	$4a^2 \sin^2 \alpha / 2$
	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	6	$a^2(1 + 4 \sin^2 \alpha / 2)$
Ромбоэдрическая ( $\alpha > 90^\circ$ )	$\langle 100 \rangle$	6	$a^2$
	$\langle 110 \rangle$	6	$4a^2 \cos^2 \alpha / 2$
	$\langle 111 \rangle$	2	$9a^2(10 - 4/3 \sin^2 \alpha / 2)$
Простая тетрагональная	$\langle 100 \rangle$	4	$a^2$
	$\langle 001 \rangle$	2	$c^2$
Объемно-центрированная тетрагональная ( $c/a < \sqrt{2}$ )	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$	8	$(a^2/2) + (c^2/4)$
	$\langle 100 \rangle$	4	$a^2$
	$\langle 001 \rangle$	2	$c^2$

Согласно строгому определению, плотность дислокаций – это суммарная протяженность линий дислокаций в единице объема кристалла. Это тензор, компоненты которого зависят от ориентации вектора Бюргерса и линий дислокаций. Однако с достаточной точностью можно считать, что число линий дислокаций, пересекающих единицу поверхности кристалла, равно плотности дислокаций

Плотность дислокаций – важнейшая техническая характеристика качества кристалла. В кристаллах, выращенных обычными методами кристаллизации из расплава, плотность дислокаций составляет  $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Путем отжига можно понизить эту плотность до

$10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$ . В результате пластической деформации плотность дислокаций быстро возрастает на несколько порядков. Наилучшие полупроводниковые кристаллы, полученные путем выращивания, имеют плотность дислокаций  $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$  и даже порядка нескольких единиц на квадратный сантиметр, выращиваются и бездислокационные кристаллы.

Чтобы лучше представить приведенные выше цифры, заметим, что при плотности дислокаций  $10^8 \text{ см}^{-2}$  общая протяженность линий дислокаций в  $1 \text{ мм}^3$  кристалла составляет один километр.

### ***Твердые растворы***

Твёрдые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке. Могут быть неупорядоченными (с хаотическим расположением атомов), частично или полностью упорядоченными. Экспериментально упорядоченность определяют, главным образом, рентгеновским структурным анализом.

Способность образовывать твёрдые растворы свойственна всем кристаллическим твёрдым телам. В большинстве случаев она ограничена узкими пределами концентраций, но известны системы с непрерывным рядом твёрдых растворов (например, Cu–Au, Ti–Zr, GaAs–GaP). По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твёрдые растворы с очень малым содержанием примесей.

Различают три вида твердых растворов: – твердые растворы замещения; – твердые растворы внедрения; – твердые растворы вычитания.

Согласно полуэмпирическим правилам Юм-Розери, непрерывные твёрдые растворы замещения в металлических системах образуются лишь теми элементами, которые, во-первых, имеют близкие по размерам атомные радиусы (отличающиеся не более чем на 15 %) и, во-вторых, находятся не слишком далеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. Еще одним требованием является то, что чистые компоненты должны иметь один и тот же тип кристаллической решетки. В твердых растворах на основе полупроводников и диэлектриков, благодаря более "рыхлым" кристаллическим решеткам образование твердых растворов замещения возможно

и при большем различии атомных радиусов.

Если атомы компонентов существенно различаются по размерам или электронной структуре, возможно внедрение атомов одного элемента в междоузлия решетки, образованной другим элементом. Подобные твердые растворы часто образуются при растворении неметаллов (В, Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, С) в металлах.

Существуют также твёрдые растворы *вычитания*, возникающие за счет появления в кристаллической решетке вакантных узлов; они образуются при растворении одного из компонентов в химическом соединении и характерны для нестехиометрических соединений.

Природные минералы часто представляют собой твердые растворы. Образование твёрдых растворов при легировании элементов и соединений имеет большое значение в производстве сплавов, полупроводников, керамики, ферритов.

Твёрдые растворы – основа всех важнейших конструкционных и нержавеющей сталей, бронз, латуней, алюминиевых и магниевых сплавов высокой прочности. Свойства твёрдых растворов регулируют их составом, термической или термомеханической обработкой. Легированные полупроводники, являющиеся основой современной твердотельной электроники, также являются твердыми растворами.

При распаде твёрдых растворов сплавы приобретают новые свойства. Наиболее ценными качествами обладают сплавы с очень тонкой неоднородностью – так называемые дисперсионно-твердеющие, или стареющие твёрдые раствора. Дисперсионное твердение может наблюдаться и при распаде твёрдых растворов на основе не элементов, а соединений, например, нестехиометрических шпинелей.

Понятие изоморфизм впервые введено в науку Э. Митчерлихом в 1819 г. Первоначально оно означало внешнее сходство кристаллической формы у веществ, родственных по химическому составу. Современное определение понятия изоморфизма может быть выражено следующим образом: изоморфизм – свойство элементов замещать друг друга в структуре минерала. Изоморфизм возможен – при одинаковых координационных числах атомов, а в ковалентных соединениях при тождественной конфигурации связей. Степень совершенства (при данных температуре и давлении) изоморфизма оп-

ределяется близостью межатомных расстояний, состоянием химической связи и строением электронной оболочки атомов. При изоморфизме ионы (атомы) одного элемента замещают в кристаллической постройке минерала ионы (атомы) другого элемента. В более сложных случаях замещение происходит не между отдельными ионами (атомами), а между группами, комплексами ионов. Изоморфные замещения могут происходить как между ионами с одинаковой валентностью, так и между разновалентными ионами. В соответствии с этим выделяют изовалентный и гетеровалентный изоморфизм. При изовалентном изоморфизме в структуре минерала замещаются ионы равной валентности. При гетеровалентном изоморфизме в кристаллической решетке замещаются ионы разной валентности. При этом важным условием является выравнивание электростатического баланса соединения, которое может происходить следующими путями:

1. Помимо гетеровалентного замещения двух элементов происходит еще дополнительное изоморфное замещение других двух элементов. Оба эти замещения дают суммарный эффект, при котором баланс электрических зарядов не меняется.

2. Выравнивание электрического баланса изоморфной смеси может осуществляться также за счет замещения неодинакового числа ионов, как это происходит в слюдах.

3. В том случае, когда решетка кристалла обладает вакантными местами, компенсация зарядов при гетеровалентном изоморфизме осуществляется дополнительными ионами. В итоге один ион большей валентности замещается двумя ионами, сумма валентностей которых равна валентности первого иона. Этот вид гетеровалентного изоморфизма широко распространен в роговых обманках.

Помимо изовалентного и гетеровалентного изоморфизма некоторые авторы выделяют еще особый вид изоморфизма, при котором в кристаллическую решетку одного вещества оказываются включенными слои или блоки другого вещества субмикроскопических размеров. Однако следует подчеркнуть, что если первые два вида изоморфизма дают продукты в виде твердых растворов, принципиально сопоставимых с обычными жидкими растворами по степени их гомогенности, то предлагаемый особый вид изоморфизма, строго говоря, должен быть сопоставлен скорее с коллоидными системами, чем с обычными растворами. Комплекс причин, от которых

зависит характер изоморфизма, его направленность и интенсивность можно разделить на две группы: причины внешние и внутренние. К внешним причинам относятся температура, давление и концентрация вещества в определенной среде, к внутренним свойства самих элементов, участвующих в изоморфизме, особенности строения и размеров их атомов (ионов) и состояния кристаллической постройки, в которой происходит замещение. К внутренним факторам изоморфизма относятся ионные (атомные) радиусы, поляризационные свойства ионов, удельные заряды ионов, потенциалы ионизации и функция электрического поля, энергия кристаллической решетки, электроотрицательность элементов.

Изоморфизмом в кристаллохимии называют два несколько разных явления.

Изоструктурными называются вещества с одинаковой кристаллической структурой, изоморфными – те изоструктурные вещества, которые состоят из химически схожих компонентов. Это близость структуры и формы кристаллов различного (но родственного) химического состава. В этом смысле изоструктурными можно назвать NaCl, MgO и FeN, а изоморфными MgO и FeO. Изоморфизм структур вместе с другими важнейшими категориями кристаллохимии: полиморфизмом, морфотропией и структурной гомологией является важнейшим свойством кристаллических решеток.

С другой стороны, термином «изоморфизм» обозначается явление взаимозамещения атомов и иных структурных единиц в кристаллических фазах переменного состава. Такие вещества также называют изоморфными смесями или твердыми растворами. В этом смысле понятие изоморфизма употребляется гораздо чаще.

Типы изоморфных растворов. Растворы замещения – один из наиболее распространенных типов соединений переменного состава. Такие соединения имеют фазовые диаграммы следующего вида.

Изоморфизм с заполнением пространства происходит, когда кроме замещающегося атома в позицию входят дополнительные атомы, располагающиеся в дополнительных позициях решетки.

Растворы внедрения (твердые растворы второго рода) – это растворы, в которых атомы примеси не замещают атомы минерала хозяина, а располагаются в промежутках между ними. Растворяющиеся атомы входят в промежутки между атомами матрицы, стати-

стически заселяя новую не занятую ранее позицию. Иногда атомы матрицы называют узлами и тогда говорят, что примесь входит в междоузлия. Растворимость по типу внедрения обычно невелика – порядка нескольких процентов и лишь в редких случаях достигает 10 %. В растворах замещения необходимое условие – схожий характер связи с различными компонентах. В растворах внедрения тип связи может быть совершенно иным.

Он встречается в тех случаях, когда размеры атомов обоих компонентов значительно различаются. Он особенно характерен для систем металл – неметалл, причем размер атома неметалла значительно меньше, чем размер атома металла. Наименьшие атомы будут у следующих элементов: H (0,46), N (0,71), C (0,77). Они часто образуют с металлами твердые растворы второго рода, носящие названия гидридов, нитридов и карбидов. Многие из них являются тугоплавкими твердыми сплавами и широко применяются в промышленности.

Классический пример раствора внедрения – аустенит. Это раствор углерода в  $\gamma$ -модификации железа. В качестве растворов внедрения можно рассматривать силикаты с полостями и каналами, в которые входит переменное количество различных ионов. Например, в берилле в каналы могут входить ионы и вода.

Другой замечательный пример раствора включения: образование гидратов некоторых металлов, в особенности палладия. Палладий может растворять огромное количество водорода, в несколько раз превышающее его объем. Водород отдает свой электрон металлу, и он обобществляется. Лишенный электрона водород превращается в исключительно мелкий ион, который распределяется по междоузлиям палладиевой решетки, не искажая её.

Растворы вычитания – это фазы переменного состава, в которых при наличии устойчивой решетки одного из компонентов, содержание другого компонента варьирует, так как он замещается вакансиями. Такие структуры называют *дефектными* или *дефицитными*.

В качестве примера фазы вычитания можно привести пирротин, в котором наблюдается нестехиометричное соотношение железа и серы.

Зависимость изоморфизма от термодинамических параметров:

твердые растворы в зависимости от температуры и давления. Изоморфная емкость структуры: частичный и полный изоморфизм. Изоморфная емкость структуры. Причина ограниченности изоморфизма.

Современная термодинамика трактует способность соединений образовывать твердые растворы с общих позиций минимума свободной энергии.

Судьба минерала определяется тем, выгодно ли энергетически его существование в виде чистых соединений, или же, напротив, выигрыш в свободной энергии обеспечивается его нахождением в форме твердого раствора. Конкретный выбор зависит от конкуренции двух основных факторов противоположной направленности:

1) затраты энергии на деформацию кристаллической структуры при нарушении ее идеальности в результате появления в регулярных позициях структуры атомов иного размера (безразлично – более крупных или более мелких) и/или иного заряда (валентности);

2) выигрыша энергии за счет роста конфигурационной энтропии при увеличении беспорядка в системе.

Конфигурационная энтропия связана с числом вариантов случайного размещения некоторой определенной доли «своих» и «чужих» атомов в одних и тех же позициях кристаллической структуры. Чем больше число таких вариантов, тем больше значение конфигурационной энтропии  $S$ . Она может быть рассчитана по известной формуле Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (2.1)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы. Для твердых растворов  $W$  – это просто число перестановок местами атомов разных сортов в заданных позициях структуры;  $W = 1$  для чистого кристалла и всегда больше единицы для смешанного. Ясно, что число таких перестановок зависит от состава системы, в частности от числа разных типов атомов (два, три или более), причем увеличение числа компонентов ведет к росту значений конфигурационной энтропии. Также существенным является тот факт, что даже появление небольшой доли примеси ведет сразу к большому росту энтропии смешения. Поэтому так трудно получить или найти в природе истинно чистые вещества.

Чем выше температура, тем шире пределы изоморфной сме-



симости. С точки зрения кристаллохимических законов это можно объяснить увеличением ионных радиусов и уменьшением разницы в радиусах.

**Закон Гольдшмидта. Правило диагонального изоморфизма.** Для того чтобы элементы замещали друг друга должно выполняться несколько условий. В первую очередь должно выполняться так называемое правило Гольдшмидта, которое постулирует, что изоморфизм возможен только между ионами, размер которых различается не больше чем на 10–15 %. Однако этого недостаточно для изоморфного замещения атомов. Натрий и медь имеют очень близкие по размеру ионы, но почти никогда не образуют значительных изоморфных замещений. Причина этого в большой разнице электроотрицательностей этих элементов. Поэтому второе условие изоморфизма формулируется следующим образом: твердые растворы возможны, если разница электроотрицательностей меньше 0,4.

Впрочем, известны примеры, когда близкие по размеру ионы не замещают друг друга. Так, классические ионные радиусы Na и Cu практически одинаковы, около 1 Å, и нет геометрических препятствий для взаимных замещений между этими ионами. В таких случаях причиной несмесимости, то есть невозможности образовать твердый раствор, является разный характер химической связи в соединениях Na и Cu, так как разность их электроотрицательностей составляет 0,9. И если в первом случае образуются чисто ионные связи, то во втором частично ковалентный характер связи становится весьма существенным. Подобны же причины несмесимости в твердом состоянии близких по размеру атомов Ca и Hg, Sr и Pb, K и Ag и др.

В таблице Менделеева с движением вниз по столбцам и вправо по строкам размер ионов увеличивается, соответственно на элементы, которые расположены по диагонали друг к другу действует два противоположно направленных фактора: увеличивается заряд и уменьшается радиус иона. В результате радиус иона изменяется на 6–10 %. Такие параметры идеально подходят для гетеровалентного изоморфизма. Первым эту закономерность заметил Ферсман, и он же сформулировал правило *диагонального изоморфизма*.

Элементы, расположенные в клетках, расположенных по диагонали, ниже и правее, часто гетеровалентно замещают ионы. Исключением являются элементы 6-го ряда, радиус которых благодаря

лантаноидному сжатию сокращается до величин, наиболее подходящих для изоморфизма.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Как классифицируются макроскопические свойства кристаллов?
2. Какие примеры структурно-чувствительных и структурно-устойчивых свойств кристаллов вы знаете? Приведите пример свойства, которое в одних условиях является структурно-чувствительным, а в других – структурно-устойчивым.
3. Какие подходы к интерпретации структурно-устойчивых и структурно-чувствительных свойств кристаллов вы знаете?
4. В каких кристаллах преобладающими типами являются дефекты по Френкелю, а в каких по Шотки? Как это связано с относительными размерами ионов, образующих кристалл?
5. Как и зачем рассчитывается конфигурационная энтропия кристаллов?
6. Какие основные свойства дефектов вы знаете?
7. Определите основные типы линейных дефектов. Какие типы дислокаций вы знаете?
8. Рассчитайте вектор Бюргерса дислокации, изображенной на рис. 2.2.
9. Какие типы твёрдых растворов вы знаете.
10. Какие существуют основные способы повышения прочности металлов и сплавов?
11. Определите типы изоморфизма в кристаллохимии.

### **Ответить письменно на следующие вопросы:**

1. Виды взаимодействия в природе.
2. Типы связей в молекулах и кристаллах.
3. Природа сил притяжения и отталкивания в ионных кристаллах.
4. Смысл подгоночных параметров ( $\lambda$  и  $\rho$ ) парного взаимодействия ионов.
5. Формулировка и математическая запись условия равновесия.
6. Из парного потенциала взаимодействия ионных остовов в

металлах получить формулу для определения энергии связи в металле.

7. Из термодинамических представлений рассчитать энергии связи в ряду: Na, Mg, Al. Сделать вывод об изменении энергии связи в металлах в одном периоде.

8. Из термодинамических представлений рассчитать энергии связи в ряду: Be, Mg, Ca. Сделать вывод об изменении энергии связи в металлах в одной группе.

### **Задачи по разделу «Реальная структура твердых тел»**

1. Рассчитать значения концентрации дефектов по Френкелю ( $n_i^+$ ,  $n_V^-$ ); подвижности ( $\mu_i$ ) и коэффициента диффузии ( $D_i$ ), константы скорости диффузии ( $k_{\text{диф}}$ ) и дрейфа ( $k_{\text{др}}$ ) междоузельных катионов, темпа термической генерации френкелевских дефектов ( $G$ ) и характерного времени релаксации ионных процессов ( $\tau$ ).

Использовать значения параметров:

а)  $c = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.8 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.2 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

б)  $c = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.8 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.2 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

в)  $c = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.5 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.3 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

г)  $c = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.8 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 350 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.3 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

д)  $c = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.7 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.2 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

е)  $c = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.8 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.4 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

ж)  $c = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.8 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 400 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.2 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

з)  $c = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.9 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.35 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

и)  $c = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.8 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 340 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.2 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

к)  $c = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.4 \text{ эВ}$ ;  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 9$ ;  $a = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $U_0 = 0.15 \text{ эВ}$ ,  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

2. Рассчитать значения константы Френкеля, концентрации дефектов по Френкелю ( $n_i^+$ ,  $n_V^-$ ). При значениях температуры:

$T/T_* = 0.5; 0.8; 0.9; 0.95; 1; 1.05; 1.1; 1.2; 1.5$ , где

$$T_* = \frac{W}{2k \cdot \ln \frac{\sqrt{NN'}}{c}}$$

Использовать значения параметров:  $c = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $W = 0.8 \text{ эВ}$ ;  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Построить график температурных зависимостей  $n_i^+$ ,  $n_V^-$  в координатах  $\ln n - 1/T$ .

### **Дополнительная литература**

1. Гегузин, Я. Е. Очерки о диффузии в кристаллах / Я. Е. Гегузин – М.: Наука, 1974. – 254 с.
2. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М. – 1978. – 792 с.
3. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. / А. Вест. – М.: Мир. – 1988. Ч. 1. – 588 с., Ч. 2 – 336 с.
4. Креггер, Ф. Химия несовершенных кристаллов. / Ф. Креггер – М.: Мир. – 1969. – 654 с.
5. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин // Л.: Химия, 1991. – 432 с.

## ТЕМА № 3. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

После изучения этого раздела вы сможете:

1. Сформулировать одномерную модель Кронига – Пенни ионного кристалла.
2. Записать и решить уравнение Шредингера для электрона в потенциальной яме конечной глубины.
3. Записать и решить уравнение Шредингера для электрона в периодически повторяющихся потенциальных ямах конечной глубины.
4. Определить физические причины существования запрещенных зон энергий электрона в модели Кронига – Пенни.
5. Сформулировать качественные зависимости параметров зонной схемы от ширины и глубины потенциальной ямы в модели Кронига – Пенни.
6. Определить зависимость эффективной массы электрона и дырки от ширины зоны.
7. Сформулировать условия применимости зонной теории.

### *Одиночная и периодически повторяющаяся потенциальные ямы*

Носитель заряда в кристалле в поле атома испытывает вначале ускорение, а затем, покидая атом, торможение до тех пор, пока не попадет в поле следующего атома, и эти процессы постоянно повторяются. Поле кристалла можно представить в виде набора периодически повторяющихся потенциальных ям. Вычисления значительно упрощаются, если ямы предполагать прямоугольными, как это делается в одномерной модели Кронига – Пенни для кристалла.

Вычислим предварительно уровни энергии частицы в одиночной потенциальной яме (рис. 3.1). Глубина и ширина ямы есть  $V_0$  и  $b$  соответственно. Введем следующие обозначения:

$$\alpha^2 = 2m\hbar^{-2}\varepsilon; \beta^2 = 2m\hbar^{-2}(V_0 - \varepsilon). \quad (3.1)$$

Внутри ямы, где  $V(x)=0$ , уравнение Шредингера имеет вид:

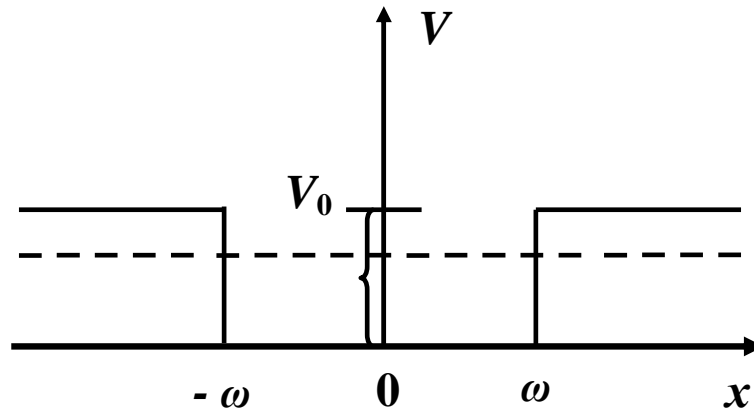


Рис. 3.1. Прямоугольная потенциальная яма ( $\omega=b/2$ )

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \alpha^2 \varphi = 0, \quad -\frac{b}{2} \leq x < \frac{b}{2} \quad (3.2)$$

вне ямы, где  $V(x) = V_0$ , имеем

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} - \beta^2 \varphi = 0, \quad x < -\frac{b}{2} \text{ и } x > \frac{b}{2}. \quad (3.3)$$

В качестве граничного условия выберем условие обращения в нуль плотности вероятности  $|\varphi|^2$  нахождения частицы на бесконечности. Искомое решение имеет вид:

$$\begin{aligned} \varphi &= Ce^{i\alpha x} + De^{-i\alpha x} \quad \text{при} \quad -\frac{b}{2} \leq x < \frac{b}{2}, \\ \varphi &= Ae^{-\beta x} \quad \text{при} \quad x > \frac{b}{2}, \\ \varphi &= Ae^{i\beta x} \quad \text{при} \quad x < -\frac{b}{2}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

где  $A$ ,  $C$  и  $D$  – постоянные интегрирования.

Условие непрерывности  $\varphi$  и  $d\varphi/dx$  при  $x = \frac{b}{2}$  дает

$$\begin{aligned} Ae^{-\beta b/2} &= Ce^{-iab/2} + De^{-iab/2}, \\ -\beta Ae^{-\beta b/2} &= i\alpha Ce^{-iab/2} - i\alpha De^{-iab/2}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Исключая  $e^{-\beta b/2}$ , получаем:

$$-\beta C e^{iab/2} - \beta D e^{-iab/2} = ia C e^{-iab/2} - ia D e^{iab/2}.$$

Отсюда вычислим отношение  $D/C$ :

$$\frac{D}{C} = \frac{\beta + ia}{-\beta + ia} e^{iab}. \quad (3.6)$$

Аналогично, используя условие непрерывности при  $x = \frac{b}{2}$ , получаем:

$$\frac{D}{C} = \frac{-\beta + ia}{\beta + ia} e^{-iab}. \quad (3.7)$$

Исключая величину  $D/C$  из (3.6, 3.7), находим:

$$(\beta + ia)^2 e^{2iab} = (-\beta + ia)^2, \quad (3.8)$$

$$(\beta + ia) e^{iab} = \pm (-\beta + ia). \quad (3.9)$$

Тогда из (3.6) следует

$$\frac{D}{C} = \pm 1. \quad (3.10)$$

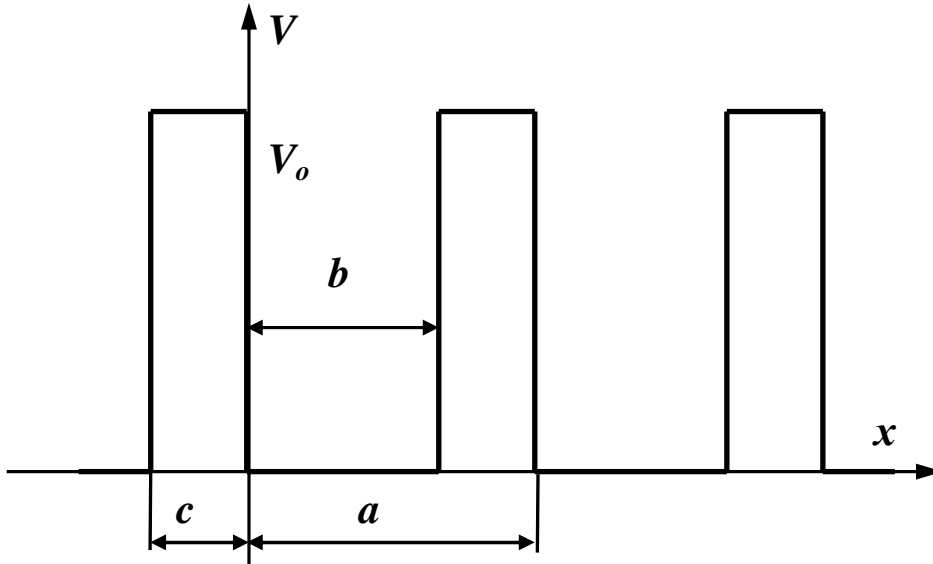


Рис. 3.2. Периодически повторяющиеся потенциальные ямы (модель Кронига – Пенни)

Выбирая знак плюс, получаем из (3.9)

$$\operatorname{ctg} \frac{ab}{2} = i \frac{e^{iab} + 1}{e^{iab} - 1} = i \frac{-\beta ia + \beta ia}{-(-\beta ia) + (\beta ia)} = \frac{a}{\beta}, \quad (3.11)$$

а для знака минус находим

$$-\operatorname{tg} \frac{ab}{2} = i \frac{e^{iab} - 1}{e^{iab} + 1} = \frac{a}{\beta}. \quad (3.12)$$

Решая эти уравнения относительно  $\beta$  и умножая обе части на  $\frac{b}{2}$ , получаем

$$\beta \frac{b}{2} = \begin{cases} \frac{ab}{2} \operatorname{tg} \frac{ab}{2} & \text{для знака плюс,} \\ -\frac{ab}{2} \operatorname{ctg} \frac{ab}{2} & \text{для знака минус.} \end{cases} \quad (3.13)$$

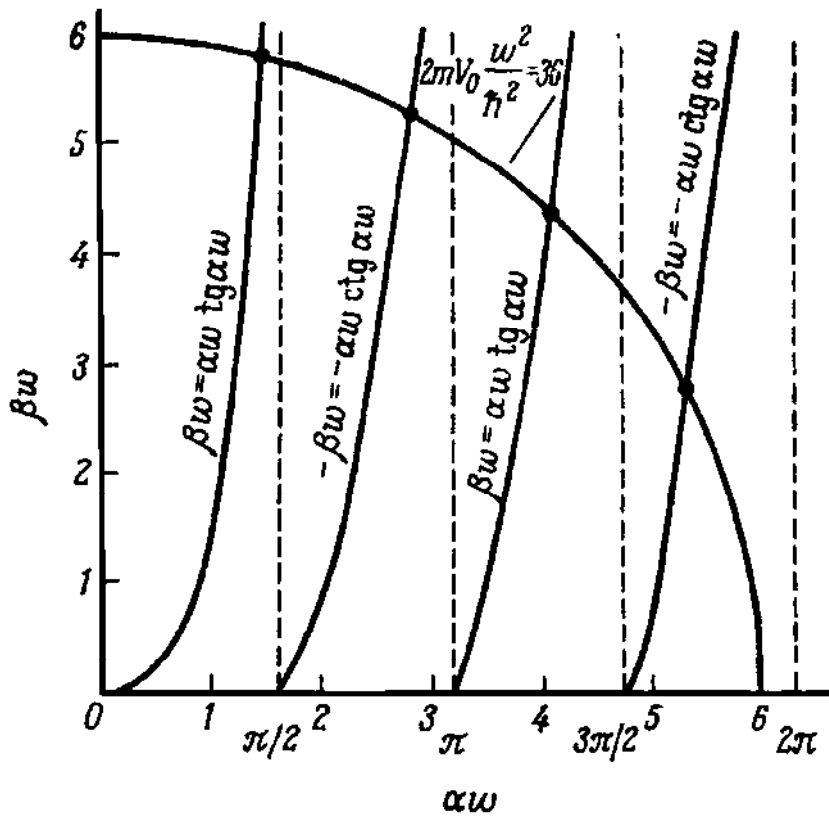


Рис. 3.3. Нахождение уровней энергии в потенциальной яме, показанной на рис. 3.2, графическим методом



Графики этих функций приведены на рис. 3.3, где также представлена часть окружности, задаваемой следующим из (3.1 и 3.2) уравнением

$$\left(\frac{ab}{2}\right)^2 + \left(-\frac{\beta b}{2}\right)^2 = 2m\hbar^{-2}V_0\left(\frac{b}{2}\right)^2. \quad (3.14)$$

Точки пересечения этой окружности с кривыми на рис. 3.3 дают собственные значения энергии (в единицах  $V_0$ ) уравнения Шредингера.

### **Ширина запрещенной зоны**

Перейдем к рассмотрению модели Кронига – Пенни, показанной на рис. 3.2. Постоянная решетки  $a=b+c$ . Потенциал периодичен по  $a$ :

$$V(x)=V(x+a)=V(x+2a)= \dots \quad (3.15)$$

Решение  $\varphi(x)$  имеет смысл искать в виде

$$\varphi(x) = u(x)e^{ikx}, \text{ где } u(x)=u(x+a)=-u(x+2a)=\dots \quad (3.16)$$

Эта функция называется функцией Блоха. Для области  $0 \leq x \leq b$  (внутри ямы) получаем:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + (a^2 - k^2)u = 0, \quad -0 \leq x < b \quad (3.17)$$

для области  $-c < x < 0$  (вне ямы) находим:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - (\beta^2 + k^2)u = 0, \quad -c \leq x < 0 \quad (3.18)$$

Решение последних двух уравнений имеет вид

$$u = Ae^{i(a-k)x} + Be^{-i(a+k)x}, \quad -0 \leq x < b \quad (3.19)$$

$$u = Ce^{i(\beta-ik)x} + De^{-i(\beta+ik)x}, \quad -c \leq x < 0 \quad (3.20)$$

Условие непрерывности  $u$  и  $du/dx$  при  $x = 0$  дает

$$A + B = C + D, \quad i(a-k)A - i(a+k)B = (\beta - ik)C - (\beta + ik)D. \quad (3.21)$$

Условие периодичности  $u$  и  $du/dx$  означает, что решение (26) в точке  $x = b$  должно быть равно решению (2.5) в точке  $x = -c$ :

$$\begin{aligned} Ae^{i(a-k)b} + Be^{-i(a+k)b} &= Ce^{-i(\beta-ik)c} + De^{i(\beta+ik)c} \\ -i(a-k)Ae^{i(a-k)b} + i(a+k)Be^{-i(a+k)b} &= \\ &= (\beta - ik)Ce^{-i(\beta-ik)c} - (\beta + ik)De^{i(\beta+ik)c} \end{aligned} \quad (3.22)$$

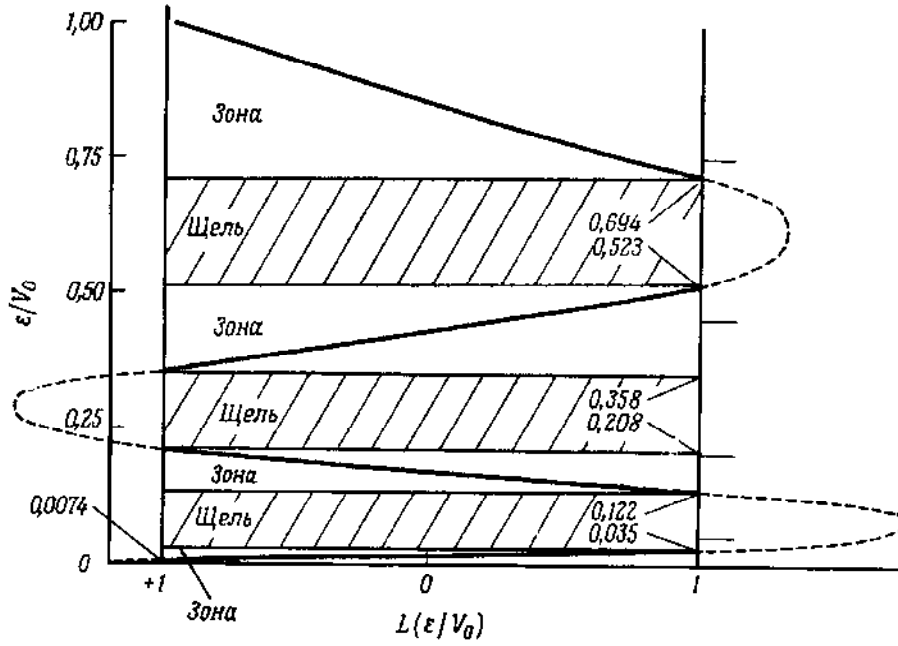


Рис. 3.4. Зонная структура одномерной решетки. Отметки на правой оси ординат соответствуют энергиям дискретных уровней одиночной потенциальной ямы

Уравнения (3.21) и (3.22) представляют собой систему однородных уравнений для  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ , которая имеет решения, если ее детерминант  $\Delta$ , составленный из коэффициентов при неизвестных, обращается в нуль. С учетом того, что  $b+c=a$ , выражение для детерминанта принимает следующий вид:

$$\Delta = 8ia\beta e^{ik(c-b)} \left[ \cos(ka) - \frac{\beta^2 - a^2}{2a\beta} \operatorname{sh}(\beta c) \sin(ab) - \operatorname{ch}(\beta c) \cos(ab) \right], \quad (3.23)$$

где  $a$  и  $b$  определены в (3.1). Вводя функцию  $L(\varepsilon/V_0)$ , можно записать условие  $\Delta = 0$  в виде

$$k = \frac{1}{a} \arccos L. \quad (3.24)$$

Таким образом, вычисляется функция  $k(\varepsilon)$  вместо  $\varepsilon(k)$ . Сравним этот результат с тем, который был получен в случае одиночной ямы. Полагая вновь, что  $2m\hbar^2 V_0 (b/2)^2 = 36$  и, кроме того, что  $c/b = 0.1$ , получим представленный на рис. 3.4 график функции  $L(\varepsilon/V_0)$ . При некоторых значениях  $\varepsilon/V_0$  эта функция имеет значения как больше 1,

так и меньше  $-1$ . С другой стороны, косинус имеет вещественные значения только в интервале от  $-1$  до  $+1$ , следовательно, существуют такие значения  $\varepsilon/V_0$ , которым не соответствуют вещественные значения  $k$ . Области таких значений называются запрещенными энергетическими зонами, или щелями. Между щелями располагаются разрешенные энергетические зоны. Они возникают из дискретных  $N$ -кратно вырожденных уровней энергии удаленных друг от друга  $N$  атомов, когда последние сближаются. На рис. 3.4 справа по оси ординат отложены эти дискретные уровни. В предельном случае  $b = 0$  зоны превращаются в дискретные уровни.

Для заданного отношения  $c/b = 0.1$  получаются четыре щели (запрещенные зоны). Нижняя начинается со дна ямы ( $\varepsilon = 0$ ) и простирается вплоть до значения  $\varepsilon/V_0 = 0.0074$ . Эта щель слишком узкая, чтобы ее можно было показать на рисунке. Для меньших значений  $c/b$  щели становятся уже. Например, для  $c/b = 1/240$  существуют только две щели при  $\varepsilon/V_0 = 0.07$  и  $0.63$ . В предельном случае  $c=0$ ,  $a=b$  из уравнения (30) следует  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ , как и для свободного пространства.

Чтобы построить зависимость  $\varepsilon(k)$ , воспользуемся тем обстоятельством, что на рис. 3.4 функция  $L(\varepsilon/V_0)$  почти линейна в пределах одной зоны. Если края зоны обозначить через  $\varepsilon_1$  (при  $L=+1$ ) и  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$  (при  $L=-1$ ), то решение уравнения (3.24) принимает вид

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} \cos(ka). \quad (3.25)$$

В следующей зоне направление изменения функции  $L(\varepsilon/V_0)$  меняется на обратное. Это приводит к замене знака при члене, содержащем косинус, на обратный:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_3}{2} + \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_3}{2} \cos(ka) \quad (3.26)$$

и т. д. Полученные функции представлены на рис. 3.4. Штрихпунктирная парабола соответствует энергии свободного электрона  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Для электрона в кристалле парабола заменяется S-образными кусками синусоиды, отделенными друг от друга разрывами в энергетическом спектре при  $k = \pi n/a$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ; эти разрывы и есть те энергетические щели, о которых уже говорилось.

На нижних краях S-образных кусков  $d^2\varepsilon/dk^2$ , именно эта величина

определяет положительную «эффективную массу».

Рассмотрим теперь верхний край зоны. Здесь эффективная масса электрона должна быть отрицательной. К счастью, в теории явлений переноса отношение заряда к массе играет большую роль, нежели сама масса. Поэтому можно говорить либо об отрицательно заряженных электронах с отрицательной эффективной массой, либо о положительно заряженных частицах, называемых дырками, с положительной эффективной массой. Принято говорить о дырках с положительной эффективной массой. Для *n*-InSb, например, при комнатной температуре эффективная масса составляет  $0.013m_0$ , а ширина щели равна 0,18 эВ. Для *p*-InSb с более широкой щелью, равной 1.26 эВ, эффективная масса больше:  $m = 0,05m_0$ . Данные для других полупроводников приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Характеристики энергетической структуры различных полупроводников**

Соединение	Ширина запрещенной зоны, найденная из оптических измерений (300 К), эВ	$m/m_0$ , из оптических измерений	Ширина запрещенной зоны, найденная из электрических измерений (экстраполированная к 0 К), эВ	$m/m_0$ из электрических измерений
InSb	0.180	0.0116	0.27	0.013
InAs	0.36	0.023-0.027	0.47	0.025
InP	1.26	0.077	1.34	0.05
GaSb	0.67-0.725	0.047	0.77-0.82	0.05
GaAs	1.43	0.043-0.071	1.4	0.072

## ***Условия применимости зонной теории***

Условия, определяющие область применимости зонной теории, были сформулированы Пекаром. Можно указать четыре таких условия:

1. Каждый атом (или ион), входящий в состав кристаллической решетки, обладает своим нормальным комплектом электронов. К этим "собственным" электронам, принадлежащим атомам (или ионам) решетки, зонная теория, строго говоря, неприменима. Поведение этих электронов не может быть правильно описано в рамках зонной теории.

Однако, помимо "собственных" электронов, атом (или ион) решетки может обладать еще "лишним" электроном. В случае атомной решетки такой "лишний" электрон, посаженный на нейтральный атом сверх комплекта, делает его отрицательным ионом. В случае ионной решетки такие "лишние" электроны приводят к появлению ионов с аномальным зарядом. Эти лишние электроны могут быть внесены в решетку извне или же могут быть заимствованы из собственных ресурсов решетки за счет пересаживания электронов с одного атома (или иона) на другой атом (или ион). Когда мы говорим о применимости зонной теории для описания поведения электронов решетки, мы имеем в виду именно эти "лишние" электроны.

2. Зонная теория дает правильное описание поведения этих "лишних" электронов опять-таки не всегда, а лишь до тех пор, пока концентрация этих "лишних" электронов достаточно мала. Иначе говоря, для зонной теории необходимо, чтобы число атомов (ионов), обладающих избыточным зарядом, было мало по сравнению с общим числом атомов (ионов) в решетке.

3. Предыдущее условие является необходимым, но не достаточным. Зонная теория применима к "лишним" электронам лишь при условии, что "лишний" электрон не меняет состояния "собственных" (внутренних) электронов того атома (или иона), на который этот "лишний" электрон посажен. Это имеет место, например, в том случае, когда "собственные" электроны атома (или иона) образуют замкнутую оболочку.

4. При соблюдении всех предыдущих условий зонная теория все же перестает действовать в тех задачах, в которых существенно взаимодействие между двумя или несколькими "лишними" электронами.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Почему при образовании твердого тела энергетические уровни атомов расщепляются в энергетические зоны?
2. Понятие разрешенной и запрещенной зоны.
3. Определить зависимость эффективной массы электрона и дырки от ширины зоны.
4. Одинокная и периодически повторяющаяся потенциальные ямы
6. Сформулировать условия применимости зонной теории.

### **Задачи по разделу «Элементы зонной теории твердых тел»**

1. Электрон помещен в одномерную прямоугольную потенциальную яму с бесконечно высокими стенками. Записать и решить уравнение Шредингера для стационарного состояния системы. Найти волновые функции и разрешенные энергии системы, среднюю силу, с которой электрон действует на стенки в  $n$ -ом состоянии.

2. Найти нормировочные коэффициенты волновых функций и среднее значение координаты в состояниях:

а)  $\psi = A \cdot x \cdot (x-a)$ , где  $0 \leq x \leq a$ ,      б)  $\psi = A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda x}{3}\right)$ , где  $0 \leq x$ .

в)  $\psi = A \cdot x^2 \cdot (x-a)$ , где  $0 \leq x \leq a$ ,      г)  $\psi = A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda x}{5}\right)$ , где  $0 \leq x$ .

д)  $\psi = A \cdot x^3 \cdot (x-a)$ , где  $0 \leq x \leq a$ ,      е)  $\psi = A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda x}{7}\right)$ , где.

ж)  $\psi = A \cdot x^4 \cdot (x-a)$ , где  $0 \leq x \leq a$ ,      з)  $\psi = A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda x}{10}\right)$ , где  $0 \leq x$ .

3. Найти атомные единицы длины (Боровский радиус), времени и энергии.

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}; t = \frac{\hbar^3}{me^4}; E = \frac{me^4}{\hbar^2} \quad m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}; \hbar = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг с.}$$

4. Показать в общем виде, что для барьера прямоугольной формы сумма коэффициентов прохождения и отражения равны единице.

5. Найти коэффициент прохождения электрона через барьер прямоугольной формы, рассмотреть случаи надбарьерного и туннельного прохождения.

6. Вычислить в общем виде коэффициенты прохождения и отражения электрона от одиночной потенциальной ямы, рассмотреть слу-

чаи глубокой – узкой и широкой – мелкой (по сравнению с энергией электрона) потенциальных ям.

7. Графическим методом определить положения уровней энергии электрона в потенциальной яме глубиной 1, 5, 25 эВ, шириной 0.2, 0.6, 2 нм. Рассмотреть все варианты, построить таблицу.

8. Определить положения границ разрешенных и запрещенных зон энергий электрона в периодически повторяющихся потенциальных ямах конечной глубины при следующих параметрах модели Кронига – Пенни:  $V_0 = 10, 50, 100$  эВ,  $c/b = 0.1, 1$ ,  $a = 0.5$  нм.

9. Определить эффективные массы электрона в периодически повторяющихся потенциальных ямах конечной глубины при следующих параметрах модели Кронига – Пенни:  $V_0 = 10, 50, 100$  эВ,  $c/b = 0.1, 1$ ,  $a = 0.5$  нм.

### ***Дополнительная литература***

1. *Займан, Дж.* Принципы теории твердого тела. / *Дж. Займан* – М.: Физматлит, 1988. – 478 с.
2. *Давыдов, А. С.* Теория твердого тела / *А. С. Давыдов*. – М.: Наука –1976.– 646 с.
3. *Верецагин, И. К.* Физика твердого тела / под ред. *И. К. Верецагина*. – М.: Высш.шк.– 2001. – 237 с.
4. *Зиненко, В. И.* Основы физики твердого тела / *В. И. Зиненко, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин* – М.: Физматлит, 2000. – 332 с.
5. *Рабинович, В. А.* Краткий химический справочник / *В. А. Рабинович, З. Я. Хавин* // Л.: Химия, 1991. – 432с.

## **ТЕМА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЯ ФЕРМИ РЕАЛЬНОГО ИОННОГО КРИСТАЛЛА**

**После изучения этого раздела вы сможете:**

- 1. Определить химическое состояние соответствующее электрону и дырке ионного кристалла.**
- 2. Определить химическое строение экситонов Ванье – Мотта и Френкеля.**
- 3. Оценить энергии образования дефектов в ионном кристалле.**
- 4. Рассчитать энергию, необходимую для создания пары "свободный электрон + свободная дырка" на поверхности и в объеме ионного кристалла.**
- 5. Объяснить, почему на поверхности ионного кристалла коэффициент Маделунга меньше, чем в объеме.**
- 6. Знать, какие квазичастицы подчиняются статистике Ферми – Дирака.**
- 7. Знать, в каком случае электронный и дырочный газ можно считать вырожденным.**

Рассмотрим механизм электронной и дырочной проводимостей. Наличие свободного электрона в решетке означает, что один из атомов (или ионов) решетки несет на себе избыточный отрицательный заряд. Такое аномальное состояние может передаваться с одного атома (иона) на соседний одноименный атом (или ион) и таким образом странствовать по решетке.

Так, например, в решетке типа  $M_mR_r$ , где  $M$  – символ металла, а  $R$  – символ металлоида, построенной из металлических ионов с зарядом  $+p$  и металлоидных ионов с зарядом  $-q$  (где  $mp = rq$ ), наличие свободного электрона свидетельствует о присутствии среди металлических ионов иона с аномальным зарядом  $+(p - 1)$ .

Аналогично наличие свободной дырки означает, что один из атомов (или ионов) решетки несет на себе избыточный положительный заряд, способный передаваться с атома на атом (с иона на ион). В случае решетки типа  $M_mR_r$  это может быть металлоидный ион с аномальным зарядом  $-(q-1)$  или металлический ион с аномальным



зарядом  $+(p-1)$ . Так, например, в решетке ZnO, которую будем трактовать здесь как ионную решетку, построенную из ионов  $Zn^{++}$  и  $O^{-}$ , свободному электрону соответствует состояние  $Zn^{+}$ , а свободной дырке – состояние  $O^{-}$ , в решетке  $Cu_2O$ , построенной из ионов  $Cu^{+}$  и  $O^{-}$ , свободному электрону соответствует состояние  $Cu$ , а свободной дырке – состояние  $Cu^{++}$ , блуждающее по регулярным ионам  $Cu^{+}$ .

В случае однокомпонентной решетки, например, решетки германия, построенной из нейтральных атомов Ge, наличие свободного электрона или свободной дырки означает наличие иона  $Ge^{-}$  или соответственно иона  $Ge^{+}$  среди нейтральных атомов Ge.

Электроны и дырки остаются свободными до тех пор, пока они достаточно удалены друг от друга, так что взаимодействием между ними можно пренебречь. В этом случае каждый электрон и каждая дырка ведут себя так, как если бы других электронов и дырок не существовало. Если же электрон и дырка находятся в соседстве друг с другом (на расстоянии одной или нескольких постоянных решетки), то они оказываются связанными кулоновским взаимодействием и представляют в целом электрически нейтральное образование. Такое образование называется *экситоном Ванье – Мотта*. Экситон Ванье – Мотта, т. е. привязанные друг к другу электрон и дырка, может перемещаться по решетке как целое, не перенося при этом тока.

Электрон и дырка, расположенные на соседних ионах, соответствуют экситону Ванье – Мотта, находящемуся в нормальном состоянии. Различные степени удаления электрона от дырки соответствуют различным возбужденным состояниям экситона.

Экситон не долговечен. Возникнув в кристалле, он рано или поздно погибает. Исчезновение экситона происходит двумя путями: за счет *аннигиляции* (рекомбинации) электрона и дырки, составляющих экситон, или за счет *диссоциации* экситона на свободный электрон и свободную дырку.

В первом случае исчезновение экситона сопровождается выделением энергии, во втором случае оно требует затраты энергии.

В предельном случае, когда электрон и дырка совмещены на одном атоме или ионе, экситон Ванье – Мотта превращается в так называемый *экситон Френкеля*. В этом случае атом или ион не несет на себе избыточного заряда, но находится в возбужденном состоя-

нии. Это возбуждение способно передаваться соседним одноименным атомам или ионам и таким путем блуждать по решетке.

### **Оценка энергии образования дефектов кристалла**

Решетка, находящаяся в нормальном состоянии, не содержит ни свободных электронов и дырок, ни экситонов. Их появление свидетельствует о возбуждении решетки.  $E = E^- + E^+ + \Delta E$ , где  $E^-$  – энергия, затрачиваемая на *введение* электрона в решетку,  $E^+$  – энергия, затрачиваемая на *удаление* электрона (или, выражаясь иначе, затрачиваемая на введение дырки), а  $\Delta E$  – энергия взаимодействия между электроном и дыркой, причем в случае свободных электрона и дырки  $\Delta E = 0$ .

Рассмотрим в качестве примера решетку  $MR$ , построенную из ионов  $M^+$  и  $R^-$ , в которой электрону соответствует состояние  $M$ , а дырке – состояние  $R$ . В этом случае

$$E^- = \frac{e^2}{R_0} a - J, E^+ = \frac{e^2}{R_0} a + A, \quad (4.1)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $J$  – энергия ионизации атома  $M$ ,  $A$  – энергия сродства к электрону атома  $R$ . Член  $\frac{e^2}{R_0} a$  выражает собой энергию, которую надо затратить, чтобы ввести электрон в металлический узел или дырку – в металлоидный узел решетки; иначе говоря, это есть энергия взаимодействия электрона (дырки) со всеми ионами решетки, за исключением иона, помещающегося в данном узле. Если электрон и дырка расположены на соседних ионах (экситон в нормальном состоянии), то  $\Delta E = \frac{e^2}{R_0} a$ . Если же они достаточно удалены друг от друга (свободный электрон + свободная дырка), то  $\Delta E = 0$ . Таким образом, энергия, затрачиваемая на создание экситона, находящегося в нормальном состоянии, равна  $E^- = \frac{e^2}{R_0} (2a-1) - J + A$ , в то время как энергия, необходимая для создания пары "свободный электрон + свободная дырка", равна  $E^- = \frac{2ae^2}{R_0} - J + A$ ,

На рис. 4.1 изображена энергия свободного электрона (уровень  $E_C$ ) и энергия свободной дырки (уровень  $E_V$ ) в решетке, построенной из ионов  $M^+$  и  $R^-$ , причем энергия электрона откладывается по вертикальной оси снизу вверх, а энергия дырки – сверху вниз. В нормальном состоянии уровень  $E_V$  занят электроном, а уровень  $E_C$  свободен.

Перевод электрона с уровня  $E_V$  на уровень  $E_C$  означает рождение пары "свободный электрон + свободная дырка". При квантовомеханическом решении задачи уровни  $E_C$  и  $E_V$ , размываются в более или менее широкие энергетические полосы, которые называют обычно *зоной проводимости* и *валентной зоной* соответственно (они изображены в правой части рис. 4.1).

Заметим, что на поверхности кристалла коэффициент Маделунга имеет иное значение, чем в объеме, так что для поверхности кристалла будем иметь

$$E_s^- = e^2/R_o a' - J, E_s^+ = e^2/R_o a' + A, \quad (4.2)$$

где  $a' < a$  (для кристаллов типа NaCl мы имеем  $a = 1.74$  и  $a' = 1.68$ ). Здесь  $E_s^-$  – энергия, необходимая для перевода электрона из бесконечности на ион  $M^+$ , находящийся на поверхности, а  $E_s^+$  – энергия, затрачиваемая для удаления электрона с иона  $K^-$ , находящегося на поверхности, в бесконечность.

Соответствующие уровни изображены на рис. 4.1; они обозначены через  $E_C^s$  и  $E_V^s$ . Это так называемые *поверхностные уровни Тамма*, введенные здесь, однако, без учета квантово-механического эффекта перекрывания волновых функций. Квантово-механическое рассмотрение задачи будет дано далее. Электрон на уровне  $E_C^s$ , как и дырка на уровне  $E_V^s$ , могут свободно переходить от атома к атому по поверхности кристалла; уйти внутрь кристалла они смогут, однако, только в том случае, если приобретут дополнительную энергию  $e^2/R_o (a - a')$ .

Аналогично можно говорить о поверхностном экситоне, обладающем меньшим запасом энергии, чем объемный экситон.

Такой экситон может существовать на поверхности и свободно странствовать по ней, но не может уйти вглубь кристалла.

Заметим в заключение, что в реальном кристалле источником свободных электронов и свободных дырок могут быть не только регулярные атомы или ионы решетки, но и примеси и структурные дефекты, присутствующие в кристалле. Энергия, необходимая для создания свободного электрона или свободной дырки, в этом случае может оказаться сниженной. В этом отношении все дефекты можно разделить на две группы: *доноры* – дефекты, являющиеся поставщиками свободных электронов; *акцепторы* – дефекты, служащие по-

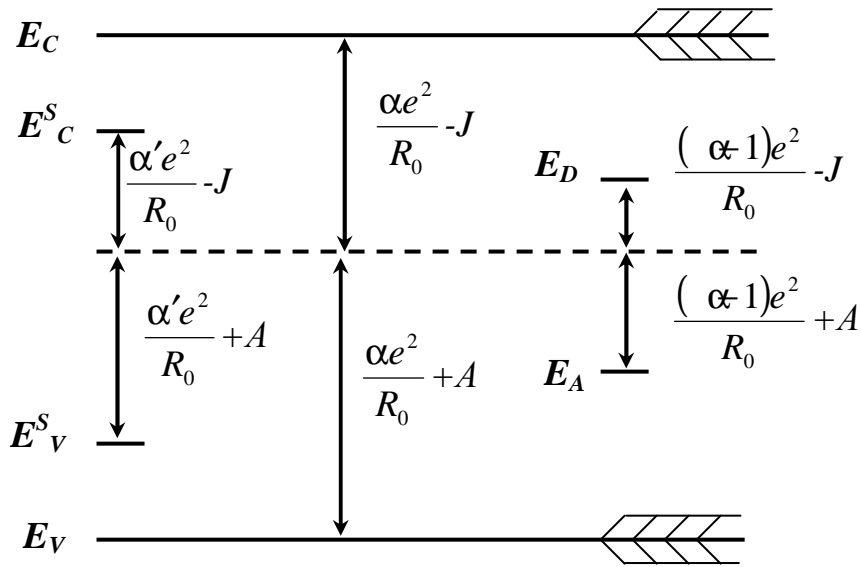


Рис. 4.1. Энергетическая схема расположения уровней электрона и дырки в кристалле

ставщиками свободных дырок. В электронном хозяйстве полупроводника дефекты кристаллической решетки играют руководящую роль.

В качестве примера рассмотрим металлоидную и металлическую вакансии в решетке  $MR$ , построенной из ионов  $M^+$  и  $R^-$ , в которой свободному электрону соответствует состояние  $M$ , а свободной дырке – состояние  $R$ . Такие вакансии эквивалентны наличию в решетке соответственно положительного и отрицательного зарядов.

Пусть  $E_D$  – энергия, затрачиваемая на перевод электрона из бесконечности на ион  $M^+$ , непосредственно соседний с металлоидной вакансией; пусть  $E_A$  – энергия, необходимая для удаления электрона с иона  $R^-$ , непосредственно соседнего с металлической вакансией. Мы имеем, очевидно:

$$E_D^- = \frac{e^2}{R_0} (a-1) - J, \quad E^+ = \frac{e^2}{R_0} (a-1) + A. \quad (4.3)$$

Соответствующие уровни, обозначены через  $E_D$  и  $E_A$ . Электрон на уровне  $E_D$  представляет собой электрон, локализованный около металлоидной вакансии и нейтрализующий ее заряд. Такой дефект, называемый  $F$ -центром, является типичным примером донора. Дырка на уровне  $E_A$  представляет собой дырку, локализованную около металлической вакансии, и может рассматриваться в совокупности с этой вакансией как электрически нейтральный дефект. Такой дефект называется  $V$ -центром. Он может служить типичным примером акцептора.

## Функция распределения Ферми – Дирака

В предыдущих параграфах мы исследовали поведение в кристаллической решетке отдельного электрона или дырки, пренебрегая при этом их взаимодействием со всеми остальными электронами и дырками. Рассмотрим теперь коллектив электронов и дырок, населяющих полупроводник, по-прежнему пренебрегая их взаимодействием друг с другом, т. е. считая, что эти электроны и дырки образуют идеальный газ.

Заметим, однако, что все дальнейшее в полной мере относится и к тому случаю, когда это взаимодействие учитывается *методом самосогласованного поля*. В этом методе взаимодействие данного электрона (дырки) со всеми остальными электронами и дырками заменяется введением некоторого эффективного поля, образованного размазанным зарядом всех электронов и дырок нашей системы. Наш электрон (дырка) предполагается движущимся в этом эффективном (самосогласованном) силовом поле.

Существенно, что самосогласованное поле обладает той же периодичностью, что и кристаллическая решетка, и что при учете взаимодействия методом самосогласованного поля задача продолжает оставаться одноэлектронной, как и при игнорировании этим взаимодействием. Со статистической точки зрения это значит, что мы остаемся в рамках модели идеального газа.

Когда скоро энергетический спектр электрона и дырки задан, возникает вопрос о расселении всего коллектива электронов и дырок по уровням этого спектра. Иначе говоря, возникает вопрос: какова вероятность того, что данный энергетический уровень  $E$  будет занят электроном или будет оставаться свободным (т. е. будет занят дыркой?). Обозначим эти вероятности через  $f_n(E)$  и  $f_p(E)$ . Очевидно,  $f_n(E) = n(E)/Z(E)$ ,  $f_p(E) = p(E)/Z(E)$ , где  $n(E)$  и  $p(E)$  – число электронов и дырок, обладающих энергией  $E$ , а  $Z(E)$  – общее число состояний, соответствующих энергии  $E$ , или иначе говоря, кратность вырождения уровня  $E$ , причем выполняется условие  $n(E) + p(E) = Z(E)$  и, следовательно,  $f_n(E) + f_p(E) = 1$ .

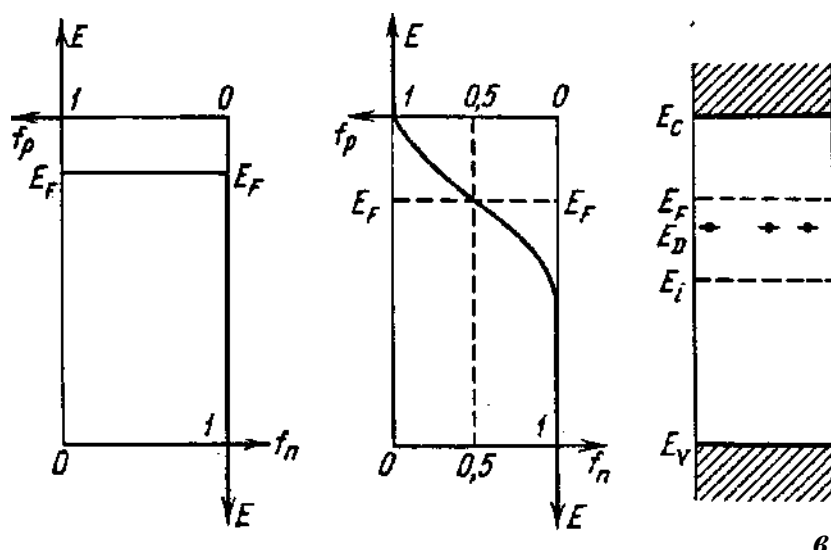


Рис. 4.2. Функции распределения Ферми – Дирака: (а) относится к случаю  $T = 0$ , (б) относится к случаю  $T > 0$ , (в) энергетический спектр полупроводника с одним сортом дефектов

Согласно статистике Ферми – Дирака, которой подчиняются электроны и дырки, в условиях равновесия мы имеем  $f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{kT}}$ ,  $f_p(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_F - E}{kT}}$ , где энергия  $E$  откладывается от любого (но фиксированного) начала отсчета. Параметр  $E_F$  имеющий размерность энергии и подлежащий определению, называется энергией Ферми или *уровнем Ферми* или уровнем химического потенциала. Эта величина, как мы увидим, будет выступать в дальнейшем в роли регулятора всех хемосорбционных и каталитических свойств полупроводника.

Функции распределения Ферми – Дирака –  $f_n(E)$  и  $f_p(E)$  на рис. 4.2, а и б; энергия электрона откладывается по вертикальной оси снизу вверх, а энергия дырки – сверху вниз. Ломаная кривая на рис. 4.2 а относится к случаю абсолютного нуля ( $T = 0$ ). В этом случае

$$\begin{aligned} f_n(E) &= 1, f_p(E) = 0 \quad \text{при } E < E_F, \\ f_n(E) &= 0, f_p(E) = 1 \quad \text{при } E > E_F, \end{aligned} \quad (4.4)$$

т. е. все уровни, лежащие *под* уровнем Ферми, полностью заняты электронами (не содержат ни одной дырки), а все уровни, расположенные *над* уровнем Ферми, полностью свободны (не содержат ни

одного электрона). Плавная кривая на рис. 4.2 б относится к случаю  $T > 0$ . Эта кривая симметрична относительно точки  $E = E_F$ .

$$f_n(E_F + \Delta E) = f_p(E_F - \Delta E), f_n(E_F) = f_p(E_F) = 1/2. \quad (4.5)$$

Таким образом, уровень Ферми представляет собой такой уровень, который заселен в равной степени электронами и дырками. Это может служить определением уровня Ферми.  $f_n(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right)$  при  $\exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \ll 1$ ,

$$f_p(E) = \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right) \text{ при } \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right) \ll 1, \quad (4.6)$$

т. е. распределение Ферми-Дирака превращается в классическое распределение Максвелла-Больцмана: для электронов – в области энергий, расположенных достаточно высоко *над* уровнем Ферми; для дырок – в области энергий, расположенных достаточно глубоко *под* уровнем Ферми. Электронный и дырочный газ в этих случаях называется *невырожденным*.

### Уровень Ферми

Рассмотрим теперь те особенности полупроводников, которые отличают их, с одной стороны, от диэлектриков, с другой стороны – от металлов. Полупроводники представляют собой обширную группу тел, занимающих промежуточное положение между металлами и диэлектриками. Различие между ними – прежде всего в значении электропроводности  $\kappa$ . Мы имеем:

$$\begin{aligned} \text{для металлов } \kappa &= 10^6 - 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}, \\ \text{для полупроводников } \kappa &= 10^2 - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}, \\ \text{для диэлектриков } \kappa &= 10^{-14} - 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, к группе полупроводников относятся тела с весьма разнообразными значениями электропроводности, отличающимися в миллионы раз.

Различие между металлами, полупроводниками и диэлектриками не только количественное, но и качественное. Оно состоит в том, что на воздействия одних и тех же факторов электропроводность у этих трех групп тел реагирует существенно различным образом. К этим факторам относятся:

- 1) примеси,
- 2) температура,

- 3) электрическое поле,
- 4) освещение.

Под влиянием этих факторов электропроводность меняется в чрезвычайно широких пределах. В одном и том же полупроводнике, но при разных условиях мы можем получить для электропроводности значения, отличающиеся часто на несколько порядков. Рассмотрим роль перечисленных выше факторов.

1. Термин "примесь" в отношении полупроводников не следует понимать буквально. Наличие "примеси" не обязательно означает присутствие в кристаллической решетке чужеродных атомов, введенных извне. Здесь имеются в виду любые локальные нарушения периодической структуры решетки. Это могут быть микродефекты любого типа.

При введении примеси не только изменяется (возрастает) величина электропроводности (иногда в тысячи и в десятки тысяч раз), но меняется часто и температурный ход электропроводности. Этим полупроводники отличаются от металлов, в которых примесь при не слишком низких температурах всегда, независимо от своей природы, снижает электропроводность, не влияя, однако, сколько-нибудь существенным образом на ее температурный ход. Часто от природы примеси зависит природа проводимости полупроводника. Так, полупроводники, представляющие собой бинарные соединения (окислы, сульфиды) и содержащие в себе сверхстехиометрический металл, обладают *электронной проводимостью*. Полупроводники со стехиометрическим избытком металлоида, наоборот, характеризуются так называемой *дырочной проводимостью*.

Следует заметить, что при достаточно высокой температуре (выше некоторой критической) все полупроводники теряют чувствительность к примесям. Эта критическая температура зависит от природы полупроводника и от количества примеси, в нем содержащейся.

2. Зависимость электропроводности от температуры для различных полупроводников различна. Во многих случаях она резко возрастает с температурой по экспоненциальному закону (4.7):

$$K=A\exp(-B/kT), \quad (4.7)$$

подобно тому, как это имеет место у диэлектриков (здесь  $T$  – температура). Параметры  $A$  и  $B$  в (4.7) могут быть различными в различ-



ных температурных интервалах, а в данном температурном интервале они могут оказаться зависящими от концентрации примеси, содержащейся в полупроводнике.

В других случаях электропроводность, наоборот, медленно убывает с температурой, как это имеет место в металлах.

Следует заметить, что при достаточно высоких температурах всегда и у всех полупроводников температурная зависимость имеет экспоненциальный вид (1), причем в этом случае параметры  $A$  и  $B$  не зависят от содержания примесей и могут рассматриваться как константы материала.

Различные типы температурной зависимости электропроводности схематически представлены на рис. 4.3,  $a-d$ . На рис. 4.3, кривые пронумерованы в порядке возрастания количества содержащейся в полупроводнике примеси.

3. Зависимость электропроводности полупроводника от внешнего электрического поля обнаруживается лишь при достаточно сильных полях. Ниже некоторого критического значения соблюдается закон Ома, т. е. электропроводность не зависит от напряженности поля  $F$ :  $\kappa = \text{const}$ .

4. Электропроводность полупроводников, как и диэлектриков, как правило, очень чувствительна к освещению. Поглощение света обычно вызывает значительное увеличение проводимости, причем под влиянием освещения изменяется характер зависимости электропроводности от тех или иных факторов, так что световая проводимость обнаруживает иные закономерности, чем проводимость в темноте при прочих равных условиях.

Наряду с этим так называемым нормальным внутренним фотоэффектом в ряде случаев поглощение света вовсе не влияет на проводимость (фотоэлектрически неактивное поглощение света), а иногда даже вызывает некоторое ее уменьшение (аномальный фотоэффект).

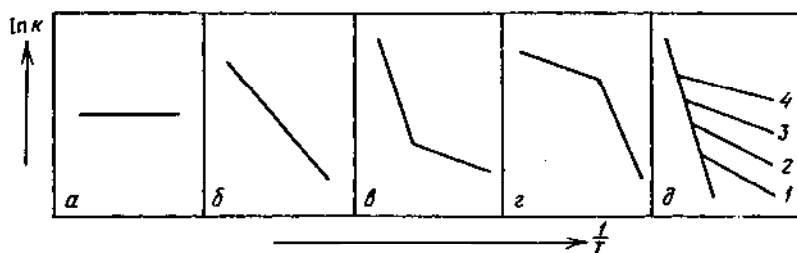


Рис. 4.3. Различные типы температурной зависимости электропроводности (обозначения в тексте)

**Типы проводимости.** По своей природе электропроводность неметаллического кристалла может быть *ионной* или *электронной*. Необходимым и достаточным критерием ионной проводимости служит эффект Фарадея. Достаточным, хотя и не необходимым критерием электронной проводимости, является эффект Холла. Ионная проводимость может обеспечиваться междоузельными ионами (механизм Френкеля) или соответствующими вакансиями в ионном кристалле (механизм Шоттки). Соответственно электронная проводимость может обеспечиваться свободными электронами (чисто электронная проводимость) или свободными дырками, т.е. электронными вакансиями (дырочная проводимость).

Строго говоря, в электропроводности смешаны в той или иной пропорции все составляющие. Однако соотношение между различными составляющими различно в зависимости от условий. Внешними воздействиями на решетку можно увеличивать роль той или иной из составляющих. Обычно одна какая-нибудь из них существенно преобладает, так что остальными можно пренебречь. Заметим, что подвижность ионов очень мала по сравнению с подвижностью электронов. Поэтому преобладание электронной составляющей над ионной наступает уже тогда, когда число свободных электронов еще очень мало по сравнению с числом свободных ионов.

В полупроводниках электронная проводимость существенно преобладает над ионной. Диэлектрики (например, щелочно-галогидные кристаллы), наоборот, обладают в обычных условиях ионной проводимостью. Это связано с тем, что в случае полупроводников энергия, необходимая для перевода электрона из связанного состояния в свободное, значительно меньше, чем в случае диэлектриков.

По мере возрастания поля, соотношение в диэлектрике между

ионной и электронной составляющими проводимости быстро изменяется в пользу последней. Это происходит потому, что ионная составляющая вплоть до весьма высоких полей подчиняется закону Ома (т. е. не зависит от поля). Для электронной же составляющей закон Ома, действующий в слабых полях, при переходе к сильным полям сменяется законом Пуля. Это поясняется рис. 4.4, на котором кривая  $AA'$  схематически изображает электронную составляющую проводимости, а кривая  $BB'$  – ионную составляющую как функции поля. Рис. 4.4, *а* относится к полупроводнику, рис. 4.4, *б* – к диэлектрику. В случае диэлектриков переход от закона Ома к закону Пуля свидетельствует о перемене природы проводимости и происходит при значительно более сильных полях, нежели в случае полупроводников.

Обратимся к полупроводникам. Здесь носителями тока являются электроны и дырки. Таким образом, электропроводность складывается из электронной и дырочной составляющих. При низких температурах одна из этих двух составляющих существенно преобладает над другой. Соответственно мы различаем *электронные* и *дырочные полупроводники* (полупроводники *n*- и *p*-типа). Тип полупроводника зависит не столько от природы полупроводника, сколько от природы примеси, содержащейся в нем, или, в случае бинарных полупроводников, от характера нарушения стехиометрии (преобла-

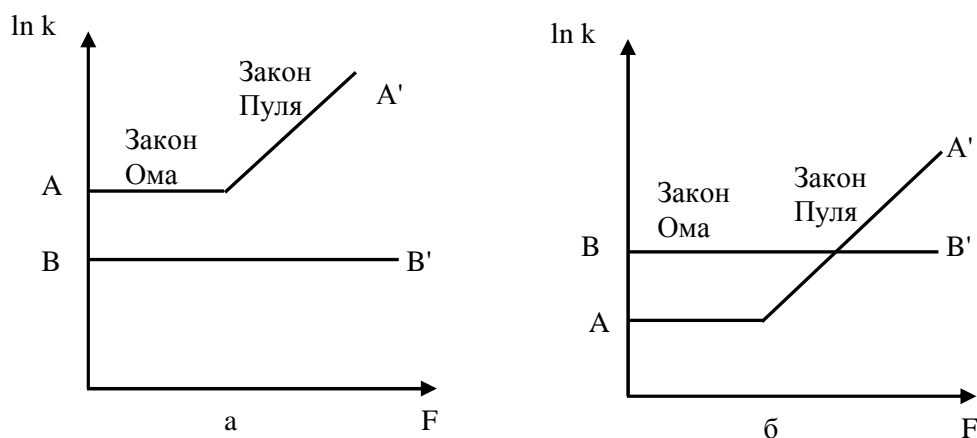


Рис. 4.4. Электронная  $AA'$  и ионная  $BB'$  составляющие проводимости, в зависимости от напряженности поля. *а* – полупроводник, *б* – диэлектрик

дание металла или металлоида). Подвергая образец той или иной об-

работке, мы можем менять тип проводимости: превращать  $n$  – полупроводник в  $p$  – полупроводник или наоборот. При повышении температуры увеличивается вклад неосновной составляющей проводимости. В области достаточно высоких температур обе составляющие проводимости представлены в более или менее одинаковой степени и мы имеем дело со смешанной проводимостью. Это – случай так называемого *собственного полупроводника*.

### **Определение положения уровня Ферми**

Обратимся теперь к определению положения уровня Ферми. Именно положением уровня Ферми фиксируется концентрация носителей тока (свободных электронов и дырок) и степень ионизации дефектов в полупроводнике. Положение уровня Ферми, как можно показать, оказывается зависящим от двух факторов:

а) от природы и количества примеси, содержащейся в полупроводнике;

б) от температуры.

Под влиянием этих двух факторов уровень Ферми может перемещаться по энергетическому спектру. Введение донорной примеси смещает уровень Ферми вверх; акцепторная примесь смещает его вниз. При повышении температуры уровень Ферми всегда смещается к тому положению, которое он занимает в собственном полупроводнике. Обычно уровень Ферми определяется из условия нейтральности кристалла, или, если кристалл заряжен (случай, с которым мы встречаемся в дальнейшем) – из условия сохранения заряда.

Определим положение уровня Ферми для нейтрального полупроводника, содержащего в качестве примеси один сорт доноров. Обозначим, как и прежде, через  $n$  и  $p$  концентрации соответственно электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, а через  $X^0$  и  $X^+$  – концентрации соответственно нейтральных и заряженных доноров.

Условие электрической нейтральности имеет вид  $n=p+X$ . Отсюда сразу видно, что  $n > p$  и, следовательно,  $E_F > E_i$ . Полагая

$$X^+ = \frac{X}{1 + \exp \frac{E_F - E_D}{kT}} \quad (\text{мы полагаем } E_D < \frac{1}{2}(E_C + E_V), \text{ получим уравнение}$$

третьей степени:

$$N_n \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) = N_p \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) + \frac{X}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} \quad (4.8)$$

Это уравнение может быть легко решено в следующих трех случаях:

а) в случае достаточно "низких" температур, когда

$$\frac{N_p}{X} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_F - E_D}{kT}\right) \ll 1,$$

имеем  $E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_D) - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_n}{X}$

и, следовательно, получим  $n = \sqrt{N_n X} \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{kT}\right)$ .

Мы видим, что при  $T = 0$  уровень Ферми располагается посередине запрещенного участка между зоной проводимости и донорными уровнями, а при повышении температуры смещается вниз и притом тем медленнее, чем больше  $X$ .

б) В случае "средних" температур, если

$$\frac{N_p}{X} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \ll 1 \ll \exp\left(-\frac{E_F - E_D}{kT}\right),$$

получим  $E_F = E_c - kT \ln \frac{N_n}{X}$ ,  $n = X$ .

Мы видим, что в этом случае концентрация свободных электронов не зависит от температуры, а уровень Ферми оказывается под донорными уровнями и продолжает смещаться вниз при повышении температуры.

в) в случае достаточно "высоких" температур, при

$$\frac{N_p}{X} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_F - E_D}{kT}\right)$$

получим

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_p}{N_n} \quad n = \sqrt{N_n N_p} \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2kT}\right).$$

Подобным же образом может быть определено положение уровня Ферми и его смещение с температурой для любого полупроводника с любой системой локальных уровней.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Физический смысл постоянной Маделунга и энергии Маделунга.
2. Потенциалы отталкивания ионов в кристаллах ионных соединений.
3. Связь параметров потенциала отталкивания и модуля всестороннего сжатия для кубических ионных кристаллов.
4. Какими параметрами определяется положение уровня, отвечающего середине зоны проводимости, валентной зоны?
5. В каких из рассмотренных вами соединений примесь замещения рубидия или лития будет влиять на свойства вещества?
6. В каких из рассмотренных вами соединений уровень середины зоны проводимости лежит выше уровня вакуума, к чему это приводит?

### **Задачи по разделу «Определение положения уровня Ферми реального ионного кристалла»**

1. Из парного потенциала взаимодействия ионных остовов в металлах получить формулу для определения энергии связи в металле. Рассчитать энергии связи в ряду: Na, Mg, Al. Сделать вывод об изменении энергии связи в металлах в одном периоде. Рассчитать энергии связи в ряду: Be, Mg, Ca. Сделать вывод об изменении энергии связи в металлах в одной группе.
2. Из парного потенциала взаимодействия ионных остовов в металлах получить формулу для определения энергии связи в металле. Рассчитать энергии связи в ряду: K, Ca, Sc. Сделать вывод об изменении энергии связи в металлах в одном периоде. Рассчитать энергии связи в ряду: Be, Mg, Ca. Сделать вывод об изменении энергии связи в металлах в одной группе.
3. Оценить ширину запрещенной зоны в галогенидах рубидия. Оценить энергетическое положение катионных и анионных вакансий в галогенидах рубидия.
4. Оценить ширину запрещенной зоны в галогенидах натрия. Оценить энергетическое положение катионных и анионных вакансий в галогенидах натрия.
5. Оценить ширину запрещенной зоны в галогенидах калия. Оценить энергетическое положение катионных и анионных вакансий в галогенидах калия.

6. Оценить энергетическое положение дефектов замещения литий, фтор, йод в хлориде и бромиде рубидия. Сделать вывод о влиянии этих дефектов на физико-химические свойства кристаллов (проводимость, спектральная чувствительность).
7. Оценить энергетическое положение дефектов замещения литий, рубидий, фтор, йод в хлориде и бромиде натрия. Сделать вывод о влиянии этих дефектов на физико-химические свойства кристаллов (проводимость, спектральная чувствительность).
8. Оценить энергетическое положение дефектов замещения литий, рубидий, фтор, йод в хлориде и бромиде калия. Сделать вывод о влиянии этих дефектов на физико-химические свойства кристаллов (проводимость, спектральная чувствительность).
9. Определить положение уровня Ферми для нейтрального полупроводника, содержащего в качестве примеси один сорт доноров в зависимости от температуры в интервале 100÷1000 К. Ширина запрещенной зоны 3 эВ, плотности состояния в валентной зоне и зоне проводимости равны  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , концентрация доноров –  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .
10. Построить зависимость от температуры положения уровня Ферми для нейтрального полупроводника, содержащего в качестве примеси один сорт акцептора в интервале 100 ÷ 1000 К. Ширина запрещенной зоны 3 эВ, плотности состояния в валентной зоне и зоне проводимости равны  $N = N' = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , концентрация акцептора –  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

### **Дополнительная литература**

1. *Зиненко, В. И.* Основы физики твердого тела / *В. И. Зиненко, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин.* – М.: Физматлит, 2000. – 332 с.
2. *Займан, Дж.* Принципы теории твердого тела. / *Дж. Займан.* – М.: Физматлит, 1988. 478с.
3. *Ашкрофт, Н.* Физика твердого тела / *Н. Ашкрофт, Н. Мермин.* – М.: Мир, 1975. – 399 с.
4. *Рабинович, В. А.* Краткий химический справочник / *В. А. Рабинович, З. Я. Хавин* // Л.: Химия, 1991. – 432 с.

## **ТЕМА № 5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

**После изучения этого раздела вы сможете:**

- 1. Сформулировать отличие физической адсорбции от химической.**
- 2. Количественно описать процесс физической мономолекулярной адсорбции.**
- 3. Дать определение адсорбции.**
- 4. Определить роль поверхности и точечных дефектов в процессах химического разложения твердых тел.**
- 5. Выделить основные стадии процесса распада электролита на ионы при растворении его в воде или при плавлении.**
- 6. Сформулировать основные положения классической теории электролитической диссоциации.**
- 7. Классифицировать процессы химического взаимодействия твердых тел.**
- 8. Определить время релаксации твердофазной системы к стационарному состоянию.**
- 9. Дать определение понятия «термоэлектронная работа выхода» и связать эту величину с химическим составом вещества.**
- 10. Дать определение понятия «контактной разности потенциалов» и связать эту величину с химическим составом взаимодействующих веществ.**

«Адсорбция» – это в широком смысле процесс изменения концентрации у поверхности раздела двух фаз, а в более узком и употребительном – это повышение концентрации одного вещества у поверхности раздела двух фаз, из которых одна обычно является твердым телом.

Поглощаемое вещество, ещё находящееся в объёме фазы, называют адсорбтив, поглощённое – адсорбат. В более узком смысле под адсорбцией часто понимают поглощение примеси из газа или жидкости твёрдым веществом – адсорбентом. При этом, как и в общем случае адсорбции, происходит концентрирование примеси на границе раздела адсорбент-жидкость либо адсорбент-газ. Процесс,



обратный адсорбции, то есть перенос вещества с поверхности раздела фаз в объём фазы, называется десорбцией.

### **Физическая адсорбция**

Причиной адсорбции являются неспецифические (то есть не зависящие от природы вещества) Ван-дер-Ваальсовы силы. Адсорбция, осложнённая химическим взаимодействием между адсорбентом и адсорбатом, является особым случаем. Явления такого рода называют *хемосорбцией* и *химической адсорбцией*. «Обычную» адсорбцию в случае, когда требуется подчеркнуть природу сил взаимодействия, называют *физической адсорбцией*.

Физическая адсорбция является обратимым процессом, условие равновесия определяется равными скоростями адсорбции молекул адсорбтива  $P$  на вакантных местах поверхности адсорбента  $S^*$  и десорбции – освобождения адсорбата из связанного состояния  $S - P$ :  
 $S^* + P \leftrightarrow S - P$ .

Уравнение равновесия в таком случае:

$$K = \frac{[S - P]}{[S^*][P]}, \quad (5.1)$$

где  $K$  – константа равновесия,  $[S - P]$  и  $[S^*]$  – доли поверхности адсорбента, занятые и незанятые адсорбатом, а  $[P]$  – концентрация адсорбтива.

Количественно процесс физической мономолекулярной адсорбции в случае, когда межмолекулярным взаимодействием адсорбата можно пренебречь, описывается уравнением Ленгмюра:

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}, \quad (5.2)$$

где  $\theta$  – доля площади поверхности адсорбента, занятая адсорбатом,  $\alpha$  – адсорбционный коэффициент Ленгмюра, а  $P$  – концентрация адсорбтива.

Поскольку  $[S - P] = \theta$  и, соответственно,  $[S^*] = 1 - \theta$ , уравнение адсорбционного равновесия может быть записано следующим образом:

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta)P}. \quad (5.3)$$

Уравнение Ленгмюра является одной из форм уравнения изотермы адсорбции. Под уравнением изотермы адсорбции (чаще применяют сокращённый термин – изотерма адсорбции) понимают зависимость равновесной величины адсорбции от концентрации адсорбтива  $a=f(C)$  при постоянной температуре ( $T=const$ ). Концентрация адсорбтива для случая адсорбции из жидкости выражается, как правило, в мольных либо массовых долях. Часто, особенно в случае адсорбции из растворов, пользуются относительной величиной:  $C/C_s$ , где  $C$  – концентрация,  $C_s$  – предельная концентрация (концентрация насыщения) адсорбтива при данной температуре. В случае адсорбции из газовой фазы концентрация может быть выражена в единицах абсолютного давления, либо, что особенно типично для адсорбции паров, в относительных единицах:  $P/P_s$ , где  $P$  – давление пара,  $P_s$  – давление насыщенных паров этого вещества. Саму величину адсорбции можно выразить также в единицах концентрации (отношение числа молекул адсорбата к общему числу молекул на границе раздела фаз). Для адсорбции на твёрдых адсорбентах, особенно при рассмотрении практических задач, используют отношение массы или количества поглощённого вещества к массе адсорбента, например мг/г или ммоль/г.

Адсорбция – всеобщее и повсеместное явление, имеющее место везде, где есть поверхность раздела между фазами. Наибольшее практическое значение имеет адсорбция поверхностно-активных веществ и адсорбция примесей из газа либо жидкости специальными высокоэффективными адсорбентами. В качестве адсорбентов могут выступать разнообразные материалы с высокой удельной поверхностью: пористый углерод (наиболее распространённая форма – активированный уголь), силикагели, цеолиты, а также некоторые другие группы природных минералов и синтетических веществ.

Также адсорбция (особенно хемосорбция) имеет огромное значение в гетерогенном катализе. Примером адсорбционных установок являются азотные установки. Установка для проведения адсорбции называется адсорбером.

## **Равновесие твердое тело – газ**

Методы определения равновесной концентрации дефектов в функции температуры могут быть использованы только для описания явления дефектообразования в элементарных кристаллах, состоящих из атомов одного сорта. Они описывают тепловой беспорядок в кристалле. При переходе к сложным веществам, например к бинарным соединениям, в реальном кристалле неизбежно возникают дефекты нестехиометрии. Однако если их появление в кристалле рассматривать как результат неизбежного массообмена кристалла с окружающей средой, например собственным паром, то следует иметь в виду, что тепловой обмен со средой тоже неизбежен. В этом случае происходит: во-первых, изменение концентрации дефектов нестехиометрии, а во-вторых, стимулирование явлений термической ионизации как дефектов нестехиометрии, так и тепловых дефектов. Таким образом, концентрация различных дефектов в реальном кристалле является функцией не только давления, но и температуры.

$$X_{\text{def}} = \varphi(P, T). \quad (5.4)$$

Поэтому необходимо получить такие формулы, которые описывали бы ее зависимость от обоих параметров.

Для этого сначала найдем зависимость равновесной концентрации дефектов в кристалле от давления собственного пара при фиксированной температуре. С этой целью напишем квазихимические уравнения равновесий всех возможных реакций разупорядочения на примере бинарного кристалла АВ.

1. Тепловое равновесие (тепловые дефекты, как результат гомогенного теплового разупорядочения в кристалле):

а) при беспорядке по Шоттки

$$0 \leftrightarrow V_A + V_B, \quad K_{ш} = X_{V_A} X_{V_B}. \quad (5.5)$$

б) при беспорядке по Френкелю

$$0 \leftrightarrow V_A + A_i, \quad K_{фр} = X_{V_A} X_{A_i}, \quad (5.6)$$

где  $X_{V_A}, X_{V_B}, X_{A_i}$  – равновесные концентрации соответствующих дефектов. Нуль в левой части уравнений соответствует тому, что при смещении равновесия влево состояние кристалла должно приближаться к идеальному.

## 2. Равновесие твердое тело – газ

$$AB_{кр} \leftrightarrow AB_{нар}, \quad K_{AB} = P_{AB}; \quad (5.7)$$

$$AB_{кр} \leftrightarrow A_{газ} + B_{газ}, \quad K_p = P_A P_B; \quad (5.8)$$

$$A_{газ} \leftrightarrow V_B, \quad K_{V_B} = \frac{X_{V_B}}{P_A}; \quad (5.9)$$

$$B_{газ} \leftrightarrow V_A, \quad K_{V_A} = \frac{X_{V_A}}{P_B}; \quad (5.10)$$

$$A_{газ} \leftrightarrow A_i, \quad K_{A_i} = \frac{X_{A_i}}{P_A}; \quad (5.11)$$

## 3. Равновесие реакций между дефектами в решетке кристалла (термическая ионизация дефектов)

$$V_A \leftrightarrow V_A^- + h, \quad K_{V_A^-} = \frac{X_{V_A^-} p}{X_{V_A}}; \quad (5.12)$$

$$V_B \leftrightarrow V_B^+ + e, \quad K_{V_B^+} = \frac{X_{V_B^+} n}{X_{V_B}}; \quad (5.13)$$

$$A_i \leftrightarrow A_i^+ + e, \quad K_{A_i^+} = \frac{X_{A_i^+} n}{X_{A_i}}; \quad (5.14)$$

## 4. Равновесие электронного разупорядочения типа зона-зона

$$0 \leftrightarrow e + h, \quad K_i = np. \quad (5.15)$$

Таким образом, в одном и том же кристалле могут возникать дефекты разного сорта. Для заданных величин температуры и давления равновесная концентрация дефектов определяется соответствующей константой –  $K_{V_A}, K_{V_B}$  и т. д. Она постоянна. Вместе с тем параметры концентраций разных сортов дефектов взаимосвязаны и любую из указанных констант можно выразить через другие константы. Например, комбинирование уравнений (5.5) (5.6) и (5.12)–(5.15) позволяет получить выражения для констант равновесия  $K'_{\Phi p}$  и  $K'_{III}$ , характеризующих гомогенный процесс разупорядочения для случая, когда этот процесс сопровождается возникновением заряженных дефектов, т. е. когда идут реакции

$$0 \leftrightarrow V_A^- + V_B^+, \quad K_{ш}' = X_{V_A^-} X_{V_B^+} \quad (5.16)$$

$$0 \leftrightarrow A_i^+ + V_A^-, \quad K_{\phi p}' = X_{V_A^-} X_{A_i^+} \quad (5.17)$$

Действительно, умножив (5.5), (5.12) и (5.13) и разделив на (5.15), получим

$$\frac{K_{ш} K_{V_A^-} K_{V_B^+}}{K_i} = \frac{X_{V_A} X_{V_B} X_{V_A^-} X_{V_B^+} p n}{X_{V_A} X_{V_B} n p} = X_{V_A^-} X_{V_B^+} = K_{ш}' \quad (5.18)$$

Аналогично для френкелевского беспорядка.

Квазихимические процессы, представленные уравнениями (5.6), (5.9)–(5.15), приводят к образованию восьми видов дефектов  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $A_i$ ,  $V_A^-$ ,  $V_B^+$ ,  $A_i^+$ ,  $e$ ,  $h$ , причем пять из них имеют определенный эффективный заряд, а три являются нейтральными. На основании принципа электронейтральности кристалла необходимо, чтобы число отрицательных эффективных зарядов в кристалле было равным числу положительных. Руководствуясь этим принципом, за условие электронейтральности пишется следующим образом:

а) при беспорядке по Шоттки

$$X_{V_A^-} + n = X_{V_B^+} + p, \quad (5.19)$$

б) при беспорядке по Френкелю

$$X_{V_A^-} + n = X_{A_i^+} + p. \quad (5.20)$$

Комбинирование приведенных выше уравнений позволяет получить выражения для концентраций всех шести видов дефектов, как функции давления пара одного из двух компонентов системы.

Теперь можно приступить к выводу уравнений, описывающих зависимость концентраций всех дефектов (всех сортов), возникающих в кристалле АВ, от давления пара компонентов.

В газовой фазе всегда присутствуют оба компонента, однако, лишь в частном случае их концентрации могут быть равны друг другу. Рассмотрим три случая, когда

$$P_A \ll P_B, \quad (5.21)$$

$$P_A \approx P_B, \quad (5.22)$$

$$P_A \gg P_B. \quad (5.23)$$

Для всех трех случаев определим концентрации дефектов как функции давления лишь компонента А, имея в виду, что при необ-

ходимости равновесное давление компонента В может быть рассчитано через константу равновесия  $K_p$  по уравнению (5.8).

Принятые нами ограничения позволяют упростить условие электронейтральности. Например, при  $P_A \ll P_B$  условия для возникновения вакансий в анионной подрешетке окажутся малоблагоприятными. Напротив, кристалл будет обогащаться катионными вакансиями. На этом основании можно пренебречь процессом, представленным уравнением (5.13), и, таким образом, в кристалле из четырех сортов заряженных дефектов будут доминировать лишь два  $V_A$  и  $h$ . Поэтому условие электронейтральности может быть приближенно записано так

$$X_{V_A^-} = p. \quad (5.24)$$

При  $P_A \gg P_B$  ситуация меняется в противоположную сторону, и условия окажутся благоприятными для возникновения вакансий в анионной подрешетке и неблагоприятными для катионной. Если же в кристалле возникает беспорядок френкелевского типа, то это приведет к возрастанию концентрации интерстициальных атомов А.

Тогда процессом (5.12) можно пренебречь и условие электронейтральности примет вид:

а) при беспорядке по Шоттки

$$X_{V_B^+} = n, \quad (5.25)$$

б) при беспорядке по Френкелю

$$X_{A_i^+} = n. \quad (5.26)$$

Наконец, когда  $P_A \approx P_B$  условия для возникновения вакансий в обеих подрешетках окажутся приблизительно одинаковыми. Дефектообразование будет определяться реакциями (5.15)-(5.17) и условие электронейтральности можно записать следующим образом:

а) при беспорядке по Шоттки

$$X_{V_A^-} = X_{V_B^+}, \quad (5.27)$$

$$n = p \quad (5.28)$$

б) при беспорядке по Френкелю

$$X_{V_A^-} = X_{A_i^+}, \quad (5.29)$$

$$n = p. \quad (5.30)$$

Найдем зависимость концентрации дефектов от давления пара

компонента А для области давлений  $P_A \ll P_B$ , полагая, что в решетке возникает шоттковский беспорядок. Так как в этом случае действует условие электронейтральности (5.24), то, имея в виду (5.12), получим:

$$X_{V_A^-} = p = K_{V_A^-}^{1/2} X_{V_A}^{1/2}, \quad (5.31)$$

а поскольку, согласно (5.10),

$$X_{V_A} = K_{V_A} P_B, \quad (5.32)$$

То, с учетом (5.8), имеем

$$X_{V_A^-} = p = \left( K_{V_A^-} K_{V_A} K_p \right)^{1/2} \frac{1}{P_A^{1/2}}. \quad (5.33)$$

Концентрацию  $X_{V_B^+}$  находим исходя из того, что согласно (5.18),

$$X_{V_B^+} = \frac{K_{ii}'}{X_{V_A^-}}. \quad (5.34)$$

Подставив (5.33) и (5.34), получаем:

$$X_{V_B^+} = \left( \frac{K_{ii}'}{K_{V_A^-} K_{V_A} K_p} \right)^{1/2} P_A^{1/2}. \quad (5.35)$$

Совместное решение уравнений (5.34) и (5.15) дает:

$$n = \left( \frac{K_i}{K_{V_A^-} K_{V_A} K_p} \right)^{1/2} P_A^{1/2}. \quad (5.36)$$

Таким же образом получаются уравнения для других давлений. Для области давлений, где  $P_A \gg P_B$

$$X_{V_B^+} = n = \left( K_{V_B^+} K_{V_B} \right)^{1/2} P_A^{1/2}, \quad (5.37)$$

$$X_{V_A^-} = \left( \frac{K_{ii}'}{K_{V_B^+} K_{V_B}} \right)^{1/2} \frac{1}{P_A^{1/2}}, \quad (5.38)$$

$$p = \left( \frac{K_i}{K_{V_B^+} K_{V_B}} \right)^{1/2} \frac{1}{P_A^{1/2}}. \quad (5.39)$$

Для области давлений, где  $P_A \approx P_B$ . При шоттковском беспорядке в этой области давлений могут быть использованы условия

электронейтральности (5.27) и (5.28) если  $K' > K_{и}$ , то применяется условие (5.27), а при  $K'_{и} < K_i$  – условие (5.28).

При использовании (5.27) имеем:

$$X_{V_A^-} = X_{V_B^+} = K_{и}^{\prime 1/2}. \quad (5.40)$$

Решая уравнения (5.9), (5.13) и (5.27), получаем:

$$n = \frac{K_{V_B^+} K_{V_B}}{K_{и}^{\prime 1/2}} P_A. \quad (5.41)$$

С учетом же (5.15) находим:

$$p = \frac{K_i K_{и}^{\prime 1/2}}{K_{V_B^+} K_{V_B}} \frac{1}{P_A}. \quad (5.42)$$

Аналогично при условии (5.28) имеем:

$$n = p = K_i^{\prime 1/2}, \quad (5.43)$$

$$X_{V_B^+} = \frac{K_{V_B^+} K_{V_B}}{K_i^{\prime 1/2}} P_A, \quad (5.44)$$

$$X_{V_A^-} = \frac{K_{и}^{\prime} K_i^{\prime 1/2}}{K_{V_B^+} K_{V_B}} \frac{1}{P_A}. \quad (5.45)$$

В рассмотренных примерах эффективный заряд образующихся дефектов не превышал единицы. Конечно, это простейший случай. Когда же в кристалле образуются дефекты с более высоким эффективным зарядом, условие электронейтральности оказывается более сложным.

Найденные изотермические зависимости различных дефектов в кристалле от давления пара в общем случае могут быть аппроксимированы уравнением

$$X = KP^{\pm 1/n}, \quad (5.46)$$

где  $K$  – совокупность различных констант, возникающая при выводе соответствующих уравнений, а  $n$  – число дефектов (и квазидефектов) получившихся при переходе одной молекулы газа в кристалл.

При логарифмировании выражения (5.46) получается уравнение прямой:



$$\ln X = \ln K \pm \frac{1}{n} \ln P. \quad (5.47)$$

Это дает возможность представить концентрации различных дефектов от давления пара в виде графика.

Рассмотрим равновесие реального кристалла с паром, полагаем, что кристалл разупорядочен по Френкелю.

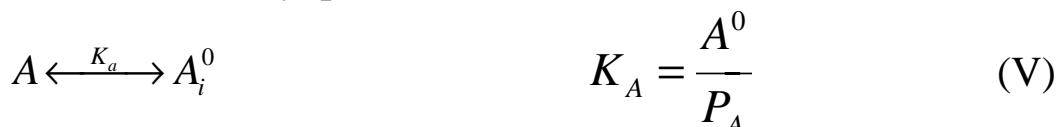
Данные процессы могут быть представлены следующими уравнениями:

равновесие в кристаллической фазе



где, для упрощения записи, символами  $A^+$ ,  $A^0$ ,  $V$ ,  $V^0$  обозначены концентрации соответствующих дефектов.

Обмен веществом между фазами



Равновесие в газовой фазе



и уравнение электронейтральности.

$$A^+ + p = V^- + n \quad (IX)$$

В расчётах будем полагать, что концентрация второго компонента в паре  $P_{B_2}$  задается.

## **Равновесие твердое тело – жидкость**

Растворы – это макроскопически однородные смеси двух или большего числа веществ (компонентов), образующие термодинамически равновесные системы. С термодинамической точки зрения растворы – это фазы переменного состава, в которых при данных внешних условиях соотношение компонентов может непрерывно меняться в некоторых пределах.

Практически все жидкости, встречающиеся в природе, представляют собой растворы: морская вода – раствор большого числа неорганических и органических веществ в воде, нефть – раствор многих, как правило, органических, компонентов и т. д. Растворы широко представлены в технике и повседневной жизни человека.

В соответствии с термодинамическими свойствами растворы подразделяют на идеальные и неидеальные (которые также называют реальными). Идеальными называют такие растворы, для которых химический потенциал  $m_i$  каждого компонента  $i$  имеет простую логарифмическую зависимость от его концентрации (например, от мольной доли  $x_i$ ):

$$m_i = (p, T) + RT \ln x_i, \quad (5.48)$$

где через  $m_i$  обозначен химический потенциал чистого компонента, зависящий только от давления  $p$  и температуры  $T$ , и где  $R$  – газовая постоянная. Для идеальных растворов энтальпия смешения компонентов равна нулю, энтропия смешения выражается той же формулой, что и для идеальных газов, а изменение объёма при смешении компонентов равно нулю. Эти три свойства идеального раствора полностью характеризуют его и могут быть взяты в качестве определяющих. Для идеальных растворов выполняются законы Рауля и Генри. Опыт показывает, что раствор идеален только в том случае, если образующие его компоненты сходны друг с другом, прежде всего, в отношении геометрической конфигурации и размера молекул.

Как правило, для идеальных растворов соотношение (5.48) справедливо во всей области изменения концентраций. Концентрации, при которых в данном растворе начинают обнаруживаться заметные отклонения от идеальности, очень сильно зависят от природы образующих его веществ. Большинство достаточно разбавленных растворов ведут себя как идеальные.

Для неидеальных растворов соотношение, аналогичное (5.48), выполняется при замене концентрации на активность:  $a_i = g_i x_i$ , где  $a_i$  – активность компонента  $i$ ,  $g_i$  – коэффициент активности, зависящий как от концентрации данного компонента, так и от концентраций остальных компонентов, а также от давления и температуры. Среди неидеальных растворов большой класс составляют регулярные растворы, которые характеризуются той же энтропией смешения, что и идеальные растворы, однако их энтальпия смешения отлична от нуля и пропорциональна логарифмам коэффициентов активности.

При определённых температуре и давлении растворение одного компонента в другом обычно происходит в некоторых пределах изменения концентраций. Раствор, находящийся в равновесии с одним из чистых компонентов, называемом насыщенным, а его концентрация – растворимостью этого компонента. Графически зависимость растворимости от температуры и давления представляется диаграммой растворимости. При концентрациях растворённого вещества, меньших его растворимости, раствор является ненасыщенным. Если раствор не содержит центров кристаллизации, то его можно переохлаждать так, что концентрация растворённого вещества окажется выше его растворимости, а раствор становится пересыщенным. Ряд практически важных свойств растворов связан с изменением давления насыщенного пара растворителя над раствором при изменении концентрации растворённого вещества.

Строение растворов определяется прежде всего характером образующих его компонентов. Если компоненты близки по химическому строению, размерам молекул и т. п., то строение раствора принципиально не отличается от строения чистых жидкостей. Молекулы веществ, заметно отличающихся по своему строению и свойствам, обычно сильнее взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию комплексов, которые вызывают отклонения от идеальности.

В растворах при очень малых концентрациях растворённого вещества сохраняется структура растворителя. По мере увеличения концентрации возникают новые структуры, например, в водных растворах возникают различные структуры кристаллогидратов. Ионы больших размеров разрушают структуру растворителя, в результате чего появляются экспериментально наблюдаемые неоднородности в

этой структуре.

Уравнение Шредера (известное также как уравнение Шредера – Ле Шателье) – математическое соотношение, выражающее связь между растворимостью  $x_t$  кристаллического тела при температуре  $T$  (в К), его теплотой плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  (в кал/моль) и температурой плавления ( $T_{\text{пл}}$ ).

$$\ln x_t = \frac{\Delta H_{\text{пл}} (T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}} . \quad (5.49)$$

Рассмотрим подробнее процесс, оказывающий значительное влияние на свойства раствора, – процесс электролитической диссоциации.

### **Электролитическая диссоциация**

Электролитическая диссоциация – это процесс распада электролита на ионы при растворении его в воде или при плавлении, который происходит вследствие взаимодействия растворённого вещества с растворителем.

Классическая теория электролитической диссоциации была создана **С. Аррениусом** и **В. Оствальдом** в 1887 году. Аррениус придерживался физической теории растворов, не учитывал взаимодействие электролита с водой и считал, что в растворах находятся свободные ионы. Русские химики **И. А. Каблуков** и **В. А. Кистяковский** применили для объяснения электролитической диссоциации химическую теорию растворов **Д. И. Менделеева** и доказали, что при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого электролит диссоциирует на ионы.

Классическая теория электролитической диссоциации основана на предположении о неполной диссоциации растворённого вещества, характеризуемой степенью диссоциации  $\alpha$ , т. е. долей распавшихся молекул электролита. Динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами описывается законом действующих масс. Например, электролитическая диссоциация бинарного электролита КА выражается уравнением типа:



Константа диссоциации  $K_d$  определяется активностями катио-

нов  $a_{K^+}$ , анионов  $a_{A^-}$  и недиссоциированных молекул  $a_{KA}$  следующим образом:

$$K_d = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}}. \quad (5.50)$$

Значение  $K_d$  зависит от природы растворённого вещества и растворителя, а также от температуры и может быть определено несколькими экспериментальными методами. Степень диссоциации может быть рассчитана при любой концентрации электролита с помощью соотношения:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} f^{\pm}, \quad (5.51)$$

где  $f^{\pm}$  – средний коэффициент активности электролита.

**Сильные электролиты.** Классическая теория электролитической диссоциации применима лишь к разбавленным растворам слабых электролитов. Сильные электролиты в разбавленных растворах диссоциированы практически полностью, поэтому представления о равновесии между ионами и недиссоциированными молекулами лишено смысла. Согласно представлениям, выдвинутым в 20–30-х гг. прошлого века В. К. Семенченко, Н. Бьеррумом, Р. М. Фуоссом и др., в растворах сильных электролитов при средних и высоких концентрациях образуются ионные пары и более сложные агрегаты. Современные спектроскопические данные показывают, что ионная пара состоит из двух ионов противоположного знака, находящихся в контакте («контактная ионная пара») или разделённых одной или несколькими молекулами растворителя («разделённая ионная пара»). Ионные пары электрически нейтральны и не принимают участия в переносе электричества. В сравнительно разбавленных растворах сильных электролитов равновесие между отдельными сольватированными ионами и ионными парами может быть приближённо охарактеризовано, аналогично классической теории электролитической диссоциации, константой диссоциации (или обратной величиной – константой ассоциации). Это позволяет использовать вышеприведённое уравнение для расчёта соответствующей степени диссоциации, исходя из экспериментальных данных.

В простейших случаях (большие одноатомные однозарядные ионы) приближённые значения константы диссоциации в разбавлен-

ных растворах сильных электролитов можно вычислить теоретически, исходя из представлений о чисто электростатическом взаимодействии между ионами в непрерывной среде – растворителе.

### ***Химическое взаимодействие твердых тел***

Возможные процессы физико-химического взаимодействия поверхностей трения и среды можно разделить на две группы: 1) адгезионные, обусловленные взаимодействием молекулярных полей твердых фаз (типа Ван-дер-Ваальса); 2) диффузионные, являющиеся результатом диффузии активных компонентов среды (нормальное трение) и взаимной диффузии сопряженных тел (схватывание). Адгезионное взаимодействие независимо от температуры характеризует процессы нормального трения и износа без повреждаемости.

Диффузионные процессы обуславливают схватывание I или II рода в зависимости от температуры. В общем случае физико-химическое взаимодействие твердых тел определяется протеканием пластической деформации поверхностных слоев. Высокие температуры являются вторым фактором, активирующим диффузионные процессы. Таким образом, действие обоих факторов выражается в резком повышении диффузионной активности твердых тел.

При исследовании полупроводников большую роль играет изучение так называемых явлений переноса или, иначе, кинетических явлений. Общая причина этих явлений заключается в том, что электроны проводимости при своем движении переносят связанные с ними физические величины: массу, электрический заряд, энергию и др. Вследствие этого при определенных условиях возникают направленные потоки этих величин, приводящие к ряду электрических и тепловых эффектов. Остановимся кратко на важнейших для исследования полупроводников кинетических явлениях.

**Электропроводность.** В отсутствие внешнего электрического поля электроны в кристалле совершают только тепловое движение со скоростями  $v_T$ . Характер этого движения таков, что электрон некоторое время (время свободного пробега) движется приблизительно прямолинейно и равномерно, но затем, в результате взаимодействия с кристаллической решеткой, резко изменяет направление своего движения. Такие процессы изменения импульса мы будем называть в дальнейшем процессами рассеяния импульса. Они аналогичны со-

ударениям атомов, рассматриваемым в кинетической теории газов. Вследствие беспорядочности теплового движения в электронном газе в состоянии теплового равновесия нет преимущественных направлений движения, и поэтому среднее значение тепловой скорости равно нулю. Это значит, что средний поток частиц, а, следовательно, и средняя плотность тока для любого направления равны нулю.

При наложении внешнего электрического поля электроны получают дополнительные скорости  $v$  под действием поля. В этом случае результирующее движение электронов уже не является совершенно беспорядочным и возникает направленный поток электрического заряда (электрический ток). Среднее значение скорости упорядоченного движения для одного электрона (вычисленное промежуток времени, охватывающего большое число соударений) мы будем обозначать через  $v_{cp}$ , а среднее значение этой скорости для всей совокупности электронов – через  $\langle v \rangle = v_d$ . Среднюю скорость упорядоченного движения  $v_d$  называют дрейфовой.

Во многих случаях оказывается, что дрейфовая скорость пропорциональна напряженности электрического поля  $E$ . Поэтому весьма полезным является понятие о дрейфовой подвижности заряженных частиц  $\mu$ , которая, по определению, есть дрейфовая скорость, приобретаемая частицей в поле с напряженностью равной единице:

$$v_d = \mu E. \quad (5.52)$$

Для электронов подвижность отрицательна, для положительных частиц – положительна.

Если имеются заряженные частицы только одного типа, то плотность электрического тока равна

$$j = env_d = en\mu E, \quad (5.53)$$

где  $e$  – заряд частицы,  $n$  – концентрация подвижных частиц. С другой стороны, согласно закону Ома:

$$j = \sigma E, \quad (5.54)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность вещества. Отсюда:

$$\sigma = en\mu. \quad (5.55)$$

Так как при изменении знака  $e$  одновременно изменяется и знак подвижности, то  $\sigma$  не зависит от знака заряда частиц.

В изотропных веществах дрейфовая скорость направлена либо параллельно полю (у положительных частиц), либо противоположно полю (у отрицательных частиц), поэтому  $\mu$  и  $\sigma$  суть скаляры и, со-

ответственно, векторы  $j$  и  $E$  совпадают по направлению. В анизотропных веществах это уже не имеет места и соотношение между  $j$  и  $E$  имеет более общий вид:

$$\begin{aligned} j_x &= \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y + \sigma_{xz}E_z, \\ j_y &= \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y + \sigma_{yz}E_z, \\ j_z &= \sigma_{zx}E_x + \sigma_{zy}E_y + \sigma_{zz}E_z. \end{aligned} \quad (5.56)$$

в сокращенной записи,

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta \quad (\alpha, \beta = x, y, z), \quad (5.57)$$

где подразумевается суммирование по повторяющемуся индексу. Следовательно, в этом случае явление переноса заряда определяется уже не единственным кинетическим коэффициентом, а совокупностью коэффициентов  $\sigma_{\alpha\beta}$ , которые являются компонентами тензора 2-го ранга – тензора электропроводности.

### Эффект Холла

При наличии внешнего магнитного поля на движущиеся электроны действует сила Лоренца, перпендикулярная к направлениям их скорости и магнитной индукции. Поэтому движение электронов в различных направлениях происходит по-разному и даже полупроводник, изотропный в отсутствие магнитного поля, становится анизотропным. Это обстоятельство приводит к возникновению гальваномагнитных явлений. Важнейшими из них являются эффект Холла и изменение сопротивления в магнитном поле.

Эффект Холла состоит в появлении поперечного электрического поля в образце, помещенном в перпендикулярное магнитное поле, при пропускании вдоль образца электрического тока. Напряженность поперечного электрического поля  $E$  (поле Холла) связано с плотностью тока  $j$  и напряженностью магнитного поля  $B$  эмпирическим соотношением

$$E = R_H[jB], \quad (5.58)$$

где  $R_H$  – коэффициент Холла. Для иллюстрации физического про-



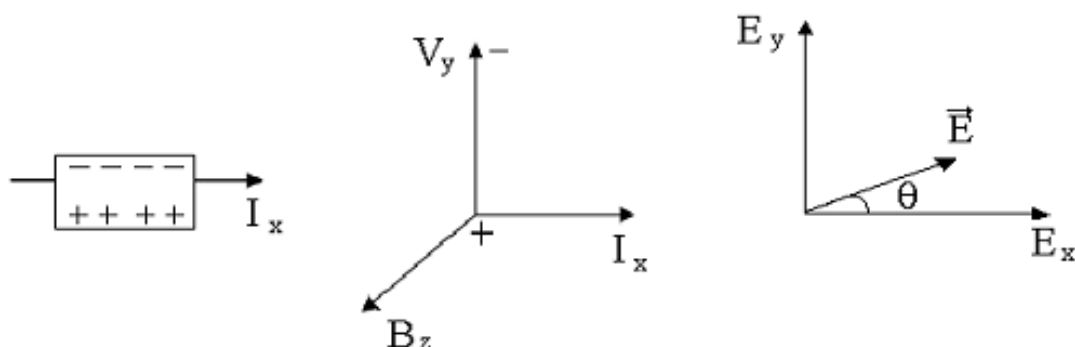


Рис. 5.1. Схема, иллюстрирующая возникновение электрического поля при действии магнитного поля на движущиеся заряды

цесса рассмотрим в образце примесного (для определенности электронного) полупроводника (рис. 5.1.) ограниченный поток свободных электронов, средняя скорость которых  $v_x$ .

Магнитное поле в направлении  $z$  отклоняет носители заряда вдоль направления  $y$ . В результате на одной из граней образца будет скапливаться отрицательный заряд, а на противоположной будет оставаться нескомпенсированный положительный заряд. Таким образом, возникает нарушение баланса заряда с образованием поперечного электрического поля  $E_y$ . Это поле, являющееся холловым полем, растет до тех пор, пока сила, связанная с ним, не уравнивает силу Лоренца. Тогда последующие частицы не будут отклоняться и установится стационарное состояние, при котором электроны будут двигаться вдоль образца, как и в отсутствие магнитного поля.

Общая сила, действующая на электрон, определяется векторным уравнением

$$F = -eE - e[vB]. \quad (5.59)$$

Величина холлова поля определяется балансом сил в направлении оси  $y$ , при котором  $F = 0$ . Отсюда

$$E_y = -v_x B_z. \quad (5.60)$$

Результирующее электрическое поле  $E$  поворачивается при этом по отношению к направлению тока  $j_x$  на угол  $\theta$ . Как видно из рис. 5.1 угол  $\theta$  определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \theta = E_y / E_x. \quad (5.61)$$

Подставляя в (5.60) значение для  $v_x$ , взятое из выражения для подвижности носителей  $\mu_H = v_x / E_x$ , получаем

$$E_y = -\mu E_x B_z. \quad (5.62)$$

Таким образом, холлово поле  $E_y$  прямо пропорционально подвижности носителей заряда.

Угол Холла также пропорционален подвижности

$$\operatorname{tg}\theta = E_y/E_x = -\mu_H B_z. \quad (5.63)$$

Электрическое поле  $E_x$  может быть выражено через плотность тока и электропроводность

$$E_x = j_x/\sigma, \quad (5.64)$$

где  $\sigma = en\mu_H. \quad (5.65)$

Тогда из (5.62), (5.64) и (5.65) вытекает

$$E_y = -(1/en)j_x B_z. \quad (5.66)$$

Сравнивая (5.58) и (5.66), видим, что

$$R_H \equiv -E_y/j_x B_z = -1/en. \quad (5.67)$$

Таким образом, коэффициент Холла обратно пропорционален концентрации носителей. Знак «минус» показывает электронную проводимость; дырочной проводимости соответствует знак «плюс».

Точно так же можно получить  $R_H$ , воспользовавшись выражением плотности тока

$$j_x = env_x. \quad (5.68)$$

Легко видеть, что из (5.62), а также из (5.65) и (5.67) можно получить два выражения для подвижности носителей

$$\mu_H = -(E_y/E_x)B_z \quad \text{и} \quad \mu_H = \sigma R_H. \quad (5.69)$$

В действительности произведенный элементарный вывод коэффициента Холла неточен: в нем не учтена разница между полной скоростью электронов, входящей в выражение магнитной силы, и дрейфовой скоростью, которую электрон приобретает под действием электрического поля. Кроме того, не учитывается распределение электронов по скоростям и механизм рассеяния носителей.

Более строгое выражение для коэффициента Холла имеет вид

$$R_H = \pm r_H/en, \quad (5.70)$$

где  $r_H \equiv \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$  – холл-фактор,  $\tau$  – время релаксации носителей заряда. Параметр  $r_H$  является атрибутом реального твердого тела и зависит от механизма рассеяния носителей. Так, при рассеянии на ионах примеси  $r_H = 315/512 \pi = 1.93$ , что обычно имеет место в области низких температур; при рассеянии на тепловых колебаниях решетки  $r_H = 3/5 \pi = 1.18$ , что свойственно более высокой области температур; в металлах и сильно вырожденных полупроводниках  $r_H = 1$ . В силь-

ном магнитном поле, определяемом условием

$$\mu_H^2 B_H^2 \gg 1, \quad (5.71)$$

$r_H = 1$  и не зависит от механизма рассеяния.

Используя последнее обстоятельство, можно найти величину  $r_H$ , измерив  $R_H$  в слабом и сильном магнитных полях.

Подвижность, определенная с помощью формулы (5.69), является холловской подвижностью, и учет более корректного выражения для коэффициента Холла (5.70) показывает ее отличие от дрейфовой подвижности

$$\mu_H = \sigma R_H = r_H \mu_d. \quad (5.72)$$

Таким образом, если известен механизм рассеяния, можно определить дрейфовую подвижность  $\mu_d$ .

Эффект Холла находит себе различные технические применения. Его можно использовать для измерения напряженности магнитного поля или, если последнее известно, для измерения силы тока и мощности. С помощью эффекта Холла можно генерировать, модулировать и демодулировать электрические колебания, осуществлять квадратичное детектирование колебаний, усиливать электрические сигналы и решать другие технические задачи.

## ТермоЭДС

Физически выделенное направление появляется не только во внешнем магнитном поле, но и при наличии градиента температуры, даже если магнитного поля нет. Это приводит к возникновению группы термоэлектрических явлений. Важнейшими термоэлектрическими эффектами в однородных полупроводниках являются термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) и так называемое явление Томсона (рис. 5.2).

Первый из них заключается в том, что между концами разомкнутого проводника, которые имеют различную температуру, возникает разность потенциалов, а, значит, внутри проводника появляется электродвижущая сила.

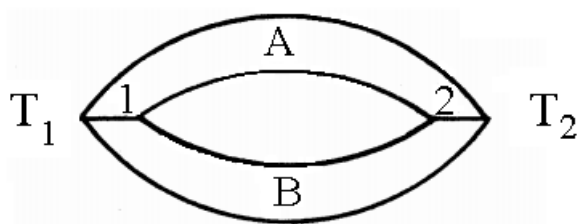


Рис. 5.2. Термоэлектродвижущая сила термопары

Происхождение термоЭДС объясняется тем, что поток диффузии заряженных частиц от нагретого конца к холодному больше, чем в обратном направлении. Поэтому на концах проводника (и на его поверхности) появляются электрические заряды, а внутри проводника – электрическое поле. В стационарном состоянии разомкнутого проводника это поле таково, что вызываемый им ток дрейфа как раз компенсирует результирующий поток диффузии. Однако полная величина напряжения, регистрируемого вольтметром между металлическими электродами, складывается не только из падения напряжения внутри проводника, но еще и из скачков потенциала, существующих на границах полупроводник – металл (контактная разность потенциалов), которые зависят от температуры. Если оба металлических электрода одинаковы и разности температур нет, то сумма обоих скачков потенциала равна нулю. Если же температура концов различна, то величина обоих скачков потенциала уже неодинакова, что вносит дополнительный вклад в термоэдс.

Величину ЭДС  $dV_0$  при малой разности температур между концами ( $dT$ ) принято выражать соотношением:

$$dV_0 = \alpha dT. \quad (5.73)$$

Здесь  $\alpha$ , по определению, есть дифференциальная термоэдс. Если оба металлических электрода и соединительные провода сделаны из одинакового материала и находятся при одинаковой температуре, то  $\alpha$  зависит только от свойств полупроводника. Так как эти последние изменяются при изменении температуры, то  $\alpha$  тоже зависит от температуры. Величина  $\alpha$  у металлов невелика и обычно имеет порядок  $1 \div 10$  мкВ/град. У полупроводников она может быть во много сотен и тысяч раз больше.

Определяя полярность термоэлектрического напряжения,

можно просто установить знак подвижных носителей заряда. Для этого используют «термозонд» – нагретый металлический стержень, например, обычный электрический паяльник, который прижимают к исследуемому полупроводнику. Милливольтметр включают между стержнем и холодной стороной образца.

### Эффект Томсона

Если в однородном проводнике имеется градиент температуры в направлении оси  $X$  и в том же направлении течет электрический ток с плотностью  $j$ , то в каждой единице объема в единицу времени выделяется, кроме джоулева тепла  $j^2/\sigma$ , еще дополнительное тепло –  $\alpha_T j \frac{dT}{dx}$ .

Здесь  $\alpha_T$  – коэффициент Томсона, зависящий от рода вещества и его состояния. В отличие от джоулева тепла, тепло Томсона пропорционально первой степени  $j$ . Поэтому при изменении направления тока на обратное тепло Томсона изменяет знак: вместо поглощения тепла наблюдается его выделение, и наоборот.

При наличии градиента температуры в проводнике имеется еще тепловой поток, обусловленный теплопроводностью вещества. При этом количество тепла, проходящее через единицу поверхности в единицу времени в направлении  $X$ , есть  $-\chi \frac{dT}{dx}$ , где  $\chi$  – коэффициент теплопроводности. Если этот поток изменяется в пространстве (вследствие изменения  $\chi$  или  $dT/dx$ ), то в объеме проводника тоже выделяется тепло.

В общем случае, когда направления  $j$  и  $\nabla T$  не совпадают, полная генерация тепла в единицу времени и в единице объема проводника равна:

$$Q_V = \frac{j^2}{\sigma} - \alpha_T (j \nabla T) + \text{div}(\chi \nabla T). \quad (5.74)$$

Здесь первое слагаемое дает джоулево тепло, второе – тепло Томсона, а третье обусловлено теплопроводностью. В стационарном состоянии  $Q_V=0$ . Поэтому в проводнике устанавливается такое пространственное распределение температуры, при котором тепло, отводимое теплопроводностью, как раз равно сумме тепла Джоуля и тепла Томсона.

## Эффект Пельтье

Обратимое выделение тепла наблюдается также у границы контакта двух различных проводников. Количество тепла, выделяемое на единице площади контакта в единицу времени,  $Q_s$ , равно

$$Q_s = \Pi_{12} j,$$

здесь  $j$  – плотность тока через контакт, а  $\Pi_{12}$  – коэффициент Пельтье, зависящий от свойств контактирующих проводников. Индексы 1, 2 обозначают, что ток предполагается направленным от проводника 1 к проводнику 2. При изменении направления тока на обратное вместо выделения тепла наблюдается его поглощение, и наоборот. Следовательно,  $\Pi_{12} = -\Pi_{21}$ .

Причина выделения (поглощения) тепла Пельтье заключается в том, что средние энергии электронов  $E_1$  и  $E_2$  различных проводниках 1 и 2 неодинаковы, даже если оба проводника имеют одну и ту же температуру. При переходе из одного проводника в другой изменяется, во-первых, потенциальная энергия электронов –  $e\phi$ , так как на границе имеется скачок электростатического потенциала и поэтому  $\phi_1 = \phi_2$ . И, во-вторых, может меняться их средняя кинетическая энергия  $E_k$ . Последнее есть результат того, что электроны подчиняются не классической статистике Максвелла-Больцмана, а квантовой статистике Ферми-Дирака, согласно которой  $E_k$  зависит не только от температуры, но еще и от концентрации электронов. Поэтому при наличии тока для поддержания температуры контакта постоянной от него необходимо либо отводить энергию, если  $E_1 > E_2$  (выделение тепла Пельтье), либо подводить ее к контакту, когда  $E_1 < E_2$  (поглощение тепла Пельтье).

Теория явлений переноса энергии электронами позволяет заключить, что  $\Pi_{12}$  можно представить в виде разности:

$$\Pi_{12} = \Pi_1 - \Pi_2, \quad (5.75)$$

где  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  – коэффициенты Пельтье для проводника 1 и, соответственно, проводника 2. Она показывает также, что термоэлектрические кинетические коэффициенты  $a$ ,  $a_T$  и  $\Pi$  не являются независимыми, а связаны соотношениями

$$\Pi = \alpha T, \quad (5.76)$$

$$\alpha_T = T \frac{d\alpha}{dT}. \quad (5.77)$$

Из формулы видно, что  $\Pi$  пропорционален  $\alpha$ . Поэтому у полу-

проводников коэффициент Пельтье, так же как и термоэдс, гораздо больше, чем у металлов. С другой стороны, соотношение показывает, что тепло Томсона обусловлено температурной зависимостью термоэдс  $\alpha$ . Если  $\alpha$  не зависит от температуры, то и тепло Томсона равно нулю.

Термоэлектрические явления имеют интересные перспективы технического применения. Термоэдс можно использовать для устройства термоэлектрических генераторов небольшой мощности, предназначенных для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Применяя эффект Пельтье, можно осуществить различные термоэлектрические охлаждающие устройства.

### Эффект Нернста-Эттингсгаузена

Когда полупроводник, в котором имеется градиент температуры, помещен в магнитное поле, то возникают различные термомагнитные эффекты. Наиболее интересным является поперечный эффект Нернста-Эттингсгаузена, состоящий в появлении электрического поля  $E$ , перпендикулярного к  $\nabla T$  и  $B$ , т. е. в направлении вектора  $[\nabla T \times B]$ . Если градиент температуры направлен вдоль оси  $X$ , а магнитная индукция – вдоль  $Z$ , то электрическое поле параллельно оси  $Y$ . Поэтому между поперечными зондами возникает разность электрических потенциалов  $U$ . Величину  $E_y$  можно выразить формулой

$$E_y = \frac{U}{d} = q_{\perp} B_z \frac{dT}{dx}, \quad (5.78)$$

здесь  $q_{\perp}$  – постоянная Нернста-Эттингсгаузена, которая зависит от свойств полупроводника и может быть как положительной, так и отрицательной.

Чтобы получить представление о величине этого эффекта, укажем, что, например, в германии с удельным сопротивлением  $\sim 1$  Ом•см при комнатных температурах, при  $\sim B \cdot 10^3$  Гс и  $dT/dx \sim 10^2$  град/см наблюдаемое  $E_y \sim 10^{-2}$  В/см.

Значения  $q_{\perp}$ , а следовательно и  $E_y$  сильно зависят от температуры образца и от магнитного поля и при изменении этих величин могут даже изменять знак.

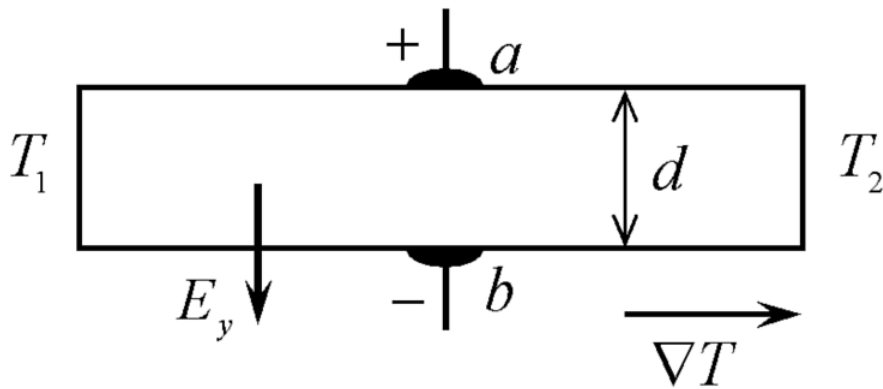


Рис. 5.3. Эффект Нернста-Эттингсгаузена

Рассматриваемый эффект возникает по той же причине, что и эффект Холла, т. е. в результате отклонения потока заряженных частиц силой Лоренца. Различие, однако, заключается в том, что при эффекте Холла направленный поток частиц возникает в результате их дрейфа в электрическом поле, а в данном случае – в результате диффузии.

Легко видеть, что, в отличие от постоянной Холла, знак  $q_{\perp}$  не зависит от знака носителей заряда. Действительно, при дрейфе в электрическом поле изменение знака заряда приводит к изменению направления дрейфа, что и дает изменение знака поля Холла. В данном же случае поток диффузии всегда направлен от нагретого конца образца к холодному, независимо от знака заряда частиц. Поэтому направления силы Лоренца для положительных и отрицательных частиц взаимно противоположны, однако, направление потоков электрического заряда в обоих случаях одно и то же.

### Эффект Риги-Ледюка

В полупроводнике, в котором имеется градиент температуры, при включении магнитного поля появляется также поперечная (по отношению к первоначальному тепловому потоку и направлению) разность температур. Величину поперечного градиента температуры можно записать в виде  $-\frac{\partial T}{\partial y} S B_z \frac{\partial T}{\partial x}$ , где  $S$  – постоянная Риги-Ледюка, характеризующая свойства данного вещества.

Эффект Риги-Ледюка связан с тем, что диффундирующие носители заряда переносят с собой тепло (теплопроводность). Без маг-



нитного поля поток тепла направлен от горячего конца образца к холодному, т. е. параллельно  $-\nabla_x T$ . В магнитном поле потоки диффузии и тепла поворачиваются силой Лоренца на некоторый угол. Поэтому возникает составляющая теплового потока вдоль оси  $Y$ , что и приводит к появлению составляющей градиента температуры  $\nabla_y T$ . Так как направление силы Лоренца при данном направлении диффузии зависит от знака заряженных частиц, то угол поворота теплового потока, а значит, и постоянная  $S$  имеют разные знаки для положительных и отрицательных носителей заряда,

### **Продольные термомагнитные эффекты**

Помимо рассмотренных выше поперечных эффектов, в полупроводниках наблюдаются также продольные термомагнитные эффекты. Если существует первоначальный поток тепла в направлении оси  $X$ , то при включении поперечного магнитного поля появляется не только поперечная разность потенциалов, но еще и продольная (продольный эффект Нернста-Эттингсгаузена). Этот эффект можно истолковать как изменение термоЭДС в поперечном магнитном поле.

Если после включения магнитного поля тепловой поток вдоль оси  $X$  поддерживается постоянным, то, кроме поперечной разности температур (вдоль оси  $Y$ ), возникает дополнительная продольная разность температур вдоль оси  $X$  (продольный эффект Риги-Ледюка). Она появляется вследствие изменения теплопроводности в магнитном поле.

Отметим, что значения кинетических коэффициентов могут изменяться при изменении теплообмена образца с окружающей средой. Поэтому различают изотермические и адиабатические эффекты. Изотермическими называют эффекты, возникающие при условии, что поперечные градиенты температуры (в направлении осей  $Y$  и  $Z$ ) равны нулю. Адиабатическими называются эффекты при условии, что поперечные потоки тепла равны нулю. Исключением является, очевидно, лишь эффект Риги-Ледюка, который, по определению, не может быть изотермическим.

Помимо указанных эффектов, к явлениям переноса относятся, конечно, и процессы диффузии и теплопроводности.

Величины различных кинетических коэффициентов (электро-

проводности, постоянной Холла, термоэдс и др.) существенно зависят от свойств подвижных носителей заряда – их заряда, массы, энергетического спектра в кристалле, а также от особенностей их взаимодействия с кристаллической решеткой. Поэтому исследование кинетических явлений дает обширную информацию об электронных процессах в полупроводниках.

### Время релаксации

Движение электронов в кристалле подчиняется законам квантовой механики. Однако в ряде случаев уравнения их движения можно представить в классической форме, если только приписать электрону вместо массы в изолированном состоянии  $m_0$  некоторую другую величину, так называемую эффективную массу. Поэтому в настоящей главе мы будем пользоваться корпускулярным способом описания и рассматривать электроны как классические частицы. Кроме того, мы сначала будем считать эффективную массу скалярной величиной.

Чтобы найти среднюю скорость упорядоченного движения электронов, рассмотрим закон распределения времен свободного пробега. Положим, что большое число электронов  $N_0$  одновременно испытали соударение в момент времени  $t=0$ . Обозначим, далее, через  $N(t)$  количество электронов из этой совокупности, не испытавших соударений за последующий промежуток времени от 0 до  $t$ . Тогда можно положить, что число электронов  $dN$ , которые испытают столкновения в интервале времени  $(t, t+dt)$ , будет пропорционально  $N$  и величине интервала  $dt$ , а число электронов  $N$  уменьшится на  $dN$ . Следовательно,

$$-dN = N \frac{dt}{\tau}, \quad (5.79)$$

где коэффициент пропорциональности обозначен через  $1/\tau$ . Эта величина, по смыслу, есть вероятность того, что один электрон испытает соударение за единицу времени. Интегрируя написанное уравнение и учитывая, что в начальный момент времени  $t=0$  ни один электрон не успел еще испытать соударение, мы имеем:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5.80)$$

Поэтому для числа соударений, происходящих в интервале времени от  $t$  до  $t + dt$ , получается

$$dN = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau}. \quad (5.81)$$

Вместо того, чтобы рассматривать один свободный пробег у каждого из большой совокупности электронов, мы могли бы следить за движением одного электрона за время, охватывающее большое число соударений. Поэтому полученные результаты можно применить и к движению одного электрона, если под  $N_0$  понимать полное число свободных пробегов. Разумеется, это число должно быть достаточно большим, чтобы можно было применять законы статистики. Вероятность какому-то одному электрону иметь время свободного пробега в пределах от  $t$  до  $t + dt$  есть

$$f(t)dt = \frac{dt}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.82)$$

постоянная  $\tau$  есть среднее время свободного пробега.

Выше мы считали  $\tau$  постоянным. Однако это, вообще говоря, неверно. Дело в том, что, говоря о соударениях электронов, мы имеем в виду процессы изменения их импульса, которые возникают вследствие силового взаимодействия электронов с различными нерегулярностями решетки (вызванными тепловым движением, примесными атомами и структурными дефектами). Но результаты этого взаимодействия зависят от состояния движения электрона и, в частности, от его полной энергии. Поэтому  $\tau$  может быть разным для разных электронов. Одно из простейших предположений заключается в том, что  $\tau$  зависит только от полной энергии электрона.

Когда мы рассматривали выше распределение времен пробега у совокупности электронов, мы предполагали, что либо  $\tau$  не зависит от энергии, либо энергии всех электронов близки по величине, так что  $\tau$  можно считать постоянным. Точно так же, применяя распределение к одному электрону, мы должны считать, что полная энергия электрона существенно не меняется при его движении.

Для отдельного электрона это предположение во многих случаях справедливо. Это имеет место, если электрические поля не слишком сильны, так что энергия, приобретаемая электроном за один свободный пробег в его упорядоченном движении, мала по сравнению с энергией теплового движения, и если эта энергия не накапливается, а передается решетке при соударениях. При нахождении же среднего для всей совокупности электронов ( $\tau$ ) нужно учи-

тывать, что электроны в твердом теле могут иметь весьма различную энергию, и нужно считать  $\tau$  зависящим от энергии.

### Плотность тока. Соотношение Эйнштейна

Если концентрация носителей заряда изменяется в пространстве, то плотность тока определяется не только дрейфом частиц в электрическом поле, но и их диффузией. Если коэффициент диффузии электронов есть  $D_n$ , то плотность конвекционного тока электронов равна

$$J_n = j_{\partial p} + j_{\partial u \phi} = en\mu_n E + eD_n \nabla n, \quad (5.83)$$

где  $\mu_n$  — абсолютная величина подвижности электронов, а ток диффузии записан со знаком «+», так как для отрицательных частиц направление потока диффузии противоположно направлению тока. Аналогично, для плотности конвекционного тока дырок имеем

$$j_p = ep\mu_p E + eD_p \nabla p. \quad (5.84)$$

Отметим, что выражения для токов диффузии и само понятие коэффициента диффузии имеют смысл, если изменение концентрации на длине свободного пробега достаточно мало.

Подвижность и коэффициент диффузии не являются независимыми между собой величинами. Действительно, для данного типа частиц с заданной эффективной массой подвижность зависит только от среднего времени свободного пробега. Но и коэффициент диффузии частиц определяется той же самой величиной. Поэтому между обеими величинами существует связь. Она особенно проста для случая, когда электронный или, соответственно, дырочный газы можно считать невырожденными.

Рассмотрим электроны в полупроводнике при наличии градиента концентрации и в состоянии термодинамического равновесия. Это может быть, например, один из приповерхностных слоев. Тогда,

$$\frac{\mu_n}{D_n} = \frac{e}{kT}. \quad (5.85)$$

Такую же формулу мы получили бы и для  $\mu_p/D_p$ , рассматривая невырожденный газ дырок. Соотношение было получено впервые Эйнштейном в теории броуновского движения. Однако оно имеет универсальный характер и применимо к любым частицам, если они образуют невырожденный газ. Оно позволяет по известной подвиж-

ности непосредственно найти коэффициент диффузии (который экспериментально определяется гораздо труднее), и обратно.

Полученный результат легко обобщить на случай произвольно вырожденного газа.

Мы получили соотношение Эйнштейна, предполагая термодинамическое равновесие. Однако этим соотношением можно пользоваться и при наличии тока, если только плотность тока не становится настолько большой, что она приводит к существенному нарушению функции распределения электронов.

### Термоэлектронная работа выхода

Для нахождения положения уровней Ферми, который определяет высоту потенциального барьера в контакте, удобно пользоваться значениями термоэлектронной работы выхода. Термоэлектронная работа может быть непосредственно измерена на опыте и для многих материалов является известной характеристикой. Чтобы выяснить интересующую нас связь, вычислим плотность тока насыщения термоэлектронной эмиссии  $j_s$ , т. е. заряд, переносимый электронами, испаряющимися в вакууме с  $1 \text{ см}^2$  поверхности проводника, находящегося при температуре  $T$  за время 1 с. Для этого представим себе, что проводник заключен в адиабатическую оболочку, поддерживаемую при температуре  $T$ . Тогда над проводником будет электронный газ с некоторой концентрацией электронов  $n_e$  и этот газ будет находиться в термодинамическом равновесии с проводником. Отсюда следует, что количество электронов, испаряющихся из проводника в вакуум, должно быть равно количеству электронов, приходящих из вакуума в проводник. Так как электронный газ над проводником не вырожден, то скорости электронов в нем распределены по закону Максвелла. Поэтому мы воспользуемся хорошо известным из кинетической теории газов выражением для числа частиц, встречающих  $1 \text{ см}^2$  стенки в 1 с:

$$z = n_e \cdot v_T, \quad (5.86)$$

где  $v_T$  – среднее значение абсолютной величины тепловой скорости. Следовательно, для электронного тока насыщения можно написать

$$j_s = 1/4 n_e v_T e, \quad (5.87)$$

где  $v_T$ , согласно закону Максвелла, равна:

$$v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (5.88)$$

Электронный ток насыщения связан с *термоэлектронная работа выхода* для данного вещества ( $\Phi$ ) соотношением:

$$j_s \sim T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right). \quad (5.89)$$

Термоэлектронная работа выхода является разностью между энергией покоящегося электрона в вакууме у поверхности образца ( $E_0$ ) и уровнем Ферми в данном веществе ( $F$ ):

$$\Phi = E_0 - F. \quad (5.90)$$

Остановимся подробнее на физическом смысле выражения. Рассмотрим сначала металлы. В них уровень Ферми совпадает с максимальной энергией электронов проводимости (если отвлечься от слабой «размазки» распределения Ферми при  $T \neq 0$ ). При этом концентрация электронов в зоне практически не зависит от температуры, поэтому  $\Phi$  в металлах совпадает с работой, необходимой для удаления электрона с максимальной энергией из металла в вакуум. Однако при определении уровня Ферми  $F$  из значения термоэлектронной работы выхода в невырожденным полупроводникам может возникнуть недоумение, так как в этом случае уровень Ферми  $F$  лежит внутри запрещенной зоны энергий и поэтому  $\Phi$  не соответствует работе удаления какого-либо реально существующего электрона. Причина этого заключается в том, что  $j_s$  зависит не только от энергии электронов, но еще и от их концентрации в зоне, а эта последняя в полупроводниках, в отличие от металлов, может сильно зависеть от температуры. Формулы учитывают оба эти обстоятельства, и именно поэтому входит уровень Ферми.

Отметим, что работа выхода может очень сильно зависеть от самых ничтожных загрязнений поверхности, даже если чужеродные атомы образуют единицы атомных слоев. Причина такого влияния состоит в том, что чужеродные атомы на поверхности могут обмениваться электронами с объемом кристалла и поэтому, как правило, существуют в виде положительно или отрицательно заряженных ионов, а это приводит к искривлению энергетических зон у поверхности. При отрицательном заряде поверхности зоны искривляются вверх, при положительном – вниз. Поэтому работа выхода ( $E_0 - F$ ) увеличивается при искривлении зон вверх и уменьшается при искривлении вниз. Изменение работы выхода:

$$\Delta\Phi = -e\varphi_s, \quad (5.91)$$

где  $\varphi_s$  – потенциал поверхности (относительно объема кристалла).

Вследствие сильного влияния загрязнения зон у поверхности, электронных работ выхода требует очень тщательных опытов. Однако в настоящее время они для многих веществ достаточно хорошо известны. Пользуясь термоэлектронными работами выхода, формулу для высоты потенциального барьера в контакте можно представить в удобном виде:

$$eu_k = \Phi_u - \Phi_n. \quad (5.92)$$

### Контактная разность потенциалов

Для определения термоэлектронной работы выхода по термоэлектронному току исследуемое вещество нужно нагревать до высокой температуры, чтобы термоэлектронные токи были достаточно сильны. А для многих веществ с невысокой температурой плавления и большой работой выхода это не всегда возможно. Однако, работу выхода можно определить и другими методами, не требующими нагревания тела. В частности, это удобно сделать, измеряя контактную разность потенциалов, т. е. разность потенциалов между несоприкасающимися поверхностями двух различных проводников, находящихся в электронном равновесии. Последнее можно осуществить, соединяя оба проводника металлической проволокой (однако это может быть и не обязательным, так как равновесие может установиться и за счет слабого обмена электронами через вакуум).

Рассмотрим сначала случай двух металлов. Если оба тела в целом не заряжены, то в отсутствие контакта между ними электрического поля нет, а следовательно, энергия электрона в вакууме  $E_0$ .

Таким образом, высота потенциального барьера в контакте металл – полупроводник равна контактной разности потенциалов  $u_k$ . Поэтому в принципе, измеряя  $u_k$ , можно непосредственно определить и высоту барьера. Однако при этом нужно иметь в виду, что, измеряя  $u_k$ , мы определяем разность работ выхода при свободных' поверхностях, которые могут иметь слои адсорбированных газов и другие загрязнения, влияющие на работу выхода. При образовании контакта состояния поверхностей, а следовательно и работы выхода, могут изменяться, и поэтому контактная разность  $u_k$ , измеренная в реальных опытах без надлежащих предосторожностей, может и не

совпадать с высотой барьера при последующем образовании контакта.

### Длина экранирования

Потенциал экспоненциально изменяется по мере удаления от границы контакта. Очевидно, что по такому же экспоненциальному закону будут изменяться напряженность поля и концентрация электронов, так как эти величины могут быть получены дифференцированием потенциала по координате, что опять приводит к экспоненциальной функции. Характеристическая длина  $L_D$  есть длина, на которой эти величины изменяются в  $e$  раз. Она получила название *длины экранирования Дебая*.

Гетеропереходы можно получить, наращивая монокристалльный слой одного из полупроводников на монокристалльной же подложке другого полупроводника с помощью специальных методов. Такое наращивание без существенного нарушения монокристалльной структуры возможно, разумеется, не для всякой пары полупроводников, так как для этого необходимо определенное соответствие между кристаллическими решетками. Гетеропереходы можно создать, используя пары полупроводников.

В зависимости от содержащихся примесей оба полупроводника могут иметь как одинаковый тип проводимости («изотопные гетеропереходы», например, структуры  $n-n^+$ ,  $p-p^+$  и т. д.), так и разный («анизотипные» переходы  $p-n$ ,  $p-n^+$  и др.).

Применение гетеропереходов в некоторых полупроводниковых приборах может оказаться более выгодным, нежели использование гомопереходов. Так, в гетеропереходах можно осуществить одностороннюю инжекцию, при которой только одна из областей гетероперехода будет обогащаться носителями заряда. Эффективность таких переходов можно сделать близкой к единице.

Создавая гетеропереход типа широкозонный полупроводник  $n$ -типа – тонкий слой узкозонного полупроводника – широкозонный полупроводник  $p$ -типа и прикладывая к нему большое положительное смещение, оказывается возможным легче осуществить высокий уровень инжекции в среднем слое, нежели в обычных гомопереходах. Это обстоятельство важно для создания полупроводниковых квантовых генераторов (лазеров).



Гетеропереходы позволяют создать фотоэлементы с резко ограниченной спектральной полосой чувствительности и повысить их коэффициент полезного действия, а также проектировать другие полупроводниковые приборы.

Недостатком гетеропереходов является гораздо более сложная технология их изготовления по сравнению с гомопереходами.

### ***Вопросы для самоподготовки и задачи по разделу «Гетерогенные реакции твердых тел»***

1. Рассчитать равновесные концентрации дефектов и электронных возбуждений кристаллической решетки вещества АВ, находящегося в равновесии с газовой фазой при температурах  $T=400, 450, 500\text{ K}$  и парциальном давлении  $B_2$  от 0.5 до 5000 Па. Параметры:  $K_F=10^{44}*\exp(-1/T)$ ;  $K_I=1/(10^{19}*\exp(-0.2/T))$ ;  $K_2=1/(10^{19}*\exp(-0.5/T))$ ;  $n_0^2=10^{38}*\exp(-1.8/T)$ ;  $K_B=9*10^{28}*\exp(-0.97/T)$ .
2. Построить графики зависимостей концентраций электронных возбуждений и дефектов решетки от парциального давления  $B_2$  при параметрах задачи 1. Какие из концентраций реагентов растут при увеличении парциального давления  $B_2$ , а какие – уменьшаются? Почему?
3. В какой области кристалл имеет электронную проводимость р-типа?
4. Каково значение коэффициента наклона зависимости концентрации нейтральных межузельных катионов и дырок в двойных логарифмических координатах при параметрах задачи 1? Чем определяется это значение?
5. Постройте зависимость электронной проводимости образца от парциального давления  $B_2$ , приняв подвижности электронов и дырок равными 5 и 8 см<sup>2</sup>/Вс соответственно.
6. Рассчитать равновесные концентрации дефектов и электронных возбуждений кристаллической решетки вещества АВ, находящегося в равновесии с газовой фазой при температурах  $T=400, 450, 500\text{ K}$  и парциальном давлении  $B_2$  от 0.5 до 5000 Па. Параметры:  $K_F=10^{44}*\exp(-1/T)$ ;  $K_I=1/(10^{19}*\exp(-0.4/T))$ ;  $K_2=1/(10^{19}*\exp(-0.2/T))$ ;  $n_0^2=10^{38}*\exp(-1.8/T)$ ;  $K_B=7.2*10^{32}*\exp(-1.53/T)$ .
7. Рассчитать равновесные концентрации дефектов и электронных возбуждений кристаллической решетки вещества АВ, находящегося

в равновесии с газовой фазой при температурах  $T=400, 450, 500$  К и парциальном давлении  $B_2$  от 0.5 до 5000 Па. Параметры:  $K_F=10^{44}*\exp(-1/T)$ ;  $K_I=1/(10^{19}*\exp(-0.4/T))$ ;  $K_2=1/(10^{19}*\exp(-0.2/T))$ ;  $n_0^2=10^{38}*\exp(-1.6/T)$ ;  $K_B=7.2*10^{32}*\exp(-1.33/T)$ .

8. Рассчитать равновесные концентрации дефектов и электронных возбуждений кристаллической решетки вещества  $AB$ , находящегося в равновесии с газовой фазой при температурах  $T=400, 450, 500$  К и парциальном давлении  $B_2$  от 0.5 до 5000 Па. Параметры:  $K_F=10^{44}*\exp(-1/T)$ ;  $K_I=1/(10^{19}*\exp(-0.2/T))$ ;  $K_2=1/(10^{19}*\exp(-0.6/T))$ ;  $n_0^2=10^{38}*\exp(-1.6/T)$ ;  $K_B=8.7*10^{28}*\exp(-0.67/T)$ .

### **Дополнительная литература**

1. Китель, Ч. Введение в физику твёрдого тела / Ч. Китель. – М.: Наука, 1963. – 789 с.
2. Ржевкин, К. С. Физические принципы действия полупроводниковых приборов / К. С. Ржевкин. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1986. – 256 с.
3. Смит, Р. Полупроводники / Р. Смит. – М.: Мир, 1982. – 560 с.
4. Белокопытов, Г. В. Основы радиофизики / ред. А. С. Логгинова. – М.: УРСС, 1996. – 256 с.

## **ТЕМА № 6. МЕХАНИЗМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

**После изучения этого раздела вы сможете:**

- 1. Сформулировать методику исследования механизмов многостадийных твердофазных реакций.**
- 2. Определить порядок перехода твердофазной реакции к стационарному состоянию.**
- 3. Объяснить основные отличия реакций, протекающие в твердых телах, от реакций в газовой фазе и жидкостях.**
- 4. Оценить диффузионные и дрейфовые константы скоростей реакции в твердых телах.**
- 5. Сформулировать минимальный механизм образования продуктов разложения анионной и катионной подрешеток ионного кристалла.**
- 6. Объяснить применение кластерных расчетов для определения параметров твердофазных реакций.**
- 7. Объяснить отличие различных механизмов образования металла при разложении ионных кристаллов, дефектных по Френкелю.**

Процессы разложения, протекающие в твердых телах, под воздействием внешних факторов (света, излучения, нагревания и т. д.) являются частным случаем неравновесных процессов, изучаемых физической и химической кинетикой. Под влиянием внешнего возмущения система релаксирует к некоторому стационарному состоянию. Протекающие при разложении химические реакции являются одним из каналов перераспределения энергии в системе и влияют на кинетику установления стационарного состояния и его характеристики.

Исследование закономерностей и выяснение механизмов процессов твердофазного разложения (ТФР) неорганических солей со сложным анионом, является необходимым этапом решения крайне важной, как в прикладном, так и в чисто научном плане, проблемы направленного регулирования стабильности твердых неорганических солей к внешним воздействиям.

Особый интерес представляет исследование механизмов твердофазного разложения азидов тяжелых металлов (АТМ.), которые являются типичными представителями класса энергетических материалов (ЭМ) – веществ при разложении которых выделяется значительная энергия, обычно превышающая энергию кристаллической решетки.

Главная особенность ЭМ – высокая энергонасыщенность. Поэтому они способны претерпевать все известные виды твердофазного разложения (термическое, фото и радиационно-химическое, электрополевое, механохимическое) как при постоянном воздействии внешних энергетических факторов, так и самоподдерживающееся, за счет выделяемой при разложении энергии (горение, детонация). Использование ЭМ в качестве объектов исследования позволяло проводить сравнительное изучение различных твердофазных процессов на одинаковых системах, выявлять их общность и различия. Это обстоятельство, а также простота строения и инертность конечных продуктов делает ЭМ удобными модельными объектами для исследования различных процессов твердофазного разложения.

Эти соединения отличаются от хорошо изученных и, в известном смысле модельных для них, галогенидов серебра и щелочных металлов, прежде всего сложностью аниона. Хорошо изученные в этих веществах процессы ионного и электронно-дырочного переноса при твердофазном разложении ЭМ осложнены возможными реакциями химических превращений сложного аниона, реакциями взаимодействия носителей заряда в анионной подрешетке между собой и с дефектами кристаллической структуры с образованием промежуточных и конечных продуктов. Важную и не до конца выясненную роль в процессах ТФР играют примесные, собственные дефекты кристаллической решетки, образующиеся при разложении катионной подрешетки кластеры металла.

Еще в 1960–1970 гг. было выдвинуто и обосновано положение о ведущей роли процессов электронного возбуждения, ионного и электронно-дырочного переноса в твердофазных превращениях, протекающих в исследуемых соединениях. В отличие от традиционного, топокинетического подхода, сводящегося к формальному описанию кинетической кривой заданным уравнением брутто-процесса, исследования в АТМ были изначально направлены на изучение де-

тальных, на уровне элементарных стадий, механизмов твердофазных реакций, протекающих при внешних энергетических воздействиях. Следует подчеркнуть, что такой подход к исследованию твердофазных реакций являлся новым и нетривиальным.

Во-первых, возбуждения электронной подсистемы твердого тела (электроны, дырки, экситоны) способны перемещаться по кристаллу со скоростями, значительно большими, чем скорости диффузии атомов и молекул в газовой фазе, обеспечивая быстрый перенос заряда и энергии по твердому телу.

Во-вторых, электронные возбуждения не являются реакционно-способными частицами в химическом смысле, поэтому химическому превращению предшествует последовательность стадий их рождения, миграции и локализации (обычно на дефектах кристаллической структуры) с образованием реакционно-способных частиц.

Эти особенности:

- 1) участие квазичастиц (электронов, дырок, экситонов) в реакции;
  - 2) быстрый перенос заряда и энергии по кристаллу;
  - 3) их локализация в реакционно-способных местах
- выделяют твердофазные превращения в отдельный класс химических реакций, отличный от таковых в газовой и жидкой фазах.

АТМ имеют ряд особенностей, позволяющих детально исследовать в этих веществах процессы, которые в других соединениях не протекают или выражены значительно слабее. Скорости разложения АТМ велики и легко измеримы, поэтому исследуемые вещества – удобный объект для изучения механизмов катализа или ингибирования реакции продуктами разложения.

Участие продуктов реакции в элементарных стадиях процесса приводит к возникновению обратной связи – влиянию продуктов реакции на условия её протекания. При ингибировании реакции образующимися продуктами, возникает отрицательная обратная связь, что, как и наличие диффузионно-дрейфовых стадий, приводит к сложному динамическому поведению системы, при определенных условиях возможно установление автоколебательных и авто волновых режимов процесса.

Таким образом, детальное исследование механизмов процессов, протекающих в ЭМ при внешних воздействиях, позволило по-

ставить и исследовать целый ряд фундаментальных для химии и физики твердого тела проблем.

Один из путей решения вышеназванных проблем состоит в использовании методов математического моделирования для определения наиболее вероятного механизма процесса и расчета кинетических параметров отдельных стадий. Особое внимание при этом должно обращаться на однозначность полученных результатов, для чего должны использоваться методы, в наибольшей степени обеспечивающие получение единственного решения.

### ***Прямая и обратная задачи в химической кинетике***

Все задачи математического моделирования кинетики химических реакций можно условно разделить на два больших класса: прямые и обратные задачи. К прямым задачам относятся задачи расчета кинетики химических реакций при известных константах скоростей всех элементарных стадий процесса и начальных концентраций реагентов. Решение обратных кинетических задач состоит в определении параметров модели (константы скоростей элементарных стадий, начальных концентраций реагентов, условий проведения реакции) при сравнении экспериментальных и рассчитанных по модели закономерностей какого-либо химического процесса.

Процедура решения обратных кинетических задач связана с преодолением серьезных математических трудностей. Успех ее сильно зависит как от качества и количества полученной из эксперимента информации, так и от способа ее обработки.

Трудности экспериментального изучения всех стадий реакции, невозможность аналитического решения систем нелинейных кинетических уравнений делают особенно важным использование методов математического моделирования кинетики неравновесных процессов для выяснения механизмов многостадийных реакций. Наиболее важным этапом решения задачи идентификации механизма реакций, является разработка достаточно детальной и обоснованной модели процесса как совокупности элементарных стадий. Если в рамках модели не удастся получить выражения для расчета констант элементарных стадий, они рассматриваются как параметры модели и определяются путем сравнения результатов расчета с имеющимся в распоряжении экспериментом. Этот подход, составной частью кото-

рого является решение обратных кинетических задач, позволяет извлечь максимум информации, содержащейся в экспериментальных данных и определить кинетические параметры предложенной модели процесса.

В результате решения задачи, как правило, выясняются условия постановки экспериментов, направленных на проверку следствий модели, что позволяет дискриминировать механизмы, неадекватные внутренней структуре процесса. В любом случае, применение математического моделирования позволяет решать задачу идентификации механизмов многостадийных реакций при меньшем объеме экспериментальной информации, чем это потребовалось бы при построении чисто эмпирических моделей, хотя, естественно, что полученные результаты тем надежнее, чем лучше изучена система.

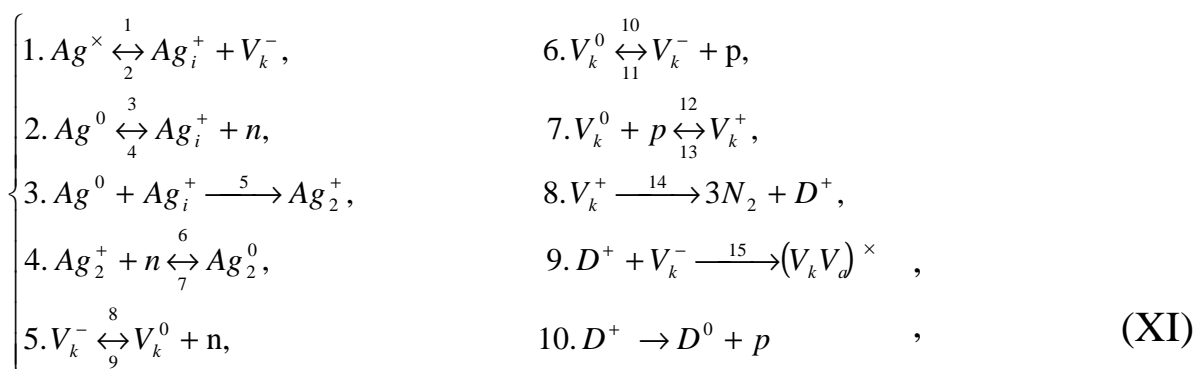
Однозначность решения обратной кинетической задачи определяется, в первую очередь, разработкой детальной, обоснованной модели процесса и формулировкой задачи, позволяющей минимизировать число неизвестных параметров, во вторых, использованием численных методов, позволяющих учитывать при определении параметров всю априорную информацию о процессах. Количественное сопоставление результатов расчета кинетики процесса с экспериментом является важнейшим этапом доказательства адекватности предложенной модели и изучаемого явления. Если в результате сравнения с экспериментом получены физически нереальные величины параметров, соответствующие стадии должны быть исключены, либо в случае лимитирующих стадий должна быть отклонена модель.

Подобный подход особенно необходим при расчетах температурных зависимостей процессов, так как в этом случае наряду с сечениями захвата носителей заряда дефектами необходимо знать энергии локальных уровней в запрещенной зоне.

### ***Термическое разложение АС***

Ранее был предложен и проанализирован механизм ТР АТМ, основой которого служил анализ ионной, электронно-дырочной проводимостей и учет поляронных эффектов в азиде серебра.

Схема элементарных стадий модели имеет вид:



где реакция 1 – образование дефектов по Френкелю. Было предположено, что избыточный электрон, возникающий при образовании дефектов по Френкелю, может возбуждаться в ЗП с дальнейшим образованием металла по схеме Митчелла (реакции 2–4). Выше показано, что на  $V_k^-$  выгодна локализация одной и двух дырок (реакция 6,7). Оценки показывают, что эффективный радиус  $V_k^+$ -центра  $R \leq 6-8 \text{ \AA}$ , т. е. зарядовая плотность сосредоточена на ближайших к  $V_k^+$  анионах. Реакция 8 – распад  $N_6$ , локализованного на катионной вакансии,  $D^+$  – сложный комплекс, состоящий из двух вакансий аниона и вакансии катиона с размещением там комплекса  $N_6$ , либо трех молекул азота. Комплекс имеет эффективный положительный заряд, нейтрализация которого может происходить либо за счет возбуждения дырки в валентную зону, либо по ионной стадии, за счет присоединения вакансии катиона.

Стадии ионного и электронно-дырочного переноса практически обратимы, в том числе и в условиях термораспада. Скорость образования и роста ядер металла лимитируется диффузией междоузельных катионов к мелким нейтральным зародышам ( $Ag_i^0$ ), концентрация которых мала, ввиду их термической нестабильности. Лимитирующей стадией образования азота является взаимодействие двух локализованных на катионной вакансии  $N_3^0$ .



По предложенному механизму проведен расчет кинетики ТР азида серебра. Рассчитанные характеристики процесса: стационарная скорость газовыделения, кинетические зависимости  $N_2(t)$  (рис. 6.1), её энергия активации (рис. 6.2) – хорошо совпадают с экспериментальными. Сравнение расчетных и экспериментальных кривых газовой выделения позволило уточнить параметры модели: эффективную массу зонной дырки  $m_p = (3,1 \pm 0,1) m_0$ , термическую ширину запрещенной зоны:  $E_g = (1,8 \pm 0,06) \text{ эВ}$  и константу скорости реакции превращений локализованных на вакансиях азид-радикалов в молекулярный азот  $k_{14} = (3 \div 7) \cdot 10^{+5} \text{ с}^{-1}$  при  $T = 400 \text{ К}$ , оценить положение уровня  $Ag^0$  в запрещенной зоне  $E_I \approx (0,56 \pm 0,04) \text{ эВ}$ . Из проведенных расчетов и анализа модели следует, что предложенный механизм позволяет с единой точки зрения и качественно и количественно объяснить результаты по исследованию кинетики ТР и электрофизических характеристик АТМ.

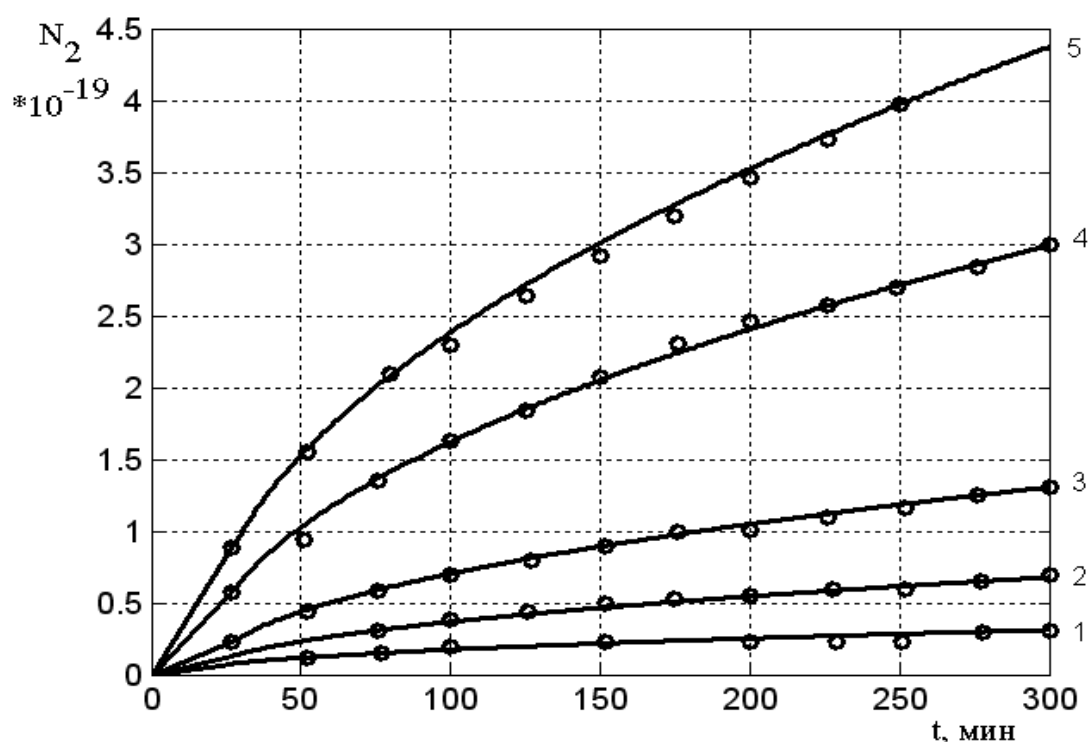


Рис. 6.1. Кинетика газовой выделения при термическом разложении  $AgN_3(A)$ . Линии – расчет по модели Точки – эксперимент. 1 -  $T = 100.^\circ\text{C}$ ; 2 -  $T = 110.^\circ\text{C}$ ; 3 -  $T = 120.^\circ\text{C}$ ; 4 -  $T = 130.^\circ\text{C}$ ; 5 -  $T = 140.^\circ\text{C}$

Зависимость степени разложения азидов серебра от времени при постоянной температуре представляет собой s-образную кривую с начальной нестационарностью (по скорости), которая переходит в разложение со стационарной скоростью. Время релаксации скорости разложения уменьшается с повышением температуры. Зависимость стационарной скорости разложения от температуры для изотермического разложения в аррениусовских координатах представляет прямую линию с изломом, причем при температурах выше 400К энергия активации процесса составляет  $27 \pm 3$  ккал/моль, а ниже 400К термораспад протекает практически безактивационно. Изломы на аррениусовских зависимостях наблюдались и ранее при изучении ионной, электронно-дырочной проводимости и других характеристик азидов серебра. Как правило, изменение энергии активации связывается с изменением механизма процесса или с изменением его лимитирующей стадии. Анализ слабо активированных участков на аррениусовских зависимостях электрофизических характеристик показал, что в азиде серебра эти участки нельзя объяснить с обычной точки зрения, например, «истощения» примесей для дырочной про-

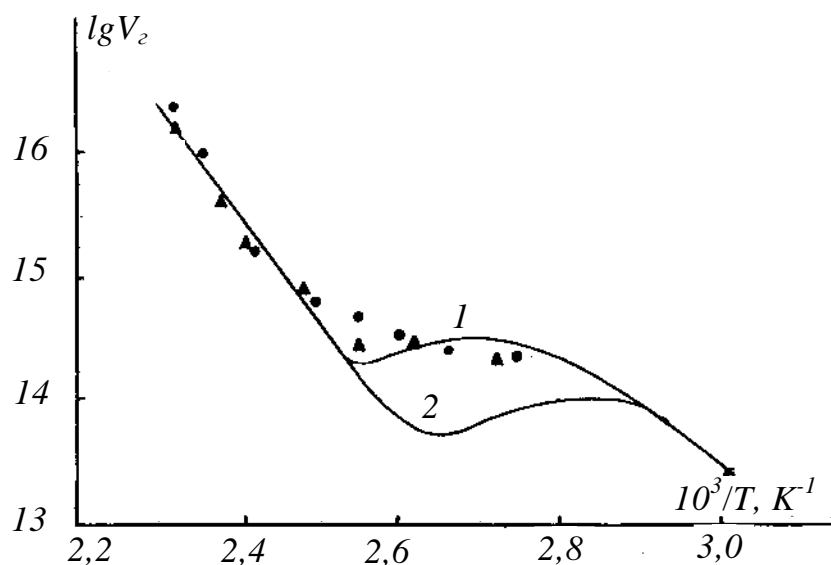


Рис. 6.2. Температурная зависимость скорости газовыделения при термораспаде азидов серебра. Расчет: 1 -  $t_{изм} = 3$  часа; 2 -  $t_{изм} = 10$  часов; • -  $AgN_3$  (A); ▲ -  $AgN_3(1:1)$

водимости. Существенно, что такие участки наблюдаются в области температур, при которых термическое разложение начинает протекать с измеримой скоростью и может сказываться на результатах измерений. Сопоставление времен релаксации процесса  $t_p$  с реальными временами измерения  $t_{изм}$  изучаемых характеристик показало, что можно выделить области разложения, в которых времена релаксации скорости разложения настолько велики, что изучаемые параметры близки к равновесным ( $t_{изм} < t_p$ ) области разложения с малыми по сравнению со временем измерения временами релаксации, где параметры стационарны ( $t_{изм} > t_p$ ), и промежуточный режим измерения, когда времена релаксации и измерения сопоставимы ( $t_{изм} = t_p$ ). В связи с широким диапазоном изменения времен релаксации скорости разложения в изучаемом интервале температур экспериментально можно реализовать все три режима. В промежуточном режиме измерения скорость газовой выделенности и другие характеристики зависят от времени измерения, и величина энергии активации не имеет явного физического смысла, так как наряду с лимитирующей стадией вносят вклад и более быстрые процессы, определяющие нестационарный режим разложения.

Параметры Френкелевского разупорядочивания оценивались в работах по влиянию на ионную проводимость легирования двухвалентными катионами и гидростатического сжатия. Наилучшее описание ионной проводимости получено при следующих значениях параметров при  $T=373\text{ K}$  :

$$\mu = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{в с}, \quad \varphi = \mu_i/\mu_v = 441, \quad (6.1)$$

$$K_f = 4.1 \cdot 10^{35} \text{ см}^{-6}, \quad E_{\mu_i} = 0.88 \text{ эВ}, \quad E_{\mu_v} = 1.44 \text{ эВ}, \quad E_f = 0.56 \text{ эВ},$$

где  $\mu_i$ ,  $\mu_v$  – подвижности междоузельных ионов серебра и катионных вакансий,  $K_f$  – равновесная константа образования Френкелевской пары дефектов в заряженной форме.

В настоящей работе предполагается, что образования Френкелевской пары дефектов происходит не в заряженной форме, а в нейтральной форме. Равновесная константа образования Френкелевской пары дефектов в нейтральной форме оценивалась, исходя из соотношения (6.2):

$$K_f^0 = K_f^{\pm} \exp\left(-\frac{E_s + E_f + E_e + E_p}{kT}\right), \quad (6.2)$$

где  $E_g$  – термическая ширина запрещенной зоны, которая оценивалась из соотношения Мота:

$$E_g = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \cdot E_{\text{и}} \approx 1,8 \div 2$$

эВ,  $E_e$ ,  $E_p$  – энергии активации стадий генерации электронов и дырок с собственных дефектов соответственно.

Данная форма записи собственной разупорядоченности снимает вопрос об источнике электронно-дырочных пар в системе. В механизме, предложенном ранее в работе, таковым источником являлась катионная вакансия, представляющая собой одновременно и центр рекомбинации электронно-дырочных пар. В этом случае, говорить о влиянии малоатомных кластеров металла на ТР не имеет смысла, поскольку их концентрации при температурах ТР на 2–3 порядка ниже концентрации собственных дефектов. Для расчета стационарных концентраций системы температуру образца принимали равной 300 К, а начальные концентрации реагентов принимались термодинамически равновесными, оцененные ранее в работе.

### **Анализ механизма термического разложения азиды серебра**

Выше уже отмечалось, что по мере роста ядер их энергетическое положение в запрещённой зоне понижается. Если энергетические уровни серебряных ядер ( $E_n$ ) монотонно понижаются от  $E_1$ , до уровня Ферми металла, то реакция образования и роста ядер будет лимитироваться ионной стадией с константой  $k_u = k_{\text{диф}} A_i^+$ .

Если же зависимость  $E_n$  немонотонна и нечётные ядра термически менее устойчивы, чем чётные относительно стадии ионизации, это может приводить к термическому разрушению образовавшихся центров по реакциям вида



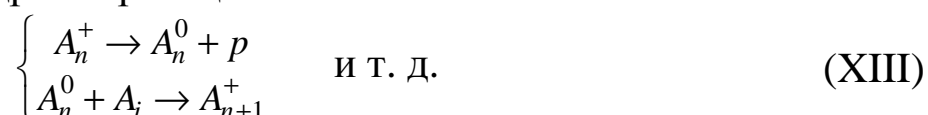
Этот эффект на галогенидах серебра хорошо известен, как термическое разрушение центров скрытого изображения. Процесс накопления ЦР не может продолжаться неограниченно, т. к. это приведёт к кинетической остановке процесса. Существует несколько причин, по которым растущее ядро может перестать быть ЦР.

Во-первых, для образования конечного продукта в форме  $Ag_n^0$  необходимо, чтобы его энергетический уровень в ЗЗ совпадал с уровнем (в условиях внешнего воздействия – квазиуровнем) Ферми азида серебра.

В этом случае растущее металлическое ядро становится электрически активным относительно электрон дырочных переходов с вершины валентной зоны на локальный уровень  $E_n$  и перестаёт играть роль ЦР.

Во-вторых, при формировании металлического ядра на границе азид-металл возникает контактная разность потенциалов, поле которой разделяет электроны и дырки и препятствует их рекомбинации. И, наконец, образовавшееся ядро может отслоиться от матрицы и перестать с ней взаимодействовать.

Первая из указанных причин наиболее интересна, т. к. в этом случае растущее ядро по реакциям:



может катализировать дальнейшие превращения в анионной подрешётке, данному факту в этой работе внимание не уделено.

### Реакции в катионной подрешётке

Система дифференциальных уравнений, описывающих рост центров рекомбинации, имеет вид:

$$\begin{cases} \overset{\circ +}{A_1} = k_{op} A_1^+ \cdot V_k^- - \gamma_1 n A_1^+ + k_1 A_1 - (k_u) (A_1^0 + A_2^0 + A_3^0 + A_4^0) + \kappa' A_3^+ \\ \overset{\circ 0}{A_1} = G_F + \gamma_1 n A_1^+ - k_1 A_1^0 - k_u A_1^0 \\ \overset{\circ +}{A_2} = k_1 A_1^0 - \gamma_1 n A_2^+ + k_2 A_2^0 \\ \overset{\circ 0}{A_2} = \gamma_1 n A_2^+ - k_2 A_2^0 - k_u A_2^0 + \kappa' A_3^+ \\ \overset{\circ +}{A_3} = \kappa_v A_2^0 - \gamma_1 n A_3^+ + \kappa_3 A_3^0 - \kappa' A_3^+ \\ \overset{\circ 0}{A_3} = \gamma_1 n A_3^+ - k_3 A_3^0 - k_u A_3^0 \\ \overset{\circ +}{A_4} = k_u A_3^0 - \gamma_1 n A_4^+ + \gamma_2 p A_3^0 \\ \overset{\circ 0}{A_4} = \gamma_1 n A_3^+ = \gamma_2 p A_4 - k_u A_4^0 \\ \overset{\circ +}{A_5} = k_u A_u^0 - (\gamma_1 n) A_4^+ + k_5 A_5^0 \\ \overset{\circ 0}{A_5} = \gamma_1 n A_4^+ - k_5 A_5^0 \end{cases}, \quad (\text{XIV})$$

где  $A_i = \frac{dA_i}{dt}$ ,  $\gamma_1, \gamma_2$  – константы скоростей захвата электронов и дырок на заряженных и нейтральных центрах соответственно.

$$k_i = \gamma_i N_c \exp\left(-\frac{E_g - E_i}{kT}\right), \quad (6.3)$$

где  $k_i$  – константы термического возбуждения носителей с локальных уровней в зону проводимости.  $E_i$  – энергетическое положение локального уровня, отсчитанное от потолка валентной зоны,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $N_c$  – эффективная плотность состояний вблизи потолка валентной зоны.  $G_F$  – скорость генерации Френкелевских пар дефектов.  $k_{dp}$  – константа скорости рекомбинации собственных дефектов.  $k_u = k_{diff} A_i^+$  – константа скорости диффузии стадии роста ядер металла.

При дальнейшем качественном анализе будем считать, что константы (сечения) захвата электронов и дырок на заряженных центрах одинаковы и значительно (на 2 порядка) превышают сечения захвата носителей на нейтральных центрах:

$$\gamma_1 = 10^{-6} \div 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}; \quad \gamma_2 = 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}. \quad (6.4)$$

Оценим характерные времена диффузно-дрейфовых ионных стадий процесса. Ионная проводимость монокристаллов азидата серебра исследовалась ранее. Согласно этим работам, величина ионной проводимости при 300°K составляет  $\sigma \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , характерные времена и эффективные константы диффузно - дрейфовых стадий равны:

$$\tau_{dp} = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ с}; \quad k_u = k_{др} A_i^+ = 11 \text{ с}^{-1}, \quad (6.5)$$

$$\tau_{diff} = \frac{e^2}{akT\sigma} = 13.7 \text{ с}, \quad k_u = k_{диф} A_i^+ = 7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Скорость генерации ( $G_F$ ) собственных дефектов в заряженной форме оценивались в работе.

При условии  $k_i > k_u$ , концентрации кластеров в заряженной ( $A_i^+$ ) и нейтральной ( $A_i^0$ ) формах, будут выражаться:

$$A_i^0 = \frac{n}{n + n_i} A_i; \quad A_i^+ = \frac{n_i}{n + n_i} A_i; \quad i = 1, 2, 3, 5, \quad (6.6)$$

где  $n$  – концентрация электронов в зоне проводимости.

$$n_i = N_c \exp\left(-\frac{E_g - E_i}{kT}\right), \quad (6.7)$$

где  $n_i$  эффективная плотность состояний, приведённая к уровню ловушек.

Зарядовое состояние центров рекомбинации будет даваться выражениями:

$$A_4^0 = \frac{\gamma n}{\gamma_1 n + \gamma_2 p} A_4; \quad A_4^+ = \frac{p \gamma_2 n}{\gamma_1 n + \gamma_2 p} A_4; \quad (6.8)$$

где  $A_4$  – полная концентрация центров рекомбинации изменяющаяся только по ионным стадиям.

При выводе (13) реакция локализации носителей на центрах рекомбинации считалась необратимой. Можно показать, что учёт обратимости этих стадий приводит к малым поправкам, существенным только при высоких температурах для оценки состояния термодинамического равновесия.

Из выражения (5.11) следует, что заполнение уровней  $A_i^0$  электронами подчиняется распределению Ферми: учитывая, что

$n = N_v \exp\left(-\frac{E_g - E_i}{kT}\right)$  получим:

$$A_i^0 = \frac{A_i}{1 + \exp\left(\frac{E_i - F}{kT}\right)}, \quad (6.9)$$

где  $F$  – положение уровня (в условиях облучения – квазиуровня) Ферми в запрещённой зоне азида серебра, отсчитанное от потолка валентной зоны.

Таким образом, полная концентрация кластеров серебра изменяется только по ионным стадиям, а их зарядовое состояние определяется быстрыми стадиями электрон дырочных переходов.

Вследствие этого, образование кластеров металла по механизму типа Митчелла или Герни-Мотта не приводит, к нарушению френкелевского разупорядочения кристалла.

Рассмотрим влияние обратимости ионных стадий на кинетику роста центров рекомбинации. Известно, что теплота образования двухатомной молекулы из атомов серебра значительна, в вакууме ( $\Delta H \approx 1,74 \text{ эВ}$ ), поэтому  $A_2^0$  является глубоким центром. В тоже время, энергия ионизации  $A_3^0$  значительно меньше.

Ионизация  $A_3^0$  может приводить к термической диссоциации  $A_3^+$ , т. е. ионная стадия образования  $A_3^+$  обратима.

Для учёта влияния этого эффекта на кинетику образования и роста ЦР, будем считать  $A_2^0$  – глубокой,  $A_3^0$  – мелкой ловушкой для электронов ( $n_2 \ll n_3 < n_1$ ), ионную стадию образования  $A_3^+$  – обратимой, а кластер  $A_4$  – центром рекомбинации.

Система ДУ описывающих кинетику роста центров рекомбинации будет иметь вид:

$$\begin{cases} \circ \\ A_2^0 = k_u A_1^0 - k_u A_2^0 + k' A_3^+, \\ \circ \\ A_3 = k_u A_2^0 - k_u' A_3^+ - k_u A_3^0, \\ \circ \\ A_4 = k_u A_3^0 - k_u A_4^0. \end{cases} \quad (6.10)$$

где:  $A_3 = A_3^+ + A_3^0$ ;  $A_4 = A_4^+ + A_4^0$ ;  $A_1^0 = \frac{n}{n_1} A_1^+$ ;  $k'$  – константа термической диссоциации  $A_3^+$ .

### Реакции в анионной подрешётке

Рассмотрим кинетику этих реакций при внешнем возбуждении. Согласно механизму, система кинетических уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \circ \\ V_k = \frac{\partial p}{\partial t} A_1^+ V_k - \gamma_1 p V_k + k_{11} V_k^0 - k_{16} V_a^+ V_k, \\ \circ \\ V_k^0 = G_F + \gamma_1 p V_k - k_{11} V_k^0 - \gamma_2 p V_k^0 + k_{12} V_k^+, \\ \circ \\ V_k^+ = \gamma_2 p V_k^0 - k_{12} V_k^+ - k_x V_k^+, \\ \circ \\ V_a^+ = 2k_x V_k^+ - k_{13} V_a^+ - k_{16} V_a^+ V_k, \\ \circ \\ V_a^0 = k_{13} V_a^+. \end{cases} \quad (XV)$$

Поскольку скорость химической реакции образования продуктов в анионной подрешётке ( $V_r = k_x V_k^+$ ) много меньше скоростей электронно-дырочных переходов ( $k_x \ll k_{13} \ll k_{12}$ ), заселённость уровней дефектов дырками подчиняется статистике Ферми:

$$\tilde{V}_k^- = \frac{p_{11}}{p + p_{11}} V_0; \quad \tilde{V}_k^0 = \frac{p}{p + p_{11}} V_0; \quad \tilde{V}_k^+ = \frac{p^2}{(p + p_{11}) p_{12}} V_0, \quad (6.11)$$



$$V_0 = V_k + V_k^0 + V_k^+$$

где  $V_0$  – полная концентрация дефектов и катионных вакансий во всех зарядовых формах.

$$p_i = N_v \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), i = 12, 13; \quad (6.12)$$

где  $p_i$  плотность состояний, приведённая к уровню дефектов,  $E_i$  – энергетическое положение дефектов в ЗЗ.

Для решения прямой кинетической задачи стационарного и нестационарного термического разложения в системе Matlab были разработаны комплексы программ для численного решения систем жестких интегро-дифференциальных уравнений, соответствующих схеме элементарных стадий механизма термическом разложении азида серебра (правые части), ввода начальных данных, констант элементарных стадий, точности решения и т. д. По предложенному механизму проведен расчет кинетики ТР азида серебра.

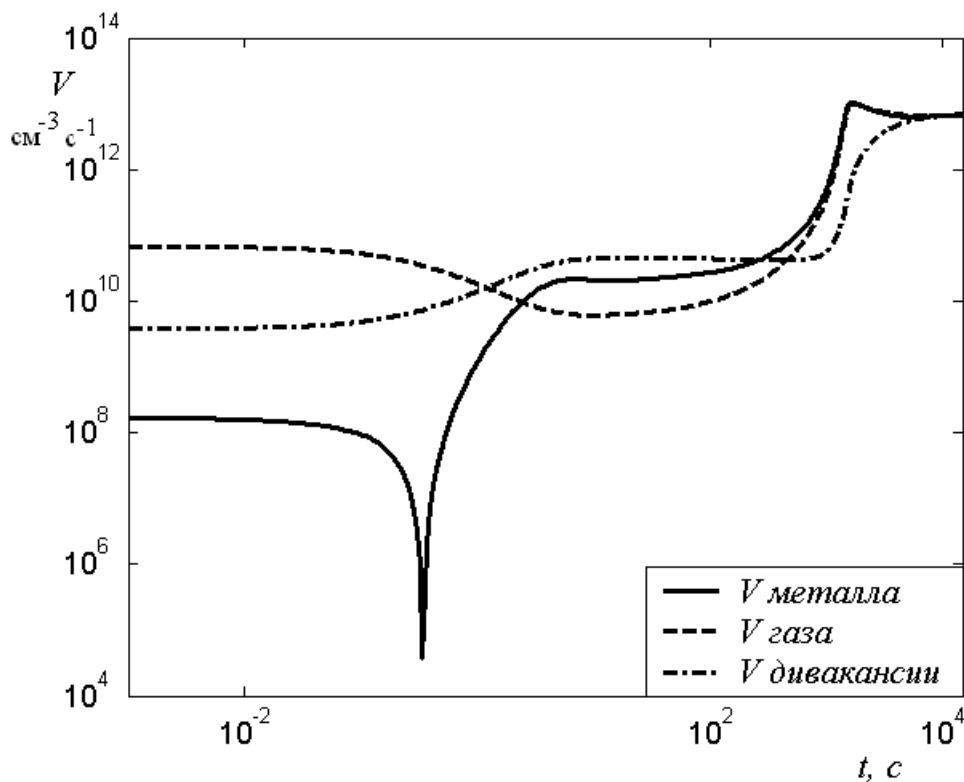


Рис. 6.3. Кинетика выделения азота, образования металла и дивакансий при термическом разложении азида серебра в логарифмических координатах

Модель хорошо описывает экспериментальные данные по кинетике газовой выделения при ТР  $AgN_3$  при температуре 393 К (рис. 6.3).

В рамках модели, упомянутой в третьей главе данной работы, предполагалось, что ЦР электронно-дырочных пар является  $v_k^0$ .

В настоящей работе роль ЦР, как уже отмечалось, возлагается на малоатомные кластеры металла ( $Ag_n^0$ , где  $n=2,4$ ). По результатам проведённых расчётов следует, что основным продуктом разложения по катионной подрешётке является кластер  $Ag_2^0$ , который и берёт на себя роль ЦР, вследствие своей устойчивости. Гиперболический вид кривой газовой выделения (рис. 6.1) в предлагаемой модели обеспечивает рост концентрации ЦР.

В виде ограничений формулировались требования: сохранение  $p$  - типа проводимости при разложении ( $\bar{p} \geq \bar{e}$ ), что накладывает ограничения на термическую ширину запрещенной зоны  $E_g$ , равенство стационарных скоростей образования металла и азота, уменьшения скорости газовой выделения при разложении.

С целью дальнейшего уточнения введённых впервые параметров использовалась разработанная методика. Рассчитанные зависимости  $N_2(t)$  сравнивались с экспериментальными данными по газовой выделению при ТР  $AgN_3$  в области температур 100 – 140°C, полученными экспериментально, чему посвящена следующая глава

### **Кластерные расчеты в химии**

Образование азота по реакции протекает через образование комплекса  $N_6$ :



Рассмотрим кластерные расчеты этой реакции. Тепловой эффект реакции был рассчитан по циклу Борна-Габера для наиболее изученного азидоводорода. Предполагалось, что реакция идет в газовой фазе и ее тепловой эффект одинаковый для различных азидов.

Рассматривались различные конфигурации комплекса  $N_6$ , среди возможных – уголковая, линейная, циклическая, “Т-образная”, конфигурация “стул” и т.д. Результаты расчета для всех комплексов можно разделить на два класса: в первом случае затруднено образование комплекса, во втором – его распад, вследствие устойчивости.

Рассмотрим подробнее линейную, циклическую и плоскую конфигурации.

### Линейный комплекс

Зависимость потенциальной энергии системы от координаты реакции изображена на рис. 6.4. На начальном этапе сближения реагентов происходит значительное уменьшение энергии системы, так при  $R_{N_3-N_4}=2,56 \text{ \AA}$ , соответствующему расстоянию между ближайшими атомами азота в соседних анионах азида серебра энергия связи  $N_6 dQ=0,74 \text{ эВ}$ .

При  $R_{N_3-N_4}=1,256 \text{ \AA}$  кривая потенциальной энергии проходит через минимум, лежащий на  $2,4 \text{ эВ}$  ниже уровня реагентов и отвечающий устойчивому состоянию  $N_6$  (интермедиату). Параметры потенциального барьера распада интермедиата: высота  $U=0,45 \text{ эВ}$ , ширина  $l=0,1 \text{ \AA}$ . В случае дезактивации интермедиата константа скорости туннельного распада комплекса будет составлять

$$k \cong \omega^* \exp\left(-\frac{2}{h} \int_l \sqrt{2mU} dx\right) \cong 10^7 - 10^8 \text{ с}^{-1}, \quad (6.13)$$

где  $\omega^*=10^{14}$  – типичное значение предэкспоненциального фактора в химических реакциях,  $h=1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ ,  $m=2,324 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$  – масса атома азота. При  $R_{N_2-N_3}=2,5 \text{ \AA}$  оптимизация геометрии комплекса приводит к трем изолированным молекулам азота. Параметры ППЭ и константа туннельного распада интермедиата линейного комплекса приведены в таблице.

Пофрагментным анализом установлено, что верхняя  $\pi$ -МО интермедиата есть линейная комбинация разрыхляющих  $\pi$ -МО трех фрагментов  $N_2$ . ВЗМО интермедиата, следовательно уже интермедиат представляет из себя три связанных между собой молекулы азота в возбужденном состоянии. Верхняя  $\sigma$ -МО ПС представляет собой линейную комбинацию верхних  $\sigma$ -связующих МО фрагментов  $N_2$ . ВЗМО  $N_6$  является цепочкой попарно отталкивающихся фрагментов  $N_2$ , внутри которых уже произошло связывание атомов азота.

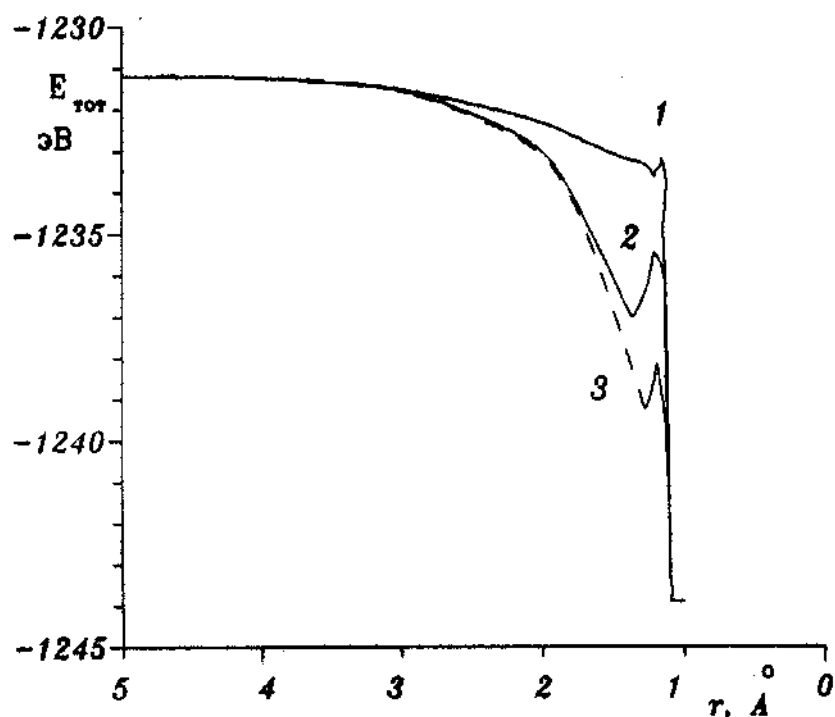


Рис. 6.4. Разрез поверхности потенциальной энергии по координате реакции для линейного (1), плоского (2) и циклического (3) промежуточных комплексов

### Плоский комплекс

Реагенты сближаются вдоль координаты реакции  $R_{N3-N4}$ . Зависимость потенциальной энергии системы от координаты реакции изображена на рис. 6.4. На начальном этапе сближения реагентов происходит еще более значительное (по сравнению с линейным комплексом) уменьшение энергии системы, параметры ППЭ и константы туннельного распада интермедиата линейного, плоского и циклического комплекса приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

**Параметры ППЭ и константы туннельного распада интермедиата линейного, плоского и циклического комплекса**

Структура комплекса	$dQ$ , эВ	$E_{\text{инт}}$ , эВ	$l$ , Å	$U$ , эВ	$k$ , с <sup>-1</sup>
Линейная	0,74	-2,4	0,1	0,45	$10^7 \div 10^8$
Плоская	0,8	-5,85	0,28	1,65	$10^2 \div 10^3$
Циклическая	—	-8,03	0,35	1,1	$10^2 \div 10^3$

Здесь  $dQ$  – энергия связи комплекса  $N_6$  при  $R_{N_3-N_4}=2,56\text{\AA}$ , соответствующему расстоянию между ближайшими атомами азота в соседних анионах азида серебра,  $E_{\text{ин}}$  – энергия интермедиата относительно уровня реагентов,  $l$  и  $U$  – параметры потенциального барьера распада интермедиата,  $k$  – константа туннельного распада интермедиата.

ВЗМО переходного состояния плоского комплекса является  $\pi$ -орбиталью, сходной по строению с ВЗМО интермедиата линейного комплекса. Ширина и высота активационного барьера для этого пути реакции значительно больше, чем в линейном комплексе. При спуске по линии, описывающий путь реакции и ведущей к распаду  $N_6$  на  $3N_2$  электронная система комплекса сильно перестраивается. Только при  $R_{N_3-N_4}=1,146\text{\AA}$ ,  $N_6$  представляет собой систему из слабо связанных фрагментов  $N_2$  в основном состоянии (как в линейном ПС).

### Циклический комплекс

При плоскостном сближении азид-радикалов не произошло образования циклического интермедиата. Мы замкнули шесть атомов азота в цикл и отварьировали независимо длины связей и валентные углы в ней. Параметры ППЭ и константа туннельного распада интермедиата циклического комплекса приведены в табл. 6.1.

ВЗМО циклического интермедиата нельзя представить как два фрагмента  $N_3$  поэтому образование циклической  $N_6$  из  $2N_3$  запрещено по симметрии. Но если циклическую  $N_6$  каким-либо образом удалось получить, то ее распад на молекулярный азот происходит через образование ПС  $D_{3h}$  симметрии. Результаты MNDO для интермедиата и ПС циклического комплекса находятся в разумном согласии с *ab initio*.

### **Обратная кинетическая задача процесса термического разложения АС**

Воспользовавшись тем, что в системе инженерных расчётов MATLAB заложены методы оптимизации экспериментальных кривых, метод Нелдера–Мида – поиск минимума функции нескольких переменных – был создан комплекс прикладных программ для решения обратных кинетических задач процессов разложения АТМ

под действием внешних факторов (нагревание, свет, ионизирующее излучение).

В качестве варьируемых параметров обратной кинетической задачи будем рассматривать: темп генерации собственных дефектов и константа скорости распада комплекса  $Ag_3^+$ .

Рассчитанные характеристики процесса: стационарная скорость газовыделения, её энергия активации, кинетические зависимости  $N_2(t)$  – оказались очень близкими по виду и порядку величины к экспериментальным зависимостям (рис. 6.1).

Полученные при решении обратной кинетической задачи подгоночные параметры (константы элементарных стадий) подчиняются закону Аррениуса во всём температурном интервале проведения эксперимента (370 - 420 K). Следует отметить, что теоретически рассчитанная величина  $G_F^0$  при  $T=300K$  составляет  $1.46 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ , а её энергия активации составляет  $E_a=1.16 \text{ эВ}$ . При решении обратной кинетической задачи получены результаты, представленные на рис. 6.1. Величина константы скорости распада комплекса  $Ag_3^+$   $k_{21}$  при  $T=300K$  составляет  $2.97 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  с энергией активации  $1.41 \text{ эВ}$ .

### **Задачи по теме «Механизмы разложения твердых тел»**

1. Найти решение обыкновенного дифференциального уравне-

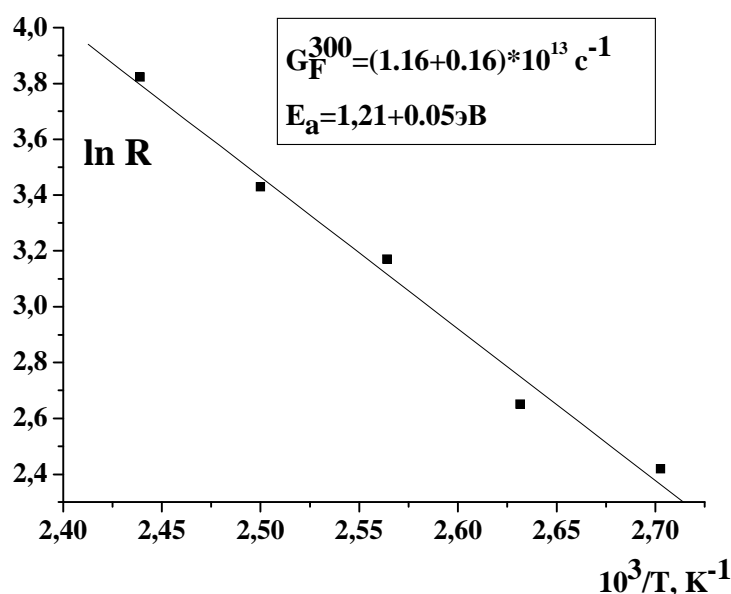


Рис. 6.5. Обратная температурная зависимость  $G_F^0$

ния (ОДУ) в интервале  $t=[0, 1]$  при  $y_0=1$ :  $\frac{dy}{dt} = 3y + 2t + \exp(t/2)$

2. Найти решение системы ОДУ, соответствующее схеме реакции  $2A \xrightarrow{2} B \xrightarrow{5} C$ , в интервале  $t=[0,10]$  при  $y_0(1)=1$ ,  $y_0(2)=0$ ,  $y_0(3)=0$ .

3. Построить графическую зависимость  $C$  от  $t$  для всех веществ, участвующих в реакции:

$A+B \leftrightarrow C \rightarrow D$  с рекомбинацией  $A+B \rightarrow o$ . Константы скоростей элементарных стадий:  $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{-1} = 4,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_r = 2,3 \cdot 10^{-3}$   $y\_Init=[1 \ 2 \ 0 \ 0]$ . Выбрать время расчета чтобы реакция прошла до конца.

4. Построить графическую зависимость  $C$  от  $t$  для всех веществ, участвующих в реакции:

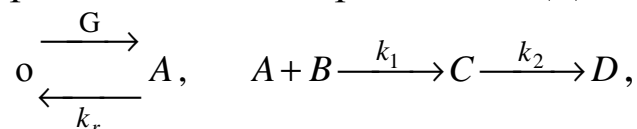
$A+B \leftrightarrow C \rightarrow D$  с рекомбинацией  $A+B \rightarrow o$ . Константы скоростей элементарных стадий:  $k_1 = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{-1} = 4 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_r = 2,3 \cdot 10^{-1}$   $y\_Init=[3 \ 2 \ 1 \ 0]$ . Выбрать время расчета чтобы реакция прошла до конца.

5. Построить графическую зависимость  $C$  от  $t$  для всех веществ, участвующих в реакции:

$A+B \leftrightarrow C \rightarrow D$  с рекомбинацией  $A+B \rightarrow o$ . Константы скоростей элементарных стадий:  $k_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{-1} = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_2 = 4 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_r = 3 \cdot 10^{-4}$   $y\_Init=[2 \ 1 \ 1 \ 0]$ . Выбрать время расчета чтобы реакция прошла до конца.

6. Определить константы скоростей элементарных стадий реакции (генерация и линейная рекомбинация), наилучшим образом описывающих экспериментальную зависимость  $t_x = [1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 4.5 \ 5 \ 6 \ 9 \ 15]$   $t_y = [1.1 \ 3.4 \ 4.2 \ 5.3 \ 5.5 \ 5.6 \ 5.8 \ 6 \ 6.1]$ .

7. Определить оптимальные условия протекания химической реакции. Найти решение ОДУ, соответствующее схеме реакции:



при  $A_0 = C_0 = D_0 = 0$ ,  $B_0 = 1$ ,  $G = 1$ ,  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 0.1$ ,  $k_r = 0.1$ . Определить оптимальное время протекания реакции, определяемое условиями: а) максимум  $C$ , б) максимум произведения  $C \cdot t$ , с) Максимум произведения  $A \cdot \sqrt{t}$ .

8. Решить систему уравнений, соответствующих кинетической схеме из раздела 6. Провести расчет кинетики термического разложения азида серебра при параметрах модели указанных в тексте (разделы 2–4). Построить кинетические зависимости концентраций реагентов: молекулярного азота, кластеров серебра с числом атомов 2, 3 и 4. Как повлияет на кинетику реакции (при прочих равных условиях):

- увеличение темпа тепловой генерации электрон-дырочных пар,
- уменьшение константы Френкеля,
- увеличение концентрации катионной примеси,
- увеличение подвижности межузельных катионов серебра,
- приближение энергетического уровня межузельного катиона серебра к зоне проводимости.

### Вопросы по теме

1. Какие основные проблемы исследования кинетики твердофазных реакций?

2. Как повлияет в рамках модели на кинетические зависимости дырок, электронов, скорости газовой выделенности, скорости металлообразования (при прочих равных условиях):

- увеличение темпа генерации электрон-дырочных пар,
- уменьшение константы Френкеля,
- увеличение подвижности межузельных катионов серебра?

3. Какие стадии лимитируют скорость разложения в катионной и анионной подрешетках?

4. Как оцениваются скорости константы локализации электронных носителей заряда на дефектах?

5. Как вычисляются константы роста металлических кластеров?

6. Какие существуют механизмы рекомбинации электронных носителей заряда? В каких случаях каждый из механизмов проявляется наиболее сильно?

7. Какие химические реакции называют колебательными? Приведите примеры колебательных реакций.

8. Что является причиной формирования максимума на кинетической кривой?



тических зависимостях газовой выделения и тока в условиях фотохимического разложения?

9. Чем отличается стационарное состояние системы от термодинамически равновесного? Приведите примеры стационарных и равновесных состояний.

10. В каких случаях стационарное состояние реагирующей системы является устойчивым, что является критерием устойчивости?

11. В каких случаях рост металлического кластера осуществляется по механизму Митчелла, а в каких – по механизму Герни-Мотта?

12. Что является критерием правильности работы программы численного моделирования процесса разложения. Как оценить максимально допустимую ошибку численного интегрирования?

13. Каким образом задаются значения констант скоростей элементарных стадий при численном интегрировании исследуемой системы кинетических уравнений? Что необходимо сделать, чтобы провести расчет при другой температуре?

14. Каково расположение энергетических уровней малых кластеров серебра в запрещенной зоне? Как оно влияет на знак основных электронных носителей заряда в процессе фотопроводимости?

15. Каким образом оцениваются константы скорости термической генерации носителей заряда с уровней дефектов? Приведите примеры.

## СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения.....	3
Сокращения.....	3
<b>ПРЕДИСЛОВИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ТЕМА № 1. ВИДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРИРОДЕ. ....</b>	<b>6</b>
Ионная связь.....	10
Ковалентная связь.....	18
Связь Ван-дер-Ваальса.....	21
Металлическая связь .....	22
Типы кристаллических решёток. ....	23
<b>ТЕМА № 2. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ....</b>	<b>26</b>
Конфигурационная энтропия .....	30
Свойства дефектов.....	31
Дислокации и свойства твердых тел. ....	34
Краевая и винтовая дислокации. Основные особенности дислокаций. ....	36
Контур и вектор Бюргерса. ....	40
Твердые растворы.....	42
<b>ТЕМА № 3. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ...</b>	<b>52</b>
Одинокная и периодически повторяющаяся потенциальные ямы ..	52
Ширина запрещенной зоны. ....	56
Условия применимости зонной теории. ....	60
<b>ТЕМА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЯ ФЕРМИ РЕАЛЬНОГО ИОННОГО КРИСТАЛЛА. ....</b>	<b>63</b>
Оценка энергии образования дефектов кристалла. ....	65
Функция распределения Ферми–Дирака. ....	68
Уровень Ферми .....	70
Определение положения уровня Ферми . ....	75
<b>ТЕМА № 5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ....</b>	<b>79</b>
Физическая адсорбция .....	80

Равновесие твердое тело – газ . . . . .	82
Равновесие твердое тело – жидкость. . . . .	89
Электролитическая диссоциация . . . . .	91
Химическое взаимодействие твердых тел . . . . .	93
Эффект Холла . . . . .	95
ТермоЭДС . . . . .	98
Эффект Томсона . . . . .	100
Эффект Пельтье . . . . .	101
Эффект Нернста-Эттингсгаузена. . . . .	102
Эффект Риги-Ледюка . . . . .	103
Продольные термомагнитные эффекты . . . . .	104
Время релаксации . . . . .	105
Плотность тока. Соотношение Эйнштейна . . . . .	107
Термоэлектронная работа выхода . . . . .	108
Контактная разность потенциалов. . . . .	110
Длина экранирования . . . . .	111
<b>ТЕМА № 6. МЕХАНИЗМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ....</b>	<b>114</b>
Прямая и обратная задачи в химической кинетике . . . . .	117
Термическое разложение АС . . . . .	118
Анализ механизма термического разложения азида серебра . . .	123
Реакции в катионной подрешётке. . . . .	124
Реакции в анионной подрешётке . . . . .	127
Кластерные расчеты в химии . . . . .	129
Линейный комплекс . . . . .	130
Плоский комплекс . . . . .	131
Циклический комплекс . . . . .	132
Обратная кинетическая задача процесса термического разложения АС . . . . .	132

*Учебное издание*

**КРИГЕР ВАДИМ ГЕРМАНОВИЧ,  
КАЛЕНСКИЙ АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ,  
АНАНЬЕВА МАРИНА ВЛАДИМИРОВНА**

## **ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Редактор Л. М. Борискина  
Технический редактор В. П. Долгих

Подписано в печать 26.01.2014 г. Формат 60\*84 1/16.  
Бумага офсетная № 1. Печ. л. 8,7.  
Тираж 65 экз. Заказ № 22.

---

Кемеровский государственный университет,  
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

---

Отпечатано в типографии ООО «ИНТ», г. Кемерово, пр-т Октябрьский, 28,  
офис 215.Тел.: (384-2)657893, (384-2)657889, email: typoint@mail.ru