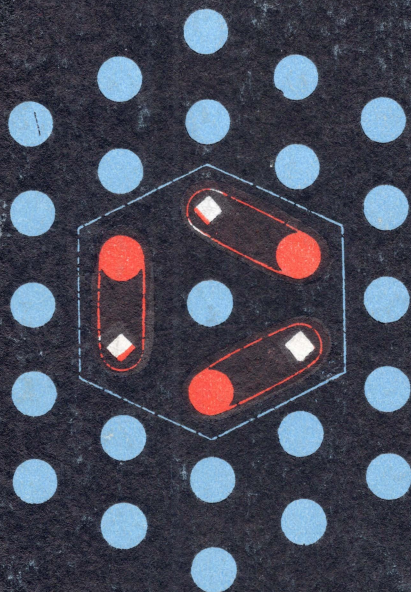


# ХИМИЯ НЕСОВЕРШЕННЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Н. МУРИН



ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА  
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

*А. Н. Мурин*

# **ХИМИЯ НЕСОВЕРШЕННЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ЛЕНИНГРАД · 1975



*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Ленинградского университета*

УДК 541.1

**Мурин А. Н. Химия несовершенных ионных кристаллов.** Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1975, 270 с.

Монография рассматривает широкий круг вопросов, связанных с изучением дефектного ионного кристалла путем использования меченых атомов, радиоактивных излучений, ядерных реакций, ядерно-гамма-резонансной спектроскопии и других физико-химических методов. Особое внимание уделено исследованию основных процессов переноса вещества при обычной и термической диффузии и обмену в гетерогенных системах, а также установлению форм существования примесей в твердых телах.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии и физики твердого тела вообще и в области применения ядерных методов в этих науках в частности. Ил.—82, табл.—23, библиогр.—423 назв.

## ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Основные обозначения приводятся в последовательности: сначала латинские буквы, затем греческие, далее указатель индексов. Ограниченное число букв алфавита, а также существующие стандарты и традиции побуждают к многократному использованию одного и того же символа. Обычно из контекста ясно к какой физико-химической величине относится та или иная буква. Тем не менее для удобства пользования указателем мы в некоторых случаях указываем в скобках порядковые номера глав, в которых использованы те или иные обозначения.

### ЛАТИНСКИЙ АЛФАВИТ

- $A$  — символ частицы (атома или иона) (IV)
- $A$  — постоянная Маделунга (I)
- $A$  — сечение образца (XII)
- $a$  — параметр решетки
- $a_i$  — активность  $i$ -го компонента
- $a, b$  — символы изотопов (III)
- $B$  — символ частицы (атома или иона) (IV)
- $C$  — символ частицы (примесной) (IV)
- $C$  — модуль сдвига (XII)
- $C_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении
- $C_v$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме
- $c$  — скорость света
- $c$  — концентрация
- $D$  — коэффициент диффузии
- $d$  — плотность (V)
- $E$  — энергия
- $E, E$  — напряженность электрического поля
- $E$ -захват — захват орбитального электрона
- $e$  — заряд
- $F$  — степень обмена (V)
- $F$  — центр (Farbzentrum)
- $f$  — фактор корреляции
- $f_i$  — коэффициент активности  $i$ -й компоненты
- $f$  — коэффициент Мессбауэра (XIV)
- $G, g$  — свободная энергия Гиббса\*
- $g$  — модуль сдвига (XV)
- $H, h$  — энтальпия\*

---

\*  $G/R = g/k$ ;  $H/R = h/k$ ;  $S/R = s/k$ , где  $R$  — газовая постоянная;  $k$  — постоянная Больцмана.



- $H$ ,  $H$  — напряженность магнитного поля (XIII)  
 $h$  — постоянная Планка (6,6252 Дж. сек)  
 $I$  — относительная радиоактивность (II)  
 $I$  — поток (V, IX, XI, XV)  
 $I$  — спин ядра (XIII, XIV)  
 $K$  — постоянная закона действия масс (константа равновесия)  
 $k$  — постоянная Больцмана ( $1,38042 \cdot 10^{23}$  Дж/град)  
 $L$  — число Авогадро ( $6,02403 \cdot 10^{23}$ )  
 $L_{ik}$  — кинетические коэффициенты  
 $l$  — длина  
 $l_d$  — радиус облака Дебая  
 $M$  — обозначение металла  
 $M$  — крутящий момент силы (XII)  
 $M$  — модуль Юнга (XV)  
 $m$  — магнитное квантовое число (XIII)  
 $N$  — характеристическое число ядер (XIII)  
 $N$  — центр (X)  
 $N$  — число узлов кристаллической решетки (общее или в единице объема)  
 $N'$  — число возможных междузелиев  
 $n$  — число дефектов (в единице объема)  
 $n_+$ ,  $n_-$  — равновесная концентрация дефектов (в числах на ед. объема)  
 $P$  — давление  
 $P$  — поляризация (XV)  
 $P$  — степень ассоциации  
 $Q$  — квадрупольный момент ядра (XIV)  
 $Q$  — теплота диффузии  
 $Q^*$  — теплота переноса (XI)  
 $q$  — заряд  
 $q$  — градиент электрического поля — ГЭП (XIV)  
 $R$  — газовая постоянная  
 $R$  — пробег (II)  
 $R$  — радиус кристаллического зерна (V)  
 $R_+$ ,  $R_-$  — радиус катиона и аниона  
 $r$  — расстояние  
 $S$ ,  $s$  — энтропия\*  
 $s$  — химический сдвиг в спектрах ЯГРС (XIV)  
 $T$  — температура  
 $t$  — время  
 $t_+$ ,  $t_-$  — числа переноса  
 $U$  — внутренняя энергия  
 $u$  — подвижность катиона (XII)  
 $V$  — объем  
 $V(x)$  — потенциал электрического поля  
 $v$  — подвижность аниона (XII)  
 $v^*$  — молекулярный объем (объем „молекулы“ в кристаллической решетке)  
 $W$  — вероятность энергетического перехода  
 $w$  — вероятность прыжка  
 $X$  — обозначение металлоида  
 $X_i$  — обобщенная сила  
 $x$  — относительная концентрация (молярная доля)  
 $x_O^0$ ,  $x_{\square}^0$  — равновесные концентрации дефектов  
 $y$ ,  $y_f$  — общая концентрация (ассоциированных и неассоциированных) примесных ионов (без индекса в гл. IV)  
 $\langle Ze \rangle_{эфф}$  — эффективный заряд  
 $z$  — число ближайших соседей  
 $D$  — диффузионная проницаемость (VI)

\* См. прим. на с. 3 и 10.

## ГРЕЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

- $\alpha$  — коэффициент расширения (I)
- $\alpha$  — альфа-лучи
- $\beta$  — изотермическая сжимаемость (XII)
- $\beta$  — бета-лучи
- $\Gamma$  — полуширина энергетического уровня (спектральной линии)
- $\gamma$  — постоянная Грюнайзена (XII)
- $\gamma$  — гамма-лучи
- $\Delta$  — сечение дислокации или границы между зернами
- $\Delta$  — приращение
- $\Delta W$  — рассеяние (диссоциация) энергии (XV)
- $\delta$  — фазовый сдвиг
- $E$  — энергия
- $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость
- $\eta$  — фактор асимметрии (XIV)
- $\theta$  — термоэдс
- $\theta_D$  — температура Дебая
- $\vartheta$  — фазовый угол
- $\kappa$  — диэлектрическая постоянная (I)
- $\Lambda$  — логарифмический декремент затухания
- $\lambda$  — длина волны
- $\mu_i$  — химический потенциал
- $\mu$  — подвижность
- $\mu$  — магнитный дипольный момент (XIII, XV)
- $\nu$  — частота колебаний кристаллической решетки
- $\rho$  — плотность
- $\sigma$  — электропроводность
- $\sigma$  — сечения захвата (X)
- $\tau$  — среднее время
- $\varphi$  — электрический потенциал
- $\varphi = \mu_{\square} / \mu_{\square}$  — отношение подвижностей дефектов (IV, XII)
- $\chi$  — теплота (энтальпия) ассоциации комплексов (XI)
- $\chi$  — модуль сдвига (XII)
- $\psi$  — знак функции
- $\omega_i$  — частота скачков
- $\omega$  — круговая частота переменного электромагнитного поля

## ПОЯСНЕНИЕ К НИЖНИМ ИНДЕКСАМ

- $a$  — активационный
- $a$  — ассоциация (IV, VIII, XII, XV)
- $a$  — анион (IV, VI, XV)
- $c$  — катион (IV, VI, XI, XV)
- $D$  — Дебай
- $D$  — диффузия
- $d$  — дислокация (VI)
- $d$  — диссоциация
- $d$  — диполь (XV)
- $F$  — Френкель
- $f$  — примесь (Fremdstoff)
- $f$  — образование дефектов (formation)
- $g$  — граница (grenze)
- $g$  — кристаллическая решетка (Gitter) (XIII)
- $i, \bigcirc$  — междузлие
- $k$  — поверхность отдельного кристаллического зерна (Kerngrenze) (VI)
- $k$  — комплекс (IV, VIII, IX, XIV)
- $L$  — Лармор

- l — жидкая фаза (liquid) (V)
- m — перемещение, миграции (IV, VIII, XI, XII, XIII).
- 0 — начальное значение
- p — совершенный (perfect)
- S — Шоттки
- s — твердая фаза (solid), (V)
- s — растворение (solution) (XII)
- s — поверхность (surface) (VI)
- s — спин (XIII)
- t — „меченый“ (tracer), (III)
- v, □ — вакансии
- V — объем
- винт — винтовая дислокация
- краев. — краевая дислокация
- пара — парная вакансия

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПОЯСНЕНИЯ

$\text{Na}_{\square}^{+}$  — обозначает вакансию в узле решетки, обычно занятом ионом  $\text{Na}^{+}$

$[\text{Ca}^{2+}\text{Na}_{\square}^{+}]$  — обозначает комплекс из иона  $\text{Ca}^{2+}$ , замещающего ион  $\text{Na}^{+}$  в узле решетки и вакансии  $\text{Na}_{\square}^{+}$ ; верхний индекс соответствует формальным зарядам ионов, а не избыточному заряду ионов (или дефектов) относительно нормальной решетки. В последнем случае мы должны были бы писать  $[\text{Ca}^{+}\text{Na}_{\square}^{-}]$  или  $[\text{Ca}^{+}\text{Na}_{\square}^{-}]$ , но при таком способе обозначения можно предположить, что Ca или Na находятся в необычном ионном состоянии.

«Хорошая книга — та, для написания которой автору не хватает всей первой половины его жизни и для исправления — второй».

*Ж.-Ж. Руссо*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Новые возможности применения ионных кристаллов в науке и технике, в частности в твердых топливных элементах и в измерительной аппаратуре, побуждают к более тщательному изучению этого класса твердых тел. Не следует также забывать, что значительная часть основных представлений физики и химии твердого тела своим возникновением и развитием обязана теоретическим и экспериментальным исследованиям ионных кристаллов, которые были выполнены самыми разнообразными методами — рентгеноструктурным, оптическим, меченых атомов, путем изучения резонансных спектров ЭПР, ЯМР, ЯКР, ЯГРС и т. д. Ионные кристаллы часто являются идеальными и для «модельных» опытов, позволяющих уяснить суть явлений, «затемненных» в других объектах исследования.

Несмотря на значительное число обзоров и книг, в которых так или иначе рассматриваются дефекты кристаллической решетки ионного кристалла (1—18), предлагаемая вниманию читателя монография может оказаться полезной в первую очередь для уяснения экспериментальных возможностей решения ряда принципиально важных задач науки о твердом теле с использованием метода меченых атомов и радиоактивных излучений. Рассмотренные в ней примеры взяты в значительной мере из работ автора, что объясняется лучшим знанием и пониманием смысла и методики собственных исследований. Главную задачу этого обзора мы видим не столько в изложении ряда результатов, тем более, что некоторые из них вряд ли являются окончательными и бесспорными, сколько в привлечении интереса возможно более широкого круга лиц, в первую очередь студентов, аспирантов и молодых научных работников — физиков и химиков — к тем широким возможностям, которые предоставляют изотопные методы при изучении ионных процессов в кристаллах, установлении форм существования примесей в твердых телах, исследовании кинетики простейших реакций обмена в гетерогенных системах и т. п. При этом нельзя отказаться от результатов, полученных рядом релаксационных, радиочастот-



ных и других методов, с которыми автор зачастую знаком лишь по литературе или, что называется, «из вторых рук». Последнее обстоятельство заведомо сказалось на качестве и полноте изложения соответствующих разделов книги.

Многие важные реакции в твердых ионных кристаллах почти или даже совсем не рассмотрены. Читателю можно рекомендовать обратиться к сборнику обзорных статей по реакционной способности твердых тел, изданному под редакцией В. В. Болдырева и К. Мейера [16]. Работы по радиационной химии ионных кристаллов, в частности исследования Викт. И. Спицына и В. В. Громова по изучению влияния радиоактивности твердых веществ на их физико-химические свойства безусловно заслуживают отдельного обзора монографического характера [18]. В то же время при первом чтении «твердотелец» может опустить главы V и X, представляющие скорее интерес для специалистов — радиохимиков.

Каждая глава книги снабжена библиографией, имеющей выборочный характер. Следует подчеркнуть, что список использованной литературы не претендует при этом на полноту — библиографические справочники по физике и химии ионных кристаллов насчитывают тысячи названий, так что сделанная «выборка» является в какой-то мере произвольной.

Автор благодарен своим ученикам и товарищам, особенно И. В. Мурину, за помощь в работе над книгой, а также за участие в написании ряда оригинальных и обзорных статей, ссылки на которые приведены в списке литературы.

Все возможные критические замечания и указания на упущения и недостатки работы будут приняты с глубокой благодарностью.

## УКАЗАТЕЛЬ ОБЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван Бюрен Х. Дефекты в кристаллах. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Орлова и В. Р. Регеля. М., 1962. 584 с.
2. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. Пер. с англ. Под ред. О. М. Полторака. М., 1969. 654 с.
3. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. Пер. с англ. Под ред. В. П. Жузе. М., 1956. 135 с.
4. Химия твердого состояния. Под ред. В. Гарнера. Пер. с англ. под ред. С. З. Рогинского. М., 1961. 543 с.
5. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. Пер. с англ. Под ред. В. А. Чуенкова. М., 1962. 222 с.
6. Хепней Н. Химия твердого тела. Пер. с англ. Под ред. В. В. Болдырева. М., 1972. 223 с.
7. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. Н. Г. Рябцева и В. П. Маширева. М., 1968. 314 с.
8. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Пер. с нем. А. В. Шехтера. Ч. 1. М. 1962. 415 с., ч. 2. М., 1963. 275 с.
9. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. Пер. с англ. Под ред. А. Ф. Иоффе. М., 1950. 304 с.
10. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. Под ред. Б. Д. Тазулахова. М., 1948. 504 с.
11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Пер. с англ. А. А. Гусева. М., 1963. 696 с.
12. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., 1962. 501 с.
13. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. Пер. с англ. Под ред. С. В. Тябликова. М., 1966. 567 с.
14. Physical chemistry. An advanced treatise. Ed. by H. Eyring, D. Henderson, W. Jost. Vol. 10. Solid State, N.Y.—L., 1970. 780 p.
15. Stassiw O. Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen. Berlin, 1959. 307 S.
16. Festkörperchemie. Beiträge aus Forschung und Praxis. Herausgegeben v. V. Boldyrev u K. Meyer. Leipzig, 1973. 565 S.
17. Point defects in solids. Ed. by Crawford J. H., Slifkin L. M. N. Y.—L. 1972. 556 p.
18. Спицын В. И., Громов В. В. Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел. М., 1973, 191 с.

## Глава I. ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Классификация дефектов и ограничения ионной модели

В настоящее время является общепризнанным представление о существовании в кристалле «термических дефектов», которые обуславливают ряд свойств реальных кристаллических структур и особенно отчетливо проявляются в явлениях переноса. Впервые гипотеза о термических дефектах была предложена в 1926 г. Я. И. Френкелем [1], который постулировал, что в результате тепловых флуктуаций некоторые ионы покидают свои нормальные места в решетке, занимая места в межузлиях (рис. 1, а). Впоследствии Шоттки [2] предположил, что равное число катионов и анионов уходит со своих нормальных мест в решетке, создавая катионные и анионные вакансии (рис. 1, б). Примером систем с преобладанием дефектов по Френкелю служат некоторые галогениды серебра ( $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ ). Предполагается, что в щелочно-галогенидных кристаллах термические нарушения принадлежат к типу дефектов по Шоттки.

Считая, что в случае нарушений по Шоттки вакансии находятся в термодинамическом равновесии с нормальными ионами, расположенными на внутренних или внешних поверхностях кристалла, для случая ионного кристалла типа  $\text{Me}^+\text{X}^-$  (скажем  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) можно получить выражение закона действующих масс

$$\left(\frac{n}{N}\right)\left(\frac{n}{N}\right) = \exp\left(-\frac{g}{kT}\right) = K^{-1}, \quad (\text{I.1})$$

где  $N$  — число нормальных катионных (или анионных) мест в кристалле;  $n$  — число вакансий одного знака;  $g$  — свободная энергия \* при постоянном давлении и температуре, необходимая для создания пары изолированных вакансий путем перемеще-

---

\* Мольные величины свободной энергии, энтальпии, энтропии и т. д. обозначаются заглавными буквами  $G$ ,  $H$ ,  $S$  и т. п. Соответствующие величины образования и миграции точечных дефектов для удобства и краткости, как это и принято в мировой научной литературе, обозначаются малыми буквами  $g = G/L$ ,  $h = H/L$ ,  $s = S/L$ , где  $L$  — число Авогадро.

ния одного катиона и одного аниона на внутреннюю или внешнюю поверхность кристалла.

В случае дефектов по Френкелю выражение закона действующих масс будет выглядеть аналогично:

$$\left(\frac{n'}{N_1}\right)\left(\frac{n'}{N_1}\right) = \exp\left(-\frac{g'}{kT}\right) = K^{-1}, \quad (1.2)$$

где  $n'$  — число катионных вакансий и число межузельных катионов;  $N_1$  — число нормальных катионных мест в кристалле;

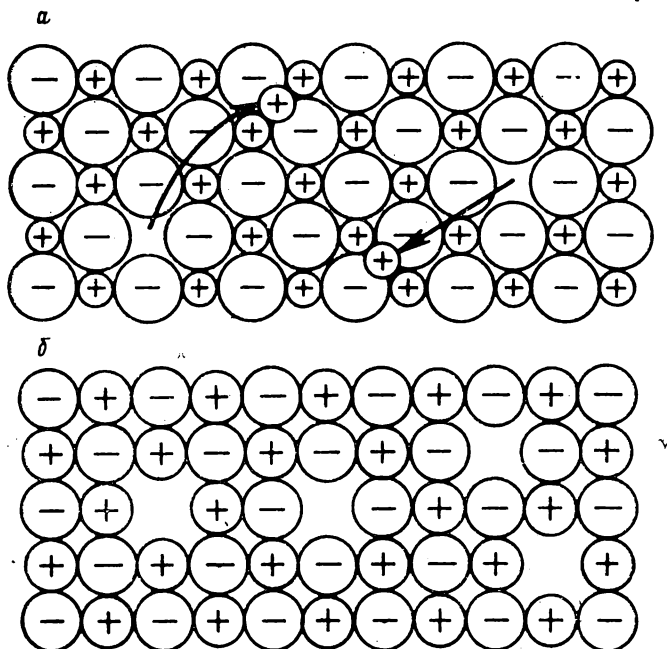


Рис. 1. Термические дефекты в ионном кристалле.

$a$  — по Френкелю;  $b$  — по Шоттки.

$N_1'$  — число доступных для катионов межузельных мест;  $g'$  — свободная энергия по Гиббсу, необходимая для удаления заданного иона из нормального положения в решетке в межузельное положение.

Если принять  $x_1$  и  $x_2$  за молярные доли двух взаимно дополняющих друг друга дефектов (катионных и анионных вакансий для дефектов по Шоттки, межузельных ионов и вакансий для дефектов по Френкелю), то можно обобщить выражения (1.1) и (1.2) в обычной форме произведения растворимостей

$$x_1 x_2 = K^{-1}, \quad (1.3)$$

где  $K^{-1}$  — константа растворимости.



В дальнейшем мы в основном ограничимся рассмотрением атомных дефектов в кристаллах галогенидов щелочных металлов и серебра. В связи с этим мы будем обычно пользоваться упрощенной моделью ионных кристаллов. В щелочно-галогидных кристаллах химическая связь действительно близка к чисто ионной, поскольку потенциалы ионизации атомов щелочных металлов низки, а сродство к электрону у атомов галогена весьма велико. Приведем значения электроотрицательности некоторых химических элементов по Полингу [3], гл. 3):

Li . . . . .	0,97	Ag . . . . .	1,42
Na . . . . .	1,01	F . . . . .	4,40
K . . . . .	0,91	Cl . . . . .	2,83
Rb . . . . .	0,89	Br . . . . .	2,74
Cs . . . . .	0,66	J . . . . .	2,21

Заметим, что степень ионности связи растет с увеличением разности электроотрицательностей и, следовательно, достигает максимума в случае кристаллов CsF и минимума для AgJ. В последнем случае химическая связь в значительной мере ковалентна.

В решетках галогидных солей металлов побочных подгрупп (Cu, Ag, Au и т. п.) наблюдается большая степень примеси ковалентной связи — электроотрицательности этих элементов относительно высоки. Ионы, подобные  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^+$ , имеют псевдоконфигурацию инертного газа ( $ns^2$ ,  $np^6$ ,  $nd^{10}$ ), такие катионы (при малом радиусе) обладают высокой поляризующей способностью, что обуславливает возникновение полярной связи (ковалентной связи с большой степенью разделения заряда) металл — галоген. Все же и в этом случае, по крайней мере при исследовании диффузионных процессов, с некоторой осторожностью можно ограничиться моделью чисто ионных кристаллов.

При повышении температуры кристалла термодинамически равновесные концентрации точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов) возрастают. Образование дефектов по Шоттки показывает, что в кристалле имеются некоторые источники вакансий. Наоборот, при понижении температуры часть дефектов исчезает на стоках. Природа этих источников и стоков выяснена сравнительно недавно. По-видимому, при этом важнейшую роль играют дефекты решетки высшего порядка — дислокации, границы зерен, микроскопические трещинки и т. п. Благодаря наличию подобных внутренних источников время установления термического равновесия в системе кристалл — точечные дефекты сравнительно слабо зависит от геометрических размеров кристалла. Однако при быстром охлаждении, например при закалке жидким азотом, точечные дефекты не всегда успевают уйти в стоки и как бы замораживаются в кристаллической решетке. Точечные дефекты в кристаллах могут

объединиться в пары (парные вакансии) или более крупные комплексы благодаря взаимодействию их эффективных зарядов или потому, что этому благоприятствуют упругие деформации.

Полное и окончательное выяснение природы и изучение детального поведения дефектов исключительно сложно. Свойства реального кристалла зависят от всей совокупности различных дефектов, взаимодействующих между собой, и определение парциальных концентраций дефектов различных типов, а также их ассоциатов, трудная задача. К счастью, в некоторых случаях в кристаллах преобладают обычные простые атомные дефекты (вакантные места в решетке, атомы в междузлиях, чужеродные атомы) и при математическом анализе результатов экспериментов рассматривать менее значимые дефекты нет необходимости.

В общем случае дефектного и загрязненного кристалла концентрация дефектов есть функция «истории» образца и содержания тех или иных примесей. Понятие «история образца» подразумевает условия образования и последующей термической и механической обработки кристалла, которые определяют наличие в нем «структурных дефектов», микроскопических трещин и пустот, областей, дезориентированных по отношению к осям симметрии кристалла, дислокаций.

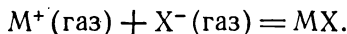
К образованию структурных дефектов могут привести: неравномерное нагревание или охлаждение кристалла; действие механических сил, вызывающих пластическую деформацию в кристалле; возникновение в процессе роста кристалла дополнительных центров кристаллизации; присутствие в расплаве, из которого растет кристалл, поверхностно-активных веществ, а также процессы коагуляции так называемых термических дефектов (см. ниже).

Количественное изучение влияния структурных дефектов на различные процессы, протекающие в кристалле, встречает на своем пути большие затруднения, так как пока практически невозможно получить кристаллы с воспроизводимыми количественно и качественно структурными дефектами. Среди попыток качественного исследования этих дефектов можно отметить работу Худлеса и Томсона [4], которые для изучения структурных дефектов в NaCl использовали радиографию.

Примесные дефекты возникают вследствие включения кристаллом при его образовании алиовалентных ионов. В кристаллах типа NaCl входление в решетку двухвалентных катионов требует по условию сохранения электронейтральности появления пустых мест в катионной части кристаллической решетки — катионных вакансий, равных по числу ионам примеси. Аналогичным образом в случае замещения ионов хлора в кристалле NaCl двухвалентными ионами серы  $S^{2-}$  в анионной части решетки появятся дополнительные анионные вакансии. Подробнее об этом сказано в следующих главах.

## § 2. Термодинамика точечных дефектов. Энергия образования дефектов

Поскольку величина  $g$ , входящая в равенства (I.1) и (I.2), равна  $h - Ts$ , где  $h$  — энтальпия, а  $s$  — энтропия образования пары дефектов, то стоит рассмотреть энергетические эффекты, сопровождающие этот процесс, несколько подробнее. Энергия решетки ионного кристалла  $MX$  вычисляется при стандартных условиях по реакции



Известно, что энергия решетки  $E_{\text{реш}}$  может быть выражена как

$$E_{\text{реш}} = N_0 \frac{Ae^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (\text{I.4})$$

Здесь  $A$  — константа Маделунга;  $x_0$  — межатомное расстояние;  $n$  — постоянная Борна, характеризующая потенциал сил отталкивания;  $N_0$  — число атомов в кристалле. Оценка постоянной  $n$  дается соотношением

$$\frac{1}{K} = \frac{(n-1)e^2 A}{18x_0^4},$$

где  $K = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}$  — сжимаемость кристалла. Межатомное расстояние  $x_0$  при этом принимается равным сумме радиусов катиона и аниона ( $R_+ + R_-$ ). В качестве примера можно указать, что для  $\text{NaCl}$  ( $K = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}^*$ )  $n = 9,4$ .

Процесс образования вакансии в подрешетке катиона можно мысленно разбить на три стадии:

1.  $M^+$  (в теле кристалла)  $\rightarrow M^+$  (газ)  $\rightarrow \varepsilon_1$ ;
2.  $M^+$  (газ)  $\rightarrow M^+$  (поверхность)  $\rightarrow \varepsilon_2$ ;
3. Релаксация ионов вокруг вакансии  $\rightarrow \varepsilon_3$ , где  $\varepsilon$  — энергия.

Из уравнения (I.4) следует, что

$$\varepsilon_1 = \frac{Ae^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Во второй стадии половина израсходованной энергии будет возвращена:

$$\varepsilon_2 = -\frac{1}{2} \varepsilon_1.$$

Без учета релаксации энергия образования вакансии

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{Ae^2}{2x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Рассмотрим процессы, происходящие в области образования вакансии. Так как катионная вакансия несет эффективный от-

---

\* 1 дина соответствует  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Н}$ .

рицательный заряд, то положительные ионы, окружающие вакансию, смещаются внутрь ее, а отрицательные раздвигаются наружу. Это приведет к поляризации ионов вблизи вакансий, поскольку поле около них будет асимметричным.

Используя электродинамику сплошных сред, можно рассчитать энергию  $\varepsilon_3$ , рассматривая катионную вакансию как сферическую полость радиуса  $R_+$  внутри однородного материала с диэлектрической постоянной  $\kappa$ . Так как катионная вакансия имеет отрицательный эффективный заряд  $e$ , то материал вокруг нее поляризован и энергия поляризации

$$P_+ = -\frac{e^2}{2R_+} \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) = \varepsilon_3.$$

Таким образом, за счет поляризации энергия образования вакансии  $\varepsilon_{v+}$  уменьшается и будет равна сумме  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + P_+$ . Иначе

$$\varepsilon_{v+} = \frac{Ae^2}{2(R_+ + R_-)} \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) - \frac{e^2}{2R_+} \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right).$$

Заметим, что в этом уравнении межатомное расстояние заменено суммой радиусов  $(R_+ + R_-)$ . Подобным же образом энергия образования анионной вакансии

$$\varepsilon_{v-} = \frac{Ae^2}{2(R_+ + R_-)} \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) - \frac{e^2}{2R_-} \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right).$$

Поляризация может снижать энергию образования дефекта на несколько электрон-вольт. Так, например, энергия образования пары дефектов по Шоттки ( $\varepsilon_f = \varepsilon_{v+} + \varepsilon_{v-}$ ) в NaCl равна 1,86 эВ ( $2,97 \cdot 10^{-19}$  Дж) с учетом поляризации и 7,94 эВ ( $11,7 \times 10^{-19}$  Дж) без учета последней. Следовательно, концентрация дефектов этого типа в NaCl была бы в отсутствие поляризации ничтожно мала из-за высокой энергии образования этой соли.

Так как в кристаллах с ионной связью радиусы анионов, как правило, значительно больше радиусов катионов, то  $\varepsilon_{v-}$  будет больше  $\varepsilon_{v+}$ . Это обстоятельство наряду с пространственными трудностями, связанными с внедрением аниона в междоузлие, препятствует образованию дефектов по Френкелю в анионной подрешетке, за исключением некоторых особых случаев. Не всегда возможно рассчитать, какие дефекты по Шоттки или по Френкелю (в катионной подрешетке) будут преобладать в данном кристалле, и даже в самых «простых» случаях (NaCl, AgBr и т. п.) все еще нет абсолютного единства во мнениях. Вообще говоря, в структурах с более плотноупакованной решеткой предпочтительнее дефекты по Шоттки, поскольку энергия, необходимая для перемещения иона  $M^+$  в междоузлии, будет больше энергии образования анионной вакансии.

Поэтому следует все же полагать, что в стехиометрических NaCl и KCl более предпочтительны дефекты по Шоттки. Для более открытых структур и для соединений, в которых радиус



катионной вакансии значительно меньше  $R_-$ , энергия образования иона  $M^+$  в междоузлии становится меньше энергии образования анионной вакансии, и дефекты по Френкелю в катионной подрешетке будут преобладающими. Отметим, что небольшие катионы имеют высокую поляризующую способность и, следовательно, когда такой ион занимает промежуточное положение в междоузлии, должна наблюдаться значительная поляризация с соответствующим возрастанием энергии связи.

Надо думать, что в таких кристаллах, как бромид серебра ( $R_{Ag^+}$  составляет  $1,13 \text{ \AA}$ , или  $1,13 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $R_{Br^-}$  составляет  $1,96 \text{ \AA}$ , или  $1,96 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ), доминируют дефекты по Френкелю.

### § 3. Взаимодействие точечных дефектов. Облако Дебая-Хюккеля

В случае одинаковых дефектов упругое и кулоновское взаимодействия, как правило,\* приводят к отталкиванию. Однако между такими дефектами существует и притяжение, причиной которого является квантовомеханическое обменное взаимодействие, приводящее к минимуму на кривой энергии взаимодействия при некотором значении межатомного расстояния. Глубина этого минимума обычно тем меньше, чем больше межатомное расстояние, которое ему соответствует. Если силы притяжения окажутся достаточно большими, дефекты будут сближаться до тех пор, пока не создадут устойчивую конфигурацию. Следует заметить, что вовсе не обязательно, чтобы на потенциальной кривой наблюдался бы единственный минимум, соответствующий ближайшим соседним положениям; минимум может достигаться и при расположении дефектов на большем расстоянии друг от друга. В случае, когда глубина минимума превышает энергию теплового движения ( $kT$ ), она может оказаться существенной для определения устойчивой конфигурации дефектов (в форме димеров, тримеров, кластеров и даже надрешеток).

Неодинаковые по эффективному заряду дефекты очень сильно взаимодействуют между собой, так как в этом случае электрические силы приводят к притяжению, а не к отталкиванию. Подобные дефекты стремятся мигрировать друг к другу до тех пор, пока не уравновесятся упругие напряжения и электростатические взаимодействия. Сказанное распространяется не только на чисто ионные дефекты, но и на случай взаимодействия электронных и ионных дефектов. Классическим примером являются F-центры, в которых электроны ассоциируют с анионными вакансиями в ионном кристалле. Эффективное положительное поле вакансий связывает при этом электроны в водородоподобные комплексы. Ассоциаты — ионная вакансия — многозарядный ион, подобные, например, анионной вакансии в бромиде се-

---

\* С исключениями мы познакомимся, например, в главе XV (образование пар  $K^+ - K^+$  в решетке  $NaCl$ ).

ребра, ассоциированной с сульфид-ионом ( $S^{2-}$ ), будут в дальнейшем предметом многократного обсуждения.

Такие комплексы из дефектов вполне устойчивы. В некоторых случаях было экспериментально обнаружено, что каждый акт сближения двух дефектов приводит к появлению напряжений, которые снимаются за счет перегруппировки ионов, находящихся в непосредственной близости от них. Это означает, что локальная конфигурация, отличающаяся от конфигурации всей решетки в целом, имеет более низкую потенциальную энергию; измененная конфигурация или симметрия существует при этом только в пределах очень небольшого объема, испытывающего на себе влияния дефектного комплекса. Размеры такой «возмущенной» области кристалла могут быть в ряде случаев определены хотя бы радиочастотными методами (см. главу XIII).

При расчете энергий образования дефектов до сих пор нами допускалось, что дефекты не взаимодействуют, но, как мы видим, это лишь первое приближение. В этом параграфе мы ограничимся простейшим случаем электростатического взаимодействия, при этом, как уже говорилось, дефекты с одинаковым эффективным зарядом отталкиваются, с разным — притягиваются. Таким образом, вокруг каждого дефекта образуется противоположно заряженное «облако Дебая — Хюккеля», подобно тому, как это имеет место в жидких электролитах. Радиус такого облака в приближении Дебая равен

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{4\pi q^2 \sum n_i z_i^2}} = \sqrt{\frac{v \epsilon k T}{4\pi q^2 \sum x_i z_i^2}}.$$

Здесь  $z_i q$  — заряд  $i$ -го дефекта;  $n_i$  — число таких дефектов в  $1 \text{ см}^3$ ;  $x_i = \frac{n_i}{N} = n_i v$ , где  $v = \frac{1}{N}$  — молекулярный объем, т. е. объем, приходящийся на одну молекулу кристалла МХ.

В интересующем нас сейчас симметричном случае ( $z_1 = z_2$ ) для коэффициента активности получаем следующее выражение:

$$f_i = 1 - \frac{q^2 z_i^2}{2\epsilon k T l_D}.$$

Для ионных кристаллов теория Дебая «работает» при низких концентрациях дефектов  $x_i < (10^{-5} - 10^{-4})$ . При этом концентрации дефектов в уравнениях (I.1 и I.2) следует заменить активностями, т. е. помножить  $x$  на  $f$ , и, следовательно, уравнение (I.3) примет вид

$$x_1 x_2 = K^{-1} f^2 = \exp\left(-\frac{g'}{kT}\right) f^{-2}.$$

Так как  $g' = h' - Ts'$ , где  $h'$  — энтальпия, а  $s'$  — энтропия, то ясно, что эффективная энтальпия образования пары дефектов уменьшается, становясь равной

$$h'_{\text{эфф}} = h' - \frac{q^2 z_i^2}{\epsilon l_D}.$$

Б 301068

Однако поправка Дебая — Хюккеля мала. Так, например, для хлорида натрия при температуре плавления она составляет всего лишь 0,03—0,06 эВ, что пренебрежимо мало, так как не превышает ошибки экспериментального определения величины  $h'$ .

Сказанное не означает, что электростатического взаимодействия дефектов разных знаков недостаточно для образования достаточно прочных ассоциатов, играющих, например, известную роль в процессе самодиффузии. С этим мы еще познакомимся в одном из следующих параграфов.

#### § 4. Аномальное термическое расширение. Аномалия теплоемкости

Весьма точные определения коэффициентов объемного расширения, выполненные Стрелковым [5, 6], показали, что при температурах, близких к точкам плавления, наблюдается аномальное расширение кристаллов хлорида и бромида серебра. Лоусон [7] заметил, что мы имеем дело с процессом, идущим с определенной энергией активации — 7100 кал/моль\* для AgCl и 10 500 кал/моль для AgBr. В последнем случае это значение энергии активации удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанной энергией образования дефектов по Френкелю и со значениями, найденными из других опытов, хотя бы из изотерм электропроводности смешанных кристаллов  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  (см. гл. IV). В случае AgCl согласие хуже, но имеющееся расхождение может быть объяснено ошибками опыта. Впрочем и в случае AgBr достигнутое согласие возможно в значительной мере иллюзорно, так как вблизи точки плавления основной для кристалла AgBr тип беспорядка по Френкелю может существенно осложниться примесью дефектов по Шоттки, образованием пар вакансий, кластеров и т. д.

Забегая вперед, заметим, что так называемые активационные объемы диффузии\*\* с ростом температуры быстро растут для AgBr от 22,4 см<sup>3</sup>/моль при 180°С до 33,2 см<sup>3</sup>/моль при 300°С, а для AgCl от 28,2 см<sup>3</sup>/моль при 200°С до 46,0 см<sup>3</sup>/моль при 350°С. Это обстоятельство, видимо, связано (хотя с этим не все согласны) с изменением характера беспорядка. Другими словами, с ростом температуры происходят вполне реальные изменения в преимущественном типе дефектов, и к сравнению средних энергий активации, определенных разными методами, зачастую для различных интервалов температур, надо подходить очень осторожно.

Не может быть сомнения в том, что присутствие дефектов в кристаллической решетке может вызвать изменение плотности

\* 4,1868 Дж соответствует 1 кал.

\*\* Активационные объемы диффузии определяются суммой двух факторов — изменением объема кристалла при образовании дефекта и расширением решетки, сопровождающим элементарный диффузионный акт. Подробнее см. гл. XII.

кристалла. Пользуясь величиной постоянной решетки  $a$ , определенной рентгенографически, можно рассчитать плотность кристалла по формуле  $\rho = \frac{Mn}{La^3}$  (где  $M$  — молекулярный вес,  $n$  — число молекул в элементарной ячейке,  $L$  — число Авогадро).

Величина плотности, определенная непосредственно экспериментально, всегда меньше рассчитанной по приведенной формуле. Если ограничиться континуальным приближением,\* то при статистическом распределении дефектов геометрическое изменение объема  $\Delta V$  равно вычисленному по изменению параметра решетки, т. е.  $\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta a}{a}$ . При образовании дефектов по Френкелю релаксация решетки вокруг вакансий и межузловых ионов приводит к изменению постоянной решетки и изменению плотности

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_F = -\frac{\Delta V}{V} = -\frac{3\Delta a}{a},$$

т. е. экспериментально измеренная плотность должна совпадать с вычисленной в пределах точности эксперимента.

Образование дефектов по Шоттки сопровождается выходом ионов на поверхность и дополнительным увеличением объема кристалла за счет пристроенных снаружи молекул (пар ионов). Тогда

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_S = -\frac{3\Delta a}{a} - \frac{n}{N},$$

где  $\frac{n}{N}$  — концентрация дефектов. Из последней формулы следует, что измеренная плотность кристаллов, содержащих дефекты по Шоттки, должна быть меньше величины, рассчитанной по параметру решетки. Таким образом, сравнение результатов измерений  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  и  $\frac{\Delta a}{a}$  может дать ответ на вопрос о типах возникающих дефектов.

В качестве примера можно обратиться хотя бы к результатам, полученным группой Пайзла [8, 9], где изменение плотности  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  сопоставлялось не только с изменением постоянной решетки, но и с концентрацией анионных вакансий. Изменение числа дефектов проводилось облучением кристалла LiF рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами. Возникающие при этом анионные вакансии захватывали электроны ионизации с образованием F- и M-центров окрашивания, концентрация которых определялась по величине оптического поглощения в F- и M-полосах. Из сравнения экспериментальных результатов с теоретическими ( $\Delta a/a = -1/3 \Delta\rho/\rho$  — в случае беспорядка по Френкелю и  $\Delta a/a =$

\* В континуальной модели дефект рассматривается как искажение континуума, обладающего свойствами макроскопического кристалла.



$= -\frac{1}{3} \Delta\rho/\rho + \Delta n/n$  — для дефектов по Шоттки) следует, что облучение кристаллов фторида лития вызывает образование дефектов типа френкелевских.

Хорошо известно электролитическое окрашивание щелочно-галогенидных кристаллов, помещенных в постоянное электрическое поле при повышенной температуре. При этом в кристалле наблюдается изменение концентрации вакансий, обнаруживаемое по изменению плотности. В работе Андреева и сотрудников [10] измерение плотности окрашенных образцов бромидов калия производилось флотационным методом в термоградиентной трубке с точностью  $5 \cdot 10^{-6}$ . Результаты показывают, что образование ионных вакансий (КВг характеризуется беспорядком по Шоттки) происходит не только за счет процессов на поверхностях кристалла, но и за счет внутренних источников точечных дефектов, видимо, дислокаций. Детали техники эксперимента описаны в [11].

Изучение процесса термического расширения монокристаллов NaCl было проведено Ларедо [12]. Изменение линейного расширения хлорида натрия рентгеновским методом в интервале  $20-770^\circ\text{C}$  показало, что температурная зависимость теплового расширения выше  $550^\circ\text{C}$  явно связана с концентрацией термических вакансий (дефектов по Шоттки). Аномальное тепловое расширение за счет вакансий экспоненциально зависит от  $1/T$ . Значение энергии активации, равное 2 эВ, хорошо согласуется с величиной энергии образования пар дефектов по Шоттки, полученных из данных по ионной проводимости.

Значительный методический интерес представляют прецизионные измерения параметра решетки и макроскопической длины монокристаллического KCl, причем последнее было выполнено с применением лазерной техники [13]. Подобный эксперимент позволил определить равновесную концентрацию вакансий в KCl при температурах, весьма близких к температуре плавления.

Учитывая, что образование дефектов требует затраты энергии, можно ожидать увеличения удельной теплоемкости при температурах, отвечающих заметному повышению концентраций дефектов. Это действительно наблюдалось в случае галогенидов серебра и щелочных металлов AgCl [14], AgBr [15–17], NaCl, KCl и KBr [18]. Полученные при этом значения величин термодинамических параметров (энтальпии и энтропии), характеризующих процесс образования дефектов, в ряде случаев вполне удовлетворительно согласуются с результатами диффузионных измерений, описанных ниже, в третьей главе.

Если для изучения процесса дефектообразования используются измерения удельной теплоемкости  $c_p$  и одновременно определяются коэффициенты объемного расширения  $\alpha$ , то можно проверить полученные результаты, применив термодинамическое соотношение

$$\Delta\left(\frac{1}{c_p}\right) \Delta K = -TV\Delta^2\left(\frac{\alpha}{c_p}\right),$$

где  $\Delta$  обозначает разницу между идеальным и реальным дефектным кристаллом;  $K$  — адиабатическая сжимаемость;  $T$  — абсолютная температура и  $V$  — молекулярный объем [17].

### **§ 5. Диффузия в ионных кристаллах с позиций теории переходного состояния**

Диффузия собственных ионов и атомов примесей обуславливает ряд кинетических процессов, протекающих в твердых ионных кристаллах — явление «холодного» спекания, реакции в твердых фазах, образование пленок побежалости, возникновение скрытого фотографического изображения и др. Скорость фазовых превращений и скорость обмена в гетерогенных системах — осадок с раствором или с газовой фазой — также в ряде случаев обусловлены скоростью диффузии или самодиффузии в кристаллах твердой фазы.

Определение коэффициентов диффузии собственных ионов и атомов примесей существенно важно для изучения структуры реального кристалла и для наблюдения протекающих в нем процессов. «Диффузионный» анализ в ряде случаев существенно дополняет наши знания, полученные при помощи других, ставших классическими методов — рентгеноструктурного и термического анализа, определения внутренней поверхности и пористости по адсорбции паров или красителей и т. д.

Изучение диффузии совершенно непосредственным образом связано с изучением точечных и линейных дефектов, с исследованием процессов разупорядочения кристаллической решетки, со всей совокупностью опытных данных, лежащих в основе теории реального кристалла. Коэффициент диффузии собственных ионов кристалла чаще всего есть функция температуры вида

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.5)$$

где  $D_0$  — постоянная;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура опыта, а  $Q$  — энергия активации.

Если графически представить зависимость потенциальной энергии диффундирующего атома от его положения в кристаллической решетке, то минимумы будут соответствовать узлам решетки и (или) определенным межузельным положениям. Путь диффундирующего атома между двумя «равновесными» позициями протекает через область с относительно максимальной энергией, обычно совпадающей с седловой точкой на трехмерной диаграмме потенциальной энергии или расположенной вблизи нее. Вполне естественной является попытка применения обычной в химической кинетике теории переходного состояния

к осмысливанию процесса диффузии. В теории переходного состояния делается предположение, что при достижении «представляющей точки» — в нашем случае диффундирующим атомом — седловой точки, соответствующей активированному состоянию, представляющая точка никогда не возвращается обратно, если ее скорость направлена из потенциальной ямы. Другими словами, теория переходного состояния дает правильный результат, когда возможность того, что диффузионный перескок прервется, мала.

Частота преодоления препятствия в теории переходного состояния дается отношением статистических сумм конфигураций, отвечающих седловой точке и положению равновесия перед препятствием. Возможные отклонения от равновесного распределения при этом не учитываются. Из этих предположений следует, что величиной, стоящей в экспоненте уравнения скорости рассматриваемой нами диффузионной реакции, является разность  $\Delta g$  свободных энергий Гиббса конфигураций, соответствующих активизированному состоянию (седловая точка) и основному состоянию перед препятствием.

Таким образом, при выполнении некоторых условий коэффициент диффузии можно выразить формулой

$$D = \gamma a^2 \bar{\nu} \exp \frac{\Delta S}{R} \exp - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (1.6)$$

где  $\gamma$  — численная величина порядка единицы, зависящая от геометрии решетки;  $a$  — параметр решетки;  $\bar{\nu}$  — частота колебаний, обычно принимаемая равной частоте Дебая (иногда без достаточных на то оснований);  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  — изменение энтропии и энтальпии при диффузионном скачке. Если процесс диффузии требует наличия термических дефектов (вакансий, межузловых ионов), то в величину  $\Delta S$  и  $\Delta H$  входят члены, связанные как с образованием, так и с перемещением дефектов:  $\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m$ ;  $\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$ .

Отметим то обстоятельство, что при образовании дефектов изменение энтропии кристалла происходит не только за счет изменения конфигурации рассматриваемой системы, но и вследствие того, что дефект оказывает влияние на частоты колебаний атомов  $\nu$ , находящихся вблизи дефекта. Если (как обычно и бывает) в результате дефектообразования частоты колебаний окрестных атомов снижаются до  $\nu'$ , то это дает положительную энтропию колебаний  $\Delta S = L3k \ln(\frac{\nu}{\nu'})$ , связанную с возникшим дефектом.

Из сравнения уравнений (1.5) и (1.6) видно, что частотный параметр  $D_0$  и теплоту диффузии  $Q$  можно определить следующим образом:

$$D_0 = \gamma a^2 \bar{\nu} \exp \frac{\Delta S}{R}, \quad Q = \Delta H.$$

Таким образом, надо заметить, что поскольку  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где  $\Delta H$  — энтальпия, а  $\Delta S$  — энтропия активации, то функция Аррениуса

$$\exp(-\Delta G/RT) = \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left( -\frac{\Delta H}{RT} \right),$$

и при построении зависимости  $\ln D$  от  $1/T$  по наклону кривой мы находим не функцию  $\Delta G$ , а величину  $Q = \Delta H$ .\*

Предэкспоненциальный множитель, как видно из приведенных соотношений, дает произведение  $\sqrt{\exp \Delta S/R}$ . Естественно, что величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , если они температурно-независимы, не связаны никаким термодинамическим отношением, но при рассмотрении температурной зависимости следует иметь в виду, что  $T \frac{dS}{dT} = \frac{dH}{dT}$ .

Несмотря на хорошо известные ограничения рассмотренной модели, основанной на теории абсолютных скоростей реакции, мы буквально вынуждены (хотя бы из эвристических соображений) ею широко пользоваться.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenkel J. Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körper. — «Zs. f. Physik», 1926, Bd. 35, Nr 819, S. 652—669.
2. Schottky W. Über dem Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten. — «Zs. phys. Chemie», 1935.
3. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. Пер. с англ. Под ред. И. В. Тананаева. М., 1968. 361 с.
4. Hoodless J. M., Thompson S. J. Crystal fine-structure, conductivity and cation self-diffusion in sodium chloride. — «Phyl. Mag.», 1959, vol. 4, No 46, p. 1131—1141.
5. Strelkov P. G. Die Wärmekonstanten bei hohen Temperaturen I Dilatometer zur Messung linearer Ausdehnungskoeffizienten. «Phys. Zs. Sowiet», 1937, Bd. 12, Nr 1, S. 23—24.
6. Strelkov P. G. Der Ausdehnungskoeffizient von Chlor- und Bromsilber. — «Phys. Zs. Sowiet», 1937, Bd. 12, Nr 1, S. 73—82.
7. Lawson A. Thermal expansion in silver halides. — «Phys. Rev.», 1950, vol. 78, No2, p. 185—187.
8. Balzer R., Peisl H., Waidelich W. Nachweiss von Frenkeldefekten in röntgenbestrahltem LiF. — «Phys. Stat. Sol.», 1966, Bd. 15, Nr 2, S. 495—500.
9. Peisl H., Spalt H., Waidelich W. X-ray diffuse scattering in  $\gamma$ -irradiated LiF. — «Phys. Stat. Sol.», 1967, Bd. 23, Nr1, S. K—75+K—78.
10. Андреев Г. А., Семушкин Г. Б., Цикин А. Н. Изменение концентрации вакансий в кристаллах КВг при электролитическом окрашивании. — Физика твердого тела, 1967, т. 9, вып. 11, с. 3257—3263.
11. Андреев Г. А. Образование и отжиг точечных дефектов в кристаллах. — Изв. Акад. наук СССР, сер. неорг. матер., 1971, т. 7, № 8, с. 1358—1364.
12. Laredo E. Etude par rayons X de la dilatation de NaCl à haute temperature. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, t. 30, No 5, p. 1037—1042.

\* Мы полагаем, что как  $\Delta H$ , так и  $\Delta S$  суть «слабые» функции температуры.

13. Guerard B., Peisl H., Waidelich W. Equilibrium vacancy concentration in KCl. — «Phys. Stat. Sol.», 1968, Bd. 29, Nr I, S. K59—K61.
14. Kobayashi K. Heat capacity and lattice defects of silver chloride. — «Phys. Rev.», 1952, vol. 85, No I, p. 150—151.
15. Kan zaki H. Lattice defects in silver bromide. — «Phys. Rev.», 1951, vol. 81, No 5, p. 884—885.
16. Pochopski F. Heat capacity and thermal diffusivity of silver bromide. — «J. Chem. Phys.», 1953, vol. 21, No 9, p. 1539—1540.
17. Lawson A. Thermodynamic consistency of data on AgBr. — «J. Chem. Phys.», 1957, vol. 27, No 2, p. 598—599.
18. Leadbetter A. J., Settatree G. R. Unharmonic effects in the thermodynamic properties of solids. IV. The heat capacities of NaCl, KCl and KBr between 30 and 500°C. — «J. Phys.» (Proc. Phys. Soc.), 1969, vol. 2, C, No 3, p. 385—403.

## Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Применение изотопов к изучению процессов диффузии в ионных кристаллах

Применение радиоактивных изотопов и их излучений в физике и химии твердого тела охватывает широкую область явлений. Однако чаще всего радиоактивные изотопы применяются для исследования разнообразных кинетических процессов в твердой фазе. Здесь они могут быть использованы для изучения либо поведения неотличимых по химическим свойствам собственных атомов, либо поведения малых количеств посторонних атомов (примесей). К первому случаю относятся разнообразные явления, в основе которых лежит процесс самодиффузии. Роль радиоактивных изотопов при изучении самодиффузии совершенно очевидна. В настоящее время с помощью радиоизотопов процесс самодиффузии исследован в большинстве простых тел. Что касается процессов миграции примесных атомов, то этому вопросу посвящается большое число работ, где с помощью радиоактивности удается проследить, например, различные явления переноса — диффузии, обмена, дрейфа в электрическом поле и т. д.

Весьма своеобразным вариантом диффузионного метода является эманационный метод,\* основанный на диффузии радиоактивной эманации из твердого образца [1—3]. Следует отметить, что эманационная способность есть функция температуры, величины внутренней поверхности, кристаллической структуры и т. д. При всех достоинствах эманационного метода он содержит ряд ограничений; так как не дает прямых сведений о подвижности собственных элементов кристаллической решетки. Материнские вещества, порождающие при своем распаде эманацию, очень часто не способны давать смешанные кристаллы с

---

\* Подробнее см. гл. XI.

изучаемым веществом и, следовательно, не могут быть абсолютно равномерно распределены по всему объёму. Наконец, в ряде случаев они вытесняются при подогреве на поверхность кристалла, и тем самым область изучаемых температур становится ограниченной. Поэтому данные эманационных измерений необходимо дополнить изучением процесса диффузии собственных и примесных ионов решетки.

Для определения коэффициентов самодиффузии в твердых телах тонкий слой радиоактивных атомов наносят на поверхность образца (торцовую поверхность цилиндра) путем электролитического осаждения, конденсации радиоактивных паров или осаждения слоя радиоактивного вещества из раствора. Ввиду малой толщины этого слоя поглощением излучения в нем обычно можно пренебречь.

Функция распределения в диффузионной среде радиоактивных атомов, первоначально находившихся на поверхности тела в виде тонкого слоя, выражается формулой

$$f(x) = \frac{q}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (\text{II.1})$$

где  $x$  — расстояние от поверхности;  $D$  — коэффициент диффузии;  $t$  — время прогрева образца или время диффузии;  $q$  — нормирующий множитель, равный общему числу активных атомов. Формула (II.1) верна для случая диффузии в «полупространстве», ограниченном бесконечной плоскостью.

Рассмотрим ряд конкретных методов определения коэффициентов диффузии собственных и примесных атомов и ионов в твердых телах. Наиболее широко распространенными способами являются абсорбционный метод (поглощения излучения) и метод секционирования.

**Абсорбционный метод** основан на изучении поглощения диффузионной средой корпускулярного излучения диффундирующих атомов, что дает возможность судить о глубине их проникновения. В зависимости от характера излучения, испускаемого радиоактивным изотопом, измерение активности и расчет коэффициента диффузии производят различными способами.

При определении коэффициентов диффузии с помощью  $\beta$ -активных веществ следует помнить, что  $\beta$ -частицы, испускаемые радиоактивными ядрами, обладают непрерывным энергетическим спектром. Комбинация ряда факторов — непрерывного распределения  $\beta$ -частиц по энергиям, рассеяния и торможения электронов в веществе — приводит к тому, что ослабление потока  $\beta$ -частиц, идущих более или менее широким пучком от источника к детектору излучения (например, счетчику импульсов), носит характер, близкий к экспоненциальному. Измеренная активность  $I$  экспоненциально уменьшается с толщиной слоя тормозящего и рассеивающего вещества:

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad (\text{II.2})$$

где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения. Таким образом, активность излучения атомов, углубившихся вследствие диффузии на расстояние  $x$ , уменьшается в результате поглощения в  $e^{\mu x}$  раз.

Если  $I_0$  и  $I$  представляют собой первоначальную  $\beta$ -активность и  $\beta$ -активность после диффузионного отжига соответственно, то отношение активностей  $I/I_0 = A$  выразится формулой

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \exp(-\mu x) dx = e^{\frac{z^2}{2}} [1 - \Phi(z)]. \quad (\text{II.3})$$

Здесь

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-\frac{x^2}{2}} dx \quad (\text{II.4})$$

$$z = \mu \sqrt{2Dt}. \quad (\text{II.5})$$

Иначе говоря,  $\Phi(z)$  — интеграл вероятностей, значения которого даны в таблицах [4]. Графическое решение уравнения (II.3) представлено на рис. 2. Определив  $A$  из опыта, мы можем найти величину  $z$ .

Как следует из равенства (II.5),  $D$  можно вычислить по формуле

$$D = z^2 / 2\mu^2 t. \quad (\text{II.6})$$

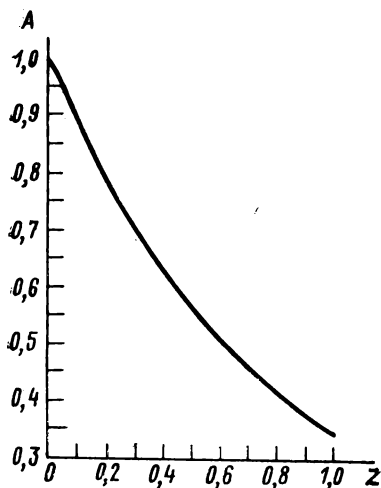


Рис. 2. График функции  $A = 2e^{z^2/2} [1/2 - \Phi(z)]$ .

Как величина коэффициента поглощения  $\mu$ , так и форма кривой поглощения зависит от вида детектирующего прибора, размеров источника излучения и их взаимного расположения. При определении коэффициента  $\mu$  необходимо использовать фильтры из того же (или из близкого по атомному номеру) вещества, что и среда диффузии. Их следует помещать непосредственно на образец с нанесенным на его поверхность активным слоем. Во избежание добавочного рассеяния  $\beta$ -частиц от краев фильтров последние не должны выходить за пределы образца.

Кривую поглощения можно не снимать, если нас интересует только энергия активации процесса диффузии. Достаточно, варьируя время диффузионного отжига  $t$ , снять кривые зависимости  $A = \frac{I}{I_0}$  от  $t$  при двух различных температурах —  $T_1$  и  $T_2$ . Так как  $A$  является функцией произведения коэффициента диффузии  $D$  на время отжига  $t$ , то при равных значениях  $A$  про-

изведения  $Dt$  также будут равны. Если принять, что  $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$  (I.5), то при этом можно писать:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{D_1}{D_2} = \exp \left[ -\frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (\text{II.7})$$

Следовательно,

$$Q = R \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (\text{II.8})$$

Формула (II.8), естественно, имеет весьма общее значение (см., например, гл. V § 2). Заметим, что в случае природных, обычно поликристаллических и весьма неоднородных по структуре минеральных веществ процесс диффузии (даже не осложненной реактивно, например, для благородных газов) часто идет так, как если бы коэффициенты диффузии и соответствующие теплоты не были одинаковыми для всех атомов, а были бы распределены в некотором «спектре». Выявление спектра теплот диффузии возможно с помощью расчетных приемов, разработанных рядом авторов [5].

При определении коэффициента диффузии с помощью  $\alpha$ -активных веществ следует иметь в виду, что пробег  $\alpha$ -частиц в веществе значительно меньше, чем пробег  $\beta$ -частиц. Поэтому абсорбционный метод определения коэффициентов диффузии с помощью  $\alpha$ -активных изотопов является более чувствительным; однако наличие сравнительно малого числа элементов, изотопы которых испускают  $\alpha$ -частицы, сильно ограничивает его возможности.

Если радиоактивные атомы, излучающие  $\alpha$ -частицы, были нанесены на поверхность образца в виде очень тонкого слоя, то для вычисления коэффициента диффузии  $\alpha$ -активного вещества можно воспользоваться уравнением

$$I = I_0 \int_0^x \frac{1}{V \pi D t} \left( 1 - \frac{x}{R_\alpha} \right) e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = I_0 \Phi(y) - \frac{I_0}{y \sqrt{\pi}} (1 - e^{-y^2}), \quad (\text{II.9})$$

$$\text{где} \quad y = \frac{R_\alpha}{2 \sqrt{D t}}. \quad (\text{II.10})$$

В этих формулах  $I_0$  — начальная  $\alpha$ -активность поверхности, на которую был нанесен меченый слой атомов;  $I$  — активность после диффузионного отжига;  $R_\alpha$  — пробег  $\alpha$ -частиц, испускаемых применяемым изотопом в исследуемом веществе.

Величина

$$\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x}{R_\alpha} \right) = \frac{2\pi R_\alpha (R_\alpha - x)}{4\pi R_\alpha^2}$$

выражает относительную долю  $\alpha$ -частиц, испускаемых на глубине  $x$  от поверхности кристалла и незатормозившихся до выхода из образца. Остальные обозначения те же, что и в уравнениях (II.1) — (II.5).



Метод определения коэффициентов диффузии с помощью ядер отдачи имеет ограниченную область применения, так как практически требует наличия  $\alpha$ -активного индикатора с удобным периодом полураспада, дочернее вещество которого было бы также радиоактивно и удобно для измерений. Пригодными для подобных определений оказываются некоторые изотопы свинца (например, ThB), висмута (ThC) и радия ( $^{226}\text{Ra}$ , ThX).

Метод ядер отдачи позволяет определить коэффициент диффузии порядка  $R_{\text{отд}}^2/t$ , где  $R_{\text{отд}}$  — пробег ядер отдачи в исследуемом веществе, а  $t$  — время диффузии. Поскольку в случае  $\alpha$ -распада пробег ядер отдачи в твердых телах составляет величину порядка  $10^{-6}$  (см., например, [6]), то этот метод

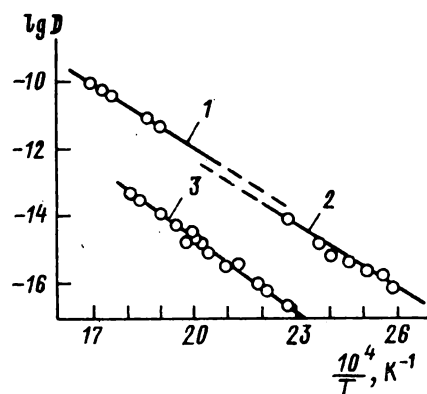


Рис. 3. Коэффициент самодиффузии ионов свинца в  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbJ}_2$  как функция  $1/T$ .

1 —  $\text{PbJ}_2$ , метод поглощения  $\alpha$ -частиц; 2 —  $\text{PbJ}_2$ , метод поглощения ядер отдачи; 3 —  $\text{PbCl}_2$ , метод поглощения ядер отдачи.

дает возможность определить коэффициенты вплоть до таких малых значений, как  $10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с. Этот предел может быть значительно снижен применением ядер отдачи, возникающих при электронном захвате и имеющих энергию отдачи всего лишь в несколько десятков электрон-вольт; пробег таких ядер практически равен межатомному расстоянию. Метод интерпретации измерений в случае применения ядер отдачи аналогичен способу вычисления коэффициента диффузии по величине поглощения  $\alpha$ -частиц. Поэтому можно использовать уравнения (II.9) и (II.10), если под  $R$  подразумевать длину пробега ядер отдачи, т. е. заменить  $R_\alpha$  на  $R_{\text{отд}}$ . На рис. 3 приведены результаты классических опытов Г. Хешеви и В. Зейта [7] по изучению самодиффузии ионов свинца в галогенидах этого элемента.

Экспериментальное определение величины пробега ядер отдачи в твердых телах выполнено для небольшого количества веществ и обычно правильно дает лишь порядок величины. Пробег ядер отдачи в исследуемом веществе можно не определять, если предполагается найти лишь энергию активации процесса диффузии. С этой целью следует, по возможности, доводить диффузионный отжиг до получения одного и того же значения выхода атомов отдачи, варьируя соответствующим образом время отжига. При этом распределение материнского вещества в образце будет одним и тем же, а, следовательно, отношение коэффициентов диффузии, определенных при различной температуре,

не будет зависеть от принятого значения пробега ядер отдачи. Расчет значения проводится, естественно, по формуле (II.8).

**Метод секционирования** является более совершенным методом определения коэффициентов диффузии по сравнению с абсорбционным. Метод этот заключается в том, что концентрация диффундирующих атомов на различных расстояниях от поверхности, на которую первоначально наносился индикатор, определяется по активности последовательно расположенных тонких слоев (секций), которые могут быть сняты путем срезания, состругивания, растворения, сошлифования и т. д.

Впервые метод секционирования был применен А. М. Загрудским, который изучал самодиффузию в золоте путем снятия слоев растворением [8]. Способ растворения не требует применения особых механических устройств (микротомов, специальных токарных станочков), но должен применяться с большой осторожностью, так как при этом возможно образование раковин, избирательное растворение одного из компонентов и т. д.

М. Б. Нейман и А. Я. Шиняев [9] при изучении диффузии железа в никеле и железа в сплавах Fe—Ni и Fe—Mo использовали метод электрической полировки. При этом анодным растворением снимали слои толщиной в несколько микронов. Избирательного растворения компонентов не наблюдалось.

Вычисление коэффициента диффузии производится по формуле (II.1), которая в данном случае может быть записана в следующем виде:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (\text{II.11})$$

где  $c$  — концентрация индикатора при данных значениях  $t$  и  $x$ . Уравнение (I. 5) можно также представить в следующем виде:

$$\lg c = \left(-\frac{0,1086}{Dt}\right) x^2 + \text{const.} \quad (\text{II.12})$$

Из этого уравнения следует, что при постоянном  $t$  зависимость  $\lg c$  от  $x^2$  должна выразиться прямой линией, наклон которой является простой функцией  $D$ . Если в опыте подобная прямая получена, то это дает некоторую уверенность в том, что мы имеем дело с объемной диффузией.

В случае тщательного проведения опыта ошибки связаны с неточностью измерения толщины отдельной секции ( $\sim 1\%$ ), с различием в толщине секций и возможным «перекосом» ( $\sim 0,5\%$ ), со статистической ошибкой счета ( $1-2\%$ ), с изменением времени нагревания и охлаждения ( $0,5-1\%$ ).

Заметим, что ошибка, вызванная второй причиной, т. е. обусловленная непараллельностью или отклонением формы поверхности от плоскости (волнистый рельеф), была подробно проанализирована в работе Р. Малковича [10].

Чрезвычайно опасны ошибки, связанные с недостаточно тщательным регулированием температуры или неточным ее опреде-

лением.\* Наконец, следует учесть возможные ошибки, связанные с несоблюдением тех граничных условий, при которых верно уравнение (II.11). Дело в том, что эти соотношения справедливы, если толщина слоя индикатора, нанесенного на поверхность образца, чрезвычайно мала. В идеальном случае она должна быть такова, чтобы к любому моменту времени  $t > 0$  все частицы диффундирующего вещества внедрились в образец. Практически для рассмотренных ниже случаев это условие выполняется при толщине наносимого на поверхность слоя в несколько (1—5) микрон. При значительно больших толщинах слоя и (или) при плохой растворимости вещества в материале образца (в «среде» диффузии) абсолютное большинство атомов диффузанта может остаться на поверхности в течение всего опыта. Такой случай представляет собой диффузию из постоянного источника и описывается уравнением

$$c(x, t) = c_0 \left[ 1 - \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (\text{II.13})$$

Расчет по формуле (II.11) приводит в этом случае к ошибке. Применяя ее, мы тем самым занижаем значение  $D$  в  $\lambda$  раз,

$$\lambda = \sqrt{\pi} \alpha e^{\alpha^2} [1 - \Phi(\alpha)], \quad (\text{II.14})$$

где

$$\alpha = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Из приведенных ниже значений величин  $\lambda$  видно, что различие между истинным значением  $D$  и ошибочно рассчитанным нами  $D_{\text{изм}}$  ( $\frac{D_{\text{изм}}}{D} = \lambda$ ) может быть велико. Таким образом, концентрация индикатора в приповерхностных слоях в случае несоблюдения граничных условий, соответствующих равенству (II.11), может сильно отличаться от «идеальной», и начальные точки экспериментальной кривой  $\lg c = f(x)$  при  $x \leq 2\sqrt{Dt}$  должны быть забракованы. Однако при  $\alpha \gg 1$  (когда  $x \gg 2\sqrt{Dt}$ )  $\lambda \approx 1$  и  $D_{\text{изм}} \approx D$ . Значения величин  $\lambda = D_{\text{изм}}/D$ :

$\alpha$ . . .	0,1	0,25	0,5	1	2
$\lambda$ . . .	0,16	0,34	0,55	0,76	0,91

Сказанное приводит нас к выводу, что при измерении величины коэффициента диффузии можно ждать (помимо возможной систематической ошибки) среднеквадратичной ошибки, обычно не меньшей 3—5%.

На рис. 4 приведены результаты двух опытов по определению коэффициентов самодиффузии ионов серебра в твердом бромиде серебра методом секционирования [11]. Слои толщиной

\* При  $D = D_0 \exp(-Q/RT) - dD/D = Q/RT \, dT/T$ . Если  $Q = 20$  ккал/моль и  $T = 700$  К, то  $dD/D = 14 \, dT/T$ .

20 мк, параллельные начальной активной поверхности, срезали с помощью микротом. Экспериментальные точки хорошо ложились на прямую зависимости логарифма удельной активности от  $x^2$ . Однако первые точки иногда отклонялись в сторону больших активностей, что объяснялось либо плохим контактом на отдельных участках поверхности между содержащей  $^{110}\text{Ag}$  пленкой, полученной испарением,\* и средой диффузии, либо частичным образованием в поверхностном слое  $\text{Ag}_2\text{O}$ , коэффициент диффузии серебра в котором очень низок. В таких условиях значения коэффициентов диффузии, измеренные с помощью абсорбционного метода, оказались бы, очевидно, заниженными.

Метод секционирования позволяет использовать все виды радиоактивного излучения, включая  $\gamma$ -излучение. Он оказывается более надежным и доступным, чем абсорбционный метод, если имеется подходящий способ снятия тонких слоев.\*\*

Чувствительность метода секционирования обусловлена минимальной толщиной снимаемого слоя (обычно около 1 мк) и требованием высокой удельной активности применяемого радиоактивного изотопа. Практически доступными для измерения являются коэффициенты диффузии в интервале  $10^{-5}$ — $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с. В тех случаях, когда разрушение исследуемого образца нежелательно, следует предпочесть абсорбционный метод. Однако необходимо быть заранее уверенным в том, что диффундирующий изотоп может «свободно» проникать в глубь вещества.

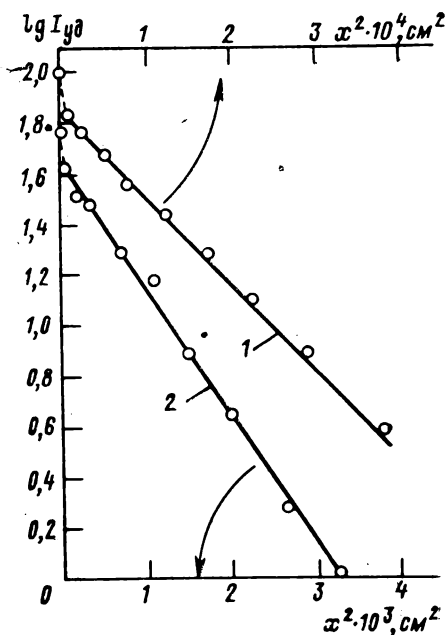


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной активности  $^{110}\text{Ag}$  в  $\text{AgBr}$  от  $x^2$  [12].

1 — температура 180°C, продолжительность отжига 3,5 ч; 2 — температура 268°C, продолжительность отжига 1 ч. Верхняя шкала относится к кривой 1, нижняя — к кривой 2.

\* Получение пленки, содержащей активное серебро, испарением  $^{110}\text{AgBr}$  нежелательно, так как при высокой температуре он разлагается, поэтому испарению подвергался  $^{110}\text{AgJ}$ .

\*\* Своеобразный вариант метода секционирования (измерение «остаточной» активности после последовательного снятия тонких слоев) был разработан П. Л. Грузиным [12]. Другим вариантом метода снятия слоев является метод отпечатка, предложенный А. А. Жуховицким и В. А. Геоакином [13].

**Метод «общего количества вещества»** применяется в последнее время при многих экспериментальных исследованиях. Два образца различного изотопного состава тщательно шлифуются для создания «идеального» контакта, зажимаются при помощи пружинного устройства или груза и подвергаются диффузионному отжигу.

После отжига образцы разрезаются на слои с помощью микротома. Так, например, для определения коэффициентов самодиффузии лития в монокристаллах LiF А. Н. Наумов и В. Б. Пташкин [14] приводили в контакт образцы с содержанием  $^6\text{Li}$  от 3,36 до 56%. После диффузии ( $550^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ ) послойный изотопный анализ проводился флотационным методом определения плотности [15], позволяющим измерить разность изотопных концентраций с погрешностью  $\pm 0,01\%$  при минимальном количестве вещества, взятого для флотационного анализа, порядка 0,3 г.

Одним из вариантов метода общего количества вещества является метод «сэндвича». Посредине находится слой вещества толщиной  $2h$ , в котором первоначальная концентрация интересующего нас компонента равна  $c_0 = \text{const}$ . По обе стороны от этого слоя помещают слои вещества, не содержащие этого компонента. Подобный метод был, например, использован в работе [17] для определения коэффициентов самодиффузии серебра и брома в поликристаллическом бромиде серебра. Первоначально в пресс-форме слабо прессовался цилиндр из неактивного AgBr. На поверхность этого цилиндра напрессовывался равномерный слой активного бромида, содержащего радиоактивные изотопы  $^{110}\text{Ag}$  или  $^{82}\text{Br}$ , поверхностной плотности порядка 20—200 мг/см<sup>2</sup>.

Полученный слоистый образец приводился своей активной стороной в контакт с неактивным образцом AgBr. После диффузионного отжига первоначально активный (слоистый) и первоначально неактивный образцы разжимались и  $\gamma$ -активности обоих образцов промерялись на счетчике. Отношение разности активностей цилиндров после диффузии  $A_1 - A_2$  к их суммарной активности  $A_1 + A_2$ , представленное как функция аргумента  $h/2\sqrt{Dt}$ , изображается кривой рис. 5.

Таким образом, экспериментально найденное отношение  $\zeta = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2}$  позволяет найти величину безразмерного параметра  $\frac{h}{2\sqrt{Dt}}$  и тем самым величину коэффициента диффузии  $D$ .

**Другие изотопные методы исследования диффузии.** Метод продольного разреза является мало употребительным, но заслуживающим внимания методом исследования диффузии. При использовании этого метода данные о распределении диффундирующих атомов могут быть получены, например, радиографическим путем на основании измерения интенсивности излучения, исходящего от различных частей плоскости разреза, перпенди-

кулярной или наклонной к плоскости, на которую нанесено радиоактивное вещество. Таким образом, исследовалась, например, диффузия натрия в стекле [17]. В последнее время были развиты методы для измерения коэффициентов гетеродиффузии столь малых, как  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с. В этих методах первоначальное распределение концентрации меченых атомов в кристалле равномерное, и измеряется количество диффундирующих атомов летучего вещества, покидающих кристалл при прогревании, как функция времени. Измерения ведут с помощью проточного счетчика в случае применения радиоактивных изотопов или масс-спектрометра при использовании стабильных меченых атомов. Для не слишком больших промежутков времени скорость высвобождения диффундирующего вонне вещества обратно пропорциональна корню квадратному из времени, прошедшего с начала диффузионного опыта.\* Если такая зависимость наблюдается на опыте, то это, по крайней мере частично, доказательство того, что мы имеем дело с объемной диффузией [19]. Принципиальным источником ошибок является неточность определения истинной величины поверхности образца, особенно при низких температурах, когда для получения удовлетворительных результатов необходима большая поверхность. Ошибки, связанные с этим обстоятельством, могут достигать 10—30%.

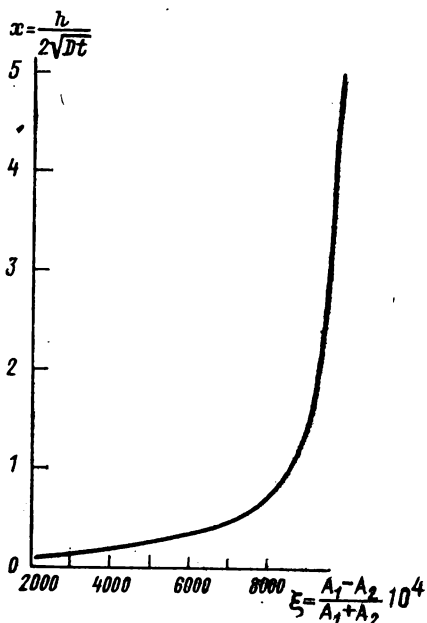


Рис. 5. Определение диффузионного параметра  $(h/2\sqrt{Dt})$  по отношению разности активностей к их сумме.

## § 2. Об определении коэффициентов электропроводности и чисел переноса

Интерпретация результатов определения коэффициентов диффузии в ионных кристаллах, как правило, возможна лишь при одновременном определении величины электролитической проводимости.

\* Полная теория процесса с учетом возможной адсорбции диффузанта на поверхности образца дана в работе [18].

Ионная проводимость есть не что иное, как вынужденная диффузия в электролитическом поле. При наложении на кристалл электрического поля с напряженностью  $E$  величина энергетического барьера для «прыжков» иона в направлении поля уменьшается, а для прыжков в противоположном направлении соответственно увеличивается на величину  $\frac{1}{2}eaE$  (рис. 6), где  $e$  — заряд иона и  $a$  — расстояние, на которое перемещается ион при одном прыжке. Таким образом, вероятность в направлении поля увеличится в  $\exp\left(\frac{eaE}{2kT}\right)$  раз, а в направлении против поля снизится во столько же раз, что в конечном счете сводится к появлению дрейфа ионов в направлении поля и связанного с

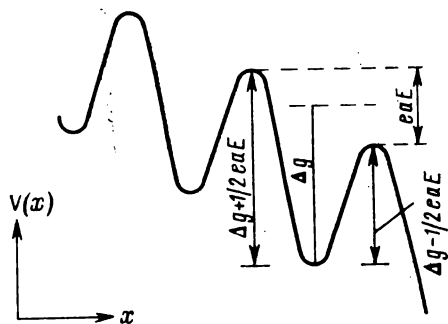


Рис. 6. Энергетический барьер для движения иона при наложении на кристалл электрического поля. Вектор  $E$  совпадает с осью  $x$ .

ним явления электролитической проводимости. Ионная проводимость обычно измеряется с помощью переменного тока частотой от 1 до 100 кГц или с помощью импульсов тока короткой продолжительности, чтобы избежать поляризационных эффектов. Хотя измерение индивидуального сопротивления и можно выполнять с большой точностью, в прошлом было вполне обычным, если результаты, полученные различными наблюдателями в разных лабораториях, отличались, например, на

50% для одного и того же вещества; такое расхождение в ряде случаев делало невозможной интерпретацию результатов.

Принципиальными источниками ошибок могут являться: присутствие необнаруженных примесей в материале; использование пористых, недостаточно компактных поликристаллических или порошкообразных образцов; эффекты, связанные с применением некоторых электродов; ошибки в измерении размеров образца и трудности, связанные с измерением температуры последнего.

При применении монокристалла или плотного (прессованного под вакуумом) поликристаллического образца высокой степени чистоты и при применении хороших электродов из коллоидального графита или напыленного металла\* можно получить результаты, воспроизводимые на данной экспериментальной установке с точностью от 1 до 2%, лимитирующим фактором являются в первую очередь ошибки в измерении размеров об-

\* Впрочем существует ряд указаний на то, что, например, платина химически взаимодействует с кристаллами галогенидов щелочных металлов начиная с  $200^\circ\text{C}$  [20].

разца. Результаты разных лабораторий при этом согласуются с точностью 5—10%, большие расхождения обычно связаны с различиями в технике температурных измерений и в калибровке.

Одной из труднейших проблем при проведении кондуктометрических измерений является определение электрического поля внутри образца. Проблема осложняется наличием большого поляризационного эффекта, который возникает вблизи электродов всякий раз, как только к ионному проводнику прикладывают постоянное поле [21]. Эти эффекты могут привести к падению потенциала в несколько вольт при полном потенциале в 10—20 В. Поляризационное напряжение меняется во времени слабо, но оно неустойчиво даже если общее падение потенциала или ток постоянны. Наличие поляризации можно наблюдать с помощью зондов, введенных в образец, или путем применения осциллографической методики. Все это, однако, существенно осложняет проведение экспериментов.

Непосредственную информацию о подвижностях ионов, составляющих решетку кристалла, дает изучение самодиффузии этих ионов. Однако еще до открытия искусственной радиоактивности Тубанд [22], А. Ф. Иоффе с сотрудниками\* и другие получили качественные представления об относительных подвижностях катионов и анионов твердых солей в результате опытов по определению чисел переноса. В основе этих экспериментов лежит справедливость законов электролиза для случая чистых ионных проводников: если через образец прошел один фарадей электричества, то на электродах, приложенных к образцу, выделится по 1 г-экв продуктов электролиза вещества.

Пусть электролитическая ячейка с электродами, не реагирующими с продуктами электролиза, состоит из трех кристаллов (рис. 7). В ходе электролиза катионы покидают кристалл I и выделяют на поверхности раздела катод-кристалл III, в свою очередь анионы покидают кристалл III и выделяются на поверхности раздела анод-кристалла I. Таким образом, толщина кристаллов I и III уменьшается, а кристалл II остается без изменений. Если имеем дело с чисто катионным проводником (числа переноса  $t_+ = 1$ ,  $t_- = 0$ ), то будет уменьшаться толщина и вес

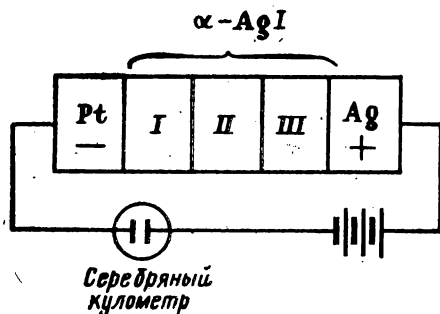


Рис. 7. Схема опыта по определению чисел переноса в электрическом поле.

\* См., например, описание прекрасных опытов П. И. Лукирского, С. А. Щукарева и О. Н. Трапезниковой [23].



только кристалла II. Для случая смешанной проводимости (например,  $t_+=0,7$  и  $t_-=0,3$ ) уменьшение толщины всей ячейки электролиза, например, на 1 мм произойдет за счет того, что кристалл III станет на 0,3 мм и кристалл I на 0,7 мм тоньше.

Обычно в экспериментах до и после электролиза взвешивали кристаллы (или поликристаллические образцы — прессованные таблетки) I, II и III, причем взвешивание кристаллов I и III проводили вместе с соответствующими электродами; количество электричества, прошедшее через ячейку, измеряли с помощью кулонометра. Некоторые соли при любой температуре являются исключительно катионными (галогениды серебра) или анионными (галогениды свинца и бария) проводниками, в других (NaCl, NaF) при низких температурах преобладает катионная проводимость, а анионная проводимость становится заметной лишь в области высоких температур.

Экспериментальное изучение чисел переноса ионных проводников встретило ряд трудностей, которые серьезно ограничили возможность этого метода. Так, прорастание в ходе электролиза металлических нитей — дендритов — со стороны катода приводило к появлению электронной проводимости. С целью избежать подобных явлений применяли защитные электролиты (например,  $\text{BaCl}_2$ ). Однако диффузия этого электролита в изучаемый образец могла изменить числа переноса, а в области высоких температур существенную ошибку могло вносить испарение вещества.

Большинство экспериментов по изучению явлений переноса в ионных кристаллах проводилось с использованием прессованных поликристаллических образцов; поэтому было необходимо сделать предположение, что диффузия и проводимость в таблетках и монокристаллах одинаковы. Это предположение, по-видимому, верно для миграции катионов в большинстве веществ. Однако сравнение экспериментальных данных, полученных А. Н. Муриным, Б. Г. Лурье и Г. Н. Казаковой [24], с результатами опытов Тангейзера [25] (см. гл. III, рис. 17) показало, что коэффициенты самодиффузии анионов в щелочно-галогенидных слоях и галогенидах серебра в поликристаллических образцах больше, чем в монокристаллах при одинаковой температуре. В свете этих результатов следует полагать, например, что при высоких температурах число переноса ионов натрия в прессованных образцах NaCl должно быть заметно меньше, чем его величина для монокристалла.

Исследование ионной электропроводности прежде всего выявило характерную зависимость ее от температуры, которая обнаруживает две основные черты: существование по меньшей мере двух областей на кривых электропроводности и наличие линейной зависимости логарифма электропроводности  $\lg \sigma^*$  от

---

\* Более строго — величины  $\lg(\sigma T)$ .

обратной абсолютной температуры  $T^{-1}$  (в пределах каждой отдельной области). Другими словами, полную кривую электропроводности можно представить в виде двух (или более, см. гл. XII) слагаемых

$A_1 \exp(-Q_1/RT)$  для низкотемпературной области и

$A_2 \exp(-Q_2/RT)$  для высокотемпературной области.

Обычно  $Q_1 < Q_2$  ( $Q_2 \approx 2Q_1$ ) и  $A_1 \ll A_2$  ( $\frac{A_1}{A_2} \approx 10^{-5}$ ).

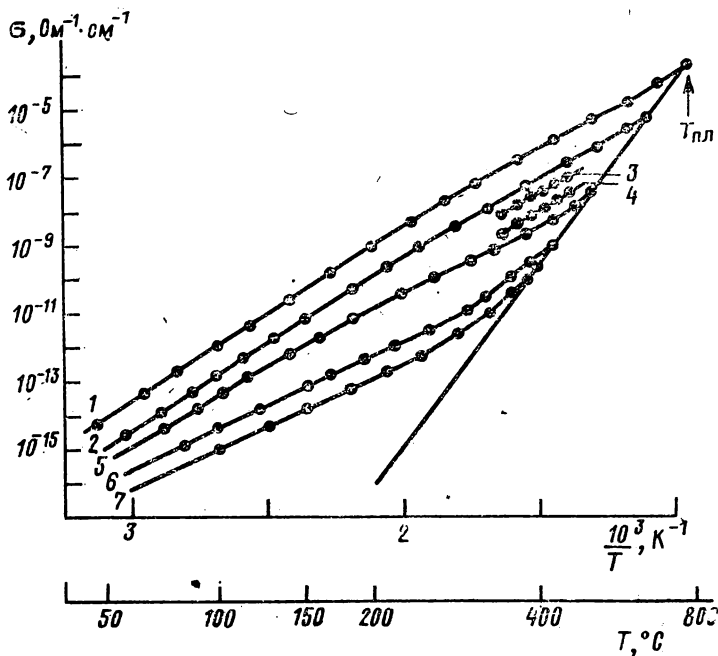


Рис. 8. Удельная электропроводность кристаллов KCl [30] марки «ч. д. а.» как функция  $1/T$ .

1, 2 — введение примеси  $\text{CaCl}_2$ ; 3 — без примеси; 4 — многократная кристаллизация по Киропулосу; 5 — 10-кратная зонная очистка; 6 — 20-кратная зонная очистка; 7 — 40-кратная зонная очистка.

Величина предэкспоненциального множителя сильно зависит от чистоты образца, в то время как величина  $Q_2$  остается практически постоянной. Это обстоятельство иллюстрируют данные по электропроводности кристаллов KCl различной чистоты [26]. При увеличении степени очистки наблюдается уменьшение проводимости и наклона логарифмической кривой в низкотемпературной области (рис. 8). Перелом на кривой электропроводности у наиболее чистых образцов, подвергавшихся многократной зонной плавке, находится вблизи  $400^\circ\text{C}$ . Соответствующая точка у кристаллов NaCl расположена около  $500^\circ\text{C}$ .

Высокотемпературные кривые (область собственной проводимости) обычно хорошо воспроизводимы у различных образцов данного вещества, вне зависимости от «термической истории образца» и наличия примесей. С другой стороны, низкотемпературная электропроводность (структурно-чувствительная область) тесно связана с этими факторами, особенно с природой и количеством содержащейся примеси.

### § 3. Определение подвижности ионов методом радиоактивных индикаторов

Подвижность собственных ионов кристаллической решетки, а также подвижность примесей могут быть определены совершенно непосредственно, если

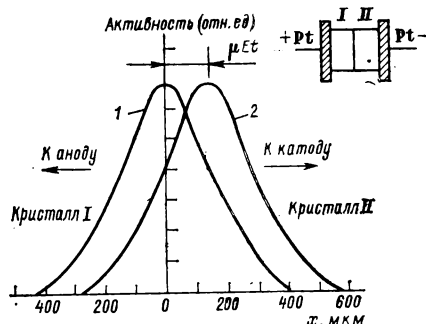


Рис. 9. Распределение удельной активности  $^{22}\text{Na}$  в кристаллах I и II после отжига.

1 — без электрического поля; 2 — при наложении электрического поля.

проводить диффузию меченых атомов в электрическом поле. В качестве простого примера рассмотрим случай миграции катионов в хлориде натрия. Схема подобного опыта изображена на рис. 9. На плоскость раздела двух тесно прижатых плоскопараллельных пластинок из  $\text{NaCl}$  наносится пленка меченого  $^{22}\text{NaCl}$ . После диффузионного отжига в присутствии и в отсутствии электрического поля получают кривые распределения активности, аналогичные кривым 1 и 2 на предлагаемом рисунке. Смещение максимума кривой 2, как легко показать, равно  $\mu Et$ , где  $\mu$  — подвижность меченого иона,  $E$  — напряженность электрического поля, а  $t$  — время отжига.

Действительно, решение одномерного диффузионного уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{II.15})$$

имеет хорошо известный нам вид

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (\text{II.16})$$

где  $c$  — концентрация диффузионной примеси (в данном случае индикатора  $^{22}\text{Na}$ ) на расстоянии  $x$  от начально-активной поверхности в момент времени  $t$ ,  $c_0$  — количество примеси, осажденной на единицу площади ( $x=0$ ) в начальный момент времени ( $t=0$ ).

Диффузия в кристаллах, помещенных в постоянное электрическое поле напряженности  $E$  (вектор  $E$  направлен по оси  $X$ ), описывается уравнением, совершенно аналогичным (II.15):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\mu E \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (\text{II.17})$$

где  $\mu$  — подвижность изучаемого иона. Интегрирование уравнения (II.17) дает

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left[ -\frac{(x - \mu E t)^2}{4 D t} \right]. \quad (\text{II.18})$$

Сравнение уравнений (II.16) и (II.17) показывает, что профиль кривой распределения диффундирующей активности не меняется, смещаясь в кристалле в направлении  $E$  со скоростью  $\mu E$ , откуда и следует вышесказанное. Средняя напряженность электрического поля определяется из геометрии опыта, величины  $\sigma$  и величины заряда, прошедшего через образец, измеряемого хотя бы с помощью серебряного кулонометра.

Несколько отличный вариант метода описан в § 2 гл. IX.

В заключение этой главы отметим, что ряд косвенных методов определения коэффициентов диффузии, а также величин энтальпии и энтропии активации процессов миграции будут описаны в гл. XXII, XIV и XV, посвященных таким резонансным методам, как ЭПР, ЯРМ, ЯГРС и т. д.

## УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайсинский М. Н. Ядерная химия и ее приложения. М., 1961. 747 с.
2. Макаров Л. Л. Курс прикладной радиохимии. Л., 1966. 263 с.
3. Мурин А. Н., Банасевич С. Н. Эманационный метод. — В кн.: Радиохимия и химия ядерных процессов. Под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова. Л., 1960, с. 754—771.
4. Митропольский А. К. Интеграл вероятности. Л., 1972. 86 с.
5. Мурин А. Н., Банасевич С. Н., Морозова И. М. К вопросу о диффузии радиоактивных газов из минералов. — «Геохимия», 1962, № 10, с. 878—879.
6. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Павлов В. И. Опыты по определению среднего пробега ядер отдачи в твердых галогенидах свинца. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ., 1951, т. 77, № 2, с. 245—247.
7. Hévesy G., Seith W. Der radioaktive Rückstoss im Dienste von Diffusionsmessungen. — «Zs. f. Physik», 1929, Bd. 56, Nr 11—12, S. 790—801.
8. Заглубский А. М. Измерение коэффициента самодиффузии золота. — Изв. Акад. наук СССР, сер. физ., 1937, № 6, с. 903—912.
9. Нейман М. Б., Шиняев А. Я. Применение электролитической полировки для снятия слоев металлов и сплавов при определении коэффициента диффузии. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ.-хим., 1954, № 2, с. 315—318.
10. Малкович Р. Ш. Методика расчета подвижности примесных ионов в твердых телах. — «Физика твердого тела», 1960, т. 2, № 11, с. 2784—2794.
11. Банасевич С. Н., Лурье Б. Г., Мурин А. Н. Определение коэффициентов диффузии ионов серебра в бромиде серебра методом снятия тонких слоев. — Журн. техн. физики, 1955, т. 25, № 13, с. 2277—2279.

12. Грузин П. Л. Применение искусственно-радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии в сплавах. Самодиффузия кобальта. — Докл. Акад. наук СССР, сер. техн. физ., 1952, т. 86, № 2, с. 289—292.
13. Жуховицкий А. А., Геодакян В. А. Определенис коэффициентов диффузии на основе адсорбции  $\beta$ -излучения. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ., 1955, т. 102, вып. 2, с. 646—648.
14. Пташник В. Б., Наумов А. Н. Относительная разность подвижностей ионов изотопов лития  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$  в монокристаллах LiF. — «Физика твердого тела», 1968, т. 10, вып. 3, с. 880—884.
15. Александров Б. П., Андреев Г. А. Образование примеси (ОН) — в процессе выращивания кристаллов LiF из расплава. — «Физика твердого тела», 1961, т. 3, вып. 9, с. 2835—2840.
16. Мурин А. Н., Тауш Ю. А. О диффузии ионов серебра и брома в твердом бромистом серебре. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ., 1951, т. 80, № 4, с. 579—581.
17. Johnston J. Photo-density method of determining the relative penetration of diffused sodium — 24 tracer into glass. — «J. Appl. Phys.», 1949, vol. 20, No 2, 129—131.
18. Мурин А. Н., Самосюк Г. П. Диффузия примесей в бесконечной пластине. — «Физика твердого тела», 1961, т. 3, вып. 2, с. 342—349.
19. Barr L. W., Hoodless J. M., Morrison J. A. e. a. Effects of gross imperfections on chloride ion diffusion in crystals of sodium chloride. — «Trans. Far. Soc.», 1960, vol. 56, No 430, p. 697—708 A.
20. Gibbs D. F., Jones B. W. A capacitance enhancement resulting from the interaction of platinum with the alkali halides. — «J. Phys.», 1969, vol. 2, ser. 2 C, No 8, p. 1392—1396.
21. Allnatt A. R., Jacobs B. W. A. C. — polarization effects in the ionic conductivity of potassium chloride crystals. — «J. Phys. Chem. Solids», 1961, vol. 19, No 3, 4, p. 281—290.
22. Tubandt H. Methode zur Bestimmung der Überföhrungszahlen. — In: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 12, 1932, Berlin, S. 394—403.
23. Лукирский П. И., Шукарев С. А., Трапезникова О. Н. Электролиз кристаллов. — Журн. рус. физ.-хим. о-ва, 1924. т. 56, ч. физ., вып. 5—6, с. 452—461.
24. Мурин А. Н., Казакова Г. Н., Лурье Б. Г. Опыты по изучению диффузии брома в твердом бромиде серебра. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ., 1954, т. 99, № 4, с. 529—531.
25. Tannhauser D. Self-diffusion of Bromide in silver Bromide. — «J. Phys. Chem. Solids», 1958, vol. 5, No 3, p. 224—235.
26. Gröndig H. Ionenleitfähigkeit von Zonengereinigten Alkalihalogeniden. — «Zs. f. Physik», 1960, Bd. 158, Nr 5, S. 577—594.

### Глава III. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ И ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

#### § 1. Обобщенное уравнение Эйнштейна и элементарная теория корреляционного эффекта

Связь между ионной электропроводностью и коэффициентом диффузии дается уравнением Эйнштейна, которое первоначально было выведено для случая движения коллоидных частиц в электрическом поле. Для катионных проводников, подобных

NaCl (число переноса катиона  $t_+ \approx 1$ ), это уравнение может быть представлено как

$$D = f \frac{\sigma kT}{Ne^2}, \quad (\text{III.1})$$

где  $D$  — коэффициент диффузии меченых атомов (ионов и т. п.);  $\sigma$  — коэффициент электропроводности;  $N$  — число катионов в единице объема;  $e$  — заряд иона;  $f$  — так называемый фактор корреляций.

Существование корреляционных эффектов было впервые теоретически предсказано Бардином и Херингом [1]. Как показали впоследствии Компаан и Хейвен [2], корреляционные эффекты играют значительную роль в диффузионных процессах, осуществляемых посредством дефектов решетки — вакантных узлов решетки и ионов в междоузлиях.

Для понимания сути явления корреляции рассмотрим элементарную теорию этого эффекта [3].\* Экспериментальное изучение диффузии меченых атомов сводится к наблюдению макроскопического процесса перераспределения меченого вещества — процесса, следующего закономерностям, вытекающим из хорошо известного уравнения диффузии. С другой стороны, смещение атома на некоторое расстояние от первоначального положения — результат некой последовательности дискретных прыжков, и самый процесс следует рассматривать как случай проблемы хаотических «блужданий». Раньше чем обсуждать теорию корреляционных эффектов, необходимо установить взаимосвязь этих двух альтернативных вариантов описания явления диффузии.

В макроскопической трактовке распределение  $n$  атомов (ионов) вещества, продиффундировавшего на расстоянии  $r$  от точечного источника за время  $t$ , дается известным соотношением, аналогичным равенству (II.3)

$$n(r, t) = q (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (\text{III.2})$$

и среднеквадратичное смещение  $\langle r^2 \rangle$  определяется как

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 n(r) 4\pi r^2 dr \bigg/ \int_0^\infty n(r) 4\pi r^2 dr = 6Dt. \quad (\text{III.3})$$

В микроскопическом варианте описания процесса диффузии мы должны рассматривать смещение дефекта (вакансии) за время  $t$ :

$$\mathbf{r}_v = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_m, \quad (\text{III.4})$$

где  $\mathbf{a}_i$  — элементарное смещение;  $m = m_v$  — число «прыжков»;

---

\* Подробное изложение теории корреляционных эффектов дано в [4].

выполненных вакансий.\* Тогда среднеквадратичное смещение будет равно

$$\langle r_v^2 \rangle = \left\langle \left\{ m_v a^2 + 2 \sum_j \sum_k (a_j a_k) \right\} \right\rangle, \quad (\text{III.5})$$

где  $j < k$ .

Усреднение, обозначенное знаком  $\langle \rangle$ , надо провести по большой совокупности отдельных «серий», в каждой из которых знак и абсолютная величина  $(a_j a_k)$  определяются законом распределения вероятностей прыжков в различных направлениях в данной кристаллической решетке. Предположим для простоты рассуждения, что вероятность не зависит от направления и  $|a_j| = a = \text{const}$ , тогда

$$\langle r_v^2 \rangle = \nu_v a^2 t, \quad (\text{III.6})$$

где  $\nu_v$  — частота прыжков вакансии. Действительно, второе слагаемое в равенстве (III.5) при усреднении обращается в нуль. Сравнение уравнений (III.3) и (III.6) показывает, что коэффициент диффузии вакансий  $d_v$  следует положить равным

$$d_v = \frac{1}{6} \nu_v a^2. \quad (\text{III.7})$$

Определение коэффициента диффузии меченых атомов, происходящей за счет диффузии вакансий, на первый взгляд не вызывает затруднений. Смещение меченого атома\*\* при каждом прыжке такое же, как и вакансии. Частота прыжков  $\nu_t$  при этом, очевидно, определяется вероятностью наличия вакансии в непосредственном соседстве с меченым атомом, т. е. величиной  $z n_v / N$ , где  $n_v$  — число вакансий;  $N$  — число атомов данного вида в  $1 \text{ см}^3$ ;  $z$  — число окружающих вакансию атомов, среди которых один меченый. Вероятность, что вакансия переместится на место меченого атома, равна  $1/z$  и, таким образом, частота перескоков меченого атома\*\*\*

$$\nu_t = z^{-1} (z n_v / N) \nu_v = (n_v / N) \nu_v. \quad (\text{III.8})$$

По аналогии со сказанным выше среднеквадратичное смещение меченых атомов

$$\langle r_t^2 \rangle = \left\langle \left\{ m_t a^2 + 2 \sum_j \sum_k (a_j a_k) \right\} \right\rangle = \nu_t a^2 t. \quad (\text{III.9})$$

Здесь, как и ранее, мы предположили, что среднее значение второго слагаемого для меченых атомов равно нулю. Таким образом, мы находим, что

$$D_t = (n_v / N) d_v. \quad (\text{III.10})$$

\* Для обозначения величины, относящейся к вакансии, будем использовать индекс «v».

\*\* Величины, относящиеся к меченым атомам, будем использовать с индексом «t».

\*\*\* Изотопными эффектами, связанными с разностью масс меченого и немеченого атомов (ионов), мы пренебрегаем (см. § 2).

Это соотношение между коэффициентом диффузии меченых атомов  $D_t$  и коэффициентом диффузии дефектов  $d_v$  приводит к уравнению Эйнштейна в его первичной форме

$$D_t = \frac{kT}{Ne^2} \sigma. \quad (\text{III.11})$$

Однако для выполнимости соотношения (III.11) необходимы, как легко видеть, два условия: смещения дефекта и меченого атома должны быть одинаковыми и вероятность скачка меченого атома в том или другом направлении не должна зависеть от направления предыдущего скачка («выбор»  $a_j$  не зависит от  $a_{j-1}$ ).

На самом деле между последовательными прыжками меченого атома существует совершенно определенная корреляция, и слагаемое  $\langle 2 \sum_j \sum_k a_j a_k \rangle$  в формуле (III.9) в общем случае не обращается в нуль. Действительно, в то время как, например, для вакансии все возможные переходы равновероятны, перескок меченого атома в прежнее положение при «соседстве» вакансии, занявшей место меченого атома, вероятнее всякого другого перехода. Этот простой пример показывает, что корреляция в направлениях двух последовательных переходов меченого атома безусловно существует. С другой стороны, электропроводность обусловлена движением вакансий и не «отягощена» подобными корреляционными явлениями. Можно сказать, что в измерении электропроводности мы измеряем смещение вакансий, а в диффузионных опытах — смещение меченых атомов, обусловленное движением вакансий. Совокупность подобных измерений позволяет обнаружить и измерить корреляционный эффект.

Количественная оценка корреляционного эффекта возможна на основе следующих соображений. Прежде всего для среднеквадратичного смещения меченого атома с учетом корреляции последовательных прыжков можно писать

$$\langle r_t^2 \rangle = m_t a^2 + 2 \sum_j \sum_l \langle a_j a_l \rangle = m_t a^2 + 2a^2 \sum_j \sum_k \langle \cos \theta_{j, j+k} \rangle, \quad (\text{III.12})$$

где  $k = l - j > 0$ . Ясно, что  $\theta_{j, j+k}$  есть угол, который составляют вектора  $a_j$  и  $a_{j+k}$ . Далее, из-за полной произвольности в начале нумерации последовательности прыжков имеем право написать

$$\langle \cos \theta_{j, j+k} \rangle = \langle \cos \theta_{1, 1+k} \rangle, \quad (\text{III.13})$$

т. е.

$$\langle r_t^2 \rangle = m_t a^2 \left( 1 + 2 \sum_k \langle \cos \theta_{1, k} \rangle \right). \quad (\text{III.14})$$



Таким образом, поскольку  $m_t = v_t t$ , то коэффициент диффузии меченых атомов следует писать в виде

$$D_t = \left( 1 + 2 \sum_k \langle \cos \theta_{1,k} \rangle \right) \left( \frac{n_v}{N} \right) d_v = f_v \left( \frac{n_v}{N} \right) d_v. \quad (\text{III.15})$$

Сопоставление с равенством (III.10) показывает, что определяемый уравнением (III.15) коэффициент корреляции

$$f_v = 1 + 2 \sum_k \langle \cos \theta_{1,k} \rangle \quad (\text{III.16})$$

входит в «обобщенное» уравнение Эйнштейна

$$D_t = f_v \frac{\sigma k T}{N e^2}. \quad (\text{III.17})$$

Можно показать, что в кристаллической решетке с хотя бы одной осью симметрии второго или третьего порядка

$$\langle \cos \theta_{1,k} \rangle = (\langle \cos \theta_{1,2} \rangle)^{k-1} \quad (\text{III.18})$$

и, таким образом,

$$f_v = 1 + 2 \sum_k \langle \cos \theta_{1,k} \rangle = \frac{1 + \langle \cos \theta_{1,2} \rangle}{1 - \langle \cos \theta_{1,2} \rangle}. \quad (\text{III.19})$$

Дальнейшие расчеты требуют обращения к конкретному виду кристаллической решетки, однако можно дать оценку величины  $f_v$  следующим образом. Предположим (что, вообще говоря, не совсем верно), что вакансия, покинувшая одно из  $z$  возможных ближайших к меченому атому положений (непосредственное «соседство»), расстанется с меченым атомом, не оказывая на его дальнейшее движение никакого влияния. Вероятность, что вакансия, совершившая перескок в узел, занятый меченым атомом, следующим прыжком вернется обратно, равна  $1/z$ . В этом «благоприятном» случае угол между направлениями последовательных прыжков меченого атома равен  $180^\circ$  и  $\cos \theta_{1,2} = -1$ . Так как всякий другой прыжок вакансии удаляет ее от меченого атома, то согласно сделанному нами упрощающему предположению  $\langle \cos \theta_{1,2} \rangle = -\frac{1}{z}$ . Выражение (III.19) приобретает теперь вид

$$f_v \approx \left( 1 - \frac{1}{z} \right) / \left( 1 + \frac{1}{z} \right) = (z-1)/(z+1).$$

Для плоской квадратной решетки, изображенной на рис. 10, при  $z=4$   $f_v$  приближенно равно 0,6 (точное значение  $f_v$  состав-

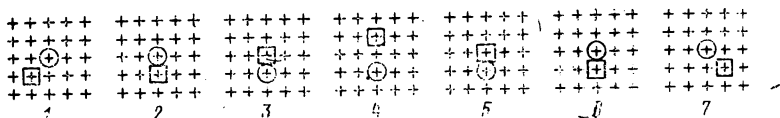


Рис. 10. Последовательность перемещения меченого атома (кружок) и вакансии (квадрат) в плоской квадратной кристаллической решетке.

ляет 0,46705). Приближение улучшается с ростом  $z$  и, следовательно, со стремлением  $f_v$  к 1. Более точные расчеты корреляции для кристаллических решеток различного вида были выполнены методом статистических испытаний, моделированием аналоговой сеткой из электрических сопротивлений, с применением матричного исчисления и т. д. Результаты приведены далее.

Существенно, что значение фактора корреляции определяется геометрией кристаллической решетки, видом и характером движения дефекта. Таким образом, коэффициент корреляции указывает нам тот или иной механизм переноса вещества, по крайней мере в не слишком сложных случаях.

В качестве примера можно рассматривать опыты по совместному изучению процесса электролитической проводимости и самодиффузии катионов в кристаллах NaCl, NaBr и галогенидов серебра. Соотношение (III.1) является основой, на которой будет проводиться последующая интерпретация получаемых результатов. Эта связь между  $D_t$  и  $\sigma$  исключительно важна, так как эти две величины можно измерить непосредственно, независимо друг от друга, причем для кристаллов с биполярной проводимостью необходимо знание чисел переноса, так как  $D_t$  относится либо к катиону, либо к аниону.

Ниже приведены значения корреляционных факторов для вакантного механизма диффузии и для различных типов трехмерной кристаллической решетки.

Решетка алмаза . . . . .	0,5000
Простая кубическая . . . . .	0,6555
Объемно-центрированная кубическая . . . . .	0,7215
Гранецентрированная кубическая . . . . .	0,7815
Гексагональная плотноупакованная . . . . .	0,7815

В последнем случае сделано предположение о равных вероятностях перескока в любом направлении.

## § 2. Экспериментальное определение фактора корреляции. Интерпретация результатов опытов на основе модели дефектов Френкеля—Шоттки и их ассоциатов

Рассмотрим сначала корреляцию прыжков радиоактивного иона в решетках NaCl и NaBr, где диффузия осуществляется по вакансионному механизму. На рис. 11 показаны результаты работ Мапотера, Крукса, Маурера [5], А. Н. Мурина и Б. Г. Лурье [6] для диффузии  $^{24}\text{Na}$  в NaCl. Из зависимости коэффициента диффузии меченых ионов натрия в хлориде натрия от обратной температуры видно, что «простое» уравнение Эйнштейна ( $f=1$ ) хорошо выполняется в той области собственной проводимости, где вклад анионов в проводимость действительно является малым. Но при низких температурах в дефектно-структурной обла-

сти наблюдается некоторое различие между коэффициентами диффузии, измеренными с помощью меченых атомов ( $D_{изм}$  или  $D_t$ ) и рассчитанными ( $D_{выч}$ ) из данных по измерению электропроводности по уравнению (III.1) при значении фактора, равного 1. Многие исследователи полагают, что если носитель ионного тока способен образовывать электрически нейтральные

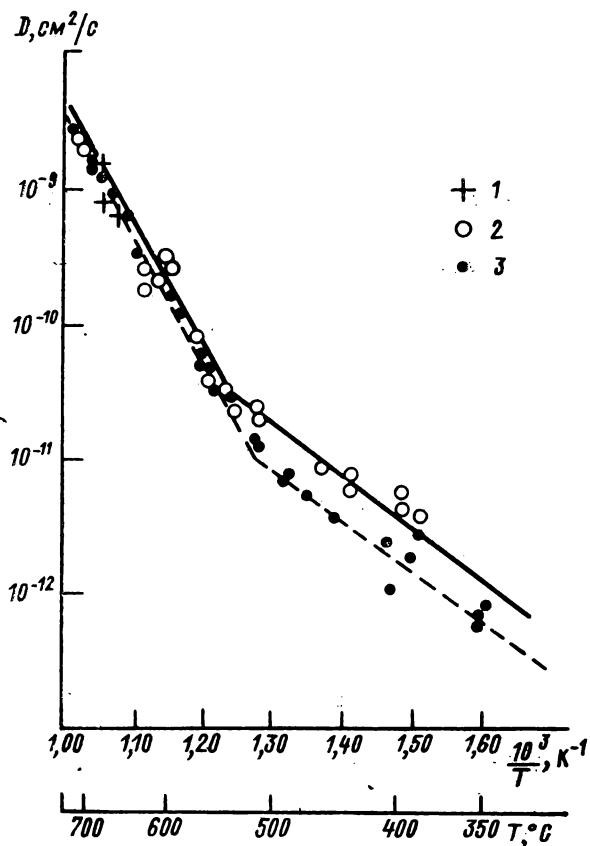


Рис. 11. Коэффициенты самодиффузии ионов в хлориде натрия как функция  $1/T$ .

1 — данные А. Н. Мурина и Б. Г. Лурье [6]; 2 — данные Маурера с сотрудниками [5]; 3 — данные, рассчитанные из величин электропроводности.

агрегаты с другими нарушениями правильности кристаллической решетки, например, с вакансиями противоположного знака или с примесными двухвалентными ионами, то эти нейтральные (нетоконесущие) агрегаты, не участвующие в электролитической проводимости, будут в то же время вносить свой «вклад» в самодиффузию. Этим определится, в частности, то, что  $D_{изм}$  больше  $D_{выч}$  на низкотемпературном участке кривых (см. рис. 10).

Однако если дело касается ассоциатов из вакансий противоположного знака, то такое мнение неверно. Это становится особенно ясным из рассмотрения работы Нильсона и Фриауфа [7], не только выполнивших ряд дополнительных экспериментов, но и извлекавших всю возможную информацию из работ других авторов. Полная интерпретация диффузионных опытов требует определения коэффициентов диффузии ионов обоих знаков, коэффициента электропроводности\* и возможна только при определенных предположениях о механизме миграции.

Полагая, что в NaCl имеет место разупорядочивание по Шоттки, диффузия вакансий обоих знаков  $\text{Na}_\square$  и  $\text{Cl}_\square$ , а также их ассоциатов  $[\text{Na}_\square\text{Cl}_\square]$ ,\*\* мы можем написать следующие равенства:

$$\begin{aligned} D(\text{Na}) &= D_\square(\text{Na}) + D_{\text{пара}}(\text{Na}), \\ D(\text{Cl}) &= D_\square(\text{Cl}) + D_{\text{пара}}(\text{Cl}), \\ \sigma &= \sigma_\square(\text{Na}) + \sigma_\square(\text{Cl}) = f_\square^{-1} \left( \frac{Ne^2}{kT} \right) \cdot [D_\square(\text{Na}) + D_\square(\text{Cl})]. \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

Здесь, например,  $D(\text{Na})$  — суммарный коэффициент диффузии меченых ионов натрия, наблюдаемый на опыте;  $D_\square(\text{Na})$  — коэффициент диффузии этих ионов, обусловленный миграцией катионных вакансий;  $D_{\text{пара}}(\text{Na})$  — коэффициент диффузии за счет ассоциированных пар  $[\text{Na}_\square\text{Cl}_\square]$ ;  $D_{\text{пара}}(\text{Cl})$  — аналогичный коэффициент для меченых ионов  $\text{Cl}^-$ ;  $\sigma$  — коэффициент электропроводности;  $f_\square$  — фактор корреляции для случая диффузии по вакансиям в гранецентрированной кубической решетке, равный 0,7815. Естественно, что ассоциаты  $[\text{Na}_\square\text{Cl}_\square]$  не проводят ток и их миграция не вносит вклад в процесс электропроводности.

Следует заметить, что вследствие корреляционного эффекта коэффициент диффузии  $D_{\text{пара}}(\text{Na})$  не равен  $D_{\text{пара}}(\text{Cl})$ . Действительно, подвижность катионной вакансии значительно выше подвижности анионной вакансии — катионная вакансия как бы «кружит» вокруг анионной. Если проследить за движением связанной пары вакансий, то ясно, что вероятность «столкновения» катионной вакансии с меченым катионом (скажем  $^{22}\text{Na}$  или  $^{24}\text{Na}$ ) значительно больше вероятности «столкновения» анионной вакансии с меченым анионом (скажем,  $^{36}\text{Cl}$ ). В этой связи необходимо еще раз напомнить, что стабильные изотопы  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  формируют среду диффузии, т. е. обычный кристалл NaCl, а процесс диффузии наблюдается с помощью меченых атомов. Поэтому  $D_{\text{пара}}(\text{Na})/D_{\text{пара}}(\text{Cl})$  больше единицы и в пределе может достигнуть значения 5, 6 [8].

---

\* Как мы увидим далее, и этого в общем случае недостаточно.

\*\* Это предположение кладется в работе [7] в основу дальнейшего рассуждения. Ниже дана другая интерпретация результатов эксперимента. Индекс « $\square$ » есть символ вакансии, т. е. пустого узла в катионной ( $\text{Na}_\square$ ,  $\text{Ag}_\square$  и т. п.) или анионной ( $\text{Cl}_\square$ ,  $\text{Br}_\square$  и т. д.) подрешетке.

Наши три уравнения (III.20) содержат четыре неизвестных  $D_{\square}(\text{Na})$ ,  $D_{\square}(\text{Cl})$ ,  $D_{\text{пара}}(\text{Na})$ ,  $D_{\text{пара}}(\text{Cl})$ . Таким образом, число неизвестных превышает число уравнений. Поэтому следует не только определить коэффициенты диффузии меченых ионов  $D(\text{Na}^+)$  и  $D(\text{Cl}^-)$  и электропроводность  $\sigma$ , но поставить некий дополнительный опыт. Можно, например, определить подвижность меченого натрия в электрическом поле (см. § 3, гл. II).

Уравнение Эйнштейна (III.1) может быть переписано в виде  $\nu = f_{\square}^{-1} \left( \frac{e}{kT} \right) D_{\square}(\text{Na})$ . Следовательно, этот опыт позволяет определить  $D_{\square}(\text{Na})$  и тем самым все интересующие нас величины. Некоторые результаты, полученные путем сопоставления данных работ [7], [9], [10], представлены на рис. 12. Изображенные здесь в системе координат  $\left( \frac{1}{T}, \log D \right)$  прямые удовлетворяют уравнениям вида  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ , где

$$D(\text{Na}) = 620 \cdot \exp(-2,21 \pm 0,08kT/kT)^*;$$

$$D_{\square}(\text{Na}) = 32 \exp[-(2,00 \pm 0,05)/kT];$$

$$D_{\text{пара}}(\text{Na}) = 1,1 \cdot 10^5 \exp[-(2,75 \pm 0,14)/kT].$$

Значения коэффициентов диффузии даны в  $\text{см}^2\text{с}^{-1}$ , величины энергии активации в эВ. Энергии активации парциальных процессов диффузии были рассчитаны теоретически [11, 12]. В случае диффузии ионов  $\text{Na}^+$  по вакансиям энтальпия диффузии равна сумме половины энтальпии образования пары дефектов ( $\text{Na}_{\square}$  и  $\text{Cl}_{\square}$ )  $-\frac{1}{2}h_s$  плюс энтальпия активации процесса перескока  $\Delta h_c$ , т. е.  $Q = \frac{1}{2}h_s + \Delta h_c = 1,93$  эВ, что в пределах точности расчета и опыта совпадает с величиной  $Q = 2,00 \pm 0,5$  эВ, указанной выше. Для ассоциированной пары вакансий теория дает  $Q = h_{\text{пара}} + \Delta h_c' = 2,73$  эВ, а эксперимент —  $Q = 2,75 \pm 0,14$ . Совпадение надо считать превосходным. Заметим, что комбинируя данные диффузионных и кондуктометрических опытов, мы можем определить число переноса для катиона, найденное равным (0,7—0,8) в высокотемпературном интервале, иначе говоря, в интервале собственной проводимости хлорида натрия. Коэффициент диффузии  $D_{\text{пара}}(\text{Na})$  близок к  $D_{\square}(\text{Na})$  вблизи точки плавления. В области низких температур, вопреки сделанным ранее предположениям, диффузия с помощью пар вакансий не играет заметной роли.

Эксперимент показывает, что  $D_{\text{пара}}(\text{Na})/D_{\text{пара}}(\text{Cl}) \simeq (4 \div 7)$ , что близко к теоретическому пределу  $\div 5,6$ . Вопреки предсказаниям теоретиков, которые нашли для энергий активаций диффузии катионов и анионов с помощью пар вакансий  $\Delta h_c =$

\* Значения энергии элементарных актов (диффузии, ассоциации, растворения и т. п.) приводятся в основном в электрон-вольтах.  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ , что соответствует  $23,07 \text{ ккал/моль}$  ( $1 \text{ ккал} = 4,1868 \cdot 10^3 \text{ Дж}$ ).

$= 1,46$  эВ и  $\Delta h'_a = 1,27$  эВ, частота перескоков ионов  $\text{Na}^+$  в парную вакансию оказывается много больше соответствующей частоты для анионов  $\nu_{\text{пара}}(\text{Na})/\nu_{\text{пара}}(\text{Cl}) \gg 1$ .

Как легко видеть, рассмотренный выше пример анализа экспериментальных данных по определению коэффициентов диффузии и электропроводности существенно определен выбором механизма диффузии, в данном случае с помощью свободных вакансий, с привлечением возможной диффузии ассоциированных пар вакансий. Коэффициенты корреляции задаются постулированным механизмом и тем самым, строго говоря, не могут рассматриваться как параметры, значения которых определяются экспериментально. В последнее время были предприняты попытки «непредвзятого» определения значения коэффициента корреляции для случая диффузии ионов обоих знаков в монокристаллах  $\text{NaCl}$ . После прецезионного измерения коэффициентов диффузии меченых ионов  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{24}\text{Na}^+$  и  $^{36}\text{Cl}^-$  в чистых и допированных стронцием кристаллах хлорида натрия (см. гл. IV), определения электропроводности и чисел переноса и заключительного математического анализа с помощью электронно-вычислительной машины М. Шемла с сотрудниками\*

пришли к выводу, что отношение  $D_{\text{изм}}/D_{\text{выч}} = 1,02 \pm 2,02$  наилучшим образом согласуется с экспериментом как в случае диффузии катионов  $^{22}\text{Na}^+$ , так и анионов  $^{36}\text{Cl}^-$ . Вместе с тем роль ассоциированных вакансий в процессе диффузии не является столь значительной, как это предполагалось ранее. Энергия активации процесса миграции катионной вакансии ( $\Delta h_c = 0,72$  эВ) и ассоциированной пары ( $\Delta h'_c = 0,73$  эВ) практически

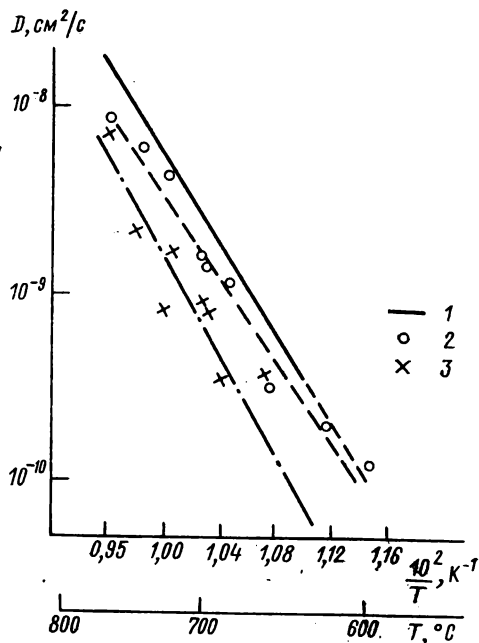


Рис. 12. Коэффициенты диффузии в хлориде натрия как функция  $1/T$ .

1 —  $D(\text{Na})$ ; 2 —  $D_{\square}(\text{Na})$ ; 3 —  $D_{\text{пара}}(\text{Na})$ .

\* По данным диссертаций, выполненных на кафедре электрохимии Парижского университета (J. Benjer. These. Paris, 1971, p. 59) см. также примечание к с. 58.

равны, а концентрация пар ( $n_{\text{пара}}$ ) относительно мала по сравнению с концентрацией свободных вакансий ( $n_+$  и  $n_-$ ), что хорошо видно из следующих данных.

	800°	720°	600°	500°
$n_+ = n_-$ . . . . .	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
$n_{\text{пара}}$ . . . . .	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$

Отсюда следует, что коэффициент корреляции, равный единице, надо приписать основному процессу диффузии, который, видимо, чем-то отличается от «чистого механизма по Шоттки». Последний предполагает, что после каждого диффузионного прыжка мигрирующий ион и вакансия жестко фиксированы в



Рис. 13. Схематическое изображение краудиона.

В случае хлорида натрия трудно допустить прямой межузловой механизм процесса диффузии, при котором, действительно,  $f=1$ , поэтому следует обратиться к какой-либо модели делокализации вакансии. Можно предложить два типа делокализации, соответствующих линейной или сферической конфигурации возмущенной области кристалла. Первый случай изображен на рис. 13, плоскость которого соответствует кристаллической плоскости (1, 0, 0). Вакансия приняла характер так называемого «краудиона», вызвав смещение ряда катионов, занявших по оси (1, 1, 0) промежуточные положения. На нашем рисунке смещены пять катионов, и, следовательно, вакансия «расползлась» по пяти узлам кристаллической решетки. Не вдаваясь в подробности, можно ограничиться указанием на то, что такая делокализация делает возможной миграцию значительного числа катионов решетки, нарушая тем самым корреляцию между двумя последовательными прыжками.

Другой гипотезой является модель сферического нарушения порядка в области вакансии, приводящего к квазижидкому состоянию. В этом случае корреляция также нарушается, но надо полагать, что образование подобных «объемных» дефектов, соответствующих локальному расплавлению кристаллической решетки, энергетически невыгодно. Ясно одно: простые модели беспорядка по Френкелю или по Шоттки при всей их познавательной и эвристической ценности безусловно нуждаются в раз-

витии, дополнении и исправлении, так как, видимо, они не охватывают всех возможностей, реализуемых даже в простейших случаях ионных кристаллов.

Величина коэффициента диффузии катионов в кристаллах галогенидов щелочных металлов существенно изменяется при аддитивном окрашивании кристалла. Последнее обычно осуществляется прогреванием кристалла (например, KCl) в парах металла (K) при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Возникающие при этом F-центры, обуславливающие окраску кристалла, представляют собой электроны, захваченные анионными вакансиями. Концентрация их легко определяется оптическими методами. Согласно наблюдениям С. Джайна и Д. Парашара [13], коэффициент диффузии меченых катионов (в качестве индикатора использовался  $^{42}\text{K}$ ) в интервале температур от  $400$  до  $625^\circ\text{C}$  для аддитивно окрашенных кристаллов с концентрацией F-центров в  $5 \cdot 10^{17}$  в  $1\text{ см}^3$  в 3—5 раз меньше коэффициента диффузии катионов в неокрашенном кристалле. Энергия активации процесса диффузии при окрашивании кристалла увеличивается примерно на  $0,1\text{ эВ}$ . Такие эффекты наблюдаются только в области температур ниже точки перехода примесной (низкотемпературной) проводимости в собственную (высокотемпературную) проводимость кристалла. Все это согласуется с предположением об образовании лишенных подвижности ассоциаций — «кластеров» из ионов примесей, катионных вакансий и F-центров. При возрастании температуры эти кластеры распадаются, освобождая вакансии, увеличивая тем самым значение коэффициента диффузии и вызывая наблюдаемое увеличение энергии активации процесса диффузии.

Теоретический расчет показывает, что в случае перемещения иона по вакансиям в гранецентрированной кубической решетке  $f_v = 0,78146$ . Однако, как мы видим, в случае кристаллов NaCl этот эффект в высокотемпературной области непосредственными опытами обнаружен не был. Подтверждением существования корреляционного эффекта для вакансионного механизма диффузии могут явиться результаты работ [14]. На рис. 14 показана зависимость фактора корреляции  $f$  от температуры для AgBr с добавкой  $0,028\text{ мол. \% CdBr}_2$ . Введение кадмия в кристаллическую решетку AgBr вызывает появление в ней катионных вакансий, компенсирующих избыточный заряд двухвалентных ионов  $\text{Cd}^{+2}$ . \* Для центральной части температурного интервала, представленного на этом рисунке, концентрация вакансий, появляющихся с введением добавки  $\text{CdBr}_2$ , настолько велика, что вследствие своеобразного эффекта «высаливания» ( $\text{Ag}_\square + \text{Ag}_\circ \rightleftharpoons \text{Ag}_g$  (в решетке)) концентрация межузловых ионов серебра, возникших в результате термического возбуждения, снижается практически до нуля. Следовательно, как проводимость, так и

\* Таким образом, соблюдается квазиэлектронейтральность кристалла, содержащего двузарядные примесные ионы.



диффузия вызываются в этом случае исключительно вакансиями, и экспериментально определенный фактор корреляции действительно равен  $f_v = 0,78$  в пределах экспериментальной ошибки. При высоких температурах термически равновесная концентрация межузловых ионов  $Ag_{\square}^+$  становится заметной, и корреляционный фактор уменьшается. Увеличение корреляционного фактора при низких температурах связано, вероятно, с образованием комплексов вакансии — двухвалентный ион (см., далее, гл. IV). К аналогичным результатам пришли авторы работы [15]. Ими была изучена диффузия катионов ( $Ag^+$ ) и электролитическая проводимость смешанных кристаллов  $AgCl + CdCl_2$ . Как видно из рис. 15, при температурах от 200 до 350°C значения

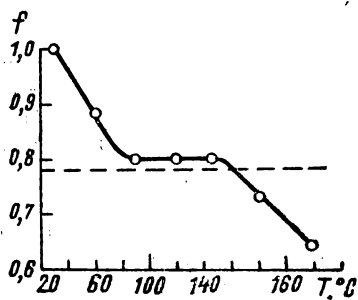


Рис. 14. Фактор корреляции как функция температуры для смешанных кристаллов  $AgBr + 0,028 \text{ мол. \% } CdBr_2$ .

Теоретическое значение  $f_v$  для данной кристаллической структуры показано пунктиром.

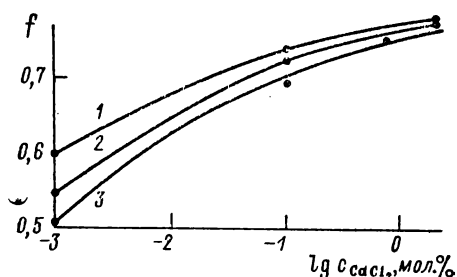


Рис. 15. Фактор корреляции как функция концентрации кадмия в смешанных кристаллах  $AgCl + x CdCl_2$ .

Содержание двухвалентных примесей в «чистых» кристаллах по данным спектрального анализа составляло  $10^{-3}$  мол. %. 1 — 350; 2 — 300; 3 — 200°C.

фактора корреляции с ростом концентрации  $CdCl_2$  растут, приближаясь к теоретическому значению 0,78.

Наиболее успешная интерпретация корреляционного эффекта для истолкования механизма диффузии была сделана для кристаллов бромида и хлорида серебра. Вся совокупность разнообразных экспериментальных факторов показывает, что в галогенидах серебра  $AgCl$  и  $AgBr$  преобладают дефекты по Френкелю, и в чистом веществе, таким образом, имеется равное количество вакансий  $Ag_v$  (или  $Ag_{\square}$ ) и межузловых ионов  $Ag_i^+$  (или  $Ag_{\square}^+$ ). Проводимость чистого кристалла выражается поэтому уравнением

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_i = en_v \mu_v + en_i \mu_i,$$

где  $n_v = n_i$  — равновесная концентрация дефектов Френкеля. Для того чтобы оценить корреляционный эффект, обусловленный межузловыми переходами, необходимо знать подвижности  $\mu_v$  и  $\mu_i$ . Как мы узнаем из следующей главы,

эти величины были определены из результатов измерений проводимости в смешанных кристаллах, содержащих ионы двухвалентного металла (например,  $\text{CdCl}_2$  или  $\text{PbCl}_2$ ).

Известно, что имеются два механизма перескока межузельных ионов. Если ион, занимающий межузельное положение в кристаллической решетке, совершает серию прямых прыжков из одного межузлия в другое (прямой междоузельный механизм диффузии), то очередной прыжок этого иона не зависит от предыдущих прыжков, корреляция отсутствует и  $f=1$ . Кох и Вагнер [16] предложили иной механизм диффузии межузловых ионов, который был назван Зейтцем «междоузельным механизмом» или, что, видимо, лучше, «непрямым междоузельным переходом». Согласно этому механизму ион, находящийся в междоузельном положении, выталкивает один из соседних ионов, находящихся в кристаллической решетке, а сам занимает освободившееся нормальное место в кристалле. Следующий шаг этого иона, который только что сделал прыжок из межузлия в нормальное место, будет зависеть от присутствия соседнего междоузельного иона, поэтому аналогично случаю вакансионного механизма направление прыжка из нормального места кристаллической решетки в междоузлие будет коррелировано с направлением предыдущего прыжка из междоузлия в нормальное место. С другой стороны, если ион попадает в межузлие, то его дальнейший прыжок не будет зависеть от направления предыдущих прыжков. Таким образом, нам необходимо только рассмотреть корреляцию между последующими прыжками: междоузлие — нормальное место — междоузлие. При междоузельном механизме диффузии, как это следует из работ Миллера и Маурера [14], Компаана и Хейвена [2], а также Маккоби и Лидиарда [17], возможно несколько видов прыжков межузлового иона, причем каждый из них имеет свой корреляционный фактор.

На рис. 16 изображена ячейка кристаллической решетки  $\text{AgCl}(\text{AgBr})$ . А соответствует узловому иону,  $A_{1-8}$  — межузловым ионам. Переход межузлового иона  $\text{Ag}_0^+$  из положения  $A_1$  может произойти либо прямым междоузельным перескоком, например, в положение  $A_2$  с частотой перескока  $\nu_4$ , для которого фактор корреляции  $f=1$ , либо с «выбиванием» узлового иона, находящегося в положении А, в одно из мест  $A_2, A_3, A_7$  с частотами  $\nu_3, \nu_2, \nu_1$ , для которых факторы корреляции будут соответственно равны 1,4464; 0,7273; 0,3333.

В случае диффузии по непрямому междоузельному механизму в решетке типа  $\text{AgCl}$  значение фактора корреляции существенно зависит от соотношения вероятности коллинеарного перехода  $\nu_1$  и вероятностей неколлинеарных переходов  $\nu_2$  и  $\nu_3$  (см. рис. 16 и табл. 1).

Вышеназванные два механизма прямых и не прямых переходов не исключают друг друга, если энергии активации этих

Таблица 1

Значения фактора корреляции для непрямого межузельного механизма

$\nu_2/\nu_1$	$\nu_3/\nu_1$	$f$	$\nu_2/\nu_1$	$\nu_3/\nu_1$	$f$
0	0	0,3333	0,33	0,33	0,7280
0,1	0	0,4298	0	0,33	0,7266
0,1	0,1	0,5484	0	$\infty$	1,4464
0	0,1	0,5078	$\infty$	0	0,7273
0,33	0	0,5261			

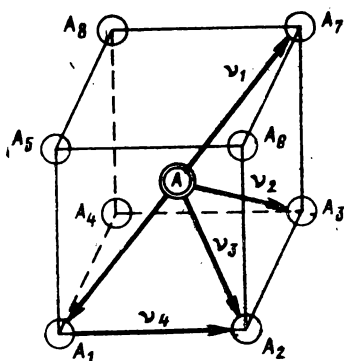
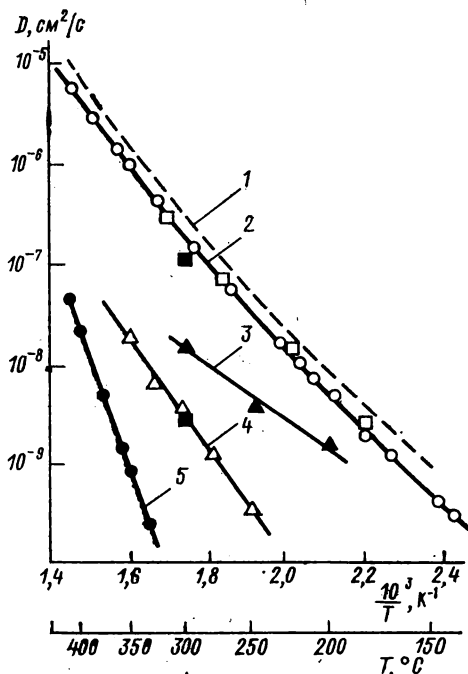


Рис. 16. Ячейка решетки кристалла AgBr (AgCl).

Рис. 17. Коэффициенты самодиффузии  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  в AgBr как функция  $1/T$ .

1 —  $D_{\text{Ag}^+}$ , расч.; 2 —  $D_{\text{Ag}^+}$ , изм.; 3 —  $D_{\text{Br}^-} \cdot 10^3$  (в образце, содержащем избыток брома  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %); 4 —  $D_{\text{Br}^-} \cdot 10^3$  (в поликристаллическом образце); 5 —  $D_{\text{Br}^-} \cdot 10^3$  (в монокристалле).

3, 4 — по данным [16, 26] в гл. II; 5 — по данным [25] в гл. II.

механизмов примерно одинаковы. Возможно, однако, что прямой перескок из междоузлия в междоузлие энергетически невыгоден; имеются даже теоретические вычисления для AgCl [18], подтверждающие эту точку зрения. Экспериментальные результаты по диффузии в этих ионных кристаллах, описанные

ниже, указывают все же на то, что необходимо учитывать прямые и несколько видов не прямых междоузельных переходов.

На рис. 17 приведены результаты экспериментальных работ по совместному изучению электролитической проводимости и диффузии в AgBr. Отношение  $D_{\text{выч}}/D_{\text{изм}}$ , где  $D_{\text{выч}}$  вычислено из измерений электролитической проводимости, а  $D_{\text{изм}}$  определено из опытов с мечеными атомами, варьирует от 2,17 (при 140°С) до 1,5 (при 350°С). Как легко видеть, корреляционный фактор меняется в зависимости от температуры. Это изменение корреляционного фактора представлено на рис. 18 (сплошная линия); на этом же рисунке представлены теоретические (пунктирные) кривые, полученные с учетом миграции вакансий, в предположе-

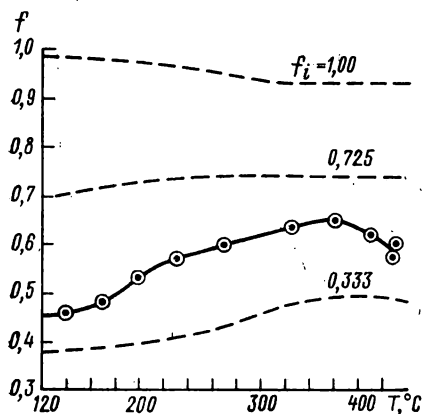


Рис. 18. Фактор корреляции для AgBr как функция температуры.

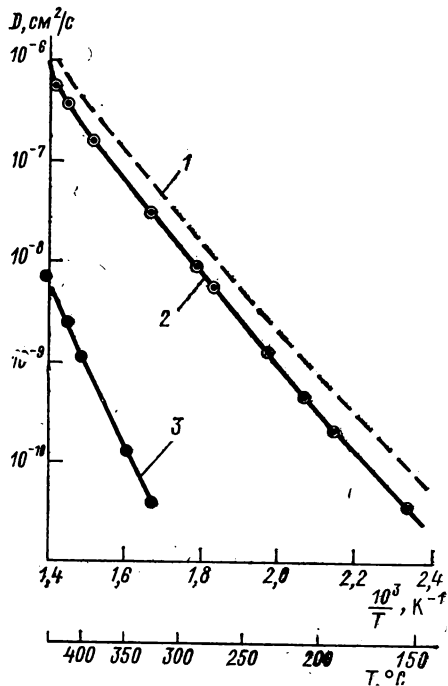


Рис. 19. Коэффициенты самодиффузии  $\text{Ag}^+$  и в  $\text{Cl}^-$  AgCl как функция  $1/T$ . 1 —  $D_{\text{Ag}^+}$ , расщ.; 2 —  $D_{\text{Ag}^+}$ , изм.; 3 —  $D_{\text{Cl}^-} \cdot 10^{-10}$ .

нии, что мы имеем только прямой междоузельный механизм ( $f_i=1$ ), неколлинеарный перескок ( $f_i=0,727$ ) или коллинеарный перескок ( $f_i=0,333$ ). Полученная экспериментальная зависимость фактора корреляции от температуры подтверждает тот факт, что необходимо рассматривать одновременно по крайней мере два междоузельных механизма.

На рис. 19 представлены экспериментальные результаты [19] по диффузии в AgCl. Из этого рисунка также ясно видно различие коэффициента самодиффузии меченых ионов  $\text{Ag}^+$  в AgCl и коэффициента диффузии, вычисленного из данных по электролитической проводимости при  $f=1$ . Это различие можно было бы, как и в случае AgBr [20], объяснить наличием подвижных

анионных вакансий, ассоциированных с катионами в нетоконечные пары, но такому объяснению противоречат представленные на этом же рисунке данные по зависимости коэффициента самодиффузии изотопа  $^{36}\text{Cl}$ . Коэффициент диффузии у  $^{36}\text{Cl}$  примерно в 1000 раз меньше, чем у иона серебра, и, следовательно, диффузией отрицательного иона можно пренебречь. Как видно из рис. 19, экспериментальное значение корреляционного фактора  $f \approx 0,6$  при  $350^\circ\text{C}$ . Эберт и Тельтов [21] рассчитали значения концентрации и подвижности дефектов при этой температуре и нашли, что междоузельные ионы  $\text{Ag}_0^+$  в  $\text{AgCl}$  имеют подвижность в 4 раза большую, чем подвижность вакансий.

Учитывая это и допуская лишь коллинеарные переходы ( $f_1 = 0,1333$ ), легко показать, что теоретически рассчитанный корреляционный фактор  $f = 0,44$ . Такое расхождение расчета и эксперимента объясняется, видимо, тем, что при теоретической оценке не учитывались неколлинеарные перескоки междоузельных ионов серебра.

Оценить вклад различных механизмов в процесс диффузии очень трудно. Энергии активации коллинеарных и неколлинеарных процессов диффузии были рассчитаны теоретически [18]. Сравнивая их, казалось, можно было бы отдать предпочтение тому или иному процессу перескока иона. Для  $\text{AgCl}$  теоретические вычисления заставляют ограничиться коллинеарными процессами, так как энергия активации составляет для них всего лишь 0,2 эВ, что значительно меньше аналогичной величины для неколлинеарных переходов ( $\sim 0,8$  эВ). Опыт, по-видимому, не согласуется с таким заключением.

### § 3. Изотопные эффекты в процессе диффузии

В этом параграфе мы в основном ограничимся случаем диффузии по вакансионному механизму. Меченый ион, например  $^{22}\text{Na}^+$  или  $^{24}\text{Na}^+$ , соседствующий с вакансией  $\text{Na}_\square$ , образует в кристалле  $\text{NaCl}$  ассоциат или квазихимический комплекс  $[^{22,24}\text{Na}^+\text{Na}_\square]$ . Здесь  $^{22,24}\text{Na}$  играет роль «примеси», растворенной в «чистом» кристалле  $^{23}\text{NaCl}$ .

Элементарный расчет показывает [22, 4], что для случая диффузии примеси в изотропном кристалле с гранецентрированной кубической решеткой фактор корреляции

$$f = \frac{\omega_1 + 3,5k_1}{\omega_1 + \omega_2 + 3,5k_1}. \quad (\text{III.21})$$

Здесь  $\omega_1$  — частота обмена иона примеси с вакансией;  $\omega_2$  — частота обмена вакансии с ионами «растворителя» ( $^{23}\text{Na}^+$ ), входящими в ближайшее соседство (первую координационную сферу) иона примеси;\* наконец,  $k_1$  — частота, с которой ассоциированная вакансия обменивается с одним из 7 атомов «растворителя», не являющимся ближайшим соседом иона примеси.

\* При таком обмене комплекс  $[^{22,24}\text{Na}^+\text{Na}_\square]$  не разрушается.

Поскольку в рассматриваемом случае «примесь» является изотопом «растворителя», то можно считать, что  $\omega_1 = \omega_2 = k_1 = \omega_0$  и, следовательно,

$$f = \frac{9}{11} = 0,82.$$

Полученное нами значение  $f = 0,82$  отличается от точного значения  $f = 0,7815$ . Это происходит от того, что мы не учли вероятность восстановления комплекса, т. е. вероятность возвращения удалившейся от примеси вакансии в первую координационную сферу примесного иона. Формулу (III.21), строго говоря [22], следует заменить следующей:

$$f = \frac{\omega_1 + 3,5Fk_1}{\omega_1 + \omega_2 + 3,5Fk_1}, \quad (\text{III.22})$$

где  $F$  — доля невозвращающихся вакансий. В нашем случае  $F = 0,7389$  и фактор корреляции принимает нужное значение  $f = 0,7815$ .

Перейдем теперь непосредственно к изотопным эффектам диффузии, подразумевая под этим явления, обусловленные различием в величинах коэффициентов диффузии изотопов. В качестве количественной меры изотопного эффекта диффузии удобно выбрать величину

$$E = \frac{D_a/D_b - 1}{(m_b/m_a)^{1/2} - 1} \simeq 2 \frac{\Delta D/D}{\Delta m/m}, \quad (\text{III.23})$$

где  $a$  и  $b$  — индексы, соответствующие двум изотопам одного и того же элемента. Из простейших кинетических соображений следует, что отношение коэффициентов диффузии  $D_a/D_b \simeq \sqrt{\frac{m_b}{m_a}}$ , однако эта формула предполагает, что мигрирующий ион относительно свободен, т. е. слабо связан с кристаллической решеткой. В противном случае можно упрощенно предположить, что ион изотопа с массой  $m$  колеблется совместно с некой массой  $m'$  и что ближайшее окружение иона, с которым он связан некой связью, имеет массу  $m''$ . Мы приходим к представлению о приведенной массе  $M = (m + m')m''/m' + m'' + m$  и  $D \sim M^{-1/2}$ . Тогда изотопный эффект  $E$  равен

$$E = \frac{2 \frac{\Delta D}{D}}{\Delta m/m} = \left(1 + \frac{m'}{m}\right)^{-1} \left(1 + \frac{m}{m'} + \frac{m'}{m''}\right)^{-1}. \quad (\text{III.24})$$

Из этой формулы видно, что формально  $E$  может лежать в пределах  $(0-1)$  и что для квазисвободного иона  $\left(\frac{m'}{m} = 0; \frac{m}{m''} = 0\right)$ ,  $E$  действительно равно 1 и, следовательно, «закон квадратного корня»  $D \sim m^{-1/2}$  выполняется. Экспериментально определенные значения  $E$  приведены в табл. 2. Определение отношения коэффициентов диффузии  $D_a/D_b$  (см. формулу III.23) в случае ста-

Таблица 2

## Величины изотопных эффектов

Среда	Изотоп	$T, ^\circ\text{C}$	Изотопный эффект	Литер. ссылка
LiF	${}^6,{}^7\text{Li}$	600—750	0,42	[24]
$\text{Li}_2\text{SO}_4$		600—790	0,23	[25]
AgCl		200—400	0,70	[26, 27]
$\text{SiO}_2$		350—810	1	[28]
$\text{TiO}_2$		450	1	[29]
NaCl	${}^{22},{}^{24}\text{Na}$	750*	0,71	[30]
NaBr		706—730	0,65	[23]
KCl		750	1	[31]
AgCl		180—450	0,99	[32]
AgJ	${}^{105},{}^{111}\text{Ag}$	230	0,22	[33]

\* Изотопный эффект для диффузии катионов в NaCl в интервале температур 761—602 °C составляет  $E=0,75$  (F. Nicolas. These. Paris, 1971)

бильных изотопов, например,  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$ , производится масс-спектрометрическим или гравиметрическим методом. Радиоактивные изотопы регистрируются по их излучению. При использовании метода секционирования возможно послойное определение относительно содержания отдельных изотопов по суммарной кривой распада, если она допускает четкое разложение на две составляющие. Лучшие результаты получаются при одновременной регистрации обоих изотопов по характеристическим гамма-линиям. Так, например, в работе [23] изотопы натрия регистрировались по гамма-линиям 1276 ( ${}^{22}\text{Na}$ ) и 1380 ( ${}^{24}\text{Na}$ ) кэВ на Ge—Li детекторе с применением 800-канального анализатора.

При изучении изотопного эффекта диффузии натрия в хлориде рубидия [34] было замечено, что величина изотопного эффекта имеет отчетливо выраженный температурный «ход». В области собственной проводимости изотопный эффект  $E$  растет от 0,24 (при 532° C) до 0,37 (при 707° C) и величина его может быть представлена уравнением Аррениуса

$$E = E_0 e^{-g/kT},$$

где  $g=0,19$  эВ. В области примесной проводимости  $381^\circ\text{C} < T < 474^\circ\text{C}$  изотопный эффект практически не зависит от температуры, будучи равным 0,10.

Как впервые показал Шен [35], а затем Лидьярд и Тармаллингам [3, 6 (см. также 4)], изотопный эффект диффузии  $E$  связан с фактором корреляции  $f$ . Пусть примесь состоит из двух изотопов  $a$  и  $b$  с массами  $m_a$  и  $m_b$ . Для коэффициентов диффузии изотопов  $a$  и  $b$  в гранецентрированной кубической решетке

в случае вакансионного механизма согласно (III.7) и (III.22) имеем:

$$D_a = \frac{1}{6} \omega_{2a} a^2 f_a, \quad (III.25)$$

где

$$f_a = \frac{\omega_1 + 3,5 F k_1}{\omega_1 + \omega_{2a} + 3,5 F k_1},$$

$$D_b = \frac{1}{6} \omega_{2b} a^2 f_b,$$

где

$$f_b = \frac{\omega_1 + 3,5 F k_1}{\omega_1 + \omega_{2b} + 3,5 F k_1}. \quad (III.26)$$

Нетрудно показать, что

$$\frac{D_a}{D_b} - 1 \approx \frac{dD}{D} = \frac{d\omega_{2a}}{\omega_{2a}} f \simeq \left( \frac{\omega_{2a}}{\omega_{2b}} - 1 \right) f, \quad (III.27)$$

где

$$f = \frac{\omega_1 + 3,5 k_1 F}{\omega_1 + \omega_2 + 3,5 k_1 F}.$$

Если мигрирующий ион свободен, т. е.  $\frac{\omega_{2b}}{\omega_{2a}} = \sqrt{m_b/m_a}$ , то изотопный эффект диффузии тождественно равен фактору корреляции

$$E = \frac{D_a/D_b - 1}{\left( \frac{m_b}{m_a} \right)^{1/2} - 1} \simeq 2 \frac{dD/D}{dm/m} = f. \quad (III.28)$$

Если мигрирующий ион так или иначе связан в своем движении с остальной решеткой, то мы, как уже говорилось выше, вынуждены обратиться к представлению о «приведенной» массе. Полагая, что  $m' = (n-1)m$ , где  $(n-1)$  — число атомов «растворителя», участвующих в движении, а  $m'' \simeq \infty$  (отсутствие связи с остальными атомами решетки), мы можем писать

$$\frac{\omega_{2a}}{\omega_{2b}} = \sqrt{\frac{(n-1)m + m_b}{(n-1)m + m_a}}. \quad (III.29)$$

Из этой формулы ясно, что величина изотопного эффекта должна уменьшаться, если диффузия предполагает участие нескольких атомов в элементарном процессе, т. е., например, при непрямом межузельном или кольцевом механизме. Естественно, что формулы, подобные (III.29), могут дать лишь грубую оценку общего числа атомов  $n$ , участвующих в диффузионном акте, как некотором коллективном процессе, т. е. здесь не учитывается, что энергия активации не распределяется равномерно между  $(n-1)$  атомами решетки и мигрирующим атомом. Следующее уточнение сделал Муллен [37]. Он дал для относительной разности частот перескоков диффундирующих атомов двух изотопов следующее выражение:

$$\frac{\omega_{2a}}{\omega_{2b}} - 1 = \Delta K \left[ \left( \frac{m_b}{m_a} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (III.30)$$



Общая кинетическая энергия мигрирующего атома в седловой точке перераспределена между самим атомом и атомами решетки, испытывающими релаксацию.  $\Delta K$  в этой формуле — доля кинетической энергии, остающаяся за мигрирующим атомом в седловой точке. Поясним сказанное несколько подробнее. В элементарном акте диффузии, осуществляемой, скажем, по вакансионному механизму, помимо диффундирующего иона участвуют и ионы окружения. Если ограничиться  $n$ -ионами — участниками элементарного процесса, то можно построить в пространстве  $3n+1$  измерений систему эквипотенциальных поверхностей, обусловленных взаимным расположением  $n$ -ионов. В точке первоначального нахождения иона и в точке, где в начале процесса находилась вакансия, наблюдаются потенциальные минимумы, а при переходе иона из одного положения в другое он «переваливает» через седловую точку. При этом он передает часть своей энергии  $(1-\Delta K)$  окружающим ионам, сохраняя при прохождении седловой точки долю энергии  $\Delta K$ . Если при диффузии ион «расталкивает» много соседних ионов, то  $\Delta K$  мало; наоборот, в простейших случаях диффузии малых примесных атомов в среде, состоящей из крупных частиц  $\Delta K \approx 1$ . Подставив выражение (III.30) для отношения  $\omega_{2a}/\omega_{2b}$  в формулу Шена (III.27), получаем

$$D_a/D_b - 1 = \Delta K f [(m_b/m_a)^{1/2} - 1]. \quad (\text{III.31})$$

Отсюда следует, что изотопный эффект диффузии

$$E = \frac{D_a/D_b - 1}{(m_b/m_a)^{1/2} - 1} = f \Delta K. \quad (\text{III.32})$$

Эта формула для изотопного эффекта диффузии является той основой, на которой проводятся обсуждения современных экспериментальных результатов по изотопным эффектам.

В случае диффузии примеси по вакансиям  $f$  и  $\Delta K$  всегда положительны и меньше единицы, так же как и произведение  $f \cdot \Delta K$ . Этот результат означает, что измерения изотопного эффекта в общем случае не могут дать определенного значения  $f$ , а могут только установить рамки изменения величин  $f$  и  $\Delta K$ . Исключением являются случаи самодиффузии, когда значение  $f$  точно известно. Если измеренное значение  $f \Delta K$  достаточно близко к 1, то соответственно узкие рамки для  $f$  позволяют однозначно связать процесс диффузии с одним из известных механизмов. Таким путем был подтвержден с помощью измерений изотопного эффекта вакансионный механизм самодиффузии в металлическом серебре, в палладии, ионов  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$  [30]. В последнем случае, например,  $f \Delta K = 0,71$  и вакансионный механизм с фактором корреляции для самодиффузии в г.ц.к. решетке, равным 0,78, является возможным. Таким образом,  $\Delta K$  равно 0,91. Когда  $f \Delta K$  так мало, что в возможном интервале оказываются значения, соответствующие более чем одному

механизму, однозначная идентификация невозможна. В таких случаях, если имеются свидетельства о механизме диффузии из других источников, то измеренный изотопный эффект  $E$  обеспечивает определение величины  $\Delta K$ .

Величина  $\Delta K$  содержит важную информацию о деталях диффузионного процесса, которую невозможно получать другими методами. В момент, когда мигрирующий атом проходит седловую точку, существует движение соседних атомов и, следовательно, должна иметь место релаксация решетки. Поэтому можно связать расширение решетки (активационный объем)\* с величиной  $\Delta K$ . Такое рассмотрение сделано в работе Ле-Клера [38], который показал, что потеря энергии в точке перевала пропорциональна смещению, испытываемому ближайшими «расталкиваемыми» ионами в направлении диффузионного скачка. Это смещение определяется тем, что ионы, ближайшие к вакансии, как мы уже говорили в § 2 гл. I, испытывают релаксацию, смещаясь со своих нормальных положений в идеальной кристаллической решетке, следовательно, они как бы следуют за диффундирующим атомом, «отталкиваясь» от вакансии.\*\* Ясно, что это смещение связано с объемом образования вакансии. Парциальный молярный объем вакансий  $\Delta V_v$  зависит от степени релаксации атомов, окружающих вакансию. Ясно, что если бы релаксации не было, то для атомарного кристалла величина  $\Delta V_v$  равнялась бы молярному объему кристалла. В седловой точке мигрирующий атом стремится растянуть решетку, а объем двух вакансий по обе стороны барьера практически не меняется. Поэтому в данный момент существует некий парциальный молярный объем активированных комплексов  $\Delta V_m$ . Активационный объем (объем переходного состояния) равен  $\Delta V_a = \Delta V_v + \Delta V_m$ .

Можно определить  $\Delta V_a$ , например, измеряя коэффициенты диффузии в кристаллах при больших давлениях (см. гл. XII). Ле-Клеру путем довольно простых рассуждений удалось показать, что в простейшей одноатомной кристаллической решетке между  $\Delta K$  и  $\Delta V$  существует простая зависимость вида:

$$\Delta K = \frac{1}{1 - \frac{n}{3}(1 - \Delta V_a)}, \quad (\text{III.33})$$

где  $\Delta V_a$  выражено в единицах атомного объема;  $n$  — число соседних атомов, участвующих в релаксации дефектов. Величина  $(1 - \Delta V_a)$  носит не вполне удачное название «объема релаксаций». В ионных кристаллах объем релаксации положителен. Следует указать на то, что параметры  $\Delta K$  и  $\Delta V_a$  в формуле (III.33) не являются строго определенными. Число  $n$ , т. е. чис-

\* Более строго понятие активационного объема определено в гл. XII.

\*\* В некоторых кристаллах возможен и случай «притяжения» ближайших ионов вакансий.

ло соседей диффундирующего атома, переваливающего через седловину, может быть принято равным 4 в моноатомной плотноупакованной решетке и 6 в объемно-центрированной кубической; в случае диффузии ионов  $\text{Na}^+$  в решетке  $\text{NaCl}$  разумно принять  $n=2$ , так как ионы натрия «проталкиваются» между двумя ионами хлора и т. п.

Величина  $\Delta V_a$  опять-таки хорошо определена лишь в случае моноатомной решетки, так как в случае ионного кристалла термодинамически невозможно строго определить величину  $\Delta V_a$  для катиона и аниона в отдельности, да и в ряде случаев разумная интерпретация изотопного эффекта с помощью формулы (III.33) требует замены  $\Delta V_a$  на так называемый полный активационный объем (см. гл. XII). В качестве примера укажем, что Манди и Берр [39] из измерений изотопного эффекта самодиффузии металлического  $\text{Na}$  нашли  $\Delta K=0,50$ . По согласующимся с этим результатом измерениям Нахтриба  $\Delta V_a=0,52$ . Отсюда число соседей мигрирующего атома в седловой точке в О.Ц.К. решетке  $\text{Na}$  равно  $n=6$ .

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bardeen J., Herring C. Diffusion in alloys and the Kirkendall effect. — In: Imperfection in nearly perfect crystals. Ed. by Shockley W. N. Y., 1952, p. 261—288.
2. Compaan K., Haven J. Correlation factor for diffusion in solids. — «Trans. Far. Soc.», 1956, vol. 52, No 402, p. 786—801; 1958, vol. 54, No 430, p. 1498—1508.
3. Friauf R. J. Correlation effects for diffusion in ionic crystals. — «J. Appl. Phys.», 1962, vol. 33, suppl. No 1, p. 494—505.
4. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. Пер. с англ. Под ред. Б. Я. Любова. М., 1971. 277 с.
5. Marother D., Crooks H., Maurer R. Self-diffusion of sodium in sodium chloride and sodium bromide. — «J. Chem. Phys.», 1950, vol. 18, No 9, p. 1231—1236.
6. Мурин А. Н., Лурье Б. Г. Опыты по определению коэффициента диффузии ионов натрия в хлористом натрии. — Докл. акад. наук СССР, 1950, т. 73, № 5, с. 933—935.
7. Nelson V. C., Friauf R. J. Diffusion of vacancies and vacancy pairs in  $\text{NaCl}$ . — «J. Phys. Chem. Solids», 1970, vol. 31, p. 825—843.
8. Howard R. E. Random-walk method for calculation of correlation factor. Tracer diffusion by divacancy and impurity — vacancy pairs in cubic crystals. — «Phys. Rev.», 1966, vol. 144, No 2, p. 650—661.
9. Barr L. W., Morrison J. A., Schroeder P. A. Anion diffusion in crystals of  $\text{NaCl}$ . — «J. Appl. Phys.», 1965, vol. 36, No 2, p. 624—631.
10. Fuller R. G., Reilly M. H. Anion contributions to the electrical conductivity of alkali chlorides. — «Phys. Rev. Lett.», 1967, vol. 19, No 3, p. 113—115.
11. Fumi F. C., Tosi M. P. Lattice calculations on point imperfections in the alkali halides. — «Disc. Far. Soc.», 1957, No 23, p. 92—98.
12. Tharmalingham K., Lidiard A. B. Mobility of vacancy pairs in ionic crystals. — «Phyl. Mag.», 1961, vol. 6, No 69, p. 1157—1162.
13. Jain S. C., Parashar D. C. Self-diffusion of potassium in additively coloured potassium chloride crystals in the impurity range. — «J. Phys. Chem. Solids», 1964, vol. 25, No 11, p. 1269—1271.
14. Muller A. S., Maurer R. J. Self-diffusion and electrical conduc-

tivity in silver bromide. — «J. Phys. Chem. Solids», 1956, vol. 4, No 3, p. 196—200.

15. Лурье Б. Г., Мурин А. Н., Мурин И. В. Самодиффузия ионов серебра в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ . — «Физика твердого тела», 1966, т. 8, вып. 12, с. 3721—3723.

16. Koch E., Wagner K. Der Mechanismus der Ionenleitung in festen Salzen auf Grund von Fehlordnungsvorstellungen — «Zs. phys. Chemie», 1937, Bd. 38 B, No 5, S. 295—324.

17. Me Combie C. W., Lidiard A. B. Ratio of ionic conductivity to tracer diffusion in interstitialcy migration. — «Phys. Rev.», 1956, vol. 101, No 3, p. 1210—1211.

18. Hove J. E. Interstitialcy diffusion mechanism in silver chloride. — «Phys. Rev.», 1956, vol. 102, No 3, p. 915—916.

19. Compton W. D., Maurer R. J. Self-diffusion and electrical conductivity in silver chloride. — «J. Phys. Chem. Solids», 1956, vol. 1, No 3, p. 191—199.

20. Friauf R. J. Diffusion of silver in silver bromide and evidence for interstitialcy migration. — «Phys. Rev.», 1957, vol. 105, No 3, p. 843—848.

21. Ebert J., Teltow J. Zur Ionenleitung und Fehlordnung von Silberchlorid mit Zusätzen. — «Annalen d. Phys.», 1955, 6F, Bd. 15, Nr 5—6, S. 268—278.

22. Manning J. R. Correlation effects in impurity diffusion. — «Phys. Rev.», 1959, vol. 116, No 4, p. 819—827.

23. Мурин А. Н., Мурин И. В., Портнягин В. И., Андреев А. М. Диффузия и изотопный эффект диффузии натрия в монокристаллах бромистого натрия. — «Физика твердого тела», 1973, т. 15, вып. 12, с. 2838—2840.

24. Пташник В. Б., Наумов А. Н. Относительная разность подвижностей ионов изотопов лития  $^6\text{Li}^+$  и  $^7\text{Li}^+$  в монокристаллах  $\text{LiF}$ . — «Физика твердого тела», 1968, т. 10, № 3, с. 880—884.

25. Lunden A. Isotopenüberführung, äussere Überführung und Selbstdiffusion von Li in festem  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  bei 600—790° C. — «Zs. Naturforschung», 1962, Bd. 17 A, Nr 2, S. 142—146.

26. Пташник В. Б., Наумов А. Н. Диффузия и изотопный эффект диффузии ионов лития в кристаллическом хлористом серебре. — «Физика твердого тела», 1970, т. 12, вып. 5, с. 1496—1498.

27. Наумов А. Н., Пташник В. Б., Электромиграция и изотопный эффект диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в кристаллическом хлористом серебре. — «Физика твердого тела», 1971, т. 13, вып. 4, с. 1066—1070.

28. Pauly J. Etude de l'effet isotopique au cours de l'électromigration du lithium dans la silice vitreuse. — «Compt. Rend. Acad. Sci.» (France) 1961, t. 252, No 16, p. 2407—2409.

29. Johnson O. W., Kranse H. R. Isotopic mass dependence of Li-diffusion in rutile. — «J. Appl. Phys.», 1966, vol. 37, No 2, p. 668—670.

30. Barr L. W., Le Claire A. D. Isotopic mass dependence of Na-diffusion in NaCl. — «Proc. Brit. Cer. Soc.», 1964, vol. I, p. 109—114.

31. Chemla M., Sue P. Enrichissement isotopique par migration dans un solide soumis a un champ électrique. — «Comp. rend. Acad. Sci. (France)», 1953, t. 236, N 25, p. 2397—2399.

32. Süptitz P. Die Diffusion und der Isotopeneffekt von  $^{22}\text{Na}$  und  $^{24}\text{Na}$  in Silberchloride. — «Phys. Stat. Sol.», 1965, Bd. 12, Nr 2, S. 555—567.

33. Klemm A. Anreicherung des schweren Silberisotops durch Ionenwanderung in Silberjodid. — «Naturwissenschaften», 1944, Bd. 32, Nr 5113, S. 69—70.

34. Peterson N. L., Rothman S. J. Diffusion of sodium in rubidium chloride. — «Phys. Rev.», 1969, vol. 177, No 3, p. 1329—1333.

35. Shoen A. H. Correlation and the isotope effect for diffusion in crystalline solids. — «Phys. Rev. Lett.», 1958, vol. 1, No 4, p. 138—142.

36. Tharmalingam K., Lidiard A. B. Isotope effect in vacancy diffusion. — «Phyl. Mag.», 1959, vol. 4, No 43, p. 899—906.

37. Mullen J. C. Isotope-effect in intermetallic diffusion. — «Phys. Rev.», 1961, vol. 121, No 6, p. 1649—1658.
38. Le Claire A. D. Some comments on the mass-effect in diffusion. — «Phyl. Mag.», 1966, vol. 14, No 132, p. 1271—1284.
39. Mundy J. N., Barr L. W., Smith F. A. Sodium self-diffusion and the isotope effect. — «Phyl. Mag.», 1966, vol. 14, No 130, p. 785—802.

## Глава IV. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ЧИСТЫХ И ПРИМЕСНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Влияние двухвалентных примесей на электропроводность и самодиффузию в кристаллах с катионной проводимостью

Хотя измерения электропроводности чистых кристаллов и позволяют сделать важные заключения о структуре реального кристалла, они все же недостаточны для определения концентрации дефектов и их подвижности в зависимости от температуры. Эти величины были определены при исследовании влияния примесей многовалентных катионов и анионов на величину электропроводности. В этом случае, как и во многих других, особо благодарным объектом исследования являются галогениды серебра и щелочных металлов. В галогенидах серебра, как мы уже говорили, нарушение правильности кристаллической решетки состоит, по-видимому, из межузловых ионов серебра и вакантных катионных мест — «дыр» (классический механизм Френкеля). Анионная часть кристаллической решетки иммобильна в широком диапазоне температур, и правильность ее нарушается лишь вблизи точки плавления. Таким образом, электрический ток переносится носителями двух видов — катионными вакансиями и межузловыми ионами серебра.

Эксперимент показывает, что достаточно добавить 1%  $\text{CdCl}_2$  в  $\text{AgCl}$ , чтобы увеличить электропроводность (при  $210^\circ\text{C}$ ) в 40 раз; аналогичные эффекты наблюдаются в смешанных кристаллах  $\text{AgCl}-\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgBr}-\text{PbBr}_2$ ,  $\text{AgBr}-\text{CdBr}_2$ ,  $\text{AgBr}-\text{ZnBr}_2$  и т. п. Предполагают, что двухвалентные ионы, например  $\text{Pb}^{2+}$ , образуют твердый раствор замещения, т. е. занимают нормальные места ионов серебра в кристаллической решетке. При этом в силу закона электронейтральности возникает равное количество валентных катионных мест, чем объясняется увеличение электропроводности.

Рассмотрим количественно, следуя Стассиву и Тельтову [1], влияние двухвалентной примеси на концентрацию дефектов в решетке соли типа  $\text{AgCl}$  или  $\text{AgBr}$ .

Введем следующие обозначения:  $A$  — ион кристалла в нормальном положении;  $A_\circ$  — межузловой ион;  $A_\square$  — катионная вакансия;  $C$  — ион двухвалентной примеси (например,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Двухвалентные ионы  $C$ , как было показано прямыми опытами по определению чисел переноса, практически не участ-

вуют в электропроводности. С дефектами  $A_{\square}$  они могут объединяться в комплексы  $A_{\square}C$ , также, очевидно, не участвующие в переносе электрического тока. Равновесное распределение дефектов в кристалле осуществляется при помощи следующих реакций:



Если ввести для молярных концентраций обозначения  $x_{\circ}$ ,  $x_{\square}$ ,  $y$  и  $x_k$  для  $A_{\circ}$ ,  $A_{\square}$ ,  $C$  и  $A_{\square}C$  соответственно, то для реакций (A) и (B) мы можем написать закон действующих масс в виде

$$\frac{1}{x_{\circ}x_{\square}} = K_1(T), \quad (IV.1)$$

$$\frac{x_k}{(y - x_k)x_{\square}} = K_2(T). \quad (IV.2)$$

Если присоединить сюда условие электронейтральности

$$x_{\square} - x_{\circ} = y - x_k, \quad (IV.3)$$

то полученные уравнения достаточны для вычисления искомых концентраций  $x_{\circ}$ ,  $x_{\square}$  и  $x_k$ .

Введем относительные концентрации

$$\xi_{\square} = \frac{x_{\square}}{x_{\circ}^0}, \quad \xi_{\circ} = \frac{x_{\circ}}{x_{\circ}^0}, \quad (IV.4)$$

где  $x^0 = x_{\circ}^0 = x_{\square}^0 = \frac{1}{\sqrt{K_1}}$  есть концентрация дефектов в чистой ( $y = x_k = 0$ ) соли.

Решая уравнения (IV.1), (IV.2) и (IV.3) относительно  $y/x^0$ , приходим к равенству

$$\frac{y}{x^0} = \left( \xi_{\square} - \frac{1}{\xi_{\square}} \right) (1 + H\xi_{\square}), \quad (IV.5)$$

решение которого дает  $\xi_{\square}$  как функцию  $y/x^0$  и параметра  $H = H(T)$ , зависящего от постоянных  $K_1$  и  $K_2$ , т. е. от температуры  $T$ , и не зависящего от концентраций. Таким образом,

$$\xi_{\square} = \Phi \left[ \frac{y}{x^0}, H(T) \right]. \quad (IV.6)$$

Коэффициент электропроводности  $\sigma$  может быть выражен через подвижность дефектов  $\mu_{\square}$  и  $\mu_{\circ}$  и их объемную концентрацию  $n_{\square}$  и  $n_{\circ}$ :

$$\sigma = e(n_{\circ}\mu_{\circ} + n_{\square}\mu_{\square}). \quad (IV.7)$$

Отсюда электропроводность чистой соли

$$\sigma^0 = en^0(\mu_{\circ} + \mu_{\square}) = \frac{e}{M} F x^0 \mu_{\circ} \left( 1 + \frac{1}{y} \right), \quad (IV.8)$$

где  $\rho$  — плотность соли;  $M$  — молекулярный вес;  $F$  — число Фарадея;  $n^0$  — объемная, а  $x^0$  — молярная концентрация дефектов любого вида в чистой соли;  $\varphi = \mu_{\square}/\mu_{\square}$ . Обозначим  $\sigma/\sigma_0$  через  $Z$ . Тогда

$$Z = \frac{\xi_{\square} + \frac{\varphi}{\xi_{\square}}}{1 + \varphi} = \frac{1}{\frac{\xi_{\square}}{\xi_0} + \varphi \xi_0}. \quad (\text{IV.9})$$

Отсюда в силу равенства (IV.5)

$$Z = \psi \left[ \frac{\mu_{\square}}{\mu_{\square}}, \frac{y}{x^0}, H(T) \right], \quad (\text{IV.10})$$

где  $\psi$  — известная нам функция.

Определив экспериментально  $Z$  как функцию  $y$ , другими словами, определив вид изотермы электропроводности, мы сможем найти величины  $\varphi = \frac{\mu_{\square}}{\mu_{\square}}$  и  $H$ . В принципе для этого достаточно трех измерений величины  $\sigma$ ; при большем числе экспериментальных точек результаты опытов могут быть обработаны по методу наименьших квадратов. Но, зная величины  $\varphi$  и  $x_0$ , мы по коэффициенту электропроводности чистой соли определяем величины  $\mu_0$  (см. (IV.8)) и  $\mu_{\square} = \frac{\mu_{\square}}{\varphi}$ , т. е. подвижность дефектов. Тем самым опыт дает нам ответ на все поставленные вопросы.

На рис. 20 показаны начальные участки изотерм электропроводности  $Z = Z(y)_{T=\text{const}}$  для смешанных кристаллов  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  [2]. Обращает на себя внимание резко выраженный минимум величины  $Z$ , появляющийся при не слишком большой температуре в области малых концентраций примеси  $y$ . Теория показывает, что  $Z_{\text{min}} = 2\sqrt{y}/(1 + \varphi)$ ;  $\xi_{\square \text{ min}} = \sqrt{\varphi}$  при условии, что  $\varphi > 1$ , т. е. подвижность межузловых ионов больше подвижности вакантных катионных мест (что, очевидно, и имеет место в случае бромистого серебра). Появление этого минимума вполне понятно, так как в силу закона действующих масс ( $x_{\square} x_{\square} = \frac{1}{K_1}$ ) двухвалентные ионы, создавая избыточные вакансии, «высаливают» более подвижные межузловые ионы. Отметим, что в том случае, когда в электропроводности одновалентного кристалла участвуют лишь одни вакантные узлы кристаллической решетки, как это имеет место при нарушении правильности по Шоттки, всякое, даже минимальное увеличение концентрации двухвалентной примеси должно приводить к увеличению коэффициента электропроводности. Таким образом, эксперимент, казалось бы, однозначным образом указывает на то, что кристаллы галогенидов серебра  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  обладают беспорядком по Френкелю.

Анализ изотерм электропроводности, выполненный Тельто-

вым [2] на основе вышеприведенной теории, показал, что концентрация дефектов  $x^0$  может быть представлена равенством  $x^0 = \exp\left(-\frac{12700}{RT} + 6,26\right)$ . Энергии активизации процессов перемещения дефектов равны  $H_0 = 3410$  кал/моль (0,15 эВ) и  $H_{\square} = 8310$  кал/моль (0,36 эВ).<sup>\*</sup> Аналогичный ход экспериментальных кривых был обнаружен при определении зависимости коэффициентов диффузии ионов серебра в смешанных кристаллах  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  от содержания бромида кадмия.

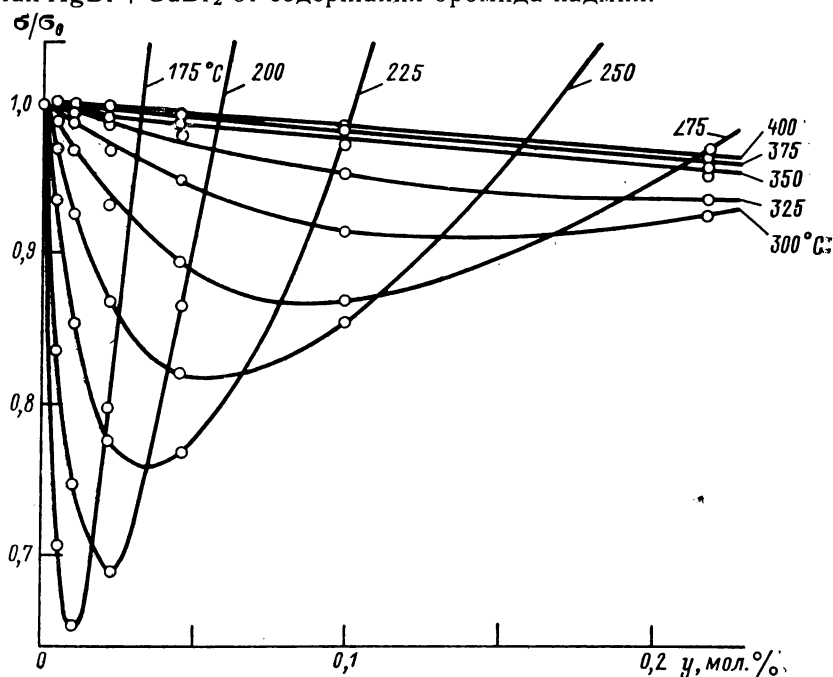


Рис. 20. Изотермы электропроводности смешанных кристаллов  $\text{AgBr} + x \text{CdBr}_2$ .

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3<sup>5</sup>

Значения коэффициентов диффузии ионов  $\text{Ag}^+$  в смешанных кристаллах:  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$

$\text{CdBr}_2$ , мол. %	$D_{\text{изм}} \cdot 10^8$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_{\text{выч}} \cdot 10^8$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\text{CdBr}_2$ , мол. %	$D_{\text{изм}} \cdot 10^8$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_{\text{выч}} \cdot 10^8$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
0,00	$1,5 \pm 0,05$	1,50	1,00	$7,3 \pm 0,6$	9,0
0,05	$1,02 \pm 0,08$	1,17	2,00	$17,4 \pm 0,3$	19,8
0,10	$1,63 \pm 0,06$	1,46	6,00	$45,3 \pm 2,3$	44,4
0,40	$2,4 \pm 0,1$	0,86			

<sup>\*</sup> Уточненные значения термодинамических параметров приведены в § 2.



Значения коэффициентов диффузий  $D_{\text{выч}}$  были рассчитаны по обобщенному уравнению Эйнштейна при  $f=0,675$  с использованием результатов Тельтова [2].

На рис. 21 представлена изотерма самодиффузии  $\text{Ag}^+$  в смешанном кристалле  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  (при  $225^\circ\text{C}$ ). Наблюдаемая зависимость и в этом случае согласуется с обычным представлением об образовании твердого раствора замещения, в котором часть ионов серебра замещена ионами кадмия и эквивалентным количеством вакантных узлов в катионной части кристалличе-

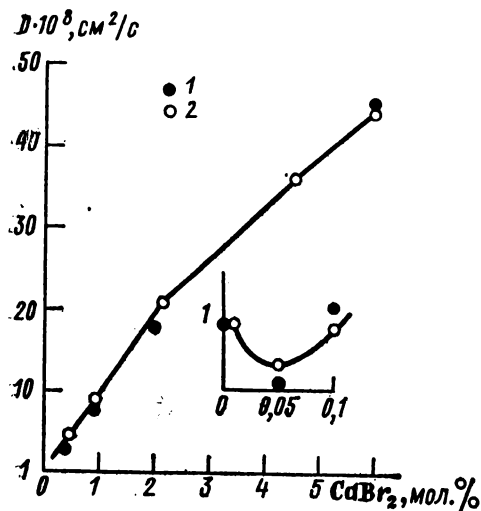


Рис. 21. Изотерма самодиффузии ионов серебра в смешанных кристаллах  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ .  
1 —  $D_{\text{изм}}$ ; 2 —  $D_{\text{рассч}}$ .

ской решетки, а наблюдаемый на изотерме диффузии минимум, совершенно сходный с минимумом на изотерме электропроводности, также объясняется квазихимической реакцией «высаливания», идущей в соответствии с уравнением (IV.9). Дальнейшее возрастание коэффициента  $D$  с ростом концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  объясняется увеличением числа вакантных узлов в катионной подрешетке бромида серебра.

Кроме опытов со смешанными кристаллами галогенидов серебра и галогенидов двухвалентных металлов были выполнены также многочисленные опыты по изучению электропроводности и диффузии в смешанных кристаллах галогенидов щелочных и двухвалентных металлов типа  $\text{NaCl} + \text{CdCl}_2$ ,  $\text{NaCl} + \text{SrCl}_2$  и т. п. [4]. Из экспериментальных данных, предполагая, что в кристалле имеет место беспорядок по Шоттки, можно вычис-

лить подвижность катионных вакантных мест, которую, например, в случае хлорида натрия в интервале температур от 230 до 400° С можно представить равенством

$$\mu_{\square} = 1,96 \cdot 10^4 / T \cdot \exp(-0,75/kT). \quad (\text{IV.11})$$

Значения подвижности указаны в  $\text{см} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Концентрация катионных вакансий в чистом хлориде натрия (кристалл приготовлен по методу Киропулоса) оказалась равной  $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и не зависит от температуры до 550° С. В области собственной проводимости молярная доля дефектов по Шоттки составляет  $n_0 = 4,39 \exp(-2,31/2 kT)$ . В дополнение к данным, ранее приведенным в § 2 гл. III, укажем, что энтальпия активации анионных дефектов составляет 0,95 эВ.

Определение электропроводности чистых кристаллов иодида лития и смешанных кристаллов  $\text{LiI} + \text{MgJ}_2$  в достаточно широком температурном интервале (60—440° С) позволило определить энтальпию и энтропию образования пары дефектов по Шоттки. Так  $\Delta h_s = 1,06$  эВ, а  $\Delta s_s = 4,5 k$ , где  $k$  — постоянная Больцмана. Энтальпия перескопа катионной вакансии составляет  $h_{mc} = 0,43$  эВ [5]. Дефекты по Шоттки наблюдаются также и в иодиде калия [6, 7]. В этом случае были выполнены опыты как с чистыми кристаллами, так и с кристаллами, допированными ионами  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{SnJ}_2$ ) и  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Были рассчитаны энтальпия и энтропия образования пары дефектов —  $\Delta h_s = 2,21$  эВ,  $\Delta s_s = 0,765 \cdot 10^{-3}$  эВ/град; энтальпия миграции катионных вакансий —  $h_{mc} = 0,63$  эВ, соответствующая энтропия —  $s_{mc} = 0,14 \cdot 10^{-3}$  эВ/град; наконец, аналогичные величины для анионов:  $h_{ma} = 1,29$  эВ и  $s_{ma} = 0,805 \cdot 10^{-3}$  эВ/град. Заметим, что уравнение (IV.2) позволяет рассчитать свободную энергию  $\Delta G_a$ , энтальпию  $\Delta H_a$  и энтропию  $\Delta S_a$ , соответствующие связи примесного атома и вакансии в комплексе ( $K_2(T) = \exp \Delta G_a / RT$ , где  $\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$ ). Энтальпия ассоциации двухвалентного иона и катионной вакансии в  $\text{KJ}$  равна  $\Delta h_a = 0,54$  эВ, а энтропия  $\Delta s_a = 0,19 \cdot 10^{-3}$  эВ/град.

В последнее время выполнен ряд работ по исследованию процессов ионного переноса в нитратах щелочных металлов. При определении электропроводности смешанных кристаллов  $\text{RbNO}_3 + \text{SrNO}_3$  [8] в области существования высокотемпературной кубической модификации ( $285^\circ \text{C} < T < 317^\circ \text{C}$ ) было замечено, что изотермы электропроводности (при содержании  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  в пределах 0,05—0,4 мол.%) имеют линейный вид, т. е. ассоциацией ионов  $\text{Sr}^{2+}$  с вакансиями  $\text{Rb}_{\square}$  можно пренебречь. В этом случае мы находимся в области примесной проводимости и

$$\sigma' = \sigma'_0 \exp(-h_m/kT),$$

где  $h_m$  — энтальпия перескока иона в вакансию. Если присовокупить данные по измерению электропроводности чистых кристаллов

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ - \left( \frac{\Delta h_s}{2} + h_m \right) / kT \right\},$$

где  $\Delta h_s$  — энтальпия образования пары вакансий, то ясно, что из сравнения наклона кривых  $\ln \sigma' / \sigma'_0 = - \frac{h_m}{kT}$  и  $\ln \sigma / \sigma_0 = \left( \frac{\Delta h_s}{2} + h_m \right) / kT$  мы можем определить  $h_m$  и  $\Delta h_s$ , найденные равными 0,64 эВ и 1,05 эВ.

В кристаллах нитрата натрия механизм проводимости отчетливо изменяется в точке перехода при температуре 245°С [9]. Нитрат натрия кристаллизуется в тригональной сингонии вплоть до температуры плавления. Однако при 275°С наблюдается фазовый переход с резким изменением физико-химических свойств этого тела. Теплота перехода составляет 0,91 ккал/моль. Замечательно, что при низких температурах ( $T < 275^\circ\text{C}$ ) введение малых добавок ( $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ ) двухвалентной примеси  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  снижает проводимость, при высоких ( $T > 275^\circ\text{C}$ ) — увеличивает ее. Анализ изотерм проводимости дает для  $T < 275^\circ\text{C}$  подвижность дефектов

$$\mu = \frac{4,9 \cdot 10^4}{T} \exp(-0,67/kT)$$

при концентрации  $x_0 = 3,8 \exp(-1,14/2 kT)$ , а для  $T > 275^\circ\text{C}$

$$\mu = \frac{4,5 \cdot 10^7}{T} \exp(-0,99/kT).$$

Предэкспоненциальный множитель [3, 8] в выражении для  $x_0$  хорошо согласуется с представлением о наличии дефектов по Френкелю. Известно, что для дефектов по Френкелю не следует ожидать таких больших значений предэкспоненциального множителя, как для дефектов по Шоттки, когда он должен быть много больше единицы (см. из «Общей литературы» ссылку 9, с. 38—79). При низких температурах проводят межузловые ионы  $\text{Na}_\oplus^+$ , которые «высаливаются» добавочными вакансиями, возникающими при добавлении примеси, при высоких температурах доминирует перенос по вакансионному механизму.

Интересно отметить, что изотермы диффузии примесных ионов  $\text{Cu}^+$  в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + \text{CuCl}$  или  $\text{AgBr} + \text{CuBr}$  аналогичны изотермам диффузии ионов серебра в кристаллах вида  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  (см. рис. 21). Как и в последнем случае, наблюдается минимум (при содержании меди  $\sim 0,4$  мол. % в случае  $\text{AgBr}$  и  $\sim 1$  мол. % для  $\text{AgCl}$ ). Анализ изотерм диффузии меди, проведенный в предположении, что медь может как замещать ионы серебра в катионных узлах кристаллической решетки, так и внедряться в междоузлия, по-

казывает, что миграция меди, по всей видимости, преимущественно осуществляется путем прямых перескоков из одного межузельного положения в другое [10].

Заметим, что в отличие от таких ионов, как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , введение которых в качестве примесей в кристаллы галогенидов серебра и щелочных металлов не сопровождается большими изменениями электрических и оптических свойств кристалла, ионы одновалентной меди  $\text{Cu}^+$  дают весьма заметные и четко выраженные эффекты. Коэффициенты диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  в чистых хлориде и бромиде серебра, определенные П. Зюптицем [10] методом радиоактивных индикаторов ( $^{64}\text{Cu}$ ), на несколько порядков выше коэффициентов диффузии других примесных ионов, так что и в этом случае медь среди примесей занимает особое положение, как и в том случае, когда она является примесью в полупроводниковых материалах — германии и кремнии.

## § 2. Теория ассоциации примесных ионов и собственных дефектов решетки

В нашем упрощенном изложении теории ассоциации дефектов вида  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag}_\square]$  мы полагали, что уравнение (IV.2) имеет константу химического равновесия

$$K_2 = \exp(-\Delta G^0/RT),$$

где  $\Delta G^0$  — стандартное изменение свободной энергии, равное  $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ . Изменение энтальпии  $\Delta H$  при комплексообразовании обусловлено кулоновским и (или) химическим взаимодействием, упругими силами, колебательными эффектами и т. п.;  $\Delta S$  равно  $\Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{колеб}}$ , т. е. сумме конфигурационной и колебательной энтропии. Если ограничиться первым слагаемым, то  $\Delta S = R \ln z$ , где  $z$  равно числу катионных узлов на кратчайшем расстоянии от примесного иона ( $\text{Cd}^{2+}$ ).  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в нашем приближении постоянные, по крайней мере в рассматриваемой области температур и концентраций.

Даже при использовании простой модели комплексов, построенных на «точечных» дефектах, может оказаться необходимым более строгий расчет равновесия в системе из ассоциатов (AB) к примеру  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag}_\square]$ , и простых дефектов A( $\text{Cd}^{2+}$ ) и B( $\text{Ag}_\square$ ) с учетом активности последних. Ясно, что в приближении Дебая — Хюккеля активность нейтральных по отношению к кристаллической решетке ассоциатов — (AB) можно положить равной их концентрации, и поэтому для закона действующих масс следует писать

$$\frac{[\text{AB}]}{a_A a_B} = K_2. \quad (\text{IV.12})$$

Здесь  $a_A = f_A [\text{A}^+]$ ,  $a_B = f_B [\text{B}^-]$  и  $K_2 = z \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$ , т. е.  $a_A$

и  $a_B$  — суть активности, а  $f_A$  и  $f_B$  — соответствующие коэффициенты активности. Следовательно,

$$\frac{[AB]}{[A^+][B^-]} = K_p = f_A f_B Z \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (\text{IV.13})$$

Если мы хотим определить величины  $f_A$  и  $f_B$ , следуя обычной теории Дебая, то при расчете радиуса облака заряженных дефектов Дебая — Хюккеля —  $l_D^*$  следует учесть, что простой заряженный дефект, сблизившийся с ионом примеси на расстояние, меньшее  $l_D$ , связывается с ионом примеси в нейтральный ассоциат.

Известно, что на кривой распределения ионов вокруг данного «центрального» иона существуют два максимума, причем один из них — максимум «ближнего» порядка — соответствует расстоянию максимального сближения ( $z=b$ ), т. е. образованию ассоциатов (ионных пар, комплексов и т. п.). Энергии образования пар в первом (электростатическом) приближении

$$h = \frac{q^2}{\epsilon b},$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная среды;  $q$  — эффективный заряд дефекта (для  $\text{Cd}^{2+}$  в кристаллической решетке  $\text{NaCl}$   $q=e$ ,  $e=4,8 \cdot 10^{-10}$  ед. СГС, для катионных вакансий  $q=-e$ , для анионных  $q=+e$  и т. п.).

Эффект ассоциации приводит к замене дебай-хюккелевского радиуса  $l_D$  на  $(l_D+b)=l_D(1+b/l_D)$ . Нетрудно показать, что константа равновесия  $K_p$  принимает при этом вид

$$K_p = Z \exp \left[ \frac{1}{RT} \left\{ -\Delta H - \frac{q^2}{\epsilon} \left( \frac{4\pi q^2 v^*}{\epsilon RT} \right)^{1/2} \frac{2[A^+]^{1/2}}{1 + \frac{b}{l_D}} \right\} \right], \quad (\text{IV.14})$$

где  $v^*$  — молекулярный объем.

Благодаря дебай-хюккелевскому взаимодействию простой, не связанный в комплексе дефект стабилизируется, как бы опускаясь на более низкий энергетический уровень, что уменьшает энергию, «выигрываемую» при ассоциации в комплексе. Поправки Дебая — Хюккеля не слишком велики и ими в большинстве случаев можно пренебречь.

Подробный анализ изотерм диффузии для случая  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$  с учетом как ассоциации  $[\text{Ag} \square \text{Cd}^{2+}]$ , так и дебай-хюккелевского взаимодействия между заряженными дефектами был проведен в работе [8]. Значения энтальпии и энтропии образования дефекта по Френкелю найдены равными 1,44 эВ и  $4,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/град. Энергии активации перескока вакансии и

\* Радиус ионной атмосферы по Дебаю указывает на то, что ионная атмосфера создается в точке, где находится центральный ион, такой потенциал, который возник бы, если бы заряд этой атмосферы был распределен на поверхности сферы радиусом  $l_D$ .

межузлового атома найдены равными 0,27 и 0,055 эВ. Энергия связи комплекса  $[Cd^{2+}Ag_{\square}] \approx 0,47$  эВ. Подвижности дефектов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Подвижность дефектов в кристаллах AgCl

$T, ^\circ C$	Вакансии $\mu_v \cdot 10^3,$ $см^2 \cdot B^{-1} \cdot c^{-1}$	Межузловые ионы $\mu_i \cdot 10^3,$ $см^2 \cdot B^{-1} \cdot c^{-1}$	$T, ^\circ C$	Вакансии $\mu_v \cdot 10^3,$ $см^2 \cdot B^{-1} \cdot c^{-1}$	Межузловые ионы $\mu_i \cdot 10^3,$ $см^2 \cdot B^{-1} \cdot c^{-1}$
161,6	0,115	4,26	253,1	0,326	4,71
171,2	0,131	4,52	267,3	0,364	4,68
181,4	0,150	4,59	282,2	0,412	4,67
191,9	0,171	4,59	298,2	0,498	4,87
203,0	0,192	4,35	315,0	0,546	4,75
214,6	0,223	4,68	332,9	0,673	4,91
226,8	0,254	4,46	351,8	0,742	4,85
239,1	0,287	4,69	372,0	0,967	5,17

Заметим, что в этой же работе приводится грубая оценка энтальпии активации коллинеарного и неколлинеарного прыжка, сделанная на основе температурной зависимости корреляционного фактора. Она дает  $h_{\text{колл}} = 0,778$  эВ и  $h_{\text{неколл}} = 0,23$  эВ. Это, в общем, удовлетворительно согласуется с теоретическими расчетами. Возможно, однако, что это согласие является иллюзорным.

### § 3. Дефекты решетки в кристаллах со смешанной и анионной проводимостью

Галогениды цезия могут служить примерами ионных кристаллов с биполярной проводимостью. Структура кристаллов типа CsCl отлична от кристаллической структуры галогенидов натрия и серебра. В кристаллах типа CsCl оба иона вносят существенный вклад в явления переноса, причем подвижность аниона несколько выше подвижности катиона. Была измерена проводимость чистых кристаллов CsBr и смешанных кристаллов CsBr + SrBr<sub>2</sub>, а также определены коэффициенты диффузии радиоактивных индикаторов <sup>134</sup>Cs и <sup>82</sup>Br в широком интервале температур (295—895 K). Коэффициенты самодиффузии удовлетворяют равенствам

$$D(Cs^+) = 3,16 \exp(-1,45/kT),$$

$$D(Br^-) = 1,56 \exp(-1,35/kT).$$

Аналогичные эксперименты были выполнены и в случае иодида цезия [13]. Определение значения энтальпии образования пары дефектов в предположении разупорядоченности по Шоттки дает как для кристаллов CsBr, так и CsI величину, близ-

кую к  $\Delta h_s = 1,9$  эВ, при энтропии порядка  $\Delta S_s = 0,5$  эВ/град. Энтальпия активации процесса перескока  $h_a = 0,35$  эВ для аниона и  $h_c = 0,5$  эВ для катиона. Подробности расчетов и обсуждение возможности привлечения дополнительных механизмов миграции даны в [12]. Измерение электропроводности чистых и смешанных кристаллов типа  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaF}_2 + \text{TRF}_3$ , где TR — лантаноид или актиноид, а также рентгеноструктурные исследования, изучение спектров электронного парамагнитного резонанса и сверхтонкой структуры оптических спектров убеждают в том, что в кристаллах подобного типа доминирующими являются анионные дефекты по Френкелю. Число подобных дефектов в силу принципа квазиэлектронейтральности увеличивается при замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{TR}^{3+}$ . Надо, однако, заметить, что в некоторых работах как в случае  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , так и  $\text{PbCl}_2$  результаты экспериментов интерпретируются и в рамках модели разупорядочения по Шоттки. Отсылая читателя к работе [14], мы в то же время сошлемся на дополнительные опыты под давлением, изложенные в гл. XII § 2. Там же приводятся и численные результаты обработки экспериментальных данных.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stassiw O., Teltow J. Über Fehlordnungserscheinungen in Silberhalogeniden mit Zusätzen. — «Annal. d. Phys.», 1947, 6F, Bd. 1, Nr. 415, S. 261—272.
2. Teltow J. Zur Ionenleitung und Fehlordnung von Silberbromid mit Zusätzen zweiwertiger Kationen. — «Annal. d. Physik», 1949, 6F, Bd. 5, Nr 112, S. 63—70.
3. Мурин А. Н., Лурье Б. Г. О диффузии ионов серебра в смешанных кристаллах  $\text{AdBr} + \text{CdBr}_2$  — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 11, с. 2575—2579.
4. Laredo E., Dastge E. Self-diffusion and electrical conductivity in pure and doped sodium chloride. — «Solid State Commun», 1969, vol. 7, No 17, p. 1225—1228.
5. Jackson B. J., Young D. A. Ionic conduction in pure and doped single-crystalline lithium iodide. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, vol. 30, p. 1973—1976.
6. Chandra Suresh, Rolfe J. Ionic conductivity of potassium iodide. — «Can. J. Phys.», 1970, vol. 48, No 4, p. 397—411.
7. Чолоков К. С., Гришуков В. А. Ионная проводимость кристаллов иодида калия. — Изв. высш. учебн. завед., Физика, 1970, т. 13, № 5, с. 158—160.
8. Мурин А. Н., Мурин И. В., Корнев В. Ф. Электропроводность нитрата рубидия и смешанных образцов  $\text{RbNO}_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . — Журн. физ. химии, 1974, т. 47, № 7, с. 1766—1768.
9. Cerisier P. Conductivité électrique sous pression atmosphérique et sous pression hydrostatique de  $\text{NaNO}_3$  solid pur et dope. — «Journ. de Chimie Physique et de physico-chimie biologique», 1970, t. 67, No 2, p. 223—233.
10. Süptitz P. Die Diffusion von  $\text{Cu}^+$ -Ionen in  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$ -Kristallen. — «Phys. Stat. Sol.», 1964, Bd. 7, Nr 2, S. 653—678.
11. Abbink A. C., Martin D. S. Ionic conductivity of silver chloride containing cadmium chloride. — «J. Phys. Chem. Solids», 1966, vol. 27, No 1, p. 205—215.

12. Chadwick A. V., McNicol B. D., Allnatt A. R. Ionic conductivity of crystalline CsBr. — «Phys. Stat. Sol.», 1969, vol. 33, p. 301—307.  
13. Lynch D. W. Diffusion and ionic conductivity in cesium bromide and cesium iodide. — «Phys. Rev.», 1960, vol. 118, No 2, p. 468—473.  
14. Barsis E., Taylor A. Lattice disorder in some  $\text{CaF}_2$ -type crystals. — «J. Chem. Phys.», 1966, vol. 45, No 4, p. 1154—1162.

## Глава V. ГЕТЕРОГЕННЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В СИСТЕМАХ РАСТВОР — ОСАДОК, ГАЗ — ТВЕРДАЯ ФАЗА

### § 1. Теория изотопного диффузионного обмена

Проблема диффузии в твердых веществах, и, в частности, в ионных кристаллах, тесно связана с проблемой кинетики реакций обмена в гетерогенных системах [1, с. 555—558]. Более того, изучение механизма изотопного обмена позволяет разработать хотя бы полуколичественные методы определения значений коэффициентов диффузии в области низких температур, малодоступных исследованию другими способами. За недостатком места мы не останавливаемся на применении явления гетерогенного обмена, например, для экспрессного извлечения короткоживущих продуктов деления из сложной смеси осколочных элементов.

Под реакцией обмена мы здесь понимаем обмен изотопными атомами или ионами между двумя отдельными фазами, не сопровождающийся химическими превращениями, например, обмен ионами серебра между водным раствором нитрата серебра и осадком хлорида серебра. Само собой разумеется, что обмен местами в случае изотопных атомов или ионов возможно наблюдать лишь с помощью меченых атомов. Если звездочкой обозначить меченый атом, то общая схема подобной обменной реакции будет иметь следующий вид:  $A^*$  (в первой фазе) +  $A$  (во второй фазе) =  $A$  (в первой фазе) +  $A^*$  (во второй фазе).

Мы будем рассматривать обменные реакции, идущие между жидкой и твердой фазами, а также некоторые реакции обмена между газом и твердым телом. В опытах по обмену в жидкой или газообразной фазах меченые радиоактивные атомы распределены обычно равномерно. В случае жидкости это достигается обычно энергичным перемешиванием или встряхиванием. Правда, на поверхности твердого тела, соприкасающегося с жидкостью, образуется более или менее толстый, в зависимости от интенсивности конвекционных токов, неподвижный слой жидкости, в котором разница концентраций выравнивается только посредством диффузии. Однако при хорошем перемешивании этот слой имеет толщину всего лишь порядка  $10^{-3}$  см в водных растворах, а поскольку коэффициент диффузии в жидкости ве-



лик (порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), обмен между всей массой жидкости и этим слоем идет достаточно быстро.

Выравнивание концентраций меченых атомов в твердой фазе (осадке) может осуществляться либо путем многократной перекристаллизации осадка (классический механизм В. Г. Хлопина [2]), что особенно существенно в том случае, если поверхностная свободная энергия твердой фазы далека от минимума (случай свежих осадков), либо путем реакции на поверхности раздела двух фаз с последующей диффузией обменивающихся атомов внутри твердого тела. Вообще говоря, в твердой фазе мы имеем обычно дело с конкуренцией двух процессов — перекристаллизации и диффузии, однако время установления гетерогенного равновесия обычно определяется одним из них.

Наибольшее число опытов по изучению изотопного обмена в гетерогенных системах выполнено с помощью галогенидов серебра. Обмен ионами галогена между растворами галогенидов (NaBr, KBr и т. п.) и осадком галогенида серебра (AgBr) изучался с помощью радиоактивных индикаторов А. Е. Полесицким [3], Кольтгофом и сотрудниками [4], а также позднее Ленджером [5].

Аналогичный обмен ионами серебра (AgCl или AgBr — в осадке, AgNO<sub>3</sub> — в растворе) исследован Ленджером [5, 6] и почти одновременно Цименсом [7, 8], А. Н. Муриным и А. Е. Полесицким [9]. Обмен ионами галогена идет полностью и достаточно быстро, даже если осадок подвергнут предварительно кристаллизации. Только в случае, если осадок получен, например, растиранием застывшего расплава бромида серебра, обмен наблюдается с трудом лишь при чрезвычайно тонком совместном размельчении и перемешивании бромида и кварцевого песка. Окрашивание осадка органическими красителями, например, метиленовой синью, затрудняет, или даже просто прекращает, обмен ионами брома. Все это приводит нас к мысли, что обмен ионами галогенов осуществляется путем перекристаллизации осадка, а диффузия ионов в твердой фазе не играет при этом сколько-нибудь существенной роли.

Само собой разумеется, что многократная перекристаллизация не является единственно возможным механизмом ионного обмена в системе раствор — осадок. В некоторых случаях, например, в системе AgX (в осадке) — Ag<sup>+</sup> (в растворе), обмен ионами серебра между раствором и осадком осуществляется за счет обмена ионами между раствором и поверхностью осадка и самодиффузией ионов серебра в кристаллах осадка. Подобный механизм осуществим благодаря сравнительно большому коэффициенту диффузии ионов серебра в твердых галогенидах этого элемента.

Убедительным доводом в пользу предположения о диффузионном механизме катионного обмена может явиться тот факт, что время, необходимое для достижения определенной степени

обмена (при постоянном отношении масс серебра к твердой и жидкой фазе), пропорционально квадрату радиуса частиц осадка, или, что то же самое, обратно пропорционально удельной поверхности, определенной хотя бы по массе органической краски, адсорбируемой осадком. Это характерно для диффузионного механизма обмена ( $t \sim R^2/D$ ) и едва ли может иметь место в случае перекристаллизации. Опыты по обмену ионами серебра в системах  $\text{AgCl}$  (осадок) —  $\text{AgNO}_3$  (раствор) и  $\text{AgBr}$  (осадок) —  $\text{AgNO}_3$  (раствор) действительно показали, что в этом случае обмен осуществляется полностью и время обмена приближено пропорционально среднему квадрату радиуса частиц осадка.

Отметим, кроме того, что окрашивание осадка красками, практически полностью прекращая перекристаллизацию, не сказывается на скорости обмена ионами серебра, что можно объяснить проницаемостью слоя краски для ионов  $\text{Ag}^+$ , радиус которого  $1,26 \text{ \AA}$  ( $1,26 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ) значительно меньше радиуса иона брома  $1,95 \text{ \AA}$  ( $1,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ).

В качестве одного из критериев осуществимости диффузионного механизма обмена в некоторых случаях можно использовать соотношение коэффициентов самодиффузии, полученных из данных опытов по обмену, с коэффициентами самодиффузии, полученных из опытов по определению коэффициента электропроводности и чисел переноса или из непосредственных определений коэффициентов самодиффузии. Такое сравнение стало возможным, когда автору настоящей книги удалось развить математическую теорию процесса диффузионного обмена между твердой и жидкой (или газообразной) фазами [9, 10]. Полученное нетривиальное решение соответствующей задачи теории диффузии (а тем самым аналогичной задачи теплопроводности) было позднее независимо найдено также К. Вагнером.\*

Предположим, например, что мы наблюдаем обмен ионами серебра между водным раствором азотнокислого серебра и твердым осадком практически нерастворимого хлористого серебра. Обмен ионами серебра между раствором и осадком легко проследить с помощью радиоактивного серебра, введенного в начале опыта в состав раствора или осадка. Если в начале опыта весь радиоактивный изотоп серебра находился в растворе, то к концу его, когда обмен завершился полностью, активность распределится между раствором и осадком пропорционально массе серебра в растворе  $m_1$  и массе серебра в осадке  $m_s$ , т. е. в отношении  $m_1/m_s$ .

Допустим, что осадок состоит из сферических зерен радиуса  $R$ . В этом случае концентрация радиоактивного серебра в ча-

---

\* Содержание неопубликованной работы К. Вагнера изложено Цименом в [7].

стицах осадка зависит от одной координаты  $r$ , и дифференциальное уравнение диффузии имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (\text{V.1})$$

Здесь  $c$  — концентрация радиоактивного серебра;  $D$  — коэффициент самодиффузии ионов серебра в хлористом серебре;  $t$  — время, отсчитываемое с момента начала обмена.

Полагаем, как обычно,

$$c_n = a_n \exp [(-n^2 D t) \psi(r)] \quad (\text{V.2})$$

и, подставляя это выражение для  $c_n$  в выражение (V.1), получаем обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + n^2 \psi = 0, \quad (\text{V.3})$$

которое имеет решение вида

$$\psi = \frac{\cos(nr)}{nr} \quad (\text{V.4})$$

и

$$\psi = \frac{\sin(nr)}{nr}.$$

Первое из этих значений  $\psi$  представляет собой нечетную функцию  $r$  и потому не может служить для решения поставленной задачи. Таким образом, остается только частное решение вида

$$c_n = a_n \exp(-n^2 D t) \frac{\sin(nr)}{nr}. \quad (\text{V.5})$$

Для определения характеристических чисел  $n$  мы должны воспользоваться граничными условиями на поверхности твердой фазы. Мы предположим, что концентрация радиоактивного серебра в растворе повсюду постоянна (это может быть обеспечено энергичным перемешиванием), что диффузия ионов через тонкий слой жидкости, прилипшей к зернам осадка, происходит достаточно быстро, и, наконец, что обмен ионами между поверхностью твердой фазы и раствором идет с большой скоростью, так что относительная концентрация радиоактивного серебра в растворе и на поверхности осадка одна и та же. Можно быть уверенным, что эти условия выполняются в значительном большинстве случаев.

Если наш осадок массы  $m = m$  имеет плотность  $d$  и состоит из шариков  $\text{AgCl}$  радиуса  $R$ , то его поверхность

$$S = \frac{3m}{Rd} \quad (\text{V.6})$$

и поток радиоактивного серебра через эту поверхность согласно уравнению (V.5) будет представлен следующим равенством:

$$I = DS \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{3Dm}{Rd} \cdot a_n e^{-n^2 D t} \frac{n^2 R \cos(nr) - n \sin(nr)}{n_2 R_2}. \quad (\text{V.7})$$

Этот поток вызовет изменение концентрации радиоактивного серебра в растворе  $c'$ . Это изменение, рассчитанное на 1 г серебра в растворе, за единицу времени составляет

$$\frac{dc'}{dt} = \frac{I}{m_L}. \quad (V.8)$$

С другой стороны, концентрация радиоактивного серебра в растворе равна соответствующей концентрации радиоактивного серебра на поверхности осадка, т. е. в расчете на 1 г серебра получим

$$c' = \frac{m}{dm_s} \cdot (c)_{r=R}. \quad (V.9)$$

Отсюда непосредственно следует, что

$$\frac{dc'}{dt} = \frac{m}{dm_s} \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_{r=R}. \quad (V.10)$$

С помощью уравнений (V.5), (V.7), (V.8) и (V.10) мы получаем равенство

$$\begin{aligned} & \frac{m}{dm_s} n^2 D a_n e^{-n^2 D t} \frac{\sin(nR)}{nR} = \\ & = \frac{3Dm}{Rdm_1} a_n e^{-n^2 D t} \frac{n^2 R \cos(nR) - n \sin(nR)}{n^2 R^2}, \end{aligned} \quad (V.11)$$

откуда после простых преобразований следует, что

$$\operatorname{tg} \lambda = \frac{\lambda}{1 + \frac{1}{3} \frac{m_1}{m_s} \lambda^2}, \quad (V.12)$$

где  $\lambda = nR$ . Это трансцендентное уравнение без труда решается графически в каждом определенном случае, т. е. при определенном условии опыта отношении  $m_1/m_s$ .

Коэффициент  $a_n$  в равенстве (V.5) вычисляем следующим образом. Введем безразмерную величину  $\rho = r/R$ , тогда согласно равенству (V.5) получим

$$\frac{dc}{d\rho} = \sum a_n \frac{\lambda_n \rho \cos(\lambda_n \rho) - \sin(\lambda_n \rho)}{\lambda_n \rho} \cdot e^{-n^2 D t}. \quad (V.13)$$

Как нетрудно показать на основании равенства (V.12), мы разложили величину  $dc/d\rho$  по функциям, ортогональным в интервале значений аргумента  $\rho$  от 0 до 1. Но в таком случае

$$\begin{aligned} & \lim_{t \rightarrow 0} \int_0^1 \rho \frac{dc}{d\rho} \frac{\lambda_n \rho \cos(\lambda_n \rho) - \sin(\lambda_n \rho)}{\rho} d\rho = \\ & = a_n \int_0^1 \frac{\lambda_n \rho \cos(\lambda_n \rho) - \sin(\lambda_n \rho)}{\lambda_n \rho} d(\lambda_n \rho) = \\ & = a_n \int_0^{\lambda_n} \left( \frac{x \cos x - \sin x}{x} \right)^2 dx = \frac{a_n}{2} \left( \frac{\sin^2 \lambda_n}{2} - \frac{2 \sin^2 \lambda_n}{\lambda_n} + \lambda_n \right). \end{aligned} \quad (V.14)$$

Предел выражения, стоящего в левой части этого равенства, можно найти без труда:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \int_0^1 \rho \frac{dc}{d\rho} \frac{\lambda_n \rho \cos(\lambda_n \rho) - \sin(\lambda_n \rho)}{\rho} d\rho =$$

$$= (\lambda_n \cos \lambda_n - \sin \lambda_n) \cdot c(R, 0), \quad (V.15)$$

где  $c(R, 0)$  — концентрация радиоактивного изотопа в момент времени  $t=0$ . Следовательно,

$$a_n = 2 \frac{\lambda_n \cos \lambda_n - \sin \lambda_n}{\frac{\sin 2\lambda_n}{2} - \frac{2 \sin^2 \lambda_n}{\lambda_n} + \lambda_n} \cdot c(R, 0).$$

При  $t > 0$

$$c(R, t) = c(R, \infty) + c(R, 0) \sum a_n \frac{\sin \lambda_n}{\lambda_n} \cdot e^{-\lambda_n^2 D t / R^2}. \quad (V.16)$$

При сделанном нами предположении о быстром обмене на поверхности раздела двух фаз концентрация радиоактивного изотопа серебра в растворе пропорциональна концентрации на поверхности; следовательно, для нее мы имеем совершенно аналогичное выражение. Достигнутая за время  $t$  степень обмена  $F$  характеризуется отношением

$$F = \frac{c_t - c_0}{c_\infty - c_0}. \quad (V.17)$$

Здесь  $c_0$ ,  $c_t$ ,  $c_\infty$  — концентрация радиоактивного серебра в растворе соответственно при  $t=0$ ,  $t \neq 0$  и при достигнутом изотопном равновесии, когда

$$c_\infty = c_0 \frac{m_1}{m_1 + m_s}. \quad (V.18)$$

Отсюда и из равенства (V.16) следует

$$c_t = c_0 \left[ \frac{m_1}{m_1 + m_s} + \sum n_\lambda e^{-\lambda^2 D t / R^2} \right] \quad (V.19)$$

и

$$F = 1 - \frac{m_1 + m_s}{m_s} \sum n_\lambda e^{-\lambda^2 D t / R^2}, \quad (V.20)$$

где

$$n_\lambda = 2 \frac{\lambda \cos \lambda - \sin \lambda}{\frac{\sin 2\lambda}{2} - \frac{2 \sin^2 \lambda}{\lambda} + \lambda} \cdot \frac{\sin \lambda}{\lambda}. \quad (V.21)$$

С помощью простых преобразований, используя равенство (V.12), приводим равенство (V.20) к более удобному виду

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1 + m_s/m_1)}{R^2/3D + 3m_s/m_1 + 3(m_s/m_1)^2} \cdot e^{-t/\tau_n}. \quad (V.22)$$

Характеристические числа  $\tau_n$  могут быть найдены из графически решаемого трансцендентного уравнения вида

$$\operatorname{ctg} \frac{R}{\sqrt{D\tau_n}} = \frac{\sqrt{D\tau_n}}{R} + \frac{R}{3(m_s/m_1) \cdot \sqrt{D\tau_n}}. \quad (\text{V.23})$$

На рис. 22 показаны значения величины  $F$  как функции безмерной переменной  $t\pi^2 D/R^2 = t/\theta$  при различных значениях  $p = m_s/(m_s + m_1)$ . Параметр  $p$  равен отношению масс обменивающихся атомов, содержащихся в твердой фазе, к массе их во всей системе.

В тех случаях, когда твердая фаза представляет собой пластинку толщиной  $\Delta$ , омываемую с одной стороны раствором, уравнения (V.22) и (V.23) должны быть заменены другими:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1 + m_s/m_1)}{\Delta^2/D\tau_n + m_s/m_1 + (m_s/m_1)^2} e^{-t/\tau_n} \quad (\text{V.24})$$

и

$$\operatorname{tg}(\Delta/\sqrt{D\tau_n}) = -(m_1/m_s)(\Delta/\sqrt{D\tau_n}). \quad (\text{V.25})$$

В случае, если жидкость омывает пластинку с обеих сторон, величина  $\Delta$  в уравнениях (V.24) и (V.25) представляет собой половину толщины пластинки.

Ясно, что результаты опытов по обмену позволяют в принципе определять величину коэффициента самодиффузии обменивающегося иона в твердой фазе. Для этого достаточно экспериментально определить степень обмена  $F$  хотя бы для одного момента времени  $t$  и с помощью кривых (см. рис. 22) найти величину  $\theta$ , равную  $R^2/\pi^2 D$ . Напомним, что это справедливо для случая зерен осадка сферической формы. Если размеры зерен осадка (т. е. величина  $R$ ) или толщина пластинки ( $\Delta$  или  $2\Delta$  в зависимости от одностороннего или двухстороннего контакта с раствором) известны, то вычисление величины коэффициента самодиффузии не представляет никаких трудностей. Заметим, что мы должны быть уверены в том, что время установления изотопного равновесия действительно определяется процессом самодиффузии в твердой фазе, а не процессом обмена на поверхности раздела обеих фаз.

В случае чрезвычайно мелкодисперсных осадков и низкой концентрации раствора скорость обмена в системе твердое тело — раствор может определяться процессом поверхностного обмена. В этом случае, как показал С. З. Рогинский [11], обмен атомами или ионами должен следовать закону мономолекулярной реакции и степень обмена должна экспоненциально зависеть от времени изотопного обмена

$$F = 1 - e^{-t/\theta}, \quad (\text{V.26})$$

где

$$\theta = \frac{m_s m_1}{m_s + m_1} \cdot \frac{1}{m'}. \quad (\text{V.27})$$

Здесь  $m'$  — масса вещества, претерпевающего поверхностный обмен за единицу времени.

При выводе формулы (V.26) сделано, естественно, предположение, что величина  $m'$  постоянна, т. е. поверхность осадка не изменяется по величине и структуре в процессе опыта. Характер зависимости величины  $m'$  от концентрации раствора виден из рис. 23, где приведены результаты опытов по обмену

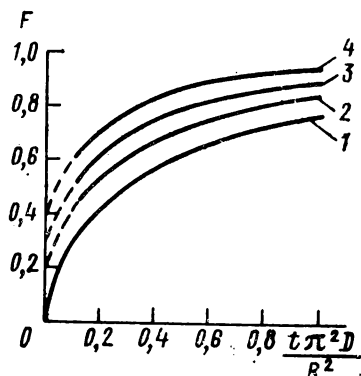


Рис. 22. Степень обмена  $F$  как функция  $t\pi^2 D/R^2$ .  
1 —  $p=0$ ; 2 —  $p=1/3$ ; 3 —  $p=1/2$ ; 4 —  $p=2/3$ .

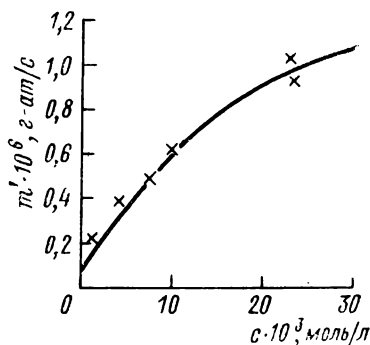


Рис. 23. Зависимость скорости обмена ионами  $\text{Ag}^+$  между твердым  $\text{AgBr}$  и раствором  $\text{AgNO}_3$  от концентрации раствора.

ионами серебра между мелкодисперсным бромидом серебра и водным раствором нитрата серебра.

## § 2. Определение коэффициентов диффузии и энергий активации процессов миграции в области низких температур

Из данных опытов по изотопному обмену можно многократно вычислить величину коэффициента самодиффузии  $D$ , варьируя условия эксперимента, т. е. меняя толщину пластинки или радиус зерен осадка, растворитель, концентрацию раствора, время опыта. Если полученная таким образом величина  $D$  действительно равна коэффициенту самодиффузии, а не является формально вычисленной величиной, то она не должна зависеть от условий опыта, т. е. от размера зерен осадка и концентрации раствора (при сохранении структуры твердой фазы, постоянных температуре и давлении).

Опыты по обмену мечеными ионами серебра между бромидом или хлоридом серебра и  $\text{AgNO}_3$  в растворе при разных концентрациях последнего и разных растворителях (вода, ацетон, абсолютный спирт) показали независимость скорости обмена от концентрации нитрата серебра и химической природы рас-

творителя [12]. Эксперименты по обмену в разных средах, где скорости потери и приобретения ионами серебра сольватных оболочек различны, лишний раз убеждают нас в том, что при не слишком малой концентрации раствора процесс поверхностного обмена не может являться процессом, определяющим скорость изотопного обмена.

Для определения неизвестного коэффициента самодиффузии из данных опыта по обмену ионами между раствором и осадком достаточно знать величину степени обмена  $F$  при одном значении  $t$ . Определив по значению  $F$  с помощью соответствующей кривой (см. рис. 22) величину  $t\pi^2 D/R^2$ , мы можем определить значение коэффициента диффузии, если нам известна величина радиуса зерен осадка. Само собой разумеется, что осадок не представляет собой, как правило, собрания идеально гладких шарообразных зерен одинакового радиуса, и поэтому опыты по обмену обычно представляют лишь порядок величины коэффициента диффузии. Определение размеров зерен осадка может быть выполнено различными методами: 1) под микроскопом с окулярной шкалой; 2) седиментацией — в частности, методом радиометрического седиментационного анализа [13]; 3) с помощью калориметрического определения удельной поверхности по адсорбции органических красителей, либо используя изотопные или изоморфные радиоактивные индикаторы [14], и, наконец, 4) методами рентгеноструктурного анализа.

Первые два метода позволяют найти вид функции распределения массы осадка по фракциям с различными радиусами зерен, однако они не дают точного представления о степени изрезанности поверхности и тем самым о величине поверхности, на которой происходит обмен ионами между двумя фазами. В результате поверхность, доступная обмену, оказывается часто в несколько раз больше вычисленной из микроскопических или седиментационных определений. Метод адсорбции органических красителей требует, во-первых, выбора соответствующего красителя, во-вторых, знания площади, занимаемой молекулой красителя, адсорбированного на поверхности осадка. Кроме того, количество красителя, адсорбированного до «мономолекулярного насыщения» поверхностью твердой фазы, зависит от присутствия тех или иных ионов в растворе, от структуры поверхности и т. д. В общем величина поверхности, определяемая с помощью красителя, не равна величине поверхности, доступной обменивающимся ионам, но в ряде случаев безусловно близка к ней. Наиболее точное определение поверхности может быть получено методом радиоактивных индикаторов.

Оценка величины коэффициента самодиффузии ионов серебра в кристаллах  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  при  $t=25^\circ\text{C}$  была дана А. Е. Полесицким и А. Н. Муриным [9] на основе результатов, полученных Ленджером [5, 6]. Аналогичная оценка может быть сделана и на основе наших опытов. Ниже мы приводим таблицу значе-



ний коэффициентов самодиффузии ионов серебра при  $t \sim 25^\circ$ , вычисленных по вышеприведенным кривым и формулам (табл. 5).

Таблица 5

**Коэффициенты самодиффузии ионов серебра в кристаллах хлорида и бромида серебра**

Вещество осадка	Характер осадка	$D$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Литер. ссылка
AgCl	Свежеосажденный . . . . .	$4 \cdot 10^{-15}$	[5, 9]
AgCl	" . . . . .	$3 \cdot 10^{-15}$	[9, 12]
AgBr	" . . . . .	$6 \cdot 10^{-15}$	[5, 9]
AgBr	" . . . . .	$6 \cdot 10^{-15}$	[9, 12]
AgBr	Растертый расплав . . . . .	$5 \cdot 10^{-15}$	[9, 12]
AgCl	Перекристал. из аммиач. раствора . . . . .	$10^{-15}$	[9, 12]
AgBr	Кристаллы фотослоя . . . . .	$2 \cdot 10^{-12}$	[7, 8]

Во всех случаях, кроме последнего (Цименс, [7]), размеры частиц осадка были определены по величине удельной поверхности, измеренной по адсорбции красителя. Радиусы частиц

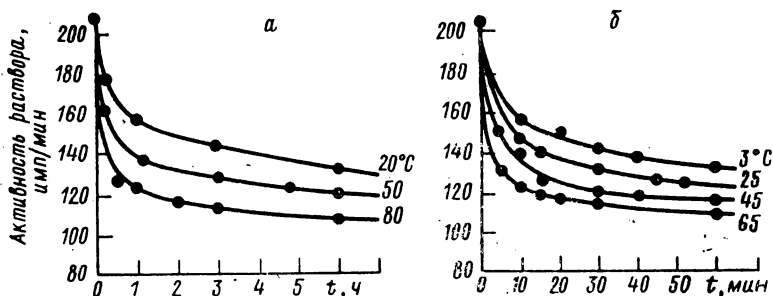


Рис. 24. Изменение активности раствора вследствие обмена ионами серебра в системах  $\text{AgCl} - \text{AgNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{AgBr} - \text{AgNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (б).

осадка, измеренные микроскопически, обычно оказываются на порядок больше вычисленных таким образом. Соответственно коэффициенты диффузии, вычисленные по данным макроскопических определений размеров зерен, оказываются на два порядка больше, чем указанные в табл. 5.

Лишь в случае осадка хлористого серебра, перекристаллизованного из аммиака, когда зерна осадка имеют под микроскопом вид хорошо оформленных кристаллов, радиус зерен, определенный калориметрически, оказывается весьма близким к полученному из микроскопических определений, что указывает на малую изрезанность поверхности зерен трещинами. Следо-

вательно, в этом случае можно ожидать, что поверхность, доступная обмену, близка к геометрической. Следует просить читателя рассматривать приведенные в табл. 5 значения  $D$  только как определяющие правильный порядок величины. Что касается определения значений теплот диффузии, то, как мы сейчас увидим, дело обстоит значительно лучше.

Результаты опытов по обмену ионами серебра между 0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  и мелкозернистыми плавленными  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ , выполненные при различных температурах, изображены в виде кривых на рис. 24, а и б. Эти опыты позволяют оценить энергию активации процесса обмена. Для этого достаточно, выбрав определенную степень обмена  $F$ , изобразить на графике логарифмы времени достижения этой степени обмена как функцию обратной абсолютной температуры опыта.

На рис. 25 изображены результаты, полученные для бромистого серебра в соответствии с кривыми рис. 24, б. Легко видеть, что если в двух или более опытах мы достигли некоторой определенной степени обмена  $F$ , это означает, что произведения  $D_1 t_1$ ,  $D_2 t_2$  и т. д. во всех опытах одинаковы, т. е.  $D_1 t_1 = D_2 t_2 = \dots = \text{const}$ .

Действительно, степень диффузионного обмена есть функция одного безразмерного аргумента  $Dt/R^2$ , где  $R$  — радиус сферического зерна осадка. Тем самым из равенства значений  $F$  и следует равенство величин  $Dt$ . Если процесс диффузионного обмена идет с энергией активации  $Q$ , то  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ .<sup>\*</sup> Следовательно, время достижения предельной степени обмена тем самым обратно пропорционально  $\exp(-Q/RT)$ , т. е.

$t_1 : t_2 : t_3 : \dots = \exp(Q/RT_1) : \exp(Q/RT_2) : \exp(Q/RT_3) \dots$   
или

$$\ln t = Q/RT + \text{const} \quad (\text{при } F = \text{const}).$$

Для энергии активации процесса обмена можно, таким образом, писать

$$Q = -2,32 R \operatorname{tg} \varphi,$$

где  $\operatorname{tg} \varphi$  — угловой коэффициент параллельных прямых, изображенных на рис. 23.

Выполненное таким образом определение энергии активации процесса обмена ионами серебра дает около 8500 кал/моль для

<sup>\*</sup> Здесь  $R$  — газовая постоянная.

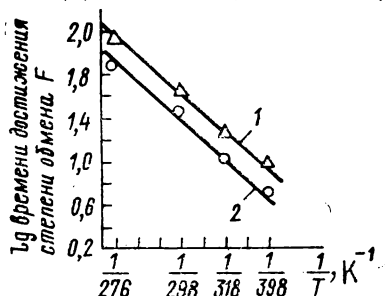


Рис. 25. Время достижения степени обмена  $F$  в зависимости от температуры опыта.  
1 —  $F = 0,74$ ; 2 —  $F = 0,65$ .

бромистого серебра и около 10 000 кал/моль для хлористого серебра. Последний результат совпадает с результатом, полученным Ланджером в опытах по обмену со свежим осадком [5].

Результаты опытов по обмену в системах  $\text{AgX}—\text{Ag}^+$  (в растворе), проведенные на материале с сильно развитой внутренней поверхностью, скорее всего указывают на диффузию по внутренней поверхности (см. далее гл. IV). Энергия активации оказывается равной энергии активации процесса электропроводности, определенной для случая прессованных поликристаллических образцов в области сравнительно низких температур [15]. Пфейфер, Хауффе и Иенеке на основе электрохимических опытов [16] также указывают на то, что практически 100%-ную катионную проводимость бромида серебра (электронная составляющая равна нулю) в области комнатных температур также следует приписать миграции ионов по поверхности раздела зерен и поверхностям пор. Конечно, изотопный обмен ионами включает и миграцию катионов по объему отдельных кристаллов но, по-видимому, пути, проходимые в области ненарушенной структурными дефектами решетки, относительно малы.

Для более достоверного вычисления коэффициента самодиффузии из результатов опытов по обмену необходимо соблюдение некоторых условий: гранулирование осадка и отбор зерен по размерам [17] или проведение обмена между телами иной правильной геометрической формы и омывающим раствором.

### **§ 3. Влияние трибохимических факторов и нарушения стехиометрии**

Результаты опытов по изучению изотопного обмена в системе  $\text{AgJ}$  (твердая фаза)— $\text{AgNO}_3$  (раствор) приведены в табл. 6 (данные работы [18]). Осадком служили прессованные таблетки из твердого  $\text{AgJ}$ . Часть таблеток отжигали в вакууме (температура 160° С, время отжига 10 ч).

Возможно длительное сосуществование двух кристаллических низкотемпературных модификаций иодида серебра (гексагональной  $\beta$ -модификации со структурой вюрцита и кубической  $\gamma$ -формы со структурой сфалерита), причем относительное их содержание зависит как от метода синтеза, так и от механической и термической обработки (см. гл. VII).

В описанных экспериментах были использованы образцы, подвергнутые рентгеноструктурному анализу по методу Дебая—Шерера. Как в случае отожженных, так и свежеприготовленных прессованных образцов значения параметров кристаллической решетки совпадали с табличными значениями для  $\gamma\text{-AgJ}$ . Линии, принадлежащие  $\beta\text{-AgJ}$ , обнаружены не были, так что мы, видимо, имели дело с образцами с малой примесью  $\beta$ -модификации. Таблетки закрепляли на вращающемся стеклянном штифте и погружали в раствор нитрата серебра, меченого ра-

Данные по изотопному обмену в системе AgJ (твердая фаза) — AgNO<sub>3</sub> (раствор)

T, °C	Концентрация AgNO <sub>3</sub> , г-экв/л	D* · 10 <sup>11</sup> , см <sup>2</sup> · с <sup>-1</sup>	
		Отожженные образцы	Неотожженные образцы
0	0,005	3,7 ± 1,5	43 ± 7
	0,01	4,6 ± 0,2	52 ± 17
	0,02	7,7 ± 1,6	130 ± 1
15	0,005	5,7 ± 0,3	27 ± 5
	0,01	4,1 ± 0,4	39 ± 18
	0,02	7,3 ± 3,1	186 ± 11
45	0,005	11,4 ± 7,6	117 ± 34
	0,01	8,3 ± 3,1	136 ± 15
	0,02	10,1 ± 1,0	250 ± 60

\* Среднее значение из трех опытов.

диоактивным индикатором <sup>110m</sup>Ag. Значения коэффициентов самодиффузии *D* рассчитывали по формулам (V.24), (V.25).

Данные табл. 6 показывают, что в случае неотожженных образцов, подвергшихся при прессовании пластической деформации (см. следующую главу), повышающей подвижность ионов кристаллической решетки, значения *D* оказываются на порядок выше и возрастают с увеличением концентрации нитрата в растворе; последнее обстоятельство ясно указывает на то, что вычисленные значения *D* не соответствуют истинным значениям коэффициентов самодиффузии ионов серебра в деформированных кристаллах AgJ. Процесс обмена на поверхности неотожженных образцов при низких концентрациях серебра в жидкой фазе «не поспевает» за ускорившейся в результате пластической деформации γ-AgJ диффузией серебра в твердой фазе. Таким образом, изотопный обмен на поверхности раздела фаз является в данном случае наиболее медленным процессом, определяющим (во всяком случае при низких концентрациях) скорость установления изотопного равновесия в системе.

В случае отоженных образцов полученные значения коэффициентов самодиффузии в пределах ошибок опытов не зависят от концентрации раствора и, видимо, соответствуют истинным значениям этих коэффициентов.

Авторы [19] наблюдали также изотопный обмен в системе AgJ (твердая фаза) — J<sub>2</sub> (газ) при комнатной температуре (25°С). Полученные данные позволяют оценить значение эффективного коэффициента диффузии как  $D_{эфф} = (0,9 \pm 0,2) \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>. Из прямых диффузионных опытов (на описании которых мы не останавливаемся) можно определить верхнюю границу коэффициента диффузии ионов иода в чистом AgJ.

При температуре  $130^{\circ}\text{C}$ , т. е. значительно выше температуры опытов по обмену,  $D = (2,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-12}/\text{с}$  [19].

Сравнение результатов показывает, что в опытах по обмену мы имеем дело с «быстрой» диффузией атомов иода, растворенных в твердой фазе. Аналогичным процессом, видимо, определяется и увеличение скорости диффузии брома в образцах  $\text{AgBr}$ , содержащих надстехиометрический избыток брома ([20], см. также рис. 8). Обмен между растворенными в твердых галогенидах серебра атомами галогена и анионами кристалла идет, вероятно, через образование промежуточных неустойчивых полигалогенидов [21].

Заметим, что в случае экспозиции кристаллов  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  в парах галогенов электропроводность кристаллов возрастает пропорционально корню квадратному из давления пара. Эффекты, наблюдаемые в нестехиометрических кристаллах  $\text{AgBr}$ , содержащих избыток брома, — возникновение дырочной проводимости и поляризационные явления аналогичной природы — указывают на образование и миграцию положительных электронных вакансий — «дырок».\* Однако при экспозиции поликристаллических образцов с сильно развитой внутренней поверхностью в парах брома нами наблюдалось также и падение электропроводности [20]. Совершенно аналогичное явление, по-видимому, той же природы было обнаружено при изучении электропроводности тонких пленок  $\text{AgBr}$  в парах брома [22]. Ясно, что адсорбция брома на внешней или внутренней поверхности как-то «интерферирует» с миграцией подвижных ионов серебра, тормозя последнюю.

Подобные наблюдения были сделаны при изучении обмена в системах  $\text{NaCl} (^{36}\text{Cl}) - \text{HCl}$  (газ) и  $\text{NaCl} (^{36}\text{Cl}) - \text{Cl}_2$  [25].

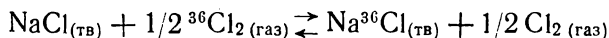
Твердая фаза представляла собой тонкие слои, полученные методом испарения. Активность  $(^{36}\text{Cl})$  в газовой фазе растет со скоростью скорее пропорциональной массе, чем геометрической поверхности обменивающегося слоя. Быстрое затухание скорости обмена со временем показывает, что реакция — самоподавляющая и не сводится к обмену на внешней поверхности с последующей самодиффузией в толщине слоя. Газ ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ), очевидно, «растворяется» в твердом теле, блокируя анионные вакансии с образованием различного вида  $V$ -центров.\*\* Заметим, что экспозиция монокристаллов галогенидов щелочных металлов в парах галогенидов, как правило, не вызывает образования  $V$ -центров в толщине кристалла, но возникновение их в

---

\* Аналогичное наблюдается при нагревании кристаллов  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  в парах  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  [23]. Полная термодинамическая теория ионных и электронных дефектов в кристаллах  $\text{AgBr}$  дана в [24].

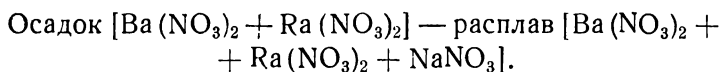
\*\* Подобные точечные дефекты вызывают избирательное поглощение света. Природа  $V$ -центров сложная. Это могут быть квазимолекулы или ионы вида  $X_2^-$ , локализованные в анионном узле и межузлии, или в двух соседних анионных узлах и т. п.

пленках NaCl, полученных испарением в атмосфере галоида, было показано методом оптической адсорбции [26]. Предложенное объяснение затухания обменной реакции



процессом «самоотравления», конечно, является гипотетическим. Дополнительные и более тщательные эксперименты в аналогичных системах являются желательными.

В заключение заметим, что теория диффузионного обмена может быть распространена и на обмен изоморфными ионами в системах жидкая фаза (раствор, расплав) — осадок. В качестве примера можно указать на вычисление эффективных значений коэффициентов диффузии ионов радия в нитрате бария, выполненное [27] в предположении диффузионного механизма обмена ионами радия и бария в системе



В этих опытах  $\text{NaNO}_3$  служил в качестве плавня. Эксперименты, выполненные при  $315^\circ\text{C}$ , аналогичны опытам по изотопному обмену в системе осадок — раствор.

Если найти средний диаметр зерен осадка, измерив его под микроскопом или определив удельную поверхность радиометрически, то, зная степень обмена, можно рассчитать коэффициент самодиффузии ионов радия в твердом нитрате бария с помощью формул (V.22) и (V.23). Однако в рассматриваемом случае происходит распределение изоморфных, а не изотропных ионов между жидкой и твердыми фазами. Равновесное состояние характеризуется при этом определенным значением коэффициента распределения Хлопина, не равным единице.

Для системы  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$  этот коэффициент найден равным 0,45, т. е. в данном случае наблюдается обогащение микрокомпонентом (радием) расплава, а не твердой фазы. Это обстоятельство как бы увеличивает массу макрокомпонента  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в расплаве и поэтому везде, где в формулах (V.22) и (V.23) встречается отношение  $m_1/m_s$ , его нужно заменить отношением

$$\frac{\text{Масса Ba}(\text{NO}_3)_2 \text{ в расплаве}}{\text{Масса Ba}(\text{NO}_3)_2 \text{ в осадке}} \cdot \frac{1}{0,45}.$$

Проведенные таким образом расчеты дали для коэффициента самодиффузии радия в кристаллах нитрата бария со средним диаметром  $2,6 \cdot 10^{-2}$  см величину  $D \approx 5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> (сутки). Истинный коэффициент самодиффузии ионов радия в кристаллах  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  был определен по данным прямых диффузионных опытов, выполненных методом ядер отдачи ([28], гл. XI, с. 222—232), и найден (при  $300^\circ\text{C}$ ) равным  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сутки. Таким образом, истинная величина этого коэффициента на 6 порядков ниже

эффективного значения  $D_{эфф}$ , найденного из опытов по обмену. Ясно, что при установлении равновесия в отношении микрокомпонента процесс диффузии ионов радия в кристаллах бариевой соли не играет практически никакой роли, и скорость обмена определяется перекристаллизацией осадка нитрата бария.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайсинский М. Н. Ядерная химия и ее приложения. Пер. с франц. Под ред. А. П. Виноградова. М., 1961. 747 с.
2. Chlopin V. Über die Beziehung zwischen festen Lösungen und Mischkristallen und über die Bedingungen, unter welchen ein wahres Gleichgewicht zwischen Mischkristallen und Lösungen experimental realisiert werden kann. — «Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft» 1931, B. Bd. 64, S. 2653—2666.
3. Полесицкий А. Е. Обмен ионов брома между AgBr и раствором бромидов. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ. хим., 1939, т. 24, № 7, с. 667—671.
4. Kolthoff J., Jutzy N. Studies on aging of fresh precipitates. XIV. The aging of silver chloride as indicated by the speed of penetration of bromide ions into solid. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1937, vol. 59, No 9, p. 1634—1639.
5. Langer A. Exchange of radioactive and bromide with silver bromide suspension. — «J. Chem. Phys.», 1943, vol. 11, No 1, p. 11—15.
6. Langer A. Exchange of radioactive silver with silver chloride suspensions. — «J. Chem. Phys.», 1942, vol. 10, No 6, p. 321—327.
7. Zimens K. E. Isotopenaustausch in heterogenen Systemen. — «Ark. f. Kemi, Mineral o. Geol.», Stockholm, 1946, Bd. 21A, Nr 18, 54 S.
8. Цимен К. Самодиффузия ионов серебра и брома в бромистом и хлористом серебре. — В кн.: Физические основы фотографической чувствительности. Пер. с англ. Под ред. К. В. Чибисова. М., 1953, с. 43—46.
9. Полесицкий А. Е., Мурин А. Н. О роли диффузии в твердой фазе и ионном обмене между осадками галогенидов серебра и водными растворами. — Докл. Акад. наук СССР, сер. хим., 1944, т. 45, № 6, с. 254—256.
10. Мурин А. Н., Лурье Б. Г. Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. Л., 1967. 100 с.
11. Рогинский С. З. Кинетические основы метода изотопных индикаторов. I. Кинетика обменных реакций. — Акад. наук СССР, 1940, отд. хим. наук, № 5, с. 601—616.
12. Мурин А. Н. К вопросу о механизме обмена ионами между растворами и осадком. — Докл. Акад. наук СССР, сер. хим., 1950, т. 77, № 1, с. 65—68.
13. Мурин А. Н., Нефедов В. Д. О возможности применения радиоактивных индикаторов для определения размеров частиц во взвесах. — В кн.: Сборник работ по радиохимии. Под ред. И. Е. Старика. Л., 1955, с. 37—43.
14. Kolthoff J., Brien A. Studies of aging and formation of precipitates. XXX. The determination of the specific surface of silver bromide by radioactive and dye methods. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1939, vol. 61, No 12, p. 3409—3419.
15. Шапиро И., Кольтгоф И. Исследования по строению осадков и совместному осаждению. XXXIX. Электропроводность бромистого серебра при низкой температуре. — В кн.: Физические основы фотографической чувствительности. Пер. с англ. Под ред. К. В. Чибисова. М., 1953, с. 17—28.
16. Pfeiffer J., Hauffe K., Jaenicke W. Fehlordnungerscheinungen und Platzwechselsvorgänge in Silberbromid. — «Zs. f. Electrochemie», 1952, Bd. 56, Nr 8, S. 728—733.
17. Jordan P., Pochon M. Détermination des coefficient de diffu-

sion de l'argent et de l'iode dans les trois modifications de l'iodure d'argent par la méthode de échanges isotopiques hétérogènes. — «Helv. phys. Acta», 1957, vol. 30, No 11, p. 33—48.

18. Мурин А. Н., Лурье Б. Г. Изучение изотопного обмена в системах, содержащих галогениды серебра. — Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, № 8, с. 2951—2957.

19. Nölting J. Die Selbstdiffusion der Anionen in Silberiodid und Kupfer (I) iodid. — «Zs. f. Phys. Chemie», 1959, Bd. 19, N. F., Nr 1, S. 118—120.

20. Мурин А. Н., Казакова Г. Н., Лурье Б. Г. Опыты по изучению диффузии брома в твердом бромиде серебра. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ., 1954, т. 99, № 4, с. 529—531.

21. Фиалков Я. А., Назаренко Ю. П. Изучение реакций обмена брома методом радиоактивных индикаторов. — Изв. Акад. наук СССР, отд. хим. наук, 1950, № 6, с. 590—598.

22. Luckey G. W. The effects of halogen gases in the electrical conductivity of silver bromide and silver chloride. — «Disc. Far. Soc.», 1959, No 28, p. 113—121.

23. Hoschino H., Shimoju M. Ionic conductivity of potassium bromide and sodium bromide crystal coloured with bromine. — «J. Phys. Chem. Solids», 1971, vol. 32, No 2, p. 385—393.

24. Kröger F. A. The thermodynamics of imperfections in AgBr. — «J. Phys. Chem. Solids», 1965, vol. 26, No 5, p. 901—909.

25. Harrison L. C., Hoodless J. M., Morrison J. A. Exchange reactions involving surface regioned in sodium chloride crystals. — «Disc. Far. Soc.», 1959, No 28, p. 103—112.

26. Teegarden K. L. V-centers in evaporated alkali halide films. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1956, vol. 1, No 2, p. 113 (C9).

27. Хлопин В. Г., Клокман В. Р., Мурин А. Н. и др. О механизме достижения равновесия при распределении микрокомпонента между твердой кристаллической изоморфной фазой и расплавом. — Изв. Акад. наук СССР, отд. хим. наук, 1950, № 2, с. 127—136.

28. Хан О. Прикладная радиохимия. Пер. с англ. Под ред. В. Г. Хлопина. М.—Л., 1947, с. 276.

## Глава VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМНЫХ, ЛИНЕЙНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Дислокации и их взаимодействие с точечными дефектами

Реальный кристалл содержит многочисленные дефекты строения. Согласно общепринятой номенклатуре различают дефекты нулевого, одного, двух и трех измерений. Нулевые, точечные или атомарные дефекты — это вакантные места в кристаллической решетке, атомы в межузлиях, атомы примесей. В реальном кристалле могут быть целые комплексы из этих нарушений правильности строения. Дефектами одного измерения, т. е. линейными, являются дислокации, двух — границы зерен, трех — различные поры и капилляры, включения коллоидальной природы и т. п. В хорошем монокристалле присутствуют только дефекты нулевого измерения и одного измерения.

Простейшими видами линейных дефектов являются краевые и винтовые дислокации. Если, например, попытаться сдвинуть



верхнюю часть кристалла относительно нижней вдоль плоскости скольжения, то линия границы между той частью, где сдвиг произошел, и той частью, где он не произошел, и будет краевой дислокацией. При таком сдвиге возникает участок лишней атомной плоскости (рис. 26, а). На рис. 26, б показан другой тип линейного дефекта, называемый винтовой дислокацией. Она возникает по линии  $B\Gamma$  при взаимном смещении частей кристалла в плоскости «разреза»  $AB\Gamma$ . Наличие подобной дислокации превращает атомные плоскости в кристалле в общую геликоидальную поверхность, подобную винтовой лестнице без

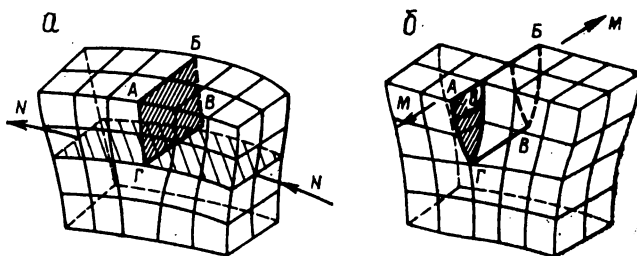


Рис. 26. Простейшие виды линейных дефектов.

а — краевая дислокация  $B\Gamma$ . Скольжение происходит по заштрихованной горизонтальной плоскости. Край лишней плоскости  $AB\Gamma$  —  $B\Gamma$  является линией дислокации.

б — винтовая дислокация  $B\Gamma$ , образующаяся при взаимном смещении частей кристалла в направлениях  $MM$ .

ступенек. Отсюда понятно возникновение самого термина «винтовая дислокация».

В области «ядра» дислокации кристаллическая решетка заметно деформирована. В окрестностях краевых дислокаций имеются как сжатые, так и растянутые области решетки. В растянутые места стремятся переместиться внедренные в межузлиях атомы. Атомы примесей могут при этом образовать целые «облака» или «атмосферы Коттрелла», которые в случае перемещения дислокации (например, при пластической деформации) следуют за ней как хвост. На этом, в частности, основан один из прямых методов наблюдения дислокаций — метод «декорирования», заключающийся в том, что примеси, диффундируя в кристалл, селективно конденсируются на дислокационных линиях. Другой метод — травления — позволяет выявить выход дислокации на поверхность кристалла. Для этого необходимо использовать какой-нибудь травитель, который бы селективно воздействовал на «ядро» дислокации, создавая ямки в местах ее выхода. Оба метода существенно дополняют друг друга.

Винтовые дислокации не обладают полем растягивающих напряжений, притяжение внедренных атомов не имеет места. Вакансии могут притягиваться к ядру винтовой дислокации,

так как здесь существуют немалые сжимающие напряжения, вакансии же способны уменьшать энергию поля таких напряжений. Поскольку вакансии притягиваются к дислокациям обоего типа, а внедренные атомы только к краевым дислокациям, последние имеют больше возможностей для образования гомогенных скоплений дефектов. Ясно, что, оказывая влияние на концентрацию и распределение точечных дефектов в ионном кристалле, дислокации так же, как и поверхностные дефекты, оказывают немалое влияние на ряд кинетических процессов, в частности, на процессы диффузии и проводимости.

Вопрос о взаимодействии точечных дефектов, дислокаций и поверхностных дефектов в ионных кристаллах заслуживает самого серьезного внимания. Обращаясь к истории вопроса, заметим, что явления, возникающие вблизи дислокаций, весьма аналогичны эффектам на поверхности кристаллов. Продолжая исследование А. Ф. Иоффе и его учеников по изучению поверхностных свойств реального ионного кристалла, А. В. Степанов в 1932 году открыл явление возникновения электрического потенциала на гранях ионных кристаллов при их пластической деформации, названное «эффектом Степанова». Было показано, что генерация зарядов имеет при этом место в полосах скольжения. Таким образом были открыты заряженные полосы скольжения (в терминологии 30-х годов), или заряженные дислокации (в терминологии 70-х годов). Носителями эффективных зарядов в кристаллической решетке являются точечные дефекты строения (вакансии, межузловые ионы и т. п.). Поэтому возникновение заряженных линейных дефектов возможно лишь при захвате или потере ими дефектов нулевого порядка. Таким образом, установив эффект заряжения дислокаций при их движении, А. В. Степанов тем самым экспериментально обнаружил взаимодействие линейных и точечных дефектов.

Если энергия образования заряженных точечных дефектов на дислокациях зависит от знака дефекта, то дефектов одного знака будет образовываться больше, чем другого. В результате дислокация оказывается заряженной, а ее заряд компенсируется цилиндрическим облаком Дебая — Хюккеля из дефектов другого знака. Если, например, в кристалле  $\text{AgBr}$  межузловой ион  $\text{Ag}_\circ$  на дислокации образуется легче, чем вакансия  $\text{Ag}_\square$ , то положительный заряд дислокации компенсируется избыточными вакансиями  $\text{Ag}_\square$ , иначе, говоря, избытком ионов  $\text{Br}^-$  вблизи дислокации.

А. В. Степановым [1] было также показано, что при пластической деформации монокристаллов хлорида натрия резко возрастает их электропроводность. С течением времени первоначальное значение электропроводности снова восстанавливается. В более поздних опытах Дьюлай [2] наблюдал спад электропроводности прессованных образцов хлорида натрия в процессе температурного отжига. Пластическая деформация обычно по-

нижает сопротивление не менее чем на два порядка величины, что объясняется образованием вакансий и межузельных атомов в кристаллической решетке NaCl при движении дислокаций под действием приложенного механического напряжения.

Образовавшиеся избыточные дефекты вообще быстро рекомбинируют; в случае монокристалла NaCl за время в несколько минут они образуют нейтральные комплексы типа  $[Na_{\square}^{+}Cl_{\square}^{-}]$ , скорость образования которых определяется подвижностью вакантного узла  $Na_{\square}^{+}$ . В случае кристаллов галогенидов серебра подобные «одиочные» дефекты решетки должны исчезать еще быстрее вследствие большей подвижности ионов серебра. Действительно, опыты Джонстона [3] по определению увеличения электропроводности монокристаллических и поликристаллических образцов бромида серебра под влиянием пластической деформации по результатам очень схожи с опытами А. В. Степанова и Дьюлая, но увеличение электропроводности не превышало при этом двукратного значения для недеформированного образца, что, видимо, связано с быстрой рекомбинацией избыточных дефектов.

Дислокации, как и точечные дефекты, могут перемещаться по кристаллической решетке. Именно это обстоятельство служит основой объяснения пластической деформации кристалла. Дислокационные представления позволяют объяснить такие особенности пластического течения, как сравнительную легкость возникновения, необратимость, неоднородность, анизотропию и т. д. Движение дислокаций приводит к пластической деформации кристалла при очень малых усилиях. Механизм неупругой деформации неоднозначен — возможны варианты, описываемые в руководствах по физике твердого тела. Нас здесь в первую очередь интересует взаимодействие точечных и линейных дефектов и, следовательно, возможность проявления такой взаимосвязи в процессах неупругой деформации.

Вспомним о предположении, что в простых одноатомных металлах ползучесть является процессом, управляемым диффузией. Естественно спросить, не обусловлена ли также диффузией ползучесть, легко наблюдаемая хотя бы в монокристаллах AgBr. В двухатомной кристаллической решетке в этом случае должны двигаться оба иона для сохранения условия квазиэлектронейтральности. В таком случае энтальпия активации процесса ползучести в монокристаллах AgBr должна соответствовать энтальпии активации процесса диффузии аниона. Опыты по изучению изменения электропроводности при отжиге пластически деформированных образцов под нагрузкой позволяют оценить энергию активации процесса «выползания» дислокаций из нарушенного при пластической деформации кристалла. Для случая бромида серебра Джонстон [3] получил значение энергии активации этого процесса в 26 300 кал/моль; он указывал, что это значение должно соответствовать энергии активации

процесса самодиффузии относительно малоподвижной анионной части решетки, т. е. ионов брома. Следует, однако, полагать, что при этом имела место диффузия анионов по «ослабленным» участкам кристаллической решетки. Энергия активации диффузии брома в прессованных поликристаллических образцах бромида серебра была определена непосредственно методом радиоактивных индикаторов (см. рис. 17, гл. III). Полученное значение в 24 000 кал/моль хорошо согласуется с экспериментальными результатами Джонстона. Дополнительные опыты по изучению ползучести, выполненные на монокристаллах AgBr, в области высоких температур также оказывают сильную поддержку диффузионной модели ползучести в ионных кристаллах — величина энтальпии активации приближается к соответствующему значению энтальпии активации диффузии анионов в монокристалле. Однако, как показано работами С. Н. Журкова [4], ползучесть есть сложное явление, не всегда определяемое процессом самодиффузии. Далеко не во всех случаях энергия (энтальпия) активации ползучести совпадает с энергией активации самодиффузии. Выше уже говорилось, что в процессе ползучести действуют одновременно несколько механизмов и при изменении условий деформации (температура, напряжение) один лимитирующий механизм уступает место другому. Действительно, исследование ползучести кристаллов хлорида натрия в широком интервале температур показывает, что переход к диффузионному механизму, контролируемому процессом миграции ионов хлора, происходит в интервале 400—500 К [5]. Ниже 400 К ползучесть определяется процессом пересечения дислокаций. В температурном диапазоне 500—800 К и выше — в интервале 800—100 К — энтальпии тепловой активации процесса ползучести существенно различаются. В структурно-чувствительной области эта величина составляет около 1,2 эВ, в высокотемпературной области — примерно 2,2 эВ. Эти данные очень хорошо соответствуют энтальпии активации процессов диффузии анионов в низкотемпературной (1,0 эВ) и высокотемпературной областях (2,15 эВ; см. гл. IV, § 1). В некоторых ионных кристаллах в различных системах скольжения действуют разные контролирующие механизмы. Так, например, в первичной системе в  $\text{CaF}_2$  скольжение контролируется заряженными краевыми дислокациями, т. е. либо пересечением этих дислокаций с изолированными точечными дефектами, либо увлечением точечных дефектов; во вторичной системе скольжение контролируется так называемым механизмом Пайерлса — Набарро.\* За подробностями следует обратиться к оригинальной литературе [5].

\* Желаящим познакомиться с теорией динамики дислокаций и пластичности кристалла (в частности с моделью Пайерлса — Набарро) рекомендуем обратиться к книге А. М. Косевич «Основы механики кристаллической решетки». М., 1972. 280 с.

Дислокация и сопровождающие ее точечные дефекты создают центры зарождения для выделения на дислокациях металлических ионов; в результате при длительном пропускании электрического тока образуются проводящие металлические мостики, которые понижают напряженность электрического поля в образце и могут исказить результаты кондуктометрических измерений. Своеобразное «разъедание» кристалла в отдельных точках внутри образца наблюдали при электролизе твердого хлорида натрия П. И. Лукирский, О. Н. Трапезникова и С. А. Щукарев [6].

Дислокации оканчиваются на поверхности кристаллов или на границе зерен. В реальных кристаллах они пронизывают объем во всех направлениях, образуя объемную сетку. Плотность дислокаций определяется как их общая длина в единице объема, поэтому размерность плотности дислокаций записывается как  $\text{см}^{-2}$ . Реальные кристаллы имеют плотность дислокаций порядка  $10^6$ — $10^8 \text{ см}^{-2}$ . В результате механической обработки плотности дислокаций может возрасти на несколько порядков. После интенсивной пластической деформации она достигает  $10^{11}$ — $10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Напротив, тщательное выращивание кристалла с использованием бездислокационной затравки и осторожное обращение с ним, а также длительный отжиг могут привести к тому, что мы будем иметь дело с малодислокационным кристаллом, содержащим не более  $10 \text{ см}^{-2}$  дислокаций.

Заметим, что энтальпия, связанная с образованием дислокации, чрезвычайно велика, а энтропия очень мала. В результате для кристалла обычного размера равновесное содержание дислокаций меньше одной на кристалл. Таким образом, дислокации термодинамически нестабильны, и в принципе можно приготовить бездислокационные кристаллы, в то время как нельзя полностью избавиться от точечных дефектов. Последнее не означает, что мы не можем контролировать концентрацию точечных дефектов данного типа. Достаточно обратиться к приведенному в гл. IV примеру «высаливания» межузловых ионов в кристаллах бромида или хлорида серебра с помощью допирования кристалла ионами двухвалентных металлов.

## § 2. О внешней и внутренней поверхности кристаллов

Классифицирование поверхностей раздела на наружные поверхности и внутренние в какой-то мере всегда условно. Даже в случае поверхностей раздела между кристаллами одной и той же фазы в поликристаллическом образце некоторые внутренние поверхности настолько разупорядочены, что в ряде отношений подобны переохлажденным жидкостям. Свободная энергия внутренней поверхности может быть в подобном случае весьма близка к аналогичной величине для «внешней» поверхности кристалла, в то время как в случае не столь силь-

ного разрыхления границы это далеко не так. В поликристаллических образцах каждый кристаллик может иметь свою внутреннюю поверхность, в то время как поверхность раздела отдельных кристаллов может, например, рассматриваться по отношению к ним как внешняя. Под внутренней поверхностью можно подразумевать совокупность поверхностей разрыва — неоднородных узких граничных областей между отдельными однородными участками кристаллического образца. Если подобные граничные области значительно, т. е. на несколько порядков величины, шире элементарных межатомных расстояний, то понятие внутренней поверхности становится расплывчатым, и целесообразность ее применения зависит от вида конкретной физико-химической задачи. Ясно, что существует плавный переход от поверхностных дефектов второго измерения к объемным дефектам и строгое разграничение их в общем случае не является возможным.

Заметим, что механическая деформация, если она не представляет собой просто объемного сжатия под действием гидростатического давления, может вызвать изменение внутренней поверхности кристалла, создавая помимо дислокаций нарушения правильности решетки типа дефектов Смекала — „трещины” и „капилляры”, диффузия по которым заметно облегчена и которые настолько устойчивы, что исчезают лишь при длительном отжиге образца при достаточно высокой температуре. Такие „грубые” дефекты, естественно, характерны также для свежих „несостаренных” кристаллических осадков, растертых или подвергнутых дроблению застывших расплавов и т. п. Таким образом, структура поверхностей раздела и так называемой внутренней поверхности зависит от биографии кристаллического образца, соответствующей большей или меньшей разориентации отдельных участков относительно друг друга. В пластически деформированных ионных кристаллах наблюдается дисперсия электропроводности в зависимости от частоты, что находит себе объяснение в наличии не связанных между собой структурных дефектов в кристаллической решетке.

Возвращаясь к рассмотрению процесса изотопного обмена (см. гл. V), отметим, что существование подобных дефектов, состоящих из мельчайших пор, капилляров и трещин, часто не связанных между собой, обуславливает, видимо, также сравнительно низкую энергию активации процесса обмена в системе растворов — осадков. Как мы уже видели, результаты наших опытов по обмену ионами серебра между раствором азотнокислого серебра и мелкорастертым плавленнным  $\text{AgBr}$ , выполненные при различных температурах (см. рис. 24, б), позволили оценить энергию активации процесса обмена, которая оказалась приблизительно равной 8000 кал/моль. Теплота активации процесса обмена была интерпретирована как теплота самодиффузии ионов серебра в твердом  $\text{AgBr}$ , тем более, что перекристаллизация в

случае растертого расплава галогенида, как показывают опыты по обмену ионами брома, не играет существенной роли.

Измеренную энергию активации можно сравнить с энергиями активации процесса электролитической проводимости в поликристаллическом бромиде серебра. Проводимость, обусловленная миграцией ионов  $\text{Ag}^+$  в  $\text{AgBr}$  как функция температуры, изображается обычно формулой вида

$$\sigma = A_1 e^{-Q_1/RT} + A_2 e^{-Q_2/RT},$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  — энергии активации процесса проводимости соответственно в области высоких и низких температур. Для поликристаллических прессованных образцов бромида серебра  $Q_2 = 8300$  кал/моль энергия активации процесса обмена, измеренная нами, близка к этому значению величины  $Q_2$ . Величину  $Q_2$  можно интерпретировать как энергию активации процесса поверхностей проводимости, осуществляемой ионами серебра, находящимися на поверхности отдельных кристаллов поликристаллических образцов. Внутренняя поверхность отдельных кристаллитов, состоящая из запутанной системы мельчайших пор, капилляров и трещин, часто не связанных между собой («обрывы» в цепи тока), представляет для токонесящих ионов столь большое «сопротивление», что при низкой температуре ток практически переносится лишь по внешней поверхности отдельных кристалликов. Однако если обратиться к процессу обмена, то для диффузии внутрь отдельного зерна осадка система подобных дефектов представляет удобный путь. Пути, проходимые участвующими в обмене ионами, в самой кристаллической решетке малы по сравнению с проходимыми по трещинам и капиллярам, и время, необходимое для диффузии в решетке, не определяет скорость обмена. Неудивительно, что, хотя в явлении обмена принимают участие ионы всей массы поликристалла, энергия активации этого процесса должна быть близка теплоте диффузии поверхностных ионов. С этой точки зрения близость энергий активаций, определяемых из опытов по измерению поверхностной электропроводности и обмена, вполне понятна.

### **§ 3. Определение коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, диффузии, обусловленной дислокациями и границами зерен**

Мы еще не располагаем достаточным экспериментальным материалом, чтобы во всех случаях точно рассчитать доли суммарной диффузии, приходящейся на диффузию объемную, поверхностную, обусловленную дислокациями и границами зерен в ионном кристалле. Но надо ясно отдавать себе отчет в том, что для поликристаллических образцов, для объектов с сильно

развитой «внутренней» поверхностью, пластически деформированных образцов подразделение диффузии на отдельные составляющие может иметь большое значение. В частности, к измерениям коэффициентов диффузии, выполненным на поликристаллических образцах, следует подходить критически, за исключением тех случаев, когда опыты проводились при сравнительно высоких температурах.

В опытах по определению коэффициентов диффузии следует считаться с возможной конкуренцией ряда процессов: диффузии в объеме, диффузии по поверхности, испарения (десорбции) с поверхности и т. п. Если  $x_s$  — среднее расстояние, на которое удалится атом вследствие диффузии на поверхности раньше, чем он будет десорбирован в паровую фазу, то условие, при котором можно наблюдать диффузию по внешней поверхности кристалла, очевидно, будет  $x_{\min} \ll x_s$ , где  $x_{\min}$  — минимальное расстояние, на которое должен продиффундировать атом для того, чтобы процесс поверхностной диффузии можно было бы обнаружить. Возможность наблюдения поверхностной диффузии с помощью меченых атомов для случая кристаллов галогенидов щелочных металлов, как это ни странно, подвергается сомнению, так как грубые оценки показывают, что  $x_{\min} > x_s$ . Между тем Нейман [7] и Гегузин [8] интерпретировали ряд эффектов, связанных с макроскопическим переносом вещества, как диффузию по поверхности. Мейер [9], однако, полагает, что в этих случаях быстрый перенос осуществляется посредством диффузии в водяной пленке, которая удерживается на поверхностях кристаллов NaCl в высоком вакууме до температуры в 500° С. Таким образом, вопрос о возможности макроскопического наблюдения диффузии по внешней поверхности в случае кристаллов галогенидов щелочных металлов остается открытым.

Диффузия по внутренней поверхности (по границам зерен и т. п.) осложняется сопровождающей диффузией в объеме. Последней можно пренебречь, если время диффузии  $t_s \ll a^2/D_v$ , где  $a$  — межатомное расстояние, а  $D_v$  — объемный коэффициент диффузии. Но за время  $t_s$  средний квадрат смещения атома на поверхности будет  $x_s^2 \approx D_s t_s$ , где  $D_s$  — поверхностный коэффициент диффузии. Если опять обозначить минимальное доступное наблюдению расстояние через  $x_{\min}$ , то из условия  $x_{\min} \ll x_s$  следует условие  $D_s/D_v \gg (x_{\min}/a)^2$ , что при  $x_{\min} \approx 0,01$  см и  $a \approx 3$  Å дает  $D_s/D_v \gg 10^{11}$ . Это условие выполняется только в исключительных случаях. Для типичных случаев самодиффузии  $D_s/D_v \approx 10^5 \div 10^6$ , и перед нами стоит трудная проблема разделения двух конкурирующих эффектов, наблюдаемых методом радиоактивных индикаторов лишь в их совместном действии.

Следует заметить, что хотя мы и вводим значение коэффициента диффузии вдоль изолированного линейного (дислокация) или поверхностного (граница) дефекта, все же по выше-



изложенным причинам реальное физическое содержание следует скорее приписать диффузионной проницаемости дефекта.

$$D = D \cdot \Delta,$$

где  $\Delta$  — площадь сечения диффузионного фронта в дефекте, т. е. эффективного (для диффузии) сечения дислокационной трубки, или площадь сечения границы единичной длины в направлении, перпендикулярном диффузионному потоку. Строго говоря, в диффузионном эксперименте нельзя определить как  $D$ , так и  $\Delta$  порознь, в то время как их произведение выявляется достаточно четко.

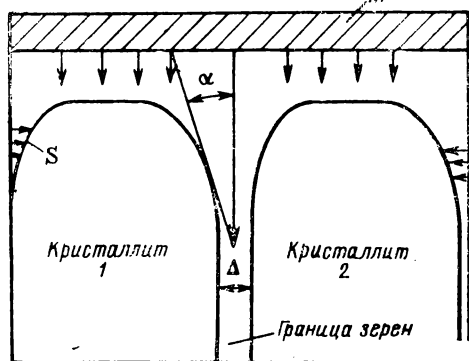


Рис. 27. Схема диффузионного процесса, складывающегося из объемной диффузии, диффузии по границам зерен и поверхностной диффузии.

Граница зерен между кристаллитами 1 и 2 имеет толщину  $\Delta$ ;  $S$  — линия равной концентрации;  $M$  — диффундирующее вещество.

скую зависимость между отношением  $D_K \cdot \Delta / D_V$  ( $D_K$  и  $D_V$  — коэффициенты диффузии по границе и в объеме соответственно) и углом  $\alpha$

$$D_K \cdot \Delta / D_V \simeq 2 (\pi D_V t)^{1/2} \operatorname{ctg}^2 \alpha.$$

Наблюдать облеченную диффузию вдоль дислокационных трубок воочию можно радиографическим методом [12]. На одну из поверхностей тонкой пластинки, вырезанной из монокристалла, наносят слой радиоактивного диффузанта. Если после диффузионного отжига снять радиоавтограф поверхности, то можно наблюдать просветленные участки на местах выходов дислокаций на поверхность. Радиоактивное вещество как бы «всосалось» вглубь дислокационных трубок.

Еще нагляднее другой опыт. Травлением выявляются выходы дислокаций на поверхность. Под микроскопом устанавливают в одну из ямок травления тонкую иглу с радиоактивным изотопом. Образец (пластинку с закрепленной иглой) отжигают и следят за появлением «диффузионного сигнала» с противопо-

На рис. 27 изображена, например, схема диффузионного процесса, складывающегося из объемной диффузии и диффузии по границе кристаллов 1 и 2. Стрелки изображают диффузионные потоки. Граница имеет толщину  $\Delta$ ;  $S$  — линии равной концентрации. Угол  $\alpha$  между границей и линией равной концентрации выявляется в случае гетеродиффузии травлением, рентгеноаналитически и т. п., а в случае самодиффузии методом радиографии. Исходя из представлений Фишера [10], Ле Клер [11] установил про-

ложной стороны пластины в том месте, где выходит дислокационная трубка. С помощью описанного приема изучалась диффузия ионов вдоль дислокаций в щелочно-галогидных монокристаллах.

Я. Е. Гегузин с сотрудниками [13—17] провели количественное изучение диффузионной проницаемости дислокации и границ раздела между элементами структуры щелочно-галогидных кристаллов. В случае гетеродиффузии ( $Tl^+$  в KJ и NaJ,  $K^+$  в NaCl) исследования проводились рядом методов (спектрофотометрическим, микрорентгеноспектральным, с помощью электронного зонда, изотопным), самодиффузия, естественно, изучалась обычным методом меченых атомов ( $Na^+$  в NaCl,  $Br^-$  в KBr).

При изучении распределения диффундирующих ионов в области границы были применены методы автордиографии, измерения микротвердости и точечного рентгеноспектрального анализа. Для построения изоконцентрационных кривых анализировалась плоскость скола, перпендикулярная межзеренной границе и поверхности, содержащей диффундирующую компоненту.

Диффузионная проницаемость дислокаций, как правило, изучается на объектах, содержащих ансамбли эквивалентных дислокаций. Применительно к таким объектам мыслимы два существенно различных подхода к постановке экспериментов. Они основаны на двух предельных представлениях о соотношении между характерным линейным размером диффузионной зоны вокруг дислокации ( $l$ ), образующейся вследствие «отсоса» диффундирующей компоненты из дислокационной трубки в бездислокационную зону, и характерным расстоянием между одиночными дислокациями в ансамбле ( $L$ ).

Эксперименты обычно осуществляются при двух различных предельных значениях безразмерного параметра  $\lambda = \left(\frac{l}{L}\right)^2 = \frac{Dt}{L^2} = \rho Dt$ , где  $t$  — время диффузионного отжига,  $\rho$  — плотность дислокаций,\*  $D$  — коэффициент объемной диффузии.

В экспериментах Гегузина осуществлялись оба предельных случая, когда перекрытие диффузионных зон практически отсутствует ( $\lambda \ll 1$ , приближение Смолуховского [18]) или выражено в полной мере ( $\lambda \gg 1$ , приближение Харта [19]). В приближении Смолуховского диффузионная проницаемость одиночной дислокации определяется соотношением

$$D_d = D_d \cdot \Delta = \frac{8AD}{\pi} \left( \frac{\partial \ln c_d}{\partial x} \right)^{-2},$$

где  $D_d$  — коэффициент диффузии вдоль дислокации;  $c_d$  — концентрация диффундирующей компоненты в дислокации;  $A$  — интеграл, зависящий от безразмерного параметра  $l/L$ .

---

\* Плотность дислокаций можно также определить как число дислокационных линий, пересекающих секущую площадку в  $1 \text{ см}^2$ .

Приближение Харта справедливо, когда изоконцентрационные кривые не очень отклоняются от прямых, перпендикулярных направлению дислокационных линий, т. е. когда дислокации уже выполнили свою роль источников, питающих диффундирующими атомами бездислокационную область, и являются лишь областями с повышенным значением коэффициента диффузии.

В опытах, где было применено приближение Харта, два кристалла с существенно отличающейся плотностью дислокаций отжигались в идентичных условиях. Разность эффективных коэффициентов диффузии в этих кристаллах ( $D^*$ ) была поставлена во взаимосвязь с отличием в плотности дислокаций и, таким образом, найдена диффузионная проницаемость отдельной дислокации

$$D_d = \frac{D_1^* - D_2^*}{\rho_1 - \rho_2}.$$

Исследование вклада дислокаций в микроскопический диффузионный поток осуществлялось с помощью двух экспериментальных методов: изотопного и спектрофотометрического [20]. Спектрофотометрическая методика использовалась при изучении системы KJ(Tl<sup>+</sup>) и NaJ(Tl<sup>+</sup>), где велось наблюдение за интенсивностью максимума полосы поглощения ( $\lambda = 285$  нм). Изотопная методика применялась при исследовании диффузии Tl<sup>+</sup> в KCl и KJ; Ag<sup>+</sup> в KCl; Na<sup>+</sup> в NaCl и Br<sup>-</sup> в KBr.

При получении образцов с существенно различной плотностью дислокаций, необходимых для проведения экспериментов, осуществляемых в условиях, соответствующих приближению Харта, монокристаллы подвергались соответствующей деформации. Изучалась как диффузия вдоль краевых дислокаций, так и диффузионная проницаемость винтовых дислокаций. В специальной серии опытов была найдена та предельная температура, до которой созданная деформацией дислокационная структура остается практически неизменной. Эта температура оказалась равной для большинства изучаемых щелочно-галогенидных кристаллов и близкой к 550° С.

Эксперименты, осуществляемые в условиях приближения Смолуховского, на основании которых оценивалась лишь диффузионная проницаемость краевых дислокаций, проводились на предварительно отожженных монокристаллах с одинаковой плотностью дислокаций ( $\rho \approx 2 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>). Необходимо указать, что исследуемые образцы имели кроме краевых и винтовые дислокации. Это обстоятельство, однако, не порочит полученные результаты, так как по всей исследуемой области температур диффузионная проницаемость краевых дислокаций существенно превосходит проницаемость винтовых дислокаций.

Величины диффузионной проницаемости краевых дислокаций в кристаллах KJ для чужеродных ионов Tl<sup>+</sup>, определенных двумя различными методами — изотопным и спектрофотометриче-

ским, оказались практически совпадающими. Это обстоятельство является убедительной апробацией каждого из методов в отдельности. Параметры диффузионного процесса, определенные из экспериментов, выполненных в условиях приближений Харта и Смолуховского, также оказались в удовлетворительном согласии. Это согласие следует рассматривать как взаимную проверку двух существенно различных методов экспериментального определения и расчета.

Основные результаты опытов по изучению диффузионной проницаемости дислокаций и границ в щелочно-галоидных кристаллах могут быть представлены табл. 7.

Таблица 7

Значения диффузионных параметров в несовершенных щелочно-галоидных кристаллах

Исследуемый объект	Диффунд. ион	$Q_1$ , эВ	$D_0$ гр., см <sup>2</sup> /с	$Q_{гр.}$ , эВ	$D_0$ д.кр., см <sup>2</sup> /с	$Q_{д.кр.}$ , эВ	$D_0$ д.винт., см <sup>2</sup> /с	$Q_{д.винт.}$ , эВ
NaCl	Na <sup>+</sup>	0,60	—	—	7,10	0,61	8,10	1,10
	K <sup>+</sup>	0,50	8,10	0,62	—	—	—	—
	Ni <sup>2+</sup>	0,26	1,10	0,24	—	—	—	—
KCl	Ag <sup>+</sup>	0,42	1,10	0,53	1,10	0,62	—	—
	Tl <sup>+</sup>	0,43	3,10	0,39	1,10	0,44	1,10	0,58
	Ca <sup>2+</sup>	0,20	2,10	0,24	—	—	—	—
KBr	Br <sup>-</sup>	—	—	—	1,10	0,39	—	—
KJ	Tl <sup>+</sup>	0,40	3,10	0,48	2,10	0,51	5,10	0,6

Здесь  $Q$  — энергия активации;  $D_0$  — предэкспоненциальные множители в выражении  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ ;  $Q_1$  — теплота объемной диффузии в низкотемпературной структурно-чувствительной области (по данным Гегузина и Добровинской).

В области несобственной диффузии, где диффузионная проницаемость определяется в основном либо наличием иновалентных примесей и обусловленных ими комплексов ион — вакансия, либо диффузией по «ослабленным» участкам кристаллической решетки, энергия активации диффузии оказывается близкой к энергии активации диффузии вдоль краевых дислокаций. Сравнение величин энергий активации объемной диффузии, граничной диффузии и диффузии вдоль краевых и винтовых дислокаций позволяет записать следующие неравенства:

$$Q > Q_{д.винт} > Q_{д.краев} \gtrsim Q_{гр} \approx Q_1.$$

При этом  $Q_{д.краев}$  составляет обычно одну треть от  $Q$ . Неравенство  $Q_{д.винт} > Q_{д.краев}$  согласуется с атомными моделями краевой и винтовой дислокации, т. е. с представлением о том, что ядро («дислокационная трубка») в случае краевой дислокации является областью более искаженной, чем в случае винтовой дислокации. Близость величин  $Q_{гр}$  и  $Q_{д.краев}$  соответствует представлению о дислокационной структуре простой наклонной границы.

Данные о самодиффузии анионов вдоль краевых дислокаций, полученные при диффузии  $\text{Br}^-$  в КВг, близки к результатам исследований диффузии катионов ( $Q_d \approx \frac{1}{3}Q$ ;  $Q_i \approx Q_d$ ), т. е. дислокации в решетке щелочно-галогидных кристаллов являются облегченными путями диффузии как для положительных, так и отрицательных ионов.

Результаты экспериментов Я. Е. Гегузина и сотрудников представляются вполне убедительными. Нельзя, однако, отрицать, что относительная роль структурных дефектов в процессе диффузии собственных и примесных ионов в кристаллах галогидов щелочных металлов все еще не выявлена достаточно полно. Можно сослаться на опыты по диффузии ионов цезия-134, рубидия-86, натрия-22 и йода-131 в моно- и поликристаллических образцах йодида цезия, выполненные С. М. Клоцман, И. В. Поликарповой и А. Н. Тимофеевым [21—23].  $\text{CsJ}$  — смешанный ионный проводник с преимущественным переносом тока анионами.

Интересно отметить, что во всех случаях диффузии одновалентных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) в монокристаллах  $\text{CsJ}$  энергия активации процесса диффузии  $Q (D = D_0 e^{-Q/RT})$  в достаточно широком интервале температур ( $400\text{—}600^\circ\text{C}$ ) практически одна и та же ( $Q = 35\,000$  ккал/моль) при заметном возрастании  $D_0$  с уменьшением ионного радиуса [3]. В области низких температур, меньших  $400^\circ\text{C}$ , заметно сказывается влияние атмосферы, в которой происходит диффузионный отжиг (кислород!). По-видимому, введение в решетку ионов  $\text{O}^{2-}$  вызывает появление добавочных анионных вакансий с последующим «высаливанием» вакансий в катионной части решетки.

Поликристаллы  $\text{CsJ}$ , использованные в опытах по изучению междискристаллитной диффузии, получались деформацией монокристаллов  $\text{CsJ}$  сжатием образцов в подогреваемой пресс-форме с последующей рекристаллизацией ( $T = 550^\circ\text{C}$ , время  $\sim 100\text{—}150$  ч). Величина деформации составляла  $20\text{—}40\%$ . Рекристаллизованные образцы аттестовались моноструктурно и рентгенографически. Во всех опытах не было обнаружено сколько-нибудь заметного влияния структурных дефектов на величину коэффициентов диффузии. Так, например, если преимущественная самодиффузия цезия вдоль структурных дефектов типа дислокаций и междискристаллитных сочленений в йодистом цезии и имеет место, то ее величина характеризуется отношением

$$D_k \cdot \Delta / D_v \lesssim 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ см},$$

где  $D_k$  и  $D_v$  — соответственно междискристаллитный и объемный коэффициенты диффузии;  $\Delta$  — эффективная полуширина монокристаллического сочленения. В то же время видимое безразличие скорости диффузии как катионов, так и анионов к наличию или отсутствию структурных дефектов в опытах Свердловской

группы (С. М. Клоцман и др.) представляется нам весьма удивительным, так как вряд ли это можно согласовать как с результатами [36, 37] харьковчан (Я. Г. Гегузин и др.), так и с опытами по изучению электропроводности поликристаллических образцов галогенидов серебра, где достаточно четко выявляется роль «внутренней» поверхности.

В дальнейшем С. М. Клоцман с сотрудниками было показано [24], что в окиси никеля также не удастся обнаружить преимущественной межкуристаллитной самодиффузии катионов в пределах чувствительности существующих методов анализа диффузионных зон.

Отсутствие преимущественной межкуристаллитной диффузии катионов и анионов в щелочно-галогенидных кристаллах и окислах, по-видимому, характерно для ионных соединений вообще — таково общее заключение авторов, серьезно аргументированное экспериментами.

По мнению С. М. Клоцман, отсутствие преимущественной самодиффузии вдоль структурных дефектов согласуется с существующими представлениями о «невакансионном» механизме диффузии вдоль дислокации и границ зерен в ионных кристаллах.

В отличие от металлов при перемещении диффундирующего иона в ядре структурных дефектов в ионных кристаллах наряду с «собственными» вакансиями будут встречаться вакансии второго компонента. Наличие, например, анионных вакансий, эффективный заряд которых совпадает с зарядом диффундирующего катиона, приводит к появлению большого числа потенциальных барьеров, высота которых, по-видимому, мало отличается от высоты потенциальных барьеров в правильной решетке соединений. Таким образом, более сложное, чем в металлах, строение ядра структурных дефектов в ионных соединениях приводит к «запиранию» наиболее легких путей диффузии заряженных ионов.

Все изложенное говорит о дискуссионном характере всей проблемы влияния структурных дефектов на диффузию в ионных кристаллах. Тем самым вполне тривиальное пожелание о проведении дальнейших работ как в области эксперимента, так и теории становится в данном случае совершенно уместным.

#### **§ 4. Диффузионные явления в приповерхностном слое кристалла**

**Пограничный слой Дебая — Френкеля.** В этом параграфе мы рассмотрим диффузионный поток вещества в приповерхностном слое кристалла перпендикулярно его поверхности. В этой области могут наблюдаться аномальные значения коэффициентов диффузии, отличные от коэффициентов диффузии «в объеме». В случае ионных кристаллов подобные отклонения обусловлены объемными зарядами в приповерхностной зоне. Соответствующая теория была развита Я. И. Френкелем [25] и другими [26, 27]

главным образом для кристаллов типа NaCl. Носителями эффективных зарядов в этом случае являются катионные и анионные вакансии, а также примесные многозарядные катионы и анионы в узлах решетки «хозяина». Концентрация катионных и анионных вакансий  $n_+$  и  $n_-$  внутри кристалла определяется известным из первой главы уравнением (I.1), которое мы здесь запишем в несколько ином виде:

$$n_+ n_- = k_+ k_- N^2 \exp\left(-\frac{g_+ + g_-}{kT}\right), \quad (\text{VI.1})$$

где  $g_+$  и  $g_-$  — работа (свободная энергия) образования дефектов одного и другого вида;  $k_+ \approx k_- \approx 1$ ;  $N$  — число катионных или анионных узлов в 1 см.<sup>3</sup>. При этом в теле кристалла выполняется условие квазиэлектронейтральности

$$n_+ + n_a = n_- + n_c, \quad (\text{VI.2})$$

где  $n_a$  и  $n_c$  — концентрации чужеродных двузарядных анионов и катионов. Но в приповерхностном слое условие (IV.2) не выполняется, а концентрации  $n_+$  и  $n_-$  устанавливаются в соответствии с индивидуальными уравнениями

$$n_+ = k_+ N e^{-g_+/kT} \quad \text{и} \quad n_- = k_- N e^{-g_-/kT}. \quad (\text{VI.3})$$

Так как работа образования анионных вакансий обычно больше работы образования катионных вакансий ( $g_- > g_+$ ), то в приповерхностном слое возникает избыточный заряд отрицательного знака, если только картина не искажается многозарядными примесными катионами в высокой концентрации.\*

Внутри области пространственного заряда электрохимический потенциал  $\eta_i$  любого  $i$ -того носителя заряда постоянен. Учтя энтропию возможного распределения  $i$ -того дефекта по  $N$ -узлам кристаллической решетки, мы получаем

$$\eta_i(x) = e_i V(x) + \mu_i^0 - kT \ln \frac{N - \sum_j n_j(x)}{n_i(x)} = \text{const.}$$

При этом, не нарушая общности, можно положить, что на поверхности ( $x=0$ ) потенциал электрического поля  $V(0)=0$ . Здесь  $e_i$  — эффективный заряд, а  $n_i$  — концентрация  $i$ -того дефекта;

\* Надо заметить, что термодинамический потенциал кристалла с точечными дефектами не допускает отдельного варьирования по числам дефектов различных знаков, и, таким образом, данное нами объяснение появления заряда в приповерхностном слое как следствия различия в энергии образования катионных и анионных вакансий не вполне корректно.

И. М. Лифшиц и Я. Е. Гегузин в работе «Поверхностные явления в ионных кристаллах» (Физика твердого тела, 1965, т. 7, вып. 1, с. 62—74) показали, что строгая термодинамическая теория возможна лишь при учете различия физико-химических условий в объеме кристалла и в приповерхностном слое. Это приводит к изменению энергии взаимодействия дефектов в зависимости от их удаления от поверхности и тем самым к перераспределению заряда во внешних слоях кристалла, т. е. к преимущественному скоплению дефектов какого-либо знака в поверхностном слое.

для вакансий  $\mu_i^0 = g_i - kT \ln k_i$ , где  $g_i$  и  $k_i$  те же, что и в равенствах (VI.3). Суммирование  $\sum n_j x$  приводится по всем узлам в кристаллической решетке занятыми дефектами, в том числе  $i$ -того сорта. Разность потенциалов между внутренностью кристалла и его поверхностью в этом случае равна

$$V(\infty) = \frac{kT}{e_i} \ln \frac{[N - \sum n_j(\infty)] n_i(0)}{[N - \sum n_j(0)] n_i(\infty)}, \quad (\text{VI.4})$$

где  $i$ , скажем, соответствует катионным вакансиям. Но из этих же уравнений можно, положив  $i = c$  или  $i = a$ , определить степень обогащения или обеднения поверхности чужеродными ионами.

Заметим, что в случае высоких концентраций  $n_j$  система уравнений (VI.1, 2, 3) решается методом итераций (последовательных приближений). Конечно, приведенная теория — упрощенная, не учитывает взаимодействия дефектов между собой и влияния поверхностных электрических уровней и ряда других факторов. Поэтому эксперимент хорошо согласуется с простой теорией лишь в области не слишком высоких концентраций  $n_j$ .

Воспользовавшись уравнением Пуассона, можно найти  $V(x)$  как функцию  $x$  и, таким образом, характеристическую для приповерхностного слоя дебаевскую длину  $\lambda$ , которая приблизительно обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации подвижных дефектов и, следовательно, сильно растет с падением температуры. В общем случае ширина слоя Дебая составляет несколько сотен атомных расстояний. Мы обсуждали здесь образование слоя поверхностных зарядов, однако любой источник вакансий (или других атомных дефектов) внутри кристалла обладает обволакивающим слоем, или облаком зарядов. Такие облака Дебая играют важную роль в случае дислокаций, которые многими исследователями считаются главным источником вакансий в ионных кристаллах. Наличие облака зарядов вокруг краевой дислокации может быть продемонстрировано экспериментально. Поскольку дислокация в общем случае более подвижна, чем нейтрализующее ее облако зарядов, то при наложении механических напряжений она способна ускользнуть от облака Дебая. Возникающий в результате этого дипольный момент кристалла может быть измерен на опыте.

Во всех случаях в поверхностных слоях наблюдается значительное изменение коэффициентов диффузии: обычно увеличение для катионов и уменьшение для анионов по сравнению со значениями тех же величин в объеме. В ряде работ [28, 29] наблюдалось обогащение двувалентными примесями приповерхностного слоя кристаллов NaCl. Случай  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов в смешанных кристаллах NaCl :  $\text{CaCl}_2$  представлен в табл. 8, заимствованной из [29].



Таблица 8

**Распределение концентрации примесных ионов  
Ca<sup>2+</sup> в кристаллах NaCl:CaCl<sub>2</sub>**

T, °C	В объеме, %	На поверхности, %	
		эксперим.	теор.*
500	0,19	6,5	6,1
400	0,172	7,3	18,1
300	0,179	11,9	63,2
250	0,166	14,3	84,0
200	0,156	51,4	95,3
150	0,095	50,0	98,0

\* Расчет проведен при значениях работ образования дефектов  $g_+ = 0,65$  эВ и  $g_- = 1,21$  эВ.

**Методы исследования поверхностной диффузии и других поверхностных процессов с помощью радиоактивных индикаторов.** Существует ряд методов, которые позволяют определять коэффициенты диффузии в приповерхностном слое: методы изотопного обмена между газовой фазой и не сублимирующимся при температуре опыта твердым телом, с чем, вообще говоря, мы уже познакомились выше; своеобразный метод конденсации молекулярного пучка меченых молекул на кристалле, испытывающем сублимацию [9] и т. п. В методе конденсации молекулярный пучок, например, радиоактивный <sup>131</sup>I «без носителя», выходящий из печи П (рис. 28), падает на поверхность кристалла К (в нашем примере КJ). Ширма Ш сдвигается так, что различные участки кристалла облучаются различными промежутками времени. По окончании диффузионного опыта активность отдельных участков кристалла определяется с помощью счетчика.

Проблема одновременной конденсации (без массопереноса), сублимации с поверхности и самодиффузии вглубь кристалла математически формулируется в виде дифференциального уравнения

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + W \frac{\partial n}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial t}.$$

Здесь  $y = x - Wt$  — расстояние от подвижной поверхности кристалла,  $W$  (см. с. <sup>-1</sup>) — скорость сублимации.

Граничные и начальные условия имеют вид

$$j + W \cdot n(0, t) + D \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)_{y=0} = 0, \quad n(\infty, t) = n(y, 0) = 0,$$

где  $j = j_0 \cdot \alpha$  — произведение первичного потока меченых атомов на коэффициент конденсации  $\alpha$ , выраженное в см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>;  $n(y, t)$  —

активность ( $\text{см}^{-3}$ );  $D$  — коэффициент диффузии. Если обозначить общую активность единицы поверхности как

$$U(t) = U(\infty) \cdot U(z),$$

где

$$U(t) = \int_0^\infty n(y, t) dy = \int_0^t [j - W \cdot n(0, t)] dt,$$

$$U_\infty = \frac{jD}{W^2}; \quad z = \frac{t}{\tau}; \quad \tau = \frac{4D}{W^2},$$

то

$$U(z) = 1 + (4z^2 + 4z - 1) [1 - \Phi(\sqrt{z})] + (4z + 2) \sqrt{\frac{z}{\pi}} \cdot e^{-z}.$$

Здесь, как обычно,

$$\Phi(u) = \frac{2}{\pi} \int_0^u e^{-x^2} dx.$$

Сопоставляя данные эксперимента с теоретическим ходом  $U(t)$ , можно определить  $\tau$  и, зная скорость сублимации  $W$  (из измерения упругости пара [30] и скорости испарения [31]), можно определить  $D$ .

Измерения коэффициентов диффузии  $J^-$  в КJ (при температуре 355 и 801°С) показали, что в поверхностном слое толщиной в 166 Å (или  $166 \cdot 10^{-10}$  м) коэффициент диффузии аниона, как и следовало ожидать, заметно (примерно на три порядка величиной) ниже, чем в объеме кристалла. Для слоя в 890 Å (или  $890 \cdot 10^{-10}$  м) сохраняется отличие в среднем коэффициенте диффузии на порядок величины, откуда, однако, видно, что поверхностные эффекты не распространяются на глубину, много большую  $10^{-5}$  см.

Под действием рентгеновских или  $\gamma$ -лучей происходит изменение концентрации анионных дефектов в приповерхностном слое облучаемого ионного кристалла. При этом в кристаллах типа NaCl происходит ионизация анионов и образование молекулярного галогена и нейтральных атомов металла в зоне облучения.

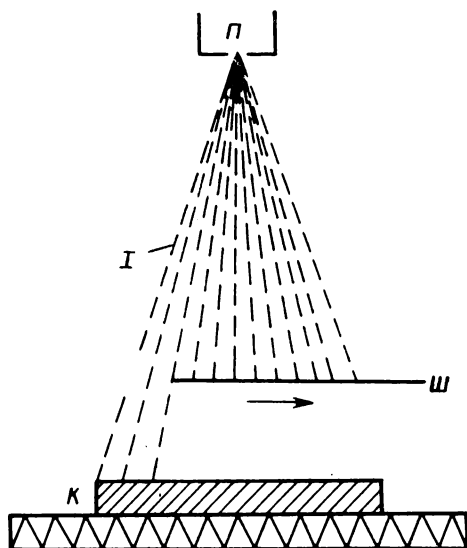


Рис. 28. Схема опыта по определению коэффициента приповерхностной диффузии, К — кристалл (КJ); I — ионный пучок ( $^{131}\text{J}$ ); П — молекулярная печь; Ш — подвижный экран (ширма).

Наличие свободной внешней поверхности кристалла способствует удалению газообразного галогена за счет диффузии из кристалла, что одновременно препятствует окислению восстановленного металла. Таким образом, при непрерывном облучении образование и уход атомарного или молекулярного галогена приводит к тому, что вблизи поверхности создается некоторое, поддерживаемое облучением распределение концентрации избыточных анионных вакансий и атомов металла.

Если при этом обычным методом радиоактивных индикаторов наблюдать диффузию меченых атомов из тонкого радиоактивного слоя (например, слоя  $\text{Na}^{82}\text{Br}$ ), нанесенного на поверхность кристалла ( $\text{NaBr}$ ), внутрь кристалла, то, естественно, что измеренный коэффициент диффузии в приповерхностном слое будет меньше, чем в теле кристалла, так как концентрация анионных вакансий растет к поверхности. Это действительно наблюдалось в опытах Я. Е. Гегузина с сотрудниками для случаев  $\text{NaCl} (^{36}\text{Cl})$ ,  $\text{NaBr} (^{82}\text{Br})$  [32].

То обстоятельство, что при облучении кроме молекулярного галогена в кристалле образуются нейтральные атомы металла, может привести к уменьшению коэффициента самодиффузии катионов, так как атомарный металл входит в состав сложных малоподвижных комплексов. Такие комплексы существуют при температурах, соответствующих примесной области проводимости. С повышением температуры, когда концентрацией комплексов можно пренебречь, т. е. при переходе в область «собственной» проводимости, их роль в обсуждаемом явлении становится пренебрежимо малой. В случае «чистых» кристаллов  $\text{NaCl}$  такой переход осуществляется примерно при  $550^\circ\text{C}$ , что совпадает с температурой, выше которой эффект влияния рентгеновских лучей на самодиффузию катионов не наблюдается.

С ростом температуры наблюдается также ослабление влияния облучения на самодиффузию анионов, что может быть следствием убывающей с ростом температуры устойчивостью первичных радиационных дефектов, образование которых предшествует как появлению молекулярного галогена, так и нейтральных атомов металла в решетке кристалла при ионизации. Сюда следует отнести центры окрашивания типа  $F$ ,  $V$ ,  $M$  и т. д. Когда время жизни таких дефектов становится близким ко времени ожидания элементарного акта диффузии, описываемое влияние рентгеновского облучения на диффузию не должно наблюдаться.

Краткое описание процессов взаимодействия излучения с веществом с образованием центров окрашивания будет дано далее в § 1 гл. X.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stepanov A. W. Über den Mechanismus der plastischen Deformation. — "Zs. Physik", 1933, Bd. 81, Nr 718, S. 560—564.

2. Gyulai Z. Die elektrische Leitfähigkeit verformter NaCl-Kristalle und ihre kristalline Struktur. — "Zs. Physik", 1935, Bd. 196, Nr 3, S. 210—218.
3. Jonston N. G. Effect of plastic deformation on the electrical conductivity of silver bromide. — «Phys. Rev.», 1955, vol. 98, No 6, p. 1777—1786.
4. Журков С. Н., Сапфирова Г. П. Связь между прочностью и полнотой металлов и сплавов. — Журн. техн. физики, 1958, т. 28, № 8, с. 1719—1726.
5. Ивенс А., Роулингс Р. Термически активированная деформация кристаллических материалов. — В кн.: Термически активированные процессы в кристаллах. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Орлова. М., 1973. с. 172—206.
6. Lukirssky P., Scukareff S., Traresnikoff O. Die Elektrolyse der Kristalle. — «Zs. Physik», 1925, Bd. 31, S. 524—533.
7. Neumann K. Bewegungsvorgänge in Grenzflächen. — «Zs. Electrochemie», 1938, Bd. 44, Nr 8, S. 474—478.
8. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. Исследование явлений на поверхности монокристаллов. — «Кристаллография», 1961, т. 6, № 1, с. 94—103.
9. Meyer H. J. Zur Oberflächendiffusion und oberflächennahen Diffusion auf Kristallen. — «Nova Acta Leopoldina», 1968, Bd. 34, Nr 1, S. 155—188.
10. Fisher J. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. — «J. Appl. Phys.», 1951, vol. 22, No 1, p. 74—77.
11. Le Claire A. D. Grain boundary diffusion in metals. — «Phyl. Mag.», 1951, vol. 42, No 328, p. 468—474.
12. Гегузин Я. Е. Очерки о диффузии в кристаллах. М., 1970. 180 с.
13. Гегузин Я. Е., Добровинская Е. Р. Диффузия ионов таллия вдоль дислокаций в монокристалле иодистого калия. — «Физика твердого тела», 1965, т. 7, № 7, с. 2058—2063.
14. Гегузин Я. Е., Добровинская Е. Р. Самодиффузия ионов натрия вдоль краевых и винтовых дислокаций в монокристаллах. — «Физика твердого тела», 1965, т. 7, № 12, с. 3498—3501.
15. Диффузия катионов вдоль границ в щелочно-галогидных бикристаллах. — «Физика твердого тела», 1966 т. 8, № 11, с. 3248—3253. Авт.: Я. Е. Гегузин, Е. Р. Добровинская, Е. Леви и др.
16. Гегузин Я. Е., Добровинская Е. Р. Диффузионная проницаемость различных дефектов в монокристаллах KCl и KJ. — Докл. Акад. наук СССР, сер. техн. физ., 1966, т. 169, № 2, с. 324—327.
- 17. О диффузионной проницаемости границ в щелочно-галогидных кристаллах. — Укр. физ. журн., 1968, т. 13, № 12, с. 1972—1976. Авт.: Я. Е. Гегузин, Е. Р. Добровинская, Е. Леви и др.
18. Smoluchowski R. Theory of grain boundary diffusion. — «Phys. Rev.», 1952, vol. 87, No 3, p. 482—487.
19. Hart E. W. On the role of dislocation in bulk diffusion. — «Acta Metallurgica», 1957, vol. 5, No 10, p. 597—598.
20. Гегузин Я. Е., Добровинская Е. Р., Подорожанская Н. М. Спектрофотометрическое исследование диффузии ионов-таллия в монокристаллах KJ и NaJ в области высоких температур. — Журн. прикл. спектроскопии, 1965, т. 2, № 6, с. 552—554.
21. Клоцман С. М., Поликарпова И. П., Тимофеев А. Н. и др. Самодиффузия цезия-134 и иода-131 в монокристаллах и поликристаллах иодистого цезия. — «Физика твердого тела», 1967, т. 9, № 9, с. 2487—2502.
22. Клоцман С. М., Поликарпова И. П., Тимофеев А. Н. Диффузия натрия в монокристаллах иодистого цезия. — «Физика твердого тела», 1969, т. 11, № 9, с. 2710—2712.
23. Клоцман С. М., Поликарпова И. П., Тимофеев А. Н. Диффузия Na<sup>22</sup> в поликристаллах иодистого цезия. — «Физика твердого тела», 1970, т. 12, № 11, с. 3364—3366.

24. Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш. Самодиффузия никеля в поликристаллической окиси никеля. — «Физика твердого тела», 1972, т. 14, № 3, с. 894—897.
25. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., 1945. 424 с.
26. Lenovics K. Space-charge layer and distribution of lattice defects at the surface of ionic crystals. — «J. Chem. Phys.», 1953, vol. 21, No 7, p. 1123—1126.
27. Kliewer K. L., Kochler J. S. Space charge in ionic crystals. I. General approach with application to NaCl. — «Phys. Rev.», 1965, vol. 40 A, No 4, p. 1226—1240.
28. Kummer J. T., Youngs J. D. The surface composition of a dilute solid solution of calcium chloride in sodium chloride. — «J. Phys. Chem.», 1963, vol. 67, No 1, p. 107—109.
29. Allnatt A. R. The concentration of impurity in the surface layers of an ionic crystals. — «J. Phys. Chem.», 1964, vol. 68, No 7, p. 1763—1768.
30. Jaeckel R., Peperle W. Über die Abhängigkeit des Verdampfungskoeffizienten vom Partialdruck über der abdampfenden Kristallfläche. — «Zs. Phys. Chemie», 1961, Bd. 217, Nr 516, S. 321—336.
31. Knacke O., Schmolke R., Stranski J. N. Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Kaliumchlorid und -iodid. — «Zs. Kristallographie», 1957, Bd. 109, Nr 3, S. 184—197.
32. Гегузин Я. Е., Бойко Ю. И. О влиянии рентгеновского излучения на взаимную диффузию в монокристаллах щелочных галогенидов. — Докл. Акад. наук СССР, сер. техн. физ., 1967, т. 172, № 4, с. 820—822.

## Глава VII. СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОЖНОЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ

### § 1. Структурные особенности иодида серебра

Ряд соединений серебра, из которых наиболее достопримечательным является иодид серебра, характеризуется «беспорядком», не соответствующим привычной для нас классификации дефектов по Френкелю или по Шоттки. Строго говоря, само понятие «точечного дефекта» для них не имеет смысла, так как размеры отдельной области, на которую распространяется дефектность структуры, видимо, распределены статистически в более или менее широком интервале. В то же время «дефектом» может быть, например, простое перераспределение катионов по возможным позициям, которые нельзя квалифицировать как узлы решетки или «междоузлия». Это своеобразие иодида серебра, безусловно, связано как с резким различием в размерах катиона и аниона, так и с их химическими особенностями, в частности с поляризующим действием катиона серебра на анион иода. Поэтому целесообразно выделить иодид серебра из общей массы галогенидов и рассмотреть его в отдельности.

Особенности структуры иодида серебра в его многочисленных аллотропических модификациях делают изучение реальных

поликристаллических образцов этого соединения трудным и до сих пор далеким от завершения.

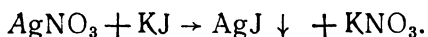
Диаграмма состояния  $\text{AgJ}$  будет рассмотрена далее в главе XII. Сейчас нам достаточно напомнить о высокотемпературной  $\alpha$ -модификации и сосуществующих низкотемпературных кубической  $\beta$ -форме и  $\gamma$ -форме со структурой вюрцита. Сосуществование двух модификаций, естественно, приводит к многочисленным плоским «дефектам упаковки», когда чередование атомных слоев, свойственных одной структуре, сменяется чередованием, характерным для другой.

$\gamma$ -форма термодинамически устойчива при температуре ниже  $137^\circ\text{C}$ .  $\beta$ -модификация стабильна при температурах  $137$ — $144,6^\circ\text{C}$ . Выше  $144,6^\circ\text{C}$  иодистое серебро переходит в  $\alpha$ -модификацию, для которой характерна весьма значительная проводимость ( $\sigma \approx 10 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) со сравнительно слабой температурной зависимостью. Аномально высокая проводимость  $\alpha$ -модификации  $\text{AgJ}$  объяснена рентгеноструктурными исследованиями, показавшими, что решетка  $\alpha$ - $\text{AgJ}$  построена из ионов иода, расположенных в пространственно-центрированной кубической решетке, в то время как ионы серебра расположены беспорядочно в промежутках между атомами иода.  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации  $\text{AgJ}$  также обладают проводимостью, во много раз превышающей проводимость  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ .

Иодид серебра — катионный проводник. Число переноса для аниона  $t_- < 10^{-3}$ . Значения коэффициентов самодиффузии аниона в  $\alpha$ - $\text{AgJ}$ , определенные Иостом и Олем [1] методом радиоактивных индикаторов ( $^{131}\text{J}$ ), подчиняются равенству

$$D = 4,4 \cdot 10^{-4} \exp(-0,70/kT).$$

Структура  $\text{AgJ}$  в большей степени зависит от метода его приготовления. Синтез иодида серебра обычно осуществляется путем сливания растворов нитрата серебра и иодида калия



Избыток  $\text{AgNO}_3$  приводит к образованию  $\gamma$ - $\text{AgJ}$  (со следами  $\beta$ -форм [6]), а избыток  $\text{KJ}$  — к осаждению  $\beta$ - $\text{AgJ}$ . При прессовании поликристаллических образцов под давлением порядка или более 2 кбар (2.  $10^8$  Па) наблюдается практически полный переход в  $\gamma$ -форму.

Согласно модели «магма-плазмы» [2] при механических деформациях происходит образование различных нарушений и искажений решетки — смещенных атомов, линий скольжения, дислокаций. Дислокации и другие дефекты затем сливаются, аннигилируют или блокируются атомами примеси, что приводит к уплотнению и дроблению твердого тела. Эти процессы длятся

доли секунды и за это время образуются центры повышенной энергии с локальным повышением температуры вследствие слабой теплопроводности реальных твердых тел. Аннигиляции двух дислокаций с различным знаком соответствует, например, локальная температура  $\sim 1000^\circ\text{C}$ .

В результате подобных процессов места субмикроскопических деформаций представляют из себя области сильного нарушения решетки с появлением сильно возбужденных состояний (субмикроскопическая «магма»). При этом в результате «замораживания» за время  $\sim 10^{-6}$  с. продукты реакций и фазовых превращений, термодинамически неустойчивые при макроскопической температуре опыта, могут стабилизироваться и сохраняться в твердом теле долгое время.\* Вот почему наблюдаемый переход от модификации  $\beta\text{-AgJ}$  к  $\gamma\text{-AgJ}$ , вызванный пластической деформацией, не может гарантировать переход в термодинамически более устойчивую форму, характеризуемую меньшей свободной энергией при температуре опыта. Обращение, и притом неполное, в  $\beta$ -форму происходит при длительном нагревании при температуре около  $140^\circ\text{C}$ . Мейюдар и Рой [4] экспериментально изучали полиморфизм  $\text{AgJ}$ . Они синтезировали иодид серебра десятью различными способами и с помощью снятия спектров дифракции рентгеновских лучей исследовали структуру  $\text{AgJ}$ . Авторы пришли к выводу, что ни в одном случае не было получено той или иной чистой модификации.

В работе японских физиков исследовалась структура [5] и измерялась электропроводность [6]  $\gamma\text{-AgJ}$ , полученного формовой под давлением  $2\text{ т/см}^2$ .  $\sigma$  постепенно уменьшается при последовательных циклах нагревания и охлаждения, что является следствием перехода из  $\gamma$ - в  $\beta$ -фазу. Электропроводность  $\beta\text{-AgJ}$  не уменьшается после нагрева. Энергия активации проводимости при комнатной температуре равна примерно 7 и 9,5 ккал/моль для  $\gamma$ - и  $\beta\text{-AgJ}$  соответственно. Кристаллическая структура  $\gamma\text{-AgJ}$ , образовавшегося при сжатии, отличается от идеальной структуры цинковой обманки тем, что ионы серебра равномерно распределены между «идеальным» и «смещенным» положениями.

С подобными явлениями перераспределения атомной плотности при наличии нескольких потенциальных ям по линии химической связи и связанным с этим существованием энергетически эквивалентных конфигураций в многоатомных молекулах физики и химии знакомы по ряду теоретических и экспериментальных работ, хотя бы для случая легких мостиковых атомов

---

\* Шок и Катц [3] при исследовании диффузии в  $\text{AgJ}$  при высоких давлениях наблюдали реакции разложения  $\text{AgJ}$  в поле градиента давления. Механические реакции в неорганических твердых телах подробнее рассмотрены в книге Г. С. Ходакова «Физика измельчения». М., 1972. 307 с.

(Н, О, F и т. п.). Хорошо изученными системами с примесными атомами, делокализованными по отношению к узлам кристаллической решетки, являются также  $KCl:Li^+$  и  $RbCl:Ag^+$  [6]. Подобное же смещение относительно «нормальной» позиции в решетке, видимо, наблюдается для анионов ( $NO_3^-$ ) в  $RbNO_3$  [7]. Стремление к «децентризму» (off-centrism) весьма критично по отношению к параметрам решетки — положение равновесия иона определяется в этом случае конкуренцией между силой поляризации и силой отталкивания смежных ионов: при этом поляризация промотирует децентризм, а взаимное отталкивание электронных оболочек препятствует этому. Энергия поляризации спадает с увеличением расстояния между ионами значительно медленнее энергии отталкивания — поэтому уменьшение плотности кристалла в общем случае должно стимулировать децентризм, так как увеличение объема, занимаемого кристаллической ячейкой, вызывает относительно ослабление сил отталкивания по сравнению с силой поляризации. Структура иодида серебра, видимо, нуждается в дополнительных исследованиях, особенно в области криогенных температур. Подробное обсуждение подобных проблем в рамках предлагаемой монографии не проводится.

## § 2. Влияние пластической деформации на процессы электропроводности и диффузии в иодиде серебра

Изучение электропроводности цилиндрических образцов, прессованных из спектрально-чистого  $AgI$  под давлением 3000—4000 кг/см<sup>2</sup>, показало, что вызванная прессованием пластическая деформация приводит в резкому увеличению электропроводности  $\sigma$  не менее, чем в 500 раз [8, 9].

Как уже говорилось, подобное увеличение значений электропроводности пластически деформированных образцов по существующим представлениям связано с образованием добавочных дефектов в кристаллической решетке на границах или вблизи областей дислокации. В таком случае подобная деформация должна приводить к соответствующему увеличению коэффициентов самодиффузии ионов кристалла.\* Об этом будет сказано ниже.

Прессованный неотожженный образец обладает значительной электропроводностью, которая со временем спадает и достигает почти постоянного значения. Скорость падения электропроводности и минимальное значение последней зависит от температуры.

На рис. 29 показано уменьшение электропроводности нескольких образцов при разных температурах. При температу-

---

\* Существенное значение имеет также вызванный формовкой  $\beta$ — $\gamma$ -переход (см. предыдущий параграф).



фах меньше  $40^{\circ}\text{C}$  электропроводность меняется незаметно, хотя и при  $0^{\circ}\text{C}$  спад электропроводности за трое суток достигает 5%. Таким образом, избыточные по сравнению с равновесным числом дефекты, обуславливающие повышенную электропроводность, при низких температурах «заморожены».

На рис. 30 показаны результаты измерений электропроводности одного из многочисленных образцов AgJ. Наблюдаемые при таких измерениях «гистерезисные» явления, подобные обнаруженным в области низких температур для случаев NaCl [10] и KCl [11], могли бы быть объяснены сегрегацией примесей, а

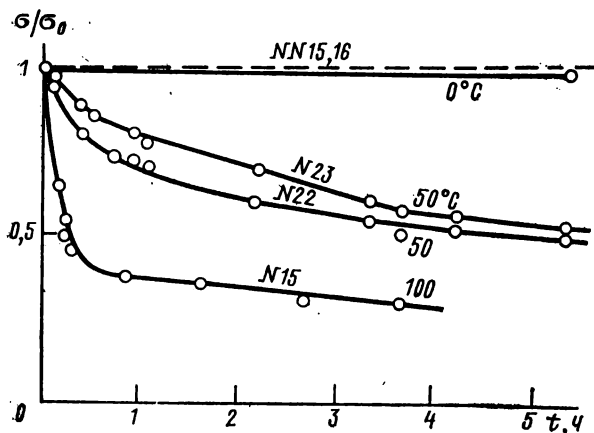


Рис. 29. Изменение электропроводности прессованных образцов AgJ при разных температурах.

Окончательный отжиг образцов — закреплением «избыточных» примесей на внутренней поверхности, дислокациях и т. п., словом, тем, что примесь (или какая-то часть ее) как бы перестала участвовать в образовании нетоконесущих комплексов, подобных ассоциатам «катионная примесь — катионная вакансия». Однако дробление и повторное прессование отожженного образца возобновляют неравновесные явления, что делает подобное объяснение маловероятным.

Коэффициенты самодиффузии ионов серебра были определены нами как методом абсорбции излучения, так и методом секционирования. Толщина соструганных слоев составляла 20 мк.

Слой активного  $^{110m}\text{AgJ}$  был получен в результате испарения в вакуум  $^{110m}\text{AgJ}$ . Так же, как и в опытах, проведенных по адсорбционному методу, он не превышал 1 мк. Для неотожженных образцов коэффициенты диффузии велики, хотя они и меньше, чем вычисленные из значений электропроводности тех же образцов по формуле Эйнштейна. На рис. 31 представлены ре-

зультаты некоторых измерений в интервале температур от 0 до 35°С для прессованных образцов, подвергнутых предварительной термической обработке. Если образцы прогреть 3 ч при 120—140°С, а затем еще 2—3 ч при 300°С, то они становятся

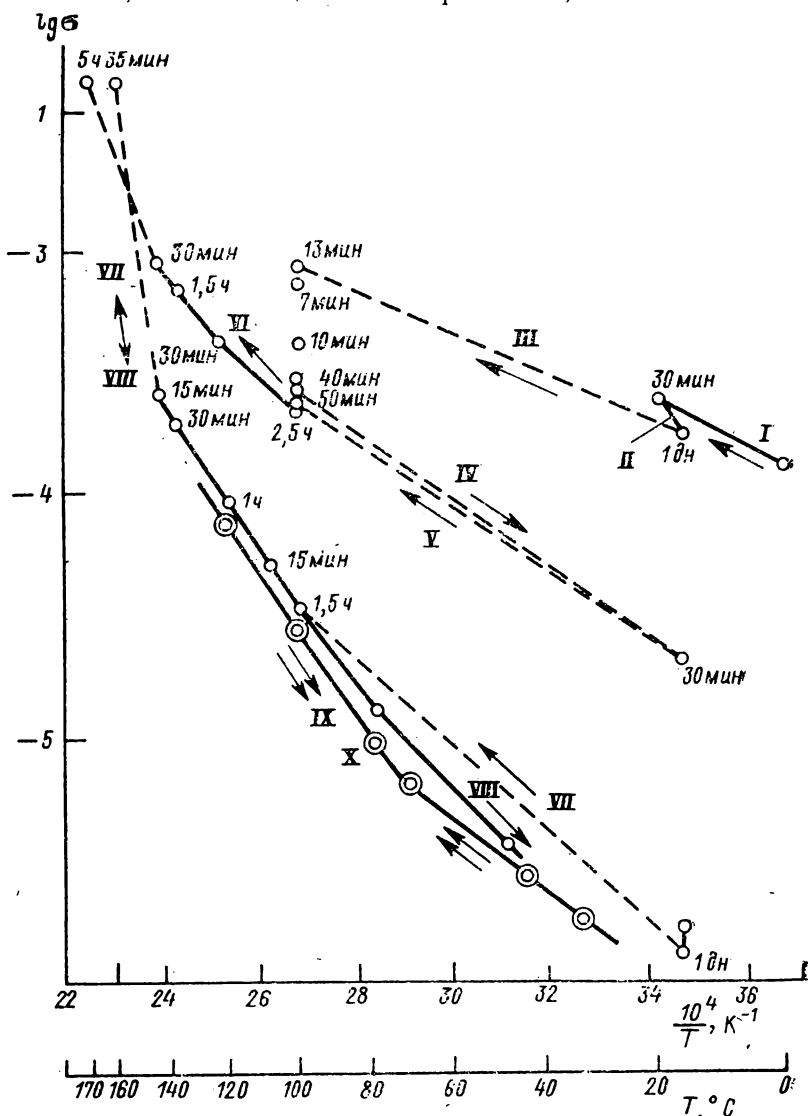


Рис. 30. Влияние термической обработки образца AgI на электропроводность.

Около точек на кривых показано время выдержки при соответствующей температуре. Стрелки и римские цифры указывают последовательность операций охлаждения и нагревания.

I — V — для  $\gamma$ -AgI; IX — X — для  $\beta$ -AgI.

«равновесными», т. е. такими, что значения электропроводности для определенной температуры остаются при дальнейших термических воздействиях неизменными (см. участки IX и X на рис. 30).

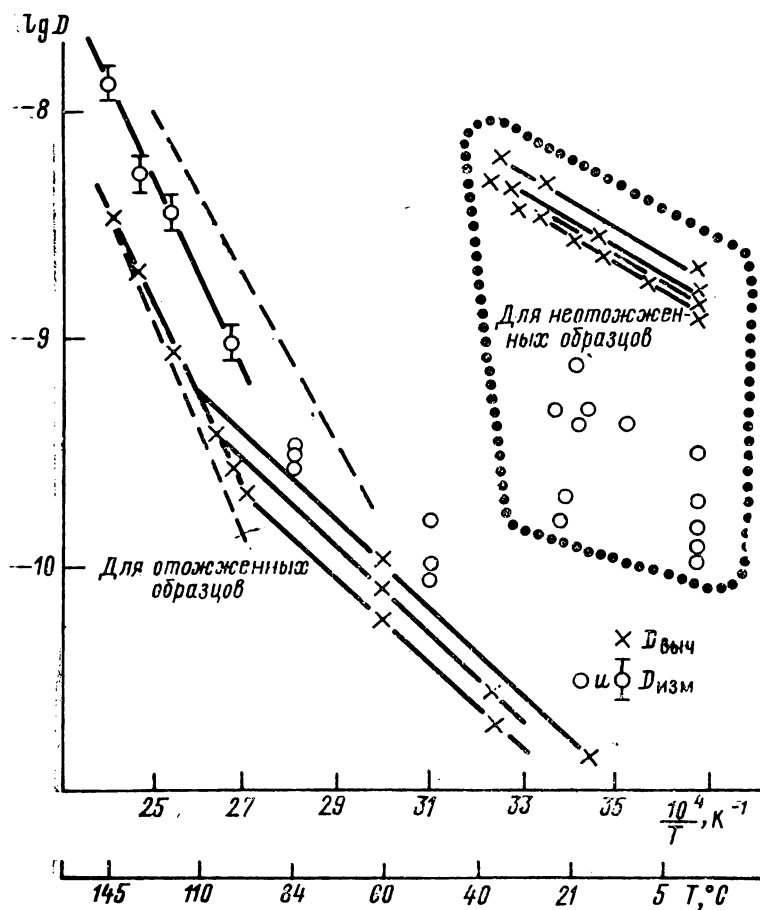


Рис. 31. Сравнение рассчитанных коэффициентов самодиффузии  $\text{Ag}^+$  в  $\text{AgJ}$  с экспериментально определенными из опытов с мечеными атомами.

Точечным пунктиром выделена область результатов измерения коэффициентов самодиффузии для неотожженных образцов  $\text{AgJ}$  с преимущественным содержанием  $\gamma$ -формы.

Результаты определения коэффициентов самодиффузии отожженных образцов  $\beta\text{-AgJ}$  изображены в левой части рис. 31, где приведены как непосредственно измеренные значения  $D$ , так и вычисленные из значений электропроводности. Как видно из

рисунка, при температурах порядка 100—120°С на кривой  $D_{\text{выч}}$  наблюдается излом. Этот излом до наших опытов не наблюдался.

Экспериментальные значения коэффициентов электропроводности при этом описываются уравнением

$$\sigma = (A_1/T) \exp(-Q_1/RT) + (A_2/T) \exp(-Q_2/RT),$$

где  $Q_1 = 19,7$  ккал/моль;  $Q_2 = 8,3$  ккал/моль;  $A_1 = 24,5 \times 10^8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $A_2 = (0,8-2,6) \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Константа  $A_2$ , несмотря, казалось бы, на практически идентичную «биографию» образцов, зависит от конкретного образца. Заметим, что о различном содержании примесей (например, многовалентных катионов) в разных образцах говорить не приходится, так что это обстоятельство есть, очевидно, следствие несколько различно протекавшей при отжиге рекристаллизации.

Прямая, изображающая на рис. 31 зависимость  $\lg D_{\text{изм}}$  от  $1/T$ , практически параллельна соответствующей прямой зависимости  $\lg D_{\text{выч}}$  от  $1/T$  в области температур от 100 до 144°С; при этом  $D_{\text{изм}}/D_{\text{выч}} \approx 3,7$ . В области температур от 15 до 83°С наблюдается большой разброс коэффициентов диффузии, для которых, однако, величина  $D_{\text{изм}}$  продолжает оставаться больше  $D_{\text{выч}}$ , причем отношение  $D_{\text{изм}}/D_{\text{выч}}$  меняется от 1,1 до 2,6 (соответствующие 16 экспериментальных точек не представлены на рис. 31).

Коэффициенты самодиффузии серебра в AgJ были определены также Цименсом и сотрудниками [12] абсорбционным методом при температурах выше 60°С; полученные при этом коэффициенты диффузии ионов серебра  $D$  оказались примерно в 6 раз больше вычисленных из значений электропроводности  $\sigma$  по формуле Эйнштейна. Результаты этих опытов нанесены на рис. 31 пунктиром.

Как видно из наших экспериментов и результатов Цименса, значения коэффициентов самодиффузии, определенные из прямых опытов, больше вычисленных из значений электропроводности. Определение коэффициентов диффузии методом снятия слоев исключает ошибку, вызванную плохим диффузионным контактом. Последнее обстоятельство, существенное в адсорбционном методе, могло бы привести, лишь к преуменьшению измеренных значений  $D$  по сравнению с истинными, но никак не к их завышению. Это существенно увеличивает достоверность результатов опытов Цименса, качественные выводы которых в общем подтверждены нами. Следует заметить, что Цименс не учел изломов кривых диффузии и электропроводности, обнаруженных нами, что привело его к неправильному выводу о разнице в энергиях активации для самодиффузии и электропроводности в интервале от 90 до 140°С. Интересно заметить, что в практически том же интервале температур 100—144,6° (точка перехода в  $\alpha$ -модификацию) наблюдается аномалия в величине

удельной теплоемкости что, видимо, обусловлено процессом разупорядочения части кристаллической решетки, достигающего нескольких процентов в точке перехода [13, 14]. По-видимому, аналогичный процесс и обуславливает наблюдаемый нами переход от структурно-чувствительной к собственной проводимости  $\beta$ -AgJ.

Дальнейшие результаты исследования процессов миграции в иодиде серебра будут описаны в главе XIII, посвященной изучению электролитической проводимости и диффузии в ионных кристаллах в области высоких давлений.

### § 3. Дефекты в окислах

Проблема дефектной структуры окислов столь обширна и столь существенна, что ей следовало бы посвятить отдельную монографию, даже если исключить из рассмотрения силикаты, германаты, стекла и ряд других специфических систем. Не претендуя на полноту изложения, ограничимся несколькими избранными примерами, далеко не охватывающими хотя бы тот класс окислов, который можно отнести к ионным кристалла. С самого начала мы должны различать стехиометрические и нестехиометрические окислы. Такие вещества, как окислы щелочных земель  $Al_2O_3$  и  $ThO_2$ , имеют состав, весьма близкий к стехиометрическому, и по характеру дефектности близки к галогенидам. Однако эти «высокотемпературные» материалы экспериментально изучаются с трудом и как «модельные вещества» уступают легкоплавким галидам. Окислы переходных металлов, редких земель и актиноидов обычно нестехиометричны. Это обусловлено малым разделением электронных уровней в незаполненных  $d$ - и  $f$ -оболочках атомов этих металлов, что позволяет легко переходить от одного зарядового состояния к другому без заметных затрат энергии. Так, например, в FeO при стехиометрическом избытке кислорода некоторые из ионов  $Fe^{2+}$  легко замещаются ионами  $F^{3+}$  с соответствующей перестройкой ионной и электронной структуры. Таким образом, отклонение от стехиометрии вызывает появление алиовалентных ионов — квазипримесей и дефектность структуры, казалось бы, должна рассматриваться в рамках привычной модели реального кристалла, т. е. по Френкелю или по Шоттки.

Однако концентрация дефектов при этом зачастую столь велика ( $\sim 10$  атом. %), что трудно ожидать в этой области типичных «бертолидов» количественной справедливости простой теории, верной для «дальтонилов». Ряд наблюдений, в частности выполненных методом нейтронной дифракции на  $Fe_{1-x}O$  [15] и  $UO_{2+x}$  [16], показывает сложность структуры дефектов в подобных материалах. Как это на первый взгляд ни странно, но сама «дефектность» подобных структур — в обычном смысле этого термина — может быть поставлена под сомнение, так как

неопределенность в положении атомов с аномальной валентностью приводит к возрастанию энтропии и тем самым к большей устойчивости. Таким образом, дефект может оказаться делокализованным — «размазанным» — либо на весь кристалл, либо на какую-то не строго фиксированную область. Часто говорят, что «разница валентностей резонирует по всей структуре».\* Мы все же полагаем, что в гомеполярных кристаллах, если донорами электронов являются такие элементы, как медь, железо, марганец и т. п., для которых возможны два валентных состояния с близкими электроотрицательностями, действительно возникают дефектные структуры. Поэтому мы, например, записываем состав пирротина как  $(\text{Fe}_{1-3x}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{O}_{3x})\text{S}$ .

В некоторых случаях возможно упорядочение разновалентных ионов элемента с переменной валентностью (например, в дигените —  $\text{Cu}_8^{+}\text{Cu}^{2+}\text{S}_5$ ) с образованием сверхструктуры. При высокой концентрации дефектов, характерной для таких соединений, как  $\text{FeO}$ ,  $\text{UO}_2$  и т. п., естественно стремление дефектов к агрегации, и при соответствующих изменениях параметров системы первоначально однородная фаза может распасться с образованием новой фазы [8]. Механизм этого процесса рассматривался в ряде работ. В частности, в цитированных выше работах Рота [15] для  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  и Уиллиса [16] для  $\text{UO}_{2+x}$  было показано, что в макроскопически однородной фазе исходного вещества можно заранее обнаружить некоторые признаки еще не образовавшейся фазы продукта агрегации ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{U}_4\text{O}_9$ ). Соответствующие доказательства существования явления «опережения» были получены в работах С. М. Ария и сотрудников [19, 20], которые привели к смене традиционных представлений о статистически равномерном распределении катионов переходных элементов в их соединениях и твердых растворах гипотезой о наличии агрегации ионов переходных элементов за счет различного рода взаимодействий, в частности, в результате образования химических связей между ионами переходного металла.

Агрегаты дефектов получили специальное название «микродомены», или «микроретерогениты». Существование подобных доменов вызывает серьезные затруднения с точки зрения таких понятий, как «фаза» или «фазовое равновесие». Эта проблема бурно обсуждалась на II Менделеевской дискуссии в Ленинграде [21]. Однако единого мнения достигнуто не было. По мнению С. М. Ария, «фаза» может содержать более одного типа «микродоменов» и химически индивидуальное твердое тело мо-

---

\* В качестве примера-аналога можно указать на случай  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , когда уже при 300 К электронный обмен приводит к почти полному выравниванию  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических позициях (в так называемой В-подрешетке). Все же различие в обнаруженных методом ЯГРС (см. гл. XIV) магнитных полях на ядра  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  составляют  $4 \cdot 10^3$  э. При 78 К эта разница равна  $3,7 \cdot 10^3$  э (при поле на ядре  $5 \cdot 10^5$  э см. [17]). 1 э соответствует 79,5775 А/м.

жет состоять из «однофазной» смеси разных доменов. Таким образом, для «однофазной» системы дальний порядок не обязателен. Возникает, однако, опасение, что мы в ряде случаев сталкиваемся со смесью метастабильных состояний и кинетическими затруднениями и дело совсем не в якобы недостаточно широком трактовании понятия «фаза». Так или иначе, а явления «опережения» и взаимодействия между дефектами очень важны для выяснения природы реакций в твердом теле, в частности для выяснения механизма образования новых фаз. Ограничась вышеизложенным, мы отсылаем читателя к специальной литературе, в которой проблема дефектов в окислах обсуждена более подробно (см. гл. V в [22]).

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jost W., Oel H. Diffusion in ionic crystals and the process of sintering. — «Disc. Far. Soc.», 1957, No 3, p. 137—140.
2. Thiessen P. A. Grundlagen der Tribochemie. Berlin, 1967, 1945.
3. Schock N., Katz S. High pressure study of AgJ: diffusion in a pressure gradient. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, vol. 28, No 10, p. 1985—1993.
4. Majumdar A. J., Roy R. Experimental study of the polymorphism of AgJ. — «J. Phys. Chem.», 1959, vol. 63, No 11, p. 1858—1860.
5. Takashi T., Kuwabara K., Jamoto O. The electrical conductivity and the crystal structure of silver iodide. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, vol. 116, No 3, p. 357—360.
6. Quigley R. J., Das T. P. Dependence of KCl Li<sup>+</sup> and KBr: Li<sup>+</sup> off-center behavior on lattice parameter. — «Phys. Rev.», 1969, vol. 177, No 3, p. 1340—1345.
7. Salhotra P. P., Subbarao E. C., Venkateswarlu P. Electrical conductance of rubidium nitrate. — «Phys. Stat. Sol.», 1969, vol. 31, p. 233—236.
8. Мурин А. Н., Барановский В. И., Лурье Б. Г. Об электропроводности и коэффициентах самодиффузии катионов в иодиде серебра. — Докл. Акад. наук СССР, 1955, т. 105, № 6, с. 188—192.
9. Лурье Б. Г., Мурин А. Н. Об электропроводности и диффузии в пластически деформированных образцах галогенидов серебра. — «Проблемы кинетики и катализа», 1957, т. 9, с. 32—41.
10. Dreyfus R. W., Nowick S. Ionic conductivity of doped NaCl crystals. — «Phys. Rev.», 1962, vol. 126, No 4, p. 1367—1377.
11. Kumbartzki G., Thommen K. Einfluss der thermischen Behandlung auf die Ionenleitfähigkeit von KCl in Störleitungsbereich. — «Zs. Physik», 1965, Bd. 184, Nr 4, S. 355—366.
12. Zimens K., Johanson G., Hillert M. The self-diffusion of silver and mercury in Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>. — «J. Chem. Soc.», 1949, suppl. issue, No 2, p. 392—393.
13. Perrot C. M., Fletcher N. H. Heat capacity of silver iodide. I. Experiments on annealed samples. — «J. Chem. Phys.», 1958, vol. 48, No 5, p. 2143—2148.
14. Perrot C. M., Fletcher N. H. Heat capacity of silver iodide. III. An order-disorder transition. — «J. Chem. Phys.», 1969, vol. 50, No 6, p. 2770—2773.
15. Roth W. L. Defects in crystal and magnetic structures of ferrous oxide. — «Acta Crystallographica», 1960, vol. 13, pt. 2, p. 140—149.
16. Willis B. T. Structure of UO<sub>2</sub>, UO<sub>2+x</sub> and U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> by neutron diffraction. — «J. Phys.», Paris, 1964, vol. 25, No 5, p. 431—439.

17. Беляков В. И., Калямин А. В., Лурье Б. Г., Маршак Л. А., Мурин А. Н. Исследование системы  $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4$  с помощью эффекта Мессбауэра. — «Физика твердого тела», 1969, т. 11, № 12, с. 3600—3601.

18. Рис А. Агрегация дефектов в химии твердого состояния. — В кн.: Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., 1970, с. 371—391.

19. Ария С. М., Морозова М. П. Свойства солеобразных соединений переменного состава и представления о их химическом строении. — Журн. общей химии, 1958, т. 28, № 10, с. 2617—2623.

20. Ария С. М., Попов Ю. Г. Строение решеток закисей титана и ванадия. — Журн. общей химии, 1962, т. 32, с. 2077—2081.

21. Тезисы II Менделеевской дискуссии по химии кристаллических окислов и галогенидов. Л., 1969. 48 с.

22. Сюше Ж. П. Физическая химия полупроводников. Пер. с англ. Под ред. Н. А. Горюновой. М., 1969. 224 с.

## Глава VIII. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ. ДИФфуЗИЯ ПРИМЕСНЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Теория слабой (электростатической) связи примесь — вакансия. Диффузия ионов $\text{Ca}^{2+}$ в кристаллах $\text{NaCl}$

Исследование диффузии ионов алиовалентных примесей в ионных кристаллах, так же как изучение электропроводности, диэлектрических потерь и парамагнитного резонанса в кристаллах с указанными примесями, является источником информации о взаимодействии между примесями и точечными дефектами в этих системах.

М. Шемла [1], изучая миграцию некоторых многовалентных катионов ( $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ) в кристаллах  $\text{NaCl}$ , обнаружил, что в этом случае величины отношений подвижности в электрическом поле к коэффициенту диффузии значительно меньше теоретических назначений  $ze/kT$ , где  $ze$  — предполагаемый заряд иона, соответствующий его валентности. Этот результат можно объяснить, если предположить, что часть многовалентных примесных ионов находится в виде комплексов с вакансиями. Такое предположение уже было высказано ранее в § 2 гл. II.

Целый ряд экспериментальных фактов, наблюдаемых при высоких содержаниях двухвалентных примесей, например отклонение от линейности изотерм электропроводности или появление характерных максимумов на кривых диэлектрических потерь, указывает на существование пар примесный ион — вакансия.

Стассив и Тельтов [2] применили теорию слабых электролитов к рассмотрению свойств указанных твердых растворов. Они трактовали равновесие, существующее между комплексами и неассоциированными вакансиями и примесями, как равновесие



для обратимых химических реакций: неассоциированный примесный ион + неассоциированная вакансия  $\rightleftharpoons$  комплекс (примесь — вакансия).

В дальнейшем Лидиардом [3] было дано лучшее приближение к решению проблемы с учетом деталей равновесия ассоциация — диссоциация. Для систем, где время жизни комплексов намного больше, чем среднее время процесса перескока примесного иона в ассоциированную вакансию, т. е. время обмена иона и вакансии местами, измерения коэффициентов диффузии примеси позволяют найти степень диссоциации как функцию концентрации примеси и температуры.

Согласно теории ассоциации ион примеси способен двигаться, лишь будучи связанным в парный комплекс с вакансией. Диффузия подобных комплексов осуществляется путем ряда связанных между собой прыжков, в которых примесный ион обменивается местом с вакансией с вероятностью  $\omega_2$ , и вакансия прыгает вокруг примесного иона с вероятностью  $\omega_1$ . Предполагается, что среднее время для прямого обмена примесь — вакансия должно быть продолжительнее по сравнению со средним временем прыжка вакансии вокруг примесного иона как центра, т. е.  $\omega_2 \ll \omega_1$ . Измерения диффузии двухвалентных примесей в кристаллах галогенида щелочных металлов, серебра и др. могут дать информацию о существовании и концентрации комплексов примесь — вакансия в этих кристаллах. Экспериментальная работа должна заключаться в нахождении изотерм диффузии при нескольких температурах. Такого рода эксперименты были выполнены Хенлоном [4], который исследовал диффузию ионов кадмия в чистых и содержащих примесь  $\text{CdBr}_2$  кристаллах  $\text{AgBr}$ . Полученные данные находятся в согласии с теорией Лидиарда [3].

Диффузия и электрическая миграция ионов кальция и марганца в чистых и смешанных кристаллах  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaCl} + \text{Ca}(\text{Mn})\text{Cl}_2$  исследованы в работах [5—8]. На описании этих работ мы остановимся несколько подробнее.

Смешанные кристаллы  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  были выращены из расплава химически чистых солей по методу Киропулоса. Радиоактивный индикатор ( $^{45}\text{Ca}$ ) имел сравнительно невысокую удельную активность. Поэтому в специальном опыте была измерена концентрация кальция после диффузионного отжига в трех параллельных слоях на различных расстояниях от начальной активной поверхности. Полученные результаты показали, что опыты проводились в условиях, когда градиент концентрации примеси практически отсутствовал.

Изучение электролитической миграции ионов кальция как в чистом  $\text{NaCl}$ , так и в смешанных кристаллах было проведено на тех же образцах, которые применялись в диффузионных опытах. На предварительно отожженные плоскопараллельные пластинки из монокристаллического  $\text{NaCl}$  или  $\text{NaCl} + 0,02$  мол. %

$\text{CaCl}_2$  распылением в вакууме наносили пленки  $^{45}\text{CaCl}_2$ . Две пластинки складывали активными сторонами и подвергали диффузионному отжигу при наложении электрического поля. Электролитическая ячейка, показанная на рис. 32, состояла из графитовых дисков с контактами из платины и трех кристаллов  $\text{NaCl}$  с хорошо подогнанными поверхностями.

Изучение распространения радиоактивного  $^{45}\text{Ca}$  после отжига проводили путем измерения активности срезов кристаллов, полученных секционированием на микротоме. На рис. 32, а изображена кривая распределения удельной активности для одного

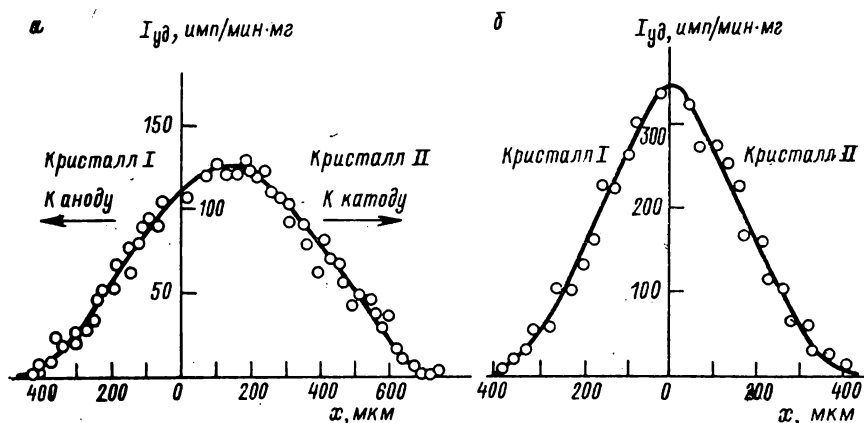


Рис. 32. Кривые распределения удельной активности  $^{45}\text{Ca}$  в кристаллах  $\text{NaCl}$  после отжига.

а — при наложении электрического поля ( $650^\circ\text{C}$ , 27,7 ч, 34 В/см); б — без электрического поля ( $600^\circ\text{C}$ , 8 ч).

из опытов. Для сравнения на рис. 32, б показана кривая распределения удельной активности после отжига, проведенного без наложения электрического поля.

Определение подвижности ионов методом меченых атомов было описано ранее (см. § 3, гл. II). Оно основано на смещении максимума кривой распределения диффундирующего индикатора (в нашем случае  $^{45}\text{Ca}$ ) в направлении напряженности электрического поля  $E$  со скоростью  $\mu E$ , где  $\mu$  — подвижность. Распределение концентрации индикатора определяется в этом случае равенством

$$c(x, t) = c_0 / \sqrt{\pi D t} \exp[(x - \mu E t)^2 / 4 D t]. \quad (\text{VIII.1})$$

Уравнение Эйнштейна (см. III.1)

$$D = f \sigma k T / N e^2, \quad (\text{VIII.2})$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\sigma$  — электропроводность, в случае диффузии примесных ионов (при  $f=1$ ) может быть переписано в виде

$$(Ze)_{\text{эф}} = \mu k T / D, \quad (\text{VIII.3})$$

где  $(Ze)_{\text{эф}}$  — эффективный заряд интересующего нас иона.

Ниже  $600^{\circ}\text{C}$  смещение максимума диффузионного профиля даже при весьма продолжительном отжиге было малым и его трудно было оценить. Для вычисления эффективного заряда  $(Ze)_{\text{эфф}}$  по уравнению (VIII.3) были использованы лишь данные для  $650$  и  $700^{\circ}\text{C}$ , когда проводимость кристаллов значительна. При этом для  $(Ze)_{\text{эфф}}$  были найдены значения  $(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} e$  при  $650^{\circ}\text{C}$  и  $(4,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-2}$  при  $700^{\circ}\text{C}$ . В миграционных опытах, где индикатор  $^{45}\text{Ca}$  (в форме  $^{45}\text{CaCl}_2$ ) растворялся в чистом кристалле  $\text{NaCl}$ , по сути дела нельзя было гарантировать постоянство напряженности электрического поля  $E$ . Вполне возможно, что значение  $E$  заметно снижалось в примесной зоне. Согласно равенству (VIII.1) это приводило к занижению определяемой величины подвижности и тем самым эффективного заряда. Однако и в опытах по смешанным кристаллам  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  экспериментаторы столкнулись со значительными трудностями. Было замечено, что если плотность тока, проходящего через ячейку, превышала  $1,5 \text{ мА/см}^2$ , то происходило окрашивание прикатодного кристалла и вырастали дендриты. Кроме того, при продолжительном времени опыта происходило сильное «размывание» диффузионного профиля, и поэтому было трудно определить величину смещения его максимума. В таких неблагоприятных условиях удалось лишь установить, что величина эффективного заряда при  $650^{\circ}\text{C}$  порядка нескольких десятых заряда электрона ( $\sim 0,5 e$ ). Приведенные примеры наглядно демонстрируют осложнения, легко возникающие при реализации подобных экспериментов.

Коэффициент диффузии двухвалентных примесных ионов в кристаллах типа  $\text{NaCl}$  в условиях отсутствия градиента концентрации примеси (т. е. в опытах с применением радиоактивных изотопов) дается формулой

$$D = \frac{1}{3} a^2 \omega_2 p. \quad (\text{VIII.4})$$

Здесь  $\omega_2$  — частота прыжков примесного иона в связанную с ним катионную вакансию;  $a$  — расстояние между катионом и анионом в решетке и  $p$  — степень ассоциации, определяемая законом действующих масс:

$$p/(1-p)^2 = 12c \exp(\Delta g_a/kT), \quad (\text{VIII.5})$$

где  $c$  — концентрация примеси;  $\Delta g_a$  — свободная энергия ассоциации. Величина  $\Delta g_a$  связана с энтальпией  $\Delta h_a$  и энтропией  $\Delta s_a$  образования комплекса примесный ион — вакансия обычным образом:

$$\Delta g_a = \Delta h_a - T\Delta s_a. \quad (\text{VIII.6})$$

Уравнение (VIII.5) справедливо в тех случаях, когда концентрация дефектов, обусловленных примесью, велика по сравнению с концентрацией собственных термических дефектов. Для

концентрации примеси в кристалле NaCl порядка  $10^{-3}$  это условие выполняется и для области высоких температур. При  $700^\circ\text{C}$  молярная доля дефектов по Шоттки равна  $3,3 \cdot 10^{-5}$  (см. (IV.12)).

Представим величину  $\omega_2$  в виде

$$\omega_2 = \nu e^{-g_m/kT} = \nu e^{-h_m/kT} e^{s_m/k}, \quad (\text{VIII.7})$$

где  $\nu$  — частота собственных колебаний иона примеси в решетке и  $g_m$  — свободная энергия перескока примесного иона в соседнюю вакансию. Тогда в двух предельных случаях, при  $p \sim 1$  и  $p \ll 1$  кривую зависимости  $D$  от  $1/T$  можно свести к разности двух экспоненциальных членов. В частности, для случая, когда  $p \sim 1$ , комбинирование уравнений (VIII.4), (VIII.5) и (VIII.7) дает

$$D = \frac{1}{3} a^2 \nu e^{-g_m/kT} - \frac{a^2 \nu}{6 \sqrt{3} c} \exp \left( - \frac{g_m + \frac{\Delta g_a}{2}}{kT} \right). \quad (\text{VIII.8})$$

Аналогичным образом уравнение, дающее значение коэффициента диффузии примеси при наличии градиента концентрации,\*

$$D(c) = \frac{a^2 \omega_2}{3} \{ 1 - [1 - 48c \exp(\Delta g_a/kT)]^{-1/2} \} \quad (\text{VIII.9}),$$

можно также свести к разности двух экспонент. Если принять, что величина  $48c \exp(\Delta g_a/kT) \gg 1$  при не очень высокой температуре, то коэффициент диффузии при наличии градиента концентрации будет иметь следующий вид:

$$D(c) = \frac{a^2 \nu}{3} e^{-g_m/kT} - \frac{a^2 \nu}{3 \sqrt{48c}} \exp \left( - \frac{g_m + \Delta g_a/2}{kT} \right). \quad (\text{VIII.10})$$

Следует заметить, что уравнение (VIII.10) отличается от уравнения (VIII.8) лишь на фактор 2 в предэкспоненциальном множителе второго слагаемого. Такое различие необходимо отнести за счет энтропийного множителя.

Экспериментальные данные диффузионных опытов для интервала температур от  $350$  до  $650^\circ\text{C}$  изображены на рис. 33.

В использованных кристаллах концентрация кальция была близка к  $0,2$  мол. %, что позволяет ожидать значительной степени ассоциации ( $p \sim 1$ ). Поэтому разумно провести графический анализ опытных данных, разложив экспериментальную кривую, представленную в координатах  $\lg D = f(1/T)$ , на две экспоненты, которые на рис. 33 изображаются прямыми 2. Определив параметры этих прямых и используя уравнения (VIII.8) и (VIII.10), можно подсчитать значения  $\nu$ ,  $\Delta h_a$  и  $\Delta s_a$ .

Энергия активации перескока иона примеси в вакансию ( $g_m$ ) оказалась равной  $0,96$  эВ, частота собственных колебаний

\* В этом случае, как показал Лиднард [3],  $D(c) = \frac{1}{3} a^2 \omega_2 \frac{d(p c)}{dc}$ .

иона кальция, соседнего с вакансией,  $\nu = 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  и энтальпия ассоциации в комплекс  $[\text{Ca}^{2+}\text{Na}_{\square}^{+}] \Delta h_a = 0,67 \text{ эВ}$ . Что касается энтропии ассоциации  $\Delta s_a$ , то ее величина согласно уравнению (VIII.8) равна  $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град}$ , а по уравнению (VIII.10) —  $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град}$ . Следовательно, свободная энергия ассоциа-

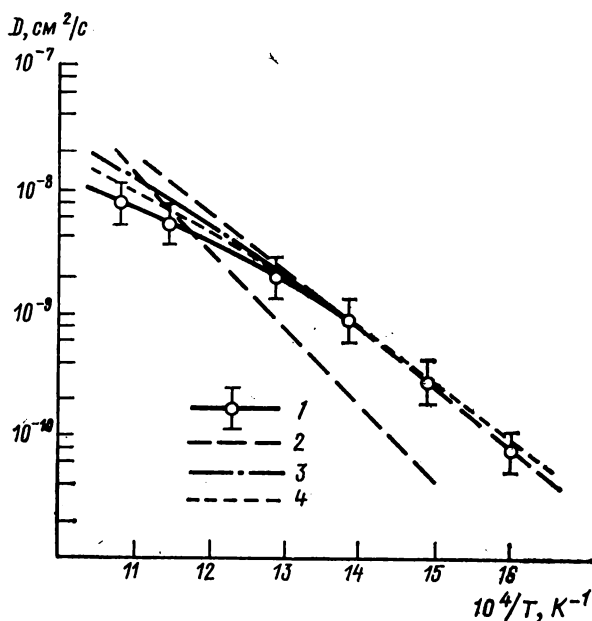


Рис. 33. Логарифмы коэффициента диффузии ионов кальция в смешанных кристаллах  $\text{NaCl} + 0,2 \text{ мол. \% CaCl}_2$  как функция  $1/T$ .

1 — экспериментальная кривая; 2 — прямые, полученные разложением на две экспоненты экспериментальной кривой; 3 — данные, рассчитанные по (VIII.8); 4 — данные, рассчитанные по (VIII.10)

ции может быть представлена в первом случае уравнением  $\Delta g_a = (0,67 - 3,7 \cdot 10^{-4} T/\text{эВ})$  и во втором —  $\Delta g_a = (0,67 - 4,9 \times 10^{-4} T/\text{эВ})$ .

Таблица 9

Значения свободной энергии и степени ассоциации комплексов  $[\text{Ca}^{2+}\text{Na}_{\square}^{+}]$

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta g_a, \text{эВ}$		$p$	
	по (VIII.8)	по (VIII.10)	по (VIII.1)	по (VIII.10)
350	0,44	0,36	0,90	0,70
500	0,38	0,29	0,70	0,49
650	0,33	0,22	0,45	0,22

В табл. 9 для сравнения приведены значения  $\Delta g_a$  и  $p$  для трех различных температур, которые были подсчитаны с использованием двух значений  $\Delta s_a$ . Значения  $\Delta g_a$ , полученные с использованием уравнения (VIII.10), примерно на 0,1 эВ меньше значений  $\Delta g_a$ , которые дает уравнение (VIII.8). Заметно отличаются и величины степени ассоциации.

Чтобы посмотреть, какой вариант анализа лучше соответствует экспериментальным данным, были рассчитаны значения коэффициентов диффузии ионов кальция при концентрации примеси  $2 \cdot 10^{-3}$  по уравнениям (VII.8) и (VIII.10) с использованием двух значений  $\Delta s_a$  соответственно (см. рис. 33). Обе рассчитанные кривые [3, 4] хорошо воспроизводят экспериментальные данные в области низких температур. Однако величины  $D$  из уравнения (VIII.8) почти в два раза выше экспериментальных величин в высокотемпературной части кривой. Представляется, что анализ экспериментальных данных по уравнению (VIII.10) следует считать более справедливым. Однако надо заметить, что вышеупомянутые контрольные опыты по изучению распределения примеси Са заставляют предполагать, что диффузия ионов протекала в отсутствие сколько-нибудь заметного градиента концентрации.

Кроме того, как это видно из табл. 9, вариант анализа по уравнению (VIII.10) в области высоких температур приводит к значениям степени ассоциации  $p$  сравнительно малым по сравнению с единицей, и по сей причине он не вполне корректен, т. е. сделанное вначале предположение ( $p \approx 1$ ) плохо оправдывается. Нельзя не заметить, что возможен, вероятно, лучший выбор параметров, определяющих ход теоретических кривых. Если бы анализ учитывал детали равновесия ассоциация — диссоциация, например, взаимодействие между неассоциированными примесными ионами и вакансиями, то вполне возможно, что различие между экспериментальной кривой, вычисленной по уравнению (VIII.8), в значительной степени сгладилось бы.

Вообще говоря, возможны системы, где энергия связи между примесью и вакансией, находящейся на расстоянии, большем, чем у ближайших соседей, будет заметной, т. е. могут существовать комплексы в возбужденных состояниях. Для диффузии примесного иона существенно лишь пребывание его в основном состоянии комплекса, однако степень ассоциации была бы при этом представлена более сложным выражением

$$p/(1-p)^2 = c \sum_k z_k \exp \Delta g_{a,k}/kT,$$

где  $z_k$  — число ориентаций комплексов в  $k$ -м состоянии со свободной энергией, отличающейся на величину  $\Delta g_{a,k} - \Delta g_{a,1}$  от энергии основного состояния. В простейшем случае кристаллов типа NaCl

$$p/(1-p)^2 = 12c \exp (\Delta g_{a,1}/kT) + 6c \exp (\Delta g_{a,2}/kT).$$

Как показывают теоретические и экспериментальные оценки, величины  $\Delta g_{a,2} - \Delta g_{a,1}$  для двухвалентных примесей в щелочно-галоидных слоях порядка 0,2 эВ. При этом считают, что энергии связи второй и следующих возбужденных пар весьма близки к величине чисто кулоновского взаимодействия  $e^2/\epsilon r$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная и  $r$  — расстояние от примесного иона до связанной вакансии.

Пользуясь эмпирическим уравнением Кейса — Лоусона [9, 10], связывающим энтропию ( $\Delta s$ ) и энтальпию ( $\Delta h$ ) диффузии

$$\Delta s = 4\alpha \Delta h,$$

где  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения ( $\alpha = 1 \cdot 10^{-4}$  для NaCl), можно получить величину  $\Delta s_a = 2,7 \cdot 10^{-4}$  эВ/град, которая заметно меньше вышеприведенных значений  $\Delta s_a$ . Большие значения энтропии, которые были получены при интерпретации опытных данных, связан, возможно, с тем, что при анализе экспериментальных данных была использована упрощенная модель ассоциации и допущено пренебрежение эффектом образования второй и последующих пар. Расхождение между  $D_{изм}$  и  $D_{выч}$  в области высоких температур, где роль энтропийного фактора  $\exp(\Delta s_a/k)$  еще больше возрастает, также скорее всего объясняется упрощенностью анализа. Полученная величина энергии перескока иона кальция в связанную вакансию ( $g_m$ ) превышает примерно на 0,3 эВ величину энергетического барьера для прыжка вакансии вокруг иона  $Ca^{2+}$  в NaCl.

## § 2. Кинетическая интерпретация величины «эффективного» заряда. Диффузия ионов $Mn^{2+}$ в кристаллах галогенидов щелочных металлов и серебра

Вернемся теперь к вопросу о миграции ионов  $Ca^{2+}$  в электрическом поле. Можно показать, что имеется простое соотношение между определяемым в опытах по электролитической миграции эффективным зарядом  $(ze)_{эфф}$  и средним временем жизни комплекса примесный ион — вакансия  $\tau_k$ . Пусть время между двумя перескоками иона  $Ca^{2+}$  в комплексе  $\tau_D$ . Мы полагаем, что  $\tau_k \gg \tau_D$ . Вероятность того, что между двумя прыжками иона  $Ca^{2+}$  комплекс распадется, равна

$$w_{расп} = \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_D} \frac{1}{\tau_k} dt = \frac{\tau_D}{\tau_k}.$$

Комплекс двухвалентный примесный ион — вакансия имеет в решетке NaCl двенадцать возможных ориентаций. При отсутствии внешнего поля эти ориентации, а также все возможные варианты перескока иона примеси равновероятны. Однако при наложении электрического поля вероятность или, точнее говоря, математическое ожидание перехода двухвалентного иона в

ассоциированную с ним вакансию не одинаково для всех двенадцати возможных ориентаций комплекса в NaCl. Это обстоятельство связано: 1) с поляризацией комплекса в электрическом поле, 2) со снижением электростатического барьера для перескока иона  $\text{Ca}^{2+}$  в направлении поля и, наконец, 3) со снижением барьера для прыжка иона  $\text{Na}^+$ , не принадлежащего к ближайшему катионному окружению иона  $\text{Ca}^{2+}$ , в ассоциированную вакансию.

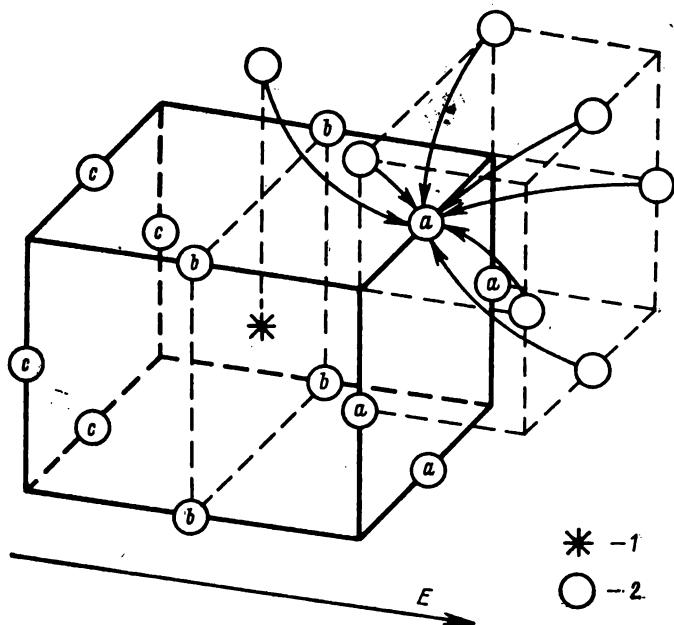


Рис. 34. Расположение примесного иона (1) и соседних с ним одноименно заряженных ионов  $\text{Na}^+$  (2) в решетке NaCl.

Стрелками показаны переходы иона  $\text{Na}^+$  в вакансию  $a$ , приводящие к диссоциации комплекса (примесный ион-вакансия). Четыре перехода направлены против поля  $E$ , один — по полю и два — поперек поля.

Легко показать, что в случае двухвалентного примесного иона в решетке NaCl эффекты 1 и 2 компенсируют друг друга: таким образом, что эффективный заряд комплекса  $[\text{Ca}^{2+}\text{Na}^+]$  оказывается равным нулю.

При наложении электрического поля напряженности  $E$  катионы  $\text{Na}^+$ , находящиеся в плоскости  $a$  и  $c$  (рис. 34), приобретают по сравнению с катионами плоскости  $b$  добавочную энергию, равную  $+Ze aE$  и  $-Ze aE$  соответственно.

Пусть  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$  есть относительное число комплексов с соответственной ориентацией  $a$ ,  $b$ , и  $c$ . В присутствии электрического поля напряженности  $E$  вероятность перескока катиона в сосед-



нее положение в решетке в единицу времени будет  $\omega_1 \exp(eiE/kT)$ , а вероятность перескока примесного иона в соседнюю ассоциированную вакансию выразится как  $\omega_2 \exp(2eiE/kT)$ , где  $i$  — вектор, соединяющий начальное положение перескакивающего иона с точкой перескока иона через вершину потенциального барьера, разъединяющего начальное и конечное положения. Тогда в первом приближении, т. е. при  $\omega_2 \ll \omega_1$  и  $eaE/kT \ll 1$ , мы можем написать следующие кинетические уравнения:

$$\begin{aligned}\frac{dn_a}{dt} &= -2n_a\omega_1\left(1 + \frac{eaE}{2kT}\right) + 2n_b\omega_1\left(1 - \frac{eaE}{2kT}\right), \\ \frac{dn_b}{dt} &= 2n_a\omega_1\left(1 + \frac{eaE}{2kT}\right) - 4n_b\omega_1 + 2n_c\omega_1\left(1 - \frac{eaE}{2kT}\right), \\ \frac{dn_c}{dt} &= 2n_b\omega_1\left(1 + \frac{eaE}{2kT}\right) - 2n_c\omega_1\left(1 - \frac{eaE}{2kT}\right).\end{aligned}\quad (\text{VIII.11})$$

В стационарном состоянии  $\frac{dn_a}{dt} = \frac{dn_b}{dt} = \frac{dn_c}{dt} = 0$ . Тогда можно найти решение уравнений (VIII. 11) в виде

$$\begin{aligned}n_a &= \frac{1}{3} N_i p (1 - eaE/kT), \\ n_b &= \frac{1}{3} N_i p, \\ n_c &= \frac{1}{3} N_i p (1 + eaE/kT).\end{aligned}\quad (\text{VIII.12})$$

Здесь  $N_i$  — концентрация примесных ионов и  $p$  — степень ассоциации, а произведение  $N_i p$  есть концентрация ассоциированных вакансий (комплексов типа примесь — вакансия). Таким образом, вероятность перескока многовалентного иона в направлении поля падает, а в направлении против поля растет за счет поляризации комплекса. С другой стороны, вероятность перескока этого иона в направлении поля растет и в направлении против поля падает за счет снижения потенциального барьера. Следовательно, для тока примесных ионов, ассоциированных в комплекс, в направлении поля можно записать

$$j^+ \sim (1 - eaE/kT) (1 + ZeaE/2kT) \approx 1 + \frac{e(Z-2)aE}{2kT},$$

а в направлении против поля

$$j^- \sim \left(1 + \frac{eaE}{kT}\right) \left(1 - \frac{ZeaE}{2kT}\right) \approx 1 - \frac{e(Z-2)aE}{2kT}.$$

Таким образом,

$$j^+ - j^- = j_{\text{полн}} \sim \frac{e(Z-2)aE}{kT}.$$

Отсюда видно, что эффективный заряд ассоциированного с вакансией иона примерно равен  $(Z-2)e$ , т. е. в случае двухвалентных ионов практически равен 0. Следовательно, если бы

примесные ионы образовывали недиссоциирующие комплексы с вакансиями, то мы столкнулись бы с отсутствием дрейфа их в электрическом поле. Третий эффект, однако, складывается на величине эффективного заряда  $(Ze)_{\text{эфф}}$ , делая его и в случае двухвалентного иона отличным от нуля. В случае, когда вакансия находится в положении  $a$  (см. рис. 34), диссоциация комплекса  $[\text{Ca}^{2+}\text{Na}_{\square}^{+}]$  обусловлена возможностью следующих переходов иона  $\text{Na}^{+}$ : одного — в направлении вектора  $\mathbf{E}$ , двух — перпендикулярно  $\mathbf{E}$  и четырех — в направлении, противоположном  $\mathbf{E}$ . В случае, когда вакансия находится в положении  $c$ , соответствующие числа равны 4, 2 и 1. Если вакансия расположена в плоскости  $b$ , эти числа равны 2, 3 и 2. Это приводит к тому, что эффективные числа комплексов, ориентированных в положении  $a, b, c$  (см. VIII.12), следует писать в виде

$$\begin{aligned} n_a &\approx \frac{1}{3} N_i p \left( 1 - \frac{eaE}{kT} \right) \left( 1 + \frac{3}{7} \frac{eaE}{kT} \cdot \frac{\tau_D}{\tau_K} \right), \\ n_b &\approx \frac{1}{3} N_i p, \\ n_c &\approx \frac{1}{3} N_i p \left( 1 + \frac{eaE}{kT} \right) \left( 1 - \frac{3}{7} \frac{eaE}{kT} \cdot \frac{\tau_D}{\tau_K} \right). \end{aligned}$$

Следовательно, для тока примесных ионов, ассоциированных в комплекс в направлении поля, можно писать

$$j^{+} \sim \left[ 1 - \frac{\left( 1 - \frac{3}{7} \frac{\tau_D}{\tau_K} \right) eaE}{kT} \right] \left( 1 + \frac{ZeaE}{2kT} \right) \approx 1 + \frac{eaE \left( Z - 2 + \frac{6}{7} \frac{\tau_D}{\tau_K} \right)}{2kT}$$

и в направлении против поля

$$j^{-} \sim \left[ 1 + \frac{\left( 1 + \frac{3}{7} \frac{\tau_D}{\tau_K} \right) eaE}{kT} \right] \left( 1 - \frac{ZeaE}{2kT} \right) \approx 1 - \frac{eaE \left( Z - 2 + \frac{6}{7} \frac{\tau_D}{\tau_K} \right)}{2kT}.$$

Таким образом,

$$j_{\text{полн}} \sim \frac{eaE \left( Z - 2 + \frac{6}{7} \frac{\tau_D}{\tau_K} \right)}{kT}.$$

Тогда эффективный заряд двухвалентного примесного иона окажется равным

$$(Ze)_{\text{эфф}} = 0,86 \frac{\tau_D}{\tau_K} e. \quad (\text{VIII.13})$$

Во избежание недоразумений отметим, что, строго говоря, мы должны различать следующие частоты скачков вакансий вблизи атома примеси:  $\omega_1$  — частоту скачка вакансии вокруг атома примеси  $\text{Me}_i$  без диссоциации или возбуждения комплекса  $[\text{Me}_i^{2+}\text{Me}_{\square}^{+}]$ ;  $\omega_2$  — частоту скачка вакансии при обмене местами с атомами примеси;  $\omega_3$  — частоту скачка вакансии из

узла соседнего с примесью в другой узел, не являющийся соседним с примесью, т. е. переход вакансии во внешнюю координационную сферу, а комплекса в возбужденное состояние;  $\omega_4$  — частоту скачка вакансии, противоположного скачку  $\omega_3$ ;  $\omega_0$  — частоту скачков свободной вакансии. Наша оценка основана на предположении, что возбуждение комплекса, как правило, вызывает его диссоциацию ( $\omega_4 \approx 0$ ). Сделанное предположение приводит к занижению времени жизни комплекса. Другими словами, комплексы немного устойчивее, чем это следует из наших оценочных рассуждений. Вряд ли, однако, целесообразно уточнять теорию, если учесть трудности эксперимента по определению  $(Ze)_{\text{эф}}$ , на которые мы указывали выше.

Проводившиеся нами эксперименты по изучению электролитической миграции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллах  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  показали, что при температуре ниже  $600^\circ\text{C}$  смещение диффузионного профиля очень мало, и это согласуется с представлением, что  $\tau_k \gg \tau_D$ . Смещение профиля становится заметным лишь при температуре  $650\text{--}700^\circ\text{C}$ . Таким образом, в области высоких температур среднее время жизни комплекса оказывается равным по порядку величины времени диффузии примесного иона  $\tau_D$ . Если принять, что  $\tau_D \approx \omega_2^{-1}$ , то используя определенную нами при  $650^\circ\text{C}$  величину  $(Ze)_{\text{эф}} \approx 0,5 e$ , получим, что при этой температуре ион  $\text{Ca}^{2+}$  совершает в среднем два прыжка прежде, чем комплекс распадается —  $\tau_k \approx 10^{-8}$  с.

Аналогичная экспериментальная методика была применена при изучении диффузии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в смешанных кристаллах  $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$  и «чистых» кристаллах  $\text{NaCl}$ . Смешанные кристаллы были выращены из расплава по методу Киропулоса и содержали по спектральным и парамагнитным данным около 0,02 мол. % марганца. Радиоактивный  $^{54}\text{Mn}$  был выделен из облученного дейтронами железа в состоянии «без носителя» методом ионообменной хроматографии. Радиоактивный индикатор в форме  $^{54}\text{MnCl}_2$  наносили из спиртового раствора на поверхность отшлифованных пластинок, выколотых из монокристалла и имевших размеры  $10 \times 10 \times 1,5$  мм<sup>3</sup>. Было выполнено также несколько опытов по изучению электролитической миграции ионов марганца в тех же образцах смешанных кристаллов. После диффузионных отжигов и опытов по электролитической миграции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  активность срезов, полученных с помощью микротомы, определялась с помощью 4π-го сцинтилляционного счетчика по  $\gamma$ -излучению  $^{54}\text{Mn}$  ( $E_\gamma = 0,89$  МэВ).

На рис. 35 представлены результаты измерений коэффициентов диффузии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в смешанных кристаллах (кривая 2) и в «чистом»  $\text{NaCl}$  (кривая 1). Заметим, что в случае кристаллов  $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$  каждая точка на экспериментальной кривой представляет собой среднее из 3—5 параллельных опытов.

Результаты измерений коэффициентов диффузии в «чистых» кристаллах следует рассматривать как предварительные, так

как спектральный анализ показал в них присутствие примесей серебра и алюминия ( $10^{-3}$  мол. %).

Анализ экспериментальной кривой для случая кристаллов  $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$  был выполнен с использованием уравнения (VIII.8). Свободная энергия активации перескока иона  $\text{Mn}^{2+}$  в ассоциированную вакансию комплекса  $[\text{Mn}^{2+}\text{Na}_{\square}^+]$  оказалась равной 0,71 эВ, частота собственных колебаний иона  $\text{Mn}^{2+}$  —  $\nu \approx 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ , энтальпия ассоциации комплекса —  $h_a = 0,7 \text{ эВ}$ , что лишь незначительно отличается от величины энергии связи, рассчитанной при учете одного лишь кулоновского взаимодейст-

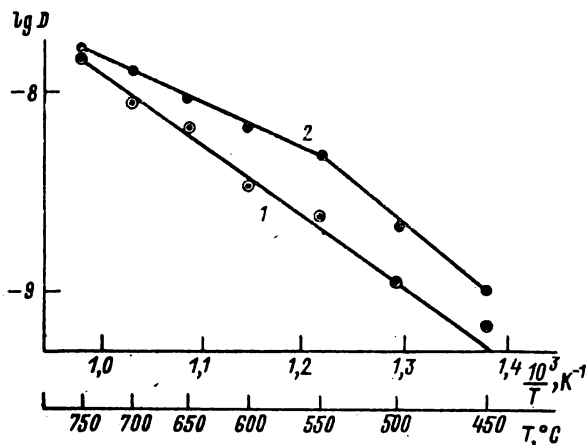


Рис. 35. Коэффициенты диффузии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в чистых (1) и содержащих 0,02 мол. %  $\text{MnCl}_2$  (2) монокристаллах  $\text{NaCl}$  как функция  $1/T$ .

вия между примесным ионом  $\text{Mn}^{2+}$  и вакансией  $\text{Na}_{\square}^+$ , энтропия ассоциации —  $\Delta s_a = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град}$ . Таким образом, свободная энергия ассоциации может быть представлена уравнением  $\Delta g_a = (0,7 - 1,9 \cdot 10^{-4} T) \text{ эВ}$ .

Рост энтальпии активации  $h_m$  процесса диффузии двухвалентных примесей в кристаллах  $\text{NaCl}$  с увеличением радиуса мигрирующего иона представлен в табл. 10.

Таблица 10

Энтальпия активации диффузии примесных ионов в кристаллах  $\text{NaCl}$

Ион	$R \cdot 10^8, \text{ см}$	$h_m, \text{ эВ}$	Ион	$R \cdot 10^8, \text{ см}$	$h_m, \text{ эВ}$
$\text{Zn}^{2+}$	0,83	0,46	$\text{Ca}^{2+}$	1,04	0,90
$\text{Mn}^{2+}$	0,91	0,66	$\text{Sr}^{2+}$	1,20	1,00

На основе результатов измерений подвижности ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в электрическом поле и определения коэффициента диффузии

ионов  $^{54}\text{Mn}$  можно оценить эффективный заряд иона  $\text{Mn}^{2+}$  в смешанных кристаллах  $\text{NaCl}+\text{MnCl}_2$  при температурах 500, 600 и 700° С. Эффективный заряд оказался приблизительно постоянным и равным  $(5-9) \cdot 10^{-2} e$ , где  $e=4,8 \cdot 10^{-10}$  ед. СГСЕ.

Представляется интересным оценить также время жизни комплекса  $[\text{Mn}^{2+}\text{Na}_\square^+]$ . При температуре 700° С  $\tau_k \approx 9 \cdot 10^{-6}$  с, а  $\tau_D \approx 8 \cdot 10^{-7}$  с, т. е. комплекс даже при этой высокой температуре достаточно устойчив с кинетической точки зрения.

Коэффициенты диффузии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в галогенидах серебра были определены в работах [11] и [12]. На рис. 36 представлены кривые зависимости логарифмов коэффициентов диффузии

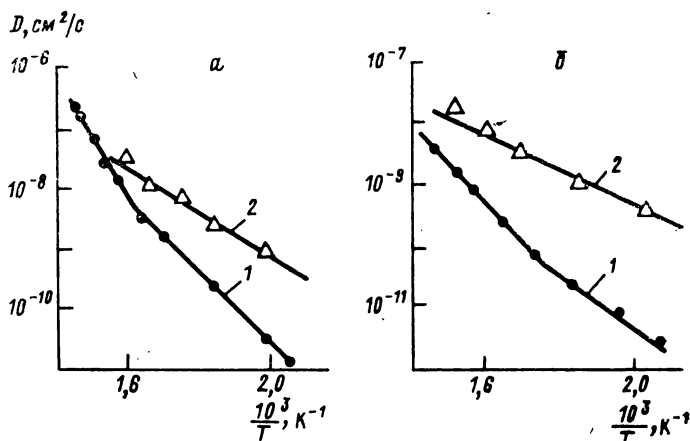


Рис. 36. Коэффициенты диффузии  $\text{Mn}^{2+}$  в чистых (1) и допированных (2) кристаллах  $\text{AgBr}$  (а) и  $\text{AgCl}$  (б) как функция  $1/T$ .

Состав смешанных кристаллов: а, 2 —  $\text{AgBr} + 2,1$  мол. %  $\text{MnBr}_2$ ; б, 2 —  $\text{AgCl} + 1,2$  мол. %  $\text{MnCl}_2$ .

зии  $\lg D$  от обратной температуры  $1/T$ . В случае кристаллов чистых солей на подобных кривых наблюдается излом. Для процесса диффузии  $\text{Mn}^{2+}$  в чистом  $\text{AgBr}$  соответствующие энергии активации  $Q$  составляют 1,17 и 1,93 эВ, для  $\text{AgCl}$  в низкотемпературной области  $Q=0,80$  эВ, в высокотемпературной —  $Q=1,17$  эВ. Существенное различие в виде диффузионных кривых для случая, когда средой диффузии являются галогениды щелочных металлов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ), и случая галогенидов серебра ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ) объясняется тем, что в галогенидах щелочных металлов термическое разупорядочивание кристаллической решетки выражено слабо, в то время, как в галогенидах серебра при достаточно высоких температурах концентрация дефектов в чистых кристаллах определяется тепловым возбуждением, а не содержанием иновалентных примесей.

Предполагая отсутствие градиента концентрации примеси, мы можем воспользоваться уравнением (VIII.4).

В случае сильно допированного кристалла  $p \approx 1$  и согласно (VIII.7)

$$\omega_2 = \nu \exp(s_m/k) \cdot \exp(h_m/kT),$$

где  $s_m$  и  $h_m$  — энтропия и энтальпия перескока примесного иона. Следовательно,

$$D = \left( \frac{a^2 \nu}{12} \exp \frac{s_m}{k} \right) \exp \left( - \frac{h_m}{kT} \right) \approx \text{const} \cdot \exp \left( - \frac{h_m}{kT} \right).$$

Таким образом, из кривых 2 рис. 35, *a* и *б* определяются величины  $h_m$  для случая диффузии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллах  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$ .

Далее, в случае чистых кристаллов полагаем, что концентрация вакансий ( $x^0$ ) определяется тепловым возбуждением. Тогда из закона действующих масс следует, что

$$p = \frac{Kx^0}{1 + Kx^0}.$$

Если  $Kx^0 \ll 1$ , что оправдывается на опыте, то  $p \simeq Kx^0$ . Здесь  $K$  — константа закона действующих масс

$$K = 12 \exp(\Delta g_a/kT),$$

а  $\Delta g_a$ , как всегда, свободная энергия ассоциации, т. е.

$$\Delta g_a = \Delta h_a - T \Delta s_a.$$

Следовательно,

$$D = \left( \frac{a^2 \nu}{12} \exp \frac{s_m}{k} \cdot \exp - \frac{h_m}{kT} \right) \cdot 12x^0 \exp \frac{\Delta s_a}{k} \exp \frac{\Delta h_a}{kT}$$

и

$$\ln \left( \frac{D}{x^0} \right) = \frac{\Delta h_a - h_m}{kT} + \text{const.}$$

Поэтому, откладывая величину  $\lg \frac{D}{x^0}$  \* по оси ординат и  $1/T$  по оси абсцисс, получаем прямые (рис. 37) с угловым коэффициентом  $(\Delta h_a - h_m)/k$ .

Окончательно из данных цитируемой работы следует, что для  $\text{AgBr}$  значения интересующих нас термодинамических параметров составляют:  $h_m = 0,74$  эВ,  $\Delta h_a = 0,22$  эВ,  $s_m = 3,0 k$ ; \*\*  $\Delta s_a \simeq 2,1 k$ ,  $\Delta g_a = 0,13$  эВ при  $210^\circ \text{C}$  и  $0,11$  эВ при  $310^\circ \text{C}$ . В случае  $\text{AgCl}$   $h_m = 0,56$  эВ,  $\Delta h_a = 0,28$  эВ.

В опытах по определению эффективного заряда иона марганца была использована методика, примененная нами ранее

\* Напомним, что  $x^0$  — концентрация дефектов в чистом  $\text{AgBr}$ . В своем анализе Зюптиц использовал данные Мюллера [13, 14].

\*\* Термодинамические величины можно выразить в различных системах единиц. Напомним, что постоянная Больцмана  $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$  Дж/К =  $= 1,380 \cdot 10^{-16}$  эрг/°C =  $8,614 \cdot 10^{-5}$  эВ/°C. Энтропию можно выражать в джоулях на Кельвин (1 эрг/°C соответствует  $1 \cdot 10^{-7}$  Дж/К) или просто в «энтропийных единицах»  $k$ .

в экспериментах по электролитической миграции ионов  $^{109}\text{Cd}$  в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ . Электролитическая ячейка была составлена из двух поджимных серебряных электродов, двух смешанных кристаллов  $\text{AgCl} + 1,5$  мол. %  $\text{CdCl}_2$  и защитного антидендритного электрода из  $\alpha\text{-AgJ}$ , который ставился со стороны катода. Опыты по электролитической миграции  $^{54}\text{Mn}$  были проведены при относительно низких температурах ( $200^\circ\text{C}$ ), так как при более высоких температурах происходило расплавление защитного электрода  $\alpha\text{-AgJ}$  на контакте с  $\text{AgCl}$ .

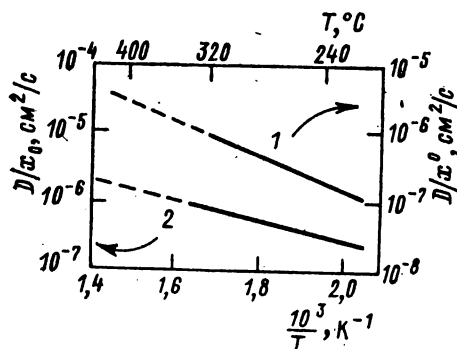


Рис. 37. Температурная зависимость ( $D/x_0$ ) в чистых кристаллах  $\text{AgCl}$  (1, левая шкала) и  $\text{AgBr}$  (2, правая шкала).

Из опытов по миграции ионов марганца  $^{54}\text{Mn}$  в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + 1,5$  мол. %  $\text{MnCl}_2$  в электрическом поле нами был определен эффективный заряд иона марганца. Проведенные нами эксперименты по электролитической миграции показали, что в области температур  $200\text{—}250^\circ\text{C}$  смещение диффузионного профиля относительно мало и составляло 25 мк. Эффективный заряд оказался равным  $2,6 \cdot 10^{-2} e$ , где  $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ед. заряда.

Время ( $\tau_D$ ) между двумя скачками иона  $\text{Mn}^{2+}$  в комплексе  $[\text{Mn}^{2+}\text{Ag}_\square^+]$  оказалось равным согласно нашей оценке  $\sim 9,5 \times 10^{-7}$  с, а среднее время жизни комплекса  $\tau_K \sim 3 \cdot 10^{-5}$  с. Сравнение величин  $\tau_D$  и  $\tau_K$  показывает, что квазихимический комплекс  $[\text{Mn}^{2+}\text{Ag}_\square^+]$  при этих температурах кинетически устойчив.

В заключение укажем на интересный обзор работ по изучению диффузии двухвалентных ионов в галлоидах серебра и щелочных металлов [15].

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemla M. Diffusion d'ions radioactifs dans des cristaux applications. — «Thèse Univ. de Paris.» Paris, 1956. 44 p.
2. Stassiw O., Teltow J. Über Fehlordnungerscheinungen in Silberhalogeniden mit Zusätzen. — «Annalen d. Physik», 1947, 6F; Bd. 1, Nr 415, S. 261—272.
3. Lidiard A. B. Impurity diffusion in crystals (mainly ionic crystals with the sodium chloride structure). — «Phyl. Mag.», 1955, vol. 46, No 382, p. 1218—1237.
4. Hanlon J. Diffusion of cadmium in pure and cadmium doped  $\text{AgBr}$ . — «Phys. Rev.», 1960, vol. 32, No 5, p. 1492—1500.
5. Банасевич С. Н., Лурье Б. Г., Мурин А. Н. Определение

эффективного заряда ионов кальция в смешанных кристаллах  $\text{NaCl} + \text{CdCl}_2$ . — «Физика твердого тела», 1960, т. 2, № 1, с. 80—87.

6. Мурин А. Н., Банасевич С. Н. Диффузия ионов кальция в смешанных кристаллах  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ . — В кн.: Физика щелочно-галогидных кристаллов. Рига, 1962, с. 533—542.

7. Мурин А. Н., Банасевич С. Н., Грушко Ю. С. Диффузия ионов кальция в смешанных кристаллах  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ . — «Физика твердого тела», 1961, т. 3, № 8, с. 2427—2433.

8. Лурье Б. Г., Мурин А. Н., Бригевич Р. Ф. Диффузия и электрическая миграция ионов марганца в смешанных кристаллах  $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$ . — «Физика твердого тела», 1962, т. 4, № 7, с. 1957—1958.

9. Lawson A. W. Correlation of  $\Delta S^*$  and  $\Delta V^*$  in simple activated processes in solids. — «J. Phys. Chem. Solids», 1957, vol. 3, No 3/4, p. 250—252.

10. Keyes R. W. Volumes of action for diffusion in solids. — «J. Chem. Phys.», 1958, vol. 29, No 3, p. 467—475.

11. Süptitz P., Weidmann R. Diffusion of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{AgCl}$  and  $\text{AgBr}$  crystals. — «Phys. Stat. Sol.», 1968, Bd. 27, No 2, p. 631—638.

12. Мурин А. Н., Мурин И. В., Сивков В. П. Диффузия и электролитическая миграция ионов марганца в чистых монокристаллах  $\text{AgCl}$  и в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + \text{MnCl}_2$ . — Вестник Ленингр. ун-та, 1972, № 10, с. 122—126.

13. Müller P. Ionenleitfähigkeit von reinen und detierten  $\text{AgBr}$ - und  $\text{AgCl}$ -Einkristallen. — «Phys. Stat. Sol.», 1965, Bd. 12, Nr 2, S. 775—794.

14. Müller P. Zur Berechnung der Fehlordnung in Silberhalogeniden. — «Phys. stat. sol.», 1967, Bd. 21, Nr 2, S. 693—701.

15. Friauf R. J. Comments on diffusion divalent ions in alkali and silver halides. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, vol. 30, No 2, p. 429—439.

## Глава IX. ХИМИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ КАК СЛЕДСТВИЕ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### § 1. Состояние примесей, «наведенных» ядерными реакциями. Диффузия $^{35}\text{S}$ и $^{32}\text{P}$ в кристаллах хлоридов натрия и калия

Внедрение примесных атомов в кристаллическую решетку может, в частности, совершаться в результате ядерных превращений, происходящих в кристалле. Такие превращения, сопровождающиеся изменением порядкового номера атома, происходят либо в результате самопроизвольного распада, либо индуцируются корпускулярным или электромагнитным облучением. За исключением реакции деления тяжелых ядер под действием нейтронов ядерные взаимодействия с частицами малых и средних энергий (не более 10 МэВ) не ведут к образованию продуктов, отличающихся по порядковому номеру от вещества «мишени» больше, чем на две единицы. При облучении частицами больших энергий (свыше 100 МэВ) возможно образование ядер, весьма далеких по заряду и масс от ядер «мишени». Наряду со стабильными при этих взаимодействиях возникает значительное количество радиоактивных ядер. Используя их излучение, можно изучать в облученных кристаллах различные явления, связанные, например, с миграцией наведенных примесей. Применение



масс-спектроскопической техники делает стабильные продукты также доступными для исследования.

Большинство работ подобного рода относится к изучению выделения газов из минералов или искусственных поликристаллических образцов. В последнем случае выделение эманаций ( $Rn$ ,  $Tn$ ) используют для изучения, например, процессов рекристаллизации и спекания, изменения кристаллической модификации, реакций разложения и соединения в твердом состоянии и др. В основу эманационного периода положена химическая инертность благородных газов по отношению к веществу, в котором они находятся. Особый интерес представляет диффузия инертных газов криптона и ксенона — продуктов деления расщепляющихся материалов [1, 2].

Поведение негазообразных примесей, образовавшихся в твердом веществе в результате ядерных превращений, изучено относительно меньше. Геохимические исследования, осуществляемые в основном методом выщелачивания, касаются вопросов миграции примесных элементов в поверхностных или субповерхностных слоях кристаллов [3]. Некоторые работы были посвящены изучению процессов шлакования продуктов деления в расщепляющихся материалах. Например, было обнаружено и изучено обогащение поверхностных слоев окиси урана  $UO_2$ , облученной в реакторе, атомами  $^{99}Mo$  после температурного отжига [4, 5].

В ионных кристаллах для изучения химического состояния радиоактивных примесей, т. е. знака заряда, валентности и других особенностей вхождения в решетку «хозяина», могут применяться уже описанные выше методы диффузии и электролитической миграции. Нагревание облученных образцов в различных газовых средах — вакууме, инертной, восстановительной или окислительной атмосферах — позволяет определить летучесть примеси в соответствующих условиях.

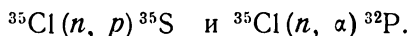
Изучение распределения примеси в облученном кристалле до и после термического отжига уже само по себе может дать ценные сведения о характере вхождения примесных ионов в решетку кристалла. Чаще всего химические свойства радиогенной примеси сильно отличаются от химической природы собственных ионов. Поэтому такие атомы примеси не образуют устойчивого раствора и в процессе нагревания в той или иной атмосфере покидают решетку кристалла. Здесь могут быть два предельных случая: 1) атомы примеси диффундируют к свободной поверхности кристалла и, испаряясь с нее, поступают в газовую фазу; 2) атомы примеси уходят из объема кристалла и осаждаются на его поверхностях. Если мы имеем дело с достаточно совершенными кристаллами, то такими поверхностями являются наружные грани кристалла.

Рассмотрим одномерную энергетическую модель. Атом примеси, находясь в потенциальном периодическом поле  $V(x)$ , при пере-

мещении внутри кристалла преодолевает энергетический барьер высотой  $\Delta g$ . Попад на поверхность кристалла, он может оказаться в потенциальной яме, глубина которой  $\Delta g_{\text{пов}}$  для некоторых конкретных систем является большой [ $|\Delta g_{\text{пов}}| \gg |\Delta g|$ ]. Таким образом, выход примесных атомов на поверхность окажется энергетически выгодным процессом, несмотря на связанное с таким переходом уменьшение энтропии. Природа и происхождение столь низких поверхностных энергетических уровней для атомов примеси могут быть весьма различными.

Если образовавшиеся в ионном кристалле примесные атомы являются заряженными, то концентрирование их на поверхности кристалла необходимо рассматривать, ввиду условия квази-электронейтральности, как обмен местами, происходящий между ионами примеси в объеме кристалла и его собственными ионами на поверхности [6].\* Когда ионы примеси имеют энергию связи в решетке меньшую, чем одноименно заряженные собственные ионы кристалла, энергия, освобождаемая при этом обмене, может быть положительной величиной, достаточной для компенсации уменьшения энтропии  $\Delta s = k \ln N_s/N_v$ , где  $N_s$  и  $N_v$  соответственно числа мест, доступных ионам на поверхности и в кристаллической решетке. Очевидно, что в кристаллах меньшего размера явлению концентрирования примесей на поверхности способствует увеличение отношения  $N_s/N_v$ . Другой причиной ухода примесных атомов из объема кристалла может быть протекание на поверхности химических реакций с участием примесных атомов.

Шемла [7, 8] открыл и исследовал диффузию атомов  $^{35}\text{S}$  и  $^{32}\text{P}$  из кристаллов  $\text{NaCl}$ , которые подвергались облучению нейтронами в реакторе. Радиосера и радиофосфор возникали по реакциям



Первая реакция идет на тепловых нейтронах, вторая — совершается под действием быстрых нейтронов. Нагревая облученные кристаллы при температуре 600 и 660° С, Шемла обнаружил концентрирование атомов  $^{35}\text{S}$  и  $^{32}\text{P}$  на свободных поверхностях кристаллов. Как показало дальнейшее исследование, радиоактивная сера диффундировала заметно легче (энергия активации  $Q = 1,9$  эВ), чем радиофосфор ( $Q = 3,3$  эВ).

Тот же автор исследовал электролитическую миграцию в кристаллах  $\text{NaCl}$  и обнаружил смещение кривой распределения в сторону анода. Опыты проводились при температурах 635, 730 и 775° С. Эффективный заряд  $q_{\text{эфф}} = (Ze)_{\text{эфф}}$  составил в этом температурном интервале  $\sim 0,1$  заряда электрона. Шемла предложил, что радиоактивная сера входит в решетку  $\text{NaCl}$  в виде

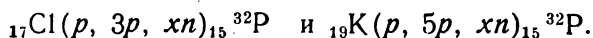
---

\* О возможном концентрировании примеси в приповерхностном слое говорилось в гл. VI, § 4.

отрицательно заряженных ионов  $S^{2-}$ , которые занимают места ионов хлора.

Согласно Либби [6], примесные атомы S в этом случае имеют в решетке энергию связи  $E_S$  меньшую, чем энергия ионов хлора  $E_{Cl}$ ; на поверхности эти две величины будут соответственно  $\sim E_S/2$  и  $E_{Cl}/2$ , потому что силы отталкивания и притяжения на поверхности действуют в телесном угле  $2\pi$ , в то время как внутри решетки они действуют в угле  $4\pi$ . Переход атома серы на поверхность связан с проникновением атома Cl с поверхности в решетку; освобождающаяся при этом обмене энергия равна  $1/2(E_{Cl} - E_S)$ . Это рассуждение следует признать весьма поверхностным, так как оно игнорирует возможное участие анионных вакансий и изменение зарядовых состояний при переходе из тела кристалла на его поверхность.

Результаты более подробных исследований поведения атомов  $^{32}P$  в кристаллах KCl, подвергшихся облучению протонами высокой энергии, опубликованы в ряде работ [9].\* Радиофосфор в этом случае образовывался в результате реакций глубокого отщепления



Облучение производилось выведенным протонным пучком синхротронного Объединенного института ядерных исследований (Дубна) с энергией протонов в 660 МэВ. Наводимая активность, как показала проверка, была равномерно распределена в направлении пучка протонов. Последнее обстоятельство вполне понятно ввиду высокой проникающей способности протонов с энергией 660 МэВ.

Среди возможных радиоактивных продуктов, образовавшихся при облучении ядер хлора и калия протонами с энергией 660 МэВ, нужно рассматривать следующие сравнительно долгоживущие изотопы:  ${}^7Be$  (53,6 дня),  ${}^{24}Na$  (15,0 ч),  ${}^{32}P$  (14,5 дня),  ${}^{35}Cl$  (87 дней) и  ${}^{37}Ag$  (32 дня).

Состав радиоактивных изотопов, образовавшихся по реакции глубокого расщепления, был изучен на сцинтиляционном  $\gamma$ -спектрометре. Сразу после конца облучения наблюдалось несколько  $\gamma$ -линий, принадлежащих  ${}^{24}Na$  и короткоживущим изотопам. Через три дня после облучения все эти линии исчезли. Специальное радиохимическое исследование показало практически полное отсутствие радиосеры ( ${}^{35}S$ ) и радиобериллия ( ${}^7Be$ ). Мягкое излучение, испускаемое  ${}^{37}Ag$ , в наших опытах не регистрировалось.

Учитывая закономерности образования ядер — продуктов реакции глубокого отщепления, проводимой протонами высокой энергии [10], можно утверждать, что относительный выход изотопа  ${}^{32}P$  в нашем случае будет максимальным среди выходов всех образующихся радиоактивных ядер. Уже через неделю пос-

---

\* Подробнее об этом в следующей главе.

ле конца облучения вся измеряемая активность практически принадлежит  $^{32}\text{P}$ , что позволяет обойтись без радиохимической очистки. Заметим, что концентрация радиофосфора в облученных кристаллах не превышала  $10^{-11}$ .

Диффузионный отжиг облученных кристаллов, помещенных в кварцевую трубку, через которую проходил слабый ток очищенного азота, производили в электрической печи, температуру ко-

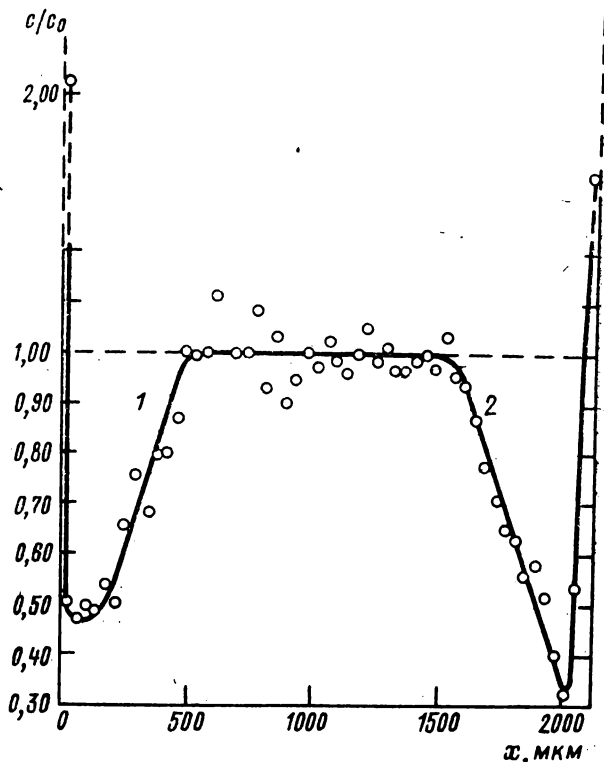


Рис. 38. Распределение  $^{32}\text{P}$  в облученном протоном кристалле KCl после отжига ( $730^\circ\text{C}$ , 2ч).

$D$ : 1 —  $5,4 \cdot 10^{-8}$ ; 2 —  $4,5 \cdot 10^{-8}$  см $^2$ /с.

торой поддерживали с точностью  $\pm 3^\circ$ . Ввиду относительно низкой скорости диффузии атомов фосфора опыты проводили лишь в области высоких температур. Продолжительность времени отжига варьировалась от 2 ч при  $736^\circ\text{C}$  до 190 ч при  $650^\circ\text{C}$ . Края кристаллов, подвергшихся диффузионному отжигу, откалывали, чтобы избежать влияния краевых эффектов на распределение активности. С помощью микротомы снимали слои толщиной в 10 мк, активность которых измеряли на счетчике. Первоначальное распределение активности соответствовало условию  $c(x, 0) = c_0 = \text{const}$ , где  $c_0$  — начальная концентрация меченых атомов;

$c(x, t)$  — концентрация в момент времени  $t$  на расстоянии  $x$  от поверхности кристалла. После отжига было замечено концентрирование активности на наружных гранях кристалла (рис. 38).

Для вычисления коэффициента диффузии  $^{32}\text{P}$  можно воспользоваться приближенным решением уравнения диффузии

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c(x, t)} \approx \exp(-x^2/4Dt).$$

Значения  $D$  находят из наклона прямой  $\lg[1 - c(x, t)/c_0]_t$  как функции  $x^2$ . Заметим, что в этих опытах внутри кристалла сохранялась область с постоянной концентрацией  $c_0$ , а на внутренних сторонах граней кристалла, т. е. при  $x=0$  и  $x=l$ , концентрация при  $t>0$  равнялась нулю.

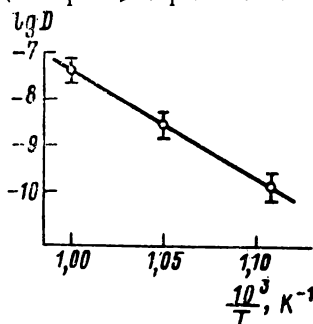


Рис. 39. Коэффициент диффузии ионов фосфора как функции  $1/T$ .

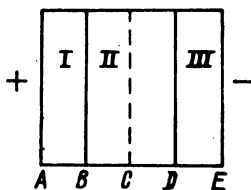


Рис. 40. Схема опыта в электрическом поле. Пунктиром указана „метка“.

На рис. 39 изображена зависимость логарифма коэффициента диффузии фосфора  $^{32}\text{P}$  в кристаллах  $\text{KCl}$  от обратной температуры. Энергия активации процесса диффузии, найденная из наклона прямой  $\lg D$  как функции  $1/T$ , составила 3,2 эВ, что является очень большой величиной. Поэтому процесс диффузии атомов радиофосфора можно попытаться представить как явление, обусловленное наличием в кристалле гетерофазных флуктуаций. Предположим, что перемещение радиофосфора происходит только тогда, когда он вместе со своим катионным и анионным окружением входит в область, обладающую теплосодержанием жидкого состояния. Теплота плавления  $\text{KCl}$  в расчете на одну ионную пару составляет 0,234 эВ. Следовательно, теплосодержание жидкой микрофазы, включающей 13,5 пары ионов (куб с ребром  $2a$ , где  $a$  — расстояние между анионом и катионом в решетке), будет  $0,234 \times 13,5 = 3,16$  эВ, что равно найденной теплоте диффузии радиофосфора. Возможно, однако, что это совпадение является всего лишь случайным.

## § 2. Миграция радиофосфора в электрическом поле

Для проведения опытов с применением электрического поля необходимо знать поведение радиофосфора в кристаллах при

отжигах, более продолжительных, чем в случае определения коэффициента диффузии. Для этого монокристаллы KCl (I, II, III), из коих средний содержал радиофосфор, сложенные, как показано на рис. 40, и имевшие хорошо подогнанные друг к другу поверхности, нагревали в течение различных промежутков времени. После отжига кристаллы разнимались с трудом, однако их первоначальные поверхности раздела были хорошо видны. После прогрева основная часть активности фосфора оказалась на поверхности раздела. В этих опытах было также замечено, что в течение отжига не происходило ощутимой потери активности вследствие сублимации радиофосфора или хлористого калия.

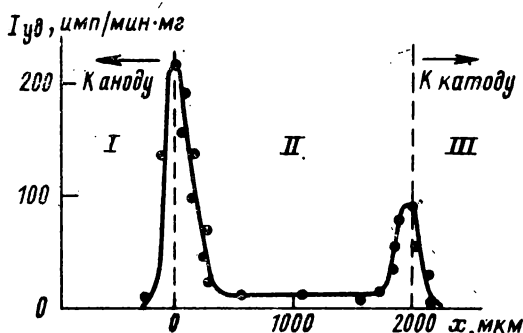


Рис. 41. Распределение активности  $^{32}\text{P}$  в кристалле KCl, отожженном в электрическом поле  $730^\circ\text{C}$ , 18 ч, 20 В·см. $^{-1}$

Опыты по миграции в электрическом поле ввиду низкой подвижности радиофосфора проводились лишь при температуре  $730^\circ\text{C}$ . Распределение удельной активности, полученное в одном из опытов, изображено на рис. 41. Ясно, что анодная сторона облученного кристалла обогащалась радиоактивным фосфором.

Для сравнения были проведены опыты по миграции фосфора в поликристаллических образцах. К активной таблетке, спрессованной из пудры хлористого калия, были приложены две неактивные прессованные таблетки несколько большего диаметра. Кривая распределения активности, полученная в этом опыте, изображена на рис. 42. Видно, что при сравнимом времени отжига и при той же температуре, что и в опытах с монокристаллами,  $^{32}\text{P}$  в еще большей степени перешел из центральной таблетки в краевые, но не заметно какого-либо увеличения его концентрации на поверхностях раздела. И в этом опыте можно констатировать смещение кривой распределения в сторону анода.

Вычисление эффективного заряда  $q_{\text{эфф}} = (Ze)_{\text{эфф}}$  ионов фосфора в KCl производилось следующим образом. Пусть  $A_1$  и  $A_2$  — суммарные активности после прогрева облученного кристалла, приходящиеся на 1 см $^2$  его катодной и анодной сторон. Други-

ми словами,  $A_1$  и  $A_2$  — поверхностные активности, приходящиеся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности раздела (I—II) и (II—III) соответственно (см. рис. 40 и 41). Тогда

$$A_1(0, t) = \lambda \int_0^t \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} - \mu E c \right]_{x=0} dt,$$

$$A_2(l, t) = -\lambda \int_0^t \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} - \mu E c \right]_{x=l} dt.$$

Здесь  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада  $^{32}\text{P}$ ;  $E$  — напряженность электрического поля;  $\mu$  — подвижность ионов фос-

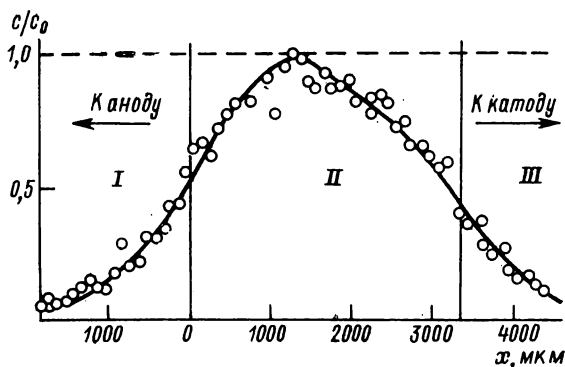


Рис. 42. Влияние постоянного электрического поля на распределение  $^{32}\text{P}$  в системе из трех поликристаллических образцов I, II, III ( $736^\circ\text{C}$ , 12,5 ч,  $9 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

фора;  $c$  — концентрация радиофосфора, выраженная в числах атомов  $^{32}\text{P}$  в куб. см,  $l$  — толщина исследуемого образца;  $t$  — время опыта. Легко показать, что при  $t \rightarrow \infty$  отношение  $A_2/A_1$  будет определяться формулой

$$\frac{A_2(l, \infty)}{A_1(0, \infty)} = \frac{\mu E l / D - 1 + \exp(-\mu E l / D)}{1 - \exp(-\mu E l / D) [1 + \mu E l / D]}.$$

Значения отношения  $A_2/A_1$  как функции параметра  $\mu E l / D$  представлены в виде графика на рис. 43.

Так как после достаточно длительного отжига активность  $^{32}\text{P}$ , оставшегося внутри кристалла, практически равнялась нулю (см. рис. 41), то отношение  $A_x(l, \infty)/A_1(0, \infty)$  бралось как отношение площадей пиков активности, соответствующих анодной и катодной граням кристалла. Пользуясь кривой на рис. 41, мы находили соответствующие значения  $\mu E l / D$  и далее  $\mu / D$ . Результаты четырех опытов сведены в табл. 11. Средняя величина эффективного заряда для них составила  $0,19 \pm 0,05$  заряда электрона.

Таблица 11

**Определение эффективных зарядов  
ионов фосфора**

$t, \text{ч}$	$E_1, \text{В/см}$	$A_2/A_1$	$\mu/D_1, \text{В}^{-1}$	$(Ze)_{\text{эфф}}$ в зарядах электрона
8	10	4,32	2,62	0,23
10,3	5,6	1,78	2,12	0,19
8,0	51	8,20	1,22	0,11
8,0	40	23,6	2,84	0,24

Наша и методически сходная с ней работа по изучению электролитической миграции ионов свинца и таллия в хлориде калия [11] могут вызвать критические замечания. Возможно ли делать заключение о характере и направленности дрейфа примесных ионов в электрическом поле, если неизвестно, сохраняются ли начальные границы между кристаллами? Необходимо быть уверенным, что на плоскостях соприкосновения активированного кристалла II с вспомогательными (защитными) кристаллами I и III не происходит деструкции кристаллической решетки KCl или встраивания в нее новых кристаллических плоскостей. Действительно, наблюдавшееся перемещение начальной границы раздела в некоторых из описанных в предыдущей главе опытах по электромиграции  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллах NaCl делает такое замечание уместным.

Нами было проверено, сохраняются ли первоначальные плоскости раздела между кристаллами I, II, III при прохождении электрического тока через чистые кристаллы хлорида калия. Центральный кристалл II (см. рис. 40) был обтянут посредине тонкой платиновой проволокой. Расстояния BC и CD измерялись на катетометре до и после опыта. Были проведены два опыта при различных температурах (650 и 720° C). Расстояния BC и CD оставались неизменными с точностью до 0,05 мм. Одновременно было обнаружено, как и следовало ожидать, значительное уменьшение ( $\approx 1$  мм) толщины прианодного кристалла (AB) вследствие электролиза. Таким образом, эти опыты свидетельствуют о сохранении первоначальных плоскостей раздела кристалл KCl (с примесью  $^{32}\text{P}$ ) — кристалл KCl (чистый) в электромиграционных опытах.

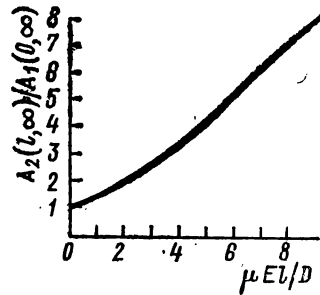


Рис. 43. Кривая, выражающая зависимость отношения интегральных потоков  $\frac{A_2(l, \infty)}{A_1(0, \infty)}$  от  $\frac{\mu El}{D}$ ; при значении  $\mu El/D > 8$   $A_2/A_1 \approx \mu El/D - 1$ .



Физический смысл эффективного заряда, определяемого в подобных экспериментах, можно пояснить следующими формальными термодинамическими рассуждениями. Рассмотрим ионный кристалл вида  $A_1^+B_2^-$ , содержащий примесь  $C_3$ . Под действием термодинамических сил  $X_i$  возникают потоки составляющих кристалл ионов

$$I_k = \sum_{i=1}^3 L_{ik} X_i \quad (k = 1, 2, 3),$$

где  $L_{ik}$  — так называемые кинетические коэффициенты.

В изотермическом случае

$$X_i = \text{grad } \mu_i - q_i \text{ grad } \varphi.$$

Здесь  $\mu_i$  — химический потенциал;  $q_i$  — молярный заряд;  $\varphi$  — электростатический потенциал.

Для простоты предположим, что в процессах переноса можно пренебречь взаимодействием примеси с анионной (или катионной) частью кристаллической решетки, а также взаимодействием катионов и анионов. Пусть, например,  $L_{i2} = 0$  ( $i = 1, 2, 3$ ), т. е. анионная часть решетки практически неподвижна. В силу закона симметрии кинетических коэффициентов  $L_{2K}$  ( $K = 1, 3$ ) также равны нулю.

Тогда

$$\begin{aligned} I_1 &= L_{11} X_1 + L_{13} X_3, \\ I_2 &= L_{13} X_1 + L_{33} X_3 \quad (L_{31} = L_{13}). \end{aligned}$$

При малой концентрации примеси можно пренебречь вторым слагаемым в выражении для  $I_1$ , так что окончательно

$$\begin{aligned} I_1 &= L_{11} X_1, \\ I_3 &= L_{13} X_1 + L_{33} X_3. \end{aligned}$$

Парциальное число переноса

$$t_3 = \left( \frac{I_3}{I_1} \right)_{\text{grad } \mu_1 = \text{grad } \mu_3 = 0} \approx \frac{L_{13}}{L_{11}} + \frac{L_{33}}{L_{11}} \frac{X_3}{X_1} = \frac{L_{13}}{L_{11}} + \frac{L_{33}}{L_{11}} \frac{q_3}{q_1}.$$

Если, как обычно, определить парциальные коэффициенты диффузии посредством равенства

$$I_i = D_i \text{ grad } c_i,$$

то

$$t_3 = \left( \frac{L_{13}}{L_{11}} + \frac{q_3}{q_1} \frac{c_3 D_3}{c_1 D_1} \frac{d \ln \gamma_3 / d \ln a_3}{d \ln \gamma_1 / d \ln a_1} \right) \approx \left( \frac{L_{13}}{L_{11}} \right) + \frac{q_3 c_3 D_3^*}{q_1 c_1 D_1^*},$$

где  $\gamma_i$  означает молярную долю и  $a_i$  — активность соответствующей компоненты;  $D_3$  и  $D_1$  — коэффициенты самодиффузии. Ясно, что зависящее от концентраций  $c_1$  и  $c_3$  отношение  $L_{13}/L_{11}$  характеризует взаимодействие химической примеси с решеткой «хозяина», иначе говоря, взаимодействие «химических» дефектов с

дефектами кристаллической решетки кристалла. Из рассмотренного примера следует, что определение коэффициентов диффузии и парциальных чисел переноса есть один из экспериментальных методов определения «меры» этого взаимодействия.

Заметим, что парциальное число переноса формально может также быть выражено в виде

$$t_3 = \frac{D_3^* c_3 q_{3 \text{эфф}}}{D_1^* c_1 q_1},$$

где  $q_{\text{эфф}}$  — заряд, определяемый формулой Эйнштейна. В нашем случае, где исследовалась электролитическая миграция радиофосфора в кристаллах хлорида калия при высокой температуре, анионная часть решетки тоже подвижна и поэтому эффективный заряд радиофосфора отражает взаимодействие ионов фосфора как с катионной, так и с анионной частью решетки. Таким образом, отрицательный эффективный заряд ( $q_{\text{эфф}} \approx -0,2 e$ , где  $e$  — абсолютная величина заряда электрона) отнюдь не указывает на то, что фосфор находится в кристаллах хлорида калия в электроотрицательном состоянии, а лишь на то, что наблюдается достаточно сильное взаимодействие ионов фосфора с анионной частью решетки, так сказать «увлекающей» его при своем перемещении к аноду.

Как показали специальные радиохимические исследования, описанные в следующей главе, атом радиофосфора находится в кристаллах KCl до и после термической обработки в различных состояниях. В первом случае преобладают низкие валентные состояния, а после непродолжительного отжига (несколько минут при  $730^\circ \text{C}$ ) фосфор переходит в пятиявалентное состояние (P(V)). С другой стороны, результаты изучения диффузии  $^{32}\text{P}$  из кристаллов дают значительно большую, чем у собственных ионов ( $Q_{\text{K}^+} = 1,5 \text{ эВ}$  и  $Q_{\text{Cl}^-} = 2,0 \text{ эВ}$ ), величину энергии активации для диффузии радиофосфора (3,2 эВ). Высокий потенциальный барьер для миграции фосфора, по-видимому, объясняется наличием концентрированного электростатического поля вокруг иона P(V).

Если образовавшиеся в ионном кристалле примесные атомы фосфора являются заряженными, то, как уже говорилось выше, концентрирование их на поверхности кристалла можно рассматривать как обменную реакцию, происходящую между ионами примеси в объеме кристалла и его собственными ионами на поверхности. Можно предположить также, что уход атомов  $^{32}\text{P}$  из объема кристалла связан с протеканием химических реакций на поверхности, например образованием кислородных соединений радиофосфора.

Возможно, что фосфор образует в хлориде калия отрицательные комплексные ионы с ионами хлора. Для пятиявалентного состояния можно предположить формулу  $[\text{PCl}_6]^-$ . Если ион  $\text{P}^{5+}$  занимает место калия, то комплексные ионы  $[\text{PCl}_6]^-$  «удачно»

размещаются в решетке хлорида калия. Однако необходимо учесть, что каждому иону  $[\text{PCl}_6]^-$  должны сопутствовать четыре вакансии иона калия; иными словами, фосфор входит в состав квазихимического комплекса вида  $[\text{P}^{5+}4\text{K}_{\square}^{+}6\text{Cl}^{-}]$ ,\* где  $\text{K}_{\square}^{+}$  — вакантный узел ионов  $\text{K}^{+}$ . Система, содержащая большое число вакантных пустот, должна испытывать сильное давление со стороны других ионов решетки, что приводит к искажению решетки в месте, где находится многовалентный примесный ион. Нетрудно понять, что «изгнание» подобных чужеродных структур на поверхность кристалла является энергетически выгодным процессом.

Образование кислородосодержащих комплексов фосфора, например оксигалогенидов  $\text{POCl}_3$ , внутри решетки нам кажется маловероятным. Во-первых, наличие атомов кислорода и радиофосфора в кристаллах хлорида калия — явление случайное; они находятся в весьма малых концентрациях, и соседство их маловероятно. Во-вторых, оксигалогениды фосфора характеризуются так же, как и ион  $\text{PO}_4^{3-}$ , тетраэдрическим расположением четырех связей, поэтому центральный ион фосфора должен был находиться в межузлии. Скорее всего кислородные соединения образуются на поверхности кристалла, куда мигрирует радиофосфор.

### § 3. О диффузии радиогенных благородных газов из твердых тел

Выше уже говорилось о том, что диффузия радиоактивных благородных газов из кристаллических и аморфных тел, содержащих их «материнские» вещества, явилась темой многочисленных исследований, выполненных так называемым «эманационным» методом. В этом случае процесс эманирования обычно рассматривается как некий метод физико-химического анализа, а проблема состояния атома инертного газа как примесного «центра» отодвигается на второй план. Тем самым механизм включения «дочернего» атома благородного газа в матрицу кристалла или аморфного тела не обсуждается, возможности образования химически связанных состояний исключаются а priori и круг научных проблем чрезвычайно сужается.

В ионном кристалле благородные газы могут образовывать соединения включения — клатраты. В этом случае атомы благородных газов «сидят» в более или менее глубоких ловушках, не теряя своего нейтрального характера. Возможны, однако, и зарядовые состояния с образованием истинной химической связи. В чисто диффузионных опытах вряд ли можно различить эти два случая, для этой цели следует привлечь такие методы, как ядерную гамма-резонансную спектроскопию (см. гл. XIV), но

---

\* Не следует предполагать, что фосфор в кристаллах в этом состоянии, действительно, пятикратно ионизирован.

даже диффузия дает важную и полезную научную информацию, не говоря уже о практическом значении самого явления. Заметим, что если в классическом эманационном методе подразумевается радиоактивность атома благородного газа, образующегося в результате распада предшественника (например, распада  $^{83}\text{Br}$  или  $^{83}\text{Rb}$  в случае возникновения  $^{83}\text{Kr}$  по одной из возможных схем  $^{83}\text{Br} \xrightarrow{\beta^-} ^{83}\text{Kr}$  или  $^{83}\text{Rb} \xrightarrow{E} ^{83}\text{Kr}$ ), то в общем случае возможно определение количества выделявшегося газа масс-спектрометрическим изотопным методом или методами газового анализа. Таким образом, «дочернее» вещество может быть стабильным — это обстоятельство не мешает проведению эксперимента.

Изучение процессов диффузии стабильных изотопов радиогенных благородных газов, возникших в минералах и космических телах в результате процессов радиоактивного распада таких естественных радиоактивных изотопов, как  $^{40}\text{K}$ , и в результате ядерных реакций, идущих под действием космических лучей, весьма существенно для выяснения генезиса тех или иных нуклидов. Являются ли они первичными элементами, возникли ли как продукты ядерных реакций, привнесены ли солнечным ветром, захвачены ли из атмосферы и т. д.? Исследование процессов диффузии само по себе недостаточно для ответа на эти вопросы, но оно в то же время совершенно необходимо.

Диффузионные опыты делают иной раз возможным выявление разнообразных гео- и космохимических процессов, протекавших в земной коре или космосе за время жизни данного террогенного или метеоритного образца. Однако при определении параметров процесса диффузии в подобных объектах экспериментатор сталкивается с рядом осложняющих обстоятельств, которые вынуждают существенно модифицировать привычные нам методы обработки опытных данных. Важнейшим параметром, определяемым в подобных экспериментах, является энергия активации этого процесса. При наличии «ловушек» различного вида измеренная величина может быть сложной природы. Энергия активации может оказаться распределенной по некоему энергетическому «спектру». В тех случаях, когда сделанное предположение действительно имеет место, кинетика процесса диффузии может быть рассмотрена по излагаемому ниже методу, аналогичному примененному при исследовании процесса отжига физических и химических нарушений, возникающих в кристаллах под влиянием корпускулярного или электромагнитного облучения [13].

Предположим сначала, что мы имеем дело с процессом диффузии, характеризуемым одним определенным значением энергии активации. Для случая тела произвольной формы (отжигаемого образца) всегда можно найти ряд ортогональных функций  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , для которых выполняется уравнение

$$\nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + \lambda_i \varphi_i(\mathbf{r}) = 0$$

и на границах тела  $\varphi_i=0$ . Здесь  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, проведенный из начала координат,  $\lambda_i$  — постоянная величина, определяемая размером и формой образца. Общее решение уравнения диффузии для интересующего нас случая имеет вид

$$c(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \varphi_i(\mathbf{r}) e^{-\lambda_i D t}, \quad (\text{IX.1})$$

где  $D$  — коэффициент диффузии, а коэффициенты  $a_i$  определяются распределением начальной концентрации аргона в образце  $c(\mathbf{r}, 0)$ .

Поскольку в ряду (IX.1) члены высокого порядка быстро уменьшаются, то при достаточно больших  $t$

$$c(\mathbf{r}, t) \approx a_2 \varphi_0(\mathbf{r}) e^{-\lambda_0 D t}. \quad (\text{IX.2})$$

Во многих экспериментальных случаях выражение (IX.2) оказывается практически справедливым в течение всего времени наблюдения. В качестве примера можно дать оценку времени релаксации  $\theta$ , необходимого для достижения этого асимптотического распределения, хотя бы в случае образца сферической формы радиуса  $\rho$ . Это время, в течение которого практически «затухнут» высшие члены ряда (IX.2), оказывается равным

$$\theta \approx (\lambda, D)^{-1} = \frac{\rho^2}{4\pi^2 D}. \quad (\text{IX.3})$$

Уравнение (IX.2) представляет собой временную зависимость, характеризующую реакцию первого порядка

$$\frac{dn}{dt} = -kn, \quad (\text{IX.4})$$

где  $k$  — константа скорости, а  $n$  — число «непрореагировавших» молекул — в нашем случае число атомов газа, оставшихся в образце к моменту времени  $t$ .

Если процесс диффузии осуществляется атомами благородного газа, находящимися в различных состояниях, с функцией распределения по энергиям активации  $p_0 = p_0(\epsilon) \left( \int_0^{\infty} p_0(\epsilon) \cdot d\epsilon \doteq 1 \right)$ , то количество газа, оставшегося в образце при изотермическом отжиге к моменту времени  $t$ , выразится в виде

$$p(t) = \bar{c}(t) V = \bar{c}_0 V \int_0^{\infty} p_0(\epsilon) f\left(\frac{Dt}{R^2}\right) d\epsilon. \quad (\text{IX.5})$$

Здесь  $\bar{c}(t)$  — средняя концентрация газа в момент времени  $t$ ,  $c_0$  — начальная концентрация,  $V$  — объем исследуемого образца,  $R$  — характеристическая длина, например радиус шара в случае образца сферической формы. Конкретный характер функции  $f$  определяется геометрическими условиями опыта (см. уравнение IX.1).

Заметим, что

$$D(\epsilon) = D_0 e^{-\epsilon/\tau}, \quad (\text{IX.6})$$

где  $\varepsilon$  — энергия активации, выражаемая обычно в эВ,  $\tau = kT$  и выражена также в эВ.

Как следует из (IX.5) и (IX.6), скорость потери газа при отжиге выразится равенством.

$$\frac{dp(t)}{dt} = V \frac{dc}{dt} = c_0 V \int_0^{\infty} p_0(\varepsilon) \frac{D e^{-\varepsilon/\tau}}{R^2} \cdot \frac{df(y)}{dy} d\varepsilon, \quad (\text{IX.7})$$

где

$$y = \frac{Dt}{R^2} = \frac{D_0 e^{-\varepsilon/\tau} \cdot t}{R^2}. \quad (\text{IX.8})$$

Если мы имеем дело с широким спектром энергии активации, то скорость потери аргона в первую очередь определяется экспоненциальной зависимостью функции  $e^{-\varepsilon/\tau} df/dy$  от  $\varepsilon$ . Возможная зависимость  $D_0/R^2$  от  $\varepsilon$  есть некоторое «возмущение», не учитываемое в нашей приближенной теории. Скорость потери газа в данный момент времени определяется тем самым диффузией тех атомов, для которых абсолютное значение величины  $e^{-\varepsilon/\tau} df/dy$ , рассматриваемой как функция  $\varepsilon$ , имеет максимум.

Характеристическая энергия активации  $\varepsilon_0$ , так сказать «ответственная» за диффузионные потери в данный момент времени, находится из равенства

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[ e^{-\varepsilon/\tau} f' \left( \frac{D_0 t}{R^2} e^{-\varepsilon/\tau} \right) \right] = \\ & = \frac{1}{\tau} e^{-\varepsilon/\tau} f'(y) - e^{-\varepsilon/\tau} \frac{D_0 t}{R^2} \cdot \frac{1}{\tau} e^{-\varepsilon/\tau} f''(y) = 0, \end{aligned} \quad (\text{IX.9})$$

где  $y$  определяется равенством (IX.8). Следовательно,

$$f'(y) + y f''(y) = 0. \quad (\text{IX.10})$$

Из функционального равенства (IX.8) следует

$$\frac{D_0 t}{R^2} e^{-\varepsilon/\tau} = \text{const}, \quad (\text{IX.11})$$

отсюда

$$\varepsilon_0 = \tau \ln Bt, \quad (\text{IX.12})$$

где  $B$  — постоянная.

Мы можем считать, что атомы, диффузия которых идет с энергией активации, меньшей  $\varepsilon_0$ , к моменту времени  $t$  покинули образец, а атомы с большей энергией активации процесса диффузии все еще «сидят» в образце.

Если аппроксимировать  $f(y)$  ступенчатой функцией, то мы получим приближенное равенство

$$p(t) = c_0 V \int_{\varepsilon_0}^{\infty} p_0 d\varepsilon. \quad (\text{IX.13})$$

Из равенств (IX.13) и (IX.12) следует

$$\frac{dp(t)}{dt} = c_0 V p_0(\varepsilon_0) \frac{d\varepsilon_0}{dt} = -c_0 V p_0(\varepsilon_0) \cdot \frac{\tau}{t}. \quad (\text{IX.14})$$

Окончательно получаем

$$p_0(\varepsilon) = p_0 [\tau \ln Bt] = -\frac{t}{\tau} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{c_0 V}. \quad (\text{IX.15})$$

Этот результат позволяет определить вид спектра энергий активации из данных опытов по удалению газа при изотермическом прогреве. Энергия активации при этом определена лишь с точностью до аддитивной постоянной  $\ln B$ . Поэтому невозможно довольствоваться отжигом образца при одной определенной температуре. Необходимо выполнить серию опытов при нескольких значениях  $\tau$ . Полученные таким образом спектры энергии

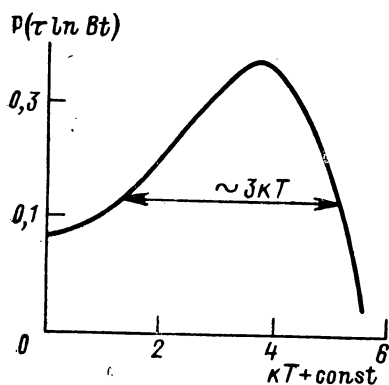


Рис. 44. Расчетная форма моноэнергетической линии.

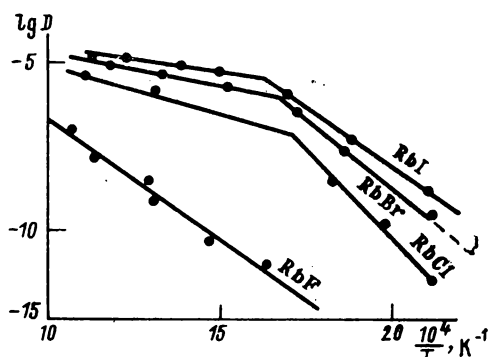


Рис. 45. Коэффициенты диффузии криптона в галогенидах рубидия как функция  $1/T$  ( $\Phi t \sim 10^{14}$  нейтр/см $^{-2}$ ).

активации или их отдельные участки могут быть совмещены (приведены к одному и тому же положению) лишь при выборе определенного значения постоянной  $B$ . Мы находим тем самым неизвестное нам начало отсчета на оси энергий  $\varepsilon_0$ .

Заметим, что экспериментальное определение вида спектра энергий активации процесса диффузии весьма чувствительно к ошибкам опыта. Кроме того, разрешающая способность предложенного нами приближенного метода обработки экспериментальных данных порядка  $3kT$ , т. е. порядка 0,1 эВ, в обычной для отжига области температур около 1000 К. В качестве примера размывания спектра, вызванного самим методом расчета, на кривой рис. 44 представлен вид рассчитанного по формуле (IX.15) спектра для случая диффузии из сферы с одной единственной энергией активации.

В заключение следует отметить, что вопрос о том, насколько рационально обрабатывать экспериментальные данные по предлагаемой схеме, в частности, возможно ли найти такое значение частотного фактора  $B$ , при котором совмещаются кривые, полученные по формуле (IX.15). — для ряда изотерм отжига, —

конечно, зависит от того, выполняются ли те физико-химические постулаты, которые положены в основу расчета. Вполне вероятно, что по крайней мере в ряде случаев подобные кривые не будут совмещаться ни при каком значении  $B$ . Тем самым выяснится, что по опытным данным спектр энергии активации, выражаемый функцией  $p_0(\epsilon_0)$ , не характеризует, как это предполагалось в самом начале, первоначальное состояние атома газа до отжига минерала. Действительно, при отжиге несовершенных кристаллов, особенно при температуре выше  $(0,5-0,7)T_s$ , где  $T_s$  — температура плавления, происходят количественное и качественное изменения числа и вида дефектов кристалла, могущих быть ответственными за распределение и величину энергии активации процесса диффузии радиогенного газа. Этот процесс может оказаться весьма сложным, и найденное из высокотемпературных опытов энергетическое распределение может оказаться совершенно не соответствующим первоначальному энергетическому спектру процесса диффузии в непрогретом кристалле.

Было бы небесполезным попытаться сопоставить данные по диффузии с результатами, полученными при изучении процесса отжига параллельных проб другими физико-химическими методами. Следует заметить, что процессы отжига вообще весьма сложны и хотя получаемые из подобных экспериментов сведения и весьма существенны, но ни для одной из многочисленных изученных до сих пор систем нет по сути дела однозначной и полной интерпретации процесса. Многочисленные применения диффузионного анализа для целей гео- и космохимии благородных газов, так же как и обсуждение полученных результатов с точки зрения решения ряда задач космологии, даны в недавно вышедшей из печати книге Ю. А. Шуколюкова и Л. К. Левского [14], к которой мы и отсылаем читателя.

Обратимся теперь к более простым примерам, взятым из лабораторной практики последних лет. На рис. 45 представлены результаты определения коэффициентов самодиффузии радиоактивных изотопов криптона, образующихся в галогенидах рублидия при облучении кристаллов в атомном реакторе [15]. При низких температурах энергия активации больше, при высоких — ниже. Исключением является фторид рублидия. В этом последнем случае излом на кривой зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры не наблюдается. Подобные кривые, как мы увидим далее, характерны (сравни рис. 58, гл. XII) для случая, когда в области низких температур примесь (в данном случае Кг в смеси с другими образующимися благородными газами) выпадает в самостоятельную фазу, растворяясь при более высокой температуре. При низких температурах криптон «выделился» в виде димеров,\* тримеров или (что более вероятно) макроскопических пузырьков, локализованных

\* Х. Гаус [16] предполагает образование подобных димеров на «ловушках» радиационной природы.



преимущественно на нарушенных участках кристаллической решетки.

При выделении атомов радиогенных благородных газов в самостоятельную фазу, т. е. при образовании включений в виде пузырьков, эффективный коэффициент диффузии падает. Если рассматривать такой пузырек радиуса  $R$ , как пору в кристаллах, то грубые оценки показывают, что коэффициент диффузии, описывающий броуновское перемещение поры  $D_R$ , связан с объемным коэффициентом диффузии атомов газа  $D_V$  соотношением  $D_R = D_V (a/R)^3$ , где  $a$  — диаметр вакансии, содержащей внедренный атом, т. е. величина порядка межатомного расстояния в кристалле. Ясно, что если включенный пузырек состоит из  $n$  атомов, то отношение  $D_R/D_V \simeq \frac{1}{n}$ . Более того, величина  $R^3$  растет быстрее числа атомов  $n$ , так как с ростом пузырька внутреннее давление в нем падает. Заметим, что именно поэтому слияние пузырьков газа в урановых тепловыделяющих элементах атомных реакторов приводит к технологически вредному «распуханию», иначе «свеллингу». Таким образом, не пренебрегая возможной миграцией мелких пузырьков, мы все же вынуждены основные диффузионные дефекты отнести на счет растворенных атомов.

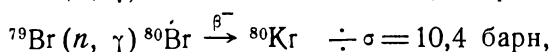
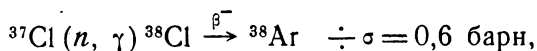
При нагревании до температуры Таммана ( $T \sim (0,5—0,7) T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления) и выше решетка «залечивается», растворяя одновременно криптон, приобретающий тем самым способность к диффузии. Энергия активации процесса «растворения» легко определима, она порядка одного электрон-вольта\* ( $Kr/RbCl \div 1,48$  эВ,  $Kr/RbBr \div 1,2$  эВ,  $Kr/RbJ \div 1,10$  эВ).

Непосредственные эксперименты показывают, что при облучении галогенов в реакторе интегральным потоком  $\Phi \simeq 10^{17}$

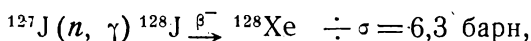
$\frac{n_0}{\text{см}^2}$  образуется около  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$   $^{80}\text{Kr}$  ( $^{79}\text{Br}(n, \gamma) \rightarrow ^{80}\text{Br} \xrightarrow{\beta^-} ^{80}\text{Kr}$ ),

около  $1,60 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$   $^{82}\text{Kr}$  ( $^{81}\text{Br}(n, \gamma) \rightarrow ^{82}\text{Br} \xrightarrow{\beta^-} ^{82}\text{Kr}$ ) на 1 г. брома и соответственно (по реакции  $^{127}\text{J}(n, \gamma) \rightarrow ^{128}\text{J} \xrightarrow{\beta^-} ^{128}\text{Xe}$ ) порядка  $1,5 \times 10^{-3} \text{ см}^3$   $^{128}\text{Xe}$  на 1 г иода [17].

Особенное поведение фторида, вызывающее некоторое удивление автора [14], объясняется без всякого труда. Действительно, при облучении хлора, брома и иода реакции  $(n, \gamma)$ , приводящие к образованию стабильных изотопов аргона, криптона и ксенона, идут с относительно большими сечениями:



\* Строго говоря, дело идет о растворении некой смеси благородных газов Kr, Ar, Xe, образовавшихся в результате различных ядерных реакций.



где 1 барн =  $1 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup> =  $1 \cdot 10^{-28}$  м<sup>2</sup>. Выделение самостоятельной газовой фазы вполне возможно. В случае же фтора реакция  $^{19}\text{F}(n, \gamma)^{20}\text{F} \xrightarrow{\beta^-} ^{20}\text{Ne}$  идет с сечением, меньшим сотой барна, и в RbF образования газовой фазы при интегральной дозе  $10^{17}$  н<sub>0</sub>/см<sup>2</sup> в опытах Феликса, видимо, не наблюдается. Заметим, что радиоактивные изотопы криптона, служившие в данных опытах индикатором, образуются по реакции  $\text{Rb}(n, p)\text{Kr}$ , также идущей с малым выходом.

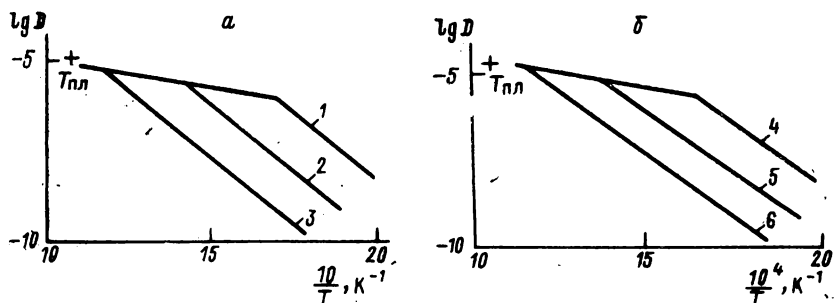


Рис. 46. Температурная зависимость коэффициентов диффузии инертных газов при различных значениях интегрального потока нейтронов  $\Phi t$ .

$\alpha$  — диффузия KBr в RbBr;  $\delta$  — диффузия Kr и Xe в RbJ. Значения  $\Phi t$ : 1, 4, —  $10^{14}$ ; 2 —  $4 \cdot 10^{14}$ ; 3 —  $6 \cdot 10^{14}$  нейтр/см<sup>-2</sup> для  $^{80}\text{Kr}$ ; 5 —  $10^{14}$  нейтр/см<sup>-2</sup> для  $^{80}\text{Kr}$ ; 6 —  $10^{14}$  нейтр/см<sup>-2</sup> для  $^{129m}\text{Xe}$ .

Не удивительно также, что температура перехода от низкотемпературного «крутого» участка диффузионной кривой (рис. 46) к «пологому» высокотемпературному есть функция интегральной дозы. При меньшем числе радиационных дефектов и менее глубоких нарушениях кристалл залечивается легче, растворяя при этом газовую примесь.

Рядом исследователей было проведено систематическое изучение диффузии благородных газов в большом числе ионных кристаллов. В работах [18, 19] была исследована диффузия криптона и ксенона в монокристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , допированных ураном ( $\sim 0,05$  атм. %). Исследованные образцы облучались в реакторе интегральным потоком  $10^{16}$  нейтронов/см<sup>2</sup>. В качестве индикаторов служили как осколки деления урана ( $^{88}\text{Kr}$  и  $^{133}\text{Xe}$ ), так и продукты реакций  $(n, p)$  и  $(n, \alpha)$ , например,  $^{40}\text{Ca}(p, \alpha)^{37}\text{Ar}$ . В табл. 12 приведены диффузионные параметры изученных систем.

На рис. 47 представлены окончательные результаты для всех трех щелочноземельных фторидов. На этом же рисунке приведены результаты определения коэффициентов самодиффузии

ионов фтора, рассчитанные по данным измерения электропроводности ( $T_{\text{мр}}$  — температура плавления). Напомним (см. гл. IV, § 3), что в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов подвижны анионные дефекты по Френкелю [20—24]. Энергии активации процесса самодиффузии в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  составляют 2,13, 2,14 и 1,64 эВ соответственно.

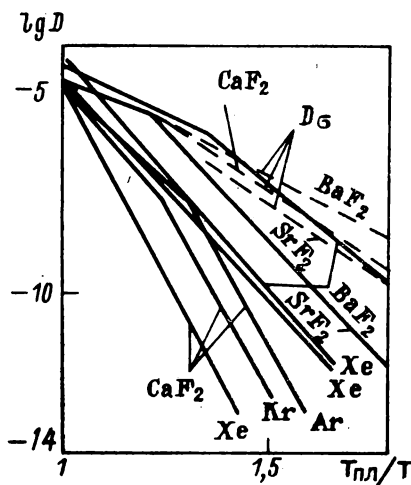


Рис. 47. Сравнение коэффициентов диффузии благородных газов в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  с коэффициентом диффузии анионов фтора  $D_{\text{F}^-}$ , рассчитанным из ионной проводимости.

$T_{\text{пл}}$  — температура плавления.

Зависимость коэффициентов диффузии Ag, Kг от температуры для всех трех фторидов щелочноземельных металлов одинакова, что, видимо, свидетельствует об одинаковом механизме диффузии. Авторы [19] склоняются в пользу межузельного механизма миграции благородных газов в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

В пользу этого предположения Феликс приводит результаты опытов по определению коэффициентов диффузии Ag, Kг, Хе и  $\text{F}^-$  — ионов при температуре, близкой к точке плавления. Все значения коэффициентов диффузии имеют практически одну и ту же величину  $(1 \div 4) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  (см. табл. 12).

В работах [25, 26] исследовалась диффузия благородных газов в галогенидах цезия.

Монокристаллы  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Cs}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{Cl}$ ,  $\text{Cs}_{0,98}\text{Rb}_{0,02}\text{Cl}$  и  $\text{Cs}_{0,99}\text{J}$  были облучены в реакторе нейтронной дозой ( $E_n \geq 10 \text{ кэВ}$ )  $5,8 \cdot 10^{15} \text{ н/см}^2$ . Радиоактивные благородные газы получались по реакциям  $^{41}\text{K}(n, r)^{41}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Rb}(n, p)^{85\text{м}}\text{Kr}$  и  $^{133}\text{Cs}(n, p)^{133}\text{Xe}$ . Эта работа была предпринята с целью выяснения влияния фазовых переходов в решетке  $\text{CsCl}$  на процессы диффузии благородных газов.

Интересно, что при фазовом переходе из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу коэффициенты диффузии Ag, Kг и Хе соответственно увеличиваются в 150, 30 и 1,5 раза, а ионная проводимость уменьшается в 100 раз. Авторы приходят к выводу, что в  $\alpha$ - $\text{CsCl}$  благородные газы мигрируют по вакансионному механизму, в  $\beta$ -фазе — по межузельному механизму.

Было исследовано влияние интегральной дозы нейтронного облучения (от  $19 \cdot 10^{12}$  до  $1,6 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$ ) на диффузию  $^{39}\text{Ag}$  и  $^{41}\text{Ag}$  в монокристаллах хлорида калия в интервале температур  $20\text{—}750^\circ \text{C}$  [27—30]. На рис. 48 изображена температурная за-

Таблица 12

**Диффузионные параметры благородных газов во фторидах  
щелочноземельных металлов**

Фторид	$T_{пл}$	Газ	$\frac{T_{пл}}{T_k}$	$D_{пл},$ см <sup>2</sup> /с	$D_0$	$Q,$ эВ	$D_{пл},$ см <sup>2</sup> /с	$D_0$	$Q,$ эВ
				Высокие температуры $T > T_k$			Низкие температуры $T < T_k$		
CaF <sub>2</sub>	1360	Ar	1,3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	3,0	—	$10^{10}$	6,0
		Kr	1,25	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^5$	3,4	—	$10^{10}$	6,0
		He	—	—	—	—	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$10^{10}$	6,0
SrF <sub>2</sub>	1450	Kr	1,2	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^2$	1,2	—	$3 \cdot 10^7$	3,7
		He	—	—	—	—	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^6$	3,7
BaF <sub>2</sub>	1280	Kr	1,4	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^0$	1,5	—	$1 \cdot 10^5$	2,6
		He	—	—	—	—	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^7$	3,5

Примечание.  $D_{пл}$  — коэффициент диффузии в точке плавления;  $T_{пл}$  — температура плавления;  $T_k$  — температура перелома на кривой диффузии (см. рис. 47).

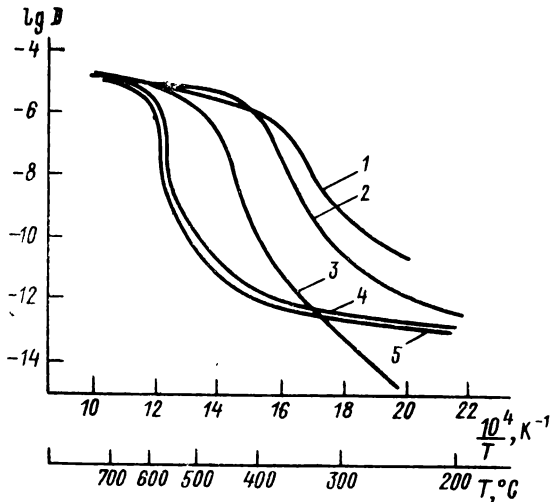


Рис. 48. Коэффициент диффузии аргона в KCl как функция  $1/T$ .

Интегральный поток: 1 —  $9 \cdot 10^{13}$ ; 2 —  $9 \cdot 10^{14}$ ; 3 —  $5 \cdot 10^{15}$ ; 4, 5 —  $1, 2 \cdot 10^{16}$  нейтр/см<sup>2</sup>. 4, 5 — кривые для одного образца при измерениях  $^{38}\text{Ar}$  и  $^{41}\text{Ar}$  соответственно.

висимость коэффициентов диффузии для разных доз облучения. Кривые получены в экспериментах с непрерывно увеличивае-

мой температурой после облучения образцов. В области температур 350—700°С с увеличением дозы от  $9 \cdot 10^{13}$  до  $1,2 \times 10^{18}$  н/см<sup>2</sup> коэффициент диффузии уменьшается на 5—6 порядков. При более низких температурах зависимость от дозы облучения более сложная, а в области выше 650—700°С коэффициент диффузии практически не зависит от облучения. Более подробно вопрос о действии ионизирующих излучений на диффузию в твердых телах рассмотрен в обзоре Аркеяна [31]. Ограничимся ссылками на работы [1, 2, 32, 33] по диффузии радиогенных инертных газов в окислах.

Легко видеть, что кратко описанные нами опыты осложнены радиационными эффектами и образованием довольно сложного спектра наведенных примесей, в том числе и отличных от благородных газов. Следовало бы дополнить эти эксперименты тщательным исследованием диффузии радиоактивных благородных газов, образующихся за счет радиоактивного распада изотопов щелочного металла, например, <sup>83</sup>Rb или галоида, входящего в состав соответствующего кристаллического вещества.

Целесообразно упомянуть о возможности определения состояния примесных инертных газов в ионных кристаллах, используя метод «каналирования». Изучение кристаллических дефектов этим методом описано в ряде прекрасных обзоров (см., например, [3]), однако в области ионных кристаллов работа в этом направлении лишь начинается. При облучении кристалла какими-либо частицами, например протонами, условия их прохождения зависят от направления падающего пучка. Известно, что частица, движущаяся внутри полости, ограниченной совокупностью соседних параллельных друг другу цепочек из атомов, испытывает в результате электростатического взаимодействия с атомами решетки переменные отражения от стенок канала. Таким образом, в кристалле существуют определенные направления сравнительно легкого проникновения движущихся по этим направлениям «канализованных» частиц. Рассеяние под значительным углом, вызванное тем или другим центром рассеяния, естественно, вызывает деканализацию.

С другой стороны, ряд направлений (например, густо усеянных атомами кристаллической решетки) «блокирован» для движения. Естественно, что эффекты каналирования и блокирования сказываются как на угловом распределении отраженных частиц, так и на угловом распределении частиц в пучке, прошедшем через кристалл. Это распределение существенно зависит от взаимной ориентации падающего пучка и кристалла. Точечные дефекты (в особенности примесные центры) оказывают влияние на процесс каналирования. Комбинируя технику ретро-диффузии (диффузионного отражения) и блокирования, Мацке и Джонс [35] изучали положение атомов инертных газов в KCl, CaF<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub>. Было, например, установлено, что радон во

всех трех кристаллах находится в межузлиях.\* Ксенон в кристаллах KCl не сидит в узлах кристаллической решетки, т. е. не образует раствор замещения.

В заключение заметим, что эффект каналирования должен сказываться и на распределении самих атомов благородных газов, если они возникли в результате какой-либо ядерной реакции, например деления. Действительно, подобные атомы отдачи, попав в канал, могут полностью погасить в нем свою энергию, не вызывая столкновений, приводящих к выбиванию ионов кристаллической решетки «хозяина». Таким образом, какая-то, и, вероятно, значительная, часть атомов инертных газов (Kr, Xe) «застревает» в каналах, не распределяясь, как можно было бы ожидать, вполне равномерно и изотропно по всему телу кристалла. Количественных оценок этого эффекта пока что нет.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindner R., Matzke H. Diffusion von Xe-133 in Uranoxyd verschiedenen Sauerstoffgehaltes. — *Zs. Naturforschung.*, 1959, Bd. 14 A, Nr 516, S. 582—584.
2. Matzke H., Lindner R. Diffusion von Xe<sup>133</sup>, Rn<sup>222</sup> und J<sup>131</sup> in Thoriumoxyd. — *Zs. Naturforschung.*, 1960, Bd. 15 A, Nr 7, S. 647—648.
3. Старик И. Е. Основы радиохимии. Л., 1969. 648 с.
4. Ширяева Л. В., Толмачев Т. М. О химическом поведении Mo<sup>99</sup>, образующегося при облучении соединений урана нейтронами. — *Атомная энергия*, 1957, т. 5, № 10, с. 318—320.
5. Ширяева Л. В., Толмачев Ю. М. О химическом поведении Mo<sup>99</sup>, образующегося при облучении окислов урана медленными нейтронами. — *Атомная энергия*, 1959, т. 6, вып. 5, с. 528—532.
6. Либби В. Ф. Химия атомов с большой энергией, возникающих при ядерных реакциях. — В кн.: Химическое действие излучений большой энергии. Пер. с англ. М., 1949, с. 207—229.
7. Chemla M. Diffusion du <sup>32</sup>P et du <sup>35</sup>S dans le chlorure de sodium. — *«Compt. rend. Acad. Sci.» (France)*, 1951, t. 232, N 16, p. 1553—1555.
8. Chemla M. Coefficients de diffusion thermique du <sup>32</sup>P et du <sup>35</sup>S dans le chlorure de sodium. — *«Comp. rend. Acad. Sci.» (France)*, 1951, t. 232, N 26, p. 2424—2426.
9. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Банасевич С. Н. и др. Диффузия и электрохимическая миграция P<sup>32</sup> в кристаллах KCl, облученных протонами с энергией 660 МэВ. — *«Физика твердого тела»*, 1961, т. 3, вып. 2, с. 398—407.
10. Барановский В. И., Мурин А. Н. О расчете сечений образования продуктов реакции глубокого отщепления. — *Изв. Акад. наук СССР, сер. физ.*, 1961, т. 25, № 7, с. 882—892.
11. Frederics W., Scott A. Transference experiments on lead and thallous ions in potassium chloride crystals. — *«J. Chem. Phys.»*, 1958, vol. 28, No 2, p. 249—252.
12. Lunden A. On the existence of complex ions in solid 'salts'. — *«J. Chem. Phys.»*, 1959, vol. 30, No 1, p. 323—324.
13. Мурин А. Н., Банасевич С. Н., Морозова И. М. К вопросу о диффузии радиогенных газов из минералов. — *«Геохимия»*, 1962, № 10, с. 878—879.

---

\* В этой же работе показано, что Po образует раствор замещения в UO<sub>2</sub> и внедрения в KCl и CaF<sub>2</sub>.

14. Шуколюков Ю. А., Левский Л. К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., 1972. 335 с.
15. Felix F. W. Rare gas diffusion in neutron irradiated rubidium halides. — «Phys. Stat. Sol.», 1968, Bd. 27, Nr 2, S. 529—534.
16. Gauss H. Zur Theorie der Edelgasdiffusion in Alkalihalogenid Kristallen. — «Zs. Naturforschung», 1968, Bd. 23a, Nr 7, S. 985—991.
17. Мурин А. Н., Левский Л. К., Захарова А. Е. Получение стабильных изотопов криптона и ксенона при облучении галогенидов алюминия в реакторе. — «Атомная энергия», 1965, т. 19, вып. 5, с. 485—495.
18. Felix F. W., Seelig H. Neue experimentelle Möglichkeiten bei der Untersuchung der Diffusion von Edelgasen in spaltbarem Material. — «Nucleonik», 1967, Bd. 8, Nr 9, S. 389—392.
19. Felix F. W., Lagerwall S. J. Rare gas diffusion in alkaline earth fluorides (Kr, Xe in  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ). — «Phys. Stat. Sol.», 1969, Bd. 33, Nr 1, S. 85—89.
20. Roland W., Ure Jr. Ionic conductivity of calcium fluoride crystals. — «J. Chem. Phys.», 1957, vol. 26, No 6, p. 1363—1373.
21. Matzke H.  $\text{CaF}_2$  als Modells substanz für Diffusionsvorgänge in  $\text{UO}_2$ . — «J. Nuclear Materials», 1964, vol. II, No 3, p. 344—347.
22. Barsis E., Taylor A. Lattice disorder in some  $\text{CaF}_2$ -type crystals. — «J. Chem. Phys.», 1966, vol. 45, No 4, p. 1154—1158.
23. Barsis E., Taylor A.  $\text{F}^-$ -vacancy conductivity in  $\text{BaF}_2$ -crystals. — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, No 10, p. 4357—4362.
24. Barsis E., Taylor A. Interstitial conduction in  $\text{BaF}_2$ -crystals. — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, No 10, p. 4362—4367.
25. Felix F. W., Meier K. Zur Diffusion von Xenon in neutronbestrahlten Cs-Halogeniden. — «Zs. Naturforschung», 1967, Bd. 22a, Nr 12, S. 2075—2077.
26. Felix F. W., Meier K. Rare gas diffusion in neutron irradiated  $\text{CsCl}$  and  $\text{CsJ}$ . — «Phys. Stat. Sol.», 1969, Bd. 32, No 2, S. K 139—K 142.
27. Schmeling P. Influence of radiation damage upon the diffusion of argon in potassium chloride. — «Phys. Stat. Sol.», 1965, Bd. 11, Nr 1, S. 175—184.
28. Schmeling P. Diffusion and trapping of argon in irradiated ionic crystals. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, vol. 28, No 7, p. 1185—1196.
29. Felix F. W. Rare gas diffusion in neutron-irradiated potassium halides. — «Proc. Brit. Ceramic. Soc.», 1967, No 9, p. 273—278.
30. Felix F. W., Müller M. Untersuchung von Gitterdefekten aus dem Diffusionsverhalten von Argon in neutronenbestrahltem Kaliumchlorid. — «Angew. Chem.», 1969, Bd. 81, Nr 22, S. 934.
31. Аракелян В. Действие ионизирующих излучений на диффузию в твердых телах. — «Атомная техника за рубежом», 1969, т. 4, вып. 1, с. 29—38.
32. Felix F. W. Diffusion of fission-produced xenon in uradium oxide. — «Nukleonik», 1958, Bd. I, Nr 2, S. 66—67.
33. Felix F. W., Beer D. Report on inert gases in solids. Diffusion of  $\text{Ar}^{37}$  in neutron-irradiated  $\text{CaO}$  crystals. — «Nucleonik», 1968, Bd. 11, No 2, p. 106—107.
34. Quere J. Etude de défauts cristallins par canalisation. — «Annales de Physique», 1970, t. 5, No 2, p. 105—137.
35. Matzke H., Davies J. A. Location of inert gas atoms in  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{UO}_2$  crystals by  $\text{H}^+$  and  $\text{He}^{2+}$  "channeling" studies. — «J. Appl. Phys.», 1967, vol. 38, No 2, p. 805—808.

## Глава X. РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ «НАВЕДЕННЫХ» ПРИМЕСЕЙ

### § 1. Образование точечных дефектов под действием излучения

Мы начнем эту главу с краткого введения, посвященного некоторым вопросам радиационной физики ионного кристалла. Исследования по радиационной физике и химии необходимы для развития теории реального кристалла, имеют самостоятельный интерес и важны для практики в связи с разнообразными применениями атомной энергии [1]. При изучении дефектов в ионных кристаллах используется ряд методов изменения концентрации дефектов. В дополнение к таким воздействиям, как термический отжиг, пластическая деформация, введение различных примесей, можно применять оптическое излучение, рентгеновские и гамма-лучи, потоки частиц высокой энергии и т. п.

Радиационные дефекты в ионных кристаллах образуются преимущественно за счет электронного возбуждения. Для интересующего нас случая щелочно-галогидных кристаллов при малых и средних дозах облучения до  $10^{10}$ — $10^{11}$  эрг·см<sup>-3</sup> самыми массовыми радиационными дефектами являются различные «центры окраски». Подобные, созданные радиацией точечные дефекты вызывают избирательное поглощение света, обуславливая появление полос поглощения в области спектра, заключенного между краями собственного поглощения в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах.\* Наиболее интенсивная F-полоса соответствует центрам окраски, представляющим собой электрон, захваченный вакантным галогидным узлом (модель Де-Бура). F-центры могут образовывать агрегаты (M-, R-, N-центры). Конечным продуктом коагуляции F-центров являются коллоидные частицы. О дырочных центрах (V-центры и др.) мы специально говорить не будем, отметим лишь то, что их можно трактовать с квазихимической точки зрения как некие квазимолекулы или квазионы типа  $X_2^-$ , локализованные в двух соседних анионных узлах (V<sub>K</sub>-центр) или в узле и междоузлии. В последнем случае мы говорим об H-центре. О более сложных образованиях можно прочесть хотя бы в [2]. Основная часть поглощенной энергии излучения запасается на F-центрах и образующихся из них агрегатов.

Как при облучении рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами, так и при бомбардировке кристаллов протонами рост концентрации F-центров происходит по двухстадийному закону. На кривой зависимости плотности F-центров от дозы наблюдаются начальный участок быстрого накопления концентрации F-центров и второй участок медленного роста плотности центров окраски.

---

\* Поглощение в инфракрасном диапазоне обусловлено оптическими колебаниями ионов решетки.



Начальный быстрый рост концентрации F-центров обусловлен захватом электронов, имеющимся до облучения анионными вакансиями, последующий этап сравнительно медленного накопления F-центров определяется преимущественно радиационной генерацией новых анионных вакансий. В общем случае в кристалле может быть несколько источников образования радиационных анионных вакансий, тогда кинетика накопления F-центров имеет многостадийный характер. Каждая ступень кривой накопления («волна») несет информацию об одном из микромеханизмов создания F-центров. Такие сложные кинетические кривые накопления F-центров наблюдаются в кристаллах галогенидов щелочных металлов, легированных двухвалентными примесями.

Механизм радиационного образования ионных дефектов в кристаллической решетке щелочно-галогидных кристаллов заведомо сложен. Не будем останавливаться на изложении существующих теорий, ограничась указанием на то, что механизмы, предложенные для объяснения процессов возникновения структурных дефектов под действием радиации, можно разделить на «электронные» (примером может служить многократная ионизация аниона с последующим электростатическим выталкиванием многократно заряженного иона в междоузлие) \* и происходящие под действием упругих соударений, в частности, сфокусированных самой кристаллической решеткой. Естественно, что передача кинетической энергии и импульса от налетевшей частицы происходит предпочтительно вдоль направлений плотной упаковки атомов в решетке. Подробное, хотя и вполне элементарное рассмотрение, показывает, что если угол между направлением скорости налетающей частицы и кристаллографическим направлением с плотной упаковкой ионов достаточно мал, скажем, лежит в пределах  $0-30^\circ$ , то процесс распространения импульса вдоль цепочки ионов приобретает линейный характер: происходит фокусировка импульса вдоль определенной прямой. По аналогии с фононами говорят о формировании и распространении фокусона — квазичастиц с весьма малым временем жизни порядка  $10^{-11}-10^{-10}$  с. Фокусоны могут проявляться в кинетических явлениях — диффузии и пластической деформации под действием облучения, при распылении и растворении твердых тел, при внутреннем трении и т. д. Фокусировка столкновений эффективна только при относительно небольших энергиях смещенных атомов порядка 200 эВ, при больших же энергиях удары мгновенно расфокусируются.

Образование «фокусонов» снижает пороговую энергию образования дефектов по Френкелю до нескольких эВ вместо ранее общепринятой (согласно Зейтцу и Келлеру) — 25 эВ. При фо-

---

\* Существуют многочисленные модификации подобного механизма Варли [3].

кусирующих столкновениях достаточно упругого взаимодействия фотоэлектронов с анионами решетки для образования анионной вакансии в начале и внедрения иона в конце цепочки соударений. Отметим, что в анионных рядах сфокусированные столкновения создаются только в направлении с кристаллографическими индексами  $[1, 1, 1]$ . Если смещенный атом попал в «канал» (см. конец предыдущей главы), то расстояние между вакансией и местом, где он остановится, увеличивается и тем самым добавочно возрастает устойчивость образования пары дефектов по Френкелю. Кроме того, в области дислокаций и других дефектов кристаллической решетки происходит сравнительно легкое выбивание атомов. Возможно, что события с малым энергетическим порогом смещения связаны с взаимодействием фокусон — дислокация. Наконец, в ионных кристаллах выбивание анионов может происходить при пониженном энергетическом пороге за счет предварительного смещения сравнительно легких катионов, а затем уже, при вторичном столкновении, и анионов. Так электроны (комптоновского рассеяния или другие) с энергией 500 кэВ могут сообщить при прямом столкновении анионам брома только 10 эВ. Однако электроны с той же энергией могут передать иону натрия около 35 эВ, который в свою очередь передаст бромов 25 эВ, что вполне достаточно для выбивания последнего из узла решетки.

## **§ 2. Проблемы химии «горячих» атомов в ионных кристаллах**

Наши знания о химических последствиях ядерных процессов в неорганических твердых телах [4—6] все еще недостаточны. Ядерные превращения, протекающие в газообразной или даже жидкой фазах, с точки зрения химии значительно проще. Ядерная реакция является в этом случае лишь средством для получения горячих атомов; зачастую можно пренебречь сопутствующими ей радиационными эффектами, ограничиваясь тем самым лишь реакциями горячих атомов с невозбужденными молекулами среды. В неорганических твердых телах такое ограничение или упрощение принципиально недопустимо. Пробеги атомов отдачи в этом случае малы, а радикалы и дефекты, возникшие в результате ядерного процесса или сопровождающего облучения (например, нейтронами и гамма-лучами в атомном реакторе), часто весьма долгоживущие образования, так что ближайшее окружение, а иногда и сравнительно далекие от горячего атома радиационно-нарушенные области кристалла принимают в его химической судьбе самое деятельное участие. Проблема химических и физических дефектов в ионном кристалле в этом случае начинает смыкаться с вопросами радиационной физики и химии твердого тела. Вопросы, которые при этом могут быть поставлены, можно сформулировать хотя бы таким образом:

1. Каково химическое состояние остановившегося атома отдачи?

2. Каковы радиационные нарушения (ионные и электронные дефекты) вблизи его и каковы размеры захваченной ими области?

3. В каких химических или квазихимических реакциях может участвовать атом отдачи в самом твердом теле?

4. В какие реакции вступит атом отдачи в процессе растворения и последующего радиохимического анализа продуктов реакции?

Если начать изложение с поиска ответа на последний вопрос, то сразу станет ясным, что все химические методы анализа продуктов реакции страдают тем, что в процессе растворения метастабильные промежуточные химические формы, содержащиеся в твердом теле, так или иначе разрушаются; «горячий» атом в процессе растворения реагирует не только с молекулами растворителя, но и с продуктами растворения ближайших «дефектов». Поэтому анализ не есть некая безразличная к условиям радиационного эксперимента химическая процедура и в конце концов мы стоим перед труднейшей задачей восстановления спектра состояний атомов отдачи в твердом теле по спектру продуктов радиохимического анализа.

До сих пор нет никакой схемы анализа (хотя бы для одного конкретного случая), которая гарантировала бы нам разделение и выделение всех продуктов ядерной реакции во всех состояниях стабилизации и окисления. Мы обычно плохо представляем себе, с какими процессами окисления и восстановления, рекомбинации радикалов, гидролиза, обмена и т. д. мы при этом имеем дело. Если анализ идет методом осаждения с изотопным или другими «носителями», то всегда возможен захват незащищенных продуктов, для которых по незнанию или по отсутствию соответствующих веществ не были подобраны «охранные носители», предупреждающие осаждение, особенно опасное в случае осадков с сильно развитой поверхностью. Обычно с достаточным основанием предполагают, что хроматографические методы в подобных случаях предпочтительнее, однако и их нельзя считать химически безразличными, т. е. химически нейтральными, полностью индифферентными.

Все сказанное отнюдь не означает, что радиохимические методы вообще бесполезны для установления состояния атомов и ионов, «наведенных» в твердом теле ядерными реакциями или возникшими в результате радиоактивного распада. Это совсем не так, особенно в случае ряда простых систем, хотя, конечно, мы не можем ожидать от них всегда полной и безупречной информации. К числу достоинств радиохимических методов следует в первую очередь отнести высокую чувствительность, т. е. возможность работать с примесными атомами в весьма низкой концентрации.

Ценные сведения о состоянии атомов отдачи и их реакций с окружающей средой можно получить, комбинируя радиохимический анализ с предварительным «отжигом», т. е. подвергая облученный образец термической или радиационной обработке. Возможен также отжиг под действием ультразвука, повышенного давления, облучения ультрафиолетом и т. п. Вообще при таком воздействии кристаллический образец «залечивается», что может наблюдаться с помощью ряда физических методов. Аналогично этому при применении радиохимической методики действие отжига регистрируется по изменению относительного содержания химических форм, выявляемых аналитически. Заметим, что практически во всех случаях изотермического отжига содержание отдельных химических фракций достигает величины псевдоплато (см., например, ниже рис. 52). Высота псевдоплато может зависеть от предварительной обработки до облучения путем нагрева, механического воздействия (растирания в ступке или мельнице), введения иновалентных примесей и т. п. Высота псевдоплато зависит от температуры отжига, дозы облучения заряженными частицами или гамма-квантами и т. д. В общем отжиг, проводимый в комплексе с радиохимическим анализом, столь же интересен и важен, как и отжиг в сочетании с физическими методами. Кроме того, вполне естественно, что одно не только не исключает, а хорошо дополняет другое.

### § 3. Химия атомов отдачи $^{35}\text{S}$ и $^{32}\text{P}$

Удачными и относительно хорошо изученными системами являются щелочно-галогидные кристаллы, в частности кристаллы  $\text{KCl}$ , в которых с помощью реакций  $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$  и  $^{35}\text{Cl}(n, \alpha)^{32}\text{P}$  или реакцией глубокого отщепления (под действием быстрых протонов) были индуцированы примесные радиоактивные атомы серы или фосфора. При отжиге низшие валентные формы радиофосфора (например,  $^{32}\text{P}^+$  и  $^{32}\text{P}^{3+}$ ), как мы уже знаем, переходят в  $^{32}\text{P}^{5+}$ . Насколько значительна при этом роль дефектов, в том числе и химических примесей в исходном кристалле, видно хотя бы из кривых рис. 49. Здесь изображены результаты изохроного отжига поликристаллических образцов и монокристаллов, выращенных различными методами (Кирополус и Харшау).

Электроны и электронные дырки, возникающие при облучении, захватываются «ловушками» физической и химической природы. В качестве последних выступают также и атомы отдачи. Если общее число таких ловушек очень велико, т. е. имеются хорошие условия для локализации электронных дырок (и, возможно, экситонов) с образованием V-центров и т. п., то на долю атомов радиофосфора достается малая их доля, так что отжиг низших валентных форм ( $\text{P}^0$ ,  $\text{P}^+$ ,  $\text{P}^{3+}$ ) до  $\text{P}^{5+}$  во время самого облучения происходит в незначительной степени. В этом случае

последующая термическая обработка дает сильный эффект. Так, например, случай поликристаллических образцов. В относительно свободном от дефектов-ловушек кристалле (не существует монокристаллов без дислокаций\* и без термических дефектов с концентрацией, много меньшей  $10^{16}$  дефектов в  $1 \text{ см}^3$ ) значительная часть электронных дефектов достигает примесных атомов фосфора, отжигая их тем самым до наиболее устойчивого состояния  $P^{5+}$ . В этом случае эффект последующего теплового отжига мал. Лишь при температурах выше  $250^\circ \text{C}$  наблю-

дается окисление, связанное, видимо, с диффузией ионных вакансий.

Опыты по облучению и отжигу кристаллов различной и, как правило, неопределенной чистоты необходимо дополнить исследованием образцов, легированных определенным количеством катионных или анионных примесей. Подобные эксперименты в той или иной степени описаны в целом ряде работ и, в частности, в [9, 10]. В первой из них изучено влияние на атомы отдачи в хлориде калия добавок двухвалентных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), во второй — двухвалентных анионов ( $\text{S}^{2-}$ ). Как и следовало ожидать, влияние различных по своей химической природе примесей противоположное: катионы вызывают повышенный выход восстановленных

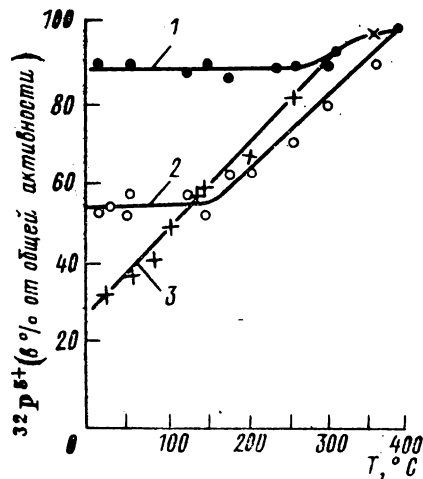


Рис. 49. Изохронный отжиг атомов отдачи фосфора при равномерном нагреве различных кристаллов  $\text{KCl}$  ( $t = 44$ , радиофосфор получен по реакции  $^{35}\text{Cl}(n, \alpha)^{32}\text{P}$ ).

1 — монокристалл „Харшоу“; 2 — монокристалл „Кирополус“; 3 — поликристаллический образец.

форм атомов отдачи фосфора, добавка анионов, наоборот, приводит к их окислению. Такого рода эффекты находят свое естественное объяснение в характере электронно-дырочных процессов, протекающих под действием сопутствующей радиации при нейтронной (протонной) бомбардировке кристаллов.

Повышенная дефектность катионной подрешетки в первом случае приводит к хорошим условиям локализации дырок в кристалле (образование V-центров), что «защищает» атомы отдачи от окисления. Во втором случае, наоборот, высокая концентрация анионных вакансий приводит (по закону действующему

\* Хотя, в принципе, дислокации термически неравновесны и лишь «заморожены» в кристалле.

щих масс) к пониженной концентрации катионных вакансий и тем самым ухудшает условия локализации дырок в облученных кристаллах, что в свою очередь облегчает окисление атомов от-

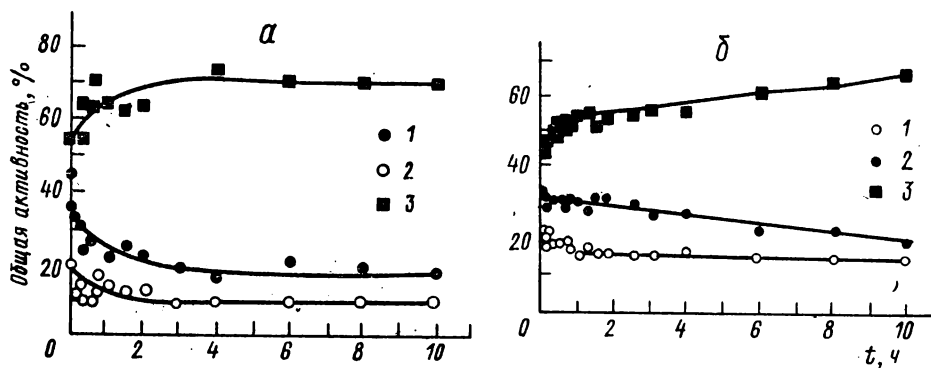


Рис. 50. Восстановление радиофосфора при оптическом обесцвечивании монокристаллов KCl (а) и KCl + CaCl<sub>2</sub> (б) светом с длиной волны  $\lambda = 560$  нм  
1 —  $p^{3+}$ ; 2 —  $p^{5+}$ ; 3 —  $p^{1+}$ .

дачи [11, 19]. Характерным является то обстоятельство, что низкий выход восстановленных форм атомов отдачи сопровождается чрезвычайно низкой концентрацией F-центров и других электронных центров окраски в кристаллах, допированных ионами  $S^{2-}$  [13, 14]. Такого рода корреляции между состоянием атомов отдачи и концентрацией F-центров или кинетикой их образования носят, очевидно, глубокий характер. Они успешно прослеживаются в процессе совместной генерации атомов отдачи и F-центров при облучении кристаллов KCl быстрыми протонами [15, 16] и подчиняются общим закономерностям концентрационного роста в соответствии с конкретными значениями сечений захвата электронов и дырок различными «физическими» и «химическими» дефектами кристалла.

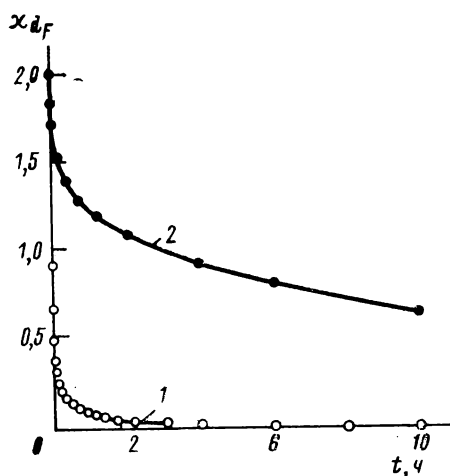
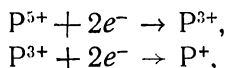


Рис. 51. Ослабление оптической плотности в максимуме F-полосы облученных протонами кристаллов KCl (1) и KCl + CaCl<sub>2</sub> (2) в процессе оптического обесцвечивания светом с длиной волны  $\lambda = 560$  нм.

Ряд авторов [7, 8, 17—19] наблюдали совершенно отчетливую связь между изменениями концентрации F-центров и P-центров различной степени окисления в процессе как термического, так и оптического отжига кристаллов. Рис. 50, заимствованный из работы [18], демонстрирует результаты фотоотжига атомов отдачи фосфора в чистых и допированных ионами  $\text{Ca}^{2+}$  монокристаллах хлорида калия. Из рис. 51 видно ослабление оптической плотности ( $\chi d_F$ ) в тех же образцах. Под действием света освобождающиеся из F-центров электроны восстанавливают высшие валентные формы  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{P}^{3+}$  до  $\text{P}^+$ . Падение фотоабсорбции (при 560 нм) говорит об уменьшении концентрации F-центров. Более быстрое разрушение F-центров влечет за собой и более быстрый эффект восстановления радиофосфора, что мы и наблюдаем у чистых кристаллов KCl по сравнению со смешанными кристаллами  $\text{KCl}:\text{CaCl}_2$ . В обоих случаях «емкость» химической формы  $\text{P}^{3+}$  по отношению к фотоэлектронам оказывается наименьшей среди всех трех форм.

Результаты опытов по фотохимическому восстановлению атомов отдачи позволяют сделать некоторые заключения о механизме такого рода превращений. По мнению Цыфки, в кристаллах происходит ступенчатое восстановление фосфора по реакции следующего типа:



где  $e^-$  — обозначает электрон.

Если следовать такой модели, то изменение количества промежуточной формы  $\text{P}^{3+}$  есть результат двух процессов — восстановления этой формы из более окисленной и превращения ее в менее окисленную. Эти процессы можно считать приблизительно мономолекулярными (при достаточном избытке освобождающихся фотоэлектронов). Тогда

$$\frac{dx_5}{dt} = -\sigma_5 x_5, \quad \text{а} \quad \frac{dx_3}{dt} = \sigma_5 x_5 - \sigma_3 x_3,$$

где  $x_5$  и  $x_3$  — соответственно количества форм  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{P}^{3+}$ , а  $\sigma_5$  и  $\sigma_3$  — соответствующие сечения захвата фотоэлектронов.

Поскольку фракция  $\text{P}^{5+}$  представляет собой набор наиболее сильно окисленных атомов отдачи, то маловероятно, чтобы сечение захвата  $\sigma_3$  было больше, чем  $\sigma_5$ . Если считать, что эти сечения примерно равны, т. е.  $\sigma_5 \approx \sigma_3 \approx \sigma$ , то скорость изменения фракции  $\text{P}^{3+}$  определяется только соотношением начальных концентраций  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{P}^{3+}$ . Поскольку отношение  $x_5/x_3$ , как правило, существенно больше единицы, то согласно модели Цыфки должен наблюдаться рост количества фракции  $\text{P}^{3+}$ , по крайней мере на начальной стадии обесцвечивания. Это противоречит экспериментальным данным. В действительности происходит монотонное уменьшение количества обеих окисленных форм  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{P}^{3+}$  и превращение их в одну форму  $\text{P}^+$ .

Проведенные авторами [18] дополнительные опыты с выделением радиоактивного фосфина  $^{32}\text{PH}_3$  дают основание предполагать, что на самом деле при фотоотжиге атомов отдачи наблюдается перераспределение радиофосфора из фракции окисления, т. е.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  или  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , во фракцию фосфина. По всей видимости мы сталкиваемся здесь с явлениями резкой перемены координации атома отдачи в результате захвата одного электрона, с переходом от электронной конфигурации  $sp^3$  к конфигурации, близкой к  $p^3$ . Трудно сказать, где и в какой момент происходит тот «скачок» — при обесцвечивании в кристалле или в процессе растворения облученных образцов. Так или иначе предпосылка для этого возникает вследствие захвата фотоэлектрона Р-центром.

Можно предположить, что оксианионным формам  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  в растворе соответствуют приблизительно тетраэдрические формы  $\text{PCl}_4^+$ ,  $\text{KPCl}_3^+$  и  $\text{K}_2\text{PCl}_2^+$  в кристалле. Такого рода «перепутанность» анионной и катионной подрешеток находит подтверждение в ряде работ по радиационной физике щелочно-галогидных кристаллов (см., например, [20]). Захват электрона такими четырехкоординированными фрагментами приводит к разрыву одной из связей и возникновению трехкоординированного фосфора, служащего «предшественником» радиоактивного фосфина, возникающего при растворении кристаллов.

Особого внимания заслуживает вопрос о роли дислокаций в химической судьбе атомов отдачи. Многие сложные эффекты часто объясняются влиянием дислокаций. Однако до сих пор в этом направлении выполнена единственная работа [21], однозначно связывающая концентрацию дислокаций в кристалле перед бомбардировкой с выходом различных радиоактивных форм атомов отдачи фосфора. Авторы достаточно убедительно показали, что изменение концентрации дислокаций в кристаллах  $\text{KCl}$  примерно на 4—5 порядков совершенно не сказывается на химическом состоянии радиофосфора в процессе протонной бомбардировки. Однако, небольшой восстановительный эффект был замечен для кристаллов  $\text{NaCl}$  лишь при очень высоких концентрациях дислокаций (более  $10^{10}$  см в  $1\text{ см}^3$ ). На основании этих результатов можно сделать вывод, что для тех образцов щелочно-галогидных кристаллов, с которыми обычно приходится иметь дело экспериментаторам, химическими эффектами влияния дислокаций на атомы отдачи можно пренебречь. Правда, участие дислокаций в термическом отжиге атомов отдачи остается до сих пор не исследованным.

В работе [22] постулируется, что термический отжиг, приводящий к образованию формы  $\text{P}^{5+}$  в растворе, идет через образование химической связи  $\text{P}-\text{Cl}$  в кристаллах  $\text{KCl}$ . В качестве «предшественников» возникшего в процессе растворения иона  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  предположены четырех- и пятивалентные формы, такие,

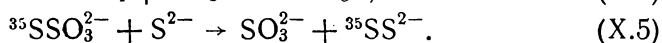
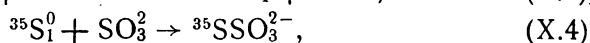
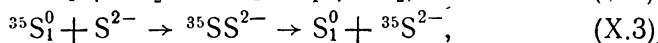
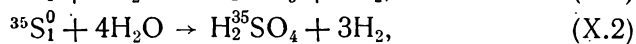
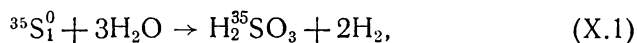


как  $[\text{PCl}_5]^-$  и  $[\text{PCl}_6]^-$ , гидролизующиеся при растворении. При потере электрона в процессах окисления во время отжига могли бы возникать аналогичные связи  $\text{P}-\text{Cl}$ .

Хотя кристаллические предшественники конечных окисленных форм фосфора, возникших при растворении, являются гипотетическими, однако можно высказать некоторые соображения относительно их реальности [23]. Существование пятикоординированного фосфора в виде  $\text{PCl}_5$  кажется маловероятным, поскольку координация такой формы противоречит структуре гранецентрированной кубической решетки. Если эта форма и возникает после ядерной отдачи в нарушенной области кристалла, то в процессе термического отжига, т. е. общего заживления кристаллической решетки, она будет без сомнения иметь тенденцию к исчезновению. Наиболее вероятными после ядерной отдачи, как мы говорили выше, кажутся различные тетраэдрические формы, например  $\text{PCl}_4$ , координация которых вполне совместима с межузельным положением фосфора, а сечение захвата электронов велико (что соответствует опытам по фотохимическому восстановлению атомов отдачи). В процессе же термического отжига выживают, очевидно, те формы, геометрия которых «вписывается» в окружающую матрицу. Такой наиболее устойчивой формой является шестикоординированный фосфор в состоянии  $sp^3d^2$ , которому, вероятно, отвечает ион с общей формулой  $[\text{PCl}_6]^{x-}$ .

Вторым интенсивно изучаемым в течение более 20 лет примесным атомом, возникающим за счет ядерных реакций, является радиосера  $^{35}\text{S}$ , образующаяся в атомном реакторе по формуле  $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ . С формальной точки зрения для случая щелочно-галогенидного кристалла эта реакция может быть записана в виде  $^{35}\text{Cl}^-(n, p)^{35}\text{S}^{2-}$ . Однако, несомненно, что электронная структура иона  $\text{S}^{2-}$  возмущается в результате перезарядки ядра, потери энергии при отдаче и т. п., и в каком именно состоянии атом отдачи стабилизируется в кристалле, сказать а priori трудно. Очевидно, это зависит от многих факторов. После растворения в воде в присутствии носителей  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. д. большая часть наведенной  $^{35}\text{S}$ -активности находится в окисленных формах, преимущественно в виде сульфата. Однако в ряде работ последних лет [24—31] было показано, что предшественниками, а возможно, и первичными фрагментами являются  $^{35}\text{S}^{2-}$ ,  $^{35}\text{S}^0$ , и, вероятно, также соединения вида  $\text{S}-\text{Cl}_x$ . Эти фрагменты можно представить в виде  $[\text{S}-\text{Cl}_x]^{y\pm}$ . В этом случае относительное распределение сильно зависит от дефектности кристаллической решетки.

Вопрос о том, стабилизируются ли атомы серы в нейтральной форме  $^{35}\text{S}_1^0$ , доставляет особые экспериментальные трудности, так как атомы серы при растворении окисляются водой, а в присутствии изотопных носителей реагируют и обмениваются с ними. При этом можно ожидать следующие реакции:



Благодаря изотопной обменной реакции (X.3), идущей в присутствии носителя — сульфида, можно предупредить окисление  $^{35}\text{S}^0$  и большую часть нейтральных атомов серы  $^{35}\text{S}_1^0$  можно выделить с фракцией  $^{35}\text{S}^{2-}$ . Но если носитель вносится в раствор не до, а после растворения облученных кристаллов, то атомы  $^{35}\text{S}_1^0$  выделяются в окисленной форме с фракциями  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  и  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  (см. уравнения (X.1) и (X.2)). Разность величин выхода фракций  $^{35}\text{S}^{2-}$ , определенных в обоих случаях, дает оценку выхода  $^{35}\text{S}_1^0$ . Результаты подобных опытов для ряда щелочно-галогенидных кристаллов представлены в табл. 13. В соответствии

Т а б л и ц а 13

Распределение активности  $^{35}\text{S}$  (%) после растворения облученного кристалла в 0,3 н. NaOH

Условия растворения	$^{35}\text{S}_1^0$	$^{35}\text{S}^{2-}$	$^{35}\text{SO}_3^{2-}$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	$^{35}\text{S}_1^0$	$^{35}\text{S}^{2-}$	$^{35}\text{SO}_3^{2-}$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$
	KCl				RbCl			
С носителем . . . . .	—	78	14	8	—	86	10	14
Без носителя . . . . .	—	38	26	36	—	35	36	29
	40	38	14	8	51	35	10	14
	NaCl				CsCl			
С носителем . . . . .	—	77	12	11	—	63	10	27
Без носителя . . . . .	—	46	33	21	—	24	6	70
	31	46	12	11	39	24	10	27

П р и м е ч а н и е. Окончательный результат выделен жирным шрифтом. со сказанным значение выхода  $^{35}\text{S}_1^0$ -фракции, приведенное в окончательном результате, есть разность выходов фракции  $^{35}\text{S}^{2-}$  в присутствии и в отсутствии носителя.

Эти опыты ничего не говорят о возможности образования химической связи  $^{35}\text{S}-\text{Cl}$  в галогенидах щелочных металлов. Результаты работы [30] позволяют, однако, утверждать, что в подобных кристаллах кроме  $^{35}\text{S}^0$  и  $^{35}\text{S}^{2-}$  возникают также две химические формы, трактуемые как соединения вида  $\text{S}-\text{Cl}_x$ . Одновременно сообщается, что облучение монокристаллов NaCl ионами  $^{35}\text{S}^+$  с энергией 40 кэВ в масс-сепараторе (ion-implantation) приводит к результатам, сходным с получаемыми в реакции  $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ . При использовании обоих методов после рас-

творения облученных кристаллов NaCl в растворе 4М KCN образуются «спектры» продуктов, представленные в табл. 13. Ионы CN<sup>-</sup> выступают при этом как ловушки, так как они реагируют с нейтральными атомами серы (с образованием CNS<sup>-</sup>) значительно быстрее молекул воды. Заметим, что энергия ядер отдачи реакции  $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$  составляет 31 кэВ, что близко к энергии «забываемых» ионов S<sup>+</sup>. Однако в последнем случае  $^{35}\text{S}^+$ -ионы внедряются лишь в поверхностные слои кристалла NaCl на глубину порядка 5μ, и как повышенная концентрация их, так и дефектность поверхности, в значительной мере обусловленная облучением, приводят к количественным различиям, наблюдаемым в табл. 14.

Таблица 14

**Выход различных форм  $^{35}\text{S}$  (%) в случае реакции  $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$  и облучения кристаллов NaCl ионами  $^{35}\text{S}^+$  (40 кэВ)**

Реакция	$^{35}\text{S}^{2-}$	CN $^{35}\text{S}$	$^{35}\text{SO}_3^{2-}$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$
$^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ . . . . .	46,1	9,6	21,5	22,8
Внедрение $^{35}\text{S}^+$ . . . . .	46,4	26,4	17,7	9,5

Не исключено, что повышенный выход окисленных форм серы в случае ядерной реакции определяется конверсионными и иными процессами возбуждения электронных оболочек атомов отдачи.

Термический отжиг облученных в реакторе кристаллов галогенидов щелочных металлов приводит к падению выхода фракции  $^{35}\text{S}^{2-}$ , за счет чего растет выход  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ . Рис. 52 показывает, что выход  $^{35}\text{S}^{2-}$  снижается после термической обработки облученных хлоридов калия, рубидия и цезия. Значение «псевдоплато» наиболее низкое для объемноцентрированной кубической решетки CsCl. Полученные кривые показывают, что процесс окисления не удовлетворяет уравнению реакции первого порядка, что следовало бы ожидать, если бы он осуществлялся за счет взаимодействия атомов этой фракции с ближайшими дефектами окружения. Окисление  $^{35}\text{S}^{2-}$  и других «предшественников» этой фракции, которые могут существовать в кристалле, во фракцию  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  протекает, возможно, через состояние вида  $^{35}\text{S}^0$  или некие промежуточные соединения S—Cl<sub>x</sub>. Нейтральные атомы, такие, как  $^{35}\text{S}_1^0$ , могут при этом занимать межузлия или вакантные анионные узлы. Обращение «предшественников»  $^{35}\text{S}^{2-}$  в «предшественники»  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  может обуславливаться как электронными процессами, так и диффузией атомов серы.

Дальнейшим доказательством присутствия атомарной серы являются результаты опытов [31], при которых облученные нейтронами кристаллы KCl не растворялись в воде, а выдержива-

лись при температуре в  $350^{\circ}\text{C}$  в этане. При этом атомы  $^{35}\text{S}$ , диффундировавшие к поверхности, как бы «экстрагировались», а продукты «экстракции» подвергались затем радиохроматографическому анализу. Было обнаружено, что большая часть активности находится в форме  $\text{H}_2^{35}\text{S}$ . Атомы  $^{35}\text{S}$  улавливаются также свободными радикалами. Если в качестве источника радикалов использовать метил-йодид или азометан, то при температуре в  $350^{\circ}\text{C}$  мы получаем (в газовой фазе)  $(\text{CH}_3)_2^{35}\text{S}$  и  $\text{CH}_3^{35}\text{SH}$ . Следует, однако, отметить, что состояние атомов серы, продиффундирующих на поверхность кристалла, скорее всего отлично от состояний в теле кристалла, не говоря уже об отжиге при  $t = 350^{\circ}\text{C}$ . Возможны лишь некоторые косвенные выводы из результатов подобных опытов.

Добавочную информацию о процессах, протекающих при взаимодействии атомов отдачи с растворителем, несут эксперименты по изучению влияния кислотности среды на выход различных радиоактивных фракций атомов отдачи. Такие исследования были выполнены на ряде систем, в частности при изучении атомов отдачи мышьяка в кристаллах  $\text{LiBr}$  [32].

Авторами была обнаружена сложная и немонотонная зависимость выхода пентавалентного мышьяка из облученных кристаллогидратов  $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$  от величины pH. Примечательно, что безводный  $\text{LiBr}$  и дигидрат не проявили подобной зависимости. Поэтому такое поведение моногидрата нужно приписать присутствию в облученном кристалле какой-то промежуточной формы, реакция которой с водой сложным образом зависит от pH. В безводном  $\text{LiBr}$  или его дигидрате эта форма отсутствует или существует в очень малых количествах. К сожалению, более подробного исследования поведения атомов отдачи в этих системах не последовало. Неопределенность описанных в [32] результатов связана частично с отсутствием в работе сведений о степени обесцвечивания применявшихся образцов (т. е. их фотохимической истории).

Такой неопределенности до некоторой степени лишены работы [33, 34], в которых изучалась зависимость состояния растворенных атомов от pH раствора отдачи как в случае темновых, так и полностью оптически обесцвеченных кристаллов. Монокристаллы  $\text{KCl}$ , допированные кальцием, облучались протонами высокой энергии, и изучалось химическое состояние атомов

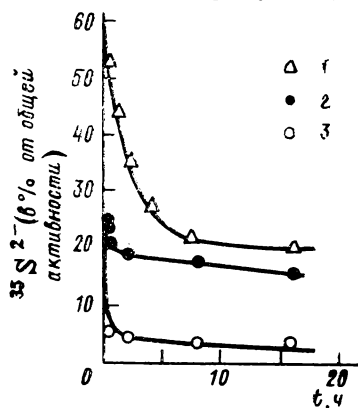


Рис. 52. Изотермический отжиг при  $180^{\circ}\text{C}$  фракции  $^{35}\text{S}^{2-}$  в галогенидах щелочных металлов (реакция  $^{35}\text{Cl} (n, p) ^{35}\text{S}$ ).  
1 —  $\text{RbCl}$ ; 2 —  $\text{KCl}$ ; 3 —  $\text{CsCl}$ .

отдачи радиофосфора после растворения образцов. На рис. 53 показано изменение выхода фракций  $P^+$ ,  $P^{3+}$  и  $P^{5+}$  в зависимости от значения pH. При  $pH \approx 3$  наблюдается относительно по-

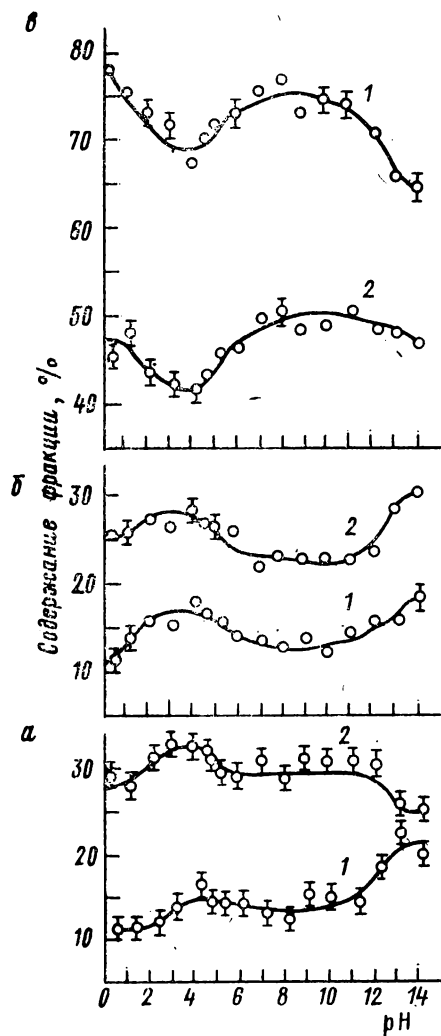


Рис. 53. Влияние кислотности среды на выход радиоактивных фракций фосфора.

а —  $P^{5+}$ ; б —  $P^{3+}$ ; в —  $P^{1+}$ .  
1 — полностью оптически обесцвеченные кристаллы; 2 — темновые кристаллы.

вышенный выход описанных форм атомов отдачи  $P^{3+}$  и  $P^{5+}$ , причем зависимость практически одинаковая как для темновых, так и обесцвеченных кристаллов. Как при переходе в более кислую, так и в нейтральную области наблюдается увеличение выхода фракции восстановленного фосфора. Эту закономерность авторы объясняют на основании конкуренции двух тенденций, имеющих, очевидно, место при растворении — образовании четырехкоординированного (через переходный комплекс с неустойчивой электронной конфигурацией  $dsp^3$ ) или трехкоординированного атома радиофосфора. Эта конфигурация определяется относительной концентрацией гидроксильных и гидроксониевых ионов в растворе. Наблюдаемое при  $pH \approx 12$  различие в поведении радиофосфора при растворении темновых и обесцвеченных кристаллов говорит о том, что в щелочной среде конечная форма стабилизации атома отдачи зависит от реакции его непосредственного окружения с частицами растворителя или реакции атома отдачи с продуктами радиолитического распада кристалла, обладающими достаточным временем жизни для взаимодействия с атомами отдачи в растворе. Таким непосредственным агентом может быть гидратированный ион (освобождающийся из F, M и других электронных центров окраски), так как наблюдаемый эффект восстановления радиофосфора имеет место только в

цветных кристаллах. Поскольку восстановление касается в основном только соотношения форм  $P^{3+}$  и  $P^{5+}$ , то можно думать, что оно не связано с изменениями в строении координационной сферы гидратированных атомов отдачи. Надо надеяться, что дальнейшие опыты в этом направлении с применением иных растворителей и при различных температурах прольют дополнительный свет на сложные процессы перехода микроколичеств радиоактивных примесей из кристаллической матрицы в раствор. Неоценимую помощь в этом отношении способны, очевидно, оказать эксперименты по Мессбауэр-эффекту при быстром замораживании растворов. Такие опыты в настоящее время ведутся в ряде лабораторий. Описание некоторых возможностей метода ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) дано в гл. XIV.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Троицкий О. А., Штейнберг В. Г. Радиационная физика прочности металлических кристаллов. М., 1969. 79 с.
2. Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Анненков Ю. М. и др. Радиационные дефекты в ионных кристаллах. — Изв. Томского политехнического ин-та им. С. М. Кирова, 1969, т. 199, с. 119—146.
3. Williams K. Theory of defect formation in alkali halides by ionising radiation. — «Phys. Rev.», 1962, vol. 126, No 1, p. 70—72.
4. Мурин А. Н., Богданов Р. В., Томилов С. Б. Химические эффекты ядерных превращений в твердых телах. (Химические последствия ядерной отдачи.) — «Успехи химии», 1964, т. 33, № 5, с. 619—651.
5. Harbottle G. Chemical effects of nuclear transformation in inorganic solids. — In: Annual review of nuclear science, 1965, vol. 15, p. 89—124.
6. Müller H. Chemische Folgen von Kernumwandlungen in Festkörpern. — «Angew. Chem.», 1967, Bd. 79, Nr 3, S. 128—144.
7. Butterworth J. S., Campbell J. G. Annealing behaviour of phosphorus-32 recoils in potassium chloride crystals. — «Nature», 1962, vol. 186, No 4858, p. 982—983.
8. Butterworth J. S., Campbell J. G. Chemical consequences of nuclear activation in solids. — «Trans. Far. Soc.», 1963, vol. 59, No 491, p. 2618—2624.
9. Cifka J. Chemical states of  $^{32}P$  in neutron-irradiated potassium chloride. — «J. Inorg. Chem.», 1964, vol. 26, No 5, p. 683—691.
10. Богданов Р. В., Олевский Э. Б. Распределение атомов отдачи фосфора по валентным формам в допированных щелочно-галогидных кристаллах. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 5, с. 616—617.
11. Мелик-Гайказян И. Я., Лисицын В. М. Генерация вакансий в  $KBr: Sr$  облученным пучком протонов. — «Физика твердого тела», 1965, т. 7, № 7, с. 1994—1996.
12. Мелик-Гайказян И. Я., Рощина Л. И. О влиянии двухвалентных катионов и анионозамещающих примесей на процесс образования F-центров и ШГК. — Изв. Томского политехнического ин-та им. С. М. Кирова, 1969, т. 170, с. 29—34.
13. Рощина Л. И., Ключкина В. П. Влияние примеси и деформаций на кинетику накопления F-центров в кристаллах  $KCl$ . — «Физика твердого тела», 1965, т. 7, № 7, с. 2262—2264.
14. Мелик-Гайказян И. Я., Рощина Л. И., Игнатьева М. И. Накопление F-центров в кристаллах  $KCl$  с примесью серы. — «Физика твердого тела», 1965, т. 7, № 11, с. 3465—3467.

15. Богданов Р. В., Мурин А. Н., Олевский Э. Б. Радиационно-химические превращения атомов фосфора в монокристаллах KCl. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 5, с. 612—614.
16. Богданов Р. В., Олевский Э. Б., Томилов А. А. Радиационно-химическое поведение атомов отдачи фосфора в монокристаллах хлорида калия. — «Химия высоких энергий», 1969, т. 3, № 5, с. 394—400.
17. Cifka J. Photo annealing and thermal annealing of  $^{32}\text{P}$  recoils in neutron-irradiated potassium chloride. — In: Chemical effects of nuclear transformation. Vienna, 1965, vol. 2, p. 71—80.
18. Богданов Р. В., Мурин А. Н. О взаимосвязи радио- и радиационно-химических эффектов в кристаллах KCl, облученных протонами высокой энергии. — В кн.: Радиационная физика. Рига, 1966, вып. 4, с. 13—22.
19. Богданов Р. В., Мурин А. Н. Фотохимические превращения радиофосфора в монокристаллах хлорида калия. — «Физика твердого тела», 1967, т. 9, № 1, с. 243—252.
20. Hayes W., Nichols C. Paramagnetic resonance and optical absorption of a V-center. — «Phys. Rev.», 1960, vol. 117, No 4, p. 993—998.
21. Богданов Р. В., Олевский Э. В. Распределение атомов отдачи фосфора по валентным формам в деформированных щелочно-галогидных кристаллах. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 5, с. 616—617.
22. Baptista J. L., Newton G. W., Robinson V. J. Valence distribution of radiophosphorus in potassium chloride single crystals. Pt. 2. Effect of thermal annealing. — «Trans. Far. Soc.», 1968, vol. 64, p. 2, No 542, p. 462—468.
23. Мурин А. Н., Банасевич С. Н., Богданов Р. В. Исследование химического состояния радиофосфора в кристаллах KCl, облученного протонами высокой энергии. — Изв. Акад. наук СССР, отд. хим. наук, 1961, № 8, с. 1433—1438.
24. Chiotan C., Zamfir J., Szabo M. Chemical state of  $^{35}\text{S}$ , formed by the  $^{35}\text{Cl}(n, p)$  reaction. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1964, vol. 26, No 7, p. 1332—1335.
25. Joshihara K., Ting-Chia Huang, Ebihara H. et al. Chemical effects of the  $^{35}\text{Cl}(n, p)$   $^{35}\text{S}$  reaction. — «Radiochimica Acta», 1964, vol. 3, No 4, p. 185—191.
26. Milham R. C., Adams A., Willard J. E. Evidence of production of neutral  $^{35}\text{S}$  atoms by the  $^{35}\text{Cl}(n, p)$   $^{35}\text{S}$  process in alkali-metal chlorides. — In: Chemical effects of nuclear transformation. Vienna, 1965, vol. 2, p. 31—40.
27. Maddock A. G., Mirsky R. M. The chemical effects of nuclear transformation in the alkali chlorides. — In: Chemical effects of nuclear transformation. Vienna, 1965, vol. 2, p. 41—64.
28. Cifka J., Kliment V. Chemical states of  $^{35}\text{S}$  in neutron-irradiated ammonium chloride. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1966, vol. 28, No 8, p. 1535—1541.
29. Cifka J., Bracokova V. Chemical states of  $^{32}\text{P}$  and  $^{35}\text{S}$  in neutron-irradiated potassium chloride. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1966, vol. 28, No 11, p. 2483—2490.
30. Freeman J. H., Kasrai M., Maddock A. G. Atomic  $^{35}\text{S}$  in an alkali chloride matrix. — «Chemical communication», 1967, No 19, p. 979.
31. Stocklin G. Chemie heisser Atome. Weinheim, 1969. 284 S.
32. Nelson D. H., McCallum K. J. Chemical effects of the  $\text{Br}^{81}(\gamma, \alpha)\text{As}^{77}$  reaction in bromides. — «Can. J. Chem.», 1958, vol. 36, No 6, p. 979—982.
33. Богданов Р. В., Мурин А. Н. Изучение условий выделения радиофосфора из облученных протонами высокой энергии смешанных кристаллов  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2$ . — Журн. общей химии, 1965, т. 35, № 5, с. 916—923.
34. Богданов Р. В., Мурин А. Н. Влияние кислотности среды на выход химических форм атомов отдачи фосфора. — Журн. общей химии, 1967, т. 37, № 11, с. 2425, 2431.

# Глава XI. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

## § 1. Эффект Соре в ионных кристаллах

Для выяснения механизма явлений переноса весьма существенно изучение процессов миграции в тепловом поле, т. е. в кристалле, на концах которого поддерживается разность температур. Поэтому в этой главе мы познакомимся со сравнительно мало изученным вопросом о механизме термической диффузии (эффект Соре [1, 2]) в ионных кристаллах. Хорошо известно, что градиент температуры вызывает поток растворенного вещества, и первый закон Фика следует в этом случае писать в обобщенной форме:

$$I_1 = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \beta \frac{dT}{dx}. \quad (\text{XI.1})$$

Здесь предположено, что  $\beta$  не зависит от  $\frac{dT}{dx}$ . Как показывают опыты, выполненные в случае газообразных и жидких смесей, знак и величина  $\beta$  зависят от конкретной системы и выбранного интервала температур. Не ограничивая общности равенства (XI.1), мы можем написать его в виде

$$I_1 = -D \left[ \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{Q^*c}{RT^2} \left( \frac{dT}{dx} \right) \right]. \quad (\text{XI.2})$$

В этом случае  $D/RT$  является подвижностью растворенного вещества, а  $(-Q^*/T) \frac{dT}{dx}$  — эффективная сила, действующая в неоднородном тепловом поле на растворенные атомы,  $Q^*$  называется теплотой переноса.

В системах с температурным и концентрационным градиентом наблюдается поток тепла  $I_q$  и поток растворенного вещества  $I_1$ , так что

$$I_q = -L_{q1} \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T - \frac{L_{qq}}{T} \left( \frac{dT}{dx} \right), \quad (\text{XI.3})$$

$$I_1 = -L_{11} \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T - \frac{L_{1q}}{T} \left( \frac{dT}{dx} \right). \quad (\text{XI.4})$$

Величины  $L_{ij}$  — коэффициенты пропорциональности;  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T$  — градиент химического потенциала при постоянной температуре;  $\left( \frac{dT}{dx} \right) \frac{1}{T}$  — «силы», сопряженные потоками  $I_1$  и  $I_q$ . Если мы имеем дело с разбавленными или идеальными растворами, то  $\left( \frac{d\mu}{d \ln c} \right) = RT$  и равенство (XI.2) можно писать в виде

$$I_1 = -\frac{Dc}{RT} \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T + \frac{Q^*}{T} \left( \frac{dT}{dx} \right) \right]. \quad (\text{XI.5})$$



Запишем равенство (XI.4) в форме

$$I_1 = -L_{11} \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T + \frac{L_{1q}}{L_{11}} \left( \frac{dT}{dx} \right) \right]. \quad (\text{XI.6})$$

Сравнение уравнений (XI.5) и (XI.6) показывает, что  $L_{11} = \frac{Dc}{RT}$  и  $Q^* = L_{1q}/L_{11}$ . В отсутствие температурного градиента, т. е. если  $dT/dx = 0$ , равенства (XI.3) и (XI.4) дают

$$I_q/I_1 = L_{q1}/L_{11}.$$

Как уже было сказано, в термодинамике необратимых процессов согласно теореме Онзагера  $L_{ij} = L_{ji}$  и, следовательно,

$$\left( \frac{I_q}{I_1} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{1q}}{L_{11}} = Q^*. \quad (\text{XI.7})$$

Таким образом,  $Q^*$  есть поток тепла, отнесенный к единичному потоку растворенного вещества при отсутствии градиента температуры. Поток вещества в изотермической системе инициирует поток тепла (эффект Дюфура). Упрощенная и, возможно, весьма грубая кинетическая модель, предложенная К. Вирцем [3], позволяет интерпретировать величину  $Q^*$  следующим образом. Из кинетического анализа явления изотермической диффузии следует, что диффузия осуществляется атомами или ионами, входящими в состав активационной конфигурации с избытком молярной энергии  $\Delta H_m$ . Вероятность нахождения растворенного атома в этой высокоэнергетической конфигурации пропорциональна  $\exp(-\Delta H_m/RT)$ .  $\Delta H_m$  состоит из трех частей:  $H_0$  соответствует энергии, которую атом «запасает» в точке начала движения;  $H_1$  — энергии, необходимой для перемещения сквозь кристалл (так сказать для разрывания кристаллической решетки), и  $H_f$  — энергии, необходимой для «подготовки» места в конце диффузионного перескока.

При рассмотрении термической диффузии надо учесть, что различные компоненты энергии  $H_0$ ,  $H_1$  и  $H_f$  в общем поступают при слегка отличных друг от друга температурах. Поэтому в случае движения в тепловом поле вероятность скачка пропорциональна произведению трех сомножителей:

$$\exp\left(-\frac{H_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{H_1}{R(T+1/2\Delta T)}\right) \exp\left(-\frac{H_f}{R(T+\Delta T)}\right), \quad (\text{XI.8})$$

где  $T$  — температура в начальной, а  $T+\Delta T$  — в конечной точке движения. Для атома, перемещающегося в обратном направлении, вероятность перескока определяется совершенно аналогичным выражением, в котором, однако,  $H_0$  и  $H_f$  меняются местами, так как  $H_0$  теперь «запасена» при температуре  $T+\Delta T$ , а  $H_f$  тратится на подготовку места при температуре  $T$ .

В стационарном состоянии суммарный поток равен нулю и, следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{c(T+\Delta T)}{c(T)} &= \exp\left(-\frac{H_0+H_f}{RT}\right) \exp\left(\frac{H_0-H_f}{RT+R\Delta T}\right) = \\ &= \exp\left[\frac{(-H_0-H_f)\Delta T}{RT^2(1+\Delta T/T)}\right]. \end{aligned} \quad (\text{XI.9})$$

Действительно, отношение концентраций растворенных атомов должно быть обратно пропорциональным отношению вероятностей перескока. При  $\frac{\Delta T}{T} \ll 1$  уравнение (XI.9) может быть переписано в виде

$$\frac{c(T) + \left(\frac{dc}{dT}\right) \Delta T}{c(T)} = 1 + \frac{\frac{dc}{dx}}{c} \cdot \frac{dx}{dT} \Delta T = 1 + \frac{(H_f - H_0)}{RT^2} \Delta T. \quad (\text{XI.10})$$

Отсюда следует, что

$$\frac{d(\ln c)}{dx} = - \frac{H_f - H_0}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx}. \quad (\text{XI.11})$$

В то же время из уравнения (XI.2) следует, что в стационарном состоянии, т. е. при  $I_1 = 0$ ,

$$\frac{d \ln c}{dx} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dx} = \frac{Q^*}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{XI.12})$$

и окончательно

$$Q^* = H_0 - H_f. \quad (\text{XI.13})$$

Так как  $\Delta H_m = H_0 + H_1 + H_f$ , то  $|Q^*| \ll \Delta H_m$ ; другими словами, все допустимые в рамках модели Вирца значения  $Q^*$  должны лежать в этих пределах. Заметим, что другая модель — «хаотического блуждания», т. е. статистического рассмотрения, основанного на предположении о локальном термическом равновесии [4], просто приводит к выводу о равенстве величин теплот переноса и энергий активации процесса «перескока». Можно утверждать, что определение величины  $Q^*$  должно дать новую информацию о процессах миграции в твердом теле, в частности, о пространственном распределении энергии активации, необходимой для осуществления диффузионного перескока. В случае термодиффузии заряженной или, лучше сказать, токонесящей примеси уравнение (XI.2) можно записать в более общем виде:

$$I_1 = -D \left[ \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{qcE}{RT} - \frac{Q^*c}{RT^2} \left( \frac{dT}{dx} \right) \right], \quad (\text{XI.14})$$

где  $q$  — заряд одного моля примеси, а  $E$  — напряженность электрического поля. При этом нарушается электрическая нейтральность решетки и возникают столь значительные электростатические силы, что практически не наблюдается изменения концентрации подвижных ионов. Явление термической диффузии можно, однако, заметить по возникающей электродвижущей силе или по разности потенциалов на концах кристалла.

## § 2. Термоэлектродвижущая сила в ионных кристаллах

Рассмотрим несколько подробнее процесс возникновения термоэ.д.с. в ионном кристалле. На ионный кристалл МХ, приведенный в контакт с металлическими электродами, налагается

разность температур  $\Delta T$ . Наблюдается разность потенциалов  $\Delta V$  на подводящих к гальванометру концах проводников, находящихся при одной и той же температуре. Отношение  $\theta = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ , измеренное в отсутствие тока, и носит название термоэ.д.с. системы. Гомогенная э.д.с., возникающая в подводящих проводах, мала и ею можно пренебречь. В таком случае  $\theta$  есть сумма гомогенного термодинамического эффекта в кристалле  $\theta_{\text{гом}}$  и  $\theta_{\text{гет}}$  — гетерогенного эффекта на границах кристалл—электрод.

Эксперименты, посвященные исследованиям рассматриваемого эффекта, можно разделить на две группы. К первой группе относятся работы, в которых использовались электроды, не реагировавшие с изучаемыми солями (Тиле [5]). Напротив, Рейнгольд [6, 7], Вагнер [8] и другие пользовались электродами, заведомо химически действовавшими на твердый электролит. В этом случае образующаяся разность потенциалов представляет собой сумму двух эффектов: рассмотренную выше в § 1  $\theta_{\text{гом}}$  и возникающую благодаря температурной зависимости  $\theta_{\text{гет}}$  соответствующего элемента.

Этот последний эффект впервые был рассчитан термодинамически Рейнгольдом, который, таким образом, смог определить отдельно гомогенный эффект, возникающий вследствие смещения ионов в теле кристалла. Однако точность термодинамических расчетов в этом случае весьма невысока и полученные значения следует рассматривать как ориентировочные. Электродные потенциалы, возникающие вследствие химической реакции электродов с солями, вообще сильно затрудняют измерения подобного рода. Относительно простой случай, когда кристалл соли и электрод имеют общий катион, был изучен Говардом и Лидардом [9, 10]. Для «инертных» и «идеально поляризованных» металлических электродов теория дана в ряде работ, результаты которых вкратце изложены ниже. Как мы увидим, при некоторых предположениях можно пренебречь величиной  $\theta_{\text{гет}}$  и тем самым избавиться от неопределенности, связанной с этой величиной.

В одной из предыдущих глав мы уже указывали на то, что если свободные энергии образования катионной и анионной вакансий не равны по величине, то между поверхностью и объемом кристалла возникает некая зависящая от температуры разность потенциалов. Если при этом противоположные грани кристалла находятся при разных температурах, то возникает  $\theta_{\text{гет}}$  — некая часть общей гетерогенной составляющей  $\theta_{\text{гет}}$ . Для случая идеально поляризованных электродов при отсутствии переноса заряда через границу электрод — кристалл  $\theta'_{\text{гет}} \simeq \theta_{\text{гет}}$ . Этот случай и рассматривается в дальнейшем.

Область раздела металл — кристалл  $\sigma$  содержит поверхностные участки обеих фаз:  $\alpha(MX)$  и  $\beta(M')$ . В поверхностных слоях кристалла  $\alpha$  образуется область объемного заряда. При

отсутствии дополнительной внешней (наложенной) разности потенциала между электродами этот объемный заряд локализован вблизи поверхности, так что слой  $\alpha(MX)$ , входящий в  $\sigma$ , тонок, хотя и конечной толщины. Это позволяет считать термодинамические параметры  $T$  и  $P$  постоянными во всей области  $\sigma$ . При этом предположении возможно квазитермодинамическое рассмотрение процесса, которое в случае кристалла  $MX$  с беспорядком по Шоттки, содержащего примесные двухвалентные ионы  $M^{2+}$ , приводит [11] к общему выражению для термоэ. д. с. вида

$$Te\theta = -Q_{M^+} - t_-(h - Q_{MX}) + \frac{1}{e^{y/2} + 1} \left\{ h - \frac{(c_+c_-)^{1/2}}{2c_+ - c_-(1-p)} [h(1+p) - 2p\chi] \right\}. \quad (XI.15)$$

Здесь  $Q_{M^+}$ ,  $Q_{X^-}$  — теплоты переноса соответствующих ионов;  $Q_{MX} = Q_{M^+} + Q_{X^-}$ ;  $t_-$  — число переноса для аниона;  $h$  — энтальпия образования пары дефектов по Шоттки;  $p$  — степень ассоциации примесных ионов в комплексы ( $M^{2+}$  — катионная вакансия);  $\chi = \Delta h_a^*$  — энтальпия образования подобных комплексов;  $c_+$  и  $c_-$  — концентрации катионных вакансий и примесных ионов. Наконец,  $y = e(\varphi^s - \varphi^b)/kT$ , где  $\varphi^s - \varphi^b$  — разность потенциалов между поверхностью  $s$  и «телом»  $b$  кристалла. Эта разность потенциалов определяется релаксацией катионов и анионов в поверхностных слоях ионных кристаллов. Теоретическое и экспериментальное определение ее встречает значительные затруднения. Заметим, что в тех случаях, когда  $y = e(\varphi^s - \varphi^b)/kT \gg 1$ , теория чрезвычайно упрощается, так как в этом случае можно пренебречь последним слагаемым в равенстве (XI.15). При интерпретации экспериментальных результатов к такому упрощению обычно прибегают, не имея, собственно говоря, для этого достаточного основания. В области высоких температур, где  $c_+ \gg c_-$  и  $p \rightarrow 0$ :

$$Te\theta = -Q_{M^+} - t_-(h - Q_{MX}) + \frac{h}{e^{y/2} + 1}.$$

При низких температурах ( $c_- \simeq c_+$ ,  $t_- \rightarrow 0$ )

$$Te\theta = -Q_{M^+} - \frac{1}{e^{y/2} + 1} \left[ \frac{2p\chi}{1+p} \right]. \quad (XI.16)$$

Теория может быть распространена на область температур, где происходит выпадение примеси.\*\* В этом случае

$$Te\theta = -Q_{M^+} - \frac{h_p}{e^{y/2} + 1}, \quad (XI.17)$$

\* Для удобства пользования оригинальной литературой мы для энтальпии ассоциации сохранили обозначение  $\chi$  (вместо ранее употреблявшегося в гл. VIII символа  $\Delta h_a$ ).

\*\* См. § 1, гл. XII.

где  $h_p$  — энтальпия, соответствующая переходу примесного иона и катионной вакансии из твердого раствора в фазу «осадка».

Некоторое развитие теории содержится в работах японских авторов [12], которые, отказавшись при определении  $\theta_{\text{гет}}$  от предположения об «идеальной поляризации» электродов, попытались учесть не только равновесие ионных дефектов в поверхностных и внутренних слоях кристалла, но и электронное равновесие между металлическим электродом и кристаллом.

Мы остановимся на некоторых экспериментах по определению термоэ.д.с. в ионных кристаллах. В работе [13] тщательно

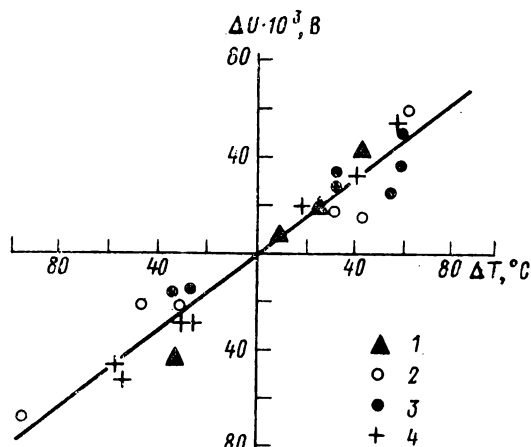


Рис. 54. Термо-э. д. с. в кристаллах NaCl.  
 $T_{\text{ср}}$ : 1 — 540; 2, 3 — 600; 4 — 670°С. 1, 3, 4 — в воздухе; 2 — в азоте.

му изучению была подвергнута э.д.с., возникающая в естественных кристаллах каменной соли. Кристаллы обычно употреблялись в форме пластинок размерами  $25 \times 8 \times 4$  мм. При разности температуры  $\Delta T$  порядка  $20^\circ\text{C}$  появление разности потенциала на концах кристалла можно было заметить, начиная со средней температуры образца  $T \sim 500^\circ\text{C}$ . По всей вероятности, чувствительность установки определяет границу наблюдаемого эффекта, который в действительности начинается при более низких температурах.

На рис. 54 представлена зависимость разности потенциалов, возникающей в кристалле NaCl, от разности температур на концах кристалла при средних температурах образца, равных 670, 600 и  $540^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, результаты измерений при различных средних температурах практически совпадают. Разница в поведении кристаллов на воздухе и в атмосфере азота также не наблюдается. Наклон получившихся прямых почти один и тот же, он равен  $0,9$  мВ/град ( $\theta = -0,9$  мВ/град; не-

сколько меньшее значение  $\div 1,2$  мВ/град было получено в работе [14]).

В некоторых случаях для получения воспроизводимых результатов приходилось предварительно отжигать кристалл в течение нескольких часов. Постоянная исходная разность потенциалов, наблюдаемая почти всегда при одинаковой температуре на концах кристалла, на рис. 54 исключена. Происхождение ее не ясно.\* Тиле [5], работавший с другими солями, также отмечает наличие исходной разности потенциалов. Если ее исключить, то более нагретый конец образца всегда оказывается заряженным отрицательно. Следует отметить большой разброс экспериментальных точек, что связано, по-видимому, с протеканием в кристалле каких-то неучтенных процессов, на существование которых указывает хотя бы наличие исходной разности потенциалов.

В пределах точности измерений можно считать, что разность потенциалов, возникающая на концах кристаллов, пропорциональна разности температур.

Так как в литературе (см. гл. I) есть указание на химическую реакцию между платиной и хлоридом натрия при высоких температурах, то были проведены контрольные опыты с использованием золота и углерода в качестве материала для электродов. Результаты в пределах ошибок опыта получались такие же, как и в случае платиновых электродов. Это обстоятельство позволяет предполагать, что измеряемый эффект не обусловлен или по крайней мере слабо зависит от приэлектродных процессов.

Для случая диффузии с чистым нарушением решетки типа Шоттки, где подвижность ионов определяется лишь эстафетными переходами дырок, а не одновременным смещением дефектов двух типов (диффузия по Френкелю), теория Виртца приводит нас к известному выражению для  $\theta$

$$\theta = \frac{dV}{dT} = \frac{H_0 - H_f}{eT}. \quad (\text{XI.18})$$

Последнее можно сопоставить с формулой (XI.16), которая в предположении  $e\psi/2 \gg 1$  запишется в виде  $\theta = -\frac{Q^*}{e} \frac{\Delta T}{T}$ , где  $Q^*$  — теплота переноса.

Если предположить, что диффузия натрия (XI.18) в хлориде натрия связана с дефектами по Шоттки, как это обычно и делается, то можно попытаться сравнить величину  $Q^*$ , измеренную непосредственно, с результатами подсчета по формуле (XI.13). Для этого можно воспользоваться данными по электропроводности чистых и допированных кристаллов NaCl (гл. III и IV). При этом мы будем считать, что  $H_0$  — энергия, «запасенная» в

---

\* В случае KCl ее удается снять предварительным отжигом.

начале движения, равна  $H_c$  энтальпии диффузионного перескока катиона,  $H_t$  равна энтальпии образованной катионной вакансии (точнее половине энтальпии образования пары вакансий —  $1/2 H_S$ ).  $H_0 - H_1$  равно  $-9300$  кал/моль ( $-0,4$  эВ), т. е.  $Q \approx 9300$  кал/моль ( $0,4$  эВ). Из измерений термоэ.д.с. следует, что тепло переноса равно  $+9600$  кал/моль ( $+0,41$  эВ). Таким образом, как абсолютное значение теплоты переноса, так и знак полученной величины хорошо соответствуют тому, что следует из

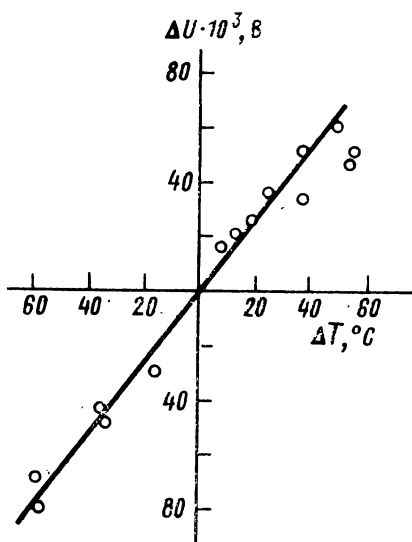


Рис. 55. Термо-э. д. с. в кристаллах KCl ( $T_{\text{ср}} = 620^\circ\text{C}$ ).

теории Виртца. Следует подчеркнуть, что такое согласие с экспериментом существенно зависит от принятой нами интерпретации величин  $H_0$  и  $H_t$ , как соответствующих значений энтальпии перескока и дефектообразования, а не значений свободных энергий этих величин. Нам представляется, что такой выбор оправдан с точки зрения общей теории переходного состояния.

Результаты измерения термоэ.д.с. в кристаллах KCl в общем сходны с полученными при изучении кристаллов NaCl.

На рис. 55 представлены данные, относящиеся к кристаллам KCl, выращенным из химически чистого вещества [13]. И в этом случае можно считать, что разность потенциалов пропорциональна раз-

ности температур. Здесь наклон прямой равен  $\theta \approx -1,2$  мВ/град.

В случае хлорида калия более тщательные и подробные эксперименты были выполнены авторами работы [15]. На рис. 56 представлены результаты измерения термоэ.д.с. для ряда образцов (чистый KCl, KCl, содержащий  $\text{SrCl}_2 - 1,2 \times 10^{-4}$ ). Наблюдаемая зависимость от материала электродов (кривые 1 и 2 рис. 56) недостоверна, так как в повторных опытах, выполненных в идентичных условиях, отмечаются трудно контролируемые вариации того же порядка величины, а образцы кристаллов были разного происхождения, т. е. заведомо с разным содержанием примесей, разной плотностью дислокаций и т. п. Ход кривых, в особенности наблюдаемая для чистых кристаллов «Λ-точка» в районе 820 К, не может быть объяснен существующими теориями. Оценка теплот диффузии ( $Q_{M^+} = 0,98$  эВ и  $Q_{X^-} = -0,4$  эВ) в этом случае совершенно противоречит предсказаниям теории Виртца (см. также [16]).

Интересно отметить, что О. Стасив, определявший термоэ.д.с. в рентгенизированном KCl, в том же диапазоне температур получил величины того же порядка, но при обратном знаке эффекта. В рентгенизированном KCl проявляется добавочная электронная проводимость, это приводит к возникновению э. д. с., соответствующей термоэ.д.с., в электронных полупроводниках. Очевидно, что этот второй эффект больше, чем эффект, обусловленный смещением ионов, отчего в итоге более нагретый конец образца оказывается заряженным положительно.

Ограничимся ссылкой на работы по определению термоэ.д.с.

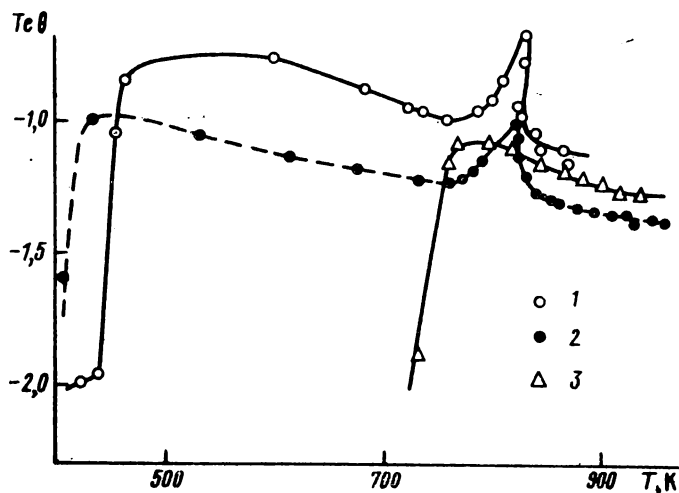


Рис. 56. Термо-э. д. с. в кристаллах KCl.  
1 — чистый кристалл, выращенный по методу Стокбаргера; 2 — чистый кристалл, выращенный по методу Кирополуса; 3 — KCl с примесью  $\text{SrCl}_2$  ( $C = 1,2 \cdot 10^{-4}$ ). Электроды: 1 — из родия; 2 — платиновые.

в допированных бромидом бария кристаллах NaBr (17) и KBr (18).

Следует также указать на эксперименты по измерению термоэ.д.с. в чистом бромиде серебра, в AgBr, допированном  $\text{CdBr}_2$ , и в чистом AgCl, а также в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ , выполненных Хага с сотрудниками и Кристи [19]. Применение этими авторами электродов, содержащих общий с кристаллами ион, позволяет использовать вышеупомянутую теорию Лидиарда. В случае чистых кристаллов опыты хорошо воспроизводимы, а полученные значения теплот переноса не зависят от температуры опыта. Хуже обстоит дело с воспроизводимостью в экспериментах со смешанными кристаллами, причем значения теплот переноса сильно зависят от температуры. Тем не менее удастся определить величины теплот переноса термических дефектов и примесных ионов. В заключение надо отметить, что в об-



щем и целом не наблюдается удовлетворительного согласия между теорией и экспериментом безотносительного к той или другой модели процесса термодиффузии в ионных кристаллах. С одной стороны, это можно объяснить недостаточным развитием теории и отсутствием опытов, позволяющих строго разграничить  $\theta_{\text{гет}}$  и  $\theta_{\text{гом}}$ , а в случае первой из этих величин хотя бы оценить ее сколько-нибудь точно. С другой стороны, допустимо поставить под сомнение исходные посылки — общепринятые модели разупорядочения ионных кристаллов с «жесткой» фиксацией ионных дефектов в узлах кристаллической решетки.

Остается пожелать дальнейшего развития теории термической диффузии в ионных кристаллах и успешного поиска методов независимого определения отдельных слагаемых, входящих в состав суммарной величины  $\theta = \theta_{\text{гет}} + \theta_{\text{гом}}$ .

### **§ 3. Термическая диффузия примесных ионов в ионных кристаллах**

Измерения термоэ.д.с. — простейшие опыты, которые несут полезную информацию, но, к сожалению, обременены необходимостью теоретических расчетов контактного потенциала электрод — кристалл или, что трудно выполнимо, исключением этого параметра удачным выбором условий опыта. Далеко не всегда можно подыскать обратимые (по отношению к соответствующему иону кристалла) электроды, для которых теория дает достаточно строгую температурную зависимость контактного потенциала, тем самым точную величину  $\theta_{\text{гет}}$ . Даже, в казалось бы, простейшем случае галогенидов щелочных металлов таких электродов пока что нет. В подобных случаях теория сомнительна и неоднозначна, а эксперимент плохо воспроизводим. Тем самым вполне естественно стремление перейти к прямым определениям коэффициентов  $S_{\text{оре}}$ , однако такие эксперименты лишь начинаются и притом ограничиваются термодиффузией примесных ионов, хотя подобное ограничение и не является принципиальным. Мы остановимся на случае изучения состояния химических дефектов методом термической диффузии, проиллюстрировав имеющиеся возможности на примере нескольких работ.

Начнем с термической диффузии ионов кадмия в кристаллах бромида серебра [20]. Как мы уже знаем, твердые растворы бромида кадмия в бромиде серебра служили предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Ионы  $\text{Cd}^{2+}$  замещают в кристаллической решетке  $\text{AgBr}$  ионы  $\text{Ag}^+$  с образованием эквимолекулярного «раствора» катионных вакансий  $\text{Ag}_{\square}$ . Взаимодействие между ионами  $\text{Cd}^{2+}$  (избыточный заряд  $+e$ ) и вакансиями  $\text{Ag}_{\square}$  (избыточный заряд  $-e$ ) приводит к их ассоциациям в «нейтральные» комплексы вида  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag}_{\square}]$ .

Степень ассоциации  $p$  определяется концентрацией бромида

кадмия  $c$  и температурой  $T$ . Согласно закону действующих масс при достаточно высоких концентрациях иона кадмия

$$\frac{cp}{c(1-p)} = K(T). \quad (\text{XI.19})$$

При наличии градиента температур в системе  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  должен наблюдаться термодиффузионный поток примеси кадмия. Ионы кадмия движутся при этом через кристалл лишь в виде комплексов  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag}_\square]$ , так как неассоциированные ионы практически неподвижны. В стационарном состоянии относительное изменение концентрации примеси  $\frac{\Delta c}{c}$  определяется равенством [2], являющимся дальнейшим обобщением уравнения (XI.12):

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{-(p+1)Q_K^* + (1-p)\chi}{2kT^2} \Delta T, \quad (\text{XI.20})$$

где  $\Delta T$  — разность температур горячего и холодного концов исследуемого образца;  $Q_K^*$  — теплота переноса комплекса  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag}_\square]$ ;  $\chi$  — теплота ассоциации комплекса  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag}_\square]$ , известная из опытов по определению электропроводности смешанных кристаллов  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ . Разумно принять  $\chi = 0,16$  эВ.

В предыдущем параграфе говорилось о том, что измерение термодиффузионной э. д. с. в чистых кристаллах  $\text{AgBr}$  и в смешанных кристаллах  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  позволяет определить теплоту переноса свободной катионной вакансии  $Q^*$  и величину  $Q_K^*$ .

Измерения Патрика и Лаусона [22] дают для  $Q^* = -0,385$  эВ и для величины  $Q_K^* = -0,46$  эВ. Определение величины  $\Delta c/c$  для стационарного состояния является независимым методом определения величины  $Q_K^*$ , которым можно воспользоваться в исследованиях, проводимых легче всего с использованием радиоактивных индикаторов. Преимущество этого метода заключается в отсутствии необходимости учета контактных явлений  $[\text{AgBr}|\text{Ag}]$ . Последнее обстоятельство делает данные, полученные Патриком и Лаусоном, в некоторой мере произвольными, хотя, как мы увидим, и хорошо согласующимися с результатами прямых опытов.

В работе [20] наблюдался эффект Соре в бромиде серебра, содержащем 1 мол. %  $\text{CdBr}_2$ . Образцы были изготовлены путем прессования ( $p = 4000$  атм.) мелкодисперсной смеси  $\text{AgBr}$  и  $\text{CdBr}_2$ , меченого радиоактивным  $^{115m}\text{Cd}$  ( $T_{1/2} = 43$  дня) в вакууме. Гомогенизацию таблеток осуществляли длительным отжигом. Таблетки помещались в специально сконструированную печь с однородным линейным тепловым градиентом по оси таблеток. Постоянство температуры во времени обеспечивалось с помощью терморегулирующего устройства и контролировалось шестью термopарами. Одновременно отжигали пять таблеток, разделенных изолирующими прокладками из слюды. Общая разность

температур составляла  $100^\circ$  ( $210\text{--}310^\circ\text{C}$ ), так что на одну таблетку толщиной 3 мм приходился перепад температур в  $20^\circ$ .

Таблетки выдерживали в печи в течение примерно 315 ч, после чего распределение активности в них определяли методом секционирования. Распределение активности в трех таблетках, находившихся у горячего конца печи, показано на рис. 57.

Линейная зависимость  $\frac{\lg c}{c_0}$  ( $c_0$  — концентрация кадмия у образца, не подвергнутого опыту) от обратной абсолютной температуры  $1/T$  для наиболее горячего образца соответствует урав-

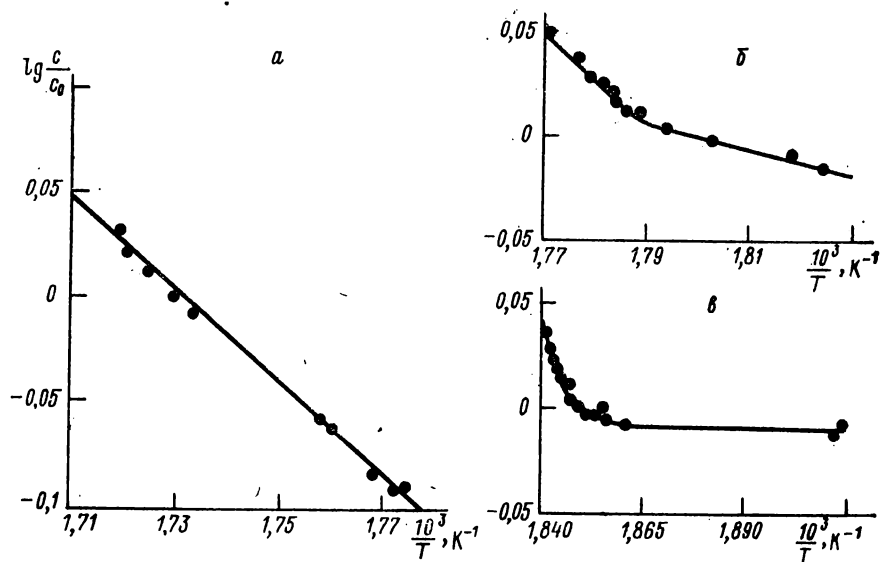


Рис. 57. Распределение активности  $^{115}\text{Сd}$  в смешанных кристаллах  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  после термодиффузионного отжига.

а —  $290^\circ\text{C} < T < 310^\circ\text{C}$ ; б —  $270^\circ\text{C} < T < 290^\circ\text{C}$ ; в —  $250^\circ\text{C} < T < 270^\circ\text{C}$ .

нению (XI.18), т. е. отвечает предположению об установившемся стационарном состоянии. В таблетках, находившихся в областях меньших температур, несмотря на длительный отжиг, установление равновесия не наблюдалось (см. рис. 57, б—в).

В подобных опытах приближение состояния к равновесному идет приблизительно по экспоненциальному закону со временем релаксации  $\theta = a^2/\pi^2 D^2$ , где  $D$  — коэффициент диффузии ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $a$  — толщина таблетки.

Значения коэффициентов диффузии ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в смешанных кристаллах  $\text{AgBr} + 1$  мол. %  $\text{CdBr}_2$  были определены методом радиоактивных индикаторов и найдены равными  $(1,24 \pm 0,01) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с при  $300^\circ\text{C}$  и  $(0,425 \pm 0,025) \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с при  $260^\circ\text{C}$ . Эти результаты показывают, что длительность термодиффузионного опыта достаточна лишь для интервала температур  $310\text{--}$

290° С, так как при температуре в 300° С время релаксации  $\theta = 204$  ч. Для остальных таблеток время отжига было значительно меньше, чем  $\theta$ , и стационарное состояние в них поэтому не устанавливалось.

При вычислении величины  $Q_k^*$  по формуле (XI.20) необходимо знать степень ассоциации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в комплексы  $p$ , иначе говоря, знание постоянной закона действующих масс  $K(T)$  в равенстве (XI.19) при данной температуре опыта. Соответствующие значения для 300° С ( $K=143$ ) были получены путем экстраполяции из результатов опытов по измерению электропроводности смешанных кристаллов  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  (см. гл. IV).

Воспользовавшись формулами (XI.19) и (XI.20) (последней в интегральной форме), можно вычислить по данным опыта (см. рис. 57) величину  $Q_k^*$ . Она оказалась равной  $-0,54$  эВ при 300° С, что весьма близко к значению  $Q_k^* = -0,45$  эВ, полученному Патриком и Лаусоном [22] из результатов опытов по определению термоэлектродвижущей силы.

Говард [21] на основе кинетической теории Виртца [3] показал, что теплота переноса комплекса  $Q_k^*$  имеет тот же порядок величины, что и теплота переноса свободной вакансии, равная  $-0,385$  эВ. Результаты нашей работы согласуются с этой теоретической оценкой величины  $Q_k^*$ , что, однако, не доказывает правильности теории Виртца в целом.

Аналогичные опыты по изучению термической диффузии ионов стронция в кристаллах  $\text{KCl}$  были выполнены Алнатом и Чедвиком [23]. Значения теплот диффузии комплексов  $[\text{Sr}^{2+} + \text{K}]$  варьируют от опыта к опыту в довольно широких пределах ( $-1,55$  эВ  $\ll Q_k^* \ll -0,97$  эВ), что не представляется удивительным, так как в случае кристаллов галогенидов щелочных металлов стандартизировать условия роста, содержание и равномерное распределение примесей по ряду причин труднее, чем в случае кристаллов галогенидов серебра.

Мы видим, что применение метода радиоактивных индикаторов представляет широкие возможности для измерения величины кинетических коэффициентов, характеризующих состояние химических дефектов в ионных кристаллах. Особо существенным является при этом определение перекрестных феноменологических коэффициентов  $L_{ki} (k \neq i)$  в выражении для потоков вещества вида  $I_k = \sum_{i=1} L_{ki} X_i$ , где  $X_i$  — термодинамические силы.

Другими словами, необходимы систематические определения «эффективных зарядов» или «парциальных чисел переноса», а также «теплот переноса» примесных ионов. Значения этих величин дают нам меру взаимодействия химических дефектов с термическими дефектами ионных кристаллов.

При осуществлении этой программы исследований целесообразно использовать широкие возможности образования раз-

нообразных радиоактивных примесей, в результате ядерных реакций, протекающих под действием медленных нейтронов и быстрых нуклонов в облучаемых кристаллах. Можно надеяться, что использование разнообразных экспериментальных методов, в том числе и метода меченых атомов, позволит получить новые опытные данные для дальнейшего развития теории реального ионного кристалла.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groot S. L'effect Soret. Diffusion thermique dans les phases condensées. Amsterdam, 1945. 191 p.
2. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Пер. с нем. Под ред. А. В. Лыкова. М., 1967. 544 с.
3. Wirtz K. Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter. — «Physik. Zeitschrift», 1943, Bd. 44, Nr 11, S. 221—231.
4. Allnatt A. R., Rice S. A. On the dynamic theory of diffusion in crystals. V. Random-walk treatment of the heat of transport. — «J. Chem. Phys.», 1960, vol. 33, No 2, p. 573—578.
5. Thilla J. Thermostrome bei Elektrolyten. — «Physik. Zeitschrift», 1925, Bd. 26, Nr 8, S. 321—329.
6. Reinhold H., Blachy A. Thermoelektrische Untersuchungen an festen Elektrolyten. — «Zs. Elektrochemie», 1933, Bd. 39, Nr 5, S. 290—305.
7. Reinhold H. Thermokraft und Ludwig—Soret-effect in festen Salzen und Mischkristallen und ihre Beziehung zur elektrolytischen Leitfähigkeit. — «Zs. Elektrochemie», 1933, Bd. 39, Nr 78, S. 555—561.
8. Wagner C. Über die thermodynamische Behandlung stationäre Zustände in nicht-isothermen Systemen. — «Annalen d. Physik», 1929, 5F., Bd. 3, Nr 5, S. 629—687.
9. Howard R. E., Lidiard A. B. Thermoelectric power of ionic crystals. — «Disc. Far. Soc.», 1957, No 23, p. 113—121.
10. Howard R. E., Lidiard A. B. Thermoelectric power of ionic conducting crystals. — «Phyl. Mag.», 1957, vol. 2, No 24, p. 1462—1467.
11. Allnatt A. R., Jacobs P. W. The thermoelectric power of ionic crystals. — «Proc. Roy. Soc.», 1961, vol. 260 A, No 1302, p. 350—369.
12. Shimoji M., Hoshino H. Thermoelectrical power of ionic crystals. I. General theory. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, vol. 28, No 7, p. 1155—1167.
13. Никитинская Т. И., Мурин А. Н. Термодиффузия ионов натрия в кристаллах хлорида натрия. — Журн. техн. физики, 1955, т. 25, № 7, с. 1198—1203.
14. Allnatt A. R., Chadwick A. V. Thermoelectric power of crystalline sodium chloride. — «J. Chem. Phys.», 1967, vol. 47, No 7, p. 2372—2378.
15. Allnatt A. R., Jacobs P. W. The thermoelectric power of ionic crystals. II. Results for potassium chloride. — «Proc. Roy. Soc.», 1962, vol. 267 A, No 1328, p. 31—44.
16. Allnatt A. R., Jacobs R. W. Theory of the thermoelectric power of ionic crystals. — «Can. J. Chem.», 1968, vol. 46, No 10, p. 1635—1641.
17. Hoshino H., Shimoji M. Thermoelectric power of ionic crystals. II. Thermoelectric power and ionic conductivity of sodium bromide containing barium bromide. — «J. Chem. Phys. Solids», 1967, vol. 28, No 7, p. 1169—1175.
18. Hoshino H., Shimoji M. Thermoelectric power of ionic crystals. III. Thermoelectric power and ionic conductivity of potassium bromide containing barium bromide. — «J. Phys. Chem. Solids», 1968, vol. 29, No 8, p. 1431—1441.
19. Christy R. W. Thermoelectric power of silver halides. — «J. Chem. Phys.», 1961, vol. 34, No 4, p. 1148—1155.

20. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Шапкин Г. Н. О теплоте переноса комплексов  $[Cd^{++}Ag_{\square}]$  в кристаллах  $AgBr + CdBr_2$ . — Докл. Акад. наук СССР, сер. хим., 1959, т. 127, № 5, с. 1055—1057.

21. Howard R. E. Soret effect in doped ionic crystals. — *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 27, No 6, p. 1371—1381.

22. Patrick L., Lawson A. W. Thermoelectric power in pure and doped  $AgBr$ . — *J. Chem. Phys.*, 1954, vol. 22, No 9, p. 1493—1495.

23. Allnatt A. R., Chadwick A. V. Thermal diffusion of strontium ions in sodium chloride crystals. — *Trans. Far. Soc.*, 1967, vol. 63, p. 8, No 536, p. 1929—1942.

## Глава XII. АКТИВАЦИОННЫЕ ОБЪЕМЫ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И МИГРАЦИИ ДЕФЕКТОВ

### § 1. Роль давления как термодинамического параметра в изучении реального твердого тела

Совершенно ясно, что не изучив влияния давления на степень упорядоченности, невозможно построить замкнутую термодинамическую теорию реального кристалла. В частности, без этого нельзя определить «объем разупорядочения»  $\Delta V$  — парциальный молярный объем точечных дефектов в ионном кристалле. «Гидростатический» диапазон давлений до 10 кбар является для физиков и химиков эффективным средством изучения свойств твердого тела. Действительно, исследования, проводимые в этом диапазоне давлений, имеют большую научную ценность, здесь сравнительно легко избежать искажающих эффектов сдвига, измерения относительно легки, а аппаратура, если и не является общедоступной, все же не требует от экспериментатора больших затрат средств, конструкторских усилий и уникального парка станков в механической мастерской. За последние годы был опубликован ряд работ, посвященных изучению проводимости и диффузии в ионных кристаллах при высоких давлениях. Подобные исследования все же требуют применения довольно сложных установок и, конечно, не могут быть многочисленными.

Исследование диффузии в твердом теле при высоком давлении впервые было проведено Нахтрибом с сотрудниками [1]. Ими изучалась самодиффузия в натрии при давлении до 1200 атм. В этой работе было введено понятие активационного объема самодиффузии, являющегося чувствительной характеристикой механизма диффузии, которая может быть получена из зависимости коэффициента диффузии от давления. Эта работа послужила основой для дальнейшего развития теории данной проблемы.

Предварительно рассмотрим простейший случай проводимости в кристаллах типа  $NaCl$  с дефектами по Шоттки, полагая, что мобильны лишь катионы

Тогда электропроводность

$$\sigma = ne\mu, \quad (\text{XII.1})$$

где  $n$  — число токонесущих дефектов в  $1 \text{ см}^3$ ,  $\mu$  — подвижность:

$$\mu = \frac{4a^2ev}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{kT}\right), \quad (\text{XII.2})$$

где

$$\Delta g_m = \Delta u_m + P\Delta V_m - T\Delta s_m = \Delta h_m - T\Delta s_m.$$

Здесь  $\Delta g_m$ ,  $\Delta u_m$ ,  $\Delta h_m$ ,  $\Delta V_m$  и  $\Delta s_m$  — термодинамические величины, соответствующие перемещению дефекта.

Будем считать, что в области низких температур и высоких давлений существует область значений  $P$  и  $T$ , где число токонесущих дефектов определяется концентрацией двухвалентных примесей  $M_i^{2+}$ . В случае KCl при атмосферном давлении это, например, область температур ниже  $300^\circ\text{C}$ , при концентрации двухвалентных примесей больше  $10^{-4}$  мол.%. При этом простая теория ассоциации примеси с катионными вакансиями, как следует из формул гл. VIII, дает

$$n = \left(\frac{Nc_f}{v^*}\right) \cdot \left[\frac{(1+2y)^{1/2} - 1}{y}\right], \quad (\text{XII.3})$$

где

$$y = (2zc_f) \exp[(\Delta h_a - T\Delta s_a)/kT];$$

$$\Delta h_a = \Delta u_a + P\Delta v_a.$$

Здесь  $c_f$  — концентрация примеси,  $v^*$  — молярный объем,  $z$  — число ближайших соседей иона примеси, индекс «а» соответствует процессу ассоциации, остальные значения обычные. Будем считать, что комплекс существует только в форме, где примесь и вакансии являются ближайшими соседями в решетке. «Закомплексованная» вакансия не проводит ток. При достаточно высокой концентрации, низкой температуре и (или) высоком давлении  $2y^{1/2} \gg 1$ . Следовательно,

$$n \cong \left(\frac{N}{v^*}\right) \sqrt{\frac{c}{12}} \exp\left(-\frac{\Delta h_a - T\Delta s_a}{2kT}\right). \quad (\text{XII.4})$$

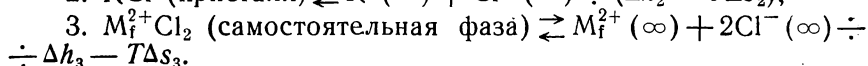
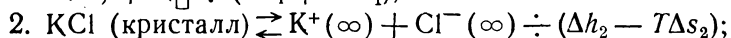
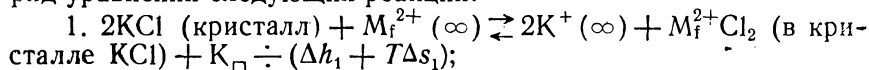
При дальнейшем охлаждении кристалла примесь может выпасть в самостоятельную фазу, и мы вступаем в область агрегации примеси.

Несколько отвлекаясь в сторону, заметим, что экспериментальный материал по непосредственному наблюдению выпадения примесей относительно скуден (см., например, [2—5]). Возникновение примесной фазы можно наблюдать с помощью методов рентгеноструктурного анализа [6], мессбауэровской спек-

троскопии, оптической или электронной микроскопии.\* В случае прозрачных кристаллов естественно обратиться к методам рассеяния света [7], дающим, однако, лишь усредненные по объему кристалла данные. В качестве интересного примера подобных работ следует указать на тщательное изучение природы и кинетики образования частиц примесной фазы в кристаллах хлорида натрия, проведенное М. И. Корнфельдом и М. И. Абаевым [8—13]. Наблюдался распад твердых растворов хлоридов бария, стронция, кальция, кобальта, никеля, марганца. Как и следовало ожидать, исследования показали существенную роль дислокаций в процессе распада твердого раствора. При концентрациях выше  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  мол. % примесь выделяется на предварительно введенных закалкой или пластической деформацией дислокациях, образуя цилиндрически ориентированные частицы выделения. Скорость миграции примесных ионов к образующимся частицам новой фазы определяется величиной коэффициента диффузии. Другими словами, распад твердого раствора — диффузионно-лимитируемый процесс. Интересно и даже удивительно то, что одни примеси (марганец и кадмий) выделяются на краевых дислокациях, образуя цилиндрические частицы, ориентированные по осям  $\langle 100 \rangle$ , другие (стронций) — на винтовых, ориентируясь по осям  $\langle 110 \rangle$ .

При малых концентрациях примесей образование новой фазы затруднено, наблюдается лишь возникновение диффузионных скоплений примесных атомов в форме так называемых облаков Коттрелла. Заметим, что в «чистых» кристаллах, выращенных в обычных условиях, концентрация двухвалентных примесей порядка  $10^{-5}$  или больше. Если учесть, что при комнатной температуре растворимость таких примесей, как, например, Sr, Cd, Pb, в кристаллах хлоридов и бромидов натрия и калия того же порядка  $(0,5—2,0) \cdot 10^{-5}$ , то ясно, что во многих случаях концентрация случайных примесей вполне достаточна для сегрегации и выпадения их при низких температурах в отдельную фазу.

Обратимся к термодинамике процесса сегрегации. Напишем ряд уравнений следующих реакций:



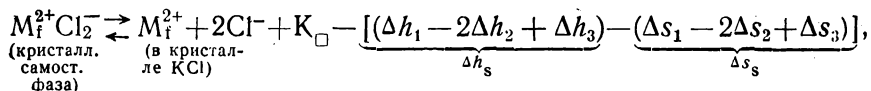
Уравнение (1) соответствует замещению ионом  $M_i^{2+}$  двух ионов  $K^+$  с образованием вакансии  $K_{\square}$ ; смысл уравнений (2)

\* См. также гл. XIII и XIV, где рассмотрены иные методы наблюдения элементарных процессов агрегации комплексов вида примесь — вакансия и обзор: Hartmanova M. Impurity precipitation in alkali halide crystals. — „Phys. Stat. Sol.” (a), 1, 1971, p. 303—324.



и (3) очевиден; величины  $\Delta h_{1,2,3}$  и  $\Delta s_{1,2,3}$  — энтальпии и энтропии процессов; знак « $\infty$ » означает, что соответствующий ион находится в состоянии покоя «на бесконечном» удалении от кристалла.

Выполнив элементарную алгебраическую операцию, получаем уравнение для процесса сегрегации



где нижний индекс «s» — символ растворения.

Применяя к уравнению последней химической реакции закон действующих масс, получим: «Молярная доля нерастворенных ионов  $M_f^{2+}$ , умноженная на молярную долю вакансий  $K_{\square}$ , равняется постоянной закона действующих масс —  $\exp [-(\Delta h_s - T\Delta s_s)/kT]$ ». Так как в данной термодинамической области «тепловыми» дефектами можно пренебречь, то концентрация свободных вакансий \*

$$n = c = \exp [-(\Delta h_s - T\Delta s_s)/2kT]. \quad (XII.5)$$

Если теперь заменить  $\frac{N}{v^*}$  через  $1/2a^3$  ( $a$  — расстояние катион—анион), то ясно, что в области примесной проводимости \*\* при использовании равенств (XII.4) и (XII.5) кривую зависимости  $\lg(\sigma T)$  от  $1/T$  можно разбить на следующие участки:

1.  $\sigma = (2e^2 v / akT) (c) \exp(-\Delta g_m / kT)$  — ассоциатов  $M_f^{2+}K_{\square}$  нет;

2.  $\sigma = (2e^2 v / akT) \sqrt{\frac{c}{12}} \exp(-\Delta g_m / kT) \exp[-(\Delta h_a - T\Delta s'_a) / 2kT]$  — область ассоциации;

3.  $\sigma = (2e^2 v / akT) \exp(\Delta g_m / kT) (c) \exp[-(\Delta h_s - T\Delta s_s) / 2kT]$  — область выпадения примеси. Заметим, что переход от примесной области к области собственной проводимости кристалла плавный, а переход в область выпадения примеси обычно резкий. Изображение зависимости проводимости от температуры на конкретном примере хлорида калия дано на рис. 58.

Для определения понятия активационного объема и нахождения численных значений этой величины необходимо рассмотреть зависимость коэффициентов электропроводимости или диффузии от давления. Для простоты ограничимся рассмотрением зависимости величины  $\sigma T$  от  $P$  в области примесной проводимости (II), свободной от образования ассоциатов.

\* В теле кристалла могут присутствовать также и ассоциаты  $M_f^{2+}K_{\square}$ , но при термодинамическом равновесии это обстоятельство не влияет на наши рассуждения.

\*\* Вопрос о том, является ли «структурно-чувствительный» участок кривой проводимости чисто «примесным», здесь не обсуждается.

В кондуктометрическом опыте мы измеряем ток  $I$ , протекающий через цилиндрический образец сечением  $A$  и длиной  $l$ . Очевидно, что  $I$  пропорционально  $\sigma A/l$ . Воспользовавшись равенствами (XII.1) и (XII.2), мы получаем

$$\begin{aligned} -kT \left( \frac{\partial \ln IT}{\partial P} \right)_T &= -kT \left( \frac{\partial \ln \sigma T}{\partial P} \right)_T - kT \left( \frac{\partial \ln A/l}{\partial P} \right)_T = \\ &= \left( \frac{\partial \Delta g_m}{\partial P} \right)_T - kT \left[ \frac{\partial \ln A/l}{\partial P} - \frac{\partial \ln v/a}{\partial P} \right]_T, \end{aligned} \quad (\text{XII.6})$$

где  $(\partial \Delta g_m / \partial P)_T = \Delta V_m$  — активационный объем процесса перемещения вакансии. Выражение, стоящее в квадратных скобках, нетрудно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln (A/l)}{\partial P} - \frac{\partial \ln (v/a)}{\partial P} &= \\ &= - \left( \gamma + \frac{2}{3} \right) \chi, \end{aligned}$$

где  $\gamma = -\partial \ln v / \partial \ln v^*$  — параметр, выражающий зависимость частоты колебаний  $v$  от объема кристалла  $v^*$ ;  $\chi$  — изотермическая сжимаемость.

В дальнейшем мы полагаем, что  $\gamma$  — обычный параметр Грюнайзена в модели твердого тела Дебая, т. е.  $\gamma = -\partial \ln v_k / \partial \ln v^*$ , где  $v_k$  — собственные частоты твердого тела; предполагается, что  $\gamma$  не зависит от индекса  $k$ . В таком случае можно показать, что  $\beta = \chi \gamma c_v$ , где  $\beta$  — коэффициент объемного расширения, а  $c_v$  — удельная теплоемкость. Значение постоянной Грюнайзена для большинства твердых тел близко к двум. Для NaCl, KCl, KBr,  $KJ\gamma = 1,6 \div 1,7$ ; для AgCl, AgBr  $\gamma = 2,0 \div 2,1$ .

Равенство (XII.6) преобразуется к виду

$$-kT \left( \frac{\partial \ln IT}{\partial P} \right)_T = \Delta V_m - kT \left( \gamma + \frac{2}{3} \right) \chi \approx \Delta V_m - \frac{7}{3} kT \chi. \quad (\text{XII.7})$$

Величина  $kT \left( \gamma + \frac{2}{3} \right) \chi \approx \frac{7}{3} kT \chi$  вносит в определение активационных объемов поправку порядка 10%; значения  $\chi$  берутся обычно из таблиц. В первом приближении

$$\Delta V_m = -kT \left( \frac{\partial \ln \sigma T}{\partial P} \right)_T. \quad (\text{XII.8})$$

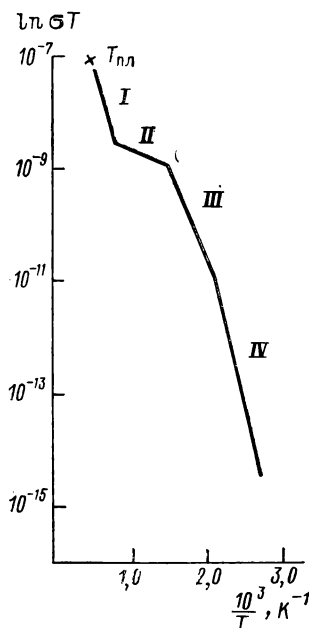


Рис. 58. Электропроводность ионного кристалла как функция  $1/T$  (кристалл KCl „Харшоу“).

I — область собственной проводимости; II — область проводимости, обусловленной неассоциированными примесями; III — область проводимости, определяемой ассоциированными примесями; IV — область выпадения примеси в самостоятельную фазу.

Найдя  $\Delta V_m$  из данных для области II, можно затем на основе аналогичных формул найти  $\Delta V_a$  — активационный объем, связанный с процессом диссоциации (область III) и  $\Delta V_s$  — объем растворения примеси (область IV). Далее, выполнив измерения в области собственной проводимости I, найдем  $\Delta V_i$  — активационный объем образования пар дефектов.

## § 2. Определение активационных объемов и их физико-химический смысл

Для случая хлорида калия все необходимые для определения  $\Delta V$  измерения и расчеты были выполнены группой Смолу-

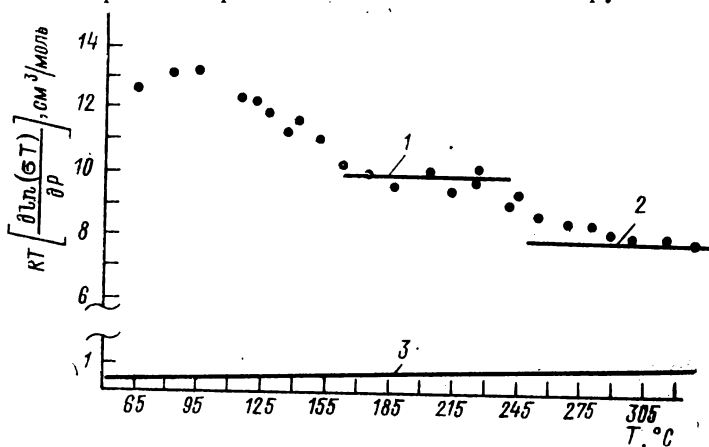


Рис. 59. Парциальный активационный объем для кристалла KCl как функция температуры.

1 —  $\Delta V_a$  — 4,0 до 5,6 см<sup>3</sup>/моль после коррекции; 2 —  $\Delta V_m$  — 7,8 до 8,6 см<sup>3</sup>/моль

после коррекции; 3 — коррекция  $kT \left( \frac{\partial \ln \left( \frac{A}{T} \right)}{\partial P} - \frac{\partial \ln \left( \frac{v}{a} \right)}{\partial P} \right)_T$ ,  $\gamma = 5/3$ .

Таблица 15

Парциальные энергии активации и активационные объемы для монокристаллов KCl

Процесс	$\Delta g$ , эВ	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /моль
Образование пар дефектов по Шоттки . . . . .	2,22	75
Перемещение свободной катионной вакансии . . . . .	0,84	8,6
Ассоциация двухвалентной примеси с вакансией . . . . .	0,22	3,6
Растворение примеси . . . . .	0,62	6,10

ховского [14], Бирманом [15], Лазарусом с сотрудниками [16]. Некоторые экспериментальные результаты, полученные первой

группой, представлены на рис. 59. В табл. 15 приведена сводка полученных результатов, которые скорее всего надо рассматривать как приближенные. Здесь же приведены соответствующие энергии активации.

Шимицу [17] исследовал влияние гидростатического давления на ионную проводимость NaCl. Измерения ионной проводимости монокристалла NaCl были сделаны в зависимости от гидростатического давления до 600 атм. в интервале температур 200—300°С. На рис. 60 представлены результаты, полученные Шимицу. Кривая зависимости  $\sigma$  от  $T$  в координатах  $\log \sigma T \div 1/T$  имеет две линейные области с перегибом при температуре 270°С. Энергия активации в области относительно высоких температур составляет  $\sim 0,8$  эВ, а в области низких температур — 1,10 эВ. В первом случае мы, видимо, находимся в области, где проводимость осуществляется благодаря свободным положительным ионным вакансиям, так как комплексы примесь — вакансии диссоциировали при повышении температуры. Воспользовавшись равенством (XII.8), можно определить активационный объем миграции положительных ионных вакансий  $\Delta V_m$ , составляющий  $9,3 \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$ .

Авторы [16, 18], проводившие измерения в значительно более широком интервале температур и давлений (до 6000 атм.), нашли  $\Delta V_f = 55 \pm 9 \text{ см}^3$  и  $\Delta V_m = 7 \pm 1 \text{ см}^3$ . Для KBr значения активационных объемов оказались  $\Delta V_f = 54 \pm 9 \text{ см}^3$  и  $\Delta V_m = 11 \pm 1 \text{ см}^3$ , для NaBr —  $\Delta V_f = 44 \pm 9 \text{ см}^3$  и  $\Delta V_m = 8 \pm 1 \text{ см}^3$ .  $\Delta V_f$  было бы равно объему, занимаемому одним молекулой соли, только в том случае, если ионы, окружающие вакансии, не смещались и не деформировались при образовании вакансии. На это, конечно, рассчитывать не приходится, так как в ионном кристалле типа NaCl (т. е. в кристалле с дефектами по Шоттки)  $\Delta V_f$  должно быть, очевидно, больше молярного объема соли хотя бы вследствие электростатического отталкивания ионов с одинаковым по знаку зарядом. Действительно, это так, по край-

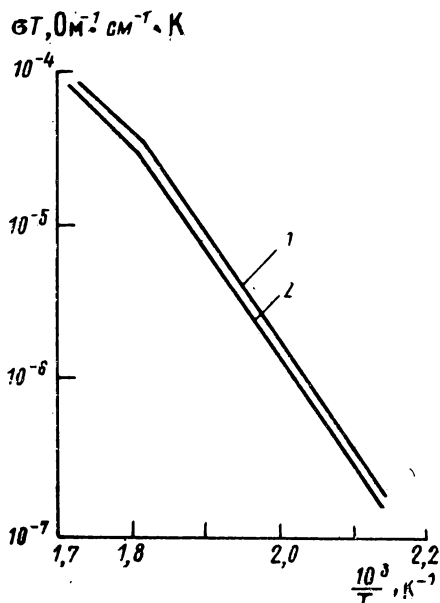


Рис. 60. Ионная проводимость NaCl как функция  $1/T$ .

1 — 1 атм; 2 — 600 атм.

ней мере для хлоридов натрия и калия; для бромидов  $\Delta V_f$  практически равно молекулярному объему. Абсолютная величина  $\Delta V_m$  значительно меньше  $\Delta V_f$ , так как в узловой точке диффундирующий атом испытывает сильное сжатие. Опыт подтверждает это предположение.

Случай самодиффузии в ионных кристаллах типа NaCl трактуется совершенно так же, как и электропроводность. Коэффициент диффузии равен

$$D = a^2 \nu N_v \omega = A a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta g_f}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{kT}\right), \quad (\text{XII.9})$$

где  $A$  — постоянная;  $a$  — расстояние между катионом и анионом в решетке (постоянная решетка);  $\nu$  — частота колебаний атома вблизи вакансий;  $\omega$  — вероятности перескока иона в единицу времени;  $N_v$  — концентрация вакансий;  $\Delta g_f = \Delta g_v$  — свободная энергия, необходимая для образования одной пары вакансий  $[\text{Na}_\square \text{ и } \text{Cl}_\square]$ ;  $\Delta g_m$  — свободная энергия образования активированных комплексов, через посредство которых и осуществляется самодиффузия.

Дифференцируя обе части равенства (XII.9) по давлению при постоянной температуре, получаем

$$\left[\frac{\partial \ln(D/a^2 \nu)}{\partial P}\right]_T = -\frac{1}{kT} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Delta g_f}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \Delta g_m}{\partial P}\right)_T\right]. \quad (\text{XII.10})$$

Применим известное термодинамическое соотношение  $\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T = \Delta V$  к равенству (XII.9). Так как  $a^2 \nu$  практически не зависит от  $P$ , то, пренебрегая поправками, получим

$$\left[\frac{\partial \ln(D/a^2 \nu)}{\partial P}\right]_T \approx \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P}\right)_T, \quad (\text{XII.11})$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial P}\right)_T \approx \frac{1}{kT} \left(\frac{1}{2} \Delta V_f + \Delta V_m\right) = -\Delta V kT, \quad (\text{XII.12})$$

где  $\Delta V = \frac{1}{2} \Delta V_f + \Delta V_m$  — активационный объем диффузии;  $\Delta V_f$  — парциальный активационный объем вакансий обоих знаков (для суммы анионных и катионных вакансий);  $\Delta V_m$  — парциальный объем активированных комплексов. Таким образом, изучение процесса диффузии на первый взгляд не сулит ничего нового, но это так лишь в самых простых случаях.

В случае определения активационного объема  $\Delta V$  методом меченых атомов следует, очевидно, полагать корреляционный фактор  $f$  постоянным или учитывать его измерения с давлением. В последнем случае, как легко показать, равенство (XII.12) следует заменить следующим:

$$\Delta V_a = -kT \left[\left(\frac{\partial \ln D}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T\right]. \quad (\text{XII.13})$$

Поправка на изменения фактора корреляции обычно невелика. Выражения, аналогичные (XII.13), справедливы, очевидно, и в случае дефектов по Френкелю.

В качестве примера рассмотрим определение активационного объема для случая диффузии меченых ионов серебра  $^{110m}\text{Ag}$  в чистом  $\text{AgBr}$ . В работе [19] определялись значения коэффициентов самодиффузии серебра в чистом бромиде серебра при температурах 180, 220 и 280° С при давлениях до 7200 атм. Исходный материал  $\text{AgBr}$  получили медленным сливанием децинормальных растворов химически чистых  $\text{KBr}$  и  $\text{AgNO}_3$  при непрерывном помешивании до резкого просветления раствора. Осадок, многократно промытый 5%-ной  $\text{HNO}_3$  в бидистиллированной воде, сушили в вакуумном шкафу, размельчали в яшмовой ступке и прессовали в вакуумной пресс-форме под давлением 600 кг/см<sup>2</sup>. Полученные образцы прессованного  $\text{AgBr}$  имели плотность 6,47 г/см<sup>3</sup>. На торцовую поверхность таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2—3 мм наносили каплю  $\text{AgNO}_3$ , меченого  $^{110m}\text{Ag}$ . В результате изотопного обмена в течение 2—3 ч поверхность таблетки становилась активной. После диффузионного отжига таблетки разрезались на микротоме. Толщины срезанных слоев составляли в зависимости от условий отжига от 10 до 60 мк. Активность слоев измеряли по  $\gamma$ -излучению на сцинтилляционном счетчике. Для вычисления коэффициента самодиффузии строили, как обычно, графики зависимости логарифма активности от квадрата расстояния.

Диффузионный отжиг под давлением осуществлялся в пресс-форме, окруженной печью и установленной между давящими стойками гидравлического пресса, имеющего устройство для автоматического поддержания давления с точностью  $\pm 50$  атм. Температура, определяемая термпарой, сохранялась постоянной с точностью  $\pm 1,5^\circ$ , при помощи электронного потенциометра. Термпару помещали в тело пресс-формы у самого образца. Давление задавали до начала нагрева. Результаты опытов (среднее из 3—6 определений) сведены в табл. 16.

Таблица 16

Значения коэффициентов самодиффузии ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{AgBr}$   
( $D_{\text{изм}} \cdot 10^8, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) при различных давлениях

$t^\circ, \text{C}$	1 атм.	1400 атм.	2800 атм.	5000 атм.	7200 атм.
280	$8,3 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$2,25 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,03$
220	$1,29 \pm 0,13$	$0,71 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$	$0,165 \pm 0,01$
180	$0,25 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,005$	$0,67 \pm 0,008$	$0,058 \pm 0,007$

По данным табл. 16 можно определить активационный объем, используя соотношение (XII.12). Рассчитанные значения активационных объемов следует считать приближенными, од-

нако все же позволяющими сделать некоторые существенные выводы. При сравнительно высоких температурах (280 и 220° С) и низких давлениях ( $1 \div 1400$  кг/см<sup>2</sup>) активационный объем составляет 33 см<sup>3</sup>; с увеличением давления он уменьшается. В интервале давления  $1400 \div 7200$  кг/см<sup>2</sup> активационный объем в среднем по величине равен  $18,7 \div 1,2$  см<sup>3</sup> при 280° С и  $19,6 \pm 3,8$  см<sup>3</sup> при 220° С. Если принять во внимание приведенные нами рассуждения и учесть, что молярный объем AgBr составляет 29 см<sup>3</sup>, то в этой области относительного постоянства активационного объема мы, видимо, имеем дело с дефектами по Френкелю и преимущественно с процессами миграции, требующими малого объема активации  $\Delta V$ , т. е. вероятно, с переходами по типу «выталкивания» катиона кристаллической решетки межузловым ионом. При повышении температуры сюда примешиваются переходы, обусловленные миграцией вакансий, и быть может, хотя это и маловероятно, появление дефектов по Шоттки. Представляет интерес резкое падение значения активационного объема до величины 4 см<sup>3</sup> в области низкой температуры и давления  $> 5000$  кг/см<sup>2</sup>. Видимо, мы попадаем в этих условиях в область, где число дефектов определяется в первую очередь концентрацией алиовалентных примесей.

Одновременное определение коэффициентов электропроводности и тем самым факторов корреляции показывает, что с увеличением давления и падением температуры доля электролитической проводимости за счет межузельных переходов растет. Из кондуктометрических опытов Керника [20] со смешанными кристаллами AgBr + CdBr<sub>2</sub>, выполненных в гидростатическом интервале давлений, можно определить относительные подвижности межузловых ионов Ag<sub>○</sub> и вакансий Ag<sub>□</sub>. Тем самым определяются части проводимости  $\sigma_{\bigcirc}$  и  $\sigma_{\square}$  в чистом AgBr, которые обусловлены межузловым и вакантным механизмами (см. гл. IV). Тогда, как легко показать,

$$f_{\bigcirc} = \frac{D_{\bigcirc} Ne^2}{\sigma_{\bigcirc} kT} = \left( D_{\text{изм}} - \frac{\sigma_{\square} kT}{Ne^2} \cdot 0,78 \right) \frac{Ne^2}{\sigma_{\bigcirc} kT}.$$

В табл. 17 представлены рассчитанные таким образом значения факторов корреляции  $f_{\bigcirc}$ .

Таблица 17

Значение фактора корреляции для межузельных переходов в бромиде серебра при различных давлениях

$t^{\circ}, \text{C}$	1 атм.	1400 атм.	2800 атм.	5000 атм.	7200 атм.
280	0,44	0,35	0,44	0,77	0,58
220	0,66	0,54	0,47	0,59	0,68
180	0,70	0,66	0,62	0,91	1,03

Из данных табл. 17 видно, что фактор корреляции при всех температурах с увеличением давления уменьшается, а затем

возрастает. Можно полагать, что при высоких давлениях ( $P = 7200 \text{ кг/см}^2$ ) и низких температурах ( $t \leq 180^\circ \text{C}$ ) начинают преобладать прямые межузельные переходы. Однако это увеличение факторов корреляции можно приписать и увеличению значений коэффициентов самодиффузии ионов серебра за счет не проводящих ток комплексов (вида  $\text{M}_1^{2+}\text{Ag}^+$ ), обусловленных присутствием примесей в недостаточно чистом  $\text{AgBr}$ , что должно быть характерным для области низких температур и высоких давлений.

В ряде работ [21—22] было выполнено определение активационных объемов в монокристаллах  $\text{AgCl}$  и в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ . Монокристаллы  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$  выращивались по методике Стокбаргера — Бриджмена, определение содержания кадмия в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$  с концентрациями  $0,5 \div 2,5 \text{ мол.}\%$   $\text{CdCl}_2$  производилось с помощью трилометрии, а малых содержаний ( $0,025 \div 0,1 \text{ мол.}\%$ ) — с помощью спектроскопии (по методу «3-х эталонов»). Были определены значения коэффициентов электропроводности и самодиффузии ионов серебра  $^{110m}\text{Ag}$  в монокристаллах  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$  при температурах 200, 250, 300,  $350^\circ \text{C}$  и давлениях 1, 1400, 2800, 5000, 7200 атм. Коэффициенты электропроводности и самодиффузии определялись в изображенной на рис. 61

установке высокого гидростатического давления, сконструированной и изготовленной авторами.

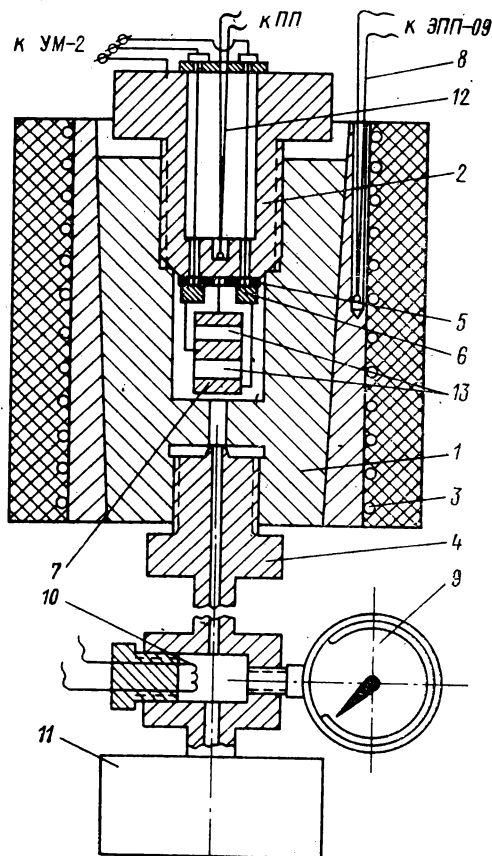


Рис. 61. Ячейка для определения коэффициентов диффузии и электропроводности при высоких гидростатических давлениях.

1 — сосуд высокого давления; 2 — измерительная пробка; 3 — кольцевой обогреватель; 4 — нижний штуцер с капилляром высокого давления; 5 — слюдяная прокладка; 6 — электроды; 7 — серебряные электроды; 8 — регулирующая термопара ХК; 9 — пружинный манометр; 10 — манганиновый манометр; 11 — мультипликатор высокого давления; 12 — измерительная термопара ХК; 13 — исследуемый образец.



Полученные экспериментальные данные позволили определить активационные объемы миграции ионов серебра в монокристаллах хлористого серебра. Активационные объемы во всех случаях положительны в соответствии с экспоненциальным уменьшением скорости диффузии с ростом давления. Представлялось интересным найти раздельно значения активационных объемов  $\Delta V_f$  и  $\Delta V_m$  с тем, чтобы сравнить полученные значения с активационными объемами, найденными из полуэмпирической модели Зинера (см. § 4), а также сопоставить их с экспериментальными результатами для щелочно-галогидных кристаллов. Как нам хорошо известно,

$$x_O^0 = \left( \frac{N'}{N} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{\Delta g_f}{2kT} \right), \quad (\text{XII.14})$$

где  $x_O^0$  — концентрация дефектов;  $N$  и  $N'$  — концентрации узлов решетки и межузельных положений соответственно. Скорость изменения  $x_O^0$  с давлением при постоянной температуре подчиняется уравнению

$$\frac{\partial \ln x_O^0}{\partial P} = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta g_f}{\partial P} = - \frac{\Delta V_f}{2RT}. \quad (\text{XII.15})$$

При этом предполагается, что  $N'/N$  не является функцией температуры и давления.

Зависимость подвижности дефектов от давления при постоянной температуре дается соотношением

$$\frac{\partial \ln u(P)}{\partial P} = - \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta g_m}{\partial P} = - \frac{\Delta V_m}{RT}, \quad (\text{XII.16})$$

где  $u_i(P)$  — подвижность того или иного типа дефекта при данном давлении. Значения  $x_O^0$ ,  $u_{\square}$  и  $u_O$  (соответственно подвижности вакансий и межузельных ионов) можно получить, как известно, анализируя изотермы относительной проводимости хлористого серебра в зависимости от концентрации  $\text{CdCl}_2$ . На рис. 62 представлена зависимость относительной проводимости  $\text{AgCl}$  от концентрации  $\text{CdCl}_2$  при  $350^\circ \text{C}$  и различных давлениях. Очевидно, что увеличение давления эквивалентно понижению температуры. В табл. 18 даны величины концентрации дефектов  $x_O^0$ , отношение подвижностей межузловых ионов и ва-

Т а б л и ц а 18

Концентрации и подвижности дефектов в кристаллах  $\text{AgCl}$  при температуре  $350^\circ \text{C}$

$P$ , атм.	$x_O^0$ мол. %	$\varphi$	$u_{\square}$ , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$u_O$ , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	0,027	3,70	1,20	4,44
3000	0,015	4,55	0,73	3,60
5000	0,009	5,30	0,57	3,02
7000	0,007	6,90	0,40	2,76

кансий  $\varphi$ , а также значения подвижностей межузельных ионов  $u_{\circ}$  и вакансий  $u_{\square}$ , полученные из анализа изотерм относительной проводимости. Аналогичные кривые для случая смешанных кристаллов  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  изображены на рис. 20.

Хорошо видно, что с увеличением давления сильно падает концентрация дефектов  $x_{\circ}^0$  и увеличивается отношение подвижностей межузловых ионов и вакансий серебра.

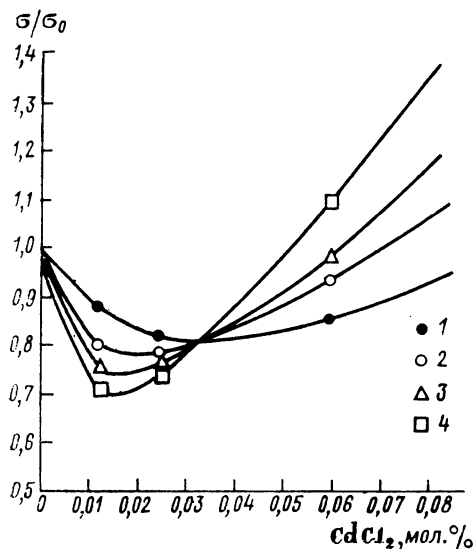


Рис. 62. Зависимость относительной проводимости  $\text{AgCl}$  от концентрации  $\text{CdCl}_2$  при  $350^\circ\text{C}$  и различных давлениях.

1 — атмосферное давление; 2 — 3000 атм; 3 — 5000 атм; 4 — 7000 атм.

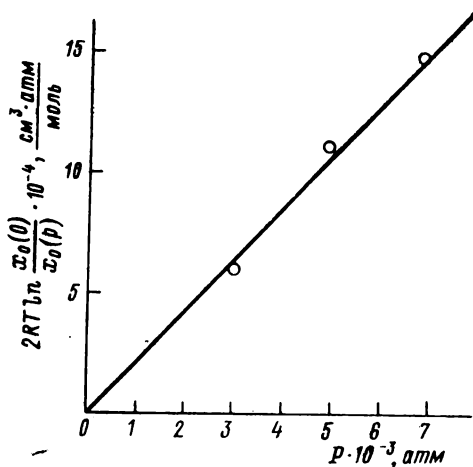


Рис. 63. Определение  $\Delta V^*$  из наклона кривой зависимости  $2RT \ln \frac{x_{\circ}^0(0)}{x_{\circ}^0(P)}$  от  $P$  при  $350^\circ\text{C}$ .

Чтобы оценить влияние давления на концентрацию дефектов  $x_{\circ}^0$ , необходимо построить зависимость величины  $2RT \ln \frac{x_{\circ}^0(0)}{x_{\circ}^0(P)}$  от  $P$  (рис. 63). Из наклона полученной прямой согласно уравнению (XII.15) определяем величину  $\Delta V_f$ .

Для определения величин  $\Delta V_{\square}$  и  $\Delta V_{\circ}$ , свободных объемов подвижностей вакансий серебра и межузельных ионов, сначала необходимо найти отношения  $u_{\square}(0)/u_{\square}(P)$  и  $u_{\circ}(0)/u_{\circ}(P)$  из уравнений

$$\frac{\sigma(0)}{\sigma(P)} = \frac{x_{\circ}^0(0)}{x_{\circ}^0(P)} \cdot \frac{\varphi(0) + 1}{\varphi(P) + 1} \cdot \frac{u_{\square}(0)}{u_{\square}(P)} \quad (\text{XII.17})$$

и

$$\frac{u_{\circ}^0(0)}{u_{\circ}^0(P)} = \frac{\varphi(0)}{\varphi(P)} \cdot \frac{u_{\square}(0)}{u_{\square}(P)}, \quad (\text{XII.18})$$

где знаки 0 и  $P$  в скобках обозначают значения данных величин при атмосферном и каком-либо определенном давлении  $P$ . Используя уравнение (XII.16), можно найти величины  $\Delta V_m^\square$  и  $\Delta V_m^\circ$ .

Заметим, что при достаточно больших концентрациях  $\text{CdCl}_2$  в  $\text{AgCl}$  высокая концентрация катионных вакансий  $\text{Ag}_\square^+$  определяется только ионами  $\text{Cd}^{2+}$ , внедренными в решетку хлористого серебра. При не слишком высоких температурах (вдали от точки плавления) концентрация вакансий много больше концентрации дефектов в чистом  $\text{AgCl}$ . В этом случае концентрация дефектов практически не зависит ни от температуры, ни от давления, и зависимости коэффициентов диффузии от давления можно в грубом приближении отобразить выражением

$$\left[ \frac{\partial \ln D}{\partial P} \right]_T \simeq - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Delta g_m}{\partial P} \right)_T. \quad (\text{XII.19})$$

Очевидно, что влияние давления на коэффициент диффузии или электропроводность  $\text{AgCl}$  должно уменьшиться при увеличении добавки  $\text{CdCl}_2$ . По нашим данным, в системе  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$  при содержании 0,5 мол. %  $\text{CdCl}_2$  практически имеются только вакансии  $\text{Ag}_\square$ , концентрация которых мало зависит от температуры. Из полученных результатов видно, что, начиная с концентрации 0,5 мол. %  $\text{CdCl}_2$  и выше, влияние давления на коэффициенты диффузии значительно меньше, чем в чистом  $\text{AgCl}$ . На это указывает и уменьшение активационных объемов  $\Delta V_a$  в среднем до  $5 \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$ .

Аналогичные результаты получены и при изучении влияния гидростатического давления на ионную проводимость в монокристаллах  $\text{AgCl} + \text{MnCl}_2$  [23].

Свободный объем  $\Delta V_f \simeq (20-22) \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$ , найденный из данных работ [21-23], скорее согласуется с моделью дефектов по Френкелю, так как он меньше молярного объема  $\text{AgCl}$ , равного  $26 \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$ . В случае механизма по Шоттки для  $\Delta V_f$  необходим, по-видимому, по крайней мере один молярный объем.

В цитированных работах также получены свободные объемы, связанные с подвижностью дефектов. Свободный объем миграции межузловых ионов серебра в монокристаллах  $\text{AgCl}$  —  $\Delta V_m^\circ = (3,5-5,1) \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$ , а активационный объем движения вакансий  $\Delta V_m^\square = (3,5-9,4) \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$ . Заметим, что эти объемы пропорциональны значениям энергии активации для межузловых ионов серебра  $\Delta h_m^\circ = 0,15 \text{ эВ}$  и вакансий  $\Delta h_m^\square = (0,33-0,40) \text{ эВ}$ .

В случае хлористого серебра наблюдается (как и в случае  $\text{AgBr}$ ) резкое уменьшение активационных объемов диффузии  $\Delta V_a$  с понижением температуры и увеличением давления, что указывает на преобладание в этой области дефектов по Френкелю и миграции путем прямых межузельных переходов.

В работе [23] были определены коэффициенты самодиффузии ионов  $^{54}\text{Mn}$  в смешанных кристаллах  $\text{AgCl} + 1,5 \text{ мол.}\% \text{ MnCl}_2$  при давлении до 4000 атм. и получен активационный объем миграции ионов марганца  $\Delta V_{\text{Mn}} = 8,1 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}$ , что практически совпадает с величиной  $\Delta V_{\text{м}}$ , лишний раз подтверждая вакансионный механизм миграции примесного иона.

Исследование анионной проводимости под давлением было проведено на любопытном примере ионного кристалла с практически чисто-анионной проводимостью, каким является хлорид свинца  $\text{PbCl}_2$ . Если кристаллы хлорида свинца допированы KCl, то при достаточной концентрации примеси содержание анионных вакансий не зависит от температуры и давления по крайней мере в некотором интервале изменения этих параметров. В подобном случае коэффициент электропроводности

$$\sigma = \frac{g n a^2 v e^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta h_{\text{м}}}{kT}\right),$$

где  $n$  — концентрация вакансий;  $g$  — геометрический фактор; остальные обозначения обычные. Предположение, что разупорядочение анионной части кристаллической решетки хлорида свинца обусловлено чисто вакансионным механизмом по Шоттки, ныне оспаривается рядом авторов (см. гл. IV, § 3), которые считают более вероятным нарушение порядка по Френкелю, так как геометрия решетки  $\text{PbCl}_2$ , в частности низкое координационное число аниона, допускает легкий переход к последнему механизму.

Бредли, Мурро и Спенсер изучали электропроводность кристаллов  $\text{PbCl}_2$ , чистых и допированных KCl в интервале температур  $100\text{—}500^\circ\text{C}$  и давлений  $0\text{—}20 \cdot 10^3$  атм.\* Авторы этого исследования [24] также принимают беспорядок по Френкелю как основной в  $\text{PbCl}_2$ . Введем привычные нам обозначения:  $x_v$  — молярная доля анионных вакансий,  $x_i$  — молярная доля межузловых анионов. В чистых кристаллах  $\text{PbCl}_2$   $x_v^0 = x_i^0$ , в допированных кристаллах  $x_v \neq x_i$ . Предположим, что кристалл содержит молярную долю KCl, равную  $c_f$ . Другими словами, один моль допированного  $\text{PbCl}_2$  содержит  $N(1 - c_f)$  ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $2N(1 - x_i) + 2Nx_i$  анионов. Условие квазиэлектронейтральности пишется в виде

$$2(1 - c_f) + c_f = 2(1 - x_v) + 2x_i,$$

или

$$-c_f = 2(x_i - x_v). \quad (\text{XII.20})$$

Закон действующих масс (коэффициенты активности приняты равными единице) дает

$$x_i x_v = x_i^0 x_v^0 = (x_i^0)^2 = (x_v^0)^2 = K. \quad (\text{XII.21})$$

---

\* Для чистых кристаллов  $\text{PbCl}_2$  область исследования простиралась до  $60 \cdot 10^3$  атм.

Полагая, что подвижность анионных вакансий значительно выше подвижности межузловых анионов, имеем  $\sigma/\sigma_0 = r = \sim x_v/x_v^0$  и, исключая  $x_i$ , с помощью уравнения (XII.20) имеем

$$-\frac{c_f}{2} = \frac{(x_v^0)^2}{x_v} - x_v = -\left(r - \frac{1}{r}\right)x_v^0. \quad (\text{XII.22})$$

Следовательно, откладывая  $c_f/2$  по оси ординат и  $\left(r - \frac{1}{r}\right)$  по оси абсцисс, мы должны получить прямую с коэффициентом  $x_v^0$ .

При давлениях, больших  $5 \cdot 10^{-3}$  атм., на кривой зависимости  $\log \sigma$  от  $1/T$  наблюдаются два прямолинейных участка, т. е.

$$\sigma = \sigma_{0,1} \exp(-Q_1/kT) + \sigma_{0,2} \exp(-Q_2/kT); \quad (Q_1 < Q_2).$$

Первое слагаемое  $\sigma_{0,1} \exp(-Q_1/kT)$  соответствует низкотемпературной, второе —  $\sigma_{0,2} \exp(-Q_2/kT)$  — высокотемпературной проводимости. Энергия активации может быть интерпретирована, как  $Q_2 = \Delta h_i/2 + h_m$ , где  $\Delta h_i$  — энтальпия образования пары дефектов по Френкелю,  $h_m$  — энтальпия миграции анионной вакансии. Заметим, что с ростом давления  $Q_2$  изменяется от 9,2 ккал/моль при давлении в 1 атм. до 23,1 ккал/моль при давлении в  $4 \cdot 10^4$  атм. В то же время  $Q_1$  падает от 12,0 ккал/моль при  $1 \cdot 10^4$  атм. до 7,8 ккал/моль при  $4 \cdot 10^4$  атм. Такое падение энергии активации с ростом давления неожиданно и, видимо, указывает на заметную примесь электронной проводимости. Это обстоятельство заставляет нас при вычислении активационного объема ограничиться интервалом сравнительно высоких температур ( $> 300^\circ \text{C}$ ) и низких давлений (меньших  $2 \cdot 10^4$  атм.), так как таким образом мы заведомо остаемся в области чисто ионной проводимости. Вычисления, как обычно, ведутся по формуле

$$\Delta V = \Delta V_m + \frac{1}{2} \Delta V_i = -RT \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right)_T. \quad (\text{XII.23})$$

Полученное значение  $\Delta V$  близко к  $12,5 \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$ . В области очень высоких давлений, больших  $4 \cdot 10^4$  атм.,  $\ln \sigma \approx \text{const}^*$  и, следовательно,  $\Delta V \approx 0$ . Изучение электропроводности образцов, допированных KCl, позволяет определить величину  $\Delta h_m$ , которая изменяется от 5,3 ккал/моль при 1 атм. до 11 ккал/моль при  $2 \cdot 10^4$  атм. Зная величину  $Q_2$  из измерения электропроводности чистых образцов, мы находим  $\Delta h_i = (Q_2 - \Delta h_m) \cdot 2$ . Величина  $\Delta h_i$  изменяется в том же интервале давлений от 7,8 до 9,2 ккал/моль. Соответствующие вычисления позволяют определить  $\Delta V_m$ , которое в интервале давлений  $(1 \div 2) \cdot 10^4$  атм. и температур 200—400° С оказывается равным  $4,2 \text{ см}^3$ . Если

---

\* Проводимость не меняется с давлением, видимо, за счет компенсации падения ионной проводимости ростом электронной проводимости.

учесть, что ранее было найдено значение полного объема активации, равное  $12,5 \text{ см}^3$ , то ясно (см. (XII.23)), что  $\Delta V_f = (12,5 - 4,2) \cdot 2 = 16,6 \text{ см}^3$ .

Возвращаясь к равенству (XII.22), мы можем представить  $c_f/2$  как функцию  $(r - \frac{1}{r})$  и тем самым определить и с помощью (XII.21) постоянную  $K$  (рис. 64). Далее, из обычных термодинамических равенств находим

$$\Delta h_f = - \left( \frac{\partial R \ln K}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P,$$

$$\Delta s_f = \left( \frac{\partial RT \ln K}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{XII.24})$$

$$\Delta V_f = - RT \left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T.$$

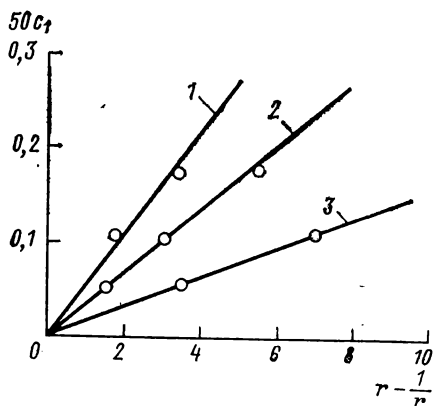


Рис. 64. Зависимость отношения мольной доли KCl от  $r - \frac{1}{r}$  ( $P = 10 \cdot 10^3 \text{ атм}$ ).  
1 — 400; 2 — 300; 3 — 200°C.

Результаты представлены в табл. 19.

Таблица 19

Термодинамические параметры процесса образования дефектов в  $\text{PbCl}_2$

$P \cdot 10^{-3}, \text{ атм}$	$\Delta h_f,$ ккал/моль	$\Delta g_f,$ ккал/моль			$\Delta s_f,$ кал/град
		200 °C	300 °C	400 °C	
0	7,5	17,4	19,6		—22
5	9,8	17,4	18,9	20,5	—15,6
10	9,5	16,7	18,4	19,8	—15,6
20	8,1	17,0	19,2	21,2	—20

Полученное с помощью равенства (XII.24) значение  $\Delta V_f$ , равное  $7,0 \text{ см}^3/\text{моль}$  при  $400^\circ \text{C}$ , относительно плохо согласуется с вычисленными ранее  $\Delta V_f = 16,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Анализ возможных погрешностей опыта и расчета заставляет отдать предпочтение величинам  $\Delta V_m = 4,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  и  $\Delta V_f = 16,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Сравнительно малая величина активационного объема подтверждает наше предположение о разупорядоченности кристаллической решетки  $\text{PbCl}_2$  по Френкелю, а не по Шоттки. Дополнительным подтверждением может быть отрицательный знак величины  $\Delta s_f$ .\*

\* Абсолютное значение этой величины вряд ли определено с удовлетворительной точностью.

Как мы уже видели, в гл. I этой книги для дефектов по Шоттки

$$\Delta S_f = R \sum \ln v_p/v > 0.$$

Здесь  $v_p$  и  $v$  — собственные частоты колебаний совершенного и дефектного кристаллов, суммирование производится по всем видам колебаний. Для модели кристалла по Эйнштейну в случае кристалла типа NaCl молярная энтропия образования дефектов по Шоттки равна  $\Delta S_f = 12 \ln v_p/v = 12 \frac{\Delta v}{v}$ .\* Здесь  $\Delta v = v_p - v$  — изменение частоты колебаний атомов вблизи дефекта. Вакансия понижает частоты колебаний соседних с ней атомов, так что  $v < v_p$  — частоты колебаний в идеальном кристалле. Ясно, что не нужно значительного изменения частоты  $\Delta v = v_p - v$  для того, чтобы величина  $\Delta S_f$  была существенной. В качестве примера упомянем, что для хлорида натрия  $\Delta S_f \simeq \simeq 7$  кал/моль·град. Образование межузловых ионов, вероятно, уменьшает  $\Delta S_f$  ( $v > v_p$ ), так что баланс — изменение энтропии за счет вакансии плюс изменение за счет межузлового иона — может стать отрицательным. Правда, в нашем частном случае это требует существенного изменения частоты колебания атомов, соседних с межузловым ионом, по сравнению с частотой колебания ионов в недеформированных узлах решетки ( $v/v_p \sim 5$ ), но это нельзя считать невероятным.

### § 3. Фазовые переходы в иодиде серебра. Значения активационных объемов для различных аллотропических модификаций

В громадном большинстве изученных случаев влияния давления на процессы миграции в твердых телах активационный объем — величина положительная. Это заведомо так, если оставаться в рамках модели упругой энергии в приближении Грюнайзена (см. следующий параграф).

Однако известны исключения. Так активационный объем процесса ионной проводимости в AgJ соответствует значению  $\Delta V < 0$  [25]. Эксперимент был при этом выполнен при  $t = 110^\circ \text{C}$  — температуре, при которой кристаллическая структура AgJ является относительно неустойчивой из-за возможных  $\gamma \rightleftharpoons \beta$ -переходов. Представлялось интересным выполнить опыты в широком интервале давлений при более низких температурах, где, как следует из диаграммы состояний, изображенной на рис. 65,\*\* возможности фазовых переходов ограничены.

\* При высоких температурах ( $h\nu/kT \ll 1$ ) энтропия колебания осциллятора  $s = k \left( \ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right)$ .

\*\* Структура вюрцита устойчива до давления 2,5 кбар ( $2,5 \cdot 10^8$  Па), если при этом нет скалывающих усилий. Структура сфалерита при  $T > 137^\circ \text{C}$  переходит в  $\beta$ -форму.

В работе [26] были определены как коэффициенты диффузии, так и коэффициенты электропроводности. Результаты этих опытов представлены на рис. 66. Как видно из рисунка, ход кривых  $D_{\text{изм}}$  и  $D_{\text{выч}}$  имеет одинаковый вид, что указывает на ионный характер электропроводности. Во всех случаях (во всех фазах) при всех давлениях и температурах наблюдается значительное превышение  $D_{\text{изм}}$  над  $D_{\text{выч}}$ . В случае  $\gamma$ -AgJ коэффициенты диффузии, измеренные методом радиоактивных индикаторов, почти на порядок величины больше коэффициентов, вычисленных по данным кондуктометрических измерений. Учет всех возможных ошибок опытов позволяет гарантировать фактор корреляции  $f$  не меньше  $(4 \div 6)$ . Подобный результат (для случая  $\beta$ -AgJ и  $P=1$  атм.) был получен и в ряде ранее выпол-

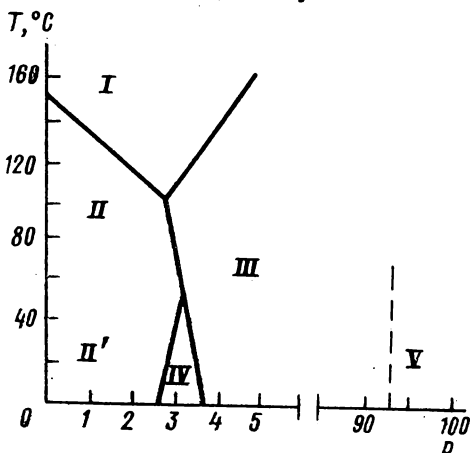


Рис. 65. Фазовая диаграмма AgJ.

I —  $\alpha$ -AgJ; II —  $\beta$ -AgJ структура вюрцита; II' —  $\gamma$ -AgJ структура сфалерита; III — фаза типа NaCl; IV — орторомбическая модификация; V — сложная кристаллическая решетка (при  $P > 9 \cdot 10^3$  атм.).

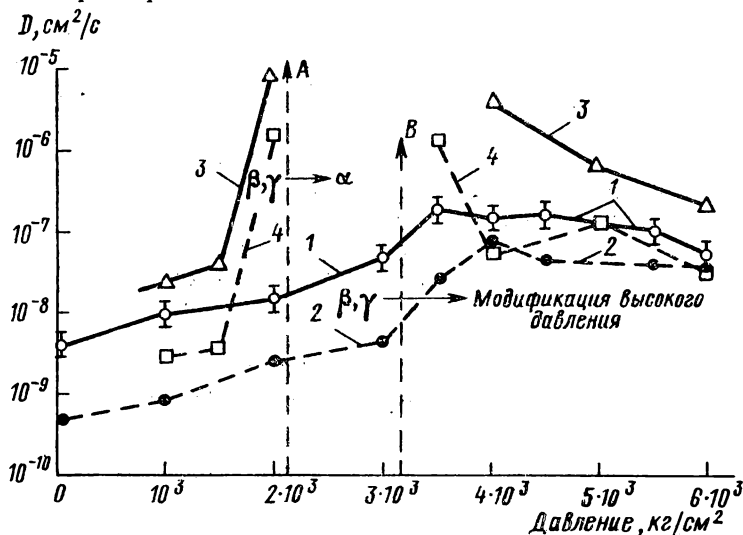


Рис. 66. Зависимость коэффициента самодиффузии серебра в AgJ от давления при температурах 110 и 90°C.

1, 3 —  $D_{\text{изм}}$  при 90 и 110°C соответственно, 2, 4 —  $D_{\text{расч}}$  при 90 и 110°C соответственно. A — переход в  $\alpha$ -модификацию для 110°C; B — переход в модификацию высокого давления для 90°C.



ненных исследований (см. гл. VII). Активационные объемы не зависят от значения фактора корреляции, так как, как видно из рис. 66,  $f$  для определенной кристаллической модификации постоянно в пределах ошибок опытов. Для  $\gamma$ -AgJ  $\Delta V = -23$  см<sup>3</sup>/моль, для модификации высокого давления  $\Delta V = 14,2$  см<sup>3</sup>/моль.\* Последний результат, если воспользоваться аналогией с другими ионными кристаллами типа NaCl, согласуется с вакансионной моделью миграции дефектов по Шоттки в низкотемпературной области, т. е.  $\Delta V \approx \Delta V_m$  или  $\Delta V = \Delta V_m + \Delta V_a$ , где  $\Delta V_m$  — объем миграции, а  $\Delta V_a$  — активационный объем комплекса из примесного иона с вакансией. Отрицательный знак  $\Delta V$  для случая  $\gamma$ -AgJ — трудно объяснимая аномалия, лишняя раз показывающая, что наши обычные модели разупорядочивания вряд ли применимы к кристаллам иодида серебра. Превышение  $D_{изм}$  над  $D_{выч}$  не может быть объяснимо наличием нетоконесущих комплексов, связанных с присутствием двухвалентных примесей, так как для этого требуется внесение их в количестве до 5% [27].

Возможно, что в  $\alpha$ -модификации и в состояниях, к ней близких, имеет место кольцевая диффузия, т. е. такие групповые перемещения ионов серебра, которые не вносят вклада в электропроводность, но создают перемещение ионов серебра. Это вполне вероятно для  $\alpha$ -модификации AgJ, так как энергия активации процессов самодиффузии серебра в ней очень низкая.\*\* Превышение  $D_{изм}$  над  $D_{выч}$  в  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификациях AgJ следует, видимо, искать в неустойчивости их решеток. В силу близости энергетических параметров решеток  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций возможны непрерывные переходы из одной модификации в другую, что также может привести к добавочной диффузии по сравнению с диффузией, обусловленной только наличием термических дефектов. Такие скрытые «фазовые» переходы сопровождаются разрывами и деформациями химических связей с образованием мобильных ионов, участвующих в диффузии и проводимости. Давление способствует этой внутренней диссоциации. Заметим, что сжимаемость свободных продуктов диссоциации (Ag и J) больше сжимаемости иодида серебра.

#### § 4. Континуальные модели влияния высокого давления на процессы миграции в ионных кристаллах

Для теоретической оценки величин активационных объемов можно использовать два основных типа моделей: атомистические, когда термодинамические параметры рассчитываются с бо-

\* Оценка энергии активации процесса диффузии дает величину  $\sim 0,75$  эВ.

\*\* Кооперативный характер самодиффузии ионов серебра в  $\alpha$ -AgJ подробно обсуждается в статьях М. О'Кеффе и М. van Gool, опубликованных в сборнике „Fast Ion Transport in Solids“. Ed. W. van Gool. Amsterdam, 1973. 728 p.

лее или менее детальным учетом атомного строения кристалла, и континуальные, в которых дефект рассматривается как искажение сплошной среды, обладающей макроскопическими (упругими, диэлектрическими и т. п.) свойствами кристалла.

Во втором случае теория, естественно, становится «полуэмпирической», т. е. величина искажения континуума, вызываемого дефектом, оценивается по некоторым данным, получаемым из эксперимента или на основе одной из атомистических моделей. Вместе с тем континуальные модели имеют преимущество простоты, допуская применение аппарата классической физики [28]. Наиболее распространенной является модель «упругой энергии». Из макроскопической теории упругости можно найти соотношение между модулем упругости при сдвиге ( $C$ ), изотермической сжимаемостью  $\chi$  и изотермической, изобарической работой  $W$ , производимой упругими силами.

Интересующее нас соотношение, имеющее общий характер, может быть получено при рассмотрении простого примера. Рассмотрим упругий цилиндр, к торцам которого приложен крутящий момент  $M$ , и пусть система находится при постоянном давлении  $P$ . Тогда

$$dU = PdV + TdS + Md\varphi, \quad (\text{XII.25})$$

где  $\varphi$  — угол поворота;  $U$  — внутренняя энергия системы. Термодинамический потенциал Гиббса, иначе свободная энтальпия:

$$G = U + PV - TS \quad (\text{XII.26})$$

и, следовательно, согласно равенству (XII.25)

$$\begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \\ &= VdP - SdT + Md\varphi. \end{aligned} \quad (\text{XII.27})$$

Так как  $dG$  есть полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{\varphi, T}, \quad (\text{XII.28})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\varphi, P}. \quad (\text{XII.29})$$

Умножив обе части равенства (XII.28) на  $1/M$  и обозначив работу  $Md\varphi = dA$ , получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial \ln M}{\partial P}\right)_{\varphi, T}. \quad (\text{XII.30})$$

Известно, что крутящий момент в упругом теле связан с углом закручивания  $\varphi$  соотношением

$$M = \frac{\pi \mu R^4}{2h} \varphi, \quad (\text{XII.31})$$

где  $\mu$  — модуль сдвига,  $R$  — радиус, а  $h$  — высота цилиндрического образца.

Так как

$$\left(\frac{\partial \ln M}{\partial P}\right)_{\varphi, T} = \left(\frac{\partial \ln R}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln h}{\partial P}\right)_T = -\frac{4}{3}\chi + \frac{1}{3}\chi = -\chi, \quad (\text{XII.32})$$

где  $\chi$  — изотермическая сжимаемость, то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial P}\right)_T - \chi. \quad (\text{XII.33})$$

Заметим, что величина  $(dA)_{P,T}$  соответствует изобарически изотермическому изменению потенциала Гиббса в общем случае. При образовании в кристалле какого-либо дефекта  $(dA)_{P,T}$  приравнивается величине  $(dG)_{P,T}$ , где  $G$  — термодинамический потенциал несовершенства строения кристаллической решетки. Соответственно изменение объема  $(dV)_{P,T}$ , обусловленное работой упругих сил, рассматривается как активационный объем дефектообразования.

Следовательно,

$$\frac{\Delta V}{\Delta G} = \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial P}\right)_T - \chi = \left[-\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V}\right)_T - 1\right]\chi. \quad (\text{XII.34})$$

К сожалению, зависимость модуля сдвига  $\mu$  от  $V$  или  $P$  известна в немногих случаях, поэтому обычно пользуются приближенным равенством Грюнайзена

$$\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V}\right)_T = -\left(2\gamma + \frac{1}{3}\right), \quad (\text{XII.35})$$

где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена. Следовательно, активационный объем диффузии может быть выражен уравнением

$$\Delta V = 2\left(\gamma - \frac{1}{3}\right)\chi\Delta G. \quad (\text{XII.36})$$

Заметим, что приближение Грюнайзена хорошо выполняется в случае металлов и значительно хуже для ионных кристаллов.

Сравнение экспериментально найденных значений активационных объектов с вычисленными по уравнению (XII.36) приведено в табл. 20. Результаты сравнения можно считать удовлетворительными в том смысле, что  $\Delta V$  изменяется пропорционально  $2(\gamma - \frac{1}{3})\chi\Delta G$ . На рис. 67, где в логарифмическом масштабе нанесены экспериментальные значения  $\Delta V$  для сравнения с вычисленными значениями, существование пропорциональности выражено более характерно. Однако экспериментальные значения отличаются от вычисленных в среднем в 1,5 раза. Расхождение особенно велико для галогенидов щелочных металлов.

Возможно, что различие между  $\Delta V_{\text{изм}}$  и  $\Delta V_{\text{выч}}$  в какой-то мере является следствием зависимости сжимаемости от температуры, так как в уравнение  $\Delta V_{\text{выч}} = 2(\gamma - \frac{1}{3})\chi\Delta G$ , строго гово-

Сравнение экспериментальных значений  $\Delta V$  с вычисленными по уравнению (XII.36)

Кристалл	Процесс	$\Delta G$ , ккал/моль	T, K	$\Delta V_{изм.}$ , см <sup>3</sup> /моль	$\gamma$	$\Delta V_{выч.}$ , см <sup>3</sup> /моль	$\frac{\Delta V_{изм.}}{\Delta V_{выч.}}$	Молярный объем, см <sup>3</sup> /моль
AgBr	Подвижность по междоузлиям	3,25	400	2,6	2,1	1,73	1,5	9 (объем Ag <sup>+</sup> )
	Подвижность вакансий	6,3	400	7,4	2,1	3,35	2,2	
	Образование дефектов по Френкелю	20,4	400	16	2,1	10,8	1,5	20 (объем Br <sup>-</sup> ) 13 (объем Cd <sup>2+</sup> )
	Диффузия Br <sup>-</sup>	47,0	400	41	2,1	25	1,6	
	Диффузия Cd <sup>2+</sup>	14,6	400	8,1	2,1	6,9	1,2	
NaCl	Образование дефектов по Шоттки	—	—	38—48	2,1	—	—	29 (объем AgBr)
	Подвижность вакансий	9,1	920	7—9	1,51—1,63	3,9—4,1	1,7—2,3	5,4 (объем Na <sup>+</sup> )
	Образование дефектов по Шоттки	40,0	920	40—55	1,51—1,63	16,8—1,78	2,25—3,2	27,04 (объем NaCl)
	Подвижность вакансий	9,2	970	8—10	1,46—1,60	4,6—5,1	1,6—2,2	10,8 (объем K <sup>+</sup> )
KCl	Образование дефектов по Шоттки	37,6	970	49—54	1,46—1,60	16,8—18,7	2,6—3,1	37,28 (объем KCl)
AgCl	Подвижность по междоузлиям	3,5	623	3,5—5,1	1,99	1,2	2,9—4,2	9 (объем Ag <sup>+</sup> )
	Подвижность вакансий	9,7	623	8,5	1,99	3,2	2,5—2,9	
	Образование дефектов по Френкелю	42,2	623	20,0	1,99	14,4	1,4	26 (объем AgCl) 13 (объем Cd <sup>2+</sup> ) 10 (объем Mn <sup>2+</sup> )
	Дефекты по Шоттки	15,4	623	8,7—9,5	1,99	5,25	1,6	
	Диффузия Cd <sup>2+</sup>	46,3	623	46	1,99	15,8	2,9	
	Диффузия Mn <sup>2+</sup>	13,15	623	8,1	1,99	4,5	1,8	

ря, следует вводить значение  $\chi$ , полученное при той же температуре, при которой проводятся измерения коэффициентов диффузии или электропроводности. Учет зависимости  $\chi$  от температуры сблизит значения  $\Delta V_{\text{выч}}$  и  $\Delta V_{\text{изм}}$ , так как сжимаемость твердых тел увеличивается с ростом температуры.

Второй возможный вариант континуальной модели, дающей близкие результаты, основан на принципе диэлектрической поляризации кристаллической решетки, возникающей при обра-

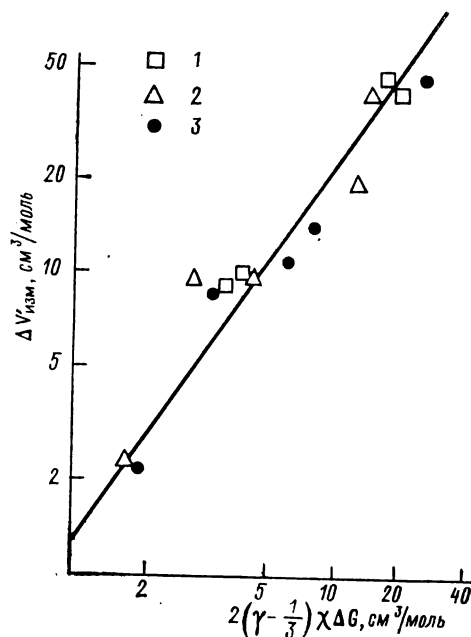


Рис. 67. Сравнение экспериментальных значений  $\Delta V$  с вычисленными.

1 — галогениды щелочных металлов; 2 — AgCl; 3 — AgBr.

зовании дефекта. Этот эффект уже был рассмотрен выше (см. гл. I). Связанный с ним активационный объем определяется следующим соотношением:

$$\frac{\Delta V_a}{\Delta G} = \chi \left[ \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln V} \right)_T + \frac{1}{3} \right], \quad (\text{XII.37})$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая константа кристалла.

Значения величин  $(\partial \ln \epsilon / \partial \ln V)_T$  и  $(\partial \ln \epsilon / \partial \ln V)_P$  для щелочно-галогенидных кристаллов представлены в табл. 21. Заметим, что значения  $[(\partial \ln \epsilon / \partial \ln V)_T + \frac{1}{3}]$ , входящие в правую часть уравне-

Т а б л и ц а 21

Влияние изменения объема на диэлектрические константы ионных кристаллов [29]

Кристалл	$\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln V}\right)_P$
MgO	5,3	—
LiF	3,0	3,6
NaCl	2,3	2,8
KCl	1,9	3,2
KBr	1,7	—

ния (XII.37), отличаются от величины  $2(\gamma - \frac{1}{3}) \simeq 3$ , приведенной в уравнении (XII.34), не более чем в два раза.

Не останавливаясь на ряде других моделей, отметим лишь, что все они, как правило, приводят к соотношению вида

$$\frac{\Delta V_a}{\Delta G} = k\chi,$$

где  $k$  — постоянная величина. Выше приведенное соотношение (XII.29)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_{T, P} = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\varphi, P}$$

может быть преобразовано к виду

$$\frac{\Delta S}{\Delta G} = -\beta \left[ \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V}\right)_P + 1 \right],$$

и, следовательно (см. XII.34),

$$\frac{\Delta V_a}{\Delta S} = \frac{\chi}{\beta} \frac{\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V}\right)_T + 1}{\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V}\right)_P + 1}.$$

Если принять, что модуль сдвига зависит только от  $V$ , т. е.

$$\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V}\right)_P,$$

то  $\Delta V_a/\Delta S = \chi/\beta$ , что даст нам оценку энтропии дефектообразования. Можно показать, что это соотношение верно для любой модели, в которой  $\Delta G$  зависит только от  $V$ . Из равенства  $\Delta V_a \Delta G = k\chi$  следует также  $\Delta S = k'\Delta G$ , где  $k'$  — постоянная.

Если предыдущие модели исходили из предположения, что при образовании и миграции дефектов имеются барьеры только чисто упругой породы, то Райс и Нахтриб [30] обратили внимание на соотношение между эффектами давления на диффузию и плавление. Они предположили «закон»\* соответственных со-

\* Лучше сказать «правило»...

стояний между плавлением и диффузией. Активационный объем диффузии  $\Delta V_a$  связан с измерением объема при плавлении  $\Delta V_{пл}$  следующим соотношением:

$$\Delta V_a = \frac{\Delta H_D}{\Delta H_{пл}} \Delta V_{пл},$$

где  $\Delta H_D$  и  $\Delta H_{пл}$  — энтальпии активации диффузии и плавления соответственно. Это соотношение находится в хорошем согласии с экспериментально найденными активационными объемами диффузии в металлах. Для ионных кристаллов эта модель дает весьма заниженные значения активационных объемов.

В заключение хотелось бы отметить, что в этой области исследований вклад теории по сравнению с экспериментом сравнительно мал. Теория пока только подсказывает направление, в котором должна проводиться экстраполяция экспериментальных результатов.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nachtrieb N. H., Weil J., Catalano E. e. a. Self-diffusion in solid sodium. II. The effect of pressure. — *J. Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, No 8, p. 1189—1194.
2. Vlasak G. Electron microscopic investigation of evaporation structure of NaCl crystals doped with divalent cation. — *«Fysikalny Casopis»* (Czechoslovakia), 1967, vol. 17, No 3, p. 85—92.
3. Frnovcova N. Solubility of free  $Cd^{++}$  in NaCl crystals. — *«Fysikalny Casopis»*, 1968, vol. 18, Nr 4, p. 211—216.
4. Kupca S., Hartmanova M., Vlasak G. Effect of dislocation density on the aging of NaCl:BaCl<sub>2</sub> crystals. — *«Czechoslovak. J. Phys.»*, 1969, vol. 19 B, No 6, p. 789—793.
5. Vlasak G., Sisovicova M. The precipitation of BaCl<sub>2</sub> in NaCl single crystals. — *«Czechoslovak. J. Phys.»*, 1969, vol. 19 B, No 11, p. 1418—1420.
6. Елистратов А. М., Звинчук Р. А. Исследование распада в монокристаллах пересыщенных ионных твердых растворов NaCl—KCl, NaCl—CaCl<sub>2</sub>. — В кн.: Тезисы докладов Седьмого научно-технического совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. М., 1961, с. 105.
7. Антонов Е. В., Гусева И. Н., Рахштадт Ю. А. Распределение включений в кристаллах фторида лантана, исследованное методом рассеяния света. — *«Кристаллография»*, 1971, т. 16, вып. 3, с. 548—552.
8. Абаев М. И., Корнфельд М. И. Образование пор при распаде твердых растворов двухвалентных ионов в хлористом натрии. — *«Физика твердого тела»*, 1965, т. 7, вып. 9, с. 2809—2815.
9. Абаев М. И. Распад твердого раствора марганца в хлористом натрии. — *«Физика твердого тела»*, 1970, т. 12, вып. 6, с. 2431—2441.
10. Абаев М. И., Толпаров Ю. Н. Исследование распада твердого раствора марганца в монокристаллах NaCl методом электронного парамагнитного резонанса. — *«Физика твердого тела»*, 1970, № 12, вып. 6, с. 2492—2494.
11. Абаев М. И., Корнфельд М. И. Рассеяние света в пластически деформированных кристаллах хлористого натрия. — *«Физика твердого тела»*, 1970, т. 12, вып. 9, с. 2760—2762.

12. Абаев М. И. Распад твердого раствора стронция в кристаллах хлористого натрия. — «Физика твердого тела», 1971, т. 13, вып. 8, с. 2331—2335.
13. Абаев М. И. Распад твердого раствора рубидия в кристалле хлористого натрия. — «Физика твердого тела», 1971, т. 13, вып. 8, с. 2495—2496.
14. Taylor W. H., Daniels W. B., Royce B. S. et al. The effect of hydrostatic pressure on the structure sensitive ionic conductivity in KCl. — «J. Phys. Chem. Solids», 1966, vol. 27, No 1, p. 39—50.
15. Biermann W. Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden. — «Zs. Phys. Chem.», 1960, N. F., Bd. 25, Nr 7, S. 90—107.
16. Joon D. N., Lasarus D. Pressure dependence of ionic conductivity in KCl, NaCl, KBr and NaBr. — «Phys. Rev.», 1972 B, vol. 5, Nr 12, p. 4935—4945.
17. Shimizu K. The electrical properties of alkali halide single crystals under pressure. — «Rev. Phys. Chem. Japan», 1961, vol. 31, No 4, p. 1—4.
18. Pierce C. B. Effect of hydrostatic pressure on ionic conductivity in doped crystals of sodium chloride, potassium chloride and rubidium chloride. — «Phys. Rev.», 1961, vol. 113, No 3, p. 744—754.
19. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Лебедев Н. А. Влияние давления на самодиффузию ионов серебра в бромиде серебра. — «Физика твердого тела», 1960, т. 2, № 10, с. 2606—2611.
20. Kurnick S. Pressure dependence of ionic conductivity in pure and doped AgBr. — «J. Chem. Phys.», 1952, vol. 20, p. 218—226.
21. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Мурин И. В. О влиянии гидростатического давления на механизм самодиффузии в монокристаллах хлорида серебра. — «Физика твердого тела», 1967, т. 9, вып. 8, с. 2350—2353.
22. Лурье Б. Г., Мурин А. Н., Мурин И. В. Действие гидростатического давления на ионную проводимость и самодиффузию в монокристаллах AgCl. — Вестник Ленингр. ун-та, 1968, вып. 4, № 22, с. 131—138.
23. Мурин А. Н., Мурин И. В., Сивков В. П. Влияние гидростатического давления на ионную проводимость в монокристаллах AgCl и AgCl+MnCl<sub>2</sub>. — «Физика твердого тела», 1973, т. 15, № 1, с. 142—147.
24. Bradley R. S., Munro D. C., Spencer P. N. The defect structure of lead chloride at high pressures. — In: Les propriétés physiques des solides sous pression. Paris, 1970, p. 271—278.
25. Wagener K. Die Druckabhängigkeit der Ionenleitung anomaler Mischkristalle von AgBr und AgJ. — «Zs. Phys. Chemie», 1960, N. F., Bd. 23, Nr 3, S. 305—312.
26. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Тарлаков Ю. П. Электропроводность и самодиффузия серебра в иодистом серебре при высоких давлениях. — «Физика твердого тела», 1961, т. 3, вып. 11, с. 3299—3305.
27. Weiss K., Jost W., Oel H. J. Die elektrische Leitfähigkeit von AgJ-Mischkristallen. — «J. Phys. Chemie», 1958, Bd. 15, N. F., Nr 116, S. 429—437.
28. Кейс Р. Континуальные модели влияния давления на активационные процессы. — В кн.: Твердые тела — под высоким давлением. Пер. с англ. Под ред. А. П. Виноградова. М., 1966, с. 86—117.
29. Mayburg S. Effect of pressure on the low frequency dielectric constant of ionic crystals. — «Phys. Rev.», 1950, vol. 79, No 2, p. 375—382.
30. Rice S. A., Nachtrieb N. H. On the dynamical theory of diffusion in crystals. II. Pressure dependence on the self-diffusion constants. — «J. Chem. Phys.», 1959, vol. 31, No 1, p. 139—145.



## Глава XIII. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

### § 1. Ядерный магнитный резонанс

Если атомное ядро со спином  $J$  и магнитным моментом  $\mu$  находится в постоянном магнитном поле напряженности  $H_0$ , то его энергетические уровни расщепляются на  $2I+1$  равноотстоящих спиновых состояний с магнитными квантовыми числами  $m=I, I-1, \dots, 1-I, -I$ . Переходы между соседними энергетическими уровнями зеемановского расщепления ( $\Delta m = \pm 1$ ) соответствуют испусканию или поглощению кванта энергии  $\Delta E_{m, m+1} = \pm \mu H_0 / I$ .

Если на образец наложено перпендикулярно  $H_0$  переменное магнитное поле  $H' = H'_0 \cos \omega t$ , то при частоте Ларморе

$$\omega = \omega_L = \frac{1}{\hbar} \frac{\mu H_0}{I} \quad (\text{XIII.1})$$

наблюдается радиочастотное поглощение энергии. При термодинамическом равновесии системы ядерных спинов со всей кристаллической решеткой отдельные уровни энергии зеемановского расщепления заселены по законам статистической термодинамики. При распределении по Больцману

$$N_m \sim N_0 \exp \mu H_0 (m/I) / kT = N_0 \exp m \hbar \omega_L / kT. \quad (\text{XIII.2})$$

Здесь  $N_m$  — число ядер на энергетическом уровне с магнитным квантовым числом  $m$ ,  $N_0$  — общее число ядер. Так как вероятности прямых и обратных переходов,\* индуцированных переменным магнитным полем  $H'$ , равны, то при выполнении равенств (XIII.1) и (XIII.2) будет наблюдаться поглощение энергии внешнего поля, составляющее за единицу времени

$$P = (N_m - N_{m-1}) \hbar \omega_L W_p \approx N_0 (\hbar \omega_L)^2 / kT (\hbar \omega_L \ll kT),$$

где  $W$  — вероятность перехода;  $\rho$  — плотность энергии возмущающего поля. Так как  $W$  не зависит от  $\omega_L$  и  $T$ , то поглощаемая мощность  $P$  пропорциональна квадрату частоты Лармора и обратно пропорциональна температуре  $T$ .

Поглощение энергии системой ядерных спинов, естественно, нарушает термодинамическое равновесие. Заселенность высших уровней возрастает, стремясь к равномерному распространению ядер по всем энергетическим ступеням зеемановского расщепления. Но такое распределение соответствует бесконечно высокой «спиновой» температуре  $T_s$ . По ряду причин, о некоторых из которых говорится ниже, происходит обмен энергией системы спинов с кристаллической решеткой, так что разность  $T_s - T_g$  ( $T_g$  — температура решетки) стремится к нулю. Чем быстрее

\* «Снизу — вверх» и «сверху — вниз».

это происходит, тем большую мощность способна поглотить система, так как интенсивный обмен энергией между системой ядерных спинов и кристаллической решеткой как бы отводит энергию, «охлаждая» систему спинов и снижая тем самым  $T_s$ . Чем ниже  $T_s$ , тем больше разница в заселенности отдельных уровней, что в свою очередь увеличивает вероятность поглощения энергии внешнего поля.

При слабом взаимодействии систем спинов с кристаллической решеткой, т. е. при отсутствии отвода энергии, заселенность зеемановских уровней выравнивается и поглощаемая мощность падает — наступает явление насыщения. Чтобы избежать этого, экспериментаторы обычно попеременно изменяют магнитное поле  $H_0$  с тем, чтобы оно быстро проходило критическое значение, соответствующее (XII.1). Другими словами, к основному полю добавляется низкочастотное модулирующее переменное поле  $H_m$ , направленное параллельно  $H_0$ . Скорость изменения  $H_m$  подбирается при этом так, чтобы дать возможность пройти процессу релаксации, чтобы в промежутке между резонансами система успевала бы перейти в невозбужденное состояние. Форма линий поглощения спектра ядерного магнитного резонанса (ЯРМ) определяется в основном затуханием, обусловленным магнитным взаимодействием между ядрами и взаимодействием системы ядерных спинов с кристаллической решеткой.

Скорость релаксации обычно характеризуется временем релаксации  $T_1$ , т. е. временем перехода от данного неравновесного заселения спиновых уровней к тепловому равновесному распределению.  $T_1$  является мерой спин-решеточного взаимодействия, возвращающего систему к термодинамическому равновесию. Во многих случаях, но далеко не всегда,  $T_1$  зависит от температуры и при некоторых обстоятельствах столь велико, что делает наблюдение эффекта ЯМР невозможным уже при комнатной температуре. Ядерный магнитный резонанс позволяет получить ценную информацию о диффузионных явлениях в ионных кристаллах. Резонансные линии спектра ЯМР чувствительны к миграции ионов, на ядрах которых наблюдается резонанс. Хорошо известно, что при наличии подвижности молекул в образце, например, при переходе из кристаллического состояния в жидкое, сужение линий может достигать  $10^4$  [1]. Обычное уширение линий ЯМР в твердом теле связано с влиянием, оказываемым на данное ядро со стороны его соседей. На ядро действуют магнитные поля соседних ядер, составляющая которых может быть ориентирована по направлению  $H_0$  или в противоположную сторону. При этом истинное поле ( $H_{0\text{эфф}}$ ) варьирует от ядра к ядру, с распределением, близким к гауссовому, максимум которого соответствует напряженности внешнего поля  $H_0$ . Подобное размазывание поля приводит к размазыванию ларморовских частот и уширению резонансной линии. Кроме того, спин-спиновое взаимодействие соседних ядер («спин — флип — флоп» — процесс)

приводит к обмену спинами (их составляющими по оси  $\mathbf{H}_0$ ), т. е. к индуцированным переходам, также уширяющим резонансную линию. Детальный анализ показывает, что для этих эффектов существенно, чтобы ядра оставались в одном и том же окружении в течение интервала времени, равного примерно величине, обратной ширине линии  $\Delta\omega$ . Если же ядра испытывают более быстрые диффузионные скачки, то влияние случайно распространенных дипольных моментов усредняется и сводится к нулю; в результате это ведет к сужению линии. Заметим, что диффузионное сужение линии ЯМР наблюдается при условии, что частота перескока иона равна или больше статистической ширины линий. Статистическая ширина порядка кГц и сужение линий наблюдается уже при очень низких частотах диффузионных переходов, т. е. при относительно низких температурах. Вследствие этого метод ЯМР делает возможным определение коэффициента диффузии и энтальпий активации в области весьма низких температур, не доступной методами радиоактивных индикаторов и измерения электропроводности.

Заметим, что в чистых кристаллах вакансия соседствует с  $n$  атомами (или ионами). Перескок вакансии в новую позицию меняет положение  $n-1$  атома относительно вакансии, так как для атома, перескочившего в вакансию, ситуация, по сути дела, не изменилась. Если  $\bar{\nu}_\square$  — средняя частота перескоков,  $N_\square$  — число вакансий в кристалле,  $N$  — число атомов (ионов одного знака),  $\bar{\nu}_g$  — частота изменения окружения для произвольного атома, то очевидно, что  $\bar{\nu}_g N = (n-1) \bar{\nu}_\square N_\square$ . Таким образом, средняя частота изменения диполь-дипольного взаимодействия есть  $\bar{\nu}_g = (n-1) \bar{\nu}_\square c_\square$ , где  $N_\square / N$  — концентрация вакансий. Если частота  $\bar{\nu}_g$  становится больше  $\Delta\omega_0$  — ширины резонансной линии для кристаллической решетки с неподвижными дефектами, то наблюдается сужение линии, подобное наблюдаемому при фазовом переходе из твердого в жидкое состояние. Мы видим, что в чистых кристаллах сужение линии ЯМР определяется произведением  $\bar{\nu}_\square c_\square$ , и изучение температурной зависимости этого процесса не позволяет определить эти величины и их энтальпии активации в отдельности.

Примером экспериментального исследования могут служить хотя бы работы [2, 3], в которых было изучено изменение ширины резонансной линии ЯМР натрия для металлического образца в зависимости от температуры. При температуре около 180 К вследствие быстрой диффузии атомов  $^{23}\text{Na}$  в кристаллической решетке наблюдалось сужение резонансной линии. Теория показывает, что зависимость ширины резонанса от коэффициента диффузии выражается следующим образом:

$$(\Delta\omega)^2 \approx (\Delta\omega_0)^2 \frac{2}{\pi} \arctg(0,18r^2\Delta\omega/2\pi D),$$

где  $\Delta\omega_0$  — ширина резонансного пика (кГц) в области температур до начала сужения;  $r$  — расстояние между атомами — ближайшими соседями;  $D$  — коэффициент диффузии. Наблюдается вполне удовлетворительное согласие результатов, полученных методом ЯМР, с данными прямых диффузионных измерений с помощью радиоактивных индикаторов в этой области температур, где такое сравнение является возможным.

В ионном кристалле с дефектами по Шоттки, например в NaCl, средняя частота перескока иона (в нашем случае  $\text{Na}^+$ ) равна  $\bar{\nu}_{\text{иона}} = c_{\square} \bar{\nu}_{\square}$ , где  $c_{\square}$  — концентрация вакансий  $[\text{Na}_{\square}]$ , а  $\bar{\nu}_{\square}$  — средняя частота перескока дефектов. В галогенидах щелочных металлов сужение резонансной линии ЯМР наступает при сравнительно низких температурах. Концентрация термических дефектов при этом пренебрежимо мала, и концентрация катионных вакансий целиком и полностью обусловлена концентрацией дивалентных катионных загрязнений (например,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Практически нет возможности применить этот метод для изучения диффузии в чистых кристаллах. Поэтому в случае галогенидов щелочных металлов он имеет значения лишь для исследования примесной проводимости. Можно варьировать концентрацию примесей  $c_f$ , допируя кристалл, хотя бы  $\text{CaCl}_2$ . Если предположить, что ассоциацией двухвалентных катионов примеси с вакансиями можно пренебречь, то  $c_{\square} = c_f$ .<sup>\*</sup> Ясно, что если откладывать по оси ординат  $\ln c_{\square} = \ln c_f$ , а по оси абсцисс обратную температуру  $1/T$ , то точки с координатами, соответствующими «порогу» сужения линий ЯМР (т. е. соответствующие минимальной температуре, при которой при заданной  $c_f$  наблюдается сужение) расположатся на прямой, наклон которой определит энтальпию активации процесса перескока. Действительно, в области примесной проводимости  $D \sim c_{\square} \bar{\nu}_{\square} = c_f \bar{\nu}_{\square} \sim c_f \exp \times (-h_m/kT)$ . Сужение линии ЯМР начинается при некоем постоянном (для данной системы) значении  $c_{\square} \bar{\nu}_{\square} = c_f \bar{\nu}_{\square}$ . Следовательно,  $c_f \exp(-h_m/kT)$  есть тоже величина постоянная и, наконец,  $\ln c_f - h_m/kT = \text{const}$ . Именно таким образом наблюдая ЯМР на ядрах  $^{23}\text{Na}$  в кристаллах NaCl, допированных  $\text{CdCl}_2$ , Рейф [4] определил энтальпию активации диффузии  $\text{Na}_{\square}$ .

Метод ЯМР представляет и другие возможности определения частот перескоков и энергий активаций по измерению времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , которое достигает минимума, если частота перескоков сравнивается по порядку величины с частотой Лармора.

Вызываемое диффузией возмущение полей, локализованных на атомных ядрах, принадлежит к числу стохастических про-

<sup>\*</sup> В тех случаях, когда вакансии и чужеродные ионы образуют относительно малоподвижные комплексы, они сравнительно мало влияют на сужение линий, так же как и на время спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

цессов со статистическим распределением отдельных актов во времени. Частотный спектр стохастического процесса может содержать компоненты с частотой Лармора или кратными ей. В таком случае, как уже говорилось выше, вызываемые диффузией возмущения могут существенно влиять на вид спектра ЯМР. Основным механизмом служит при этом прямое магнитное диполь-дипольное взаимодействие между ядрами, которое, естественно, зависит как по величине, так и по направлению от взаимного расположения ядер, изменяющегося в процессе диффузии. Следует, однако, учесть также взаимодействие квадрупольных моментов ядер и влияние градиентов полей, вызванных диффундирующими дефектами.

Средняя частота диффузионных перескоков и тем самым центр тяжести частотного спектра стохастического процесса возмущения зависят от температуры, смещаясь при изменении последней по шкале частот. Таким образом, существует определенная температура  $T(\omega_L)$ , при которой максимум функции распределения диффузионного «шума» находится при  $\omega = \omega_L$ . В этом случае число переходов ядер из одного спинового состояния в другое становится максимальным, а время релаксации  $T_1$  проходит через минимум. Частота диффузионных перескоков экспоненциально зависит от температуры, что позволяет, меняя частоту Лармора и определяя  $T(\omega_L)$ , хотя бы при двух частотах  $\omega_{1,L}$  и  $\omega_{2,L}$ , найти энтальпию активации механизма диффузии, а из средней частоты перескока  $\bar{\nu}$  и величины прыжка  $l$  определить величину  $D$  из равенства  $\bar{l}^2 = 6D/\bar{\nu}$ . Более строгое рассмотрение можно найти хотя бы в ([5], с. 226—239). Эйзенштат [6] измерил  $T_1$  для LiF в области высоких температур и пришел к выводу, что в температурном интервале 620—800 К, где концентрация Li  $\square$  постоянна и определяется содержанием двухвалентных примесей, энтальпия активации процесса диффузии ионов Li равна 0,71 эВ. Выше 800 К становится заметным тепловое разупорядочивание кристаллической решетки. Для  $\bar{\nu}_{Li}$  и  $\bar{\nu}_F$  Эйзенштат нашел

$$\bar{\nu}_{Li} = 1,7 \cdot 10^{16} \exp(-1,81/kT)$$

и

$$\bar{\nu}_F = 4,5 \cdot 10^{17} \exp(-2,2/kT).$$

В случае LiBr [7] измерение величины  $T_1$  как функции температуры ( $T_1 \sim \exp Q/kT$ )\* позволило определить теплоту активации процесса диффузии  $Q$ . Результат оказался в удивительно хорошем согласии с данными кондуктометрических измерений:  $Q = 0,42 \pm 0,05$  эВ (ЯМР) и  $Q = 0,43$  эВ (кондуктометрический метод).

---

\* Это соотношение верно в области низких температур, когда  $2\pi\nu_{\square} \ll \omega_L$  (частоты Лармора).

Предметом исследования Ито и Сато [8] были монокристаллы NaCl, допированные  $\text{Ca}^{2+}$ . Изучение температурной зависимости в области температур, лежащих ниже  $810^\circ\text{C}$ , позволило определить энтальпию активации перескока вакансии ( $0,75$  эВ). Выше  $810^\circ\text{C}$  частота перескоков ионов  $\text{Ca}^{2+}$  становится столь значительной, что связанное с диффузией ионов  $\text{Ca}^{2+}$  перемещение вакансий существенно влияет на величину  $T_1$ . Если  $c_\square = c_{\text{Ca}^{2+}}^*$  и  $z$  — число катионов, окружающих ион кальция, то  $T_1$  достигает минимума, когда  $z\nu_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{Ca}^{2+}} \approx \omega_L/\pi$  (здесь  $\omega_L$ , как обычно, частота Лармора). Выше  $900^\circ\text{C}$   $T_1$  испытывает дальнейшее сильное уменьшение из-за образования дополнительных вакансий, вызываемого термическим разупорядочиванием.

В некоторых случаях радиочастотные методы позволяют получить ценную информацию относительно взаимодействия дефектов в ионных кристаллах с их окружением. В работе Козна и Райфа [9] изучались ЯМР спектры  $^{81}\text{Br}^-$  в твердых растворах  $\text{AgBr}$  и  $\text{CdBr}_2$ . В этом случае ядро  $^{81}\text{Br}$  характеризуется значительным квадрупольным моментом ( $eQ = 0,28 \cdot 10^{-24}$  см) так, что время спин-решеточной релаксации определяется взаимодействием этого момента с переменным градиентом напряженности электрического поля (ГЭП). По теоретическому расчету  $T_1$  достигает минимума, когда частота перескоков катионных вакансий  $\nu_\square$  равна  $1,76 \omega_L$ . Этот минимум наступает при резонансной частоте  $6,630$  МГц при температуре в  $273$  К. Соответствующие значения  $\nu_\square$ , экстраполированные по данным высокотемпературных измерений электропроводности смешанных кристаллов  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ , соответствуют температурам, близким к  $300$  К. Согласие надо считать удовлетворительным. Было также установлено, что интенсивность линии ЯМР уменьшается при увеличении количества примеси, как

$$A = A_0 \exp(-Nc_f),$$

где  $c_f$  — молярная концентрация примеси;  $N$  — характеристическое число, представляющее собой количество резонирующих ядер, взаимодействующих с одной молекулой примеси. Определение характеристических чисел для разных соединений позволило сделать заключение об объеме, «занимаемом» примесью в кристалле. Обычно для большинства соединений характеристическое число  $N$  порядка  $180$ — $200$ . В случае  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  это означает, что один ион  $\text{Cd}^{2+}$  «выводит» из резонанса около  $180$ — $200$  резонирующих ядер  $^{81}\text{Br}$ , т. е. радиус действия примесного иона, иначе говоря, радиус его «влияния» на окружающую решетку, равен примерно трем постоянным решетки.

Для теории ионных кристаллов представляет значительный интерес изучение химических сдвигов сигналов ЯМР различных ядер. В работах В. С. Гречишкина и М. А. Златогорского [10—

\* Причем все катионные вакансии и ионы кальция закомплексованы.

12] были обнаружены химические сдвиги сигналов ЯМР ядра  $^{23}\text{Na}$  в ряде щелочно-галогидных кристаллов.\* Этими авторами приведено изучение влияния примесных ионов  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  на химический сдвиг линий ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в кристаллах  $\text{NaCl}$ . Было обнаружено, что при внедрении примесного иона в решетку наблюдается уменьшение химического сдвига относительно чистого  $\text{NaCl}$ , и показано, что внедрение примесных ионов вызывает изменение кристалла в целом, а не только локальные натяжения вблизи эффекта. Для подобных исследований изучение химических сдвигов сигналов ЯМР  $^{23}\text{Na}$  оказывается очень удобным тестом, так как поправки на квадрупольные эффекты здесь невелики, а интенсивность сигналов поглощения достаточно большая.

Число работ по применению метода ЯМР для изучения реальных кристаллов велико. Упомянем еще хотя бы исследование  $^{19}\text{F}$ -спектров ЯМР в кристаллах  $\text{CaF}_2$ — $\text{SmF}_3$ . Авторами [13] была определена энтальпия перескока межузельного иона  $\text{F}^-$ , найденная ими равной 0,26 эВ.

## § 2. Парамагнитный электронный резонанс

Мы не останавливаемся на теории электронного парамагнитного резонанса, открытого в 1944 году Е. К. Завойским. Ограничимся кратким изложением важных для дальнейшего рассмотрения результатов. Метод ЭПР стал применяться для изучения природы нарушений структуры в реальных кристаллах сравнительно недавно. Число работ здесь относительно невелико, но быстро растет. В случае спин-электронного резонанса исследуется поглощение сантиметровых электромагнитных волн, обусловленное электронами в атомах, и электронами, локализованными на дефектах, суммарные спины которых отличны от нуля. В качестве примера можно указать хотя бы на работы Уоткинса [14, 15] и Кувалара [16], изучавших спин-электронный резонанс кристаллов  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , содержащих примесь ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{V}^{2+}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  является наиболее пригодным парамагнитным ионом для таких исследований. Марганец характеризуется большим временем спин-решеточной релаксации, и поэтому его спектр легко наблюдать даже при комнатной и более высоких температурах. Правда, исследования с  $\text{Mn}^{2+}$  затрудняются сложностью спектров ЭПР, так как спин ядра  $I$  равен  $5/2$  и велико сверхтонкое взаимодействие. При введении иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллы щелочных галогенидов избыточный положительный заряд в кристалле компенсируется положительными вакансиями или отрицательным зарядом примесей, подобным, например  $\text{O}^{2-}$ . Взаимодействие иона  $\text{Mn}^{2+}$  с этими дефектами легко проследить в спектре ЭПР. При более детальном исследовании в кри-

\* Влияние дефектов кристаллической решетки на спектры ЯКР описано в гл. VIII книги В. С. Гречишкина «Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах». М., 1973, 264 стр.

сталлах  $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$  и  $\text{KCl} + \text{MnCl}_2$  обнаружен ряд различных спектров, которые были приписаны различным состояниям марганца в решетке кристалла.

1. Коллоидное или атомарное состояние. Атомы  $\text{Mn}^0$  находятся как в поле с симметрией куба, так и в окружении с искаженным октаэдрическим состоянием [17].

2. Два типа центров  $\text{Mn}^{2+}$ : ионы  $\text{Mn}^{2+}$  с катионной вакансией в ближайшем окружении и ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в кубически-симметричном окружении. Для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  возможны разнообразные ситуации.

3. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  не имеют вблизи себя каких-либо дефектов, т. е. находятся в нормальном поле октаэдрической симметрии.

4. Ион  $\text{Mn}^{2+}$  и катионная вакансия являются ближайшими соседями (орторомбическое поле).\*

5. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  соединены с другой примесью (возможно, это соединение  $\text{MnO}$ ). В дальнейших работах, выполненных методом ЭПР, наблюдались комплексы  $\text{Mn}^{2+} - (\text{OH})_2$  [18].

При содержании марганца порядка  $(2-3) \cdot 10^{-5}$  или больше примесь выпадает при комнатной температуре за несколько дней. Выделившийся в отдельную фазу марганец дает характерный широкий бесструктурный спектр ЭПР [19, 20].

С ростом температуры наблюдается диссоциация комплексов  $\text{Mn}^{2+} - \text{Na}_\square$ . Комплекс  $(\text{Mn}^{2+} + \text{Na}_\square)$  разрушается при 723 К, а  $(\text{V}^{2+} + \text{Na}_\square)$  — при 573 К. В сочетании метода ЭПР с измерением диэлектрических потерь при радиочастотах было изучено поведение катионной вакансии вблизи иона  $\text{Me}^{2+}$ . Однако непосредственный обмен местами между двухвалентным ионом и вакансией этими методами не обнаруживается, что подчеркивает исключительную и самостоятельную ценность определения коэффициентов диффузии примесных ионов.

В работах Уоткинса [14, 15] содержатся оценки времени жизни комплекса  $(\text{Mn}^{2+} + \text{Na}_\square)$  —  $\tau$ . Во избежание недоразумения заметим, что аналогичный термин, использованный нами в § 2 гл. VIII, имеет совершенно другой смысл. Время жизни  $\tau$ , определенное Уоткинсом, есть время пребывания вакансии в одном частном положении вблизи примесного иона. В гл. VIII  $\tau_k$  — время, в течение которого катионная вакансия принадлежит к ближайшему окружению примесного иона. Очевидно, что эта величина должна быть значительно больше значения  $\tau$  в понимании Уоткинса.

В работе [15] автор провел параллельное исследование кристаллов  $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$  методами ЭПР и диэлектрических потерь и показал, что температурное расширение мультиплетов тонкой структуры в спектре ЭПР соответствует перемещению пика диэлектрических потерь, т. е. оба процесса характеризуются одинаковой температурной зависимостью.

---

\* Результаты для комплексов  $(\text{V}^{2+} + \text{Na}_\square)$  аналогичны.



В кристаллах фторида натрия и лития примеси группы железа образуют комплексы примесь — вакансия даже при температуре 700°С. На это по крайней мере указывают опыты по ЭПР с быстро закаленными образцами. Интересно, что в LiF при комнатной температуре кобальт выпадает в форме агрегатов за время в несколько недель, в то время как в NaF он удерживается в растворе в течение нескольких лет.

Некоторые авторы изучали спектры ЭПР облученных кристаллов щелочных галогенидов KF, NaF, LiF и LiCl, NaCl, KCl, содержащих марганец [21].

Спектры ЯМР с тонкой структурой ослабляются при рентгеновском и гамма-облучении, что, по-видимому, связано с захватом электронов ионами марганца. На это косвенно также указывает тот факт, что в закаленных кристаллах при облучении возникает сильное оптическое поглощение в области V-полос.

Интересны спектры ЭПР кристаллов LiCl и NaCl с примесью  $MnF_2$ . Анализ спектров ЭПР показал, что в допированных таким образом кристаллах NaCl ион  $Mn^{2+}$  сильно взаимодействует с ионом фтора.

В. В. Лайзен и А. Я. Витол [22] изучали электронный парамагнитный резонанс марганца в кристаллах NaCl с примесями  $Cd^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . Авторы обнаружили, что в закаленных кристаллах с примесью кадмия и кальция сильно ослаблены мультиплеты тонкой структуры, соответствующие ассоциатам  $Mn^{2+} Na_{\square}$ . Полученные ими результаты свидетельствуют о более сложном, чем принято считать, строении твердого раствора и о селективном влиянии примесей  $Cd^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  на расположение  $Mn^{2+}$  в решетке. Авторами не дана модель расположений  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в решетке, однако маловероятно, что ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  находятся рядом или связаны между собой вакансиями.

Что касается проблемы структуры и поведения ассоциатов типа  $Me^{2+}Ag_{\square}$  в галогенидах серебра [23, 24], то здесь результаты, полученные методом ЭПР, не являются окончательными — мнения различных авторов расходятся. Согласно одним данным в комплексах  $Mn^{2+}Ag_{\square}$  и  $Co^{2+}Ag_{\square}$  ионы  $Me^{2+}$  и  $Ag_{\square}$  — соседи второго порядка (тетрагональное поле), согласно другим — безусловно первого (ближайшее соседство — поле орторомбическое). В случае  $V^{2+}Ag_{\square}$  при  $T=93$  К поле тетрагональное — соседство второго порядка. При 415 К ионы  $V^{2+}$  не ассоциируют с вакансией. По предварительным наблюдениям частичная диссоциация комплекса наблюдается уже при 153 К. Температурная вариация ширины резонансных линий позволяет определить энергию активации перескока связанной в комплексе вакансии  $0,30 \pm 0,05$  эВ. Результат практически совпадает с данными релаксационных опытов, описанных в гл. XV.  $Cu^{2+}$  находится в ближайшем соседстве с вакансией, но если  $AgCl$  хлорирован, то при облучении вакансия переходит во вторую координационную сферу.

Кристаллы типа  $\text{CaF}_2$ , допированные лантанидами и ураном, были предметом ряда работ по ЭПР, дополненных изучением сверхтонкой структуры оптических спектров [13]. Были исследованы системы  $\text{CaF}_2\text{—UF}_3$ ,  $\text{SrF}_2\text{—UF}_3$ ,  $\text{SrF}_2\text{—NdF}_3$ ,  $\text{SrF}_2\text{—GdF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{—GdF}_3$ , в которых редкоземельный ион (TR, U) находится в положении, характеризуемом тетрагональной симметрией. В этих случаях  $\text{F}^-$  — межузловой ион, компенсирующий избыточный заряд иона  $\text{TR}^{3+}$ , находится в ближайшей позиции  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . В тех образцах, где наблюдается кубическая или тригональная симметрия  $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$ ,  $\text{SrF}_2\text{—GdF}_3$ ,\*  $\text{CaF}_2\text{—VbF}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{—GdF}_3$ , ион  $\text{F}^-$ , по-видимому, занимает положение, удаленное от допирующего иона.

Как мы увидим далее, результаты, полученные радиочастотным методом, могут быть дополнены и сопоставимы с информацией, извлекаемой из опытов по ядерному гамма-резонансу.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов Ф. И. Курс лекций по радиоспектроскопии. Л., 1964. 164 с.
2. Gutowsky H. S. Nuclear magnetic resonance in metals. Temperature effect for  $\text{Na}^{23}$ . — «Phys. Rev.», 1951, vol. 83, No 5, p. 1073—1074.
3. Norberg R. E., Slichter C. P. Nuclear relaxation times in metallic  $\text{Na}^{23}$ . — «Phys. Rev.», 1951, vol. 83, No 5, p. 1074—1075.
4. Reiff F. Nuclear magnetic resonance studies of imperfect ionic crystals. — «Phys. Rev.», 1955, vol. 100, No 6, p. 1597—1606.
5. Ebert J., Seifert G. Kernresonanz in Festkörper. Leipzig, 1966. 410 S.
6. Eisenstadt M. Nuclear magnetic relaxation in LiF at high temperatures. — «Phys. Rev.», 1963, vol. 132, No 2, p. 630—643.
7. Allen R. P., Weber M. J. Spin-lattice relaxation due to translation diffusion in LiBr. — «J. Chem. Phys.», 1963, vol. 38, No 12, p. 2970—2974.
8. Jtoh J., Satoh M. Nuclear magnetic resonance study of NaCl — crystal containing Ca — impurities. — «J. Phys. Soc. Japan», 1960, vol. 16, No 2, p. 343—344.
9. Cohen M. H., Reiff F. Spin-nuclear magnetic resonance studies of defect in ionic crystals. — In: Report of the conference on defects in crystalline solids. -L., 1955, p. 44—51.
10. Гречишкин В. С., Златогорский М. Л., Осипенко А. Н. Магнитная экранировка ядра в щелочно-галогидных кристаллах. — «Физика твердого тела», 1962, т. 4, № 10, с. 2967—2969.
11. Гречишкин В. С., Златогорский М. Л. Влияние примесей на химический сдвиг сигналов ядерного магнитного резонанса в щелочно-галогидных кристаллах. — «Физика твердого тела», 1966, т. 6, № 4, 1238—1240.
12. Гречишкин В. С., Златогорский М. Л. Химические сдвиги сигналов ЯМР в щелочно-галогидных кристаллах. — Труды естественнонаучного ин-та при Пермском государственном ун-те им. А. М. Горького, 1966, т. XI, № 4, с. 27—30.
13. Barsis E., Taylor A. Lattice disorder in some  $\text{CaF}_2$ -type crystals. — «J. Chem. Phys.», 1966, vol. 45, No 4, p. 1154—1162.

\* Закаленные образцы.

14. Watkins G. D. Electron spin resonance of  $Mn^{2+}$  in alkali chlorides. Association with vacancies and impurities. — «Phys. Rev.», 1959, vol. 113, No 1, p. 79—90.
15. Watkins G. D. Motion of  $Mn^{2+}$ -cation vacancy pairs in NaCl: study by electron spin-resonance and dielectric loss. — «Phys. Rev.», 1959, vol. 113, No 1, p. 91—97.
16. Kuwalaru G. Electron spin-resonance and optical spectra of  $V^{2+}$  in NaCl. — «Phys. Rev.», 1965, vol. 138, No 1 A, p. 99—105.
17. Баранов П. Г., Мельников Н. И., Житников Р. А. Матричные сдвиги констант сверхтонкой структуры  $Mn^{0-}$  и  $Mn^{+}$ -центров в щелочно-галлоидных кристаллах. — «Физика твердого тела», 1971, т. 13, № 10, с. 2841—2845.
18. Bianchini A., Martinelli M., Santucci S. e. a. OH<sup>-</sup>-divalent cation complexes in NaF. — «Phys. Lett.», 1969, vol. 29 A, No 9, p. 522—523.
19. Joshimura H. Paramagnetic resonance of manganese in alkali chlorides. — «J. Phys. Soc. Japan», 1960, vol. 15, No 3, p. 435—444.
20. Jokozawa J., Karumata J. Paramagnetic resonance of  $Mn^{2+}$  associated with impurities in alkali chlorides. — «J. Phys. Soc. Japan», 1961, vol. 16, No 4, p. 694—700.
21. Hayers W. Effects of ionizing radiations of alkali halides containing divalent impurities. — «J. Appl. Phys.», 1962, vol. 33, suppl., No 1, p. 329—331.
22. Лайзен В. В., Витол А. Я. Электронный парамагнитный резонанс марганца в кристаллах NaCl с примесями кадмия и кальция. — В кн.: Радиационная физика. Ионные кристаллы. Рига, 1964, вып. 1, с. 105—120.
23. Crossberg A. B., Dacher M. Paramagnetische Resonanz von  $Mn^{++}$ -Ionen in AgCl-Einkristallen. — «Zs. Naturforschung», 1962, Bd. 17a, Nr 2, S. 155—158.
24. Cheema S. U., Smith M. J. Electron spin resonance of vanadium in silver chloride. — «J. Phys.» (Proc. Phys. Soc.), 1969, vol. 2 C, No 10, p. 1751—1758.

## Глава XIV. ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Принципы метода

Суть ядерного гамма-резонанса, или так называемого эффекта Мессбауэра, состоит в том, что  $\gamma$ -кванты, испущенные при переходе возбужденного ядра в основное состояние, могут равновесно поглощаться невозбужденными ядрами с переходом последних в возбужденное состояние. Аналогичное явление хорошо известно в обычной оптике; существенно лишь то, что при сравнительно большом импульсе  $\gamma$ -квантов следовало бы ожидать сильной отдачи как у испускающего, так и у поглощающего ядра и тем самым невозможности резонансного поглощения из-за эффекта Допплера. Мессбауэр показал, что по крайней мере в значительной доле случаев отдачу принимает на себя кристалл (или тяжелая молекула) как жесткое целое, и явлением отдачи при этом, естественно, можно пренебречь.

Строго говоря, передаваемый импульс при этом в среднем такой же, как и в случае свободного ядра, и должен в конце концов перейти к твердому телу как целому. Энергия перехода делится между  $\gamma$ -квантом и фононами. Мессбауэровский переход осуществляется в том случае, если состояние кристаллической решетки не изменяется и  $\gamma$ -квант получает всю энергию перехода. Вероятность бесфононных переходов определяется так называемым коэффициентом Мессбауэра  $f$  и в эйнштейновском приближении записывается следующей формулой:

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp(-\kappa^2 \langle x^2 \rangle), \quad (\text{XIV.1})$$

где  $\lambda$  — длина волны  $\gamma$ -кванта;  $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{E\gamma}{hc}$ ;  $\langle x^2 \rangle$  — компонента среднего квадрата амплитуды колебаний ядра в направлении вылета  $\gamma$ -кванта. Для дебаевской модели твердого тела коэффициент  $f$  представляется как

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k\theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)\right]\right\}, \quad (\text{XIV.2})$$

где  $E_R$  — энергия отдачи;  $\theta_D$  — температура Дебая.

В качестве примера можно указать на эффект Мессбауэра, наблюдающийся в железе. Источником излучения служит железо (нержавеющая сталь), поверхность которого легирована радиоактивным кобальтом ( $^{57}\text{Co}$ ,  $T_{1/2} = 270$  дней). Схема распада ядра  $^{57}\text{Co}$  изображена на рис. 68. На этом же рисунке представлена схема распада изомера  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  — нуклида, широко применяющегося в ядерно-гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС).  $^{57}\text{Co}$  испытывает электронный захват и превращается в  $^{57\text{m}}\text{Fe}$  в возбужденном изомерном состоянии ( $T_{1/2} = 10^{-7}$  с). Испускаемые при изомерном переходе  $^{57\text{m}}\text{Fe} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$   $\gamma$ -кванты с энергией 14,4 кэВ могут резонансно поглощаться в обычном или еще лучше обогащенном изотопом  $^{57}\text{Fe}$  железе.\*

Для наблюдения эффекта Мессбауэра поглотителю сообщают равномерное поступательное движение относительно излучателя и определяют пропускание  $\gamma$ -квантов при различных скоростях. Схема соответствующего опыта представлена на рис. 69.\*\* При относительной скорости  $v$  энергия  $\gamma$ -квантов (вследствие Допплер-эффекта) изменяется на величину

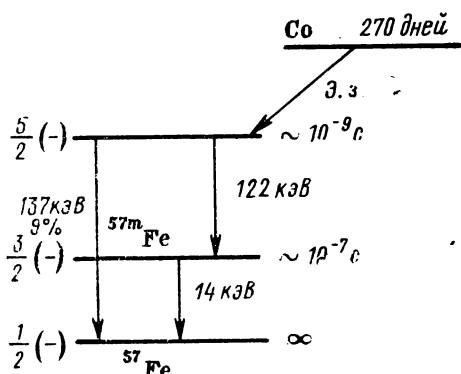
$$\Delta E = E_0 \frac{v}{c}, \quad (\text{XIV.3})$$

где  $E_0$  — разность энергий возбужденного и основного состояний излучающего ядра;  $c$  — скорость света. В случае физико-химической идентичности поглотителя и излучателя максимум

\* Содержание  $^{57}\text{Fe}$  в обычном железе составляет 2,17%.

\*\* Изображенного на рис. 69 сдвига линий ( $2E_R$ ), обусловленного отдачи ядер, в случае эффекта Мессбауэра нет.

поглощения наблюдается при скорости  $v=0$ . Ситуация изменится, если эта идентичность излучателя и поглотителя будет нарушена. Дело в том, что плотность вероятности нахождения



$s$ -электронов атомной оболочки в объеме ядра отлична от нуля. Вследствие кулоновского взаимодействия с протонами ядра это приводит к смещению энергетических уровней ядра, изменяя тем самым энергию испускаемых или резонансно-поглощаемых  $\gamma$ -квантов (так называемое химическое, или изомерное, смещение). В различных химических соединениях одного и того же элемента плотность  $s$ -электронов атома в ядре различ-

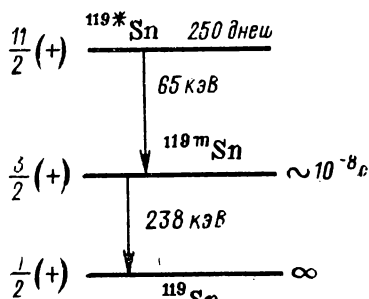


Рис. 68. Схемы распада  $^{57}\text{Co}$  в  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  в  $^{119}\text{Sn}$ .

Э. з. — электронный захват.

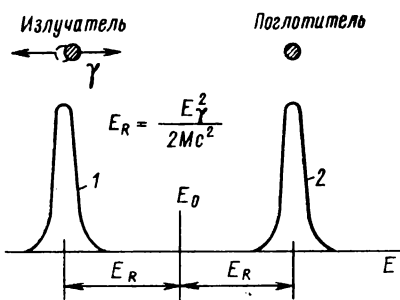


Рис. 69. Ядерное резонансное поглощение.

1 — линия испускания  $\gamma$ -кванта; 2 — линия поглощения  $\gamma$ -кванта.

на и соответственно различны и величины изомерных смещений.

Изомерный сдвиг определяется разностью энергий мессбауэровского перехода в источнике и поглотителе  $\delta$ , которая равна

$$\delta = \frac{2}{3} \pi z e^2 (|\psi_s(0)|_{\text{ист}}^2 - |\psi_s(0)|_{\text{погл}}^2) \cdot (\langle r_p^2 \rangle_{\text{ист}} - \langle r_p^2 \rangle_{\text{погл}}), \quad (\text{XIV.4})$$

где  $\langle r_p^2 \rangle$  — среднее значение квадрата радиальной координаты протона в ядре;  $|\psi_s(0)|$  — плотность орбитальных электронов в ядре; индексы «ист» и «погл» относятся к источнику и поглотителю.

Химический сдвиг приводит к смещению максимума погло-

щения, который наблюдается теперь при скорости  $v = \frac{\delta c}{E_0}$ , как это следует из равенства (XIV.3) при  $\Delta E = \delta$ .

Взаимодействие ядерных моментов\* с моментами электронной оболочки приводит к сверхтонкому расщеплению энергетических уровней ядра. Характер и величина этого расщепления определяются распределением электронной плотности в том соединении, в состав которого входит атом. Нас будет интересовать так называемое квадрупольное расщепление ядерных уровней. Остановимся на нем несколько подробнее.

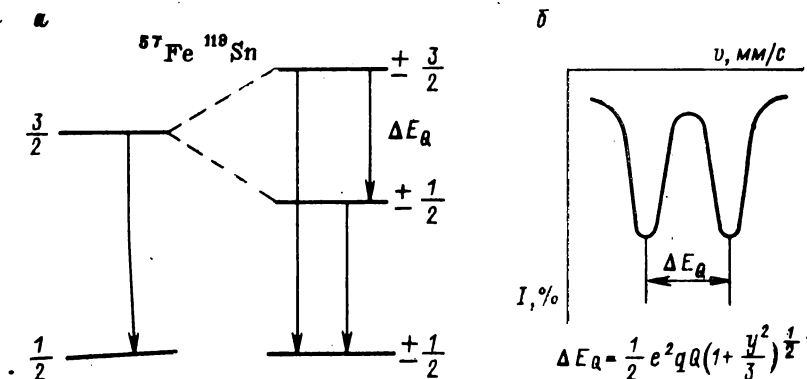


Рис. 70. Квадрупольное расщепление.

$\alpha$  — расщепление ядерного уровня из-за взаимодействия квадрупольного момента ядра с ГЭП, создаваемого ионами решетки и оболочкой атома  $^{57}\text{Fe}$ ;  $\delta$  — квадрупольное расщепление в спектре ЯГР.

Градиент электрического поля (ГЭП) является тензором второго ранга с компонентом  $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ , где  $V$  — потенциал,  $x_{i,j}$  — пространственные координаты. При достаточно симметричном распределении зарядов (наличие двух взаимно перпендикулярных осей симметрии третьего или более высокого порядка) ГЭП равен нулю; при наличии оси симметрии третьего или четвертого порядка (случаи, с которыми мы будем иметь дело) тензор ГЭП полностью определяется своей составляющей по оси симметрии  $z \div \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ . В более общем случае необходимо ввести второй параметр — фактор асимметрии  $\eta = \frac{\partial^2 V / \partial x^2 - \partial^2 V / \partial y^2}{\partial^2 V / \partial z^2}$ .

ГЭП на ядре излучающего или поглощающего мессбауэровского атома обусловлен зарядами окружающих ядро ионов и нецеликом заполненными оболочками собственного атома. Ясно, что если железо входит в качестве примеси в ионный кристалл ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgCl}$  и т. д.), то вакансия, находящаяся в непосредственной близости к примесному атому  $^{57}\text{Fe}$ , создает ГЭП, который

\* Магнитного дипольного, электрического квадрупольного и т. п.

расщепляют энергетические уровни так, как это изображено на рис. 70.

Заметим, что спин ядра  $^{57}\text{Fe}$  в основном состоянии равен  $1/2$ , и это состояние не расщепляется, возбужденное «мессбауэровское» состояние со спином  $3/2$  расщепляется на два подуровня с абсолютными значениями магнитных чисел  $3/2$  и  $1/2$ . Естественно, что теперь простая одиночная резонансная линия заменяется дублетом. Собственные значения оператора взаимодействия квадрупольного момента ядра  $Q$  с градиентом электрического поля на ядре могут быть записаны в виде

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(I-1)} [3\tilde{m}^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{1/2}, \quad (\text{XIV.5})$$

где  $I$  — спин ядра;  $\tilde{m}$  — магнитное квантовое число;  $q$  — ГЭП;  $\eta$  — фактор асимметрии.

В случае  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  — наиболее употребительных мессбауэровских ядер, где осуществляется переход  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ , уровень  $I=3/2$ , как уже было сказано, расщепляется на два подуровня, расстояние между которыми

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \quad (\text{XIV.6})$$

На расщеплении энергетических уровней ядра в магнитном поле мы останавливаться не будем, отошлем читателя к литературе [1—3].

Большая чувствительность эффекта Мессбауэра к ничтожно малым ( $\sim 10^{-8}$  эВ) изменениям в энергиях резонансно-поглощаемых  $\gamma$ -квантов позволяет в ряде случаев по спектру Мессбауэра установить вид химической связи испускающего или поглощающего атома.

Заметим, что относительные изменения энергии линий  $\Delta E/E_0$ , вызванные химическим сдвигом или сверхтонким расщеплением, согласно равенству (XIV.3) могут быть выражены в единицах скорости (мм/с) движения источника или поглотителя. Поэтому ЯГР — спектр бывает обычно представлен в системе координат интенсивность — скорость (см. дальше рис. 71, 74—76).

## § 2. Эксперимент. Скорость поглощения и спектры испускания примесных атомов в окислах, галогенидах серебра и щелочных металлов

В большинстве осуществленных до сего времени опытов изучаемое соединение служит обычно поглотителем. Если, однако, ввести  $^{57}\text{Co}$  в состав молекулы (или кристалла) излучателя, то после радиоактивного превращения его в  $^{57m}\text{Fe}$  энергия испускаемых  $\gamma$ -квантов будет соответствовать химическим формам, возникающим в первые моменты после радиоактивного распада  $^{57}\text{Co}$  в результате первичного взаимодействия горячих атомов

$^{57m}\text{Fe}$  со средой. Мы будем при этом наблюдать спектры атомов  $^{57}\text{Fe}$  в тех состояниях, которые возникли за время по порядку величины не больше  $10^{-7}$  с (время жизни изомерного состояния). Подобные опыты были впервые выполнены Вертхаймом [4], изучавшим валентные состояния железа, образующиеся после распада  $^{57}\text{Co}$  в  $\text{CoO}$ . При захвате ядром орбитального электрона заряды ядра и его электронного окружения понижаются на единицу. Естественно при этом ожидать, что дочерний атом сохранит зарядовое состояние материнского атома, каковое соответствует, скажем,  $\text{Co}^{2+}$ . Но это может происходить лишь если возбужденный после электрического захвата атом в нашем примере  $^{57m}\text{Fe}$  приходит в нормальное состояние только путем испускания рентгеновского излучения. Если же возбуждение атома «снимается» однократным процессом Оже, то атом железа возникает в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Двукратная ионизация в результате этого же процесса приводит соответственно к ионам  $\text{Fe}^{4+}$  и т. д. Можно, однако, полагать, что сродство к электрону многократно заряженных атомов настолько велико, что время их жизни в кристалле будет значительно меньше  $10^{-7}$  с и установить их присутствие с помощью эффекта Мессбауэра окажется невозможным.

Исторически первой работой по изучению состояния примесных атомов в кристаллах галогенидов методом ЯГР была работа, выполненная де Костером и Амелинksom [5]. Авторы вводили  $^{57}\text{CoCl}_2$  в монокристаллы  $\text{KCl}$  диффузией и изучали состояние железа, образующегося в хлориде калия после радиоактивного распада кобальта. Полученные данные различались для кристаллов с различной термической историей. Мессбауэровский спектр поглощения для кристаллов, медленно охлаждаемых от температуры в несколько сотен градусов до комнатной, представлял собой один пик, вид которого говорил о том, что квадрупольное расщепление отсутствует. Это отсутствие определяется, по всей вероятности, кубическим окружением, в котором находятся атомы кобальта в диффузионном слое  $\text{CoCl}_2$ . Положение же пика и величины изомерного сдвига наводят на мысль, что железо  $^{57m}\text{Fe}$  испускает мессбауэровские  $\gamma$ -лучи с энергией в 14 кэВ, будучи в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ .

Картина получается иной, если смешанные кристаллы  $\text{KCl} + ^{57}\text{CoCl}_2$  резко охлаждались в том же интервале температур. Пик в этом случае расщепляется на два компонента примерно равной высоты, причем ширина составного пика больше, чем для медленно охлаждаемого образца. Авторы объясняли наблюдаемый эффект тем, что после резкого охлаждения значительное число вакансий являлось «замороженным» в кристалле. Эти вакансии имеют тенденцию к ассоциации с аливалентными примесными ионами вследствие кулоновского взаимодействия. Ионы кобальта притягивают несущие эффективный отрицательный заряд катионные вакансии, которые относительно подвижны при



комнатной температуре в KCl. Образование комплекса ион кобальта + вакансии нарушает кубическую симметрию окружения иона кобальта. Таким образом, после  $E$ -захвата образуется ион трехвалентного железа, который оказывается в этом случае связанным с катионной вакансией кристаллической решетки хлорида калия и находится в сферически-несимметричном энергетическом поле.

Заметим, что результаты, полученные при изучении системы  $KCl-FeCl_x$  ( $x=2,3$ ), не могут целиком и полностью быть пере-

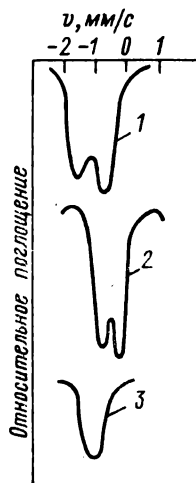


Рис. 71. Мессбауэровские спектры для  $^{57}\text{Co}$ , включенного в NaCl и AgCl (295K).

1 — спектр типа 1 для NaCl и AgCl;  
2 — спектр типа 2 для NaCl и AgCl;  
3 — спектр типа 3 для AgCl.

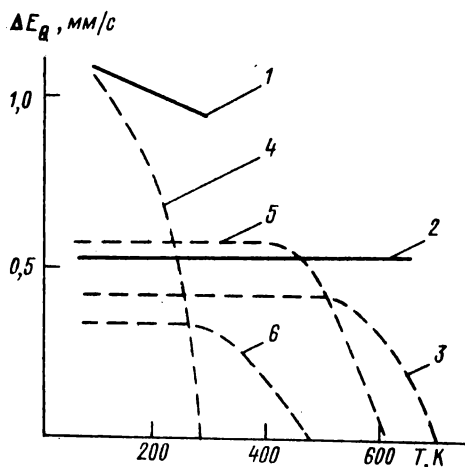


Рис. 72. Температурная зависимость квадрупольного расщепления ( $\Delta E_Q$ ) для спектров ЯГР в случае примесных атомов  $^{57}\text{Co}$  в матрицах NaCl (1, 2), AgCl (3, 4), AgBr (5) и AgI (6).

Спектр: 1 — типа 1; 2, 3, 5, 6 — типа 2; 4 — типа 3.

несены на случай  $\text{NaCl}-\text{FeCl}_x$ , так как физико-химическое изучение этих систем показывает ряд индивидуальных особенностей.

В последнее время был выполнен целый ряд работ по изучению эффекта Мессбауэра на примесных атомах железа и кобальта в галогенидах щелочных металлов и серебра [6—17].\*

\* Обзор этих работ (на английском языке) дан в [18]. Применение эффекта Мессбауэра к изучению пост-эффектов ядерных превращений рассмотрено в [19].

При исследовании эмиссионных мессбауэровских спектров ядер  $^{57m}\text{Fe}$ , возникающих после электронного захвата в  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57m}\text{Fe}$ , в  $\text{NaCl}$  [6] была обнаружена зависимость вида спектров ЯГР от концентрации  $\text{CoCl}_2$ , введенного в кристалл. Подобные результаты были получены и для системы  $\text{AgCl} : \text{CoCl}_2$  [16]. Легирование кристаллов  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$  радиоактивным  $^{57}\text{CoCl}_2$  проводилось диффузионным методом. Предварительно определялись растворимость и коэффициенты диффузии. Если концентрация хлорида кобальта в  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$  превышает  $10^{-2} + 10^{-1}$  мол. %, то получаются спектры, которые мы обозначим «1» (рис. 71). Спектры ЯГР в этом случае состоят из двух линий; относительная интенсивность компонент дублета не одинакова и зависит от температуры. Температурная зависимость квадрупольного расщепления для этого спектра приведена на рис. 72, а температурная зависимость химического сдвига — на рис. 73. Спектры ЯГР вида «1» для  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$  практически совпадают. Одновременно авторами [6, 16] был также снят спектр ЯГР  $^{57}\text{CoCl}_2$ , оказавшийся тождественным спектру ЯГР вида «1» для  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$ . В связи с этим было высказано предположение, что в случае больших концентраций хлорида кобальта в  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$ , когда концентрация превышает растворимость, может возникнуть трехмерная фаза хлорида кобальта, которой соответствует спектр вида «1».

Возможность выпадения элементов группы железа в отдельную фазу в  $\text{AgCl}$  отмечалась ранее [20, 21]. В случае  $\text{NaCl}$  частицы выпавшей фазы ориентированы в кристалле, а величина микрокристаллов зависит от скорости охлаждения образца после диффузионного отжига.

Если концентрация хлорида кобальта в  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$  меньше  $10^{-3}$  мол. %, то получаются спектры вида «2» (см. рис. 71), которые в интервале температур 80—500 К состоят из двух линий [6, 16]. Температурные зависимости квадрупольного расщепления и химического сдвига для этого спектра даны соответственно на рис. 72 и 73. Наблюдается некоторое отличие спектров вида «2» для  $\text{AgCl}$  от спектров для  $\text{NaCl}$ . Спектры вида «2» были также обнаружены для  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ .

Необходимо отметить, что при исследовании эмиссионных мессбауэровских спектров с двумя линиями часто возникают трудности с интерпретацией полученных результатов. Можно предположить, что две линии спектра вида «2» для системы  $\text{AgCl} : ^{57}\text{CoCl}_2$  суть не линии квадрупольного расщепления, а соответствуют двум зарядовым состояниям железа  $^{57m}\text{Fe}^{2+}$  и  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ , образующимся после распада  $^{57}\text{Co}$ , — подобное предположение сделано при изучении эмиссионных спектров  $^{57}\text{CoO}$ ,  $^{57}\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $^{57}\text{Co}_2\text{O}_3$  [22], [23]. Для решения вопроса, являются ли две линии спектра вида «2» линиями квадрупольного расщепления или же они соответствуют двум зарядовым состояниям железа, авторами [17] был снят спектр вида «2» для  $\text{AgCl}$  в слабом

магнитном поле и показано, что одна из линий дублета уширяется несколько больше другой, что согласуется с первым из сделанных предположений. Химический сдвиг спектра «2» соответствует трехвалентному железу.

Для системы  $\text{AgCl}$ ,  $^{57}\text{CoCl}_2$  кроме спектров вида «1» и «2», были обнаружены спектры вида «3» (см. рис. 71). При температурах 80—240 К эти спектры состоят из двух линий, а при температурах выше 240 К в спектрах вида «3» наблюдается одна широкая линия. Температурная зависимость квадрупольного расщепления и химического сдвига для спектров «3» приведены

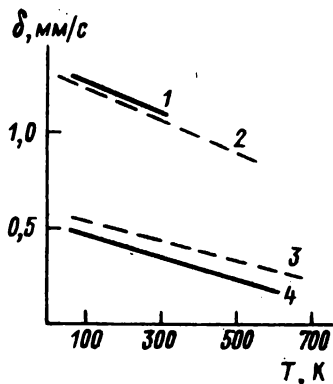


Рис. 73. Температурная зависимость величины химического сдвига для спектров  $^{57}\text{Co}$  в  $\text{NaCl}$  (1, 4) и  $\text{AgCl}$  (2, 3). Спектр: 1 — типа 1; 2 — типа 3; 3, 4 — типа 2.

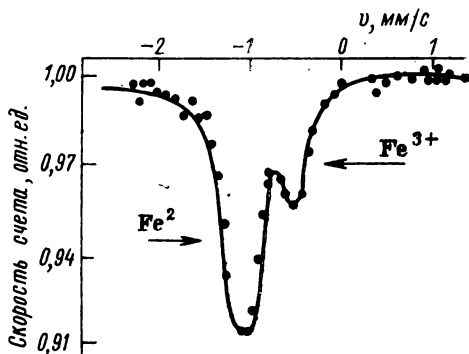


Рис. 74. Спектр ЯГР  $^{57}\text{Co}$ . Поглотитель — нержавеющая сталь.

также на рис. 72 и 73 соответственно. По данным [9, 16] спектры вида «3» получаются при концентрации кобальта в  $\text{AgCl} \sim 10^{-2} \cdot 10^{-3}$  мол. %, тогда как в работе [13] они наблюдались и при более низких концентрациях. Остановимся теперь более подробно на интерпретации полученных экспериментальных результатов.

По-видимому, можно считать окончательно установленным, что спектры вида «1» соответствуют фазе  $\text{CoCl}_2$ , выпавшей из соответствующего твердого раствора замещения. При интерпретации спектров вида «2» следует учесть, что при больших разбавлениях атомы кобальта находятся в катионных узлах решетки. Если  $\text{Co}$  в  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$  двухвалентен (см., например, [24], [25]), то неизбежно образование комплексов «примесный ион — катионная вакансия». Присутствие катионной вакансии вблизи  $^{57}\text{Co}^{2+}$  приводит к нарушению кубической симметрии окружения иона и к возникновению градиента электрического поля на ядре атома железа, образовавшегося после распада  $^{57}\text{Co}$ . Следова-

тельно, в спектре ЯГР такого атома  $^{57m}\text{Fe}$  должно появиться квадрупольное расщепление, которое действительно и наблюдается. Химический сдвиг спектров «2» отвечает трехвалентному железу, и на первый взгляд кажется странным, что из ионов двухвалентного кобальта после электронного захвата в  $^{57}\text{Co}$  образуются ионы  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ , хотя, казалось бы, должны образовываться ионы двухвалентного железа. Однако надо иметь в виду, что вблизи примесного иона  $^{57}\text{Co}^{2+}$  находится катионная вакансия, что благоприятствует стабилизации многозарядного иона  $^{57m}\text{Fe}^{n+}$ , образовавшегося после электронного захвата  $^{57}\text{Co}^*$  в форме  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ . Аналогичное явление наблюдалось для процесса стабилизации многозарядных ионов железа в  $^{57}\text{CoO}$  (рис. 74), где наряду с линией двухвалентного железа обнаружена линия  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ , причем интенсивность этой линии зависит от дефектности  $\text{CoO}$  [26].

При повышении температуры часть ассоциатов «примесный ион — катионная вакансия» должна диссоциировать, и в спектрах ЯГР появится одиночная линия, отвечающая ионам  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ . Из независимости квадрупольного расщепления от температуры для спектров вида «2» следует, что комплексы  $[\text{}^{57m}\text{Fe}^{3+}\text{Na}\square]$  и  $[\text{}^{57m}\text{Fe}^{3+}\text{Ag}\square]$  кинетически весьма устойчивы, в частности, для  $\text{AgCl}$  такой комплекс разрушается лишь при температурах выше 650 К, когда квадрупольное расщепление исчезает (см. рис. 72). Косвенно это подтверждается и временем жизни комплексов  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag}\square]$  и  $[\text{Mn}^{2+}\text{Ag}\square]$  в  $\text{AgCl}$ , которое по данным электромиграционных опытов (см. гл. VIII) оказалось равным  $\sim 10^{-3}$  с при 470—520 К. Стабилизации комплексов  $[\text{Fe}^{3+}\text{Na}\square]$  и  $[\text{Fe}^{3+}\text{Ag}\square]$  благоприятствует и тот факт, что заряд примесного иона равен 3+, что затрудняет движение вакансий.

Можно ожидать, что часть ионов железа (точнее, кобальта) при температурах мессбауэровских опытов будет находиться в неассоциированном состоянии и давать в спектрах ЯГР синглетную линию. Эта линия будет «подсаживать» одну из линий дублета спектра «2», чем и обуславливается асимметрия данного спектра.

Для подтверждения такого предположения авторами [15] были сняты спектры ЯГР смешанных кристаллов  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ , легированных  $^{57}\text{Co}$ . Оказалось, что присутствие  $\text{CdCl}_2$  снижает асимметрию линий дублета. Это обстоятельство объясняется тем, что при введении в  $\text{AgCl}$  ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в решетке образуется большое количество катионных вакансий, которые и понижают число неассоциированных ионов железа.

Как правило, спектр вида «2» сопровождается появлением одиночной линии, которая отвечает  $^{57m}\text{Fe}^+$  [6, 14]. Уширение этой

---

\* Многократная ионизация атома  $^{57}\text{Fe}$  есть результат последующего Оже-эффекта.

линии свидетельствует о наличии градиентов электрических полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Интенсивность линии одновалентного железа зависит от способа приготовления образцов и возможно, что своим происхождением  $^{57}\text{Fe}^+$  обязано захвату электронов атомами  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  и  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  с различных донорных уровней, концентрация которых, очевидно, зависит от способа приготовления кристаллов.

Спектр вида «3» соответствует  $\text{Fe}^{2+}$ , и в нем присутствует квадрупольное расщепление, свидетельствующее о наличии ассоциатов примесный ион — вакансия. Уменьшение квадрупольного расщепления в спектре «3» с повышением температуры и его полное исчезновение при температурах выше 240 К объясняются интенсивным движением вакансий вокруг примесного иона, что приводит к выравниванию электрического поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (теория ЯГР во флуктуирующем поле развита в работе [27]). Аналогичное явление движения вакансий вокруг примесного иона  $\text{Mn}^{2+}$  в решетке NaCl при высоких температурах отмечалось в опытах по ЭПР (см. гл. XII, § 2).

В случае AgBr и AgJ подробно исследовались лишь спектры вида «2». Интерпретация спектров «2» для этих систем аналогична интерпретации спектров «2» для AgCl. Необходимо отметить, что кинетическая устойчивость комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  — катионная вакансия уменьшается по ряду NaCl, AgCl, AgBr и AgJ, что хорошо иллюстрируется температурной зависимостью квадрупольного расщепления для спектров ЯГР этих систем (см. рис. 72).

Было проведено большое число исследований по изучению эмиссионных спектров  $^{57}\text{Co}$  в различных матрицах: окислах NiO, MgO, CoO, фторидах NaF, CaF<sub>2</sub> и т. п. [19]. Нигде не отмечалось появление в ЯГР-спектрах линий, связанных с зарядовыми состояниями железа, которые не были бы характерны для химии железа. Отметим, что для CoO появление линий, соответствующей  $\text{Fe}^{3+}$  (см. рис. 74), до сих пор не нашло окончательного объяснения: если одни авторы [22, 23] считают причиной этого нестехиометричность окиси кобальта, то другие [28, 29] полагают, что существуют два вида окиси кобальта — CoO(I), в которой железо стабилизируется в форме  $\text{Fe}^{2+}$ , и CoO(II), в которой стабильно  $\text{Fe}^{3+}$ . В эмиссионных спектрах безводных солей кобальта — CoF<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> и CoBr<sub>2</sub>, допированных  $^{57}\text{Co}$ , в последних двух случаях наблюдаются дублеты  $\text{Fe}^{2+}$ , а в случае CoF<sub>2</sub> — дублеты  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Такое различие может быть, например, объяснено большей долей ионности химических связей во фториде кобальта по сравнению с другими галогенидами этого элемента. Естественно, что склонность лиганда ( $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$ ) образовывать ковалентную связь способствует «разрядке» высокозарядовых состояний иона железа, образовавшихся вследствие E — захвата в атоме  $^{57}\text{Co}$ .

Остановимся теперь на исследовании эффекта Мессбауэра на примесных атомах олова в галогенидах серебра и щелочных металлов. Число работ, посвященных изучению состояния примесных атомов олова в кристаллах типа NaCl, невелико, и природа примесных центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  окончательно не выяснена [30, 31].

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии были исследованы системы  $\text{LiCl} : ^{119}\text{Sn}$ ,  $\text{NaCl} : ^{119}\text{Sn}$ ,  $\text{KCl} : ^{119}\text{Sn}$ ,  $\text{AgCl} : ^{119}\text{Sn}$  и  $\text{AgJ} : ^{119}\text{Sn}$  [32]. Система  $\text{AgCl} : ^{119}\text{Sn}$  была также изучена методом абсорбционной спектроскопии.

Олово вводилось в галогениды серебра и щелочных металлов путем сплавления соответствующей соли с металлическим оловом. Сплавление проводилось в вакууме и на воздухе. Растворимость олова в исследованных кристаллах не превышала  $5 \cdot 10^{18}$  атомов в  $1 \text{ см}^3$ , и избыток олова выпадал в виде металлической фазы. При длительном хранении не было замечено признаков распада твердых растворов.

Олово в NaCl может быть введено и путем выращивания монокристаллов из расплава, в который введен  $\text{SnCl}_2$  [30, 31], при этом не исключена возможность образования микрофаз типа  $\text{NaSnCl}_3$ .

В эмиссионном спектре системы  $\text{NaCl} : ^{119}\text{Sn}$ , полученной сплавлением в вакууме (рис. 75, спектр 1) имеется как линия, отвечающая  $\text{Sn}^{4+}$  (химический сдвиг и ширина линии близки к соответствующим параметрам спектра  $\text{SnO}_2$ ), так и плохо разрешенный квадрупольный дублет, отвечающий  $\text{Sn}^{2+}$ . Отжиг таких кристаллов на воздухе или сплавление NaCl с оловом на воздухе приводит к исчезновению линий  $\text{Sn}^{2+}$  (см. рис. 75). Интенсивность линий  $\text{Sn}^{2+}$  уменьшается и при облучении кристаллов  $\text{NaCl} : ^{119}\text{Sn}^{2+}$  жесткими  $\gamma$ -квантами.

Предполагается, что ионы  $\text{Sn}^{4+}$  входят в катионную подрешетку и образуют ассоциаты с тремя катионными вакансиями. Это приводит к нарушению кубической симметрии окружения примесного иона и появлению в спектре ЯГР небольшого квадрупольного расщепления, которое проявляется как уширение. Примесные ионы  $\text{Sn}^{2+}$  также входят в катионную подрешетку и

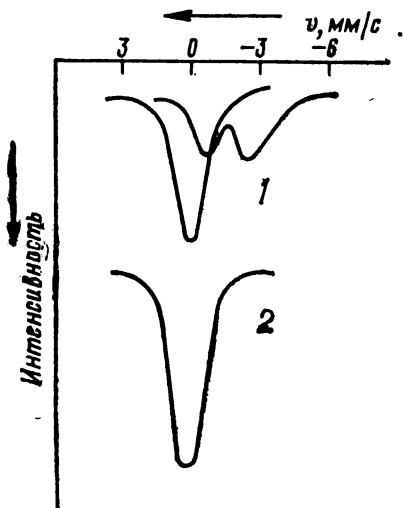


Рис. 75. Мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  в NaCl.

1 — сплавление в вакууме; 2 — сплавление на воздухе. Поглотитель — стannat кальция. Спектры получены при 295K.

образуют ассоциаты типа  $[\text{Sn}^{2+}\text{Na}_\square]$ . В результате в спектрах ЯГР  $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$  появляется квадрупольное расщепление. Отметим, что авторы [33, 34] для системы  $\text{AgCl}:\text{Sn}^{4+}$  считают более вероятным нахождение примесных ионов в междоузлиях с образованием ассоциатов с четырьмя катионными вакансиями.

Механизм вхождения олова в кристаллы типа  $\text{NaCl}$  может быть представлен следующим образом. После сплавления металлического олова с  $\text{NaCl}$  олово замещает ионы  $\text{Na}^+$  и образует центр типа  $[\text{Sn}^{2+}\text{Na}_\square]$ . Однако наличие в кристаллах глуболежащих уровней захвата электронов, например, анионных вакансий в  $\text{NaCl}$  и межузельных ионов  $\text{Ag}_0^+$  в  $\text{AgCl}$  приводит к ионизации  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$  с одновременной миграцией электронов на анионные вакансии или ионы  $\text{Ag}_0^+$ . Процесс ионизации  $\text{Sn}^{2+}$  идет до определенной стадии, определяемой равновесием. Повышение концентрации центров захвата электронов должно приводить к смещению равновесия вправо и к уменьшению интенсивности линии  $\text{Sn}^{2+}$  в спектре ЯГР. Именно это и наблюдается при отжиге  $\text{NaCl} + \text{Sn}^{2+}$  на воздухе или при облучении жесткими  $\gamma$ -квантами.

### § 3. О химически связанных радиогенных примесных атомах благородных газов в ионных кристаллах

При  $\beta$ -распаде  $^{129}\text{J}$  образуется радиоактивный изомер  $\text{Xe}^{129\text{m}}$ , переход которого в основное состояние  $^{129\text{m}}\text{Xe} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$  сопровождается испусканием  $\gamma$ -квантов с энергией в 39, 58 кэВ. Если атомы  $^{129}\text{J}$  входили в состав кристаллического соединения, например  $\text{KJCl}_2$  или  $\text{KJCl}_4$ , то при резонансном поглощении  $\gamma$ -квантов изомерного перехода  $^{129\text{m}}\text{Xe} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$  в твердых препаратах  $^{129}\text{Xe}^*$  можно наблюдать спектр Мессбауэра. В ряде работ [35, 36] было при этом показано, что в скоростных спектрах ЯГР наблюдаются химические сдвиги и квадрупольные расщепления, которые можно интерпретировать на основе предположений об образовании соединений типа  $\text{XeCl}_2$ ,  $\text{XeCl}_4$ ,  $\text{XeVg}_6^{4-}$  или  $\text{XeVg}_4^{2-}$ . Заметим, что уже после обнаружения хлоридов ксенона в кристаллических решетках  $\text{KJCl}_2$  и  $\text{KJCl}_4$  мессбауэровским методом эти соединения были синтезированы и выделены в свободном виде.

По аналогии с этими работами была предпринята попытка выяснения химического состава криптона, образующегося в кристаллах галогенидов рублидия в результате электронного захвата. В качестве материнского мессбауэровского изотопа был выбран  $^{83}\text{Rb}$  ( $T_{1/2} = 83$  дня), получаемый по реакции глубокого расщепле-

---

\* Вполне удовлетворительным поглотителем может служить, например, гидрохиноновый клатрат ксенона или «ксеноновый лед».

ния при бомбардировке мишени среднего атомного веса (Sr, Y, Zr) протонами энергий 120—670 МэВ [37].

Образующийся после  $E$ -захвата изомер  $^{83m}\text{Kr}$  испускает  $\gamma$ -кванты с энергией в 9,3 кэВ. Как и во всех опытах по эффекту Мессбауэра, в данном случае наблюдаются  $\gamma$ -переходы между двумя ядерными уровнями — возбужденным со временем жизни  $\tau = 1,47 \cdot 10^{-7}$ , спином  $7/2$ , положительной четностью и основным со спином  $9/2$  и положительной четностью ( $+7/2 \rightarrow +9/2$ ).

Были синтезированы источники  $^{83}\text{RbHF}_2$ ,  $^{83}\text{RbCl}$  и  $^{83}\text{RbBr}$ . В качестве поглотителя использовался  $\beta$ -гидрохиновый клатрат криптона. Скоростной спектр  $^{83}\text{RbHF}_2$  — клатрат при температуре 78 К изображен на рис. 76. Согласно вышеизложенной теории (см. XIV.3 и XIV.5) положение линий квадрупольного расщепления описывается формулой

$$v = \frac{e^2 q Q}{4} \frac{c}{E_\gamma} (RC_{\text{возб}}^* - C_{\text{осн}}) + s, \quad (\text{XIV.7})$$

где  $e$  — заряд электрона;  $q$  — ГЭП;  $Q$  — квадрупольный момент ядра  $^{83}\text{Kr}$  в основном состоянии;  $c$  — скорость света;  $E_\gamma$  — энергия мессбауэровского перехода (9,3 кэВ);  $s$  — химический сдвиг;  $C = \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I+1)}$ , где  $I$  — спин, а  $m$  — магнитное квантовое число энергетического уровня;  $C_{\text{осн}}$  относится к основному, а  $C_{\text{возб}}^*$  — к возбужденному состояниям;  $R = Q^*(7/2)/Q(9/2)$  — отношение квадрупольных моментов в возбужденном (мессбауэровском) и основном состояниях ядра. По исправленным нами данным работы [38]  $\div R = 1,98$ ;  $s = 1/61$  мм/с.

Зависимость полученных значений положений линий от  $(RC_{\text{возб}}^* - C_{\text{осн}})$  изображена на рис. 77, и, как мы видим, линейность  $v$  как функции  $RC^* - C$  выдержана превосходно. В случае  $^{83}\text{RbCl}$  и  $^{83}\text{RbBr}$  спектры ЯГР разрешены значительно хуже, однако и в этом случае позволяют обнаружить помимо несмещенной центральной линии ( $v=0$ ), соответствующей свободному химически не связанному криптону, сложный спектр, по-видимому, химически связанного Kr. В табл. 22 представлены результаты обработки спектров ЯГР. Указаны как химический сдвиг, так и константа квадрупольного взаимодействия

$$A = \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{c}{E_\gamma}.$$

Положительный знак обнаруженных химических сдвигов связанного криптона относительно  $\text{Kr}^0$  совпадает со знаком сдвига  $\text{KrF}_2$ , полученного в работе [38]. Вполне разумно предположить, что в том и другом случаях причина возникновения химического сдвига одинакова и связана главным образом с уменьшением экранирующего действия  $4s$ -электронов на плотность  $4p$ -электронов в ядре. Используя результаты работы [65], где с



помощью метода ЯМР для  $\text{KrF}_2$  был определен перенос заряда с криптона на фтор, составивший  $0,47 e$  на один атом фтора, и предполагая линейную зависимость химического сдвига от числа вакансий в  $p$ -оболочке (химический сдвиг для  $\text{KrF}_2$  принят равным  $1,61 \text{ мм/с}$ ), для исследованных источников получим электрические конфигурации внешней оболочки атома криптона вида  $4s^2 4p^{0,34}$ ,  $4s^2 4p^{5,33}$  и  $4s 4p^{5,62}$  для  $\text{Rb}(\text{Kr})\text{HF}_2$ ,  $\text{Rb}(\text{Kr})\text{Cl}$ ,  $\text{Rb}(\text{Kr})\text{Br}$  соответственно.

Значение химического сдвига для  $\text{Rb}(\text{Kr})\text{HF}_2$  является, очевидно, практически предельным, так как соответствует почти чи-

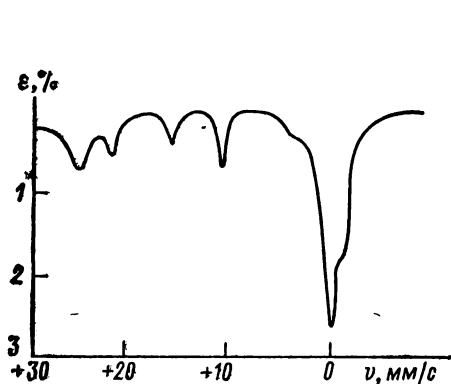


Рис. 76. Спектры ЯГР системы  $^{83}\text{Rb}$ ,  $^{81}\text{Xe})\text{HF}_2$  (излучатель) — клатрат ксенона (поглотитель).

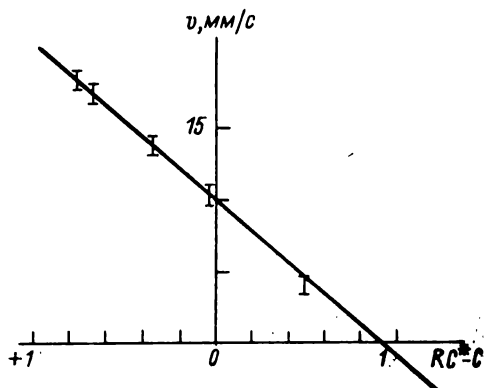


Рис. 77. Зависимость положения линий спектра ЯГР (см. рис. 76) от параметра  $RC^* - C$ .

Таблица 22

Значения химических сдвигов и констант квадрупольного взаимодействия в галогенидах криптона

Источник	Поглотитель	Химический сдвиг относительно $\text{Kr}^0$ , мм/с	Константа квадрупольного взаимодействия, мм/с
$^{83}\text{Rb}(\text{Kr})\text{HF}_2$ (78 К)	Клатрат (78 К) (30 мг/см <sup>2</sup> )	$9,70 \pm 0,08$	$11,08 \pm 0,11$
$^{83}\text{Rb}(\text{Kr})\text{Cl}$ (310 К)	Клатрат (78 К) (20 мг/см <sup>2</sup> )	$1,15 \pm 0,15$	$1,10 \pm 0,25$
$^{83}\text{Rb}(\text{Kr})\text{Br}$ (193 К)	Клатрат (78 К) (20 мг/см <sup>2</sup> )	$0,65 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,05$

стой  $4s^2$ -конфигурации, хотя эффективный заряд иона криптона, по всей видимости, меньше +6.

Наблюдаемая для источника  $RbHF_2$  константа квадрупольного взаимодействия  $A$  соответствует вышеприведенной электронной конфигурации атома криптона. Вычисленное Раби [38] значение константы  $A$  для случая одного несбалансированного  $p_z$ -электрона равно  $A_{p_z} = 30,45$  мм/с. В таком случае конфигурации  $4s^2 4p^{0,34}$  ( $0,34$   $p_z$ -электрона) будет соответствовать значение  $A_{0,34 p_z} = 10,36$  мм/с. Совпадение вычисленной величины  $A$  с наблюдаемой можно считать вполне удовлетворительным.

Из большой величины квадрупольного расщепления следует, что фторидное соединение криптона в решетке бифторида рубидия имеет сильно вытянутый характер. В случае хлорида и бромида небольшая величина расщепления хорошо согласуется с представлением об искаженной октаэдрической конфигурации ближайшего окружения криптона. Подробности эксперимента и теоретической обработки спектров описаны в оригинальных работах [39, 40].

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Пер. с англ. Под ред. В. В. Скляревского. М., 1966. 172 с.
2. Гольдманский В. И. Эффект Мессбауэра и его применение в химии. М., 1963. 83 с.
3. Фрауэнфельдер Г. Эффект Мессбауэра. Пер. с англ. Под ред. В. В. Скляревского. М., 1964. 140 с.
4. Wertheim G. K. Hyperfine structure of divalent and trivalent  $Fe^{57}$  in cobalt oxide. — «Phys. Rev.», 1961, vol. 124, No 3, p. 767—768.
5. De Coster M., Amelinckx S. Evidence from Mössbauer experiments for the association of aliovalent ions and vacancies in potassium chloride. — «Phys. Lett.», 1962, vol. 1, No 7, p. 245—246.
6. Mullen J. G. Study of iron ions in NaCl using Mössbauer effect. — «Phys. Rev.», 1963, vol. 131, No 4, p. 1410—1420.
7. Wertheim G. K., Guggenheim H. J. Limits on the life time of the nonequilibrium  $Fe^{3+}$  ions in some ionic solids from the investigation of Mössbauer effect. — «J. Chem. Phys.», 1965, vol. 42, No 11, p. 3873—3878.
8. Lindley D. H., Debrunner P. G. Study of iron impurity in silver chloride using mainly the Mössbauer effect. — «Phys. Rev.», 1966, vol. 146, No 1, p. 199—209.
9. Hennig K., Meisel W., Schorr H. Zum Verschwinden der Quadropolaufspaltung Mössbauer-Spektrum von  $Co^{57}$  dotierten AgCl bei 300 K. — «Phys. Stat. Sol.», 1966, Bd. 13, Nr 1. S. K9—K14.
10. Hennig K., Meisel W., Schorr H. Mössbaueruntersuchungen an  $^{57}CO$ -dotierten AgCl. — «Phys. Stat. Sol.», 1966, Bd. 15, Nr 1, S. 199—204.
11. Hennig K. Study of iron in AgCl using the Mössbauer effect. — «Phys. Stat. Sol.», 1968, Bd. 27, Nr 2. S. K115—K116.
12. Hennig K., Jung K., Skorchev B. S. On states of iron impurity ions in AgCl and NaCl investigated by the Mössbauer method. — «Phys. Stat. Sol.», 1968, Bd. 27, Nr 2, S. K161—K164.

13. Хенниг К., Ким Ен. Исследование ассоциаций ионов Fe в AgCl и NaCl с помощью эффекта Мессбауэра. Дубна, 1969, 35 с.
14. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Серегин П. и др. Изучение состояния железа в монокристаллах AgCl методом Мессбауэра. — «Физика твердого тела», 1966, т. 8, № 11, с. 3291—3294.
15. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Серегин П. Изучение состояния ионов железа в галогенидах серебра методом Мессбауэра. — «Физика твердого тела», 1967, т. 9, вып. 5, с. 1424—1433.
16. Мурин А., Лурье Б., Серегин П. О состоянии примесных ионов железа в галогенидах серебра. — «Физика твердого тела», 1967, т. 9, вып. 8, с. 2428—2430.
17. Мурин А., Лурье Б., Серегин П. О состоянии примесных ионов железа в галогенидах серебра. — «Физика твердого тела», 1968, т. 10, № 3, с. 923—925.
18. Murin A. N., Seregin P. P. Investigation of cobalt, iron-, and tin-doped silver and alkali halides by the Mössbauer method. — «Phys. Stat. Sol.», 1970, No 2/a, p. 1—14.
19. Бондаревский С. И., Мурин А. Н., Серегин П. П. Эффект Мессбауэра в изучении химических последствий ядерных превращений. — «Успехи химии», 1971, т. 40, № 1, с. 95—116.
20. Koswig H., Kunze J. Optische Absorption Fe<sup>2+</sup>-dotierten Silber-halogenide. — «Phys. Stat. Sol.», 1965, Bd. 8, Nr 1, S. 319—330.
21. Buss J. Paramagnetische Resonanz von Nickel in Silberbromid. — «Phys. Stat. Sol.», 1963, Bd. 3, Nr 10, S. 1892—1902.
22. Triftshäuser W., Craig P. P. Time independence of charge states produced following electron capture in <sup>57</sup>Co. — «Phys. Rev. Lett.», 1966, vol. 16, No 25, p. 1161—1162.
23. Triftshäuser W., Craig P. P. Time dependence of recoil-free resonance following electron capture in <sup>57</sup>Co. — «Phys. Rev.», 1967, vol. 162, No 2, p. 274—285.
24. Sliker T. R. Properties of divalent cobalt and nickel as impurities in silver chloride single crystals. — «Phys. Rev.», 1963, vol. 130, No 5, p. 1749—1757.
25. Trutia A., Bohun. Optical behaviour of cobalt and nickel ions in different media. — «Czechoslovak. J. Phys.», 1963, vol. 13, No 1, p. 45—54.
26. Мурин А. Н., Лурье Б. Г., Серегин П. П. Исследование зарядовых состояний железа в окислах кобальта методом Мессбауэра. — «Физика твердого тела», 1968, т. 10, № 9, с. 2624—2627.
27. Tjon J. A., Blum M. Mössbauer spectra in a fluctuating environment. II. Random by varying electric field gradients. — «Phys. Rev.», 1968, vol. 165, No 2, p. 456—461.
28. Ok H. N., Mullen J. G. Evidence of two forms of cobaltous oxide. — «Phys. Rev.», 1968, vol. 166, No 2, p. 550—562.
29. Ok H. N., Mullen J. G. Magnetic properties of iron ions in CoO(I) and CoO(II). — «Phys. Rev.», 1968, vol. 168, No 2, p. 563—574.
30. Гиндина Р. И., Вале Г. К. Исследование микроструктуры центров люминесценции в фосфоре NaCl—Sn. — Труды Ин-та физики и астрономии. Тарту, 1962, № 21, с. 30—60.
31. Зазубович С. Г., Лушик Н. Е., Лушик Ч. В. Поляризованная люминесценция ртутеподобных центров в кубических кристаллах. — Труды Ин-та физики и астрономии. Тарту, 1962, № 18, с. 3—22.
32. Ефимова А. А., Бондаревский С. И., Серегин П. П. и др. Эффект Мессбауэра на примесных атомах олова в галогенидах серебра. — «Физика твердого тела», 1970, т. 12, № 3, с. 949—950.
33. Meisel W., Hennig K., Schnorr A. Mössbauer investigations of <sup>119</sup>Sn-doped AgCl. — «Phys. Stat. Sol.», 1969, Bd. 34, Nr 2, S. 577—580.
34. Meisel W., Hennig K., Schnorr H. Mössbaueruntersuchungen an <sup>119</sup>Sn dotiertem AgCl. — «Phys. Stat. Sol.», 1969, Bd. 34, Nr 2, S. 577—580.
35. Perlow G. J., Perlow M. R. Studies of xenon chlorides and

other xenon compounds by the Mössbauer effects in  $^{129}\text{Xe}$ . — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, No 3, p. 955—961.

36. Perlow G. J., Joshida H. Studies with the Mössbauer effect of the formation of xenon bromides in beta decay. — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 49, No 15, p. 1474—1478.

37. Красноперов В. М., Лурье Б. Г., Мурин А. Н., и др. Применение  $^{83}\text{Rb}$  для исследования эффекта Мессбауэра на  $^{83}\text{Kr}$ . — «Атомная энергия», 1967, т. 23, № 1, с. 60—61.

38. Ruby S. L., Selig H. Mössbauer study of  $^{83}\text{Kr}$  in the compound  $\text{KrF}_2$ . — «Phys. Rev.», 1966, vol. 147, No 1, p. 348—354.

39. Мурин А. Н., Черезов Н. К., Ютландов И. А. Обнаружение химически связанных состояний криптона, образующихся при электронном захвате в  $^{83}\text{Rb}$  методом Мессбауэра. Дубна, 1968. 31 с.

40. Красноперов В. М., Мурин А. Н., Черезов Н. К. Доказательство существования зарядовых состояний криптона в матрицах галогенидов рубидия методом Мессбауэра. — Докл. Акад. наук СССР, сер. физ., 1969, т. 186, № 2, с. 296—298.

## Глава XV. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Диэлектрические потери, обусловленные атомными дефектами

Хорошо известно, что в цепи переменного тока диэлектрик эквивалентен некоторой емкости  $C$ , зашунтированной сопротивлением  $R$ . Диэлектрические потери при этом характеризуются так называемым «углом потерь»  $\delta = 1/\omega RC$ , где  $\omega$  — циклическая частота тока. Кроме общих потерь, определяемых ионной электропроводностью, существуют еще дополнительные эффекты, обусловленные переориентацией комплексов дефектов, подобных ассоциатам примесный ион—вакансия. В переменном поле такие диполи реориентируются со временем релаксации  $\tau$ , другими словами, их распределение по возможным энергетическим уровням следует за изменением внешнего поля с временем запаздывания  $\tau$ . Величина  $\tau$  определяется частотами индивидуальных перескоков, вызывающих переориентацию, и, таким образом, есть функция геометрических условий в кристалле. Так, например, в кристалле  $\text{MX}$  со структурой хлорида натрия диполь чужеродный катион — катионная вакансия —  $M_{\text{f.c.}} \square_{\text{c}}$  — реориентируется с временем релаксации  $\tau = (2\omega_1 + 2\omega_2)^{-1}$ , где  $\omega_2$  — частота перескока примесного иона в ассоциированную вакансию, а  $\omega_1$  — частота скачков вакансии «вокруг» аливалентного иона.

Для диполя межузловой катион — чужеродный анион —  $M_{\text{O}}X_{\text{fa}} \div \tau = (2\omega_5 + 4\omega_6)^{-1}$ , где  $\omega_5$  и  $\omega_6$  — частоты прыжков  $M_{\text{O}}$  в направлениях (100) и (110) соответственно. Если  $p$  — абсолютное значение эффективного дипольного момента ассоциата, то для  $pE \ll kT$  ( $E$  — напряженность постоянного электрического

поля) и кубической симметрии мы будем наблюдать поляризацию

$$P = \frac{p^2 x_d E}{3v^* kT}, \quad (\text{XV.1})$$

где  $x_d$  — молярная доля диполей;  $v^*$  — объем, приходящийся на одну молекулу кристалла МХ.

Это обстоятельство вызывает увеличение первоначальной бездефектной поляризации в  $(1 + \Delta_e)$  раз, где  $\Delta_e$  — безразмерное сопротивление релаксации, равное  $\Delta_e = P/[e_0(e-1)E]$ . Здесь  $e_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума ( $e_0 = 8,85 \cdot 10^{12}$ ),  $(e-1)$  — диэлектрическая восприимчивость.  $P$  отстает от переменного во времени поля на  $\tau$ , что и вызывает диэлектрические потери. Если мы выключим поле в момент  $t=0$ , то плотность тока будет

$$I = \left(\frac{P}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (\text{XV.2})$$

Для переменного тока вида  $E_0 \exp(i\omega t)$

$$\operatorname{tg} \delta = \Delta_e \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{\omega \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (\text{XV.3})$$

Из вышеприведенных примеров ясно, что как в случае реориентации диполей вида  $M_{fc} \square_c$  и  $M_{OX_{fa}}$ , так и в самом общем случае  $\tau \approx \omega_i^{-1}$ , где  $\omega_i$  — наибольшая из частот перескока, входящих в выражение для  $\tau$ . Из общих соображений следует, что  $\omega_i = \omega_i^0 \exp \frac{s_d}{k} \exp -\frac{h_d}{k}$ , где  $h_d$  — энтальпия перескока, а  $s_d$  — его энтропия. Следовательно,

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{h_d}{kT}. \quad (\text{XV.4})$$

Тангенс угла потерь

$$\operatorname{tg} \delta \sim \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{XV.5})$$

и достигает максимума при  $\omega \tau = 1$ . Следовательно, изменяя при фиксированной частоте поля  $\omega$  температуру образца и тем самым согласно (XV.4)  $\tau$  или частоту поля  $\omega$ , при фиксированной  $T$  мы можем наблюдать достаточно острый максимум.

Энтальпия может быть вычислена по уравнению

$$h_d = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} (\ln \omega_1 - \ln \omega_2), \quad (\text{XV.6})$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры, а  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — соответственные частоты, при которых наблюдаются максимальные значения диэлектрических потерь.

Энтропия реориентации определяется равенством  $\tau_0 \approx \frac{1}{\nu_0} \exp\left(-\frac{s_d}{k}\right)$ , однако, как и во всех подобных случаях, выбор  $\nu_0$  в ка-

кой-то мере произволен: будь то частота Дебая  $\nu_D$ ,  $\nu_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $\nu_0 = \kappa T / h$  или некий результат изучения инфракрасных спектров. Надо подчеркнуть, что частоты  $\omega_1$ ,  $\omega_5$ ,  $\omega_6$  и т. п. соответствуют миграции вакансий и межузловых ионов, входящих в состав комплекса, и, строго говоря, не могут непосредственно сопоставляться соответствующим частотам перескоков свободных дефектов.

На кривых зависимости диэлектрических потерь от частоты перескока примесного иона в щелочно-галогидных кристаллах,

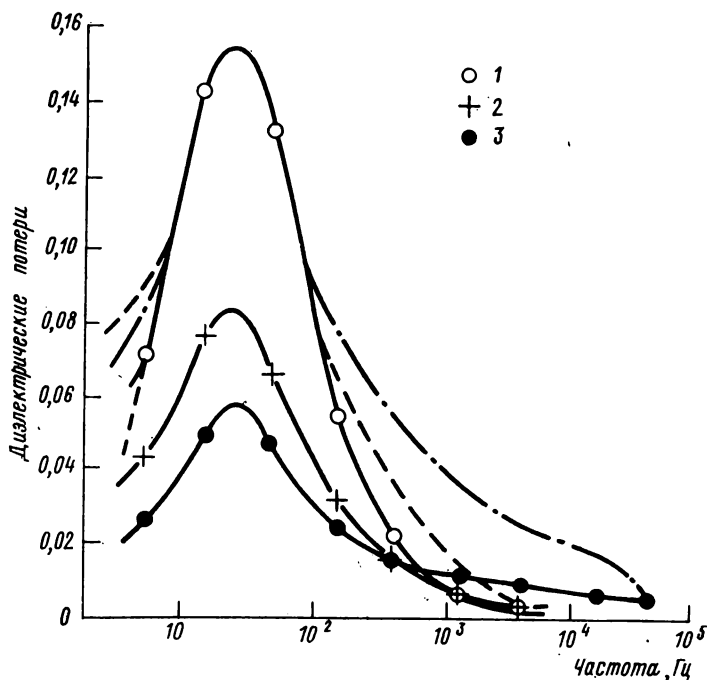


Рис. 78. Диэлектрическое поглощение в NaCl, содержащем примесь  $\text{CaCl}_2$  ( $3,6 \cdot 10^{-4}$  мол. %).

1 — образец прогрет при  $350^\circ \text{C}$  с быстрым охлаждением до комнатной температуры; 2 — тот же образец дополнительно прогрет 20 ч при  $60^\circ \text{C}$ ; 3 — тот же образец дополнительно прогрет 280 ч при  $60^\circ \text{C}$ .

содержащих двухвалентные примесные катионы, имеются отчетливые максимумы, обусловленные существованием комплексов примесный ион — вакансия (рис. 78). Число ионов примеси, входящих в состав комплексов вида  $[\text{Ca}^{2+}\text{Na}_\square]$ , может быть определено путем измерения величины диэлектрической абсорбции [1]. Было найдено, что в образце NaCl, допированном кальцием, нагретом до  $350\text{—}400^\circ \text{C}$  и резко охлажденном до комнатной температуры, практически все ионы примеси ассоциированы с вакансиями. При термическом отжиге величина диэлектрической

абсорбции падает (см. рис. 78). Предполагается, и это в какой-то мере подтверждают результаты опытов, выполненных методами ЭПР (см. выше), что мы имеем дело с образованием агрегатов дефектов (димеров, тримеров и т. д.).

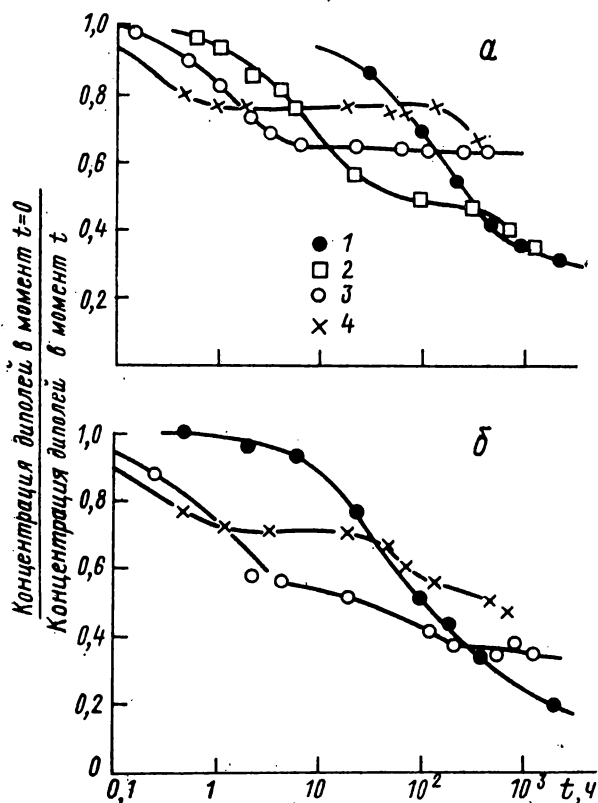


Рис. 79. Изменение концентрации диполей в смешанных кристаллах  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  во времени.

а — кристалл, содержащий  $2,2 \cdot 10^{-2}$  мол. %  $\text{Ca}^{2+}$ ; б — кристалл, содержащий  $3,6 \cdot 10^{-2}$  мол. %  $\text{Ca}^{2+}$ . Температуры отжига: 1 — 140; 2 — 100; 3 — 60; 4 — 30°C.

На рис. 79 изображено изменение концентраций диполей вида  $[\text{Ca}^{2+}\text{Na}_\square]$  в кристаллах  $\text{NaCl}$  при их термической обработке [2]\*. Энергия активации начального участка кривой отжига в этом случае соответствует энергии, или, строго говоря, энтальпии активации рассмотренного выше (гл. VIII, § 2) процесса диффузии комплексов  $[\text{Ca}^{2+}\text{Na}_\square]$ . Для ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в решетке

\* Изменение концентрации диполей происходит за счет диффузионного «слияния» комплексов (примесный ион — вакансия) в димеры и тримеры.

NaCl Дрейден [1] получил значение, равное 0,92 эВ, для  $Mn^{2+}$  в аналогичных опытах — 0,64 эВ.

Согласие с данными, приведенными в табл. 10 гл. VIII, является, можно сказать, слишком хорошим ( $h_g = h_m$ ). В общем случае энергия активации  $h_g$  процесса агрегации диполей  $M_{tc}^{2+}$  часто заметно меньше их энтальпии миграции  $h_m$ . Заметим, что изменение концентрации диполей в первой стадии процесса следует уравнению второго порядка  $dc/dt = -\kappa_1 c^2$ , но далее кинетическое уравнение процесса принимает вид  $dc/dt = -\kappa_2 c^3$ , что соответствует диффузионному «слиянию» комплексов в тримеры.\* Это наводит на мысль о предварительном образовании относительно слабо связанных димеров, являющихся предшественниками более устойчивых тримеров. Возможное отличие энергии активации агрегации комплексов в димеры от энергии активации процесса миграции, характеризуемое разностью  $h_m - h_g$ , интерпретируется как энтальпия связи  $h_b$  подобных слабо связанных димеров. Величина  $h_b$  зачастую мала ( $\sim 0,1 - 0,3$  эВ), и результаты, полученные отдельными авторами, расходятся в пределах порядка самой величины  $h_b$ , как это видно из табл. 23, составленной по данным [1—4]. Случаи NaCl :  $Cd^{2+}$  и

Т а б л и ц а 23

Энергия активации процесса агрегации комплексов  $h_g$  диффузии  $h_m$  и связи в димеры  $h_b$

Кристалл	Примесь	Ионный радиус	$h_g$ , эВ	$h_m$ , эВ	$h_b = h_m - h_g$ , эВ
NaCl	$Ca^{2+}$	1,04	0,90—0,92	0,75—0,96	$\sim 0$
	$Sr^{2+}$	1,20	—	0,74—1,00	—
	$Cd^{2+}$	0,99	0,50	0,75—0,92	0,25—0,42
	$Mn^{2+}$	0,91	0,64—0,83	0,70—0,95	0,06—0,17
	$Pb^{2+}$	1,26	0,80	0,98	0,18
	$Zn^{2+}$	0,83	—	0,46	—
KCl	$Ca^{2+}$	1,04	0,66	—	—
	$Sr^{2+}$	1,20	0,73	—	—
	$Ba^{2+}$	1,38	0,74	—	—
	$Pb^{2+}$	1,26	0,75—0,85	1,18	0,33—0,43

KCl :  $Pb^{2+}$  на первый взгляд представляют некое исключение — энергия образования димеров в данном случае сравнительно велика ( $\sim 0,4$  эВ), и, как показывает опыт, дальнейшее образование тримеров идет с большой энергией активации ( $\sim 0,9$  эВ), близкой к  $h_m$ . Надо, однако, заметить, что значения термодинамических параметров, приведенных в табл. 23, вряд ли можно

\* Схематическое изображение подобного тримера, расположенного в чистокатионной кристаллографической плоскости (111), дано на обложке этой книги.



считать окончательными. Кинетический анализ [5, 6], выполненный для системы  $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$  на основе гипотезы «комплекс + комплекс  $\rightleftharpoons$  димер», «димер + комплекс  $\rightleftharpoons$  тример» с помощью современных методов обработки экспериментальных данных (ЭВМ), несколько неожиданно привел к значениям свободной энергии связи комплексов в димер порядка 0,35 эВ. Если предположить, что  $g_b \simeq h_b$ , что вполне разумно (изменение конфигурационной части энтропии учтено отдельно и в приведенное значение  $g_b = 0,35$  эВ не входит), то ясно, что результат по крайней мере вдвое превосходит приведенный в табл. 23. Эксперименты, выполненные по возможности рядом взаимно дополняющих друг друга методов, безусловно необходимы для изучения и уточнения кинетики процессов полимеризации комплексов  $\text{M}_c^{2+} \square_c$  в кристаллах хлоридов натрия и калия.

Диэлектрические свойства кристаллов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , соответственно легированных никелем и медью, были изучены Кадеркой [7, 8]. Диполи  $[\text{Ni}^{2+}(\text{Cu}^{2+})-\text{Na}\square(\text{K}\square)]$  нестабильны и превращаются в тримеры и другие агрегаты за несколько дней при комнатной температуре. При более высоких концентрациях никель выпадает в осадок и образует раствор внедрения. Надо отметить существенное влияние гидроксил-иона  $\text{OH}^-$  на процесс агрегации комплексов двухвалентная примесь — вакансия. Так, например, в системе  $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$  агрегация почти незаметна при комнатной температуре за время порядка суток, но весьма ускоряется (50% за 16 ч), если кристалл допирован  $\text{KOH}$ .

Сравнение концентрации комплексов, определенной из величины максимума диэлектрических потерь, с концентрацией примеси, найденной полярографическим методом, показало, что количество примеси всегда больше числа комплексов, вероятно, за счет образования более сложных ассоциатов и выпадения примеси в отдельную фазу. На возможность двойного распределения примеси в системах  $\text{NaCl}:\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{KBr}:\text{Cd}^{2+}$  даже при весьма малой ее концентрации указывали также Я. Н. Першиц и В. Л. Вейсман на основе сравнительных полярографических, кондуктометрических и оптических измерений [9].

Заметим, что образование агрегатов из отдельных ассоциатов примесь — вакансия подтверждается опытами по изучению влияния состояния примеси ( $\text{Pb}$ ) на механические свойства кристаллов  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  [10]. При 150—300°C происходит механическое разупорядочение кристаллов  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , допированных свинцом ( $\text{KCl} + 1,3 \cdot 10^{-2}$  мол. %  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{NaCl} + 3,0 \cdot 10^{-2}$  мол. %  $\text{PbCl}_2$ ), связанное с перестройкой примесных центров. Исследованная на тех же кристаллах концентрационная и температурная зависимость электропроводности показывает, что при этих температурах крупные примесные центры разбиваются на диполи ион — примеси — катионная вакансия.

Завадовская и Анненков [11], изучая диэлектрическую релак-

сацию в щелочно-галогидных кристаллах ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$  с примесями  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), показали, что возбужденные состояния комплексов, когда катионная вакансия не находится в непосредственной близости иона примеси, маловероятны.

Кунце и Мюллер [12] изучали процесс деполяризации монокристаллов  $\text{AgCl}$ , легированных  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ . Образцы поляризовались в электрическом поле при температуре  $T \lesssim 130$  К, быстро охлаждались до 77 К и затем медленно ( $2^\circ$  в минуту) нагревались. Измерялся ток деполяризации  $I(T)$  (см. (XV.2)), который достигал максимума при температуре около 110 К. Для случая примесей  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  кривая моно-

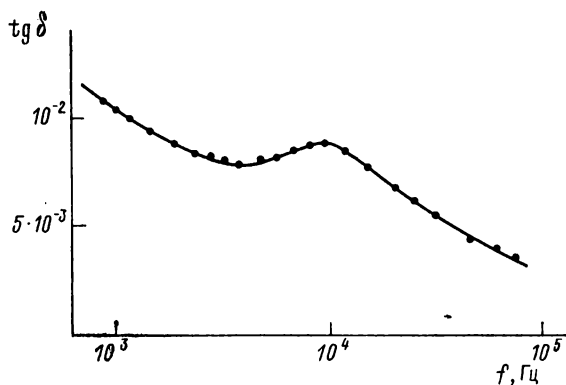


Рис. 80. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты ( $\text{AgCl}$  с примесью 0,025 мол. %  $\text{CdCl}_2$ ,  $T = 203\text{K}$ ).

тонна, для остальных случаев ( $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cd}$ ) наблюдаются два максимума при  $T' \simeq 105$  и  $T'' \simeq 113$  К.

При внедрении двухвалентного катиона в решетку  $\text{AgCl}$  компенсирующая заряд вакансия может находиться в первой или второй координационных сферах. Поляризация состоит в ориентации комплексов-диполей по полю, деполяризация в повороте катионных вакансий вокруг примесных ионов. Диполи с более далекими катионными вакансиями характеризуются большим временем релаксации. Для этих диполей кривая  $I(T)$  имеет более высокотемпературный максимум, и энтальпия процесса больше. Различия невелико: 0,28 эВ в одном и 0,33 эВ в другом случае.

В качестве примера исследования комплексов дефектов в кристаллах галогенидов серебра на рис. 80 представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  в монокристаллах  $\text{AgCl}$ , содержащих 0,026 мол. %  $\text{CdCl}_2$ , от частоты при температуре 203 К. Вблизи  $10^4$  Гц наблюдается четкий максимум, обусловленный вакансиями  $\text{Ag} \square$ , входящими в состав комплексов  $[\text{Cd}^{2+}\text{Ag} \square]$ . Подобного рода измерения дают  $h_d =$

$= 0,34$  эВ в хорошем соответствии с данными аналогичных опытов Бетгера, получившего  $h_a = 0,37$  эВ [13].

Интересным и трудным для экспериментатора случаем является диэлектрическая релаксация, обусловленная парами, состоящими из ассоциированных вакансий обоих знаков. Опытные результаты [12] представлены на рис. 81. Наблюдается удовлетворительное согласие энталпий активаций  $h_a$  (переориентировка ассоциата) и  $h_a$  (образование пары) с теоретическими расчетами. С этими же расчетами согласуются данные по диффузии пар. Но как только дело доходит до вычисления энтропийных

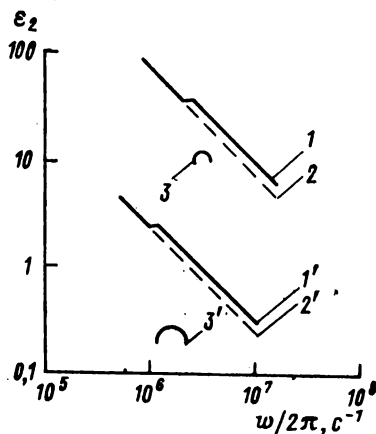


Рис. 81. Мнимая часть ( $\epsilon_2$ ) диэлектрической постоянной для кристаллов NaCl при  $707^\circ\text{C}$  и KBr при  $600^\circ\text{C}$ .

1, 2, 3 — NaCl; 1', 2', 3' — KBr. 1, 1' — экспериментальная кривая; 2, 2' — слабое  $\sigma/\omega$ , обусловленное омической проводимостью  $\sigma$ ; 3, 3' — слабое, определяемое релаксацией диполей.

центрами локальных пространственных нарушений некубической симметрии. Если на кристалл наложено переменное не чисто гидростатическое напряжение, то такие дефекты являются источниками неупругих релаксационных потерь, во многом аналогичных диэлектрическим.

Соотношения, связывающие напряжение  $\sigma$  и деформации  $\epsilon$  в случае идеально упругих тел, не зависят от времени. В большинстве случаев эти соотношения можно приближенно описать линейным тензорным уравнением (обобщенным законом Гука)

$$\sigma = \mu \epsilon, \quad (\text{XV.7})$$

где  $\mu$  — тензор четвертого ранга коэффициентов упругости, ко-

факторов, или, что почти одно и то же, расчета предэкспоненциальных множителей в равенстве для коэффициента диффузии  $D_{\text{пара}} = D_0 \text{ пара} \times \exp(-h_{\text{пара}}/kT)^*$ , как выясняется, что данные диэлектрических измерений приводят к абсурдным значениям энтропии и к полному несогласию значений  $D_0$ , полученных обоими методами. Причины этого «краха» диэлектрического метода не выяснены, по-видимому, по сих пор. Возможно, что они связаны с чрезвычайной трудностью эксперимента, производимого вблизи точки плавления.

## § 2. Механические потери в ионных кристаллах

Дефекты с ограниченной подвижностью, локализованные в пространстве, подобные комплексам примесей — вакансии, являются

\* Здесь  $h_{\text{пара}}$  — энталпия диффузии нейтральных пар.

торый переходит в модуль Юнга при простом растяжении или сжатии и в модуль сдвига при кручении проволоки круглого сечения.

В вязких твердых средах уравнение (XV.7) может быть замещено следующим:

$$\sigma + \tau_1 \dot{\sigma} = \mu (\epsilon + \tau_2 \dot{\epsilon}), \quad (\text{XV.8})$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена релаксации, точки обозначают производные по времени. «Временной» ход «последствия» или «релаксации» полностью определяются  $\tau_2$  — временем релаксации деформации при постоянном напряжении. Точно также  $\tau_1$  есть время релаксации напряжения при постоянной деформации.

Рассмотрим случай, когда нагрузка изменяется периодически. В результате релаксации деформация отстает от напряжения. Полагая

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad \text{и} \quad \epsilon = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)},$$

из уравнения (XV.8) получаем

$$(1 + i\omega\tau_1) \sigma_0 = \mu (1 + i\omega\tau_2) \epsilon_0. \quad (\text{XV.9})$$

Отсюда видно, что амплитуды напряжения и деформации связаны с комплексным модулем  $M$

$$M = \frac{1 + i\omega\tau_2}{1 + i\omega\tau_1} \cdot \mu. \quad (\text{XV.10})$$

Тангенс угла сдвига фаз  $\text{tg} \delta$  определяется, как и в случае диэлектрических потерь, отношением мнимой и вещественной частей комплексного модуля, т. е.

$$\text{tg} \delta = \frac{\omega \Delta\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (\text{XV.11})$$

где  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 (> 0)$ ;  $\tau = \sqrt{\tau_1 \tau_2}$ . Ясно, что изложенная упрощенная теория может быть распространена на случай существования сложного спектра (линейчатого или сплошного) времени релаксации.

Переменное поле напряжений (не кубической симметрии) дает для любого параметра, характеризующего механическое затухание, зависимость от температуры и частоты дебаевского типа (XV.11), характерного для случая диэлектрических потерь. Так как даже кубический кристалл, как упругая среда, не изотропен (три упругих постоянных), то можно получить дополнительную информацию, варьируя ориентацию кристалла, скажем, в направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . Кроме того, механические неупругие потери будут наблюдаться и в том случае, если дефект не имеет электрического дипольного момента, представляя собой, например, два ассоциированных примесных иона.

Мерой уменьшения амплитуды колебаний служит логарифмический декремент затухания

$$\Lambda = \pi \sin \delta = \frac{1}{2} \frac{\Delta W}{W}, \quad (\text{XV.12})$$

где  $\frac{\Delta W}{W}$  — относительное рассеяние энергии.

Для наблюдения механического декремента затухания, непосредственно дающего фазовый угол  $\delta$  между амплитудами напряжения и деформации, кристаллический образец подвергают периодическому растяжению или изгибу, возбуждая в нем колебания с основной частотой или низкой гармоникой. Если, например, один конец образца

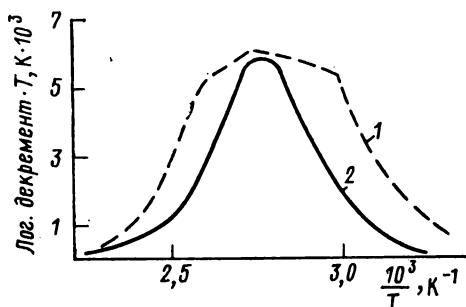


Рис. 82. Логарифмический декремент затухания механических колебаний как функция  $1/T$  (кристалл NaCl с примесью  $2 \cdot 10^{-5}$   $\text{Ca}^{2+}$ ).

1 — ориентация  $\langle 100 \rangle$  при  $f = 6,6$  кГц; 2 — ориентация  $\langle 111 \rangle$  при  $f = 10$  кГц.

металлизирован, а другой закреплен на электроде, то в таком конденсаторе не трудно возбудить колебания с помощью переменного электрического поля, а затем, выключив его, с помощью простой электронной системы наблюдать затухание возбужденных колебаний. Повторив опыт при нескольких температурах, можно получить характерную дебаевскую кривую (рис. 82). Возможны также наблюдения крутильных колебаний, хотя бы с помо-

щью «провода» из AgCl (0,8 мм диаметр, 40 мм длина [14]).

Логарифмический декремент затухания был определен для кристаллов NaCl — чистых и допированных  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  [15—18]. Интересный и достаточно сложный релаксационный спектр был наблюден для случая NaCl :  $\text{Ca}^{2+}$  [15]. Как видно из рис. 78, в случае ориентации кристалла в направлении  $\langle 111 \rangle$  мы имеем дело с обычным дебаевским максимумом, однако для направления  $\langle 100 \rangle$  пик заметно расширен и явно представляет собой суперпозицию нескольких кривых нормальной формы. Авторы разложили кривую  $\alpha$  на три пика дебаевской формы со значениями  $h_d$  0,76; 0,63; 0,68 эВ. Первая составляющая, по их мнению, соответствует прыжкам вакансий из положения, ближайшего к иону  $\text{Ca}^{2+}$ , в другое ближайшее соседнее положение с частотой  $\omega_1$ . Вторая частота соответствует прыжкам из положения, «следующего за ближайшим», так сказать, из второй координационной сферы в ближайшее к иону  $\text{Ca}^{2+}$  с частотой  $\omega_4$ , и, наконец, третья составляющая соответствует обратному переходу с частотой  $\omega_3$ . Отсюда, в частности, следует, что энтальпия ассоциации в «ближайшем положении»

превосходит энтальпию ассоциации в «положении», следующем за ближайшим, примерно на 0,04 эВ. Перескоки примесного катиона с частотой  $\omega_2$ , естественно, не наблюдаются из-за высокой энтальпии активации 0,90 эВ (см. табл. 22).

Не останавливаясь на других результатах работ по изучению внутреннего трения в ионных кристаллах, укажем лишь на наблюдение механической релаксации в смешанных кристаллах NaCl:KCl (1,5 мол. %). Был обнаружен дебаевский пик, соответствующий парам из ионов калия  $[K^+K^+]$ , который смещается в область высоких температур при добавлении  $CaCl_2$ , указывая тем самым на вакансионный механизм реориентации.

\* \* \*

Релаксационные процессы в ионных кристаллах многообразны, и в нашем изложении мы не исчерпали всех возможностей, не рассмотрели все мыслимые механизмы восстановления нарушенного равновесия в системе кристалл — дефекты. Мы ограничились описанием процессов образования небольших кластеров (пар, димеров, тримеров и т. п.) при взаимодействии единичных дефектов и распада подобных кластеров в процессе диссоциации. Ясно, что этим далеко не всегда ограничиваются процессы релаксации. Возникновение внутри кристалла больших кластеров (коллоидных частиц) приводит к гомогенному образованию новой фазы внутри кристалла или к возникновению ее на дислокациях. В качестве примера можно указать на выпадение примесей или коагуляцию F-центров в галогенидах щелочных кристаллов. Наиболее полное и современное изложение энергетики образования новых фаз с учетом строгих термодинамических соотношений, характеризующих равновесные свойства малых объектов, дано в книге А. И. Русанова ([19] с. 316—349). Более элементарное изложение можно найти в пособиях по химии твердого состояния (см. общую литературу в конце книги), к которым мы и отсылаем читателя.

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dryden J. S., Coon J. S. An investigation of the aggregation of divalent cationic impurities in alkali halides by dielectric absorption. — «Proc. Phys. Soc.», 1962, vol. 80, pt. 2, No 514, p. 479—488.
2. Dryden J. S. The aggregation of divalent impurities and their associated cation vacancies in alkali halides. — «J. Phys. Soc. Japan», 1963, vol. 18, suppl. III, p. 129—132.
3. Jain V. K. Behaviour of divalent cation impurity in alkali halide crystals. — «Phys. Stat. Sol.» (b), 1971, Bd. 44, S. 11—28.
4. Kao K. C., Giles L. J., Calderwood J. H. Behaviour of divalent impurities in sodium chloride crystals. — «J. Appl. Phys.», 1968, vol. 39, No 8, p. 3955—3961.
5. Banneghan A. J., Hayman D. R., Pratt P. L. Experimental study of phase transformations in bulk ionic crystals. — «J. 7th. Intern. Symposium on the Reactivity of Solids. 17—21 July, 1972». Bristol (England), 1972, preprint 1—4, p. 7.

6. Strutt J. E., Lilley E. Kinetics of clustering in  $\text{MnCl}_2$ -doped NaCl. — «7th Intern. Symposium on the Reactivity of Solids. 17–21 July, 1972». Bristol (England), 1972, preprint 1–5. 10 p.

7. Kaderka M. Relaxation effects in NaCl and KCl crystals containing nickel and copper. — «Czechoslovak. J. Phys.», 1968 B, vol. 18, No 9, p. 1222–1224.

8. Kaderka M. Dielectric properties of nickel-doped NaCl crystals. — «Czechoslovak. Phys.», 1969 B, vol. 19, No 4, p. 530–536.

9. Першиц Я. Н., Вейсман В. Л. Влияние двухвалентных примесей на концентрацию катионных вакансий в щелочно-галогидных кристаллах. — «Физика твердого тела», 1970, т. 11, с. 1285–1288.

10. Обухова О. В., Тагиева М. М., Шоскальская М. П. О влиянии состояния примеси Pb на механические свойства кристаллов KCl и NaCl. — «Кристаллография», 1969, т. 14, № 5, с. 948–949.

11. Завадовская Е. К., Анненков Ю. М. Диэлектрическая релаксация в щелочно-галогидных кристаллах. — В кн.: Релаксационные явления в твердых телах. Под ред. Г. М. Постникова. М., 1958, с. 615–620.

12. Kunze J., Müller P. Relaxation von Fehlstellendipolen in AgCl-Kristallen. — «Phys. Stat. Sol.», 1969, Bd. 33, Nr 1, S. 91–102.

13. Böttger H., Koswig H. D. Verlustfactormessungen an Nidotierten AgBr. — «Phys. Stat. Sol.», 1963, Bd. 3, Nr 1, S. K4–K6.

14. Векилов Ю., Пагузов Ю. Внутреннее трение в хлористом серебре при низких температурах. — «Физика твердого тела», 1962, т. 4, № 5, с. 1099–1102.

15. Ecnomov N. A., Sastry P. V. High temperature dielectric constant of NaCl and KBr. — «Phys. Stat. Sol.», 1964, Bd. 6, Nr 1, S. 135–140.

16. Dreyfus R. W., Laibowitz R. B. Anelastic and dielectric relaxation due to impurity vacancy complexes in NaCl crystals. — «Phys. Rev.», 1964, vol. 135 A, No 5, p. 1413–1422.

17. Laibowitz R. B., Dreyfus R. W. Zener relaxation in NaCl:KCl. — «J. Appl. Phys.», 1965, vol. 36, No 9, p. 2779–2782.

18. Stott J. P., Crowford J. H. Effect of ionizing radiation of impurity-vacancy dipoles in lead-doped NaCl and KCl. — «Phys. Rev.», 1971, vol. 4 B, No 2, p. 639–647.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный вниманию читателя обзор далеко не полон. Действительно, исследования точечных дефектов ионных кристаллов, хотя бы галогенидов щелочных металлов и серебра, прежде всего сопряжены с изучением многообразных центров окраски и попытками интерпретации процесса образования скрытого фотографического изображения, между тем об этом в нашем труде по сути дела ничего не сказано. То же относится и к практически важным вопросам люминесценции, кинетике роста кристаллов, явлению спекания и т. п.

Мы ограничились в основном структурными и примесными точечными нарушениями правильности решетки кристалла, т. е. вакансиями междоузельными атомами, чужеродными ионами и простейшими комплексами, образованными этими дефектами. Остальные несовершенства — дислокации, граничные или внешние поверхности — обсуждались лишь постольку, поскольку они взаимодействуют со структурными точечными дефектами и влияют на их концентрацию, статические и динамические характеристики.

Та упрощенная картина нарушений правильности решетки в соответствии с моделью Френкеля—Шоттки, которой мы все время пользовались в ряде конкретных случаев, в том числе и таких простых, как NaCl, вероятно, нуждается в развитии и должна рассматриваться как первое, хотя и в общем очень хорошее, приближение. Дальнейшее покажет эксперимент, который идет от случайного поликристаллического образца к монокристаллу с контролируемым содержанием примесей и плотностью дислокации, а также от графической и весьма приближенной обработки экспериментальных данных к «машинному» разрешению всех спектров и тщательной оценке статистических параметров.

До сих пор нельзя однозначно объяснить существующие в ряде случаев расхождения данных опыта и теоретических расчетов, диффузионных и релаксационных экспериментов и т. п. Связано ли это с трудностью опыта или недостатками теории, в том числе и выбором неудачной модели? Во всяком случае вся совокупность кратко и неполно описанных нами методов привела к созданию цельной картины «дефектности» реального ионного кристалла и к возможности оценки и измерения большого числа важных для науки и практики термодинамических и кинетических величин, характерных для реального твердого тела.



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авторадиография *см.* Радиография  
 Адсорбция красителей 83  
 Активационный объем 61, 193, 198, 199, 202, 203, 210, 215  
 Активность дефектов *см.* Дефекты атомные  
   — коэффициенты 17  
   — примесей *см.* Примеси  
   — радиоактивных препаратов *см.* Радиоактивные препараты  
 Алюминия окисел 120  
 Анализ диффузионный *см.* Диффузионный анализ  
   — химический, кристаллов  $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$  203  
   — седиментационный *см.* Седиментационный анализ  
 Аномалия теплоемкости *см.* Теплоемкости аномалия  
   — термического расширения *см.* Термическое расширение  
 Аррениуса функция *см.* Функция Аррениуса  
 Ассоциация дефектов *см.* Дефекты атомные:  
   нейтральных 71  
   противоположно заряженных 71, 128, 194  
   разрушение *см.* Диссоциация комплексов  
 Атомы мостиковые 114  
   — отдачи 165, 171, 172, 175  
   — выход химических форм 173  
   — выход фракции 173, 174, 176  
   — влияние дислокации 171  
   — — примесей 168  
   — —  $F$ -центров 169  
   — фотохимическое восстановление 170
- Барн 157  
 Благородные газы:  
   геохимия 155  
   диффузия 150, 154  
   химически связанные 242  
   радиогенные 156  
 Больцмана постоянная *см.* Постоянная Больцмана  
 Борна постоянная *см.* Постоянная Борна  
 Вакансии *см.* Дефекты атомные  
   — пары 47  
 Вирца теория *см.* Теория Вирца  
 Время жизни комплекса 135, 136  
   — — возбужденного уровня 243  
 Высаливания эффект *см.* Эффект высаливания
- Галогениды серебра:  
   активационный объем 198  
   деполяризация термическая *см.* Деполяризация термическая  
   дефекты 52  
   диффузия 53, 70, 84, 136  
   диэлектрические потери *см.* Потери диэлектрические  
   объемное расширение 18  
   спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) 228  
   — ядерного гамма-резонанса (ЯГР) 236, 240, 241  
   — — магнитного резонанса (ЯМР) 225  
   удельная теплоемкость 20  
   электропроводность 53  
 Галогениды щелочно-земельных металлов:

дефекты 74  
 диффузия благородных газов 157  
 спектры ЭПР 229  
 электропроводность 53  
 Галогениды щелочных металлов:  
 деполаризация термическая *см.*  
 Деполаризация термическая  
 дефекты 47, 50  
 диффузия 103, 155, 158  
 диэлектрические потери *см.* Потери диэлектрические  
 примесные атомы 142  
 радиохимические исследования 173  
 самодиффузия ионов 45  
 спектры ЭПР 226, 228  
 — ЯГРС 235, 241  
 — ЯМР 226  
 удельная теплоемкость 20  
 числа переноса 48  
 электропроводность 37, 46  
 Гетерогенный обмен 75  
 Гетерофазные флуктуации 144  
 Гиббса потенциал *см.* Потенциал Гиббса  
 Гиббса свободная энергия *см.* Свободная энергия Гиббса  
 Горячие атомы *см.* Атомы отдачи  
 Градиент электрического поля (ГЭП) 225, 233  
 Границы зерен 96, 100  
 Грюнайзена постоянная *см.* Постоянная Грюнайзена  
 Гаука закон обобщенный 254

Дебая модель твердого тела *см.* Теория теплоемкости Дебая  
 Дебая температура *см.* Температура характеристическая Дебая  
 Дебая — Френкеля слой *см.* Слой Дебая — Френкеля  
 Дебая — Хюккеля облако (слой) *см.* Слой Дебая — Хюккеля  
 — поправки 17, 72  
 — радиус 17, 72  
 Декремент затухания логарифмический 256  
 Деление урана 157  
 Деполаризация термическая 253  
 Дефекты атомные:  
 ассоциации 16, 71, 72, 128, 134, 136, 194  
 активность 17  
 вакансии 10  
 квазихимическое представление 163  
 концентрация 50  
 межузельные 10  
 отжиг 155  
 подвижность 38, 56, 73, 125, 134, 204

примесные 123  
 по Френкелю 10  
 по Шоттки 10  
 равновесие 106  
 стоки 12  
 термические 10  
 точечные 14, 47, 91  
 влияние на параметр решетки 19  
 — — плотность 19  
 — — теплоемкость 20  
 энергия активации 21, 27  
 — образования 14  
 энтальпия образования 14, 17, 48, 69, 74, 126, 135, 137, 208  
 энтропия образования 14, 17, 69, 74, 135, 137  
 эффект корреляции *см.* Эффект корреляционный  
 эффективный заряд 125, 130, 147  
 Дефекты линейные *см.* Дислокации  
 — по Смейкалу, структурные 13, 97  
 — радиационные 163  
 — упаковки 113  
 Децентризм 115  
 Диаграмма состояния нодида серебра 211  
 Дигенит 121  
 Димеры 155, 250  
 Дипольный момент 247  
 Дислокации:  
 ассоциация с примесями 195  
 винтовые 92  
 движение 94  
 диффузия *см.* Диффузия краевые 92  
 линейные 91  
 наблюдение 92  
 плотность 101  
 ползучесть 94, 95  
 Диссоциация комплексов *см.* Комплексы квазихимические  
 Диффузионный анализ 21, 155  
 — объем *см.* Активационный объем  
 Диффузия благородных газов *см.* Благородные газы  
 — влияние давления 113—115, 193, 200, 201, 203  
 — температуры 21  
 — галогенидов *см.* Галогениды  
 — гистерезисные явления 116  
 — кольцевая 212  
 — коэффициенты *см.* Метод определения коэффициентов диффузии  
 — межкуристаллитная 99  
 — нейтральных пар 47, 254  
 — поверхностная 98, 105, 108  
 — по дислокациям 100, 103  
 — примесей *см.* Примеси  
 — собственных ионов 34, 55, 67, 73, 84, 113, 118

— Эйнштейна отношение *см.* Эйнштейна соотношение обобщенное  
Диэлектрические константы 248

— влияние давления 216  
— потери 227, 247, 252  
— релаксации *см.* Диэлектрические потери

Доза интегральная 158

Дрейф в электрическом поле *см.* Миграция меченых атомов

Дюфура эффект *см.* Эффект Дюфура

Железа изотоп  $^{57}\text{Fe}$  231

— окислы, дефекты *см.* Окислы  
— спектры ЯГР *см.* Окислы

Закон действующих масс 10, 65, 71, 207

— соответственных состояний *см.* Правило соответственных состояний  
— Гаука обобщенный *см.* Гаука закон обобщенный

Излучение ионизирующее:

действие, окрашивание 163  
доза *см.* Доза интегральная

Изомеры ядерные 231, 242

Изомерный сдвиг в спектрах ЯГР *см.* Химический сдвиг

Изотерма диффузии 68

— электропроводности 67

Изотермическая сжимаемость 214

Изотопный обмен 75, 82, 84, 86, 88, 97

— теория *см.* Теория гетерогенного изотопного обмена

Индикаторы радиоактивные *см.* Метод радиоактивных изотопов

Индукцированные переходы 220

Интегральная доза (поток) *см.* Доза интегральная

Ионные кристаллы, самодиффузия 200

— радиусы 16

Ионность 12

Источники излучения мессбауэровские 232

— точечных дефектов 12

Кадмия галогениды:

термодиффузия в кристаллах  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  189  
смешанные кристаллы 51, 67, 72

Калия бромид:

активационный объем 199  
аномалия теплоемкости *см.* Теплоемкости аномалия  
самодиффузия 103  
термоз. д. с. 187

Калия иодид:

диффузия примесей 103. *См. также* Примеси

Калия хлорид:

активационный объем 198  
аномалия теплоемкости *см.* Теплоемкости аномалия  
диффузии изотопный эффект 58  
диффузия примесей 103. *См. также* Примеси

диэлектрические потери 252

параметр решетки 20

проводимость 37

радиохимические исследования 167  
спектры ЭПР 227

— ЯГРС 235

термоз. д. с. 186

термодиффузия примесей 191

ядерные реакции 142—147

Кальция галогениды:

дислокации 95

диффузия 125

смешанные кристаллы 124

— спектры ЭПР 229, 240

— спектры ЯМР 226

Квазихимическое представление *см.*

Дефекты атомные

Кейса — Лоусона уравнение *см.*

Уравнение Кейса — Лоусона

Кинетические коэффициенты 148

Кластеры 51

— кинетика образования 252, 257

— структура 251

Кобальта окисел 235

Ковалентная связь 12, 240

Комплексы квазихимические:

времена жизни 134, 138, 227

диссоциация 227, 228

полимеризация 252

эффективные заряды 134, 138

Комптоновское рассеяние 165

Константа равновесия:

ассоциации дефектов *см.* дефекты атомные

квазихимической реакции *см.* Закон действующих масс, Константа

растворимости

поправки Дебая—Хюккеля *см.* Дебая—Хюккеля поправки

Константа растворимости 11

Константы диэлектрические *см.* Диэлектрические константы

Кобальт радиоактивный *см.* Радиоактивный кобальт

Коптиная модель *см.* Модель коптиная

Корреляционный эффект *см.* Эффект корреляционный

Котрелла облака 92, 195

Коэффициент *см. также* Активность, Дефекты, Диффузия

- Мессбауэра 231
- объемного расширения *см.* Объемное расширение
- поглощения бета-частиц 25
- распределения Хлопина 89
- термического расширения *см.* Термическое расширение
- упругости 225
- Краудин 50
- Кремния окисел 58
- Кристаллическая решетка 64
- Кристаллы ионные *см.* Ионные кристаллы
- Лармора частота *см.* Частота Лармора
- Легирование 231
  - ионной бомбардировкой *см.* Облучение в масс-сепараторе
  - с помощью диффузии 235, 237
  - облучением нейтронами *см.* Облучение в реакторе
  - протонами *см.* Облучение в синхротронном циклотроне
- Ливни Оже *см.* Процесс Оже
- Лития галогениды:
  - бромид 175
  - йодид 69
  - Лития сульфат 58
  - фторид 19, 58, 224, 228
- Ловушки электронов и дырок 167
- Людвига-Соре эффект *см.* Эффект Соре
- Магма-плазмы модель *см.* Модель магма-плазмы
- Магнитный момент ядра *см.* Ядерные моменты
- Магнитное квантовое число 220
- Маделунга постоянная *см.* Постоянная Маделунга
- Марганца хлорид 134
- Медь, галогениды 70
  - подвижность ионов 70
- Мессбауэра коэффициент *см.* Коэффициент Мессбауэра
- эффект *см.* Эффект Мессбауэра
- источники излучения *см.* Источники излучения мессбауэровские
- Мессбауэровские ядра 234
- Метод зонной плавки 37
  - каналирования 160
  - носителей 166
  - радиоактивных изотопов 24
  - термотока деполяризации 253
  - эманационный 24
- Метод определения коэффициентов диффузии 24, 29
  - — — адсорбционный 25
  - — — гетерогенного обмена 82
  - — — — масс-спектроскопический 33
  - — — — общего количества вещества 32
  - — — — продольного среза 32
  - — — — секционирования 29
  - — — — «сендвича» 32
- Миграция меченых атомов 38, 145. *См. также* Дефекты, Диффузия
- дислокаций *см.* Ползучесть, Дислокации
- Микродомены (микрогетерогениты) 121
- Микрокомпонент 89
- Модель континуальная 212
  - упругой энергии 213
  - «хаотического блуждания» 181
- Модуль сдвига 213, 255
  - упругости *см.* Коэффициент упругости
  - Юнга 255
- Молекулярный объем 72
- Мышьак 175
- Натрия бромид:
  - активационный объем 199
  - дефекты, диффузия 45, 110
  - изотопный эффект диффузии 58
  - поверхностный слой 110
  - термоз. д. с. 187
- Натрия нитрат 70
- Натрия хлорид:
  - активационный объем 199
  - аномалия теплоемкости *см.* Теплоемкости аномалия
  - дефекты, концентрация *см.* Дефекты атомные
  - диффузия примесей 103, 125, 135. *См. также* Примеси
  - диэлектрические потери 252. *См. также* Потери
  - собственных ионов 47, 69, 103
  - в поверхностных слоях 110
  - изотопный обмен 88
  - образование примесной фазы 195
  - отжиг деформированных образцов *см.* Отжиг
  - ползучесть 95
  - радиохимические исследования 173
  - самодиффузия 46
  - спектры ЭПР 227
  - ЯМР 223
  - ЯГР примесей 237
  - термическое расширение *см.* Термическое расширение
  - термоз. д. с. 184
  - числа переноса 36, 48
  - электропроводность 46
- Натрия фторид 228, 240

Никеля окись 105

Облучение в масс-сепараторе 173

— в реакторе 141, 155, 158

— на синхротронном 142

Обмен изоморфными ионами 89

— изотопный *см.* Изотопный обмен

— гетерогенный *см.* Гетерогенный обмен

— степень 80

Образование кластеров *см.* Кластеры

— новой фазы 257

— пар вакансий *см.* Диффузия нейтральных пар

Объем активационный *см.* Активационный объем

— молекулярный *см.* Молекулярный объем

Объемное расширение, аномалия 18

Оже-процесс *см.* Процесс Оже

Оже-эффект *см.* Эффект Оже

Окислы, дефекты 120, 121

— спектры ЯГР 240

Оксигалогениды фосфора 150

Олово радиоактивное (изомер)  $^{119m}\text{Sn}$  232

Онзангера теорема 180

Отжиг дефектов *см.* Дефекты деформированных образцов 87, 93, 94, 116

оптический 170

под давлением 94

радиационный 167

термический 167, 174

Ошибка измерения коэффициентов диффузии 29

— — — электропроводности 34

Параметр Грюнайзена *см.* Постоянная Грюнайзена

Перекристаллизация осадка 76, 90

Пиротин 121

Пластичность кристаллов 93

Плоскости скольжения 93

Плотность кристалла *см.* Дефекты атомные, влияние на плотность

Поверхностный слой:

адсорбция примесных атомов 108

равновесие дефектов *см.* Дефекты атомные

диэлектрические потери 110

Поглощение альфа-частиц 27

— бета-частиц 25

Подвижность дефектов *см.* Дефекты атомные

Ползучесть *см.* Дислокации

Полоний 161

Поляризация кристаллической решетки 15, 216

— электродов 182

Поляризующая способность 12

Поры 156

Постоянная Больцмана 137, 220

— Борна 14

— Грюнайзена 197, 214

— Маделунга 14

Потенциал Гиббса 213

— химический 179, 180

— электрический 233

Потери диэлектрические *см.* Диэлектрические потери

— механические 254

Правило соответственных состояний 217

Приближение Смолуховского 101

— Харта 101

Приведенная масса 59

Примеси:

агрегация 194

активность 71

выпадение 194, 195, 228

диффузия 103, 125, 135, 140, 160, 207

наведение *см.* Облучение в реакторе, на синхротронном

растворимость 194

термодиффузия 188, 191

Примесные атомы *см. также* Дефекты, Диффузия

Принцип симметрии кинетических коэффициентов *см.* Онзангера теорема

Проводимость ионная 34. *См. также* Дефекты атомные

— поверхностных слоев 86, 98

— примесная 38, 51

— собственная 38, 48, 51, 52, 64

Процесс Оже 235

Продукты ядерных реакций 142, 166, 171, 173

Псевдоплато 167, 175

Равновесие дефектов *см.* Дефекты атомные

Радиационные нарушения 110

Радий 89

Радиоактивные препараты, активность 26, 58

Радиоактивный кобальт  $^{57}\text{Co}$  231

Радиография 13, 32

Радиогенные благородные газы *см.* Благородные газы

Радиобериллий  $^7\text{Be}$  142

Радиосера 141, 172

Радиофосфор  $^{32}\text{P}$  141, 171

Радон *см.* Эманионный метод

Радиусы ионов *см.* Ионные радиусы

Расщепление уровней ядра 233, 234

Релаксация, времена 248, 255

— диэлектрическая *см.* Диэлектрические релаксации

- объемная 61
- спин-решеточная 221, 226
- эффекты *см.* Эффект релаксации
- Резонансное поглощение электромагнитных волн 220
- Рубидия галогениды 58, 154, 156, 173
  - нитрат 69
- Самодиффузия 24, 28, 46, 103, 110, 200
- Свеллинг 156
- Свинца галогениды:
  - разупорядоченность решетки 74
  - самодиффузия 28
  - электропроводность под давлением *см.* Электропроводность
- Свободная энергия Гиббса 213
- Сдвиг по фазе 255
- Седиментационный анализ 83
- Серебра бромид:
  - активационный объем 202
  - аномалия теплоемкости *см.* Теплоемкости аномалия
  - термического расширения *см.* Термическое расширение
  - дефекты решетки 66
  - диффузия под давлением 201
    - примесей *см.* Примеси
    - собственных ионов 54, 67, 84
    - фактор корреляции *см.* Фактор корреляции
  - изотопный обмен 84, 88, 97
  - отжиг деформированных образцов *см.* Отжиг
  - синтез 201
  - спектры ЯГР примесей 240
    - ЯМР 225
  - термодиффузия примесей 188, 191. *См. также* Примеси
  - термоз. д. с. 186
- Серебра иодид:
  - активационный объем 210
- диаграмма состояния 211
- диффузия 113, 211
  - влияние давления, пластической деформации 113—115
  - собственных ионов 113, 118
  - изотопный обмен 85
  - отжиг деформированных образцов 87, 116
  - синтез 113
  - спектры ЯГР примесей 240
  - фазовые переходы 114
  - числа переноса 113
  - электропроводность 119, 210
  - влияние деформаций 115
- Серебра хлорид:
  - активационный объем 203
  - аномалия теплоемкости *см.* Теплоемкости аномалия
  - термического расширения *см.* Термическое расширение
  - дефекты, подвижность 56, 73
  - диффузия, влияние давления 203
  - изотопный эффект *см.* Эффект изотопный
  - изотопный диффузии
    - примесей 207
  - собственных ионов 55, 84
  - изотопный обмен 84
  - подвижность дефектов 204
  - проводимость 52, 64
  - спектры ЯГР примесей 240
    - ЭПР 228, 237
  - термоз. д. с. 186
- Сжимаемость изотермическая 214
- Слой Дебая—Френкеля 105
  - Дебая—Хюккеля 16, 93, 107
  - радиоактивный бесконечно тонкий 25, 30
  - толстый 30
- Смолуховского приближение *см.* Приближение Смолуховского
- Соотношение обобщенное Эйнштейна 40, 41
- Соре-эффект *см.* Эффект Соре
- Спин-решеточная релаксация *см.* Релаксация спин-решеточная
- Спин-спиновое взаимодействие 221
- Спин ядра 220
- Среднее время жизни комплексов *см.* Комплексы квазихимические
- Степанова эффект *см.* Эффект Степанова
- Стехиометрия, отклонение 120
- Стоки дефектов *см.* Дефекты атомные
- Стронция нитрат, процессы переноса 69
  - фторид, модель разупорядочения 74
- Таммана температура *см.* Температура Таммана
- Твердые растворы, распад 195, 237
- Температура Таммана 156
- Температура характеристическая Дебая 231
- Теория абсолютных скоростей реакции, переходного состояния 21
  - Вирца 180
  - гетерогенного изотопного обмена 77
  - диффузии при сплошном спектре энергии активации 151
  - изотопного эффекта диффузии 56
  - теплоемкости Дебая 197, 231
  - эффекта корреляции 40, 45
  - Эйнштейна 210, 231
- Теплота переноса 179

Теплоемкости аномалия 20  
 Термическая диффузия (термодиффузия) 179, 188, 189, 191  
 Термическое расширение, аномалия 18  
 Термоэлектродвижущая сила (термоэ.д.с.) 181—188  
 — гетерогенная 182, 188  
 — гомогенная 182—188  
 Титана двуокись 158  
 Тонкая структура спектров ЭПР 227  
 Тория двуокись 120  
 Торон, эманирование *см.* Метод эманационный  
 Трибохимия 86  
 Тримеры 155, 250  
 Угол диэлектрических потерь 247  
 Уравнение Кейса — Лоусона 130  
 — Фика (диффузии) 38  
 Урана двуокись, диффузия примесей 140, 160  
 — окислы 121  
 Фактор корреляции 51, 53, 54, 201, 202  
 — влияние давления 200  
 асимметрии 234  
 Фазовые переходы:  
 в иодиде серебра *см.* Серебра иодид  
 в нитрате натрия 70  
 в хлориде цезия 158  
 Фика уравнение *см.* Уравнение Фика  
 Флуктуации гетерофазные *см.* Гетерофазные флуктуации  
 Фокусоны 164  
 Фосфор радиоактивный *см.* Радиофосфор  
 Фотоэлектроны 165, 170  
 Фракции атомов отдачи *см.* Атомы отдачи  
 Функция Аррениуса 23  
 Харта приближения *см.* Приближение Харта  
 Химический сдвиг в спектрах ЯГР 232  
 Хлопина коэффициент распределения *см.* Коэффициент распределения Хлопина  
 Цезия бромид, диффузия собственных ионов 73  
 — иодид 104  
 — хлорид 13, 173  
 Центры окраски 163  
 Частицы альфа ( $\alpha$ ) 27  
 — бета ( $\beta$ ) 25

Частоты колебаний атомов вблизи дефектов 210  
 — перескоков 126, 249  
 Частота Лармора 220  
 Числа переноса 33, 36, 48, 113

**Щелочно-галогенные кристаллы (ШГК)**  
*см.* Галогениды щелочных металлов

Эйнштейна модель кристалла *см.* Теория Эйнштейна

Эйнштейна соотношение обобщенное *см.* Соотношение обобщенное Эйнштейна

Электрический потенциал *см.* Потенциал электрический

Электролиз кристаллов 35, 147

Электроды инертные 182

— обратимые 182, 188

— поляризация *см.* Поляризация электродов

Электронвольт 48

Электронная конфигурация 176, 245

— ловушка 167

Электронный захват (*E*-захват, *K*-захват) 231, 232

— парамагнитный резонанс (ЭПР) 220, 232

Электроотрицательность 12

Электропроводность 34, 37, 46, 53

— влияние пластической деформации 93

— измерение 33

— ионная *см.* Проводимость ионная

— дисперсия 97

— под давлением 207

— электронная 86, 208

Эманационный метод *см.* Метод эманационный

Энергия активации диффузии *см.* Диффузия:

сплошной спектр 27

Энергия активации изотопного обмена 82

Энтальпия образования дефектов *см.*

Дефекты атомные

— процесса миграции 22, 49, 69, 74, 135, 137, 208, 226

Энтропия образования дефектов *см.*

Дефекты атомные

— процесса миграции 22, 69, 74, 137

Эффект Дюфура 180

— высаливания 66

— изотопный диффузии 56—58

— каналирования *см.* Метод каналирования

- корреляционный 40, 45
  - Мессбауэра 230
  - Оже 239
  - опережения 121
  - релаксации 247
  - Соре 179
  - Степанова 93
  - эманирования *см.* Метод эманирования
  - Эффективные силы 179
  - Юнга модуль *см.* Модуль Юнга
  - Ядерная гамма-резонансная спектроскопия (ЯГРС) 230
  - Ядерные изомеры *см.* Изомеры ядерные
  - Ядерные моменты квадрупольные 225, 234
    - — магнитные 220
  - Ядерные реакции в ШГК 139
    - — эффективное сечение 156
  - Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 220, 225
  - Ядра отдачи *см.* Атомы отдачи
    - мессбауэровские *см.* Мессбауэровские ядра
-



## О Г Л А В Л Е Н И Е

Перечень основных обозначений . . . . .	3
Предисловие . . . . .	7
Указатель общей литературы . . . . .	9
<b>Глава I. Введение в теорию дефектов в ионных кристаллах . . . . .</b>	<b>10</b>
§ 1. Классификация дефектов и ограничения ионной модели . . . . .	—
§ 2. Термодинамика точечных дефектов. Энергия образования дефектов . . . . .	14
§ 3. Взаимодействие точечных дефектов. Облако Дебая—Хюккеля . . . . .	16
§ 4. Аномальное термическое расширение. Аномалия теплоемкости . . . . .	18
§ 5. Диффузия в ионных кристаллах с позиций теории переходного состояния . . . . .	21
Указатель литературы . . . . .	23
<b>Глава II. Экспериментальные методы изучения процессов миграции в ионных кристаллах . . . . .</b>	<b>24</b>
§ 1. Применение изотопов к изучению процессов диффузии в ионных кристаллах . . . . .	—
§ 2. Об определении коэффициентов электропроводности и чисел переноса . . . . .	33
§ 3. Определение подвижности ионов методом радиоактивных индикаторов . . . . .	38
Указатель литературы . . . . .	39
<b>Глава III. Корреляционный и изотопный эффекты . . . . .</b>	<b>40</b>
§ 1. Обобщенное уравнение Эйнштейна и элементарная теория корреляционного эффекта . . . . .	—
§ 2. Экспериментальное определение фактора корреляции. Интерпретация результатов опытов на основе модели дефектов Френкеля—Шоттки и их ассоциатов . . . . .	45
§ 3. Изотопные эффекты в процессе диффузии . . . . .	56
Указатель литературы . . . . .	62
<b>Глава IV. Точечные дефекты в чистых и примесных ионных кристаллах . . . . .</b>	<b>64</b>
§ 1. Влияние двухвалентных примесей на электропроводность и самодиффузию в кристаллах с катионной проводимостью . . . . .	—
§ 2. Теория ассоциации примесных ионов и собственных дефектов решетки . . . . .	71
§ 3. Дефекты решетки в кристаллах со смешанной и анионной проводимостью . . . . .	73
Указатель литературы . . . . .	74
<b>Глава V. Гетерогенный изотопный обмен в системах раствор — осадок, газ — твердая фаза . . . . .</b>	<b>75</b>

§ 1. Теория изотопного диффузионного обмена . . . . .	75
§ 2. Определение коэффициентов диффузии и энергий активации процессов миграции в области низких температур . . . . .	82
§ 3. Влияние трихимических факторов и нарушения стехиометрии . . . . .	86
Указатель литературы . . . . .	90
<b>Глава VI. Взаимодействие атомных, линейных и поверхностных дефектов в ионных кристаллах</b> . . . . .	91
§ 1. Дислокации и их взаимодействие с точечными дефектами . . . . .	—
§ 2. О внешней и внутренней поверхности кристаллов . . . . .	96
§ 3. Определение коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, диффузии, обусловленной дислокациями и гранями зерен . . . . .	98
§ 4. Диффузионные явления в приповерхностном слое кристалла . . . . .	105
Указатель литературы . . . . .	110
<b>Глава VII. Соединения со сложной дефектной структурой</b> . . . . .	112
§ 1. Структурные особенности иодида серебра . . . . .	—
§ 2. Влияние пластической деформации на процессы электропроводности и диффузии в иодиде серебра . . . . .	115
§ 3. Дефекты в окислах . . . . .	120
Указатель литературы . . . . .	122
<b>Глава VIII. Точечные дефекты химической природы. Диффузия примесных двухвалентных ионов в ионных кристаллах</b> . . . . .	123
§ 1. Теория слабой (электростатической) связи примесь—вакансия. Диффузия ионов $\text{Ca}^{2+}$ в кристаллах $\text{NaCl}$ . . . . .	—
§ 2. Кинетическая интерпретация величины «эффективного» заряда. Диффузия ионов $\text{Mn}^{2+}$ в кристаллах галогенидов щелочных металлов и серебра . . . . .	130
Указатель литературы . . . . .	138
<b>Глава IX. Химические дефекты как следствие ядерных превращений</b> . . . . .	139
§ 1. Состояние примесей, «наведенных» ядерными реакциями. Диффузия $^{35}\text{S}$ и $^{32}\text{P}$ в кристаллах хлоридов натрия и калия . . . . .	—
§ 2. Миграция радиофосфора в электрическом поле . . . . .	144
§ 3. О диффузии радиогенных благородных газов из твердых тел . . . . .	150
Указатель литературы . . . . .	161
<b>Глава X. Радиохимическое исследование валентного состояния «наведенных» примесей</b> . . . . .	163
§ 1. Образование точечных дефектов под действием излучения . . . . .	—
§ 2. Проблемы химии «горячих» атомов в ионных кристаллах . . . . .	165
§ 3. Химия атомов отдачи $^{35}\text{S}$ и $^{32}\text{P}$ . . . . .	167
Указатель литературы . . . . .	177
<b>Глава XI. Термическая диффузия в ионных кристаллах</b> . . . . .	179
§ 1. Эффект Соре в ионных кристаллах . . . . .	—
§ 2. Термоэлектродвижущая сила в ионных кристаллах . . . . .	181
§ 3. Термическая диффузия примесных ионов в ионных кристаллах . . . . .	188
Указатель литературы . . . . .	192
<b>Глава XII. Активационные объемы процессов образования и миграции дефектов</b> . . . . .	193
§ 1. Роль давления как термодинамического параметра в изучении реального твердого тела . . . . .	—
§ 2. Определение активационных объемов и их физико-химический смысл . . . . .	198
§ 3. Фазовые переходы в иодиде серебра. Значения активационных объемов для различных аллотропических модификаций . . . . .	210
§ 4. Континуальные модели влияния высокого давления на процессы миграции в ионных кристаллах . . . . .	212
Указатель литературы . . . . .	218

Глава XIII. Резонансные методы в исследовании ионных кристаллов	220
§ 1. Ядерный магнитный резонанс	—
§ 2. Парамагнитный электронный резонанс	226
Указатель литературы	229
Глава XIV. Ядерный гамма-резонанс как метод изучения строения химических дефектов в ионных кристаллах	230
§ 1. Принципы метода	—
§ 2. Эксперимент. Спектры поглощения и спектры испускания примесных атомов в окислах, галогенидах серебра и щелочных металлов	234
§ 3. О химически связанных радиогенных примесных атомах благородных газов в ионных кристаллах	242
Указатель литературы	245
Глава XV. Релаксационные потери в ионных кристаллах	247
§ 1. Диэлектрические потери, обусловленные атомными дефектами	—
§ 2. Механические потери в ионных кристаллах	254
Указатель литературы	257
Заключение	259
Предметный указатель	260

*Мурин Андрей Николаевич*

**Химия несовершенных ионных кристаллов**

Редактор *И. П. Муликовская*

Техн. редактор *Г. С. Орлова*

Корректоры *Е. К. Терентьева, Л. А. Соловьева*

---

М-18698. Сдано в набор 13 V 1975 г. Подписано к печати 31 X 1975 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бум. тип. № 3. Печ. л. 17. Уч.-изд. л. 18,7.  
Бум. л. 8,5. Тираж 1800 экз. Заказ 220. Цена 1 р. 98 к. (в переплете)  
Издательство ЛГУ им. А. А. Жданова. 199164, Ленинград, Университетская наб., 7/9.

---

Типография ЛГУ им. А. А. Жданова. 199164, Ленинград, Университетская наб., 7/9.

1 р. 98 к.