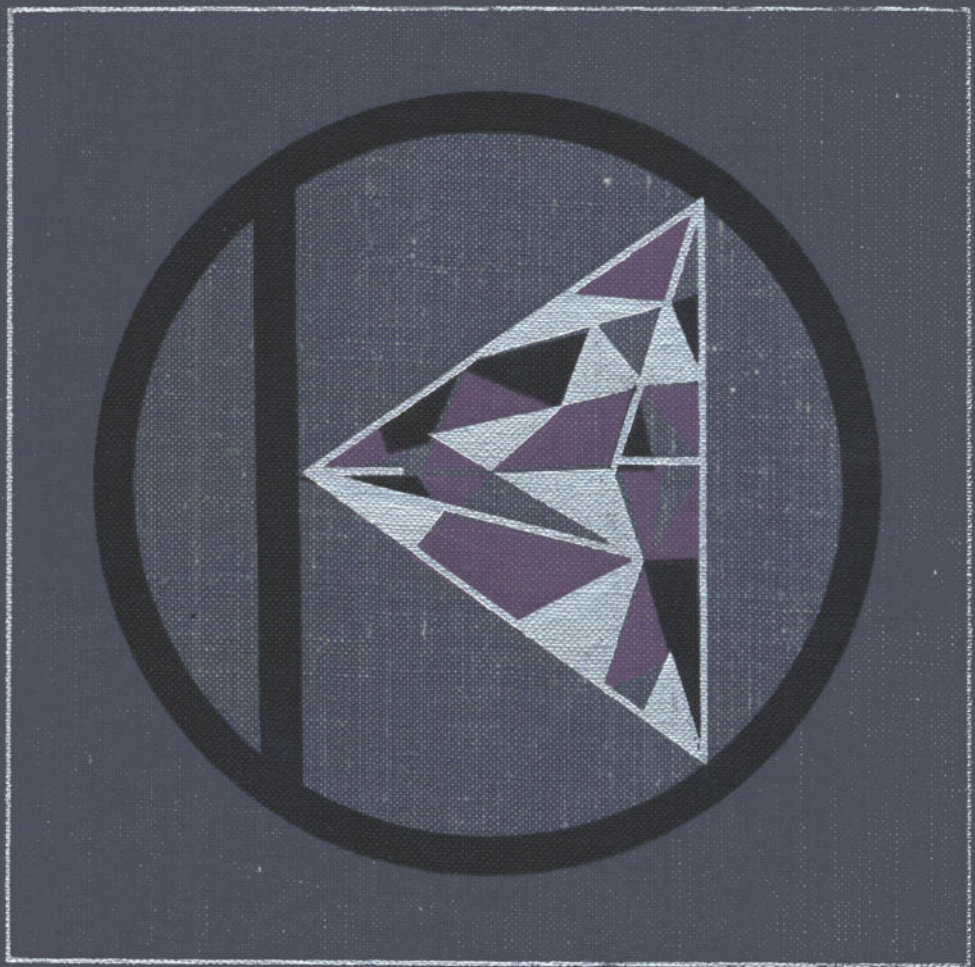
Б. Ф. ОРМОНТ

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ



И КРИСТАЛЛОХИМИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

ГРУППА	I	II	III	IV	V	VI	VII
Максим. валентность по кислороду, / Распределение электронов в атоме / водороду	1 1	2 2	3 –	4 –	5 –	6 –	7 –
K s	H 1 1,00797 1 (99,986) 1 2 (0,014)						
L p s K	0 Li 3 1 6,939 7 (92,7) 2 6 (7,3)	0 Be 4 2 9,0122 2 9 (100)					
M p s L K	0 Na 11 1 22,9898 8 23 (100)	0 Mg 12 2 24,312 8 24 (78,6) 8 25 (11,3) 2 26 (10,1)					
N p s d N p s L K	0 K 19 1 39,102 39 (93,08) 0 41 (6,91) 6 40 (0,012)* 2 8 2	0 Ca 20 2 40,08 8 40 (96,96) 0 44 (2,06) 6 42 (0,64) 2 48 (0,19) 8 43 (0,15) 2 46 (0,0034)	0 Sc 21 2 44,956 1 45 (100) 8 2 8 2	0 Ti 22 2 47,90 8 48 (73,45) 6 46 (7,95) 6 47 (7,75) 2 49 (5,51) 8 50 (5,34) 2	0 V 23 2 50,942 8 51 (99,75)* 3 50 (0,25)* 6 2 8 2	0 Cr 24 1 51,996 5 53 (9,43) 6 50 (4,49) 2 54 (2,30) 8 2	0 Mn 25 2 54,9380 5 55 (100) 6 2 8 2
O p s f N d p s M L K	0 Rb 37 1 85,47 85 (72,8) 0 87 (27,2)* 0 6 2 18 8 2	0 Sr 38 2 87,62 0 88 (82,56) 0 96 (9,86) 0 87 (7,02) 6 84 (0,56) 2 18 8 2	0 Y 39 2 88,905 9 89 (100) 0 1 6 2 18 8 2	0 Zr 40 2 91,22 0 90 (51,6) 2 94 (17,5) 2 92 (17,1) 6 91 (11,0) 2 96 (2,8) 18 8 2	0 Nb 41 1 92,906 0 93 (100) 0 4 6 2 18 8 2	0 Mo 42 1 95,94 0 98 (24,1) 0 96 (16,6) 6 95 (16,1) 6 92 (14,9) 2 97 (9,65) 18 100 (9,25) 3 2	0 Tc 43 1 [99] 0 6 6 2 18 8 2
P p s d O p s N M L K	0 Cs 55 ; 132,905 0 133 (100) 6 2 18 18 8 2	0 Ba 56 2 137,34 0 135 (71,66) 0 137 (11,32) 6 136 (7,81) 2 135 (6,59) 18 134 (2,42) 8 130 (0,101) 2 132 (0,097)	0 La 57 2 138,91 1 139 (99,91) 1 138 (0,09)* 6 2 18 18 8 2	0 Hf 72 2 178,49 2 180 (35,14) 6 178 (27,13) 6 177 (18,47) 2 179 (13,85) 32 176 (5,3) 18 174 (0,16) 8 2	0 Ta 73 2 180,948 3 181 (100) 6 2 32 18 9 2	0 W 74 2 183,85 4 184 (30,1) 6 186 (29,8) 6 182 (22,6) 2 183 (17,3) 32 180 (0,2) 18 8 2	0 Re 75 2 186,2 5 187 (62,93) 5 185 (37,07) 6 2 32 18 8 2
Q s d P p s f O d p s N M L K	1 Fr 87 0 [223] 6 2 0 10 6 2 32 18 8 2	2 Ra 88 0 [226]* 6 2 0 10 6 2 32 18 8 2	2 Ac 89 1 [227] 6 2 0 10 6 2 32 18 8 2	2 Ku 104 2 6 2 14 10 6 2 32 18 8 2			

Лантаниды

0	Ce 58 140,12 (50,5) 142 (11,1)	Pr 59 140,907 141 (100)	
2			
1			
6	Nd 60 144,24 (42,7) 144 (23,9)	Pm 61 [145]	
2			
19-32	Sm 62 150,35 (52,6) 154 (22,5)	Eu 63 151,96 (53,2) 151 (47,8)	
18			
8	Gd 64 157,25 (58,8) 160 (21,7)	Tb 65 158,924 159 (100)	
2			
	Dy 66 162,50 (64,2) 163 (25,5)	Ho 67 164,930 165 (100)	
	Er 68 167,26 (66,3) 168 (27,1)	Tu 69 168,934 169 (100)	
	Yb 70 173,04 (74,3) 172 (21,9)	Lu 71 174,97 (75,9) 176 (2,6)*	

Актиноиды

0	Th 90 232,038 232 (100)*	Pa 91 [231]	
0-2			
8			
2	U 92 238,03	Np 93 [237]	
1-14			
10	Pu 94 [242]	Am 95 [243]	
6			
2	Cm 96 [247]	Bk 97 [247]	
32			
18	Cf 98 [249]	Es 99 [254]	
8			
2	Fm 100 [253]	Md 101 [256]	
	(No) 102 [256]	Lr 103 [257]	

(Th) (Pa) (U) 238 (99,28)* 235 (0,71)* 234 (0,006)*

VIII	IX	X	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
8 –	6 –	4 –	2-3	2	3 3	4 4	5 3	6 2	7 1	0 0
									(ii) 1	He 2 4,0026 13 (10^{-5}) 2 < (100)
					1 B 5 2 10,811 2 11 (81,2) 2 10 (18,8)	2 C 6 2 12,01115 2 12 (98,9) 2 13 (1,1)	3 N 7 2 14,0067 2 14 (99,62) 2 15 (0,38)	4 O 8 2 15,9994 2 16 (99,76) 2 18 (0,20) 2 17 (0,04)	5 F 9 2 18,9984 2 19 (100)	6 Ne 10 2 20,183 2 20 (90,51) 2 22 (9,21) 2 21 (0,27)
					1 Al 13 2 26,9815 8 27 (100)	2 Si 14 2 28,086 8 28 (92,2) 2 29 (4,7) 2 30 (3,1)	3 P 15 2 30,9738 8 31 (100)	4 S 16 2 32,064 8 32 (95,1) 8 34 (4,2) 2 33 (0,74) 2 36 (0,016)	5 Cl 17 2 35,453 8 35 (75,4) 8 37 (24,6) 2	6 Ar 18 2 39,948 8 40 (99,632) 8 36 (0,307) 2 38 (0,061)
0 Fe 26 2 55,847 6 56 (91,57) 6 54 (6,04) 6 57 (2,11) 2 58 (0,28) 8 2	0 Co 27 2 58,9332 7 59 (100) 6 2 8 2	0 Ni 28 2 58,71 8 58 (67,4) 8 60 (26,7) 6 62 (3,8) 2 61 (1,2) 8 64 (0,88) 2	0 Cu 29 1 63,546 10 63 (69,1) 10 65 (30,9) 6 2 8 2	0 Zn 30 2 65,37 2 64 (48,9) 10 66 (27,8) 6 68 (18,6) 2 67 (4,1) 8 70 (0,6) 2	1 Ga 31 2 69,72 2 69 (60,2) 10 71 (39,8) 6 2 8 2	2 Ge 32 2 72,59 2 74 (36,5) 10 72 (27,4) 6 70 (20,6) 2 73 (7,8) 8 76 (7,7) 2	3 As 33 2 74,9216 75 (100) 10 6 2 8 2	4 Se 34 2 78,96 2 80 (49,9) 10 78 (23,6) 6 82 (9,1) 2 76 (9,0) 8 77 (7,5) 2 74 (0,9)	5 Br 35 2 79,904 8 81 (49,4) 10 79 (50,6) 6 2 8 2	6 Kr 36 2 83,80 2 84 (57,11) 10 86 (17,47) 6 83 (11,53) 2 82 (11,53) 8 80 (2,01) 2 78 (0,35)
0 Ru 44 1 101,07 0 102 (31,34) 0 104 (18,27) 7 101 (16,98) 6 99 (12,81) 2 100 (12,70) 2 96 (5,68) 18 98 (2,22) 8 2	0 Rh 45 1 102,905 0 103 (100) 8 6 2 18 8 2	0 Pd 46 0 106,4 0 106 (27,2) 0 108 (26,8) 10 105 (22,6) 6 110 (13,5) 2 104 (9,3) 2 102 (0,8) 18 8 2	0 Ag 47 1 107,868 0 107 (51,35) 0 109 (48,65) 10 6 2 18 8 2	0 Cd 48 2 112,40 2 114 (28,0) 0 112 (24,2) 10 111 (13,0) 6 110 (12,8) 2 113 (12,3) 2 116 (7,3) 18 106 (1,4) 8 108 (1,0) 2	1 In 49 2 114,82 2 115 (95,5)* 0 113 (4,5) 10 6 2 18 8 2	2 Sn 50 2 118,69 2 120 (32,9) 0 118 (23,9) 10 116 (14,2) 6 119 (8,6) 2 117 (7,6) 2 124 (5,9) 18 122 (4,8) 8 112 (1,0) 2 114 (0,7) 2 115 (0,4)	3 Sb 51 2 121,75 2 121 (57,25) 0 123 (42,75) 10 6 2 18 8 2	4 Te 52 2 127,60 2 130 (34,4) 0 128 (31,8) 10 126 (18,7) 6 125 (7,0) 2 124 (4,6) 2 122 (2,5) 18 123 (0,9) 8 120 (0,1) 2	5 I 53 2 126,9044 2 127 (100) 10 6 2 18 8 2	6 Xe 54 2 131,30 2 132 (26,96) 0 129 (26,23) 10 131 (21,17) 6 134 (10,54) 2 136 (8,95) 2 130 (4,07) 18 128 (1,9) 8 126 (0,09) 2 124 (0,09)
0 Os 76 2 190,2 2 192 (41,0) 6 190 (26,4) 6 189 (16,1) 2 188 (13,3) 32 187 (1,64) 18 186 (1,59) 8 184 (0,018) 2	0 Ir 77 2 192,2 2 193 (61,5) 7 191 (38,5) 6 2 32 18 8 2	0 Pt 78 2 195,09 8 195 (33,7) 8 194 (32,8) 6 196 (25,4) 2 198 (7,2) 32 192 (0,8)* 18 190 (0,012)* 8 2	0 Au 79 1 196,967 10 197 (100) 6 2 32 18 8 2	0 Hg 80 2 200,59 2 202 (29,6) 10 200 (23,3) 6 199 (17,0) 2 198 (10,1) 32 204 (6,7) 18 196 (0,15) 8 2	1 Tl 81 2 204,37 2 205 (70,9) 10 203 (29,1) 6 2 32 18 8 2	2 Pb 82 2 207,19 2 208 (52,3) 10 206 (23,6) 6 207 (22,6) 2 204 (1,5) 32 18 8 2	3 Bi 83 2 208,980 209 (100) 10 6 2 32 18 8 2	4 Po 84 2 [210] 10 6 2 32 18 8 2	5 At 85 2 [210] 10 6 2 32 18 8 2	6 Rn 86 2 [222] 10 6 2 32 18 8 2

Примечания к периодической системе по Ормонту [II. 19] (1932—1934)

Атомные веса даны на 1 января 1967 г.

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

В клетке каждого элемента показаны:

1. Химическое обозначение и атомный номер (вверху справа).
2. Распределение электронов по уровням (слева).
3. Атомный вес (вторая строка).
4. Массовые числа изотопов, встречающихся в природном элементе, и в скобках — их процентное содержание в порядке убывания по [II.39, 40, 46] и др. Радиоактивные отмечены звездочкой. В таблицу не включены некоторые изотопы редких земель.

Распределение электронов в оболочках элементов актиноидов в их основном состоянии отличается тем, что ввиду близости энергетических 5*f*- и 6*d*-уровней электроны не занимают монотонно 5*f*-уровни от 1 до 14 электронов, сохраняя на 6*d*-уровне 1 электрон (такое распределение имеет место лишь у Pa, U, Cm и Lr), но то образуют конфигурацию $5f^x\,6d^2$(у Th), то полностью переходят на 5*f*-уровень (Np, Pu, Am, Bk, Cf, Es, Fm, Md и 102-й элемент).

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

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
4	4 снизу	электрохимическими	электрофизическими
126	7 сверху	с расплавом	с другой фазой
144	9 сверху	$\pm$	—
	10 сверху	больше $\mathrm{ctg}\,\theta$	больше θ
168	10 сверху	циркония	гидрида циркония
205	14 сверху	металл	кристалл
227	16 снизу	$= 4{,}575 \cdot 298{,}16 = 1365$	. Но $4{,}575 \cdot 298{,}16 = 1365$
241	11 сверху	простых	независимых простых
262	3 снизу	2/1	2/4
392	8 снизу	Индекс $1 + x$	Множитель $1 + x$
427	8 снизу	q_A (M_A и q_B) M_B	q_A/M_A и q_B/M_B
464	16 сверху	при 1200° С и	и при 1200° С

Зак. 1272

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





Издательство
«Высшая школа»
Москва — 1968

Введение

Глава I
ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ

Глава II
РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ.
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ,
ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ,
НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Глава III
ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава IV
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Глава V
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Глава VI
НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ
ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ОСОБОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Б. Ф. ОРМОНТ

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ И КРИСТАЛЛОХИМИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

УДК 541. 1 + 548. 3 + 521. 315 ÷ 592 (022)

Рецензенты:

кафедра химии Таганрогского радиотехнического института (зав. каф. проф. *А. Н. Харин*) и проф. *Н. Х. Абрикосов*

Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Ормонт Б. Ф.

В книге рассматриваются физико-химические и кристаллохимические элементы теории полупроводников: элементы теории симметрии и теории кристаллической решетки; вопросы физико-химического, рентгенографического, электронографического и нейтронографического фазового анализа, химической термодинамики и кинетики, включая диффузионную кинетику. Особое внимание уделено влиянию термодинамических условий синтеза на свойства полупроводников и проблеме зависимости между энергетическими, механическими и электрохимическими их свойствами.

Таблиц 53, иллюстраций 224. Библиографий 252.

2—5—2
60—67

ПРЕДИСЛОВИЕ

Идея создания данного курса и книги возникла в 1957—1958 гг. у автора, считавшего неотложной задачей более широкое использование физической химии (и кристаллохимии) для решения задач радиоэлектроники и прежде всего — полупроводниковой электроники. В то время господствовало мнение, что основы теории свойств полупроводников и даже теории синтеза полупроводников с заданными свойствами формулируются физикой, химии же принадлежит хотя и почетная, но вспомогательная роль поставщика материалов достаточной чистоты.

Не отрицая огромной роли физики, автор настаивал на самостоятельном значении физической химии в создании полупроводниковой электроники (см., напр., [1], [2]) и других отраслей радиоэлектроники.

Остановимся на этих двух сторонах дела.

Решение задачи поставки особочистых веществ требует усилий не только химической и металлургической промышленности. Прежде всего инженеры электронной техники должны разработать хорошо продуманные технические требования на материалы. Для этого же им необходимо знать физическую химию и разбираться в химической технологии. Особенно это важно, когда в соответствии с новыми техническими требованиями должны быть проведены специальные аналитические и производственные доработки в химической или металлургической промышленности и созданы опытные полупромышленные установки. Если технические требования составлены без

знания дела, обычно получается не совсем тот продукт, который нужен. Это означает напрасный труд не только поставщиков, их научно-исследовательских и опытных производственных лабораторий, но и потребителей — брак в их производстве, срыв государственных планов.

Но пусть предприятиям радиоэлектроники поставлен высококачественный продукт по правильным техническим требованиям. Еще нет никакой гарантии, что он не будет обесценен в результате неграмотного с ним обращения или загрязнения в процессе работы и даже на материальном складе. Поэтому необходима специальная подготовка инженеров радиоэлектроники в области физической химии и соответствующая культура в цехах предприятия, чтобы избежать грубых или деликатных ошибок этого рода.

Вторая сторона дела еще более важна.

Знание физической химии позволяет использовать ее закономерности для синтеза полупроводников с заданными свойствами. Являясь в большинстве случаев соединениями переменного состава, полупроводники обусловливают бивариантный характер равновесия, что приводит к необходимости регламентировать условия синтеза как по температуре, так и по давлению. При этом возникают полупроводники с донорными или акцепторными уровнями не только за счет примесей, как обычно рассматривается в физике полупроводников, но и за счет незанятых атомами узлов решетки, вакансий, связанных с размазанным в решетке зарядом. Ничтожные концентрации вакансий, например в структурах вычитания, изменяют электропроводность на много порядков и резко влияют на другие полупроводниковые свойства веществ. Существуют и многие другие физико-химические задачи в этой области, на которых мы остановимся ниже.

Не менее важное значение в подготовке инженера полупроводниковой электроники имеет кристаллохимия. Так, например, при использовании монокристаллов в качестве полупроводников и диэлектриков особенно резко проявляется закон анизотропии. Пластинки кварца для кварцевых резонаторов, стабилизирующих радиочастоты, вырезаются из монокристалла под разными углами к осям кристалла и неправильный выбор этих углов неминуемо влечет за собой существенное ухудшение параметров резонатора.

Огромное влияние на свойства полупроводников и диэлектриков оказывают точечные и протяженные дефекты в кристаллах, теория которых является существом физико-химической и кристаллохимической теории реальных кристаллов.

* * *

Книга на данную тему могла бы предназначаться специально для химиков. Она имела бы другой план, другое содержание, и автору, физико-химику, было бы гораздо легче ее написать. Но из сказанного выше очевидно, что физическая химия и кристаллохимия должны

играть самостоятельную и очень важную роль в формировании теоретического уровня инженера электрофизика, инженера электронной техники и др.

Между тем в учебных планах большинства специальностей данного профиля изучение химии ограничивалось (и часто ограничивается поныне) очень кратким курсом общей химии и столь же неглубокими курсами материаловедения на старших семестрах. Но на каком уровне можно прочитать курс материаловедения слушателям, не имеющим понятия о физической химии, о физико-химическом анализе, об экспериментальных методах фазового анализа, об особых свойствах реальных кристаллов и даже об элементарных представлениях кристаллографии и кристаллохимии? Такой курс в большинстве случаев вынужденно превращается в изложение набора описательных данных, которые студент мог бы осваивать самостоятельно.

Автор поставил перед собой крайне трудную, но, по его мнению, очень большой государственной важности задачу — написать книгу именно для этой категории читателей, так как считает, что не только курс, но и специальность физическая химия и кристаллохимия полупроводников должны широко внедряться в вузах. В Ленинградском ордена Ленина электротехническом институте им. В. И. Ульянова (Ленина) этот курс читается автором с 1960/61 уч. г. студентам специальностей диэлектрики и полупроводники и полупроводниковые приборы электрофизического факультета. Содержание этой книги в общем отвечает программе курса, читаемого в ЛЭТИ.

Специалистам в области физической химии и кристаллохимии ясно, насколько трудно не только просто и доходчиво изложить в столь небольшом объеме огромный и сложный материал обеих дисциплин слушателям, весьма ограниченно разбирающимся в началах химии, но даже выбрать материал, который должен быть включен в программу курса. Мы приняли во внимание знания, даваемые студентам в курсах общей физики, квантовой механики (к сожалению, преподаваемой без квантовой статистики), статистической физики, физики полупроводников. Соответствующие разделы физической химии и, в частности, учение о строении атома и химической связи в наш курс не включены.

Вместо этого приведены ссылки на литературу по этим курсам и сделаны краткие переходы в тексте от материала, который предполагается известным, к материалу, излагаемому впервые.

В связи с бурным развитием полупроводниковой электроники некоторые ее разделы на наших глазах превращаются в дисциплины, для освещения основ которых нужны самостоятельные курсы. Примером может служить хотя бы физическая химия процессов полупроводниковой микроэлектроники. На нашей кафедре совместно с кафедрами других вузов подготавливается создание в ближайшем будущем такого самостоятельного курса. Мы отказались поэтому от бесперспективной попытки отразить в данной книге основы и

принципы этого направления и ограничились отдельными разделами общего характера.

В данной книге не нашли отражения и многие другие вопросы рассматриваемой дисциплины, не вошедшие в программу курса.

В дальнейшем предполагается продолжить работу над курсом. Автор заранее признателен за советы, пожелания и замечания по существу вопросов, затронутых в книге, а также учебных планов и программ, связанных с курсом.

В рецензиях настойчиво высказывалось мнение, что курс может быть полезен и для химиков. Автор не собирается спорить с такой точкой зрения. Ограничившись замечанием, что курс для химиков должен быть написан иначе (это, может быть, удастся еще выполнить), приходится признать, что ряд параграфов книги действительно касается нового и, может быть, несколько неожиданного для классической химии материала. Более того, основной идеей книги является утверждение не только важности физической химии и кристаллохимии для развития полупроводниковой электроники, но и важности последней для развития теоретических основ самой химии. С этой точки зрения особенно последняя, шестая глава, как мы надеемся, привлечет к себе внимание и химиков.

Автор весьма признателен рецензентам книги — кафедре химии Таганрогского радиотехнического ин-та во главе с проф. А. Н. Харипым и проф. Н. Х. Абрикосову за сделанные замечания, а также проф. И. И. Шафрановскому за замечания по 1 главе.

С искренней благодарностью автор отмечает помощь, оказанную ему при оформлении рукописи доцентом Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета В. И. Смирновой.

Важнейшие единицы по Международной системе (СИ) и внесистемные

Меры	СИ	Внесистемные	Примечания
Длины	метр (*м*, *m*)	сантиметр (*см*, *cm*) = $= 10^{-2}$ *м* микрон (*мкм*) = 10^{-6} *м* ангстрем (Å) = $= 10^{-8}$ *см* = 10^{-10} *м* килоикс (кХ) = $= 1{,}00202$ Å = $= 1{,}00202 \cdot 10^{-10}$ *м*	1 *м* = 1 650 763,73 длин волн в вакууме излучения атома Kr-86 для перехода $2p_{10} - 5d_5$ (оранжевая линия) $\lambda = 0{,}6057$ *мкм* (μ)
Объема	кубический метр ($м^3$)	литр = $1{,}000028 \times \times 10^{-3}$ $м^3$ кубический сантиметр = 10^{-6} $м^3$ кубический ангстрем = $= 10^{-24}$ $см^3 = 10^{-30}$ $м^3$	
Массы	килограмм (*кг*, *kg*)	грамм (*г*, *g*) = 10^{-3} *кг* миллиграмм (*мг*) = $= 10^{-6}$ *кг*	1 *кг* — масса платинового эталона, хранящегося в Национальном Архиве Франции. Не отвечает точно массе 1 кубического дециметра воды
Силы (веса)	ньютон (*н*, *N*)	килограмм-сила, килопонд (*кп*, *kp*) = $= 9{,}80665$ *н*	1 *н* — сила, сообщающая телу с постоянной массой 1 *кг* ускорение в 1 *м/сек*^{2}. *кп* — сила, сообщающая телу с постоянной массой в 1 *кг* ускорение $g = = 9{,}80665$ *м/сек*
Давления	ньютон/$м^2$ = паскаль	атмосфера техн. (*ата*) = *кг-сила*/$см^2$ = $9{,}80665 \times \times 10^4$ *н*/$м^2$ 1 *ммрт.ст.* = 133322 *н*/$м^2$	
Времени	секунда (*сек*, *sec*)		

Меры	СИ	Внесистемные	Примечания
Энергии	джоуль (*дж*, *j*) = ваттсекунда = $= 10^7$ *эрг*	калория термохимическая=4,1840 *дж* калория международная = 4,1868 *дж* электронвольт (*эв*) = $=1{,}60207 \cdot 10^{-19}$ *дж* = $=1{,}60207 \cdot 10^{-12}$ *эрг* = $=3{,}82904 \cdot 10^{-20}$ *кал* электронвольт $\cdot N_0$ = $= 23{,}0689$ = $= 23{,}07$ *ккал*	электронвольт $\cdot N_0$ (где N_0 — число Авогадро), электронвольт на 1 *г-атом*, обозначаемый также *эв*, применяется в термодинамических расчетах для перехода к величинам ΔH (изменение энтальпии) и другим термодинамическим функциям
Температуры	градус (*град*)		
Силы электрического тока	ампер (*а*)		
Количества электрического тока	кулон (*к*) = = амперсекунда = $a \cdot сек$		

Важнейшие постоянные

Число Авогадро	$N_0 = 6{,}02407 \cdot 10^{23}$
Заряд электрона	$e = 1{,}60207 \cdot 10^{-19} к = 4{,}8028 \times \times 10^{-10}$ *эл.-ст. ед.*
Фарадей	$F = e \cdot N_0 = 96\,520$ *к*
Постоянная Больцмана	$k = 1{,}38042 \cdot 10^{-23}$ *дж/град*
Универсальная газовая постоянная	$R = kN_0 = 8314{,}31$ *дж/кмоль · град* = $= 1{,}9858$ *ккал/кмоль · град* (по углеродной шкале)
Килограмм-молекулярный объем в нормальных условиях	$V_0 = 22{,}4135$ *м³/кмоль*
Масса покоя электрона	$m_0 = 9{,}1085 \cdot 10^{-31}$ *кг*
Постоянная Планка	$h = 6{,}6252 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек*
Скорость света в вакууме	$c = 2{,}997929 \cdot 10^8$ *м/сек*
Энергия фотона с длиной волны λ 1 *мкм*	$E = 1{,}23977 \simeq 1{,}24$ *эв*
Постоянная Ридберга для водорода (через волновое число)	$R_H = 10\,967\,759{,}6$ *м*$^{-1}$.
(через частоту)	$R_H = R_H C = 3{,}2881 \cdot 10^{15}$ *сек*$^{-1}$.
для бесконечной массы	$R_\infty = 3{,}2898 \cdot 10^{15}$ *сек*$^{-1}$.

ВВЕДЕНИЕ

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

В результате исследований выявилась группа веществ, проводящих электрический ток очень плохо по сравнению с металлами, но очень хорошо по сравнению с диэлектриками. Удельная электропроводность металлов составляет от 10^5 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ и выше, диэлектриков 10^{-10} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ и ниже [1]. Вещества с промежуточными значениями удельной электропроводности — от 10^5 до 10^{-10} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, названные *полупроводниками*, естественно оказывались непригодными ни в качестве материалов для передачи электрического тока, ни для изоляции последнего от утечки и большого интереса в электротехнике не вызывали.

Такие из этих веществ, как селен, теллур, кремний и др., были известны в химии очень давно, с начала XIX в. Другие, как германий или карбид кремния, — с конца того же столетия; некоторые из них имели применение в технике (иногда очень широкое) для совершенно иных целей, не связанных с их полупроводниковыми электрофизическими свойствами. Например, селен использовался для обесцвечивания и окрашивания стекла, карбид кремния — как превосходный абразив при изготовлении инструментов, как жаростойкое тело сопротивления электропечей и т. п.

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

Хотя явление термоэлектричества и ряд Зеебека известны с 1822 г. (причем в этом ряду фигурировали и вещества, позже оказавшиеся полупроводниками), но лишь в 1929 г. А. Ф. Иоффе впервые указал на особую перспективность повышения к. п. д. термоэлектрогенератора на полупроводниках. Таким образом, к 1930 г. значение полупроводников для техники только начинало вырисовываться. Потребовалось создание современной теории твердого тела — теории реального кристалла и квантовой статистики, бурное развитие химии особочистых веществ (в связи с требованиями атомной энергетики); активный рост

(на базе применения полупроводников) производства фотосопротивлений, фотоэлементов, термисторов, выпрямителей тока, варисторов, термоэлектрогенераторов и др. и, наконец, открытие транзистора (1947), чтобы полупроводниковая электроника заняла ее современное место в новой технике — в радиоэлектронике, телемеханике, вычислительной технике, электровозостроении, атомной энергетике, ракетной технике, освоении космоса и т. д.

Физика полупроводников в настоящее время опирается на детально разработанную теорию и весьма богатый экспериментальный материал. В ее становлении очень большую роль сыграли советские ученые во главе с А. Ф. Иоффе и другими выдающимися исследователями [1], [4].

Напротив, химия, особенно физическая химия полупроводников, стала развиваться во всем мире гораздо позже. Дело в том, что специфические особенности полупроводников обнаруживаются лишь при достаточной степени чистоты и определенном строении полупроводниковой фазы и притом в условиях постановки всего исследования под определенным углом зрения. Все это, как правило, в прежние годы не имело места. Лишь за последние 10 лет во многих странах исследования по физической химии особочистых материалов и полупроводников получили быстрое развитие. Нетрудно предвидеть, что в ближайшие годы на этой научной базе будет создано полупроводниковое материаловедение.

Перед современной физической химией стоят новые задачи, требующие творческого видоизменения многих ее теоретических подходов и экспериментальных методов исследования и в результате — создания физической химии полупроводников.

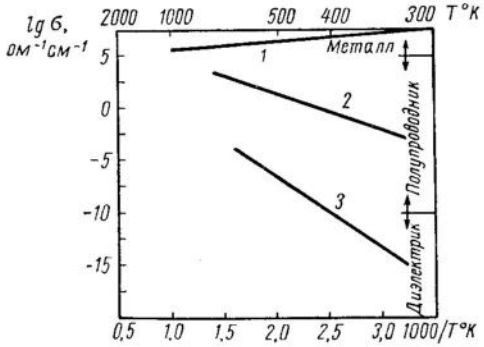


Рис. 0.1. Изменение электропроводности металла (*1*), полупроводника (*2*) и диэлектрика (*3*) с температурой (схема)

Это вызвано, в частности, рядом особенностей свойств полупроводников (рис. 0.1). Важнейшими особенностями полупроводников являются:

1. Очень высокая чувствительность их свойств:

а) к малейшим следам примесей; специально различают электропроводность чистого («собственного») полупроводника и примесного полупроводника (см. гл. VI);

б) к малым изменениям температуры; температурный коэффициент их электропроводности положителен (в отличие от металлов);

в) к действию света и вообще различных излучений;

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

2. Значительные термоэлектродвижущие силы и способность к выпрямлению тока.

Примеси и изменение основного состава могут изменять, например, электропроводность полупроводника на 8—10 порядков.

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

Согласно современной теории твердого тела часть валентных электронов активно участвует в процессе электропроводности, которая при наличии одного сорта носителей заряда описывается уравнением

$$\sigma = ne\mu,$$

где σ — удельная электропроводность, e — заряд электрона, n — концентрация носителей заряда, μ — их подвижность, под которой понимают среднюю скорость передвижения носителей заряда (в *см/сек*) при поле 1 *в/см*, т. е. размерность подвижности равна

$$\frac{см \cdot см}{сек \cdot в} = см^2/в \cdot сек.$$

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

У полупроводников при комнатной температуре концентрация носителей n на несколько порядков ниже, чем у металлов, но очень быстро растет с температурой, резко перекрывая эффект уменьшения подвижности: электропроводность полупроводников уже в области температур, близких к комнатной, становится значительной.

У диэлектриков концентрация электронов проводимости при комнатной температуре на много порядков ниже, чем у металлов. И хотя с температурой концентрация, а с нею и электропроводность, быстро растет, абсолютные значения последней в области умеренно высоких температур еще очень малы. Диэлектрики скорее пригодны в этих интервалах температур к роли пассивных элементов схем в отличие от полупроводников, из которых создаются активные элементы.

Однако современная техника стремительно движется в сторону высоких температур. Поэтому вряд ли может вызвать сомнения вывод, что и диэлектрики в этом отношении весьма перспективны.

Как известно, одним из важнейших разделов физической химии и кристаллохимии является теория химического строения кристаллов.

Многие свойства полупроводников определяются строением реальных кристаллов, типом их кристаллической решетки и характером нарушений правильной структуры, а также характером химической связи в кристалле.

Химические соединения в кристаллическом состоянии могут иметь переменный состав. На них не распространяется закон постоянства состава и важнейший вывод из него: где бы и как бы соединение ни получалось, его состав и свойства всегда одни и те же. В зависимости от условий образования состав и свойства кристаллов химических соединений могут изменяться. Электрофизические же свойства полупроводников чувствительны к изменениям состава гораздо сильнее, чем электрофизические свойства металлов. Для получения воспроизводимых состава и свойств полупроводников совершенно необходимо руководствоваться при синтезе принципами и методами химической термодинамики — одного из фундаментальных разделов физической химии.

Очень важны зависимости между прочностью химических связей, с одной стороны, и механическими или электрофизическими свойствами полупроводника — с другой. Оценка прочности химических связей опирается на методы химической термодинамики. Отсюда ясно, что этот раздел физической химии важен не только для решения задач синтеза полупроводников с заданными свойствами, но и для предсказания их свойств как функции состава и реального строения.

Давно уже в технике появилась необходимость уменьшения веса и объема аппаратуры. Отсюда вытекают и проблемы микроминиатюризации радиотехнической, вычислительной, телемеханической и другой аппаратуры, перехода от объемных к пленочным и печатным схемам и т. п. В этом свете особое значение приобретает изучение свойств поверхности полупроводников; ее строения, термодинамики и кинетики взаимодействия с газовой средой и т. п., а также электрохимических свойств. Сюда примыкает также задача травления поверхности и ее взаимодействия с парами и жидкостями при образовании p — n-переходов. Особое значение приобретает термодинамика и электрохимия поверхностных процессов.

Скорость взаимодействий на границе двух фаз: твердая фаза — жидкость или твердая фаза — газ, а также скорость диффузии атомов твердого тела и атомов примеси являются важнейшим критерием производственных процессов синтеза и легирования полупроводников, образования p — n-переходов и т. д. Химическая кинетика полупроводников как важный самостоятельный раздел физической химии полупроводников требует особого внимания специалистов полупроводниковой электроники.

Отсюда понятно, что свойства полупроводников, даже при тщательно разработанной в старом понимании технологии их производства, могут получаться совершенно невоспроизводимыми в результате действия таких «неуловимых» факторов, как состав, строение, состояние поверхности (внешней и внутренней) и т. д., что учитывается в современной физической химии полупроводников.

При бурном росте полупроводниковой электроники и ее технических приложений, повседневно возникают новые технические, часто срочные и очень важные задачи, для решения которых приходится применять новые виды полупроводников или уже «освоенные» полупроводниковые материалы, но полученные по совсем иным техническим требованиям. Практика показывает, что при освоении новых видов приборов производство часто лихорадит — удачные серии сменяются неудачными.

Хорошо, если, исследовав заготовку полупроводника, в лаборатории обнаруживают, что разные микроучастки резко отличаются по свойствам и можно установить, пускай непонятную, связанность между свойствами микроучастков и качеством приборов. В этом случае можно потребовать от поставщика материалов определенных качеств. Но бывает, что даже такие внешние связи обнаружить не удается. Это объясняется действием глубоких причин, чаще физико-химического происхождения. Если таковые вне компетенции персонала производства, оно не может нормально развиваться.

Другой случай. Много поработав, чтобы стабилизировать производство, наконец добиваются получения годных приборов. Но при хранении приборы часто ухудшают свойства, а иногда приходят в негодность. Очевидно, что в них самопроизвольно протекает нежелательный процесс или процессы, т. е. химическая система, какой является прибор, не только не находилась в устойчивом состоянии, но и могла достаточно быстро изменяться. В теории надежности полупроводниковых приборов подобные процессы называются *дрейфом параметров прибора*. Это грозная опасность, борьба с которой обошлась фирмам США во много миллионов долларов.

Реальность этой опасности с точки зрения физико-химика огромна: она лежит в основе требований к полупроводнику, работающему в полупроводниковом приборе.

В полупроводнике *искусственно* создается неравномерное распределение примесей (например, в транзисторе имеются коллекторная, эмиттерная области и область базы). Таким образом, он представляет собой *уже по исходным условиям неравновесную с термодинамической точки зрения систему*, реагирующую к тому же с газовой фазой (средой). Производство полупроводниковых приборов является, таким образом, совокупностью технологических процессов, создающих неравновесные системы. От высоты потенциальных барьеров и других факторов, охватываемых общими рамками химической и диффузионной кинетики, зависит не только качество работы, но и сама возможность существования полупроводникового прибора.

Проблемы этого рода относятся к теории равновесия и кинетики, к теории химического строения твердых тел и т. д., т. е. также к проблемам физической химии. Вот почему, о какой бы области полупроводниковой техники ни шла речь, ее инженеры должны знать взаимосвязи между свойствами полупроводника и вышеупомянутыми структурными, термодинамическими, кинетическими факторами.

С другой стороны, химик-технолог, не зная физики полупроводников и основ радиотехники, не может участвовать в создании эффективных материалов для полупроводниковой техники. Технические требования на такие особочистые и дорогостоящие материалы должны быть выработаны совместно с инженером-электрофизиком, достаточно владеющим физической химией полупроводников.

Между тем освещение физико-химических аспектов в курсах по физике полупроводников явно недостаточно. Оно, как правило, ограничивается лишь беглой характеристикой материалов, глубокие вопросы химической теории и методов получения и контроля качества материалов остаются в стороне или трактуются односторонне, а иногда не совсем корректно.

В периодической литературе по физике полупроводников на весьма высоком уровне изучаются электрофизические и другие физические свойства полупроводниковых фаз и много хуже характеризуется фаза, к которой свойство относится. Иногда даже не различаются понятия «твердое тело» и «твердая фаза». В ряде случаев фазовый анализ производится неудовлетворительно или не производится вовсе. Вследствие этого и других погрешностей против требований физической химии и кристаллохимии полупроводников и в научных исследованиях и в промышленности возникают невоспроизводимые результаты, а в лучшем случае дается повод для их ложной трактовки. См. [1], [2].

Можно не сомневаться, что подход к проблемам полупроводниковой техники как с физических, так и с физико-химических позиций, обобщение этих зачастую различных концепций, методов и выводов дадут новый толчок развитию научных основ полупроводниковой электроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Хенней и др. Полупроводники. ИЛ, 1962, стр. 5 и сл.
2. Б. Ф. Ормонт. О значении физической химии для развития полупроводниковой электроники. «Радиоэлектроника», вып. 8 и 9, 1960, стр. 3.
3. Г. Д. Бурдун, Н. В. Калашников, Л. Р. Стоцкий. Международная система единиц СИ. М., «Высшая школа», 1964.
4. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд-во АН СССР, 1957.

2 — 369

Глава I

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ

§ 1. ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, КОМПОНЕНТЫ И ФАЗЫ. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

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

Химическая система описывается уравнением реакции. Например, $H_2O_{лед} = H_2O_{вода}$ — реакция плавления льда. Лед и вода образованы одним и тем же веществом H_2O, находящимся в двух разных состояниях. В реальных условиях они могут помещаться в сосуде, над ним может быть воздух в смеси с водяным паром и т. д. Рассматривая процесс плавления льда, мы можем не включить в систему все остальные вещества, кроме льда и воды. В других случаях включить только некоторые, например водяной пар и т. д.

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

Химический компонент. Вещества, образующие данную химическую систему, называются ее *химическими компонентами* *. В системе $H_2O_{тв} = H_2O_{ж} = H_2O_{пар}$ один и тот же химический компонент H_2O переходит из одного агрегатного состояния в другое. Эта система *однокомпонентная*.

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

Агрегатные состояния. Известны 4 основных агрегатных состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное (парообразное), плазменное. Из них первые три известны давно. Четвертое до последнего времени не изучалось. Теперь в связи с развитием техники стали возможны исследования плазмы.

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

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

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

Согласно классическому определению, *фаза* — это гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела. Как мы увидим (см. § III.31), это определение неточно, но здесь мы можем им удовлетвориться. Системы, состоящие более чем из одной фазы, называются *гетерогенными*.

Если бросить в воду кристалл или несколько (допустим, 10) кристаллов хлорида натрия, система станет двухфазной (соль + раствор), пока соль полностью не растворится и система не превратится в однофазную (раствор).

В литературе иногда отождествляют понятия твердое тело и твердая фаза. Но это грубая ошибка. *Все гомогенные части гетерогенной системы (тела), одинаковые по химическому составу, строению и агрегатному состоянию, составляют одну фазу.* Так, в нашем примере (соль + раствор) количество твердых фаз (одна) гораздо меньше количества твердых тел (10). Возможны и обратные соотношения (см. ниже).

Если нас интересуют какие-то конкретные, например полупроводниковые, свойства твердого тела, следует точно установить, является ли оно однофазным или нет. В последнем случае надо

выявить, к какой из фаз относится важное для нас свойство, и, выделив соответствующую фазу, можно усилить его проявления.

Иногда же необходимые свойства достигаются именно в двухфазной или трехфазной системе.

Это широко используется в порошковой металлургии. Так, в производстве твердых сплавов один или несколько хрупких, но твердых карбидов (вольфрама, тантала, ниобия или титана) «цементируются» в одно твердое тело мягким, но вязким металлом (кобальт, никель и т. п.), причем возникает твердый сплав, из которого изготовляется резец, — твердое тело, техническая ценность которого определяется как раз совокупностью нескольких разных по свойствам фаз.

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

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

§ 2. О ТВЕРДОМ — КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ — СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА. ЗАКОН АНИЗОТРОПИИ. ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА УГЛОВ КРИСТАЛЛА

Выше мы говорили о неточности классического определения твердого и жидкого состояний вещества. «Твердые» с классической точки зрения стекло или застывшая смола в действительности оказываются переохлажденными жидкостями. Подлинно твердым состоянием является *кристаллическое.*

Мы с детства знакомы с царством кристаллов, которые окружают нас повсюду. Кому не приходилось любоваться причудливыми узорами льда на стекле, красивыми шестилучевыми звездочками. Кристаллы очень разнообразны по форме. Каменная соль, часто встречающаяся в природе, образует кубические, алмаз — октаэдрические кристаллы (рис. I.1).

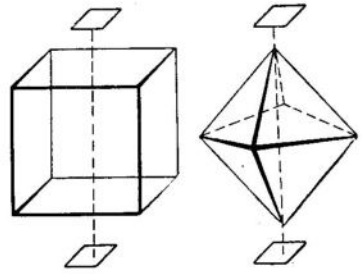


Рис. I.1. Кристаллы:
a — каменной соли, *b* — алмаза

По определению Г. В. Вульфа [5], *кристаллом* называется тело, ограниченное в силу своих внутренних свойств плоскими поверхностями — гранями. Многогранная форма кристалла служит лишь

одним из выражений свойств составляющего его вещества, и правильное, исчерпывающее определение кристалла должно, очевидно, характеризовать именно те внутренние свойства вещества, которые отличают кристаллизованное вещество от аморфного и внешним выражением которого является многогранная форма кристалла.

Наука о кристаллах и о кристаллическом состоянии вещества называется *кристаллографией*. Для кристаллов характерны правильные формы и их симметрия. Исследованием геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов занимается *геометрическая кристаллография*. Связь между геометрией внешней формы и внутреннего строения кристаллов, с одной стороны, и их физическими свойствами — с другой, устанавливается *физической кристаллографией*, являющейся мостом в физику твердого тела.

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

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

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

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

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

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

Поликристаллические вещества. Гораздо более распространены твердые тела, состоящие из множества очень мелких кристаллов (размером от 10^{-3} до 10 *мкм*), сцепленных друг с другом межатомными и межмолекулярными силами и по-разному ориентированных по отношению друг к другу. Такие компактные тела носят название *поликристаллических*. Достаточно указать, что все металлы, полученные быстрым охлаждением расплава, являются поликристаллическими. Поликристалличны стальная пружина, медный провод, золотое кольцо.

При конденсации (осаждении) атомов из пара иногда возникают обломки структуры, приближающиеся по размерам к 1—2 десяткам ангстрем (Å). Такие образования называются аморфными. В качестве примера укажем, что при горении углеводородов коптящим пламенем в условиях недостатка кислорода (например, $CH_4 + O_2 = C + 2H_2O$) образуется сажа — углерод в аморфном состоянии (см. § III.24).

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

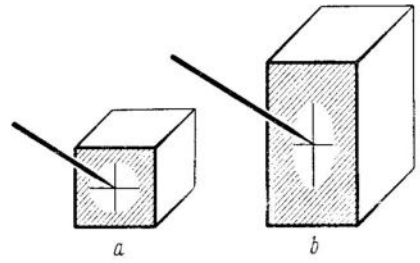


Рис. I.2. Фигуры плавления парафина

a — на стекле, *b* — на тетрагональном монокристалле

Согласно *закону анизотропии*, справедливому для всех без исключения кристаллов, кристаллическое вещество однородно и анизотропно: его векторные свойства в любой внутренней точке кристалла в параллельных и симметричных направлениях одинаковы, в других направлениях — различны. Значения векторных свойств монокристалла в разных направлениях могут отличаться в тысячи и более раз.

Поликристаллические вещества изотропны в массе, но каждый микрокристалл анизотропен.

Если на боковой грани монокристалла, например белого олова, имеющего форму тетрагональной (квадратной) призмы, расплавить парафин, дать застыть его пленке и затем прикоснуться к ней нагретой иглой, то окажется, что фигура плавления в отличие от фигуры плавления на стеклянном кубе (рис. I.2, *a*) будет иметь форму эллипса (рис. I.2, *b*), а не круга. Стекло же изотропно, как всякая жидкость, т. е. любые свойства его не зависят от направления, за исключением случаев жидких кристаллов.

Полиморфизм. Аллотропия. Одно и то же вещество может образовать разные кристаллические формы. Это явление получило название *полиморфизма*. Сами формы (модификации) называются *аллотропическими*. Очевидно, что твердое тело одного и того же состава, но содержащее разные аллотропические модификации, состоит из стольких фаз, сколько в нем модификаций.

Известно, что обычное белое олово при 18° С (и ниже) может переходить в серое олово. Распространенная прежде оловянная

посуда, хранившаяся зимой в плохо отапливаемых помещениях, внезапно рассыпалась, обращаясь в серый порошок, следов которого в таких условиях было достаточно, чтобы вызвать быстрое «заражение» и гибель остальной посуды. Эта «болезнь» получила название оловянной чумы.

Превращение белого олова в серое, как и плавление льда, является одним из примеров *фазовых переходов* 1-го рода (подробнее см. гл. III).

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

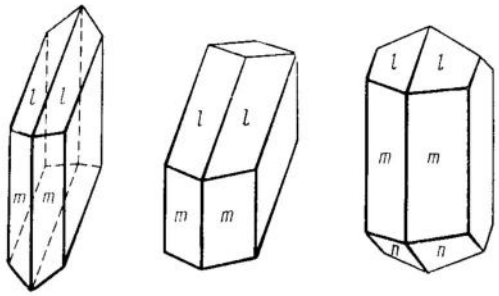


Рис. 1.3. Закон постоянства междугранных углов (разные формы кристаллов гипса)

Разнообразие форм роста дало повод к сравнительному изучению кристаллов одной и той же модификации одного и того же вещества, что привело к установлению закона постоянства междугранных углов: *кристаллы одной и той же модификации данного вещества могут иметь разную величину, форму и количество граней, но углы между соответствующими гранями при данных температуре и давлении остаются постоянными* (рис. 1.3).

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

Так, Толанский (с помощью превосходно разработанной интерферометрической методики, позволившей различать разницу в рельефе грани в 5—20 Å) показал, что на «плоских» гранях кальцита, топаза, кварца, гипса, каменной соли имеется рельеф глубиной в разных точках от 5 до 1000 Å и более.

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

§ 3. СИММЕТРИЯ. ОПЕРАЦИИ И ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ. ПЛОСКОСТЬ СИММЕТРИИ. ПОВОРОТНЫЕ ОСИ СИММЕТРИИ, ЦЕНТР ИНВЕРСИИ

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

Симметрия. Явление симметрии в геометрических формах широко известно. Е. С. Федоров так определил это понятие: «Симметрия есть свойство геометрических фигур... в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением». Так, при повороте цветка (рис. 1.4) на 360° вокруг оси, проходящей через его центр перпендикулярно чертежу, цветок 5 раз совмещается с первоначальным положением.

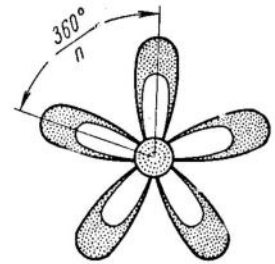


Рис. 1.4. Симметрия цветка

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

Симметрия формы. Симметрия структуры. Симметрия физического процесса. Симметрии формы кристалла должна соответствовать симметрия его внутренней структуры. Следствием же последней должна явиться симметрия физического процесса в кристалле.

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

Кристаллографическая точка. В теории симметрии объектом исследования является фигура, т. е. некоторая пространственная совокупность точек. Кристаллографическая точка в отличие от математической имеет протяженность, собственную симметрию и ориенти-

ровку в пространстве, являясь тем самым абстракцией грани кристалла (в теории симметрии внешних форм кристаллов) и абстракцией атома, молекулы или иона (в теории симметрии внутреннего строения кристалла).

Для характеристики ориентировки кристаллографической точки в пространстве в разных учебниках их изображают разными фигурами, как у нас на рис. I.5, а также в виде запятой, разностороннего треугольника и т. д.

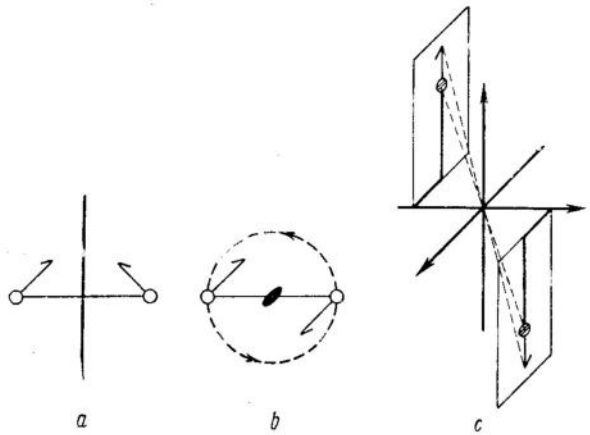


Рис. I.5. Действие на кристаллографическую точку:

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

Симметрия характеризуется с помощью элементов и операций симметрии. *Операцией симметрии* называют операцию совмещения точки (или части фигуры) с другой точкой (или частью фигуры). Обе совмещаемые части фигуры симметричны. *Элементом симметрии* называется воображаемый геометрический элемент, с помощью которого осуществляется операция симметрии.

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

Плоскостью симметрии называется плоскость зеркального отражения, осуществляющая совмещение симметрично равных точек (рис. I.5, *a*).

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

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

Порядок оси *n* определяет, сколько раз произойдет совмещение симметричной фигуры с самой собой при повороте вокруг оси на 360°. Порядок поворотной оси на рис. I.4 равен пяти, на рис. I.5, *b* — двум. При оси 1-го порядка в данном направлении элемент симметрии отсутствует. Собственная симметрия каждой из точек в отдельности, изображенных на рис. I.5, определяется осью 1-го порядка.

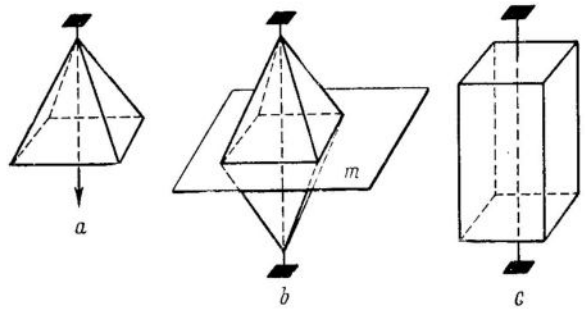


Рис. I.6. Полярная и биполярная поворотные оси 4-го порядка:

a — тетрагональная пирамида, *b* — тетрагональная бипирамида, *c* — тетрагональная призма

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

В кристалле порядок возможных поворотных осей строго ограничен. В этом случае возможны лишь оси 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков *. В Международной системе интернациональных таблиц IT [8] они обозначаются соответственно 1, 2, 3, 4 и 6. Оба конца поворотной оси могут быть одинаковыми (биполярная ось), например в случае поворотной оси 4, проходящей через тетрагональную бипирамиду ** (рис. I.6, *b*), или разными (полярная ось), например в случае оси 4, проходящей через тетрагональную пирамиду (рис. I.6, *a*).

* Дигира, тригира, тетрагира, гексагира в терминах Федоровского Института.

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

В первом случае имеется плоскость симметрии, перпендикулярная оси 4, что обозначается $4/m$.

На рис. I.7 показаны оси 2, 3, 4, 6, $2/m$, $3/m$, $4/m$, $6/m$ и обозначения осей (обозначения элементов симметрии см. в табл. I.1).

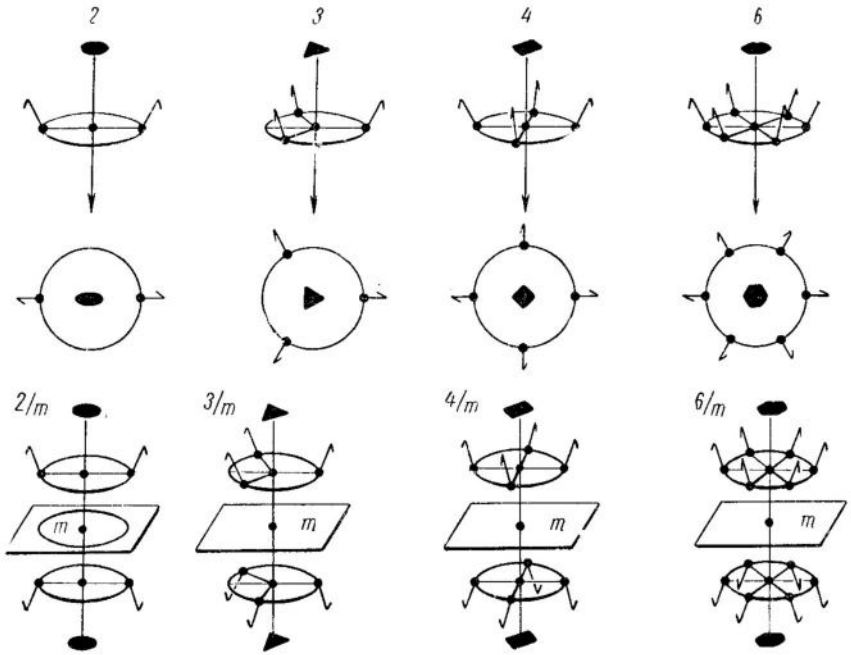


Рис. I.7. Поворотные оси 2, 3, 4, 6, $2/m$, $3/m$, $4/m$, $6/m$

Центром инверсии (центром обратного равенства, центром симметрии) называется математическая точка пересечения линий, соединяющих части фигуры противоположные, параллельные, равные, но обратно направленные (антисимметричные) (рис. I.5, *c*). В этой точке, подобно фотообъективу, изображение инвертируется. Соответствующие кристаллографические точки называются *обратно равными*, *антисимметричными*. Центр инверсии обозначается $\bar{1}$.

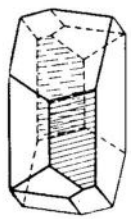


Рис. I.8. Кристалл анортита

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

На рис. I.8 показан кристалл анортита, имеющий центр инверсии.

Энантиоморфизм. Две симметрично равные фигуры могут быть совмещаемы друг с другом (например, 2 куба), но могут и не быть

совмещаемы иначе, как с помощью зеркального отражения (рис. I.9). Фигуры, которые могут быть совмещены друг с другом только путем зеркального отражения, как, например, правая и левая перчатки, называются *энантиоморфными*.

§ 4. ИНВЕРСИОННЫЕ И ЗЕРКАЛЬНО-ПОВОРОТНЫЕ ОСИ

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

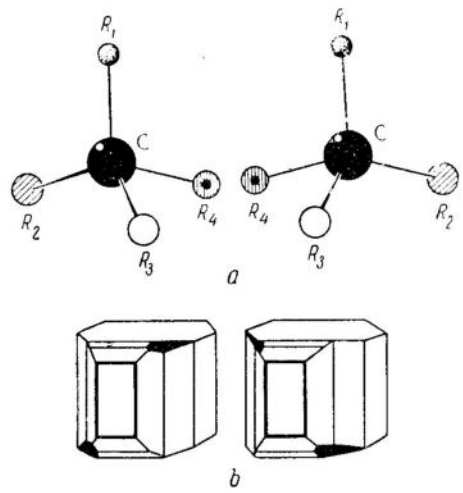


Рис. I.9. Энантиоморфные молекулы и кристаллы:
a — молекулы $CR_1R_2R_3R_4$; *b* — форма лево- и правовращающих кристаллов хлората натрия

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

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

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

Инверсионная ось 1-го порядка ($\bar{1}$) и зеркально-поворотная ось 2-го порядка. Повернем точку P_1 (рис. I. 10, *a*) вокруг поворотной оси 1-го порядка на 360°. Точка P_1 совместится сама с собой. Отразим ее теперь через центр инверсии O и переведем в точку P_2. Очевидно, инверсионная ось 1-го порядка ($\bar{1}$) эквивалентна центру инверсии.

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

Проведем плоскость зеркального отражения π и под прямым углом к ней ось 2 (рис. I.10, *b*), пересекающую плоскость π в точке O. Осуществив поворот на 180°, переведем точку P_1 в промежуточное положение S_1. Последующее отражение в плоскости π переведет точку в окончательное положение P_2: в совокупности получим действие зеркально-поворотной оси 2-го порядка.

Итак, центр инверсии является инверсионной осью 1-го порядка и эквивалентен зеркально-поворотной оси 2-го порядка.

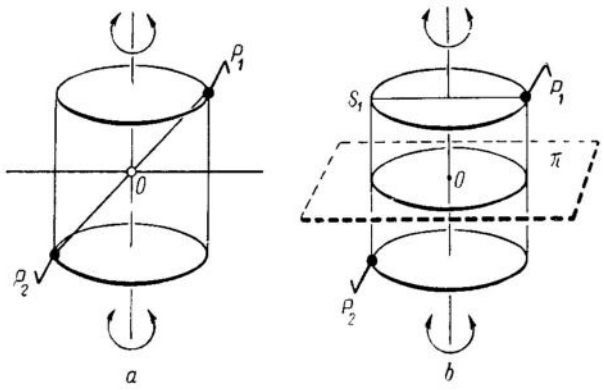


Рис. I.10.

a — инверсионная ось 1-го порядка, *b* — зеркально-поворотная ось 2-го порядка

Инверсионная ось 2-го порядка ($\bar{2}$) и зеркально-поворотная ось 1-го порядка. Очевидно, что инверсионная ось 2-го порядка равнозначна плоскости симметрии (рис. I.11, *a*). Повернув точку P_2 вокруг

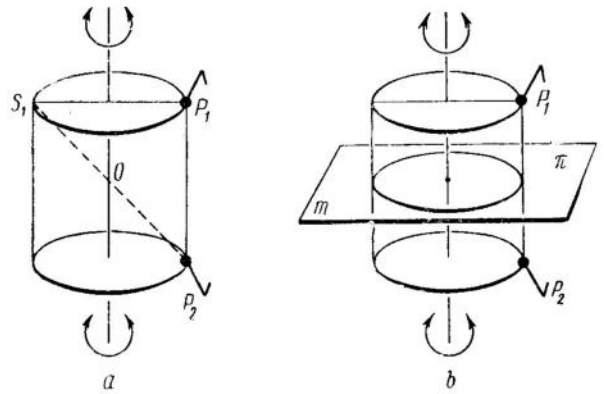


Рис. I.11.

a — инверсионная ось 2-го порядка, *b* — зеркально-поворотная ось 1-го порядка

оси 2 на 180°, переведем ее в положение S_1, но отражение через центр инверсии переводит ее в положение P_2, куда точка P_1 попала бы просто в результате отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной оси в точке O.

Воспользуемся теперь зеркально-поворотной осью 1-го порядка (рис. I.11, *b*). Повернув точку P_1 вокруг оси 1, вернем эту точку в исходное положение. Последующее отражение в плоскости переведет точку P_1 в положение P_2 и т. д. Очевидно, что зеркально-поворотная ось 1-го порядка эквивалентна по результату оси $\bar{2}$. Плоскость π является плоскостью симметрии m.

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

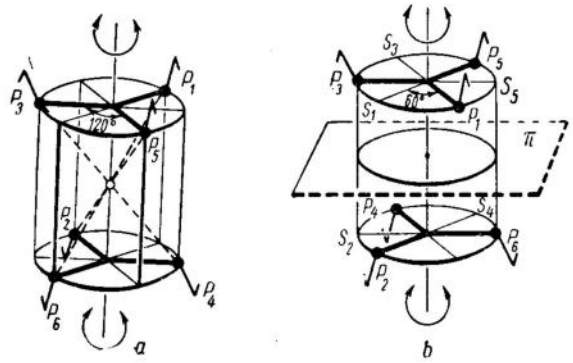


Рис. I.12.

a — инверсионная ось 3-го порядка, *b* — зеркально-поворотная ось 6-го порядка

На рис. I.12, *a* точка P_1 поворотом на 120° переводится в положение P_5 и через центр инверсии — в положение P_2. Точка P_2 поворотом на 120° — в промежуточное положение P_4 и через центр инверсии — в положение P_3 и т. д. В результате получим в верхней плоскости три положения — P_1, P_3 и P_5, в нижней также три положения — P_2, P_4 и P_6, причем три верхних положения находятся над незанятыми местами между тремя нижними положениями.

Очевидно, что зеркально-поворотная ось 6-го порядка приводит к тому же результату (рис. I.12, *b*). Поворотом P_1 на 60° и отражением в плоскости π (перпендикулярной оси) находим точку P_2 и т. д. Плоскость π не является плоскостью симметрии. Центр инверсии есть.

Инверсионная ось 4-го порядка ($\bar{4}$) и зеркально-поворотная ось 4-го порядка. Инверсионная ось 4-го порядка и зеркально-поворотная ось 4-го порядка дают один и тот же конечный результат (рис. I.13).

Из рис. I.13 видно, что ось $\bar{4}$ является также осью 2. Напротив, ось 2 не всегда является осью $\bar{4}$. Плоскость π не является плоскостью симметрии фигуры; центра инверсии нет.

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

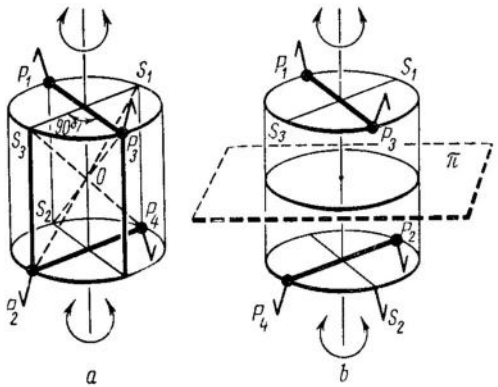


Рис. I.13.

a — инверсионная ось 4-го порядка, *b* — зеркально-поворотная ось 4-го порядка

Из рис. I.14 видно, что положения P_1, P_3 и P_5 верхней плоскости лежат в точности над положениями P_2, P_4 и P_6 нижней, в отличие от оси $\bar{3}$.

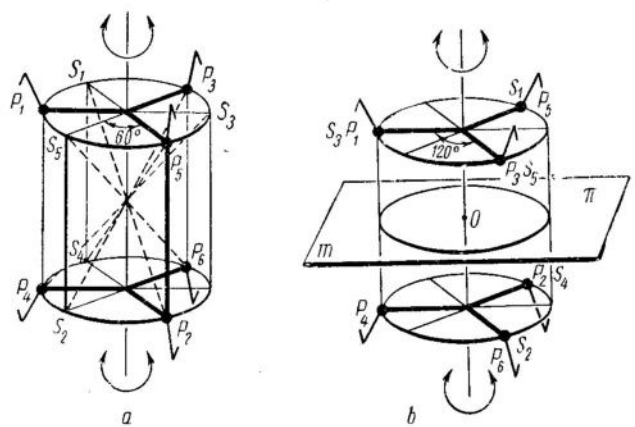


Рис. I.14.

a — инверсионная ось 6-го порядка, *b* — зеркально-поворотная ось 3-го порядка

Отметим, что нельзя рассматривать плоскость отражения, являющуюся элементом зеркально-поворотной оси, как всегда эквивалентную плоскости симметрии фигуры, а инверсионную ось — как признак обязательного наличия у фигуры центра инверсии.

Из расположения точек на рис. I.10—I.14 с очевидностью вытекает, что фигуры, полученные при действии на точку нечетных инверсионных осей $\bar{1}$ и $\bar{3}$, имеют центр инверсии; фигуры, полученные при действии четных осей $\bar{2}$ и $\bar{6}$, имеют горизонтальную плоскость симметрии, а фигуры, полученные при действии оси $\bar{4}$, не имеют ни центра инверсии, ни горизонтальной плоскости симметрии.

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

Обозначение элементов точечной симметрии. В табл. I.1 приведены важнейшие обозначения элементов симметрии по IT, принятые и в СССР (система Могена — Германа).

Таблица I.1

Обозначение элементов точечной симметрии

Элемент симметрии	2	3	4	6	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$	$2/m$	$3/m$	$4/m$	$6/m$
Изображение	⬮	▲	◆	⬢	⊙	*m*	▲	◧	◬	⬮	◬	◆	⬢

Поворотные оси 3-го и более порядка называются главными; оси 2, если есть главная ось, — побочными. При рассмотрении пространственной совокупности элементов симметрии главные оси (если они имеются) устанавливаются вертикально. Проходящие через них плоскости симметрии называются вертикальными и обозначаются m_v; плоскости, перпендикулярные главной оси, называются горизонтальными и обозначаются m_h (см. рис. I.6). Знаком $4m$ обозначают вертикальную ось 4 и проходящие через нее 4 плоскости симметрии. Знаком $4/m$ — вертикальную ось 4 и перпендикулярную ей горизонтальную плоскость симметрии. Элементы симметрии шестигранной геометрической призмы запишем так: $6^1 2^6 m_v^6 m_h^1 \bar{1}$. Количество элементов при этом проставлено справа вверху: одна ось 6, шесть осей 2; шесть вертикальных и одна горизонтальная плоскость симметрии; центр инверсии.

Эквивалентные точки. Все точки, образующиеся из данной при действии на нее элемента или вида симметрии (симметрично равные, совместимо равные, обратно равные), называются эквивалентными.

§ 5. ВИДЫ СИММЕТРИИ. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ. СИНГОНИИ. О КЛАССАХ КРИСТАЛЛОВ

Кратность точки, кратность позиции точки. Рассмотрим рис. I.15, отвечающий совокупности элементов симметрии $6m$. Точка с собственной симметрией 1 не лежит на элементе симметрии. Она повторена 12 раз. Кратность позиции точки $p = 12$. Положение, которое не находится на элементе симметрии, называется *общим* положением (рис. I.15, *a*). Если мы будем смещать точку к плоскости симметрии, остальные 11 точек повторят ее движение. Когда точка попадет на плоскость симметрии, она сольется с симметричной точкой в одну. Кратность позиции упадет до $p = 6$.

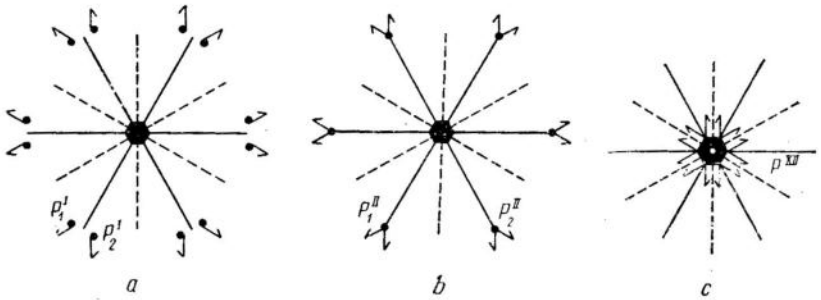


Рис. I.15. Изменение кратности позиции точки и кратность точки

Положение, которое находится на элементе симметрии, называется частным. Кратность точки, т. е. число, показывающее, сколько точек возникнет на данной, если она перейдет из частного положения в общее, $v = 2$ (рис. I.15, *b*). Собственная симметрия точек равна m.

Сместив точку в позицию, где все плоскости симметрии пересекаются (рис. I.15), мы обнаружим, что $p = 1$, $v = 12$, собственная симметрия точки равна $6m$. Резюмируя, находим, что для выбранной совокупности элементов симметрии справедливо правило $pv = \text{const}$ и в данном случае $12 \times 1 = 6 \times 2 = 1 \times 12 = 12 = \text{const}$.

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

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

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

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

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

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

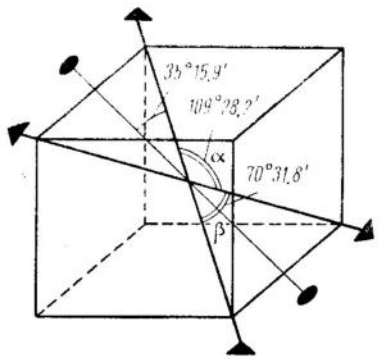


Рис. I.16. Угол между диагоналями куба $\alpha = 109°28{,}2'$, $\beta = 70°31{,}8'$, $\alpha + \beta = 180°$

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

Оси 3, 4, 6 пересекаются под углом 90° к осям 2, а оси 3 также (см. ниже, кубическая сингония) под углом

$$\gamma = \frac{70°31',8}{2} = 35°15',9 \text{ к оси 2 и т. д.}$$

Эти и подобные ограничения весьма сокращают количество возможных *кристаллографических* видов симметрии. Как показал русский ученый А. В. Гадолин, их всего 32.

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

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

Классы кристаллов. Может показаться, что вопрос о количестве видов симметрии (соответственно точечных групп симметрии) — чисто теоретический. Это далеко не так. На Земле найдены тысячи

минералов, имеющих огромное значение для техники. Кристаллические формы этих минералов разнообразны. Если не учитывать формы роста различных кристаллов данной модификации данного вещества и все кристаллы данного вида симметрии причислять к одному классу, то всего может быть не более классов кристаллов, чем имеется видов симметрии, т. е. 32. Ибо кристаллы, имеющие одну и ту же точечную группу симметрии, составляют класс. Это совпадение далеко не случайно. Действие элемента симметрии на кристаллографическую точку, на грань и на элемент симметрии (табл. I.4—9) совершенно тождественно (рис. I.17). Это же относится к любой возможной пространственной совокупности элементов симметрии, т. е. виду симметрии.

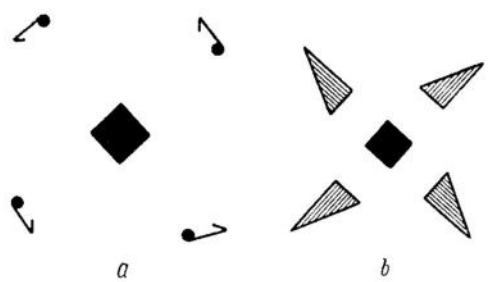


Рис. I.17. Действие элемента симметрии:
a — на кристаллографическую точку, *b* — на грань

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

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

Теоретический вывод возможных видов симметрии (и классов кристаллов) — наглядная и изящная операция, выполняемая в течение немногих часов. Ниже мы познакомимся с принципами этого вывода (§ I.8).

§ 6. ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

Как мы знаем, простой формой называется форма, все грани которой выводятся из одной посредством данной совокупности элементов симметрии. Так, кристаллографическая тетрагональная призма получается действием оси 4 на параллельную ей грань * (см.

* Если грань параллельна элементу симметрии или перпендикулярна ему, форма называется *частной;* если грань наклонена к элементу симметрии, форма называется *общей*.

рис. I.6, *c*). Геометрическая призма — сложная форма; она является комбинацией двух простых кристаллографических форм — призмы и пинакоида. Пинакоид (от слова πίναξ — доска) — простая форма, состоящая из двух параллельных граней, образующих в нашем примере грани верхнего и нижнего оснований. Грани пинакоида могут быть симметрично равными, совместимо равными и обратно равными.

Кристаллографическая тетрагональная пирамида получается (см. рис. I.6, *a*) действием оси 4 на непараллельную ей грань. Она не имеет основания и является простой формой.

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

В табл. I.2 и I.3 сопоставлено 47 возможных простых кристаллографических форм. Из них 32 относятся к низшим и средним видам симметрии и 15 — к кубическим видам симметрии, характеристику которых см. в § I.11.

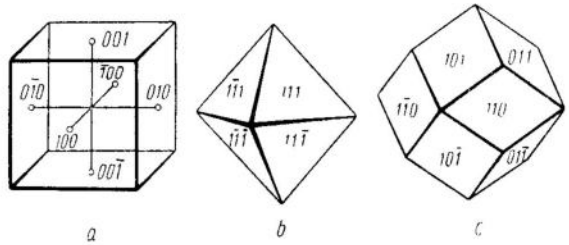


Рис. I.18. Кристаллы с гранями:
a — куба, *b* — октаэдра, *c* — ромбического додекаэдра (обозначения 100 и др. см. § I.9)

Названия пирамида, призма, бипирамида и моноэдр не нуждаются в комментариях.

Теория симметрии различает два типа диэдров: осевой и безосный.

Трапецоэдры и скаленоэдры происходят от соответствующих дигексагональной и дитетрагональной бипирамид (см. табл. I.2).

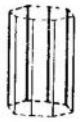
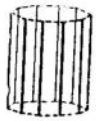
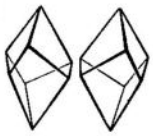
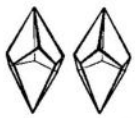
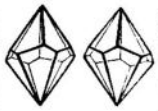
Тригональные, тетрагональные, гексагональные призма, пирамида и бипирамида имеют главные оси 3, соответственно 4 и 6, но не имеют вертикальных плоскостей симметрии. Дитригональные, дитетрагональные и дигексагональные имеют оси 3, соответственно 4 и 6, и 3, соответственно 4 и 6, вертикальных плоскостей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

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

Известны различные комбинации простых форм кубической сингонии.

Таблица I.2

Простые формы низших и средних сингоний

Наименование	Ромбическая	Тригональная	Дитригональная	Тетрагональная	Дитетрагональная	Гексагональная	Дигексагональная
							
Призма	 4	 3	 6	 4	 8	 6	 12
Пирамида	 4	 3	 6	 4	 8	 6	 12
Бипирамида	 8	 6	 12	 8	 16	 12	 24
Трапецоэдр (правый и левый)		 6		 8		 12	
Скаленоэдр				 8		 12	
Ромбоэдр		 6		Простейшие формы			
Сфеноэдр (тетраэдр)	 см. рис. I.21 4			 4	Диэдр: осевой  2; безосный 	Пинакоид  1	Моноэдр  1

Примечание. Цифры в клетках указывают количество граней.

Таблица 1.3

Простые формы кубической сингонии

Куб	Куб (гексаэдр) 8	Пирамидальный куб, тетрагексаэдр 24			Гексаоктаэдр 48
Октаэдр	Октаэдр 8	Тригонтриоктаэдр 24	Тетрагонтриоктаэдр 24	Пентагонтриоктаэдр правый 24 / левый 24	Гексатетраэдр 24
Тетраэдр	Тетраэдр 4	Тригонтритетраэдр 12	Тетрагонтритетраэдр 12	Пентагонтритетраэдр правый 12 / левый 12	Дидодекаэдр 24
Додекаэдр	Ромбододекаэдр 12			Пентагондодекаэдр 12	

Примечание. Цифры в клетках указывают количество граней.

На рис. I.18 показаны кристаллы, имеющие грани куба (помечены 100), октаэдра (111) и ромбического додекаэдра (110) *.

Кристаллографические формы бывают полногранные (голоэдрические) и неполногранные. Последние могут быть гемиэдрические (с половинным количеством граней), тетартоэдрические (с $^1/_4$ частью граней) и т. п.

Коротко поясним происхождение таких неполногранных форм, как трапецоэдры, скаленоэдры, сфеноэдры, ромбоэдры.

Возьмем за исходную форму бипирамиду. Перенумеруем последовательно 1, 2, 3, ... ее верхние и симметрично равные нижние грани (рис. I. 19). Схематически обозначим эту нумерацию так: $\frac{123\ldots}{123\ldots}$, где точки обозначают следующие числа натурального ряда. Выше черты — номера граней верхней части фигуры, ниже черты — нижней части. Если мы теперь удалим, например, половину граней, то в зависимости от последовательности их удаления оставшиеся, разрастаясь до пересечения друг с другом, образуют разные формы.

Рис. I.19. Удаление перенумерованных граней бипирамиды при образовании гемиэдрических форм

Гемиморфная гемиэдрия возникает, если удаляются все нижние (или все верхние) грани бипирамиды, например, по закону: $\frac{12}{\times\times}$, где цифры обозначают

Рис. I.20. Образование трапецоэдров:

a — тригонального, *b* — тетрагонального, **c** — гексагонального

оставшиеся грани верхней половины бипирамиды, а крестики — удаленные в нижней ее части. Из бипирамид образуются пирамиды.

* О смысле таких обозначений см. § I. 9.

Если из наиболее полногранных дигексагональной, дитетрагональной и дитригональной бипирамид удалять грани по закону $\frac{1\times}{\times 2}$, то образуются трапецоэдры, соответственно гексагональный, тетрагональный и тригональный (рис. I.20). Так как при этом исчезают все плоскости симметрии, образуется правая или левая энантиоморфные формы в зависимости от того, выбраны ли для удаления грани по законам $\frac{1\times}{\times 2}$ или $\frac{\times 2}{1\times}$. Если по тем же законам удалить грани ромбической бипирамиды (рис. I.21, *а*), то образуются энантиморфные ромбические правый и левый тетраэдры (рис. I. 21, *b*). Такая форма гемиэдрии называется энантиоморфной.

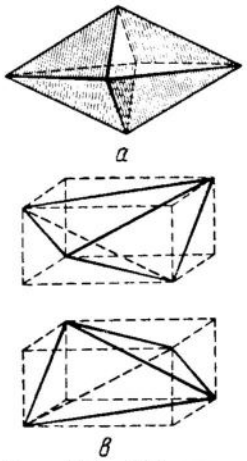


Рис. I.21. Образование ромбических тетраэдров

Если по тому же закону удалять грани простых тетрагональной и гексагональной (рис. I. 22) бипирамид, то в первом случае (*а*) возникает тетрагональный тетраэдр (сфеноэдр), во втором — ромбоэдр (*b* — вытянутый или *c* — сплющенный). Энантиоморфизм не наблюдается: фигуры имеют плоскости симметрии, и «левая» и «правая» формы пространственно совмещаются друг с другом.

Если произвести удаление граней дитетрагональной и дигексагональной бипирамид (рис. I. 23, *а*, *b*) по закону $\frac{1\ 2\times\times\ldots}{\times\times\ 3\ 4\ \ldots}$, то возникают соответствующие скаленоэдры (рис. I. 23, *c* и *d*). Так как плоскости симметрии проходят между гранями 1 и 2, соответственно 3 и 4, то, в отличие от трапецоэдров, у скаленоэдров они сохраняются.

Из 15 кубических простых форм голоэдрической является 48-гранник

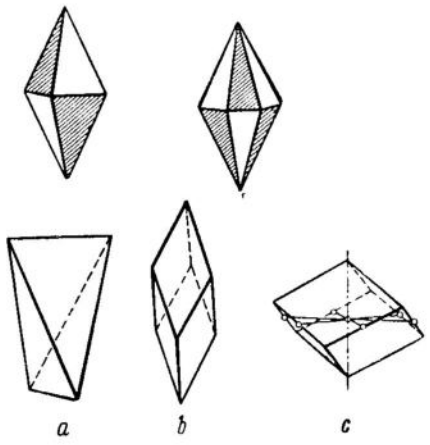


Рис. I.22. Образование тетрагонального тетраэдра и ромбоэдров — вытянутого и сплющенного

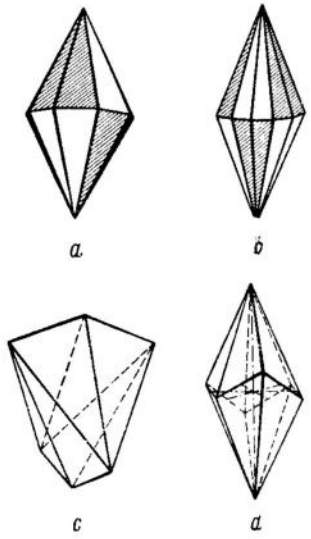


Рис. I.23. Образование скаленоэдров

гексаоктаэдр. Удаляя в разном порядке те или иные грани, получаем различные неполногранные формы. Количество граней, встречающееся в различных простых формах, соответствует кристаллографическому ряду чисел.

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

§ 7. О СТЕРЕОГРАФИЧЕСКОЙ ПРОЕКЦИИ

Метод стереографической проекции разработан Ф. Нейманом, В. Х. Миллером, А. В. Гадолиным, Е. С. Федоровым, Г. В. Вульфом и др. В его основе лежит тот факт, что размеры, взаимное расстояние граней и ребер кристалла или их расстояние от какой-либо одной точки, взятой внутри его, не являются существенными признаками. Они зависят от внешних причин. Существенным признаком для граней и ребер данного кристаллического вещества является их взаимный наклон. Поэтому для удобства изучения все грани и ребра кристалла переносят мысленно в одну и ту же точку O пространства параллельно самим себе и эту совокупность граней и ребер называют кристаллическим пучком, а точку O — центром пучка. В ту же точку переносят параллельно самим себе все направления и плоскости, характеризующие оптические и многие другие физические свойства кристалла (рис. I.24).

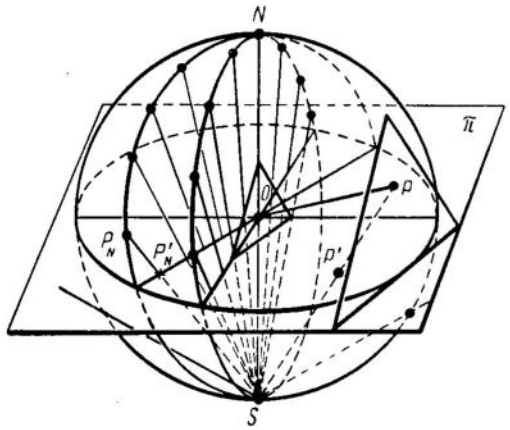


Рис. I.24. Построение стереографической проекции

Из центра пучка O произвольным радиусом описывают шар, именуемый шаром проекции. Через экватор шара проводят плоскость π, которая называется плоскостью проекции. Диаметр шара $N - S$, перпендикулярный плоскости π, называется осью проекции. Точка S (N) называется точкой зрения. Она совпадает с южным (северным) полюсом шара. На поверхности шара мысленно проводят сетку меридианов и параллелей (долгот и широт).

Для построения стереографической проекции грани восставим в точке O перпендикуляр OP к данной грани (рис. I.24) до пересе-

чения с поверхностью шара в точке P, именуемой полюсом грани. Для определения положения точки P на шаре достаточно знать полярные координаты в градусах (0 — 360°) долготы и (0 — 90°) широты.

Соединив точку P, лежащую в северном полушарии, с полюсом S прямой PS, найдем в пересечении последней с плоскостью экватора точку P_1 — проекцию точки P. Проекция полюса N лежит в центре круга проекции (в точке O); если точки лежат на экваторе, они совпадают со своими проекциями P'. Проекции P' точек P (лежащих в верхнем полушарии на меридианах) находятся на прямых линиях, проходящих через O.

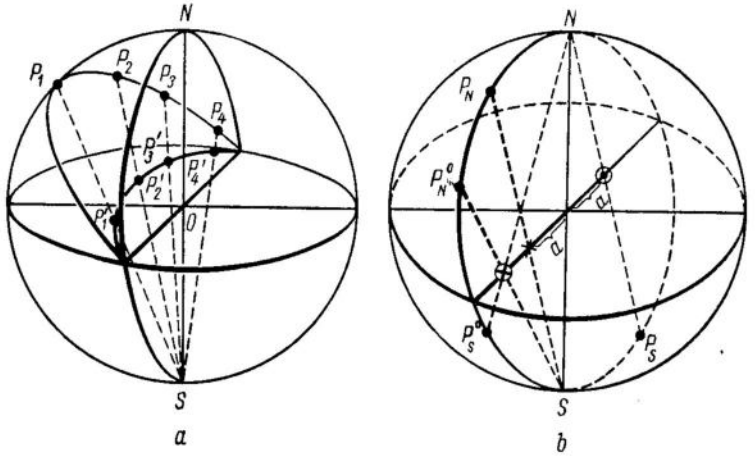


Рис. I. 25. Стереографические проекции точек:
a — на дугах, по которым пересекаются плоскости с поверхностью шара, b — на меридианах

Согласно теореме, проекция окружности есть окружность; в частном случае проекции точек, лежащих на параллели, образуют круг с центром в точке O, а проекции точек, лежащих на окружности (дуге большого круга), по которой пересекается с поверхностью шара любая плоскость, проходящая через его центр O под углом к оси NS, отличным от 0 и 90°, также лежат на дугах круга. Хордой этих дуг является диаметр круга, по которому плоскость л пересекает плоскость экватора (рис. I.25, a).

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

Точки северного и южного полушарий обозначаются соответственно $+$ (или ●) и ○. На рис. I.25 показаны проекции точек P_N^e и P_S^o. Если две точки P_N и P_S обоих полушарий лежат на одном меридиане и на одинаковом градусе северной (соответственно, южной)

широты, их проекции совпадают, что обозначается ⊕ или ⊙. Если точки P_N и P_S находятся в диаметрально противоположных частях полушария, их проекции будут лежать на прямой, проходящей через центр, но по разные стороны от последнего (рис. I.25, b).

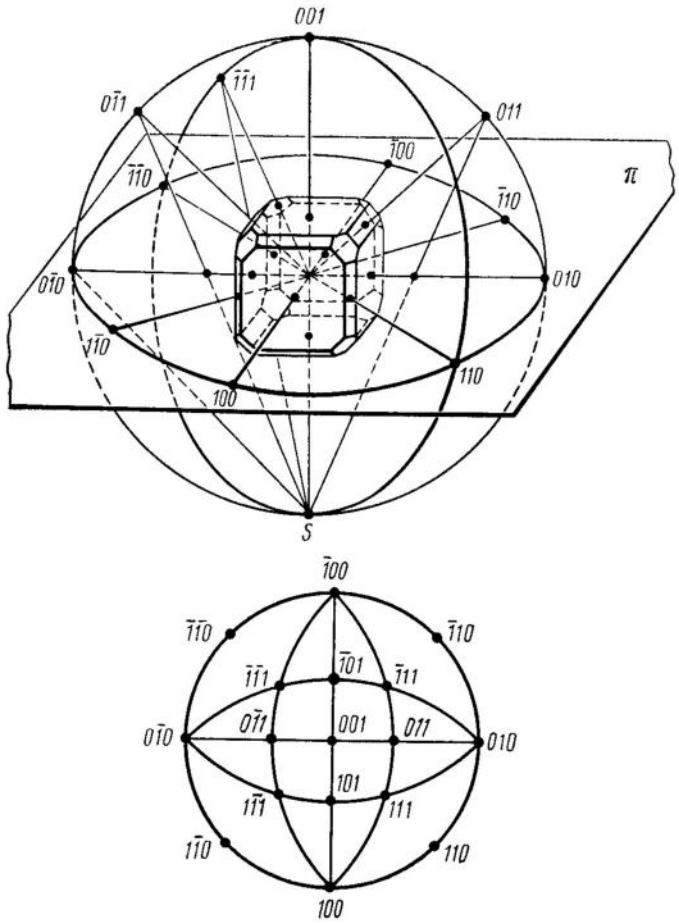


Рис. I.26. Построение стереографической проекции кристалла

На рис. I.26, a показано построение стереографической проекции кристалла, а на рис. I.26, b — сама проекция.

Так как любое направление в кристалле может быть задано точкой, образуемой пересечением вектора, характеризующего это направление, со сферой, то очевидно, что все горизонтальные направления, «полюса» которых будут лежать на вертикальных гранях,

проектируются на экваторе, все вертикальные — в центре проекции и т. д.

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

§ 8. СХЕМА ВЫВОДА ВОЗМОЖНЫХ ВИДОВ СИММЕТРИИ

Вывод видов симметрии осуществим по следующей схеме. Выделим пять исходных простых форм, образованных минимумом элементов симметрии. Эти пять форм отвечают пяти простейшим видам симметрии, или пяти исходным ступеням:

I. Примитивная, ось 1, моноэдр.

II. Центральная, центр инверсии, пинакоид.

III. Планальная, плоскость симметрии, диэдр безосный.

IV. Аксиальная, ось 2, диэдр осевой.

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

Первые два вида симметрии C_1 и C_i составляют *триклинную*, следующие три C_S, C_2 и C_{2h} — *моноклинную* сингонии (табл. I.4).

В качестве примера рассмотрим первые две ступени. Кристаллы I ступени не имеют элементов симметрии (табл. I.4). У кристаллов II ступени (центральной) вследствие наличия только центра инверсии имеются лишь попарно равные, параллельные и обратно направленные грани (например, у кристалла анортита, рис. I.8 и стр. 46).

Для вывода следующих видов симметрии к исходным пяти ступеням добавляют ось 2. Ступени III, IV и V дают три новых вида симметрии *ромбической* сингонии (табл. I.5).

Добавив к исходным пяти ступеням ось 3, получим пять видов симметрии *тригональной* (ромбоэдрической) сингонии (табл. I.6).

К исходным пяти ступеням добавим ось 4 и получим пять видов симметрии *тетрагональной* сингонии; добавив ось $\bar{4}$, получим еще два новых, т. е. всего семь видов симметрии тетрагональной сингонии (табл. I.7).

Добавив к исходным пяти ступеням ось 6, получим пять видов симметрии; добавив ось $\bar{6}$, — еще два вида, т. е. всего семь видов симметрии *гексагональной* сингонии (табл. I.8).

Наконец, добавляя к исходным пяти ступеням две оси 3, получим пять видов симметрии *кубической* сингонии (табл. I.9).

Всего, таким образом, получаем: в низших трех сингониях — восемь, в средних (с главными осями 3, 4, $\bar{4}$, 6 и $\bar{6}$) — девятнадцать и в высшей — пять, всего тридцать два вида симметрии.

Рассмотрим табл. I.9. Характерным признаком кубической сингонии являются не оси 4, как часто полагают (у трех кубических видов симметрии T, T_h, T_d ее вообще нет), а четыре оси 3 (т. е. 3^4). Вводя две оси 3, которые могут располагаться (см. § I.5) только под

Вывод видов симметрии триклинной и моноклинной сингоний Таблица I.4

1	Примитивная I (полярная)	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V
1а	I моноэдр	II пинакоид	III диэдр безосный	IV диэдр осевой	V призма
2	1	$\bar{1}$	m	2	$2m1$
4	Моноэдрический агирно-примитивный $C_1 - 1$*	Пинакоидальный; агирно-центральный $C_i - 1$	Диэдрический планальный; моногирно-планальный $C_S - m$	Диэдрический осевой; моногирно-аксиальный $C_2 - 2$	Призматический; моногирно-планаксиальный $C_{2h} - 2m$
6а	Триклинная сингония			Моноклинная сингония	
7	Кислый винно-кислый стронций $[COOH(CHOH)_2COO]_2Sr$	Анортит $CaOAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	Молочный сахар $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

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

Таблица 1.5

Виды симметрии ромбической сингонии

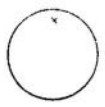
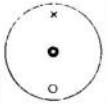
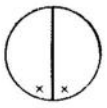
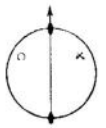
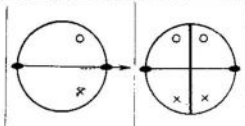
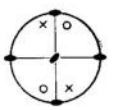
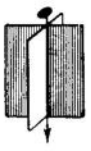
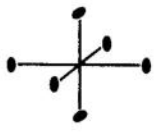
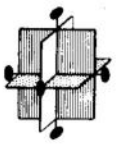
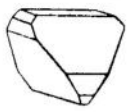
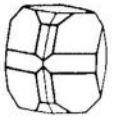
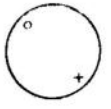
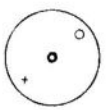
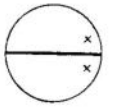
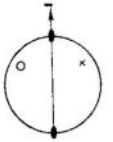
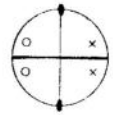
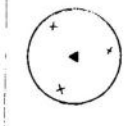
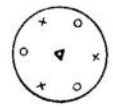
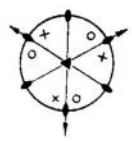
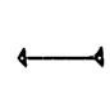
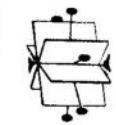
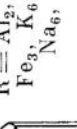
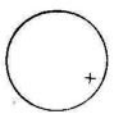
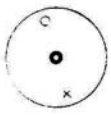
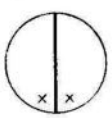
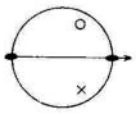
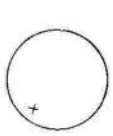
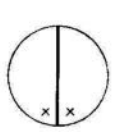
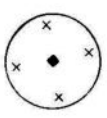
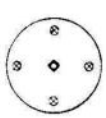
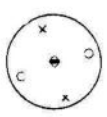
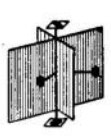
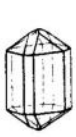
1	Примитивная I (полярная)	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V
2					
2а	Поворотная ось 2-го порядка				
3					
В табл. I.4—I.9: 1 и 1а. Ступени. 2. Стереограф. проекция исходн. форм. 2а. Добавляемый эл. симметрии. 3. Стереограф. проекция нового вида симметрии. 4 и 5. Совокупн. эл. симметрии. 6. Наим. видов симметрии. 7. Формы кристаллов.					
4					
5			$2\,m_v^2$	2^3	$2^3m^3\,\overline{1}$
6			Ромбопирамидальный, дигирно-планальный C_{2v} — mm	Ромботетраэдрический, дигирно-аксиальный D_2 — 222	Ромбодипирамидальный, дигирно-планаксиальный $V_h = D_{2h}$ — — mmm
7			Каламин, гемиморфит $Zn_2(OH)_2SiO_3$ 	Эпсомит, английская соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  Рвотный камень, винокислый антимонил калия $[(CHOH)_2(COO)_2] \cdot K \cdot SbO \cdot H_2O$ 	Сера  Иод 

Таблица 1.6

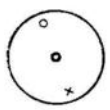
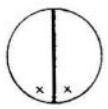
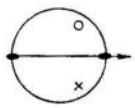
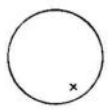
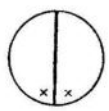
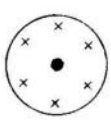
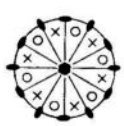
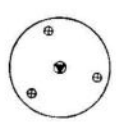
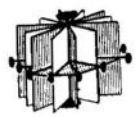
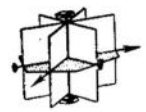
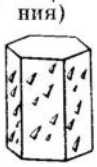
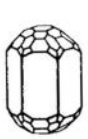
Виды симметрии тригональной сингонии

1	Примитивная I (полярная)	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V
2					
2а	Поворотная ось 3-го порядка (тригира)				
3					
4					
5	$\overline{3} = 3\overline{1}$	$3\,m_v^3$	32	$32\,3\,m_v\overline{1}$	
6	Тригонально-пирамидальный; тригирно-примитивный C_3 — 3	Ромбоэдрический; тригирно-центральный C_{3i} — $\overline{3}$	Дитригонально-пирамидальный; тригирно-планальный C_{3r} — $3\,m$	Тригонально-трапецоэдрический; тригирно-аксиальный D_3 — 32	Дитригонально-скаленоэдрический; тригирно-планаксиальный D_{3d} — $3\,m$
7	Периодат натрия $NaIO_4 \cdot 3H_2O$ 	Доломит $CaMgCO_3$ 	Турмалин $Si_8O_{29}(BOH)_4R_3Al_6$, где $R = Al_2$, Mg_3, Fe_3, K_6, Li_6, Na_6, H_6 	Низкотемпературный кварц SiO_2 	Кальцит $CaCO_3$ 

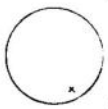
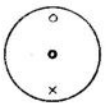
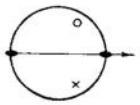
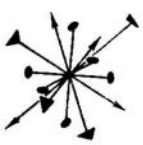
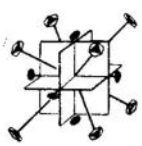
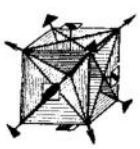
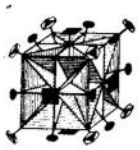
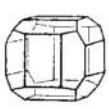
Виды симметрии тетрагональной сингонии

1	Полярная (примитивная) I	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V	Инвертная I	Планинвертная III (IV)
2							
2а	Поворотная ось 4-го порядка (тетрагира)					Инверсионная ось 4-го порядка (тетрагироида)	
3							
4							
5	4_1	$4\ m_h\ 1$	$4m_v^1$	42^4	$42^4 m_v^4 m_h\ \bar{1}$	$\bar{4}$	$42^2 m_r^2$
6	Тетрагонально-пирамидальный; тетрагирно-примитивный $C_4 - 4$	Тетрагонально-бипирамидальный; тетрагирно-центральный $C_{4h} - 4/m$	Дитетрагонально-пирамидальный; тетрагирно-планальный $C_{4v} - 4\ mm$	Тетрагонально-трапецоэдрический; тетрагирно-аксиальный $D_4 - 42$	Дитетрагонально-бипирамидальный; тетрагирно-планаксиальный $D_{4h} - 4\ mmm$	Тетрагонально-тетраэдрический; тетрагироидопримитивный $S_4 - \bar{4}$	Тетрагонально-скаленоэдрический; тетрагироидопланальный $V_{2d} = D_{2d} - \bar{4}2$
7	Вульфенит $PbMoO_4$ 	Шеелит $CaWO_4$ 	Сукциниодимид $C_4H_4O_2NI$ 	Трихлорацетат калия (CCl_3COOK, CCl_3COOH) 	Касситерит SnO_2 	Пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ 	Медный колчедан $CuFeS_2$ 

Виды симметрии гексагональной сингонии

1	Примитивная I (полярная)	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V	Инвертная I′	Планинвертная III′ (IV′)
2							
2а	Поворотная ось 6-го порядка (гексагира)					Инверсионная ось 6-го порядка (гексагироида)	
3							
4							
5	6	$6m_h\bar{1}$	$6m_v^6$	62^6	$62^6m_v^6m_h\bar{1}$	$\bar{6}=3m_h$	$\bar{6}2^3\,|\,m_v^3=32^3\,|\,m_v^3m_h$
6	Гексагонально-пирамидальный; гексагирно-примитивный C_6-6	Гексагонально-бипирамидальный; гексагирно-центральный $C_{6h}-6/m$	Дигексагонально-пирамидальный; гексагирно-планальный $C_{6v}-6mm$	Дигексагонально-трапецоэдрический; гексагирно-аксиальный D_6-62	Дигексагонально-бипирамидальный; гексагирно-планаксиальный $D_{6h}-6\,mmm$	Тригонально-дипирамидальный; гексагироидопримитивный $C_{3h}-\bar{6}$	Дитригонально-бипирамидальный; гексагироидопланальный $D_{3h}-\bar{6}m2$
7	Нефелин (только по фигурам травления) 	Апатит $Ca(Cl,F,OH)_2\,3Ca_3(PO_4)_2$ 	Гренокит CdS 	Высокотемпературный кварц 	Берилл $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ 	Нет надежных примеров Ag_2HPO_4?	Бенитоит $BaTiSi_3O_9$ 

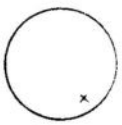
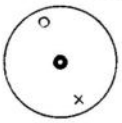
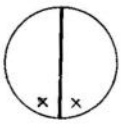
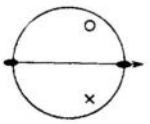
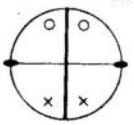
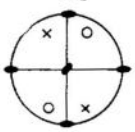
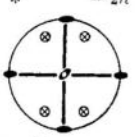
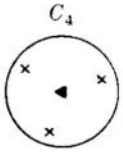
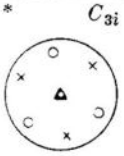
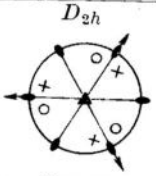
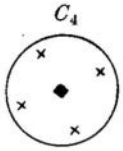
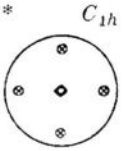
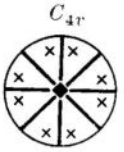
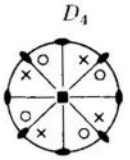
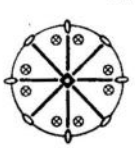
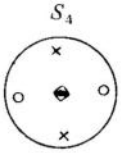
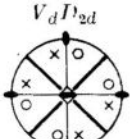
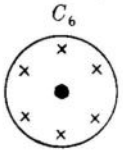
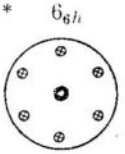
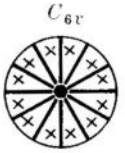
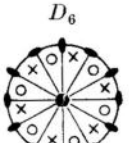
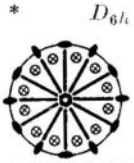
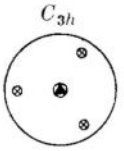
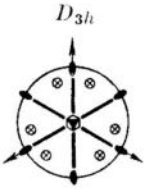
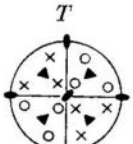
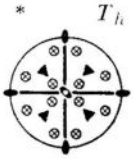
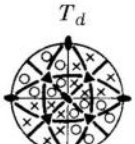
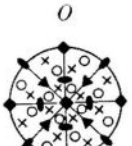
Виды симметрии кубической сингонии

1	Примитивная I (полярная)	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V
2					
2а	Две оси 3 под углом 109°28′ друг к другу				
3					
4					
5	$3^4 2^3$	$3^4 2^3 m^3 \bar{1}$	$3^4 2^3 m^6$	$3^4 4^3 2^6$	$3^4 4^2 2^6 m^9 \bar{1}$
6	Пентагонтритетраэдрический; полигирно-примитивный $T - 23$	Дидодекаэдрический; полигирно-центральный $T_h - m3$	Гексатетраэдрический; полигирно-планальный $T_d - \bar{4}3m$	Пентагонтриоктаэдрический или гироэдрический; полигирно-аксиальный $O - 43$	Гексаоктаэдрический; полигирно-планаксиальный $O_h - m3m$
7	$NaClO_3$ 	FeS_2 пирит 	ZnS сфалерит 	NH_4Cl * нашатырь  фигуры травления 	CaF_2  гроссуляр $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ 

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

Таблица I.10

Стереографические проекции 32 видов симметрии

Примитивная I	Центральная II	Планальная III	Аксиальная IV	Планаксиальная V	Инвертная I′	Планинвертная III′
C_1  триклинная гемиэдрия (1)	* C_i  триклинная голоэдрия (2)	C_s  моноклинная гемиэдрия (2)	C_2  моноклинная *гемиморфная* гемиэдрия (2)	* C_{2h}  моноклинная голоэдрия (4)	Жирной чертой обведены 8 видов симметрии, образованные только 1 элементом симметрии 1, 2, 3, 4, 6, 1, $\bar{2}$ (=m), $\bar{4}$. Звездочкой в левом верхнем углу отмечены 11 видов симметрии, имеющие центр инверсии. В скобках – количество точек в общих положениях. Эти числа 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 48 образуют кристаллографический ряд чисел. Наименования по IT	
см. C_2	см. C_{2h}	C_{2v}  ромбическая *гемиморфная* гемиэдрия (4)	D_2  ромбическая *энантиоморфная* гемиэдрия (6)	* D_{2h}  ромбическая голоэдрия (8)		
C_4  ромбоэдрическая тетартоэдрия (3)	* C_{3i}  гексагональная тетартоэдрия 2-го рода (6)	C_{3r}  ромбоэдрическая *гемиморфная* гемиэдрия (6)	D_{2h}  ромбоэдрическая гемиэдрия (6)	* D_{3d}  ромбоэдрическая голоэдрия (12)		
C_4  тетрагональная тетартоэдрия (4)	* C_{1h}  тетрагональная *параморфная* гемиэдрия (8)	C_{4r}  тетрагональная *гемиморфная* гемиэдрия (8)	D_4  тетрагональная *энантиоморфная* гемиэдрия (8)	* D_{4h}  тетрагональная голоэдрия (16)	S_4  тетрагональная тетартоэдрия 2-го рода (4)	V_dD_{2d}  тетрагональная гемиэдрия 2-го рода (8)
C_6  гексагональная тетартоэдрия (6)	* 6_{6h}  гексагональная *параморфная* гемиэдрия (12)	C_{6r}  гексагональная *гемиморфная* гемиэдрия (12)	D_6  гексагональная *энантиоморфная* гемиэдрия (12)	* D_{6h}  гексагональная голоэдрия (24)	C_{3h}  тригональная параморфная гемиэдрия (6)	D_{3h}  тригональная голоэдрия (12)
T  кубическая тетартоэдрия (12)	* T_h  кубическая *параморфная* гемиэдрия (24)	T_d  кубическая *гемиморфная* гемиэдрия (24)	O  кубическая *энантиоморфная* гемиэдрия (24)	* O_h  кубическая голоэдрия (48)		

углами 109°28,′2 (дополнительный 70°31′8) и совпадают с объемными диагоналями куба, мы сразу получаем, что одна ось 3 повторяется второй осью три раза и образуются четыре полярные оси 3, а значит и три биполярные оси 2, проходящие через центры граней куба (рис. 1.27) (вид симметрии Т—23).

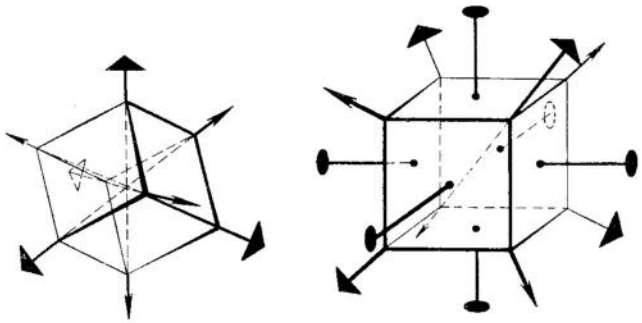


Рис. 1.27. Вид симметрии T—23

В случае *центральной* ступени добавляется центр инверсии. Оси 3 становятся биполярными, появляются три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Сохраняются три оси 2, лежащие в их пересечении (класс T_h—$m3$) (рис. I.28, табл. I.9).

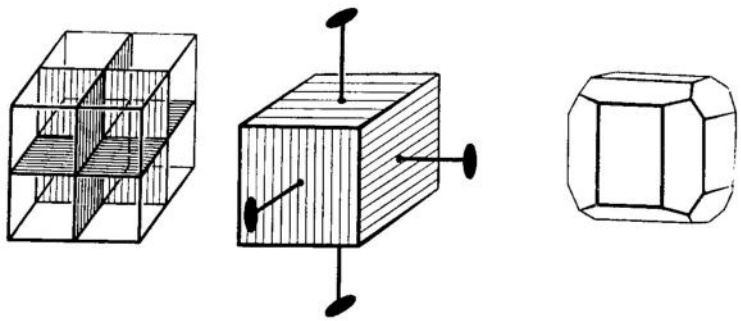


Рис. 1.28. Вид симметрии T_h — $m3$

В случае *планальной* ступени к четырем полярным осям 3 добавляется плоскость симметрии. Если она параллельна стороне куба, получаем такой же результат, как и в предыдущем случае. (Вид симметрии T_h.) Но если провести плоскость симметрии через два противоположных ребра куба по диагонали грани, получится новый вид симметрии T_d — $\bar{4}3m$ с четырьмя полярными осями 3, шестью плоскостями симметрии, тремя осями 2.

В случае *аксиальной* ступени к четырем полярным осям 3 ↑ * и трем осям 2 добавляется ось 2 (рис. I.29). Она может пройти только через середины противоположных ребер. Тогда четыре оси 3 становятся биполярными; оси 2, проходящие через центры противоположных граней куба, превращаются в оси 4. Возникает вид симметрии O—$43 : 3^4 4^3 2^6$.

Наконец, *планаксиальная* ступень образует вид симметрии O_h — $m3m$: $3^4 4^3 2^6 m^9 \bar{1}$.

Стереографические проекции 32 видов симметрии, определяющих 32 класса кристаллов, сопоставлены в табл. I.10.

Важнейшие полупроводники распределяются по классам кристаллов следующим образом.

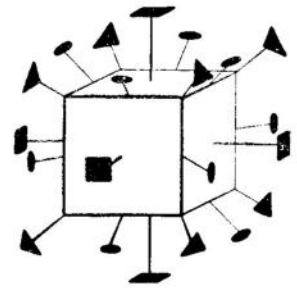


Рис. I.29. Вид симметрии O—43

Кубическая сингония; классы O_h — $m3m$: C (алмаз), кремний, германий, серое олово, PbS, PbSe, PbTe, CdO, Cu_2O, Ag_2O, Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn и T_d — $43m$: ZnS, CdS, CdTe, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, ZnP, ZnAs, ZnSb.

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

Тригональная сингония; класс D_3 — 32: Se и др.

§ 9. ЗАКОН РАЦИОНАЛЬНЫХ ОТНОШЕНИЙ

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

Напомним, что в аналитической геометрии положительным направлением часто считают (рис. I.30, *а*) для оси x — вперед к читателю, для оси y — вправо от читателя и для оси z — вверх.

В некоторых случаях (гексагональная сингония) пользуются не тремя, а четырьмя осями, из которых одна совпадает с осью 6, а три другие лежат в плоскости, перпендикулярной оси 6, проходя через противоположные ребра призмы (бипирамиды) (рис. I.30, *b*, *c*). Положительное направление на рис. I.30 показано стрелками на концах осей. Систему координат кристалла иногда называют «крест осей».

* Стрелка обозначает, что ось полярная.

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

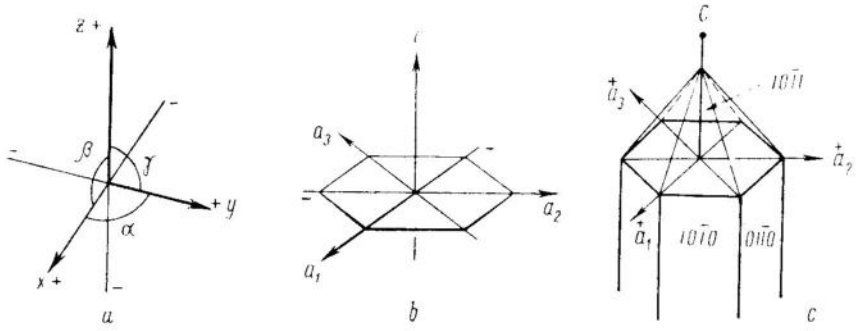


Рис. I.30. Направление кристаллографических осей:
a — 3 оси; *b*, *c* — 4 оси (гексагональная сингония)

При описании внешней формы кристалла нас интересуют, собственно, не абсолютные значения осевых единиц, а их отношение ($a : b : c$). Кристаллам разных сингоний отвечают следующие характеристики: кубическая — $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; тетрагональная — $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; ромбическая — $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; тригональная — $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$; моноклинная — $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$; триклинная — $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$; гексагональная — углы между осями *a* равны 120°, между осью *c* и осями *a* 90°. Совокупность углов между осями и отношений осевых единиц называют иногда «метрикой» данного вида кристаллов.

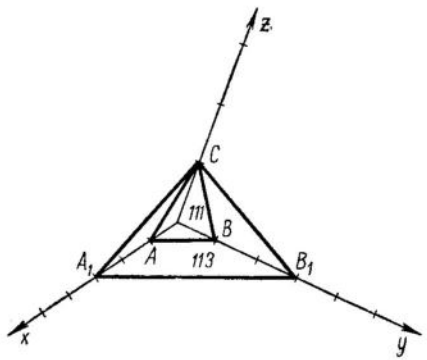


Рис. I.31. Закон рациональных отношений

Для нахождения осевых единиц кристалла одну из граней кристалла, которая пересекает все три оси координат, принимают за единичную грань. Единичной гранью называется грань, пересекающая оси на расстоянии одной осевой единицы от центра. Грань ABC на рис. I.31 является единичной.

Положение любой грани кристалла можно задать так называемыми параметрами грани x, y, z.

Параметрами грани называются величины отрезков, отсекаемых плоскостью грани на осях, причем за единицу приняты величины отрезков, отсекаемых единичной гранью.

Если оси координат принимать параллельными ребрам кристалла и параметры граней измерять осевыми единицами (отсекаемыми единичной гранью), то при таком методе характеристики положения граней выявляется весьма важный закон — второй закон кристаллографии, закон рациональных отношений:

Параметры любой грани кристалла x, y, z, выраженные в осевых единицах, относятся как простые целые числа.

Отношение осевых отрезков $a : b : c$ и углы, характерные для различных сингоний (рис. I.30, *a*), непосредственно зависят от конфигураций соответствующих бипирамид (или призм).

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

Индексы грани — это величины, обратно пропорциональные параметрам грани x, y, z.

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

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

Совокупность индексов грани называется символом грани. Символ грани в общем случае записывается (hkl); символ единичной грани (111).

Если грань пересекает отрицательные направления осей, символ запишется ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$); ($h\bar{k}l$) означает, что грань пересекает положительные направления осей x и l и отрицательное направление оси y.

Найдем, например, символ грани с параметрами: $x = 3$, $y = 3$, $z = 1$ (см. грань A_1B_1C, рис. I.31); $x : y : z = 3 : 3 : 1$.

Отношение индексов граней

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

Приведем дроби к общему знаменателю, который после этого отбросим. Получим $h : k : l = 1:1:3$. Следовательно, символ грани (113).

Если грань параллельна одной из осей, например x, отношение ее параметров запишется: $x : y : z = \infty : y : z$

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

символ данной грани ($0kl$).

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

Так как для кубической системы $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, то, выбрав декартовы координаты, поскольку оси их параллельны ребрам куба и осям 4, найдем, что (как видно из рис. I.26) каждая грань куба перпендикулярна одной из осей и параллельна двум другим. Символ передней грани куба — (100), правой — (010), верхней — (001), задней — $(\bar{1}00)$, левой — $(0\bar{1}0)$, нижней — $(00\bar{1})$.

Грани ромбического додекаэдра получат символ (110), грани октаэдра — (111) и т. п. Символ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ означает грань октаэдра в передней левой нижней его части (см. рис. I.18).

Иногда представляет затруднения разобраться в символах граней гексагональных кристаллов, состоящих из четырех чисел, соответственно четырем осям (см. рис. I.30, *b*). На рис. I.30, *c* показаны обозначения нескольких граней гексагональной призмы и пирамиды. Индексы 0 на втором месте означают, что грань параллельна оси a_2. Индекс 0 на четвертом месте — что она параллельна оси *c*. Индекс 1 — что грань пересекает положительный, индекс $\bar{1}$ — отрицательный концы соответствующих осей.

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

Направление, перпендикулярное грани (*hkl*), например (100), обозначается [100]. Совокупность направлений, перпендикулярных граням {*hkl*}, например {100}, обозначается $\langle hkl \rangle$, в нашем примере $\langle 100 \rangle$. В [13] отражен метод обозначений по В. А. Франк-Каменецкому.

§ 10. ФОРМА КРИСТАЛЛА И ЕГО ВИД СИММЕТРИИ

В одной и той же сингонии вещества, относящиеся к классам кристаллов с более низкой симметрией, весьма часто кристаллизуются в формах, внешне похожих на формы кристаллов, относящихся к классам с более высокой симметрией. Так, например, пирит (класс T_h) часто кристаллизуется в кубах совершенно правильной формы (как и NaCl, класс O_h), но покрытых штриховкой (см. рис. I.28 и табл. I.9). По одной только геометрической форме нельзя однозначно решить, к какому из пяти классов кубической сингонии следует отнести кристалл пирита.

Если сопоставить штрихованный куб пирита с пентагондолекаэдрос или комбинацией последнего с кубом (см. рис. I.28 и табл. I.9), нетрудно обнаружить, что штриховка граней куба параллельна длинным ребрам пентагондодекаэдра и характеризует симметрию пирита, показывая, что, например, ось 4 у куба, образованного пиритом, отсутствует и вместо нее через центры граней проходят оси 2.

(Рассматривая куб как группу точек, фиксированных в его вершинах, нетрудно представить, в каких случаях три оси 4, несмотря

на «кубическое» расположение точек, могут исчезнуть. Это будет иметь место, если, например, точки в вершинах имеют симметрию цилиндра или эллипсоида.)

Поэтому, хотя во всех классах кубической сингонии вещества могут кристаллизоваться в виде куба (или комбинации куба с другой формой), геометрически совершенный куб кристалла другого класса, чем O_h, не имеет положенного геометрическому кубу комплекса элементов симметрии ($3^4 4^3 2^6 m^9 \bar{1}$), ибо его физические (кристаллографические) свойства не отвечают его форме и, например, куб в классе T или T_h не имеет осей 4.

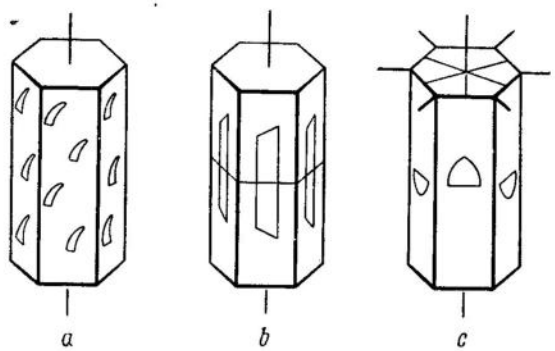


Рис. I.32. Фигуры травления
a — нефелина, *b* — апатита, *c* — кальцита

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

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

На рис. I.32 сопоставлены фигуры травления нефелина, апатита и кальцита. Мы ясно видим, что нефелин имеет только ось 6 и относится к классу C_6—6, апатит имеет симметрию $6/m$ и относится к классу C_{6h}—$6/m$, а кальцит имеет симметрию $32^3 m_v^3$ и принадлежит к классу D_{3d} тригональной сингонии: три оси 2 проходят через ребра призмы, три плоскости m_v — через середины ее граней.

Оговоримся, что исследования разных свойств кристаллов разными методами по-разному выявляют симметрию внутреннего строения кристалла. Например, изучение скорости прохождения света приводит к выводу о более высокой симметрии кристалла (так, все кристаллы кубической сингонии изотропны в отношении скорости света и неотличимы таким образом друг от друга). Травление обычно

(но не всегда) позволяет открыть пониженную (по сравнению с симметрией внешней формы) симметрию кристалла, причем на результат влияет также наличие в травителе примесей и другие факторы.

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

§ 11. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА. ТРАНСЛЯЦИЯ. ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ГРУППЫ

Пространственная решетка. Понятие об элементарной ячейке. Уже давно в кристаллографии наметилась тенденция объяснять симметрию формы и свойства кристаллов тем, что кристалл слагается из более мелких «кирпичиков», несущих в себе все элементы его симметрии. Мысленное дробление его приводит, в конце концов, к некоторому элементарному многограннику (рис. I.33, *а*), сохраняющему все элементы симметрии и структуры исходного кристалла и теряющему эти свойства при дальнейшем дроблении.

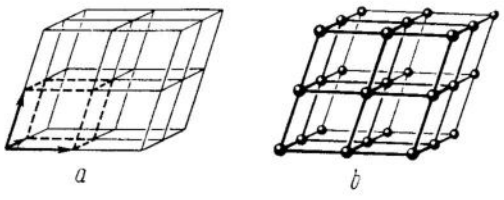


Рис. I.33. Пространственная решетка и элементарная ячейка

Однако теория впоследствии эволюционировала к представлениям о пространственной решетке как бесконечной системе узлов, составляющих бесконечные ряды плоских сеток (рис. I.33, *b*), что позволило создать теорию кристаллической структуры в ее современном виде.

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

Трансляция. Представим себе бесконечный ряд кристаллографических точек, расположенных по прямой линии на одном и том же расстоянии a одна от другой, определяемом величиной и направлением бивектора $\pm\boldsymbol{\tau}_a$ (рис. I.34).

Операция бесконечного количества смещений в направлении и на расстояние $\boldsymbol{\tau}_a$, приводящая к образованию из каждой данной точки бесконечного ряда точек, называется *трансляцией*. Все возникающие точки имеют параллельно одинаковое расположение и параллельно одинаковое окружение и называются *параллельно равными*, или *идентичными*.

Расстояние a (скаляр) между двумя ближайшими идентичными точками ряда (вдоль вектора $\boldsymbol{\tau}_a$) называется *периодом идентичности*.

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

При отсутствии бесконечного ряда точек трансляция не имеет места.

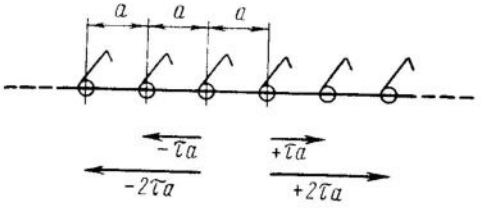


Рис. I.34. Трансляционный ряд

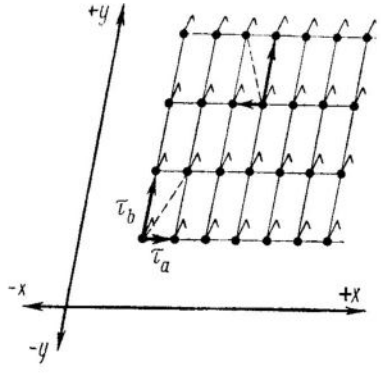


Рис. I.35. Двумерная трансляционная группа. Образование плоской сетки

Двумерная трансляционная группа. Представим себе теперь плоскую сетку, состоящую из бесконечной совокупности узлов (точек), возникающих друг из друга в результате трансляций $\boldsymbol{\tau}_a$ и $\boldsymbol{\tau}_b$ в одном направлении (параллельно оси x) на расстояние a и в другом (параллельном оси y) — на расстояние b (рис. I.35).

Если $\boldsymbol{\tau}_a$ и $\boldsymbol{\tau}_b$ обозначают соответствующие трансляции, то их пространственная совокупность $(\boldsymbol{\tau}_a\boldsymbol{\tau}_b)$ называется *двумерной трансляционной группой*.

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

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

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

трансляционных векторов, подчиняющихся условию

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

где m и n — целые числа.)

Очевидно, что чем меньше период идентичности в направлении данной оси, тем плотнее сидят узлы в данном направлении (рис. I.36).

Параллелограммы (ячейки плоской сетки), имеющие узлы решетки только в вершинах (рис. I.36), называются *однократнопримитивными* или просто *примитивными*. Так как каждый узел принадлежит одновременно четырем соседним параллелограммам, а каждому данному на $^1/_4$, то каждый такой параллелограмм содержит $^1/_4 \cdot 4 = 1$ узел.

Из рис. I.36 очевидно также, что плоскую сетку можно представить себе как построенную из разных примитивных параллелограммов, имеющих одинаковое основание и высоту, а следовательно, одинаковую площадь. С уменьшением расстояний d', d'', d''' между рядами увеличивается расстояние между точками в пределах ряда, т. е. уменьшается плотность узлов.

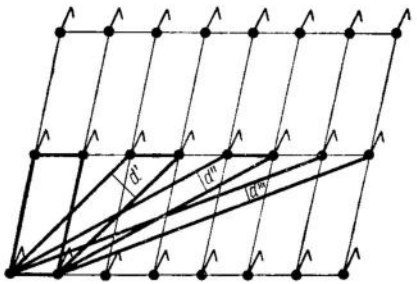


Рис. I.36. Величины межплоскостных расстояний и плотность узлов

В зависимости от выбора трансляционной группы, элементарный параллелограмм может содержать внутри еще 1 узел, а всего 2 узла; внутри еще 2 узла, а всего 3 узла и т. д. (рис. I.37). Если внутри параллелограмма имеется m узлов, его кратность $n = m + 1$. Такие параллелограммы называются двукратно-, трехкратно-..., соответственно n-кратнопримитивными.

Так как данная площадь сетки F *см*^{2} содержит N узлов, то на один узел приходится площадь

$$f = \frac{F}{N}, \qquad (I.3)$$

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

Трехмерная трансляционная группа. Пространственная совокупность трех трансляций $(\tau_a\tau_b\tau_c)$, параллельных осям x, y, z, называется трехмерной трансляционной группой (рис. I.38).

Бесконечная совокупность точек, возникающих при действии на данную точку трехмерной трансляционной группы $(\tau_a\tau_b\tau_c)$, называется *пространственной решеткой*, а расстояния a, b и c между идентичными точками (узлами решетки) — *периодами идентичности* пространственной решетки.

Элементарный параллелепипед — элементарная ячейка пространственной решетки, определяемой трансляционной группой $(\tau_a\tau_b\tau_c)$, — часто называется параллелепипедом повторяемости.

В то время как данной трехмерной трансляционной группе $(\tau_a\tau_b\tau_c)$, действующей на точку, отвечает одна единственная, строго определенная пространственная решетка, данная пространственная решетка может быть образована бесконечным множеством трехмерных трансляционных групп $(\tau_a'\tau_b'\tau_c')$, векторов, подчиняющихся условию

$$\tau' = \pm m\tau_a \pm n\tau_b \pm p\tau_c, \qquad (I.4)$$

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

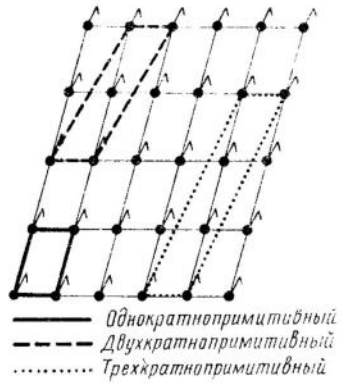


Рис. I.37. Одно-, дву- и трехкратнопримитивные параллелограммы

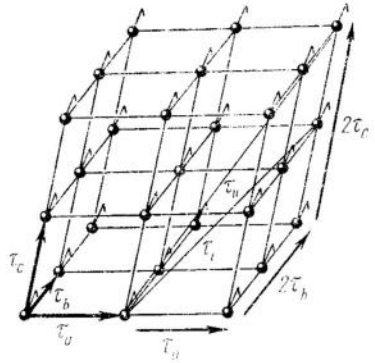


Рис. I.38. Трехмерная трансляционная группа. Образование пространственной решетки $\tau_I = \tau_a + 2\tau_b + \tau_c$; $\tau_{II} = \tau_a + 2\tau_b + 2\tau_c$

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

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

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

Такие параллелепипеды называются соответственно двукратно-, трехкратно-, n-кратнопримитивными. Если объем, занимаемый N узлами пространственной решетки, равен V, то объем, занимаемый

одним узлом, равен

$$v = \frac{\Gamma}{N}, \qquad (1.5)$$

двумя узлами — $2v$, и т. д.

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

Тогда как кратчайшие расстояния между узлами решетки определяются периодами идентичности, межплоскостные расстояния в решетке зависят от выбора плоскостей (сеток). Это отчетливо видно на рис. I.36, который можно представить как проекцию трехмерной пространственной решетки с межплоскостными расстояниями d', d'', d'''.

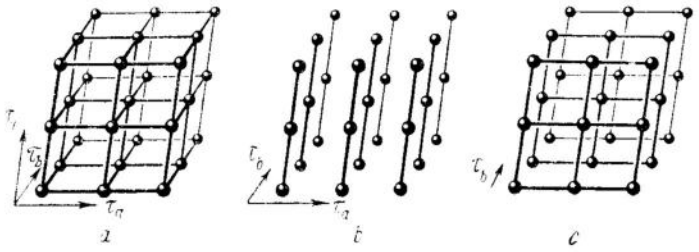


Рис. I.39. Различные способы образования пространственной решетки

Образование пространственных решеток можно представить себе как результат действия: а) трехмерной трансляционной группы на элементарную ячейку (рис. I.33); б) трехмерной трансляционной группы на кристаллографическую точку (рис. I.38, I.39, *a*); в) двумерной трансляционной группы на трансляционный ряд (рис. I.39, *b*) и г) трансляционного вектора на трансляционную двумерную сетку (рис. I.39, *c*). Последние варианты целесообразны при рассмотрении образования кристаллических решеток из цепей, сеток и других структурных элементов (см. § I.17 и I.19).

О сложных пространственных решетках. Рассмотрим простые, примитивные, обозначаемые буквой P решетки, образованные в нашем примере трансляционной группой ($\tau_a\tau_b\tau_c$) кубической сингонии (рис. I.40, *a*).

Если мысленно вдвинуть две таких решетки одну в другую так, что узлы одной из них окажутся в центре элементарных ячеек другой, мы получим объемноцентрированные элементарные ячейки (рис. I.40, *b*). Такие решетки и элементарные ячейки обозначаются буквой I. Вдвинув в исходную P-решетку вторую так, чтобы две вершины второй центрировали две противоположные грани элементарной ячейки

первой решетки, получим кубическую двугранецентрированную элементарную ячейку (рис. I.40, *b*). Если центрированы передняя и задняя грани, ячейка обозначается A, если центрированы левая и правая грани (как на рис. I.40, *b*) — буквой B, если центрированы верхняя и нижняя грани — буквой C. Если таким способом центрируются все грани куба, то мы получаем F-гранецентрированную элементарную ячейку, а путем ее трансляции и решетку (рис. I.40, *c*).

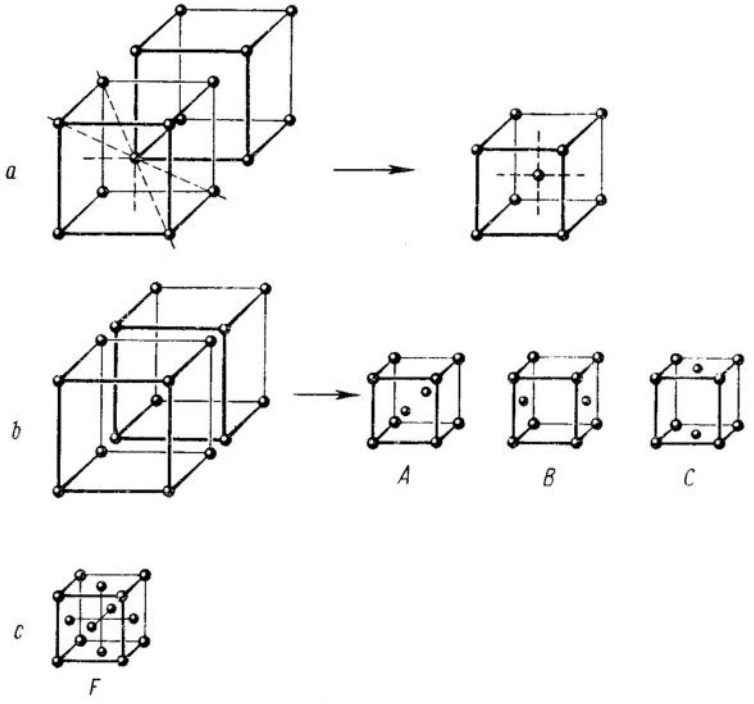


Рис. I.40. Образование кубических

a — объемноцентрированной, *b* — двугранецентрированной и *c* — всесторонне гранецентрированных элементарных ячеек (и решеток)

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

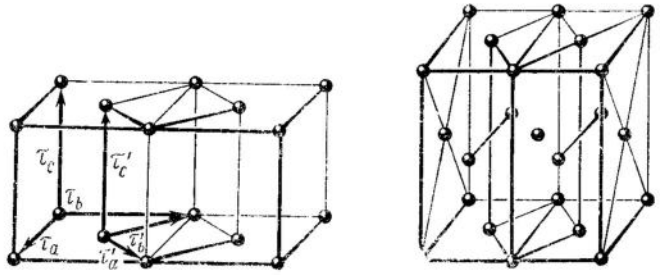
Точка в вершине принадлежит 8 элементарным ячейкам; на ребре между вершинами — 4 элементарным ячейкам; на грани внутри ее периметра — 2 элементарным ячейкам; внутри элементарной ячейки — только ей одной. Поэтому кратность сложных элементарных

ячеек равна сумме структурных дробей:

$$\text{для I-ячейки} \quad n = \frac{8}{8} + \frac{1}{1} = 2,$$

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

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

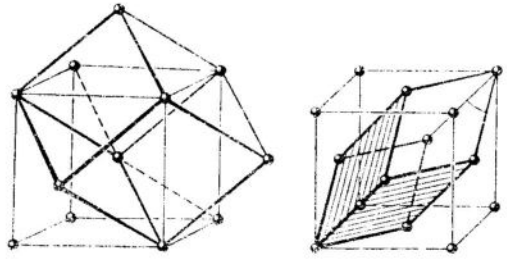


a *b*

Рис. I.41. Выбор различных тетрагональных элементарных ячеек в одной и той же пространственной тетрагональной решетке:

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

находятся в прямом и наглядном соответствии с симметрией самой решетки, иногда не находятся. Примером первого случая является



a *b*

Рис. I.42. Выбор ромбоэдрических элементарных ячеек для описания кубических пространственных решеток и переход к ромбоэдрической решетке

т е т р а г о н а л ь н а я С-ячейка, соответственно F-ячейка. Выбрав вместо трансляционных групп $(\tau_a\tau_b\tau_c)$ трансляционные группы $(\tau_a'\tau_b'\tau_c)$, как показано на рис. I.41, мы получаем т е т р а г о н а л ь -

н ы е однократнопримитивную P-ячейку, соответственно I-ячейку. (См. также структуру ZrH_2, рис. II.32.) Примером второго случая является замена к у б и ч е с к и х I- и F-ячеек ромбоэдрическими элементарными ячейками с углами $\alpha = 109°28$ (рис. I.42, *a*) в первом случае и 60° (рис. I.42, *b*) — во втором. Очевидно, однако, что описывать *n*-кратнопримитивные к у б и ч е с к и е решетки однократно-

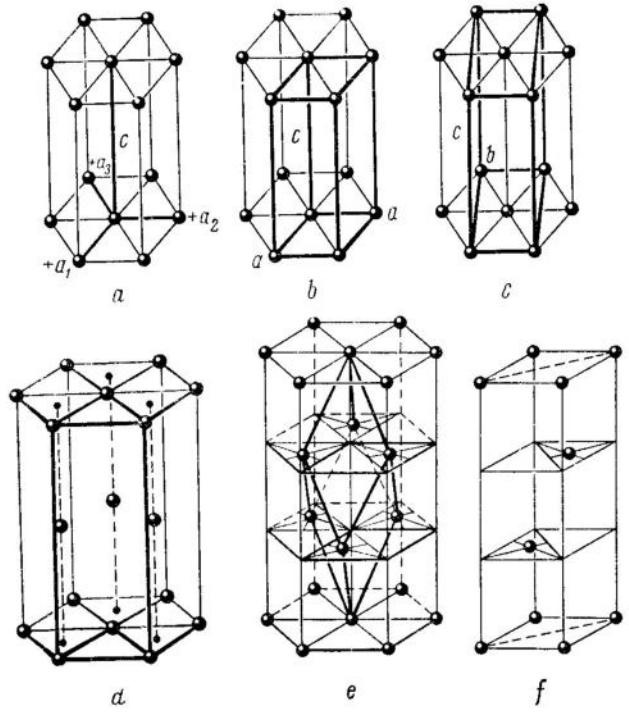


Рис. I.43. Различные способы выбора элементарной ячейки в гексагональной пространственной решетке

примитивными р о м б о э д р и ч е с к и м и элементарными ячейками в большинстве случаев нецелесообразно, ибо характер сингонии не будет наглядно виден. На рис. I.43, *e* показан тот же ромбоэдр, но отчетливо видна ромбоэдрическая решетка. Если угол ромбоэдра равен 60°, то эта решетка оказывается плотной кубической упаковкой, совершенно тождественной кубической решетке, представленной на рис. I.42, *b*. На рис. I.43, *f* показана втрое меньшая, чем на рис. I.43, *e*, элементарная ячейка.

На рис. I.43 показаны три способа выбора гексагональной элементарной ячейки: *a* — трехкратнопримитивная, *b* — однократнопримитивная (выделена жирными линиями), *c* — двукратнопримитив-

ная, орторомбическая (показана жирными линиями); на рис. I.43, *d* показана шестикратнопримитивная ячейка плотной гексагональной упаковки (см. § 14).

§ 12. ДЕЙСТВИЕ ТРАНСЛЯЦИИ НА ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ. КООРДИНАТЫ ТОЧЕК И ЛИНИЙ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

При действии трансляции на элементы симметрии важны два случая:

а) трансляция перпендикулярна элементу симметрии и

б) трансляция параллельна последнему.

Если трансляция перпендикулярна направлению элемента симметрии, например поворотной оси (рис. I. 44, *a* и *c*), то происходит трансляция этого элемента симметрии, т. е. образуется бесконечное множество этих элементов

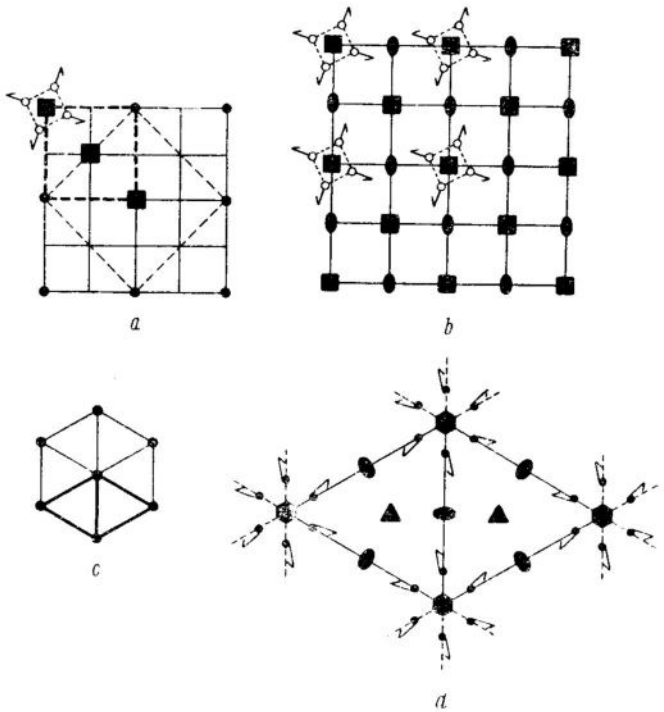


Рис. I.44. Действие трансляционного вектора на перпендикулярные ему оси 4 и 6

симметрии (допустим, поворотных осей 6). Этот процесс имеет важную особенность (рис. I. 44, *b* и *d*); трансляция осей, кратность которых n может быть представлена как произведение двух отличных от единицы целых чисел $n = mp$

(т. е. $4 = 2 \cdot 2$ и $6 = 2 \cdot 3$), приводит к образованию, кроме семейства осей n, также семейств осей низшей кратности: m и p (2 соответственно 3 и 2).

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

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

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

На рис. I.45, *a* и *b* точка P_1 дает зеркальное изображение в S_1 и в результате трансляции $\frac{\tau}{2}$ попадает в положение P_2. Точка P_2 дает зеркальное изображение в S_2 и в результате трансляции $\frac{\tau}{2}$ попадает в положение P_1'.

Вектор $\frac{\tau}{2}$ называется компонентой скольжения.

Если компонента скольжения (а значит и сама плоскость скользящего отражения) параллельна оси a, b или c, то и плоскость обозначается a, b или c. (Плоскость a не может быть (100), которая перпендикулярна a, но может быть (010) или (001).) Если плоскость скользящего отражения параллельна диагонали основания, ее обозначают n и называют клиноплоскостью скольжения. В этом случае компонента скольжения $\frac{\tau}{2}$ равна полусумме двух векторов, т. е. $\frac{\tau_a + \tau_b}{2}$ или $\frac{\tau_b + \tau_c}{2}$, или $\frac{\tau_a + \tau_c}{2}$, т. е. половине диагонали соответствующего параллелограмма.

На рис. I.45, *c* и *d* рассмотрен случай, когда точка лежит на скользящей плоскости симметрии.

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

Наконец, если компонента скольжения, параллельная пространственной диагонали элементарной ячейки, равна $^1/_4$ суммарного век-

* Т. е. совмещаемые друг с другом.

тора $\tau_a + \tau_b + \tau_c$, плоскость обозначают d и называют плоскостью алмазного скольжения.

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

Совмещение фигуры в результате совместного действия вращения вокруг поворотной оси (гиры) n-го порядка и трансляции параллельно оси называется винтовым преобразованием, а соответствующий элемент симметрии — винтовоповоротной или винтовой осью (геликогирой) n-го порядка.

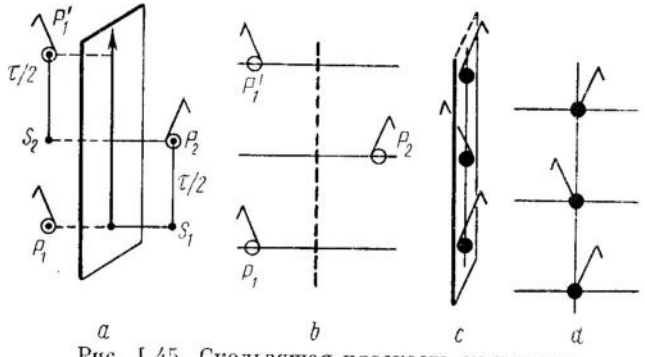


Рис. I.45. Скользящая плоскость симметрии

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

Величины α и $\frac{\tau}{n}$ тесно связаны между собой через величину $n = \frac{360^\circ}{\alpha}$. При $n = 6$ совмещение произойдет, если элементарный ход винтовой оси составит $\frac{1}{6}\tau$, причем точка совершит путь вправо вверх (рис. I.46, *a*).

К тому же результату приведет вращение по винту в другую сторону и вниз на $-\frac{5}{6}\tau$. Вращение же влево вверх на $\frac{1}{6}\tau$ или вниз на $-\frac{5}{6}\tau$ приведет к возникновению фигуры, показанной на рис. I.46, *a*, которая энантиоморфна предыдущей. Если направленная к читателю точка P_1 при повороте смещается вправо вверх, ось называется правой и обозначается (6_1), если влево вверх — ось называется левой и обозначается (6_5).

Принятый нами в согласии с IT способ обозначения винтовых осей (например, 6_1) позволяет сразу найти величину элементарной трансляции в долях τ. Сделав индекс обозначения числителем, а порядок оси — знаменателем, сразу находим величину элементарной трансляции: $\tau/6$.

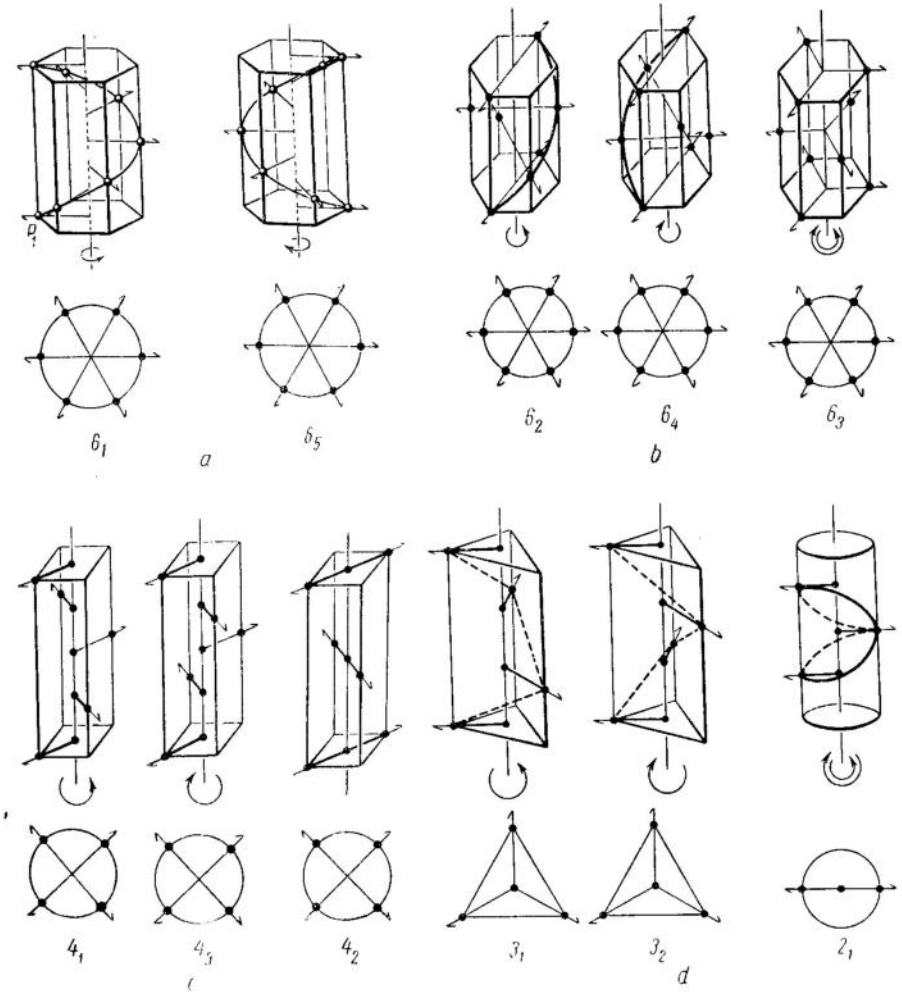


Рис. I.46. Винтовые оси

Помимо рассмотренных, возможны еще винтовые оси 6_2 и 6_4 (ход равен $\frac{1}{3}\tau$), а также 6_3 (ход равен $\frac{1}{2}\tau$) (рис. I.46, *b*).

В этих случаях подвергается винтовому перемещению совокупность из двух, соответственно трех, точек, расположенных в плоскости, перпендикулярной винтовой оси.

Если сумма индексов двух осей одного и того же порядка равна порядку n оси, то получающиеся фигуры энантиоморфны. Пример: 6_1 и 6_5 ($1+5=6$) или 6_2 и 6_4. Если индекс равен $\frac{n}{2}$, различить левое и правое вращение по расположению точек невозможно (6_3).

На рис. I.46, *c* и *d* показаны винтовые оси и других порядков: 4_1, 4_2, 4_3, 3_1, 3_2, 2_1.

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

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

В табл. I.11 приведены изображения винтовых осей по IT.

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

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

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

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

В IT и пояснениях к ним вектор *a* обычно уходит от читателя вглубь ячейки, вектор *b* — вправо, вектор *c* — вверх; в [9] вектор *a* обычно уходит вправо от читателя, вектор *b* — вглубь, вектор *c* — вверх. Иногда вектор *a* направлен вперед к читателю, вектор *b* — вправо, вектор *c* — вверх (рис. I.47).

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

Таблица I.11

Изображения винтовых осей по IT

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

На рис. I.48 (векторы направлены, как в [9]) показаны точки $P_1\left(0\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4}\right)$; $P_2\left(\frac{2}{3}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$; $P_3\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}\right)$; $P_4\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$.

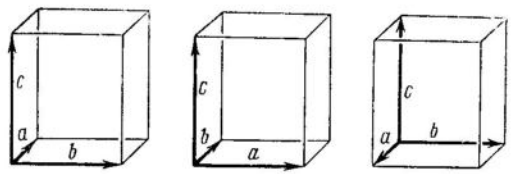


Рис. I.47. Различный выбор направления осей элементарной ячейки

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

Точки с тремя одинаковыми координатами, т. е., например,

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

лежат на диагонали элементарной ячейки.

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

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

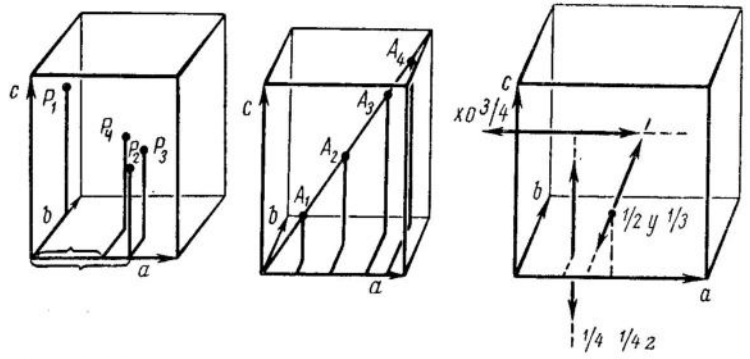


Рис. I.48. Координаты точек и линий в элементарной ячейке

На том же рис. I.48 показаны прямые $\left(\frac{1}{2}\,y\,\frac{1}{3}\right)$; $\left(x\,0\,\frac{3}{4}\right)$; $\left(\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,z\right)$. Прямые $(x00)$ $(0y0)$ $(00x)$ совпадают с осями a, b, c.

I, A, B, C и F-ячейкам отвечают координаты точек:

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

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

При описании координат точек во избежание повторного выписывания меняющихся местами одних и тех же дробей, характеризующих позиции нескольких точек, иногда приводят координаты одной из них, после чего ставится знак $\bigcirc$. Например, положение точек в F-гранецентрированной ячейке записывается так:

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

§ 13. СИММЕТРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ. О РАСЧЕТАХ РАССТОЯНИЙ И ОБЪЕМОВ В ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТКАХ

Симметрия элементарной ячейки определяется следующими факторами:

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

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

в) собственной симметрией точек;

г) их ориентировкой по отношению к осям элементарных ячеек.

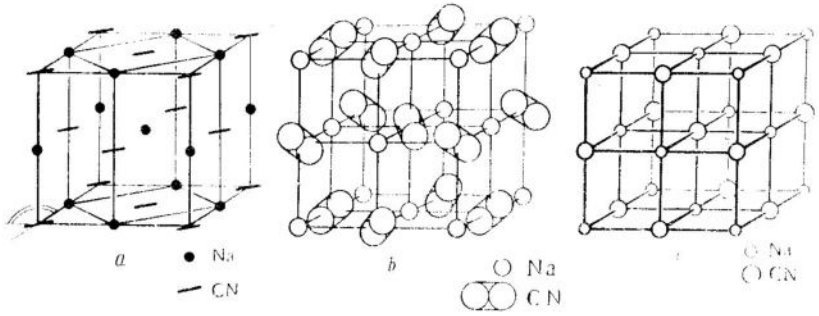


Рис. I.49. Влияние собственной симметрии и ориентировки CN-групп на структуру и вид симметрии NaCN:

a — ромбическая (низкотемпературная) (показаны большие оси эллипсоидов CN⁻-ионов); b — кубическая (вид симметрии T_h); c — кубическая, вид симметрии O_h

Например, у цианидов типа NaCN при низких температурах гантельные сигарообразные группы CN ориентируются перпендикулярно оси c, так что $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, элементарная ячейка NaCN ромбическая. Вид симметрии $C_{2v} - Im2m$ (рис. I.49, a). Структура — деформированный тип NaCl. При более высоких температурах группы CN статистически равномерно ориентированы по отношению ко всем трем осям так, что $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ и вид симметрии T_h; кубическая структура пирита FeS_2, т. е. тоже деформированный тип структуры NaCl, но симметрия элементарной ячейки уже значительно выше (рис. I.49, b). Наконец, при высоких температурах группа CN, вращаясь, приобретает шаровую симметрию и β-NaCN образует структуру типа NaCl (рис. I.49, c), вид симметрии O_h. Условия фазовых переходов неясны из-за недостатка надежных данных.

О расчетах расстояний и объемов в пространственных решетках. Расстояния между двумя точками в пространственной решетке могут быть охарактеризованы вектором [см. уравнение (I.4)]

$$r_0 = m\tau_a + n\tau_b + p\tau_c. \qquad (I.6)$$

Если за нулевую точку выбрана некоторая идентичная точка (узел) и m, n и p — целые числа, уравнение (I.6) определяет, как мы знаем, положения других идентичных точек; если же m, n и p — правильные дроби, то уравнение (I.6) определяет положения точки внутри элементарной ячейки. Для определения абсолютной величины расстояния от точки (000) до любой (mnp) внутри элементарной ячейки надо умножить вектор $\mathbf{r}_0$ скалярно на самого себя, причем получим функцию $r_n^2 = f(mnp)$ в виде квадратичной формы, где a, b и c — скаляры соответствующих векторов (периоды идентичности)

$$r_n^2 = m^2a^2 + n^2b^2 + p^2c^2 + 2npbc\cos\alpha + 2pmca\cos\beta + 2mnab\cos\gamma. \qquad (I.7)$$

С повышением симметрии решетки формула (I.7) упрощается. Для ромбической сингонии ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$, $\cos\alpha = \cos\beta = \cos\gamma = 0$)

$$r_n^2 = m^2a^2 + n^2b^2 + p^2c^2. \qquad (I.8)$$

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

$$r_n^2 = a^2(m^2 + n^2 + p^2),$$

$$r_0 = a\sqrt{m^2 + n^2 + p^2}. \qquad (I.9)$$

Квадратичная функция (I.7) характеризует сингонию пространственной решетки.

Нетрудно видеть, что уравнение (I.9) является частным случаем известного уравнения аналитической геометрии

$$r_0 = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \qquad (I.10)$$

для пространства в декартовых координатах, где $x_1y_1z_1$ — координаты первой, $x_2y_2z_2$ — координаты второй точки; уравнение (I.10) превращается в (I.9), при $x_2 = y_2 = z_2 = 0$ для точек (000) и $x_1 = ma$, $y_1 = na$, $z_1 = pa$. Оно пригодно и для тетрагональных и ромбических структур с учетом (I.8).

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

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

Это расстояние равно половине объемной диагонали куба. Для точек P_1 ($^3/_4$ $^1/_2$ $^3/_4$) и P_2 ($^1/_4$ $^1/_2$ $^1/_2$)

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

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

В общем случае получается довольно сложная зависимость, которая сильно упрощается в случае кубической сингонии.

Для более подробного рассмотрения этого очень важного вопроса нам необходимо разобрать принципы индицирования плоскостей кристаллической решетки. Выше (см. § I.9) мы познакомились с принципами индицирования граней и знаем, что, например, грань (100) или (110) параллельна оси c. Но при исследовании строения кристалла нам приходится индицировать не грани кристалла, а плоскости кристаллической решетки. Помимо плоскостей (100), мы встречаемся с плоскостями (200), (300) и др. Помимо плоскости (110), — с плоскостями (220), (330) и др. Помимо плоскости (111), — с плоскостями (222), (333) и т. д. Как проходят эти плоскости и как различаются межплоскостные расстояния?

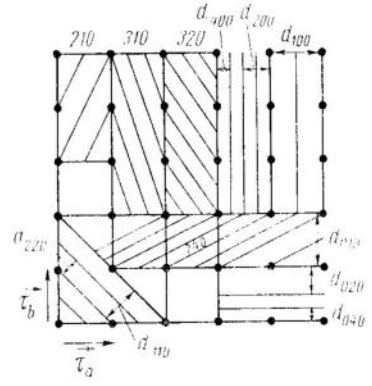


Рис. I.50. Плоскости с разными ($hk0$) в кубической решетке (параллельные оси z)

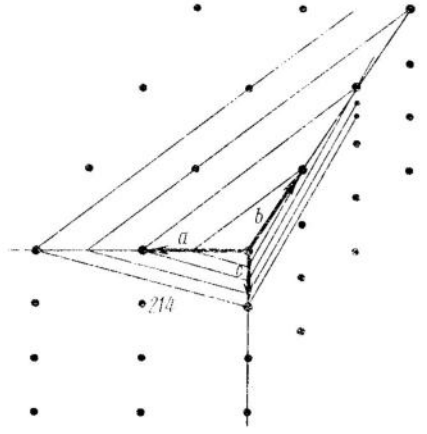


Рис. I.51. Плоскости (214) в кубической решетке

Начнем с плоскостей, параллельных оси c. Соответствующий индекс $l = 0$. Пересекая плоскость, образованную трансляционными векторами $\boldsymbol{\tau}_a$ и $\boldsymbol{\tau}_b$, они оставляют следы пересечения, показанные для некоторых плоскостей на рис. I.50. Сформулируем общее правило: *значения индексов определяются числом плоскостей, пересекаемых соответствующим трансляционным вектором от одного узла решетки до другого, идентичного.*

Как применять это несложное правило, видно из рис. I.50 (см. § I.9). Этот раздел важен также для правильного понимания выводов из уравнения Вульфа—Брэгга (II.11).

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

Теперь рассмотрим плоскость, пересекающую все три оси (рис. I.51). Подсчет значений индексов, как указано выше, приводит нас к символу плоскости (214).

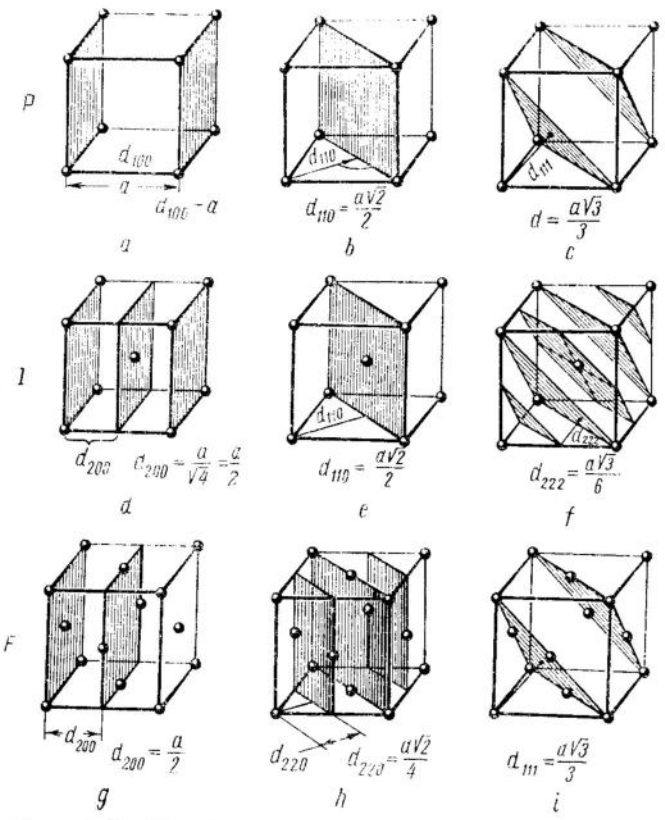


Рис. I.52. Наибольшие расстояния d_{hkl} в кубических P-, T- и F-решетках

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

$$d^2_{hkl} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{a^2}{m} \qquad \text{(I. 11)}$$

или

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{m}} \qquad \text{(I. 12)}$$

и, например,

$$d_{(110)} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}.$$

Из (I.8) и (I.12) вытекает важный вывод: с увеличением $m = h^2 + k^2 + l^2$ межплоскостные расстояния уменьшаются.

На рис. I.52 представлены межплоскостные расстояния в кубических P-, I- и F-решетках. Из рисунка видно, что в случае P-решетки наибольшим является расстояние d_{100}. На основании формулы (I.12) это же межплоскостное расстояние должно было бы быть наибольшим реальным и для объемноцентрированной I- и для гранецентрированной F-решетки. Однако из рис. I.52 видно, что это не совсем так. В случае I-решетки в центре элементарной ячейки имеются атомы, т. е. параллельно плоскостям (100) проходят плоскости (200), расстояния между которыми равны $\frac{a}{2}$. Это же вытекает и из (I.12). Таким образом, наибольшими в данном случае являются расстояния d_{110}. В случае F-решетки атомы лежат не только в плоскостях (200), но и (220). В этом случае наибольшим реальным является расстояние d_{111}, следующим оказывается d_{200} и еще меньше d_{220}. Естественно, это следует и из (I.12) (см. § II.20).

§ 14. ОБ ОСНОВНЫХ ТИПАХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТОК. О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУППАХ

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

Плотные упаковки. Если условно рассматривать атомы в кристалле как касающиеся друг друга шары, то возникает вопрос, каким образом можно их наиболее плотно уложить, т. е. создать структуру с максимально плотной упаковкой (с минимальным незанятым атомами объемом). Анализ приводит нас к выводу, что возможны только две исходные плотнейшие упаковки: кубическая и гексагональная. С ними мы уже поверхностно знакомы (рис. I.43, *e* и *d*). Рассмотрим их подробнее.

Существует только одно решение задачи плотнейшей упаковки шаров одинакового диаметра в одной плоскости: вокруг центрального шара должно быть расположено 6 шаров в вершинах правильного шестиугольника (рис. I.53, *a*). Если следующий ряд укладывать на первый так, чтобы центры тяжести шаров приходились друг над другом, плотная упаковка не получится. Для ее получения надо укладывать шары второго ряда в промежутки между шарами первого ряда (рис. I.53, *a* — пунктир). Центры тяжести шаров второго ряда показаны черными кружками. До сих пор упаковка по кубическому и гексагональному закону совпадает.

Если теперь шары третьего ряда уложить так, что их центры тяжести придутся над центрами тяжести шаров первого ряда

(рис. I.53, *b*), получится плотнейшая гексагональная упаковка. Если шары третьего ряда уложить так, что их центры тяжести придутся над позициями, отмеченными белыми кружками на рис. I.53, *a*, а шары четвертого ряда — над шарами первого ряда, то получим плотнейшую кубическую упаковку (рис. I.53, *c*).

На рис. I.53, *d*, *e* показаны координационные сферы в плотнейшей гексагональной и плотнейшей кубической упаковках.

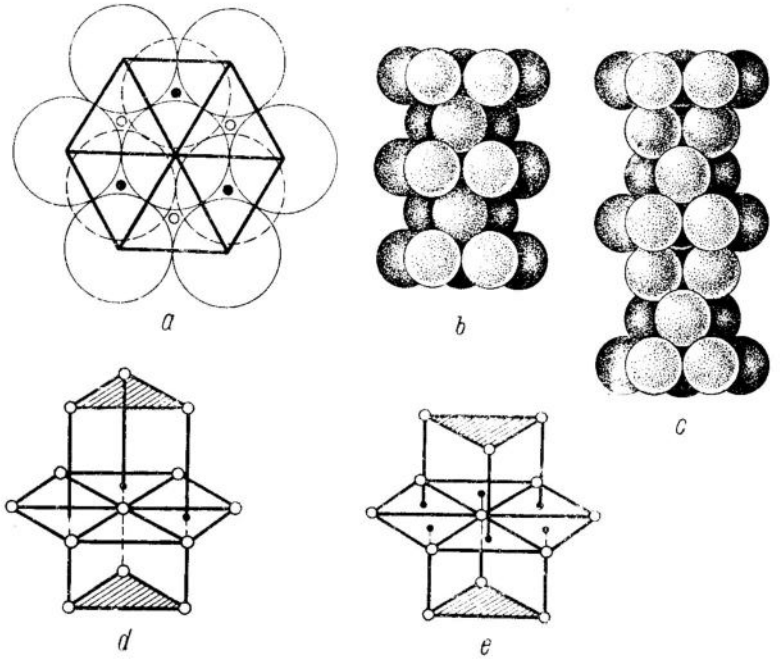


Рис. I.53. Плотные упаковки

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

Необходимо привлечь внимание читателя к следующему важнейшему обстоятельству. В гексагональной плотнейшей упаковке мы кладем шары первого и третьего ряда друг над другом, занимая «черные» позиции. Белые позиции остаются свободными. В результате по всей вертикали, проходящей через белые позиции, сохраняются незанятые места, люки, похожие на шахты лифтов. По этим люкам может происходить диффузия примесей.

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

В теории структур часто пользуются методом укладки тетраэдров, а не шаров, для интерпретации процесса образования тех же (и других) упаковок (рис. I. 54). См. [10].

Можно мысленно соединить линиями центры шести шаров первого ряда, образовав верхние грани трех тетраэдров. Затем, проведя ребра этих тетраэдров к трем шарам, лежащим в нижнем ряду, получим средние три тетраэдра (рис. I. 54, *a*), на котором также показано расположение тетраэдров двух рядов, примыкающих снизу и сверху к тетраэдрам среднего ряда.

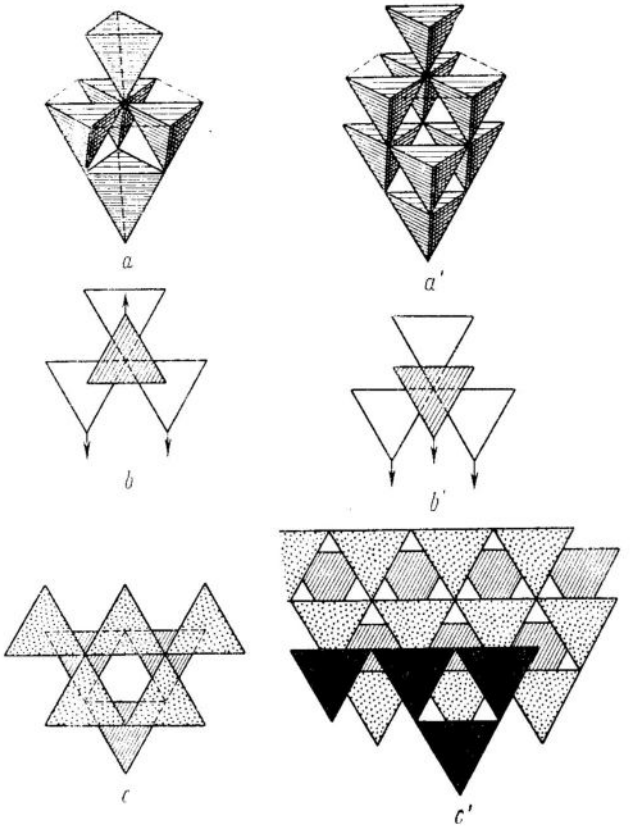


Рис. I.54. Гексагональная и кубическая плотные упаковки, интерпретируемые путем укладки тетраэдров

Необходимо обратить внимание, что в гексагональной упаковке тетраэдры двух соседних рядов повернуты вершинами в разные стороны, как показано стрелками на рис. I. 54, *b*. Так как тетраэдры первого и третьего рядов лежат точно друг под другом, то образуются сквозные люки, хорошо видные на рис. I. 54, *c*.

На рис. I. 54, *a'* показана «четырехэтажная» постройка кубической упаковки из тетраэдров, в которой тетраэдры соседних рядов повернуты вершинами в одну и ту же сторону (рис. I. 54, *b'*), так что люки перекрываются (рис. I. 54, *c'*).

Тогда как плотнейшая гексагональная упаковка отвечает элементарной ячейке (см. рис. I.43, *d*), не нуждающейся в пояснениях, плотнейшая кубическая упаковка не сразу ассоциируется с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой (см. рис. I.53, *c*). Эта упаковка видна на рис. I.55, где представлены две смежные элементарные ячейки. Центральный атом шестиугольника лежит на середине смежной грани двух ячеек. Чтобы показать для этой структуры расположение атомов в вершинах правильного шестиугольника, он выделен пунктиром, как и два треугольника, отвечающие рис. I.53 (см. рис. I.43, *e* и I.55, *b*).

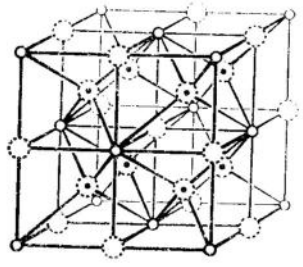


Рис. I.56. Октаэдрические и тетраэдрические междуузлия в плотной кубической упаковке

Важной характеристикой структуры является координационное число (к. ч.), определяющее число ближайших соседей атома. В плотных кубической и гексагональной упаковках к. ч. = 12 (рис. I.53 и I.55).

Междуузлия (промежуточные позиции между узлами в элементарной ячейке) плотных упаковок бывают двух типов: октаэдрические и тетраэдрические. На рис. I.56 показаны междуузлия для плотной кубической ячейки. Октаэдрические междуузлия располагаются в центрах 12 ребер и в центре элементарной ячейки: всего их (12/4)+(1/1)=4 (т.е. столько же, сколько позиций атомов). Тетраэдрические междуузлия располагаются в центрах 8 *октантов* (кубов с ребром, равным $a/2$, т. е. объемом, равным $^1/_8$ объема ячейки), всего их имеется в элементарной ячейке 8/1=8, т. е. вдвое больше, чем позиций атомов.

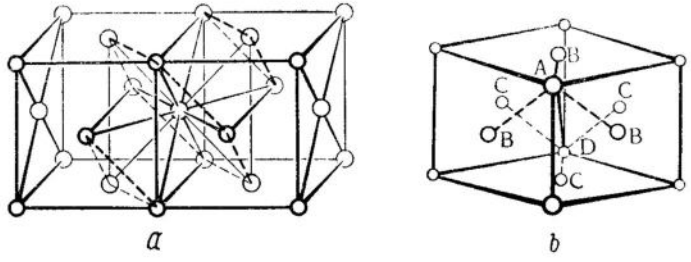


Рис. I.55. Плотная кубическая упаковка в кубической гранецентрированной решетке

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

§ 15. БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК. ФОРМЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Понятие *ближнего порядка* вскрывается прежде всего в свете теории комплексных соединений. Согласно периодической системе, в соединениях SO_3 и H_2O валентности V атомов серы по кислороду ($V = 6$) и кислорода по водороду ($V = 2$) насыщены. И все же имеет место за счет побочных (по Вернеру) валентностей реакция $H_2O + SO_3 = H_2[SO_4]$. В образующейся серной кислоте все 4 атома O соединены с атомом S одинаково прочно и образуют координационную сферу $[SO_4]$ (ограниченную квадратными скобками). Количество периферических атомов (O) или молекул (лигандов) вокруг центрального атома называется координационным числом (к. ч.). При конденсации молекул NaCl в кристалл в кристалле молекул не остается, образуется (см. ниже) структура типа NaCl, где вокруг каждого атома (иона) Na^+ на совершенно одинаковых расстояниях расположены удерживаемые одинаково прочно 6 атомов (ионов) хлора Cl^- и вокруг каждого иона Cl^- 6 ионов Na^+ (рис. I.57; I. 60, *e*).

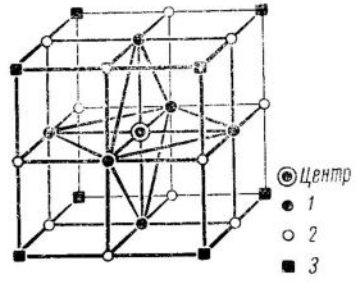


Рис. I.57. Координационные сферы (1, 2, 3) в структуре типа NaCl

В теории кристаллической решетки (см. гл. IV) различают решетки *молекулярные* (состоящие из молекул, например $Mo(CO)_6$), *ионные* (например, NaCl), *атомные* : *ковалентные* (алмаз) и *металлические* (вольфрам).

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

Под *дальним порядком* в пространственной решетке мы будем понимать бесконечную совокупность кристаллографических точек, возникшую при действии данной трансляционной группы на кристаллографическую точку или элементарную ячейку. Структура кристалла NaCl является примером дальнего порядка.

Под дальним порядком в идеальном кристалле мы будем понимать не только бесконечную совокупность структурных узлов (атомов, молекул и т. п.), возникшую при действии данной трансляционной

группы на исходные структурные узлы, но и ее физическую сущность: распределение центров тяжести ядер и электронной плотности в периодическом поле кристалла, характер и прочность химических связей в последнем. Отсюда вытекает определение: *кристаллической является фаза, атомы которой образуют структуру с дальним порядком.*

При характеристике дальнего порядка в реальном кристалле необходимо рассматривать, кроме того, нарушения дальнего порядка: *геометрические* (незанятые узлы, занятые междуузлия, трещины и др.) и *физико-химические* (атомы примесей в междуузлиях и др.). Этого рода явления специально исследуются в физико-химической теории реальных кристаллов с привлечением идей статистической термодинамики (см. гл. VI). Существование дальнего порядка со всеми его дефектами является важнейшим признаком кристаллического состояния вещества.

В координационных решетках представление о координационных сферах несколько изменяется. Возьмем в кристалле NaCl любой из ионов, например Na^+, за нулевой и представим себе, что из него, как из центра, распространяется сферическая волна. Сперва она достигнет первого слоя из 6 ионов Cl^- в центрах граней элементарной ячейки (к. ч. 6); форма фигуры из 6 ионов, лежащих на этой первой координационной сфере, — октаэдр. Затем второго слоя из 12 ионов Na^+ в центрах ребер (к. ч. 12). Затем третьего слоя из 8 ионов Cl^- в вершинах куба (к. ч. 8). В четвертой координационной сфере 6 ионов Na^+ (к. ч. 6), в 5-й — 24 иона Cl^- (к. ч. 24) и т. д. Образуется как бы слоистый шар, состоящий из множества концентрических, разноименных (состоящих попеременно из атомов (ионов) A^{p+} и B^{p-}, где p в общем случае — дробь) (рис. I.57).

Вернемся к решетке NaCl.

Приняв радиус первой сферы за единицу, или, что то же, за $\sqrt{1}$, находим, что радиусы последующих сфер соответственно равны: $\sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}$ и т. д. С соображениями этого рода связаны расчеты энергии решетки (см. гл. IV). Для теории структур и ее практического приложения важны координационные числа атомов-партнеров в координационной решетке.

Возможные количества атомов, принадлежащих координационным сферам в координационных решетках, определяются кристаллографическими числами (табл. I.10), а сами атомы лежат в вершинах соответствующих многогранников (рис. I.57).

С другой стороны, возможны и наблюдаются решетки, в узлах которых находятся целые группы атомов, комплексные ионы (радикалы и др.), каждый из которых ведет себя как одно целое (рис. I.58—I.59).

Центральный атом A такого иона, как, например, $[AB_7]^n$, может иметь координационное число, не относящееся к ряду кристаллографических чисел, в данном случае 7 (например, таково строение ионов $[TaF_7]^{2-}$; $[NbF_7]^{2-}$; $[ZrF_7]^{2-}$, если только поле кристаллической решетки не перестроит существенным образом структуру отдельных узлов). По современным данным, решетки PCl_5 и PBr_5 построены не из молекул типа AB_5, но из ионов $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, соответственно $[PBr_4]^+Br^-$.

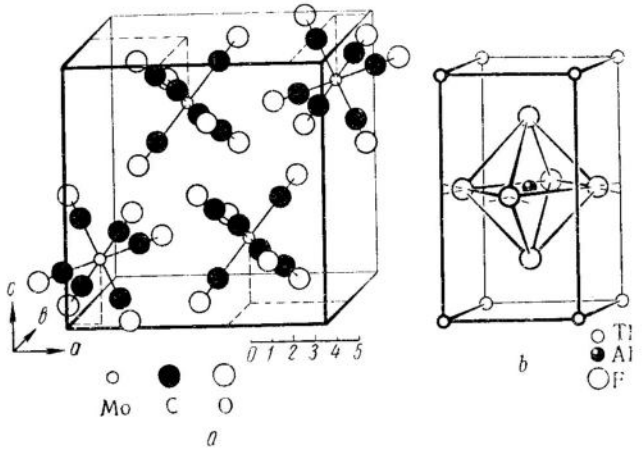


Рис. I.58. Структуры *a* — $Mo(CO)_6$, *b* — $TlAlF_4$

Под ближним порядком в кристаллической решетке мы будем понимать: состав первой (а иногда и следующих ближайших) координационной сферы AB_n, количество n соседей, входящих в состав координационной сферы, определяемое координационным числом; межатомные расстояния A—B; валентные углы между связями B—A—B; конфигурацию и объем фигуры, образованной атомами, лежащими на координационной сфере; характер и прочность химических связей в ней (см. гл. IV).

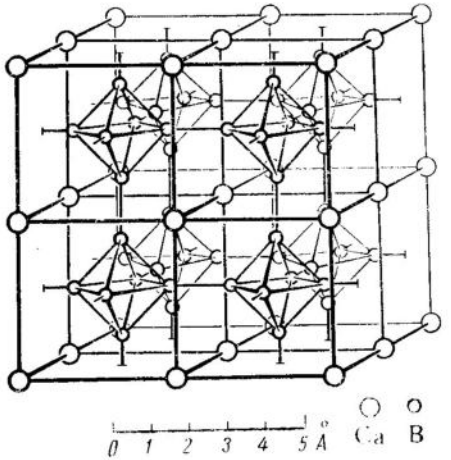


Рис. I.59. Структура CaB_6

В стеклах и жидкостях, как правило, дальнего порядка нет, а ближний ограничивается 1-й, изредка 2-й координационными сферами.

Фигуры, образованные атомами, лежащими на координационной сфере, в случае молекулярных решеток и соединений со сложными комплексными ионами представляют также весьма большой теоретический интерес.

В структурах типа $Mo(CO)_6$ (см. рис. I.64, *а*) (или $TlAlF_4$) молекула $Mo(CO)_6$ или группа $(AlF)_4$ образует октаэдрические конфигурации с атомом Mo (соответственно Al) в центре и 6 молекулами CO (или атомами F) в вершинах октаэдра (рис. I.58).

Группа атомов, образующих эти сложные или комплексные структурные узлы, тесно связана между собой. Если фиксированы позиции четырех из 7 атомов такого структурного узла, то позиции остальных трех его атомов в элементарной ячейке получаются однозначно. При этом все его атомы совмещаются друг с другом с помощью операций точечной симметрии, т. е. являются эквивалентными, а не идентичными точками. Внутри структурного узла — четко выраженный ближний порядок.

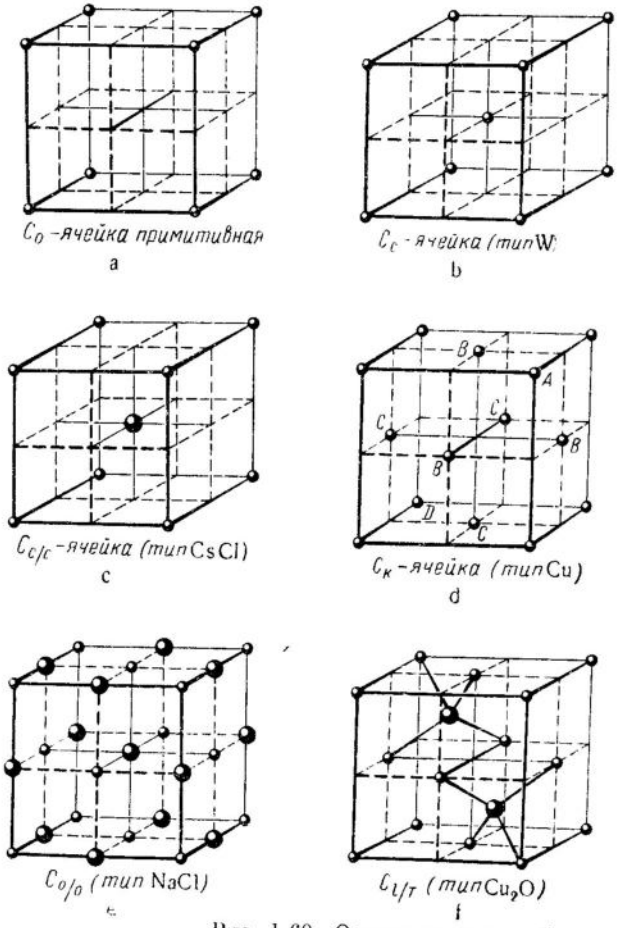


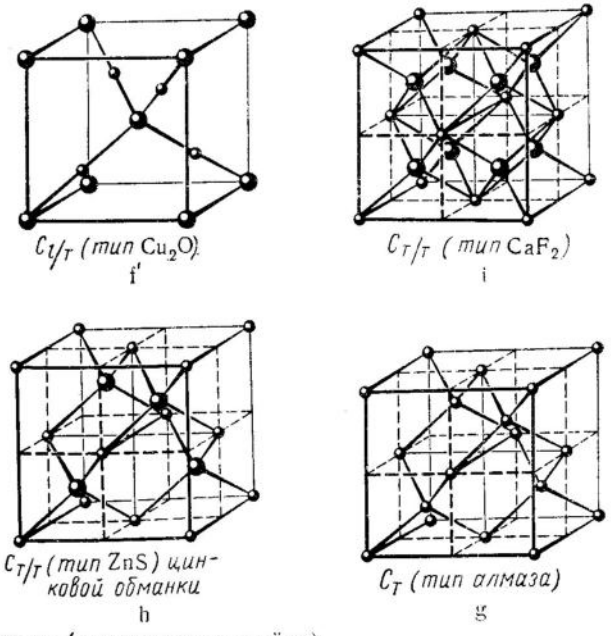
Рис. 1.60. Основные типы кубических структур (элементарные ячейки) В структурах AB_x ○ — атом A (металла), ● — атом B (неметалла)

Таким образом, мы приходим к выводу, что структурные узлы могут быть простыми (один атом) и сложными (группа атомов). Последние могут быть однородными (например, структурный узел S_2 в решетке FeS_2) и неоднородными, состоящими из разных атомов, как, например, узел $Mo(CO)_6$ в решетке карбонила. В молекулярных решетках существует и дальний порядок, обусловленный трансляцией элементарных ячеек.

Очень важно, что центры тяжести структурных узлов вовсе не обязательно должны совпадать с одним из атомов (рис. I.59). Так, например, описана структура CaB_6, включающая структурные узлы B_6, центр тяжести которых находится внутри октаэдра из 6 атомов B.

§ 16. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КУБИЧЕСКИХ СТРУКТУР

На рис. 1.60 показаны следующие типы структур кубических видов симметрии (дробью даны координационные числа двух соседних атомов, в скобках примеры): *а* — примитивная: к. ч. 6/6,



b — объемноцентрированная двукратнопримитивная, к. ч. 8/8 (вольфрам, щелочные металлы, ванадий, ниобий, тантал и др.); c — объемноцентрированная двукратнопримитивная, типа CsCl, к. ч. 8/8 (CsBr, CsI, RbCl и др.) *;
d — кубическая гранецентрированная четырех-кратнопримитивная, типа меди, знакомая нам плотнейшая упаковка, к. ч. 12/12 (см. рис. 1.53—1.56).

Рассматривая структуру на рис. 1.56, мы видели, что в ней имеется две группы междуузлий: октаэдрические и тетраэдрические.

Если ввести в кубическую гранецентрированную решетку вторую такую же, так чтобы точка (000) второй совпала с $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ первой, то возникнет уже знакомая нам решетка типа NaCl (см. рис. 1.49, c) с восьмикратнопримитивной элементарной ячейкой, к. ч. 6/6, в которой и будут заняты все четыре октаэдрические междуузлия (приведена для сопоставления на рис. 1.60, e).

В кубической гранецентрированной ячейке (тип меди) можно занять атомами и различные тетраэдрические междуузлия в центрах октантов. Так, можно занять атомами кислорода два октанта по диагонали. При этом возникает шестикратнопримитивная решетка куприта Cu_2O, к. ч. 4/2 (рис. 1.60, f, f').

Если в решетку типа меди ввести вторую такую же, но так, чтобы (000) атом второй занял $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ позицию первой, получим восьмикратнопримитивную решетку алмаза, к. ч. 4/4 (рис. 1.60, d) и полупроводников кремния, германия, серого олова.

Если же вторая решетка будет состоять из атомов иного элемента, чем первая, получается восьмикратнопримитивная элементарная ячейка типа сфалерита, цинковой обманки ZnS, к. ч. 4/4 (рис. 1.60, h).

Если в решетку типа меди ввести две таких же, но образованные атомами иного элемента и притом так, что нулевой атом второй займет $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ позицию первой, а нулевой атом третьей $\left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ позицию первой, то получится решетка флюорита CaF_2 с двенадцатикратной элементарной ячейкой, к. ч. 8/4 (рис. 1.60, i).

На рис. 1.61 показаны проекции этих структур. Цифры около кружков, представляющих собой проекции центров тяжести атомов на площадь основания ячейки, указывают высоту данной позиции в ячейке в долях a. Нуль означает, что позиция лежит в основании ячейки.

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

Решетки алмаза и цинковой обманки (рис. 1.60, g и 1.60, h, 1.62, a и 1.62, b) весьма близки. В то же время структура алмаза относится к виду симметрии O_h, тогда как структура цинковой обманки — к гораздо более низкосимметричному виду T_d.

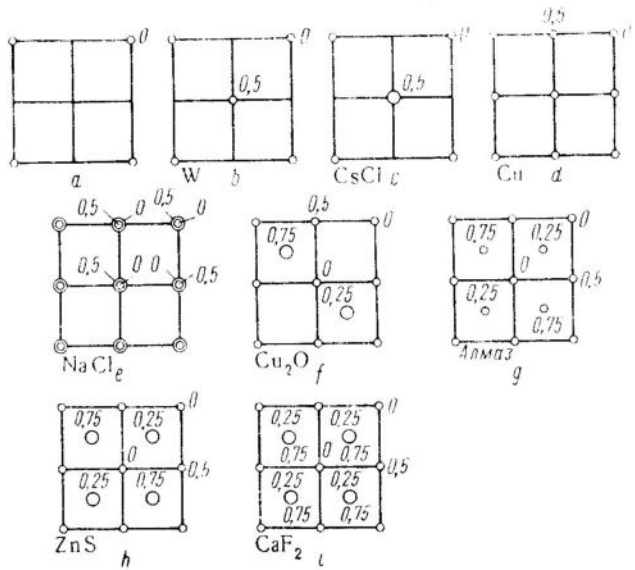


Рис. 1.61. Проекции структур, показанных на рис. 1.60

Из рис. 1.62, a видно, что, например, в структуре алмаза имеются винтовые оси 4_1 и 4_3, тогда как в структуре ZnS (рис. 1.62, b) только оси 2, винтовые же оси 4_i полностью отсутствуют.

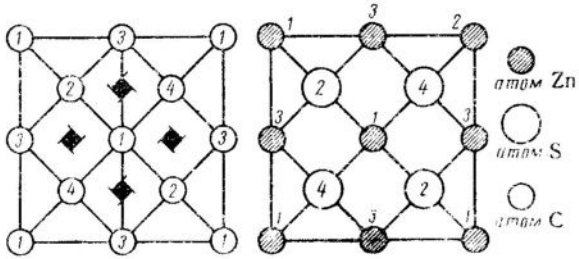


Рис. 1.62. Различная симметрия структур алмаза и цинковой обманки:

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

О пространственных группах. Рассмотрение основных структур подводит нас к очень важному выводу. К виду симметрии O_h относятся вещества (решетки) с различной структурой, например типа

вольфрама, хлористого цезия, меди, каменной соли, алмаза, плавикового шпата и др. Значит, каждому виду симметрии отвечает ряд «разновидностей» или «подвидов» в теории симметрии дисконтинуума. Е. С. Федоров разработал теорию пространственных групп, которой показано, что в 32 видах симметрии существует 230 пространственных групп * [1, 2].

§ 17. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ. КОЛИЧЕСТВО ЧАСТИЦ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

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

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

$$V_n = \frac{\pi}{6} nR^3 \text{ Å}^3. \qquad (I.13)$$

Если объем элементарной ячейки равен V_0 Å^3, то плотность упаковки

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

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

Необходимо подчеркнуть, что заполнение междуузлий в решетке типа меди, т. е. повышение кратности элементарной ячейки, приводит к менее плотным упаковкам. Так, плотность (52%) восьмикратно-примитивной ячейки типа NaCl, вопреки тому, что иногда пишется в монографиях, гораздо меньше плотности упаковки четырехкратно-примитивной решетки типа Cu. Восьмикратнопримитивная же элементарная решетка типа алмаза — одна из наименее плотных (34%), что находится в прямом соответствии с величиной координационного числа.

Число частиц в элементарной ячейке и плотность. Число частиц Z может быть найдено из уравнения

$$Z = \frac{\sigma N_0 v_0}{A} = \frac{\sigma V_0}{1{,}6602\, A}, \qquad (I.15)$$

где v_0 — объем элементарной ячейки в $см^3$, V_0 — в Å^3, A — атомный вес, σ — плотность.

* Е.С. Федоров разработал также и методы их изображения, принятые в ГТ.

Таблица I.12

Плотности упаковок для некоторых структур

Тип решетки	Координационное число	Плотность упаковки P
Алмаза	4	$\frac{\pi}{6}\frac{\sqrt{27}}{8} \cdot 100 \simeq 34\%$
Кубическая P	6	$\frac{\pi}{6}\sqrt{1} \cdot 100 \simeq 52\%$
Кубическая I	8	$\frac{\pi}{6}\frac{\sqrt{27}}{4} \cdot 100 \simeq 68\%$
Кубическая F	12	$\frac{\pi}{6}\sqrt{2} \cdot 100 \simeq 74\%$
Гексагональная плотная *	12	$\frac{\pi}{6}\sqrt{2} \cdot 100 \simeq 74\%$

* При этом $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{3} = 1{,}633$.

Это уравнение может быть использовано для решения различных задач. Если из рентгеновских определений известен объем элементарной ячейки и надо проверить число Z частиц в ней, то определяют пикнометрическую плотность σ_π $г \cdot см^3$ и Z. Так, пусть для меди найдено $\sigma_\pi = 8{,}93$ $г \cdot см^{-1}$, $V_0 = 46{,}7$ Å^3.

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

То же уравнение может быть использовано для нахождения теоретической (рентгеновской) плотности

$$\sigma_x = 1{,}66020 \frac{ZA}{V_0}\ г \cdot см^{-3}, \qquad (I.16)$$

если рентгенографически найден тип решетки (например, тип Cu, $Z = 4$) и ее объем.

Сопоставление σ_x и σ_π очень важно для определения объемных дефектов в кристалле (см. § II.2).

Другие наиболее важные для теории полупроводников типы гексагональных элементарных ячеек. Из гексагональных структур, помимо плотнейшей, остановимся на следующих (рис. I.63):

Вюрцита ZnS, к. ч. 4/4. Для ее образования надо совместить две плотные гексагональные упаковки так, чтобы нулевая точка одной центрировала тетраэдр другой решетки (рис. I.63).

Обе координационные сферы тетраэдрические.

Арсенида никеля NiAs, октаэдрически-призматическая координация, к. ч. 6/6. Каждый атом никеля окружен 6 атомами мышьяка, расположенными в вершинах октаэдра. Каждый атом мышьяка окружен 6 атомами никеля, расположенными в вершинах тригональной призмы (рис. 1.63, *b*).

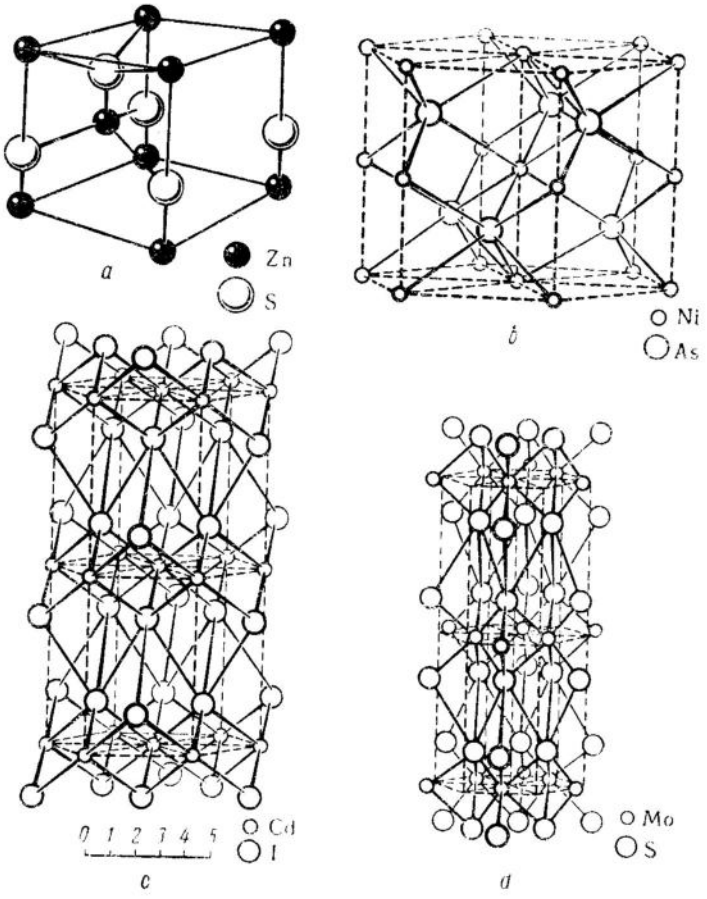


Рис. 1.63. Основные типы гексагональных структур:

a — вюрцита, *b* — арсенида никеля, *c* — иодистого кадмия, *d* — серпистого молибдена

Структуры типа NiAs длительное время считались типично металлическими, как и сам NiAs. Но в последние годы появились новые данные, согласно которым некоторые вещества типа $Fe_{1-x}S$ оказались полупроводниками. Представляется вероятным, что вещества, кристаллизующиеся в этом типе, являются металлическими, если для

их элементарных ячеек значение $c/a < 1{,}67$, и полупроводниковыми, если $c/a > 1{,}67$.

К первым относятся большинство изученных фаз этой структуры: арсенид NiAs ($c/a = 1{,}30_4$) и др.; антимониды: MSb (где M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt; $c/a = 1{,}35 \div 1{,}55$); сульфиды, селениды, теллуриды MS, MSe, MTe (где M = Ni, Co; $c/a = 1{,}35 \div 1{,}55$ и может быть Cr, $c/a = 1{,}63$).

Ко вторым относятся $V_{1-x}S$ ($c/a = 1{,}73$), $V_{1-x}Se$ ($c/a = 1{,}67_0$), $Fe_{1-x}S$ ($c/a = 1{,}70_7$), $Fe_{1-x}Se$ ($c/a = 1{,}66_6$) (?)

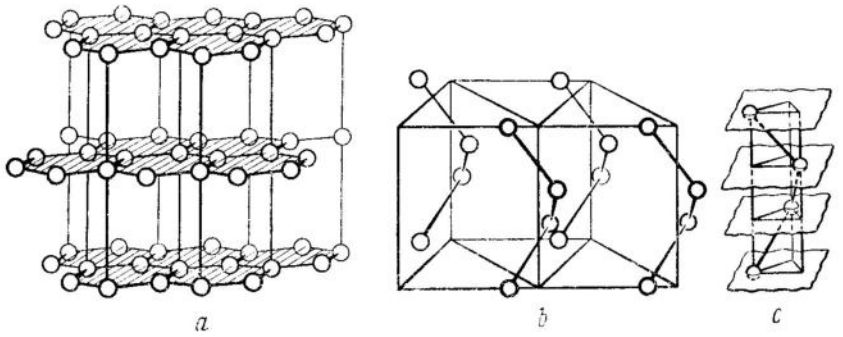


Рис. 1.64. Структуры: *a* — графита, *b* и *c* — селена

Слоистая решетка типа CdI_2, октаэдрически-треугольная координация, к. ч. 6/3, атомы неметалла образуют плотную гексагональную упаковку: GeI_2, PbI_2, Ag_2F, TiS_2, ZrS_2, $TiSe_2$, $ZrSe_2$, $TiTe_2$ и др. (рис. I.63, *c*).

Слоистая решетка типа сульфида молибдена MoS_2 призматически, треугольная координация, к. ч. 6/3: MoS_2, WS_2, и др. (рис. I.63, *d*).

Форма координационных сфер имеет большое значение в теории химической связи.

На рис. I.64, *a* показаны структуры графита — гексагональная, слоистая. Если в структуре алмаза расстояния между атомами равны 1,54Å, то в структуре графита расстояния между атомами в плоскости сеток равны 1,42Å, а между плоскостями 3,35Å (известна также вторая модификация графита — ромбоэдрическая). Селена (и теллура) — гексагональная цепная, с расстояниями A—A для селена 2,32Å (для теллура 2,86Å) (рис. I.64, *b* и *c*).

На рис. I.64, *c* более четко виден элемент винтового хода цепи.

Некоторые другие структуры будут рассмотрены позже.

Полупроводники образуют обычно структуры с малыми координационными числами 4 и 6 и никогда не образуют структур с координационным числом 12, типичным для металлов. Для них нехарактерны и структуры с координационным числом 8.

Таким образом, полупроводники образуют структуры с малой плотностью упаковки и малыми координационными числами.

Важнейшие полупроводники образуют следующие структуры:

Тип алмаза: Si, Ge, α-Sn (серое).

Тип сфалерита: ZnS_{1-y}, CdS_{1-y}, $CdTe_{1-y}$, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, CSi.

Тип куприта: $Cu_{2-x}O$, $Ag_{2-y}O$.

Тип флюорита: Mg_2Si, Mg_2Ge (Mg_2Sn?)

Тип вюрцита: ZnO_{1-y}, ZnS_{1-y}, CdS_{1-y}, $CdSe_{1-y}$, GaN; γ-MnS_x, γ-MnSe, BeO, MgTe.

Тип NiAs: $V_{1-x}S$, $V_{1-x}Se$, $Fe_{1-x}S$, $Fe_{1-x}Se$ (отношение $c/a > 1{,}66$).

§ 18. ОСТРОВНЫЕ, ЦЕПНЫЕ, СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР

Структуры цепные и слоистые отличаются от координационных наличием неограниченных по протяженности в одном или

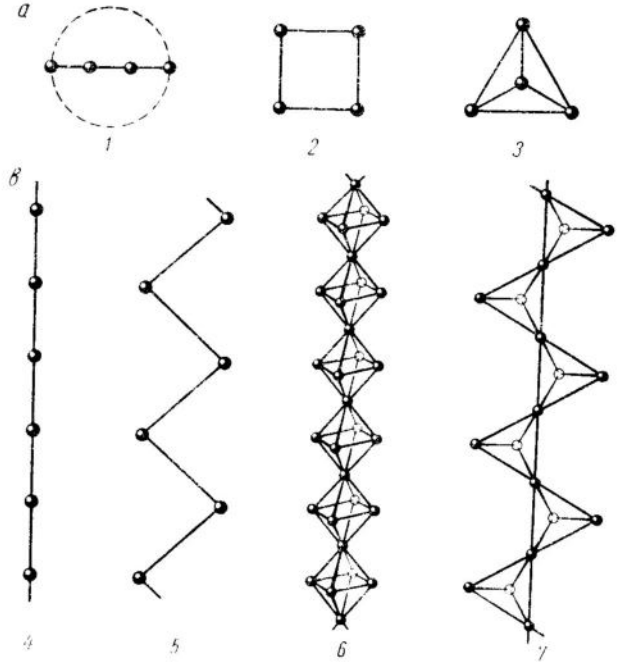


Рис. 1.65. Островные и цепные структуры:

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

двух измерениях групп атомов, на которые как бы разбивается вся решетка.

Если протяженность такой группы атомов во всех измерениях конечна, структура является островной (рис. 1.65, *а*).

Если протяженность группы атомов бесконечна в одном измерении (вдоль некоторого вектора), структура называется цепной (рис. 1.65, *b*) (например, цепной структурой из полупроводников обладает селен, см. рис. 1.64, *b*).

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

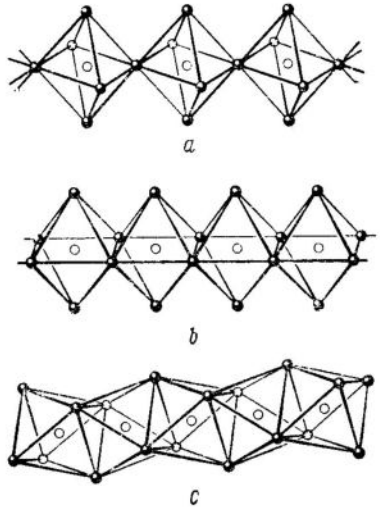


Рис. 1.66. Цепи из октаэдров и стехиометрический состав фаз:

а — AB_5, *b* — AB_4, *c* — AB_3

Для определения n надо сложить структурные дроби для атомов В в каждой позиции. Если, например, октаэдры соединяются в цепи так, что четыре вершины принадлежат только данной координационной сфере, а две являются общими между данными и соседним октаэдрами (рис. 1.66, *а*), то на один атом А приходится n атомов В, $n = \frac{4}{1} + \frac{2}{2} = 5$, и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_5.

Если октаэдры соединяются в цепи противоположными ребрами (рис. 1.66, *b*), то $n = \frac{2}{1} + \frac{4}{2} = 4$ и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_4.

В случае октаэдров, соединенных гранями (рис. 1.66, *c*), $n = \frac{6}{2} = 3$ и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_3 и т. д.

Иногда утверждают, что структура кристаллов определяется в основном законами симметрии (т. е. лишь геометрическими построениями) и что рассмотрение особенностей силового поля, учет действия сил химической связи влекут за собой лишь несущественные поправки. В действительности, образование той или иной структуры

является следствием (а не причиной) пространственного распределения физических сил, ведущего к наибольшей устойчивости именно определенной структуры, определенной фазовой модификации вещества в данных условиях температур и давлений.

Существенной особенностью материальной решетки является ее динамический характер, возможность образования метастабильных структур и различных дефектов в стабильной структуре в зависимости от условий ее образования. Теория строения реальных кристаллов вносит серьезные поправки в идеальную картину дальнего порядка, прототипом которой является пространственная решетка.

Вопросы и задачи

1. Дайте определения понятий: химическая система, химический компонент, химическая фаза. Приведите пример однокомпонентной системы. Какие и сколько агрегатных состояний Вам известно?
2. Имеется ли различие между понятиями твердое тело и твердая фаза? Приведите пример однофазной системы.
3. Какие системы называются гомогенными? Гетерогенными? Приведите пример гетерогенной системы.
4. Сколько фаз в системе: $KCl_{тв}$ —насыщенный раствор KCl в воде — $H_2O_{пар}$?
5. Имеется ли различие между понятиями: твердая фаза и кристаллическая фаза (кристалл)? Твердое агрегатное состояние и кристаллическое состояние (состояние с кристаллической структурой)?
6. Сформулируйте различия между монокристаллическими, поликристаллическими и аморфными фазами.
7. Какие свойства кристалла называются векторными, какие скалярными?
8. Сформулируйте закон анизотропии. Приведите примеры его проявлений.
9. Охарактеризуйте явление полиморфизма. Приведите пример.
10. Сформулируйте закон постоянства углов кристаллов (данной модификации). Наблюдаются ли отклонения от этого закона?
11. Чем отличается кристаллографическая точка от математической?
12. Что такое симметрия? Операция симметрии? Элемент симметрии?
13. Охарактеризуйте действие на кристаллографическую точку элементов симметрии:

а) 1, $\bar{1}$, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 6, 6, m. Отличается ли действие элементов симметрии 2 и

б) $2m$, $3m$, $4m$, $6m$, $2/m$, $3/m$, $4/m$, $6/m$.

14. Какие фигуры называются энантиоморфными?
15. Что такое вид симметрии? Точечная группа? Класс кристаллов?
16. Сколько существует кристаллографических видов симметрии? Что такое кристаллографический ряд чисел?
17. Что такое сингония? Сколько и какие сингонии Вам известны? Какие относятся к низшим? К средним? К высшим?
18. Что такое простая форма?
19. Сколько простых форм существует в низших и средних сингониях?
20. Сколько простых форм существует в кубической сингонии?
21. Какие формы называются голоэдрическими? Какие — гемиэдрическими?
22. Объясните образование трапецоэдров и скаленоэдров.
23. Что такое стереографическая проекция? Точка зрения? Полюс грани?
24. Где на стереографической проекции расположены: проекция северного полюса? Точек, лежащих на меридианах? На параллелях?
25. Сколько видов симметрии существует: в низших сингониях, в средних, в высших?

26. Имеются ли оси 4 в кубах T, T_h и T_d?
27. Назовите виды симметрии кристаллов полупроводников: кремния, германия, арсенида галлия, сфалерита, сульфида свинца, закиси меди?
28. Сформулируйте закон рациональных отношений. Что такое единичная грань?
29. Что означают символы граней: (100), ($\bar{1}$00), (110), (111), (1$\bar{1}$1), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$?) Что означают $\langle 100 \rangle$ $\{100\}$?
30. Охарактеризуйте отношения осей и углов в кристаллах различных сингоний.
31. Всегда ли можно определить сингонию кристалла по симметрии его внешней формы?
32. Что такое трансляция? Период идентичности? Двумерная трансляционная группа? Трехмерная трансляционная группа?
33. Что такое пространственная решетка?
34. В чем разница между эквивалентными и идентичными точками?
35. Что такое кратность элементарного параллелограмма сетки или элементарного параллелепипеда пространственной решетки и как отличаются объемы однократно- и двукратнопримитивных ячеек в одной и той же пространственной решетке? Почему?
36. Сколькими трансляционными группами может быть описана данная конкретная пространственная решетка?
37. Какова кратность кубических I и F — элементарных ячеек?
38. Каков угол однократнопримитивного ромбоэдра, которым может быть охарактеризована кубическая гранецентрированная F-решетка?
39. Можно ли описать гексагональную пространственную решетку элементарной ячейкой с ромбическими осями?
40. Объясните возникновение и действие на кристаллографическую точку винтовых осей 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5; 4_1, 4_2, 4_3; 3_1, 3_2; 2_1.
41. Объясните возникновение и действие на кристаллографическую точку скользящей плоскости симметрии.
42. Что означает описание координат точек: $\left(000, 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)$?
43. а) Как определить расстояние r_0 между точками с координатами (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) в кубической элементарной ячейке.

б) Как зависят межплоскостные расстояния d_{hkl} в кубической элементарной ячейке от периода идентичности a и от символа грани (hkl)?

44. Период идентичности кремния равен 5,41975 Å. Найти межатомное расстояние Si — Si.
45. Каким значениям $h\,k\,l$ отвечают наибольшие d в случае кубических объемноцентрированной I- и гранецентрированной F-решетки?
46. В чем разница между плотными упаковками гексагональной и кубической?
47. Начертите проекции элементарных ячеек на площадь основания для кубических P-, I- и F-структур, структур типов Cu_2O (куприта), алмаза, сфалерита, каменной соли.
48. Дайте определение понятия координационного числа и координационной сферы. Чем характеризуется конфигурация лигандов координационной сферы?
49. Дайте геометрические характеристики понятий дальнего и ближнего порядка в веществе.
50. Дайте определение понятия «плотность упаковки».
51. Как связана плотность упаковки с величиной координационного числа?
52. Какова плотность упаковок алмаза и меди? Как это связано с координационными числами?
53. Охарактеризуйте конфигурацию атомов 1-й и 2-й координационных сфер германия и сульфида свинца; радиусы первых координационных сфер, если период идентичности для Ge $a = 5{,}647$ Å и для PbS $a = 5{,}910$ Å.

54. Найдите рентгеновскую плотность σ_x кремния; межплоскостные расстояния d_{220} и d_{311}.

55. Найдите химический состав структуры AB_n, состоящей из цепей тетраэдров, соединенных ребрами.

56. В структурах каких типов кристаллизуются полупроводники Si, Ge, GaAs, AlSb, InSb CdS, ZnS, Cu_2O, Se?

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. Кристаллография, изд. 3-е. Госгеолиздат, 1955.
2. О. М. Аншелес. Начала кристаллографии. Изд-во ЛГУ, 1952.
3. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, гл. 1. Техтеоретиздат, М., 1950.
4. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР, 1940.
5. Г. В. Вульф. Кристаллы, их образование, вид и строение. М., 1917. Основы кристаллографии, М., 1926.
6. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1960, стр. 18.
7. Е. С. Федоров. Курс кристаллографии. Изд. 2-е, СПБ., 1897; Симметрия кристаллов Изд-во АН СССР, 1949.
8. IT. — Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin, 1935; International Tables for X-ray Crystallography, v. I, II. Birmingham, 1952.
9. Strukturbericht, Bd. I—VII, Leipzig, 1931—1939.
10. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз, 1947.
11. Б. Ф. Ормонт. Химия и строение материи. ОНТИ хим. лит-ры, 1934.
12. Сб. «Академия наук СССР. К Юбилейному Менделеевскому съезду в ознаменование 100-летней годовщины со дня рождения Д. И. Менделеева» Госхимиздат. 1934.
13. И. И. Шафрановский. Лекции по кристаллографии. Изд. 2-е. Изд-во «Высшая школа», 1968.

Глава II

РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ, НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

§ 1. О ДЕФЕКТАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Согласно представлению о дальнем порядке, вытекающему из теории симметрии и характеризующему идеальный кристалл, во всех трех направлениях трехмерной трансляционной группы простирается бесконечная совокупность идентичных точек, находящихся друг от друга на расстояниях, измеряемых периодами идентичности. Но в реальном кристалле наблюдаются нарушения этой идеализированной картины, называемые в литературе *дефектами*, несовершенствами или просто нарушениями (см. [1], [5], [7]).

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

В то же время тепловое движение атомов, механическое или оптическое воздействие на решетку кристалла могут привести к возникновению в ней дефектов, представляющих не только теоретический интерес, но и важных для практики, например к смещению атомов из узлов в междуузлия или на поверхность и др. Подобные дефекты резко отражаются на свойствах кристалла — иной раз гораздо сильнее, чем изменение химического состава или типа структуры.

Образования дефектных структур изучаются в химической термодинамике, теории кристаллической решетки и химической кинетике. В этой главе мы рассмотрим лишь геометрическую модель распределения дефектов.

Различают два вида дефектов кристалла: *точечные* (по нашей терминологии, дефекты 1-го рода), охватывающие один-два структурных узла или междуузлия в элементарной ячейке, и *протяженные* (по нашей терминологии, дефекты 2-го рода) — дислокации, трещины, микрокаверны. Особо следует рассматривать *поверхностные* дефекты (см. [1], [7], [8], [13]).

§ 2. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ (ДЕФЕКТЫ 1-ГО РОДА)

Это могут быть, во-первых, незанятые узлы — *вакансии*; во-вторых, атомы, молекулы или ионы, расположенные не на своих позициях, а в узлах другой подрешетки или в междуузлиях; в-третьих, посторонние атомы — примеси как в узлах, так и в междуузлиях. Ниже мы рассматриваем некоторые типы структур реальных кристаллов и связанные с ними дефекты кристаллической решетки.

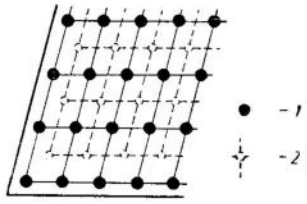


Рис. II.1. Схема идеальной кристаллической решетки

Структуры разрыхления* (структуры по Шоттки). Из части узлов идеальной кристаллической решетки простого вещества, например меди (рис. II.1), атомы перемещаются на поверхность кристалла, оставив вакансии (рис. II.2, *а*). Это явление усиливается с нагреванием, поэтому такие вакансии называют тепловыми. В литературе вакансии часто обозначают буквой *V*. Мы обозначим вакансии квадратными скобками [ ].

Структуры, по Шоттки, могут возникать и у соединений, например бинарных (AB). Так, у TiO (структурный тип NaCl) пикнометрическая плотность σ_z меньше рентгенографической σ_x на 15%. Это явление объясняется в литературе [14, 15] тем, что и в подрешетке титана, и в подрешетке кислорода, не занято 15% узлов, т. е. имеется 15% двойных вакансий. Укажем, что все обстоит много сложнее, ибо в решетке могут существовать не только вакансии, но и дислокации и микрокаверны (см. [6, стр. 462]; [16], [17]).

Структуры деления (рис. II. 2, *b*). Если в одной из подрешеток соединения постоянного состава число узлов больше, чем число соответствующих атомов в формуле соединения, то возникают структуры деления. При взаимодействии $2AgI + HgI_2$ образующееся соединение Ag_2HgI_4 кристаллизуется в решетке типа сфалерита (рис. I.60, *h*). Все 4 узла в элементарной ячейке подрешетки серы заняты атомами

* Термин автора.

иода, а на 4 узла подрешетки цинка приходится только три атома металла: 2Ag + 1Hg, которые распределены по 4 узлам статистически. В этой подрешетке, следовательно, 25% узлов вакантны.

Структуры вычитания (рис. II. 2, *c*). Существование структур тесно связано с тем фактом, что основные стехиометрические законы химии — закон постоянства состава, закон простых и кратных отношений и др., как показано в последние десятилетия [18], сохраняют свою силу лишь в случае образования молекул и кристаллов из них (обнаружив, например, что состав пара $PF_{4,2}$, мы вправе заключить о смеси двух веществ 0,8 PF_3 + 1,2 PF_5). Но эти законы, как правило, отказывают или могут отказывать при образовании кристаллов с координационной решеткой. Возникают соединения *переменного состава*. Еще Д. И. Менделеев знал о существовании соединений такого рода и называл их неопределенными в отличие от соединений определенных, подчиняющихся стехиометрическим законам химии. Он причислял к неопределенным соединениям сплавы металлов, стекла и др., а к определенным — оксиды, гидриды, нитриды и т. д. Вверху менделеевской таблицы периодической системы элементов показаны составы оксидов и других соединений, скачком изменяющиеся с переходом от группы к группе. Стехиометрические индексы в формулах отвечают номеру группы. В соответствии с этим образуются, например, соединения NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6.

В настоящее время мы знаем, что большинство гидридов, оксидов, халькогенидов, нитридов, карбидов, силицидов и других соединений также являются соединениями переменного состава. Например, «TiO» в действительности имеет состав $TiO_{0,70\ 1,30}$. Это означает, что данная фаза, обладая структурой типа NaCl, имеет область гомогенности (не распадается на другие фазы) в широком интервале составов от $TiO_{0,70}$ до $TiO_{1,2}$. Карбид титана «TiC» имеет в действительности состав от $TiC_{0,60}$ до TiC. В случае, например, карбида $TiC_{0,72}$ можно в первом приближении принять, что подрешетка титана целиком заполнена, в подрешетке же углерода, при данном составе, вместо 28% атомов находятся вакансии $_C$ [ ]. Правильнее предположить, что вакансии имеются в обеих подрешетках, но в подрешетке C их на 28% больше, т. е. возникают структуры разрыхления и вычитания. Как мы видели, при стехиометрическом составе TiO возникает структура разрыхления (по Шоттки). Очевидно, что, например, в пределах составов от $TiO_{0,70}$ до TiO на структуру разрыхления безусловно накладывается структура вычитания (рис. II.2, *d*).

Структуры смещения * (структуры по Френкелю) (рис. II. 2, *e*). Такой тип дефектов очень давно предвидел Я. И. Френкель: атомы смещаются из узлов [ ] в междуузлия ( ), что обозначается нами [8, стр. 10] так: [A] + ( ) = [ ] + (A). Подобный процесс возможен и в кристаллах соединений.

* Термин автора.

Дефекты по Френкелю возникают с бо́льшим трудом, чем дефекты по Шоттки. Их образование затрудняется тем, что в большинстве структур диаметр междуузлия гораздо меньше, чем узла, и тем относительно меньше, чем больше координационное число, т. е.

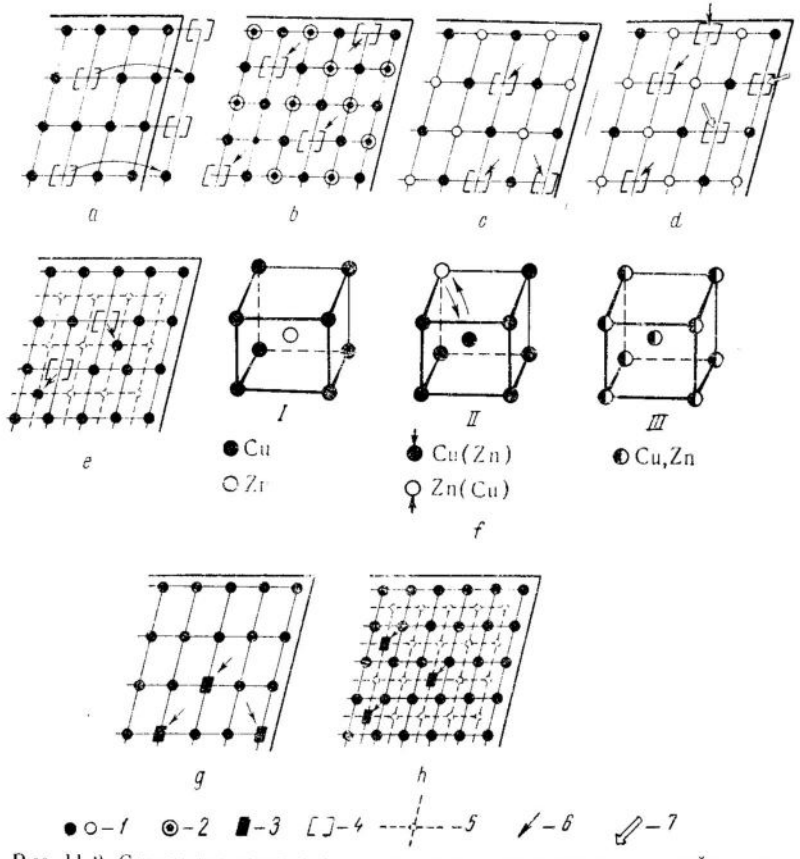


Рис. II.2. Схемы структур реальных кристаллов с точечными дефектами:

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

чем плотнее упаковка. В самом деле, в плотных кубической и гексагональной упаковках атом может вместиться либо в октаэдрическое, либо в тетраэдрическое междуузлия, число которых в первом случае равно числу узлов, во втором — вдвое больше последнего (см. рис. I.56). Октаэдрические междуузлия расположены в центрах ребер, тетраэдрические — в центрах октантов элементарной ячейки.

Диаметр атома равен половине диагонали грани, т. е. $D_A = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 0{,}707\,a$, где a — период идентичности. Диаметр октаэдрического междуузлия, как это наглядно вытекает из рис. I.56, равен $D_{ом} = a - a\frac{\sqrt{2}}{2} = (1 - 0{,}707)\,a = 0{,}293\,a$, т. е. более чем наполовину меньше диаметра атома. Диаметр тетраэдрического междуузлия $D_{тм} = \frac{a\sqrt{3}}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{2} = 0{,}159\,a$, т. е. еще меньше.

Стерические (пространственные) факторы не являются единственными, которые приходится принимать во внимание. Важную роль играют энергия решетки и характер химической связи (см. также гл. IV и V).

Структуры взаимозамещения * (рис. II. 2,*f*). Этого рода структуры являются примером одного из важных случаев фазовых переходов (переход 2-го рода, см. [2] и § III.21). Сплав CuZn кристаллизуется в структуре типа хлористого цезия (кубическая объемно-центрированная). При низких температурах решетка упорядочена, т. е. атомы меди занимают одну из подрешеток; атомы цинка — другую (рис. II.2, *fI*). По мере повышения температуры атомы меди и атомы цинка начинают замещать друг друга, возникает беспорядок, все более усиливающийся: все больше атомов из подрешетки меди попадает в подрешетку цинка и наоборот (рис. II.2, *f II*). Наконец, при достаточно высоких температурах снова достигается порядок, но уже иной категории: оба сорта атомов статистически равномерно заполняют обе подрешетки (рис. II.2, *f III*).

Твердые растворы замещения примесями (рис. II. 2, *g*). Попадание примесей (например, атомов селена в решетку сульфида кадмия, где они располагаются в подрешетке серы) может повести к образованию структур двух типов: твердые растворы замещения и твердые растворы замещения и вычитания.

Пусть взаимодействуют $CdS_{1-y}[\ ]_y + a\,CdSe_{1-y'}[\ ]_{y'}$, образуя твердый раствор $Cd_{1+a}S_{1-y}Se_{a(1-y')}[\ ]_{y+ay'}$ (здесь $1-y$ и $1-y'$ — правильные дроби, очень близкие к 1). Нагревая сульфид кадмия под тем или иным давлением паров селена, можно ввести в сульфид немного селена и тоже прийти к сульфоселениду: $CdS_{1-y}[\ ]_y + zSe = CdS_{1-y}Se_z[\ ]_{y-z}$. Если концентрация селена много меньше, чем серы, его можно рассматривать как примесь.

На первый взгляд может показаться, что образование сульфоселенида по тому или другому механизму — один и тот же процесс. Но это не так. Различия между ними играют существенную роль в полупроводниковой электронике (§ IV.19).

Структуры внедрения (твердые растворы внедрения, твердые растворы 2-го рода) (рис. II. 2, *h*). В некоторых случаях примеси попадают в междуузлия, образуя структуры внедрения или твердые

* Термин автора.

растворы внедрения (твердые растворы 2-го рода). Например, литий или медь в германии образуют подобные твердые растворы. Когда диаметр атомов примеси достаточно мал и не вызывает заметного расширения решетки, то образование твердых растворов внедрения сопровождается значительным повышением пикнометрической плотности по сравнению с рентгеновской (если при расчете последней примесь не учитывается).

§ 3. ПРОТЯЖЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ (ДЕФЕКТЫ 2-ГО РОДА)

Дислокации. Представления о дислокациях были развиты Тейлором, Орованом и другими авторами в 1930 г. В литературе определения понятия дислокации разноречивы [1, 4, 7, 8].

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

Краевая дислокация. Представим себе кристалл с координационной решеткой, мысленно надрезанный вдоль плоскости ABC по линии AB (рис. II.3, *а*). Атомные полусетки, лежащие друг над другом, пронумеруем одинаково: *1* и *1*; *2* и *2* и т. д. Приложим усилие, определяемое вектором сдвига (вектор Бюргерса), перпендикулярным AD, причем произойдет смещение атомов, лежащих в плоскости $BCDA$ (плоскость скольжения), таким образом, что каждый атом вдоль трансляции BA сместится на один период идентичности в соседний узел. Так же сместятся все вышележащие атомы. Теперь атомы верхней полуплоскости *1* располагаются над атомами нижней полуплоскости *2*; атомы верхней полуплоскости *2* — над атомами нижней *3* и т. д. (рис. II.3, *b*). Последняя перед краем разреза AD верхняя полуплоскость *4* окажется как бы «подвешенной» в решетке: под ней никакой полуплоскости нет (рис. II.3, *с*). Выход дислокации AD отмечен знаком перпендикуляра ⊥. Дислокации такого рода называются краевыми или линейными и часто трактуются как линейные дефекты. Исходя из того, что протяженность дефекта перпендикулярно линии дислокации не превышает нескольких атомных диаметров, Рид [7] дает определение: дислокацией называется л и н е й н о е (выделено нами — *Б. О.*) несовершенство, образующее внутри кристалла границу зоны сдвига. Такое широко распространенное определение нам не кажется точным.

Нетрудно видеть, что линия AD, перпендикулярная вектору Бюргерса, вовсе не ограничивает собой размер дефекта. Над ней лежат атомы верхней полуплоскости, как бы втиснутой в кристалл, причем в кристалле возникает усилие, подобное усилию, выталкивающему клин, вбитый в полено. Атомы обеих сеток, прилегающих к пространству под линией AD, находятся на несколько больших расстояниях между собой, а отсутствующая полуплоскость, показанная на рис. II.3, *с* пунктиром, является геометрическим местом точек, как бы всасывающим атомы. Если эта отсутствующая полу-

плоскость заполнится атомами, дислокация исчезнет, а вместе с этим исчезнет напряженное состояние решетки вдоль дислокации AD. Таким образом, по линии AD сходятся две разные области: верхняя, содержащая «распирающую» наподобие клина полуплоскость, и нижняя — с отсутствующей полуплоскостью. В эту нижнюю область на позиции в отсутствующей полуплоскости легко переходят атомы (особенно примесей) из соседних позиций (например, в междуузлиях). Таким образом, рассматриваемая область обладает способностью всасывать атомы наподобие фитиля (рис. II.3, *d*).

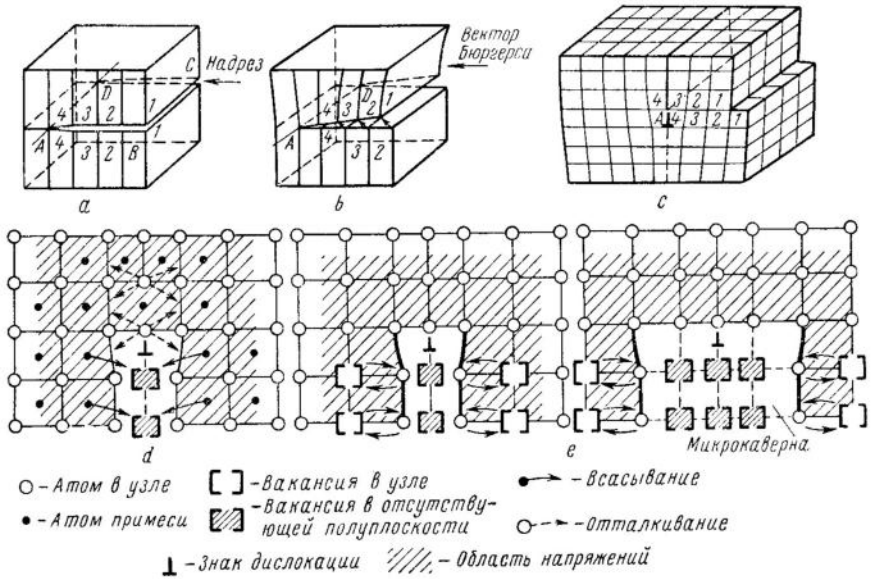


Рис. II.3. Краевая дислокация:

а — исходное состояние в начале приложения усилия (по вектору Бюргерса); *b* — сдвиг *1—4* полуплоскостей с образованием краевой дислокации, *с* — краевая дислокация; *d* — взаимодействие краевой дислокации с атомами примеси (заштрихована область напряженного состояния решетки); *е* — взаимодействие краевой дислокации с вакансиями с образованием микрокаверны, и расширение последней за счет стекания вакансий

Трапециевидная область этого протяженного дефекта анизотропна, точки ее выше и ниже линии AD физически разнородны. Область дислокации бывает окружена точечными дефектами («облака Коттрелла») и активно взаимодействует с ними и с вакансиями (рис. II.3, *d* и *е*).

Таким образом, физическая картина краевой дислокации не позволяет считать ее линейным дефектом (см. § VI.21).

Винтовая дислокация. Представим себе кристалл, разрезанный вдоль некоторой плоскости до линии AD, как и в предыдущем случае. Однако теперь приложим усилие не перпендикулярно AD, а параллельно ей, в результате чего атомы сместятся также на один период

идентичности (рис. II.4), так что атомы сетки *1* подойдут к атомам сетки *2*, атомы сетки *2* — к атомам сетки *3* и т. д. Тогда каждая сетка уподобится винтовой лестнице или сверлу, а линия дислокации AD — их вертикальной несущей опоре. Очевидно, и в этом случае линия AD является лишь осью сверлоподобной области дефектов.

Трещины, мозаика, микрокаверны. Дефекты в виде *трещин* (рис. II.5, *a*) возникают в результате небольшой разориентировки двух прилегающих частей монокристалла, *мозаика* (рис. II.5, *b*) — вследствие статистически беспорядочной ориентировки под любыми, чаще под очень малыми углами отдельных монокристаллических зерен.

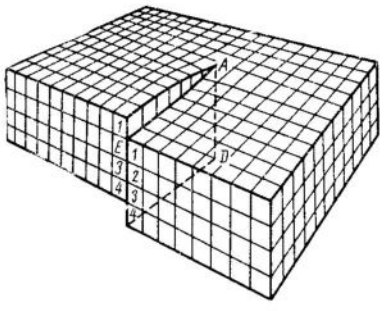


Рис. II.4. Винтовая дислокация

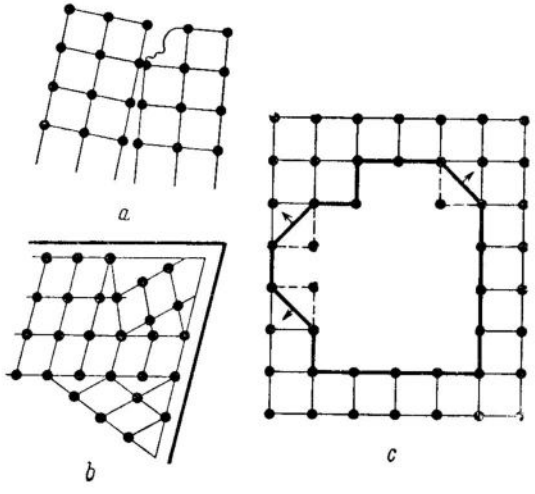


Рис. II.5. Трещины (*a*), мозаика (*b*), микрокаверны (*c*)

При росте из расплава, из пара и в других случаях между зернами и внутри их могут остаться (но могут и не остаться) не занятые атомами полости — *микрокаверны*. (В случае их отсутствия на границах зерен обычно имеются точечные дефекты.) Микрокаверны (рис. II.5, *c*) могут быть открытыми (внешними) и закрытыми (внутренними). Первые сообщаются с внешней средой, окружающей кристалл, вторые — нет. Определив рентгеновскую плотность σ_x (см. § I.15), мы без труда находим теоретический формульный объем $(\text{Ф. О.})_x$ (объем, приходящийся на грамм-формульный вес (Ф. В.) вещества, т. е. на сумму атомных весов всех атомов, входящих в формулу соединения, см. § III.31):

$$(\text{Ф.О.})_x = \frac{\text{Ф.В.}}{\sigma_x}. \qquad (\text{II.1})$$

Так, например, для TiO Ф. В. = 47,90 + 16,00 = 63,90 *г*, σ_x = = 5,87 *г/см*^{3}, Ф. О. = 10,88 *см*^{3}.

Определив пикнометрическую плотность того же вещества б е з предварительной откачки в вакууме до заполнения пикнометра жидкостью, например спиртом, мы обнаруживаем, что найденная пикнометрическая плотность (пусть, например, $\sigma_п^* =$ = 4,04 *г/см*^{3}) значительно меньше рентгеновской за счет как внутренних, так и внешних пор (большая часть последних была заполнена воздухом, в них спирт не мог войти). Определив $(\text{Ф. О.})_п^*$, мы находим, что

$$(\text{Ф.О.})_п^* = \frac{\text{Ф.В.}}{\sigma_п^*}, \qquad (\text{II.2})$$

где звездочка означает, что величина $\sigma_п^*$ включает эффект внешних пор. В нашем примере $(\text{Ф. О.})_п^* = 15{,}81$ *см*^{3}.

Теперь повторим определение пикнометрической плотности, но с предварительной откачкой до высокого вакуума пикнометра с «TiO» перед заливкой его спиртом (тем самым устраним помеху вхождению спирта в открытые поры — каверны). Найденная теперь плотность $\sigma_п = 4{,}94$ (в вакууме) будет больше, чем $\sigma_п^*$. Если, например,

$$\sigma_п^* = 4{,}94, \text{ то } (\text{Ф.О.})_п = \frac{\text{Ф.В.}}{\sigma_п} = 12{,}93 \text{ см}^3. \qquad (\text{II.3})$$

Разница Δ (Ф. О.) = $(\text{Ф. О.})_п$ — $(\text{Ф. О.})_x$ в нашем примере равна 2,05 *см*^{3}. Она определяет собой величину незаполненных внутренних объемов, приходящихся на формульный вес «TiO», т. е. на 63,90 *г*. Эти объемы, очевидно, могут приходиться на вакансии, дислокации, микрокаверны, закрытые трещины. Вопрос о реальном распределении незаполненных объемов между дефектами различных типов в тех или иных кристаллах очень важен как в теоретическом, так и в практическом отношении, особенно при оценке свойств полупроводников.

§ 4. ОБ АТОМНЫХ СПЕКТРАХ. ЗАКОН МОЗЕЛИ. 4 КВАНТОВЫХ ЧИСЛА. ПРИНЦИП ПАУЛИ. ПРАВИЛО ГУНДА

Одной из важнейших задач физической химии и кристаллохимии полупроводников является, как указывалось выше, установление их фазового состава и строения. Это осуществляется с помощью рентгенографических, электронографических, нейтронографических, оптических, электрофизических и других методов. Первые три метода тесно связаны с теорией симметрии. Но прежде чем на них остановиться, напомним некоторые принципиально важные представления, относящиеся к возникновению атомных спектров, в том числе рентгеновских, и к закону Мозели.

О возникновении непрерывного и атомных спектров. Твердое тело при нагревании от 600° С и выше светится. Если этот свет разложить с помощью призмы, получится непрерывный спектр.

Напротив, в парах возникает строго определенный характеристический (линейчатый, атомный) спектр испускания (соответственно поглощения) света, специфический для данного химического элемента. Так, например, в атомном спектре водорода существуют 4 (5) линий в видимой области (серия Бальмера): H_α — красная (6563), H_β — зеленая (4861), H_γ — синяя (4341), H_δ — фиолетовая (4102), H_ε — фиолетовая (3970 Å) — начало ультрафиолетовой области.

Аналогичные серии возникают для того же элемента в ультрафиолетовой (серия Лаймана) и инфракрасной (серия Пашена) областях. Как известно, анализ величины этих длин волн показал, что они связаны между собой строгой зависимостью. Если, например, изобразить эту зависимость в частотах $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (где скорость света $c = 3 \cdot 10^{18}$ Å/*сек*), то для серии Лаймана получится $\nu = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, где $n = 2, 3, 4$ и т. д.; для серии Бальмера $\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, где $n = 3, 4, 5$ и т. д.; для серии Пашена $\nu = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, где $n = 4, 5, 6$ и т. д. R — постоянная Ридберга, равная $3,288 \cdot 10^{15}$ *сек*$^{-1}$ и для всех трех серий одинакова*.

Таким образом, получается общее выражение:

$$\nu = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = 3{,}288 \cdot 10^{15}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \qquad (II.4)$$

Атомный спектр данного элемента не зависит от предыстории исследуемого образца; это указывает на существование прямой связи между химическими свойствами элементов, прежде всего валентностью, и их атомным спектром.

Квантовая модель атома. В теории Бора — Эйнштейна было принято, что электрон в атоме водорода вращается вокруг ядра по разрешенным дискретным орбитам. Поглотив квант энергии, электрон перескакивает на одну из соседних наружных орбит; излучая квант, перескакивает на одну из более близких к ядру орбит. Величина кванта отвечает разности энергии соответствующих орбит:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad \text{и} \quad \nu = \frac{\Delta E}{h}. \qquad (II.5)$$

Собственно говоря, как показано методами квантовой механики, боровских орбит в атомах нет. Поэтому правильно подразумевать под ними дискретные энергетические состояния атома (энергетические уровни, или термы, E_2 и E_1).

Из теории Бора—Эйнштейна следовало, что величина энергии отрыва электрона от первой орбиты, называемая энергией ионизации или потенциалом ионизации, равна

$$I = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}, \qquad (II.6)$$

где e — заряд; m — масса электрона.

Энергии ионизации 1-й, 2-й, 3-й и следующих орбит относятся как $\frac{1}{1^2} : \frac{1}{2^2} : \frac{1}{3^2} \ldots$ Поэтому разности энергий орбит, например 1 и 2, равны $I\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$, а в общем случае $I\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, где $n_2 = n_1 + 1$, $n_1 + 2$ и т. д.

*Если частота характеризуется волновым числом ν^* $м^{-1}$, то $R_\text{ц} = 10967759{,}6$ $м^{-1}$.

Из (II. 5) и (II. 6) следует, что для частоты справедливо выражение

$$\nu = \frac{I}{h}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \qquad (II.7)$$

Подставляя вместо h, e и m их известные величины, получим найденное экспериментально выражение

$$\nu = 3{,}27 \cdot 10^{15}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \qquad (II.8)$$

Таким образом, с прекрасной точностью была рассчитана постоянная Ридберга и найден ее физический смысл

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}.$$

Закон Мозели. В 1913 г. английский ученый Мозели открыл закон, имеющий выдающееся значение для физики и химии. С увеличением атомного номера элемента его характеристический спектр смещается в сторону более коротких волн, т. е. в ультрафиолетовую, а затем и в рентгеновскую область.

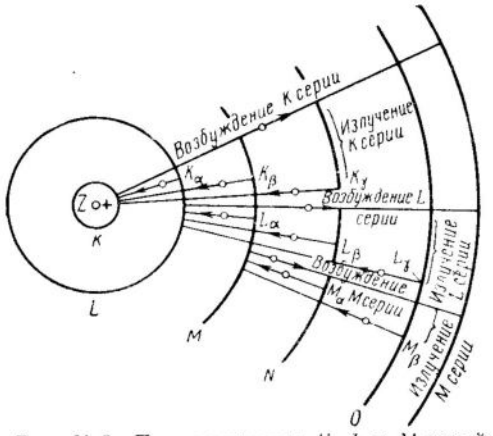


Рис. II.6. Происхождение K, L и M-серий (схема)

Количественно изучая частоты характеристических рентгеновских лучей, Мозели нашел, что эти частоты могут быть сгруппированы в 3 серии: K, L и M (рис. II.6). Лучи серии K наиболее, а серии M — наименее жесткие. Первые возникают у элементов с меньшими атомными весами, а точнее, с меньшим порядковым номером атома Z в системе Д. И. Менделеева.

Согласно закону Мозели, *квадратные корни из частоты характеристического рентгеновского излучения атомов элементов прямо пропорциональны их атомным номерам* Z:

$$\sqrt{\nu} = p\,(Z - s), \qquad (II.9)$$

где p — константа, неизменная для данной серии; а s — поправка на экранирование заряда ядра электронами, близкая к единице и ослабляющая силовое поле ядра.

На рис. II.7 по оси ординат отложены величины $\lambda^{0.5}$. По оси абсцисс — атомные веса A и атомные номера Z. Как видно из рисунка, $\lambda^{0.5} = f(A)$ характеризуется ломаной кривой, тогда как $\lambda^{0.5} = \varphi(Z)$ — прямая.

Закон Мозели раскрывает смысл периодического закона Менделеева: свойства элементов зависят от атомного номера.

В свете теории Бора — Эйнштейна механизм возникновения K-, L- и M-серий (рис. II.6) с качественной стороны не нуждается в комментариях. С количественной же стороны выражение (II.9) можно для K_α серии переписать в форме

$$\nu = 2{,}47 \cdot 10^{15} (Z - s)^2 = \frac{3}{4} R (Z - s)^2 = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) (Z - s), \tag{II.10}$$

где 2^2 есть n^2. Если $n = 2$, находим частоты серии K_α, если $n = 3$ — серии K_β, если $n = 4$ — серии K_γ.

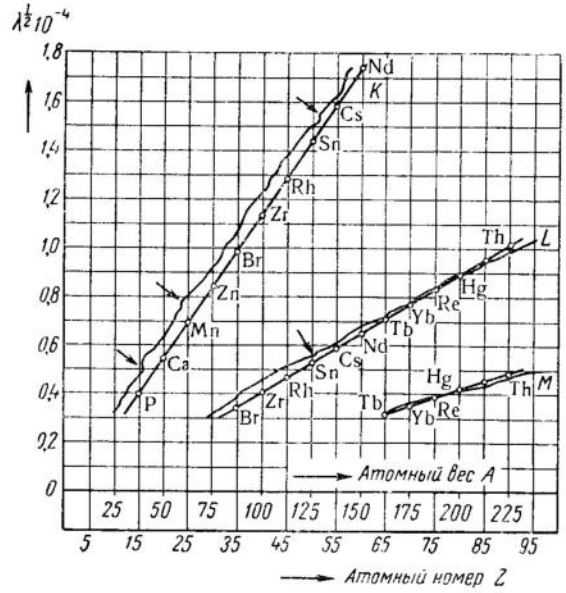


Рис. II.7. Закон Мозели

Исследования тонкой структуры характеристических спектров показали, что, например, линии серии K_α расщепляются на K_{α_1} и K_{α_2}. Эта тонкая структура играет большую роль в прецизионном фазовом анализе.

Некоторые следствия из закона Мозели. Как известно, в периодической системе существует ряд исключений из закона Менделеева, например атомный вес кобальта больше, чем никеля, теллура больше, чем иода; тем не менее, кобальт предшествует никелю, теллур — иоду. В то же время квадратные корни из частот характеристических рентгеновских излучений точно указывают порядок элементов в системе: соответствующие значения ν для K_α равны для железа $12{,}47 \cdot 10^8$, для кобальта — $12{,}98 \cdot 10^8$, для никеля — $13{,}47 \cdot 10^8$.

Между церием и танталом находится группа элементов — лантаноидов. На основе закона Мозели было подсчитано, что между лантаном и танталом должно существовать 15 элементов с Z от 58 до 72. В результате исследования рентгеновского спектра и был открыт неизвестный до того времени гафний ($Z = 72$). Позднее были открыты все недостававшие элементы редких земель — лантаноиды, занявшие свои места в периодической системе. Как было показано на основе этого закона, в ней от водорода до урана включительно должно существовать 92 элемента, что и было экспериментально подтверждено впоследствии.

О четырех квантовых числах. Теория Бора—Эйнштейна претерпела в дальнейшем ряд принципиальных изменений. Первый вклад в нее внесла теория тонкой структуры атомных спектров в связи с теорией валентности атомов.

Было показано, что энергетические термы, описываемые главными квантовыми числами, имеют подуровни, т. е. расщепляются. Поэтому приходится вводить еще 3 квантовых числа: побочное, магнитное и спиновое.

Побочное квантовое число l может принимать целочисленные значения от 0 до $l = n - 1$. Так, у элементов первого периода $n = 1$; $l = 0$. У элементов второго периода (Li — Ne), для которых $n = 2$, величины $l = 0$ и 1, у элементов третьего периода (Na и след.) могут быть значения $l = 0$, 1 или 2.

Уровни, различающиеся главными квантовыми числами, обозначаются следующим образом:

Главное квантовое число...	1,	2,	3,	4,	5,	6
Обозначения...	K,	L,	M,	N,	O,	P.

Уровни, различающиеся побочными квантовыми числами, обозначаются следующим образом:

Побочное квантовое число...	0,	1,	2,	3,	4
Обозначения...	s,	p,	d,	f,	g

Магнитное квантовое число m отвечает расщеплению спектральных линий в магнитном поле: $m = \pm l$.

Наконец, спиновое квантовое число $s = \pm \frac{1}{2}$ вызвано необходимостью различать электроны с параллельными или антипараллельными моментами, обусловленными внутренним строением электрона.

Принцип Паули. *В атоме не может быть двух электронов со всеми четырьмя одинаковыми квантовыми числами.*

Из принципа Паули вытекают важнейшие следствия как для химии, так и для физики (табл. II.1).

Одно из важнейших следствий из принципа Паули — длина периода в периодической системе. Главному квантовому числу $n = 1$ отвечают 2 места в системе: элементы с 1 и 2 электронами; главному квантовому числу $n = 2$ отвечают 8 мест, т. е. от 1 до 8 наружных электронов. Этими числами действительно определяется длина первых двух периодов.

Но, как видно из табл. II.1, главному квантовому числу $n = 3$ отвечает 18 и главному квантовому числу $n = 4$ отвечает 32 места в системе, т. е. длина

Таблица II.1

Принцип Паули и длина периода

Номер периода	Значения квантовых чисел				Число электронов	Всего элементов в периоде
	n	l	m	s		
I	1 (2)	0 (s) ($1s$)	0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	2	2
II	2 (8)	0 (s) ($2s$)	0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	2	8
		1 (p) ($2p$)	$+1$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	6	
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
III	3	0 (s) ($3s$)	0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	2	8
		1 (p) ($3p$)	$+1$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	6	
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
IV	3 (18)	2 (d) ($3d$)	$+2$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	10 ↓	18
			$+1$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-2	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		

Продолжение табл. II.1

Номер периода	Значения квантовых чисел				Число электронов	Всего элементов в периоде
	n	l	m	s		
IV	4	0 (s) ($4s$)	0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	↑ 2	18
		1 (p) ($4p$)	$+1$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	6	
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
V	4	2(d) ($4d$)	$+2$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	10 ↓	18
			$+1$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-2	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
	5	0 (s) ($5s$)	0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	↑ 2	
		1 (p) ($5p$)	$+1$	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	6	
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			-1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		

Продолжение табл. II.1

Номер периода	Значения квантовых чисел				Число электронов	Всего элементов в периоде
	n	l	m	s		
VI	4 (32)	3 (f) ($4f$)	+3	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	14	32
			+2	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			+1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			−1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			−2	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			−3	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
	5	2 (d) ($5d$)	+2	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	10	
			+1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			−1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			−2	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
	6	0 (s) ($6s$)	0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	2	
		1 (p) ($6p$)	+1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	6	
			0	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		
			−1	$+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$		

третьего и четвертого периодов должна была бы определяться 18, соответственно 32, элементами, тогда как в действительности имеются всего лишь 8 (Na — Ar), соответственно 18 (K — Kr), элементов.

«Виноват ли» принцип Паули в этом отклонении? Нет.

Принцип Паули определяет число клеток в периодической системе, отвечающих каждому главному квантовому числу. Этим задавалось бы и число элементов в периоде при том точном условии, что каждому периоду отвечает свое главное квантовое число, еще точнее, что первому периоду — главное квантовое число $n = 1$, второму $n = 2$, третьему $n = 3$, четвертому $n = 4$ и т. д.

Когда это требование соблюдается, как в случае первого и второго периодов, длина периода точно отвечает числу квантовых состояний, соответственно главному квантовому числу. Когда это требование нарушается, а это имеет место, начиная с 3 периода, нарушается и длина периода.

Прежде всего, почему происходит «нарушение»? Вследствие сближения энергетических уровней (термов) атомов с увеличением главных квантовых чисел (II. 7). Энергетические уровни K-, L- и M-оболочек очень далеки друг от друга. $2s$- и $2p$- уровни существенно выше $1s$- уровня и ниже $3s$- и $3p$-уровней. Поэтому второй период состоит из 8 элементов за счет $2s^2$-, $2p^6$-электронов. Но третий период состоит всего из 8 элементов вместо 18: в его распоряжении только $3s^2$-, $3p^6$-электроны. Ибо энергетические $3d$- и $4s$-уровни очень близки. Более того, $4s$-уровни (K и Ca!) оказываются ниже, чем $3d$- уровни (!). Поэтому после того, как заполнены $3s^2$- и $3p^6$-уровни с образованием аргона и третий период сформировался в виде 8 элементов, «нетерпеливые» $4s$- электроны не дожидаются, пока третий период с главным квантовым числом 3 пополнится еще 10 элементами за счет $3d^{10}$-электронов. Третий период обрывается на аргоне и начинается заполнение четвертого периода. Уже начиная со Sc, заполняются $3d$- уровни последующих 10 элементов (от скандия до никеля) и все эти элементы оказываются в пределах не третьего, а четвертого периода. Отвечающие им 10 клеток в точности соответствуют принципу Паули, который, однако, не ответствен за относительную высоту термов (как ни распределяются между периодами состояния, характеризуемые 4 разными квантовыми числами, количество клеток в системе в точности следует требованиям принципа Паули).

Четвертый период, «захватив» все $3d$- уровни, отняв их от третьего периода, оказался зато неспособным удержать собственные $4d$- и $4f$-уровни. После криптона начинается, заполнением $5s$-уровней новый, пятый, период (Rb и Sr). Лишь у следующих элементов (Y — Pd) происходит заполнение $4d$-уровней. Но даже и этому, пятому, периоду не удается включить в себя $4f$-уровни. Его длина ограничивается только 18 элементами, присоединившими постепенно $5s^2$-, $4d^{10}$- и, наконец, $5p^6$ -электроны. Только шестой период включает 32 элемента за счет $6s^2$-, $5d^{10}$-, $4f^{14}$-, $6p^6$- электронов (стр. 116).

Резюмируем: только первый и второй периоды располагают электронами, отвечающими в точности главным квантовым числам $n = 1$, соответственно $n = 2$. Третий располагает лишь частью электронов, разрешаемых главным квантовым числом $n = 3$. Начиная с четвертого периоды образуются за счет элементов с электронами, характеризуемыми двумя, а то и тремя главными квантовыми числами.

В табл. II. 1 во 2-м столбце в скобках указано число электронов, отвечающих значениям n, а в 3-м столбце — обозначения электронов.

На форзаце настоящей книги помещена (с современными значениями атомных весов) периодическая система элементов, опубликованная автором книги в 1934 г. [19], [20]. В этой периодической системе были даны 2 фундаментальных характеристики химических элементов — распределение электронов по энергетическим уровням и перечень стабильных изотопов (помимо атомного номера и атомного веса), что было

впервые сделано автором в 1932 г. Сказанное выше об особенностях осуществления принципа Паули хорошо иллюстрируется не только характеристикой каждого элемента в отдельности, но и каждого периода. Нельзя не подчеркнуть, что только у гафния ($Z = 72$) число электронов в K-, L-, M- и N-оболочках достигает максимального количества соответственно правильному ряду 2, 8, 18 и 32.

По мнению автора, варианты систем, выпущенных в последнее время без указания полного распределения электронов по уровням (и без атомных весов изотопов), являются шагом назад.

В таблицу данной книги внесены современные названия и обозначения элементов, в том числе и открытых в последнее время. Изотопный состав отвечает современным данным (см. примечания к этой таблице).

Таблица II.2

Распределение валентных электронов по уровням

Характеристика валентных электронов элементов		В основном состоянии					В I-м возбужденном состоянии				
II периода	III периода	s	p			количество холостых электронов w	s	p			количество холостых электронов w
Li $2s^1$	Na $3s^1$	↑				1	↑				1
Be $2s^2$	Mg $3s^2$	↑↓				0	↑	↑			2
B $2s^22p$	Al $3s^23p$	↑↓	↑			1	↑	↑	↑		3
C $2s^22p^2$	Si $3s^23p^2$	↑↓	↑	↑		2	↑	↑	↑	↑	4
N $2s^22p^3$	P $3s^23p^3$	↑↓	↑	↑	↑	3					
O $2s^22p^4$	S $3s^23p^4$	↑↓	↑↓	↑	↑	2					
F $2s^22p^5$	Cl $3s^23p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1					
Ne $2s^22p^6$	Ar $3s^23p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0					

Число «холостых» электронов атома. Проблема валентности и многих свойств элементов тесно связана с возможным количеством одиночных, или, как иногда говорят, «холостых» электронов атома.

Это число определяется правилом Гунда: *валентные электроны в изолированном атоме стремятся занимать эквивалентные * квантовые состояния (например, 2p) с образованием максимального количества холостых электронов.*

Из табл. II.2 видно, что на s-уровне может быть только 1 или 2 электрона с антипараллельными спинами, обозначаемые (↑) или (↑↓); на p-уровнях — от 1 до 6 электронов. Например, у атомов от B до Ne на p-уровнях появляется все большее количество электронов.

Обратим внимание на то, что у элементов от B до N добавляющиеся электроны занимают квантовые p-состояния по одному, оставаясь холостыми.

У атома бериллия (Be $1s^22s^2$) на первом электронном уровне с квантовыми числами $n = 1$ и $l = 0$, т. е. в основном состоянии, имеется 2 электрона и на электронном уровне с квантовыми числами $n = 2$, $l = 0$ имеется еще 2 электрона, а всего 4. Валентность Be в основном состоянии равна нулю: электроны первой оболочки с $n = 1$ химически неактивны (оболочка «замкнута», «заполнена»); электроны второй оболочки на уровне $l = 0$ с антипараллельными спинами целиком занимают s-состояние и неактивны.

Если один из двух s-электронов возбужден на p-уровень, оба электрона этой оболочки оказываются одиночными, холостыми. Количество холостых электронов определяет валентность атома. В состоянии $1s^22s^12p^1$ Be двухвалентен.

Важнейшим принципиальным дополнением к теории Бора — Эйнштейна было открытие квантовой — волновой механики (Шредингер, Гейзенберг), показавшей, что микромир управляется законами, имеющими кардинальные отличия от законов макромира.

§ 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Физико-химический анализ сегодня представляет собой учение, в основе которого лежит теория зависимости свойств веществ от их фазового состава и строения. Так как именно в случае твердых фаз не молекула, а фаза является носителем свойств вещества, то очевидно, что для кристаллического состояния эта теория имеет особенно большое значение. Ибо применительно к твердым фазам современное развитие рассматриваемой теории должно включать в себя множество аспектов физики, кристаллографии и физической химии твердого тела, рассматриваемых во всех главах данной книги.

Здесь мы касаемся лишь некоторых очень узких вопросов теории, имеющих отношение главным образом к обоснованию важных методик фазового анализа — термографии, микроскопического анализа, построению диаграмм состояния, чтобы в дальнейшем остановиться на рентгенографических, электронографических и нейтронографиче-

* Т. е. изоэнергетические — состояния с равной энергией.

ских методах фазового анализа и сопоставлении некоторых результатов с полученными по методам термографии, микроскопии и т. п.

В физико-химическом анализе, в химической термодинамике и их приложениях в теории и технике, в частности в теории очистки полупроводников, обычно вместо весовых процентов используют атомные проценты (переход к которым читателю известен из курса химии) и молярные доли. Расчет последних см. в § VI.26.

Д. И. Менделеев указал на важность изучения зависимости с о с т а в — с в о й с т в о в химических системах. Такое исследование составляет основу физико-химического анализа. Для характеристики зависимостей применяются диаграммы состав — свойство, называемые *диаграммами состояния систем* (см. [9], [10]).

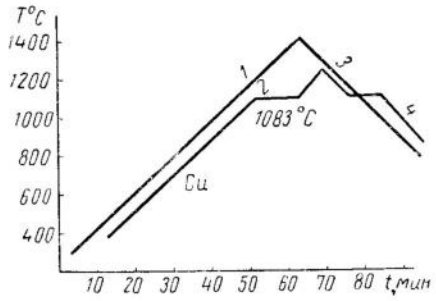


Рис. II.8. Кривые нагревания (*1* — нагревателя, *2* — образца) и охлаждения (*3* — нагревателя, *4* — образца)

Наиболее часто исследуются диаграммы состав — температура плавления («диаграммы плавления» или «плавкости»), что привело к возникновению и развитию *термографического* анализа [21]. Этим методом изучается ход процесса нагревания или охлаждения вещества во времени. Наиболее просто выглядят кривые нагревания и охлаждения однокомпонентных систем. Для случая, например, меди кривые приведены на рис. II.8. При равномерном повышении температуры нагревателя * (кривая *1*) на кривой нагревания образца $T = f(t)$, где t — время (кривая *1*), при $T = 1083°$ С (точка плавления Cu) наблюдается горизонтальная площадка, которая сохраняется, пока меди не будет сообщена вся скрытая теплота плавления и вся медь не расплавится. Затем температура образца снова растет. При равномерном охлаждении нагревателя (кривая *3*) около той же точки на кривой $T = f(t)$ образца (кривая *4*) также наблюдается горизонтальная площадка, вызванная выделением скрытой теплоты плавления.

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

При исследовании бинарных систем, состоящих из компонентов A и B, строятся диаграммы состояния, т. е. диаграммы, по оси абсцисс которых указывается содержание B в процентах (либо весовых, либо атомных), по оси ординат — величина некоторого свойства.

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

Для перехода от весовых к атомным процентам надо разделить число весовых процентов компонентов на их атомные веса. Частные от деления покажут соотношение атомов A и B в данной точке. Приняв сумму чисел за 100, нетрудно вычислить атомный процент B.

По оси ординат диаграммы состояния откладываются либо точки плавления (ось температур), либо значения других свойств, например электропроводности, твердости и т. п. (см. [10], [22], [23]).

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

Эвтектическая диаграмма состояния без твердых растворов. Эвтектическая диаграмма состояния без твердых растворов (построение ее показано на рис. II.9, *a*, вид диаграммы — на рис. II.9, *b*) имеет два максимума, отвечающие чистым компонентам A и B, и четкий минимум, отвечающий *эвтектической точке* E. Кривые охлаждения составов A, B и E показывают горизонтальные площадки, отвечающие, как мы знаем (рис. II.8, кривая *4*), температуре кристаллизации расплава. Эти точки (T_A, T_B и T_E) наносятся на диаграмму состояния.

Как видно из рис. II.9, *b* диаграмма распадается на 3 поля: верхнее поле расплава, снизу ограниченное кривой ликвидуса L; нижнее поле твердых фаз, ограниченное сверху кривой солидуса S, и между кривыми L и S область кристаллизации (О. К.). Кривые ликвидуса и солидуса соприкасаются в эвтектической точке E.

Точка на диаграмме состояния, отвечающая составу образца, называется фигуративной.

Составы, отвечающие фигуративным точкам на диаграмме Φ_1 и Φ_2, остывают с постоянной скоростью до точек l'_A, соответственно l'_B (на кривой ликвидуса), и кривые охлаждения испытывают в этих точках перелом (угол γ на рис. II.9, *a*). По температурам таких точек на кривой охлаждения находится кривая ликвидуса диаграммы плавкости. Проследим на примере состава Φ_2 дальнейший ход охлаждения. В точке l'_B, отвечающей температуре T'_B, начинается область кристаллизации. Дальнейшее охлаждение сопровождается выпадением кристаллов состава B, причем состав расплава смещается в сторону эвтектики. Так, в точке K'_B при T'_B состав расплава l'_B; в точке K''_B при T''_B состав расплава l''_B, в точке K'''_B при T_E состав расплава отвечает эвтектике; кристаллизуется эвтектический состав, представляющий в фазовом отношении механическую мелкодисперсную смесь обеих фаз A + B.

Так как кристаллизация происходит уже не в одной температурной точке (как в случае чистых веществ или эвтектики), а в интервале температур T'_B — T_E, то на кривой охлаждения вместо горизонтальной площадки появляется ветвь с менее крутым спадом температур, чем на предыдущем участке кривой: охлаждение тормозится выделением скрытой теплоты кристаллизации. По достижении точки

солидуса K'''_B кристаллизуется эвтектическая смесь; на кривой охлаждения — горизонтальная площадка. При температуре солидуса T_E кристаллизация закончена и наблюдается новый перелом кривой охлаждения: начинается более быстрый спад температуры (рис. II.9,*a*. кривая Φ_2). По таким точкам перелома определяется ход кривой солидуса.

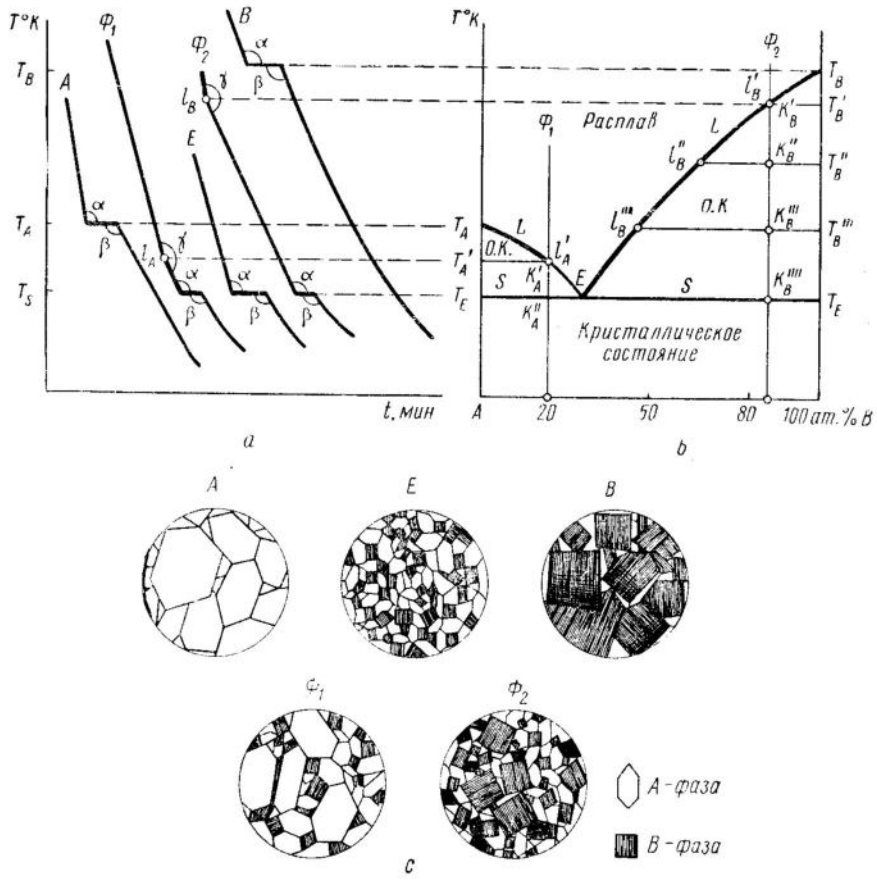


Рис. II.9. Эвтектическая диаграмма состояния:

a — кривые охлаждения, отвечающие разным фигуративным точкам; *b* — вид диаграммы состояния; *c* — микроскопическая картина шлифов составов, отвечающих фигуративным точкам на рис. II.9,*a* и *b*

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

Положение фигуративных точек на диаграмме и микроскопическая характеристика продуктов кристаллизации. Поскольку этот метод исследования широко применяется при изучении металлов и сплавов, он называется *металлографическим*, что, однако, не совсем удачно. Метод состоит в изучении под микроскопом поверхности шлифа сплава. Очевидно, шлиф может быть получен на кристаллической смеси фаз с любыми электрофизическими характеристиками, так что метод правильнее было бы называть микроскопическим.

Результаты микроскопического изучения шлифов очень интересны и важны (рис. II.9, *c*). Наша диаграмма состояния (рис. II.9, *b*) содержит два компонента А и В, фазовая картина которых бывает весьма различна. На рис. II.9, *c* А — светлые гексагональные призмы, В — темные кубы. В шлифах чистых исходных веществ кристаллы занимают все поле шлифа (А, В). В шлифах состава, отвечающего точке эвтектики E происходит очень быстрая (ширина области кристаллизации на диаграмме практически равна нулю) кристаллизация обеих твердых фаз. В микроскопе видна механическая смесь мельчайших кристаллов фаз А и В, тесно переплетенных друг с другом. Такая смесь обычно очень прочна. Соотношение обеих фаз на шлифе зависит от содержания компонента В в точке E. В нашем примере (Е) его всего 30 ат. % и, следовательно, в шлифе преобладает фаза А. Еще меньше компонента В в сплаве состава Φ_1 — 20 ат. %. Поэтому на шлифе (Φ_1) заметно очень сильное преобладание фазы А. Но не только это. На шлифе Φ_1 имеются только мелкие кристаллы В, входящие в состав эвтектики; кристаллы же А — двух типов: мелкие, тоже эвтектического в основном происхождения, и крупные. Крупные кристаллы выросли на тех немногочисленных зародышах фазы А, которые выделялись около точки l'_A и медленно росли, пока система охлаждалась от температуры ликвидуса до температуры солидуса. По отношению размеров полей крупных кристаллов А к размерам полей эвтектики можно оценить положение точки Φ_1 на диаграмме. Составу Φ_2 отвечает свыше 85 ат. % В. Поле этой фазы (шлиф Φ_2) уже превалирует (и значительно). Имеются не только мелкие, но и крупные кристаллы В, происхождение которых теперь читателю ясно [22], [23], [24].

Можно рекомендовать в фазовом анализе полупроводников и диэлектриков прекрасно разработанный в петрографии и почти не применяемый в полупроводниковой электронике иммерсионный метод микроскопического анализа, позволяющий быстро и точно определять фазы по оптическим показателям, например по показателям преломления мельчайших кристаллов по линии Бекке и др. См., например, [25].

Дистектическая диаграмма состояния без областей твердых растворов. Если в системе А — В образуется химическое соединение, например АВ (или A_2B и т. п.), то на диаграмме состояния возникает дистектическая точка D, разделяющая диаграмму на две эвтектиче-

ские диаграммы с эвтектическими точками E_1 и E_2 (рис. II.10, *а*). Заслуживает внимания острота пика дистектики. Если пик острый, плавление является конгруентным, т. е. без разложения. Если пик пологий — плавление инконгруентное, т. е. с разложением. На рис. II.10, *b* приведен пример дистектической диаграммы состояния с соединением Mg_2Sn. К каждой из эвтектических частей диаграммы рис. II.10 полностью относится сказанное об эвтектической диаграмме, с той лишь разницей, что роль второго компонента (A или B) играет соединение AB или A_2B и т. п., состав которого отвечает дистектической точке *D*.

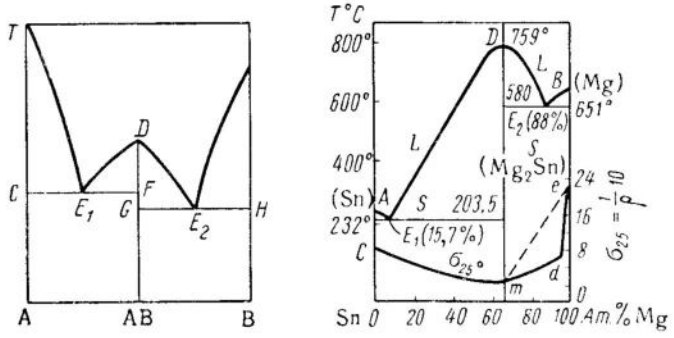


Рис. II.10. Дистектическая диаграмма состояния:

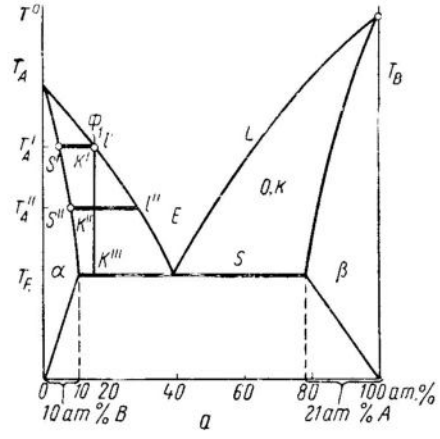
а — общий вид диаграммы с дистектической точкой; *b* — диаграмма состояния системы Mg — Sn

Наличие дистектической точки подтверждается не только максимумом на кривой плавления, но и минимумом на кривой электропроводности σ (рис. II.10, *b*).

Эвтектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов. Случай, когда B не растворяется в A и A в B, является идеальным. На практике так почти не бывает: хотя бы ничтожные следы растворимости имеют место и вместо диаграммы рис. II.9, *b* наблюдается образование диаграммы с областями твердых растворов α и β.

Диаграмма состояния (рис. II.11, *а*) отличается от диаграммы (рис. II.9, *b*) прежде всего тем, что при охлаждении расплава, отвечающего фигуративной точке Φ_1 (рис. II.11, *а*), до температур ниже кривой ликвидуса выпадают кристаллы не чистой фазы A, а твердого раствора B в A, и притом состава, отвечающего точке кривой солидуса, в которую упирается горизонтальный «рычаг». Так, расплаву состава l' отвечает состав кристаллов s', расплаву состава l'' — состав кристаллов s''. Наконец, при температуре T_E из расплава, отвечающего эвтектической точке *E*, выпадает механическая смесь кристаллов α-фазы (являющихся твердым раствором 10 ат. %

B в A) и кристаллов β-фазы (являющихся твердыми растворами 21 ат. % A в B).



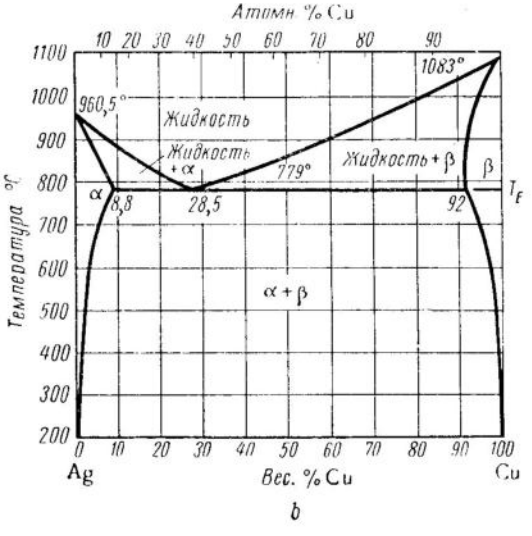


Рис. II.11. Эвтектическая диаграмма состояния с твердыми растворами:

а — общий вид диаграммы, *b* — диаграмма системы

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния системы Ag — Cu (рис. II.11, *b*). При кристаллизации составов, лежащих влево от эвтектической точки, выпадает твердый раствор меди в серебре (фаза α); при кристаллизации составов, лежащих вправо от

эвтектической точки, — твердый раствор Ag в Cu (фаза β). При температуре $T_E = 779°$ С состав обоих твердых растворов равен 8,8, соответственно 8,0 вес. % растворенного компонента.

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

Если охлаждение происходит очень медленно, то ранее выпавшие кристаллы обмениваются веществом с расплавом и их состав все время приближается к равновесному, т. е. обедняется примесью второго компонента. Из диаграммы рис. II.11, *b* видно, что при охлаждении от 779° С до комнатной температуры состав кристаллов становится близким к 100%-ным серебру и меди. Если же охлаждение от 779° С осуществить быстро, возникнут закаленные твердые растворы с 8% примеси второго компонента. В промежуточных случаях получатся кристаллы переменного состава. Рентгеновский анализ покажет значительные различия в их структуре (§ II. 17).

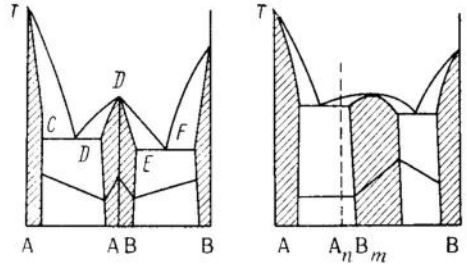


Рис. II.12. Дистектические диаграммы состояния с твердыми растворами:

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

На рис. II.11, *b* внизу на оси абсцисс дан масштаб в весовых, вверху — в атомных процентах; различия очень значительны.

Дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов (рис. II. 12). Дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов как бы состоит из двух эвтектических диаграмм с областями твердых растворов при наличии одной дистектической точки. К каждой из этих частей диаграммы полностью относится сказанное выше об эвтектической диаграмме с твердыми растворами. Фаза переменного состава, в пределах области гомогенности которой находится дальтоновская точка D, называется дальтонидом или дальтонидной фазой.

Дальтоновская точка отвечает в духе учения Н. С. Курнакова [9] химическому соединению, причем на кривых состав — свойство этой точке соответствует максимум (например, точка плавления на рис. II.10, *b*) или минимум (например, точка на кривой электропроводности σ на рис. II.10, *b*). В случае дальтоновской точки на рис. II.12, *b* можно было сделать вывод о присутствии в системе соединения переменного состава. Такой вывод противоречил, однако, состоянию химии в начале XX столетия, ибо шел вразрез и с законом Дальтона, и с законом Д. И. Менделеева. Н. С. Курнаков тонко вышел из трудного положения, приняв, что соединение (например, AB)

с целочисленными стехиометрическими коэффициентами образует твердый раствор с избытком компонентов A или B, являющийся, естественно, *фазой переменного состава*. Образование такого твердого раствора в той же мере оставляет незыблемыми основные стехиометрические законы химии, как, например, образование раствора поваренной соли NaCl в воде.

По Курнакову, «если соединение, на котором основана фаза переменного состава, лежит в пределах ее области гомогенности, — фаза называется дальтонидной (дальтонидом)».

Признаком дальтонида является наличие максимума или минимума на кривых свойств, отвечающего составу дальтонов-

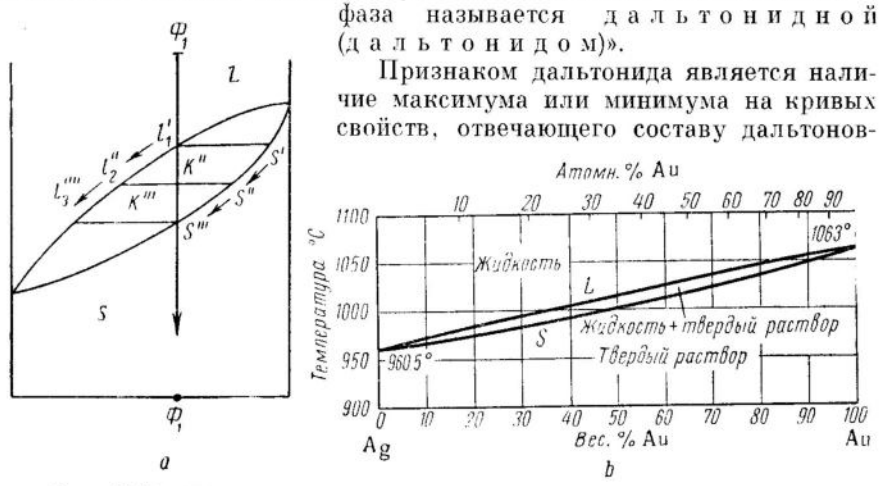


Рис. II.13. Диаграмма состояния непрерывных твердых растворов:

a — непрерывного твердого раствора в системе Ag—Au, *b* — ход кристаллизации в таких системах

ской точки. Но позже Н. С. Курнаков и его ученики обнаружили случай (рис. II.12, *b*) отсутствия максимумов или минимумов на кривых свойств в пределах твердого раствора и приписали это тому, что соединение лежит вне области гомогенности. «Если соединение, на котором основана фаза, лежит за пределами области гомогенности, такая фаза называется бертоллидной или бертоллидом». Такие бертоллиды будем называть бертоллидами Курнакова (см. [9], [18]).

Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов (рис. II.13). Если A и B по строению электронных оболочек атомов, по их радиусам и энергиям химических связей достаточно близки друг другу (см. гл. IV) и их замена друг другом не связана с затруднениями структурного или энергетического характера, то обычно возникают непрерывные твердые растворы (рис. II.13, *a*). Над кривой ликвидуса (L) лежит область расплава, под кривой солидуса (S) — область твердого раствора, между ними — область кристаллизации. Рассмотрим особенности кристаллизации систем этого типа (рис. II.13, *a*). Исходя из состава, отвечающего фигуративной точке Φ_1, охлаждаем расплав

до точки l_1. Начинают выпадать кристаллы состава s'. При охлаждении до точки K'' выпадут кристаллы s'', состав расплава отвечает точке l''. По мере охлаждения состав кристаллов изменяется по кривой $s' - s'' - s'''$, состав расплава — по кривой $l' - l'' - l'''$. В точке s''' расплав окончательно застынет. Соотношение количеств выпавших кристаллов и расплава равно отношению отрезков $Kl : Ks$ рычага ls.

Если охлаждение проводить очень медленно, кристаллы все время обмениваются веществом с расплавом, становясь все ближе к составу s''', отвечающему фигуративной точке Φ_1. Если охлаждение протекает быстро, то образуется механическая смесь кристаллов разных составов. Если, наконец, вычерпать выкристаллизовавшиеся первыми порции, более богатые тугоплавким компонентом, то неоднократным повторением процесса можно разделить A и B. Исходя из этих возможностей, были созданы новые методы, получившие важное применение в технологии полупроводников и особо чистых веществ (см. гл. VI).

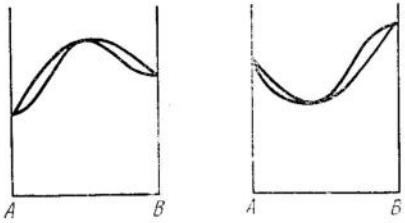


Рис. II.14. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов с максимумом или минимумом

На рис. II.13, *b* показана диаграмма состояния системы Ag — Au. Диаграммы плавкости непрерывных твердых растворов могут иметь максимум или минимум (рис. II.14) (см. также [22]). Например, системе $HgBr_2$ — HgI_2 отвечает диаграмма состояния с минимумом.

На рис. II.15 приведены важнейшие типы диаграмм состояния по В. А. Немилову [10]. Выше мы ознакомились с типами I—VI.

О диаграммах состояния тройных систем. В случае тройных систем A — B — C пользуются треугольными диаграммами Гиббса (рис. II.16) (классическими, симметричными [10], [22] и несимметричными [26]). Для определения состава фигуративной точки Φ опускают перпендикуляры на стороны диаграммы (рис. II.16, *a*). Высота перпендикуляра в долях высоты треугольника показывает концентрацию компонента, стоящего в вершине треугольника (рис. II.16, *a*). Значение свойства задается двумя способами: 1) высотой перпендикуляра (например, E_0E_5 на рис. II.16, *b*) к данной точке; совокупность вершин перпендикуляров образует поверхность, представляющую зависимость состав — свойство в данной тройной системе, или 2) кривыми, отражающими на диаграмме геометрические места точек с равными свойствами (как, например, на географической карте изображают изогипсы). На рис. II.16, *c* показана диаграмма плавкости системы Bi — Pb — Sn, построенная по способу 2.

На рис. II.16, *b* компоненты B и C образуют дистектическую диаграмму с эвтектиками E_3 и E_4. Компоненты A и B, а также A и C образуют эвтектические диаграммы с эвтектиками E_1 и E_2 и, наконец, возникают тройные эвтектики E_5 и E_6.

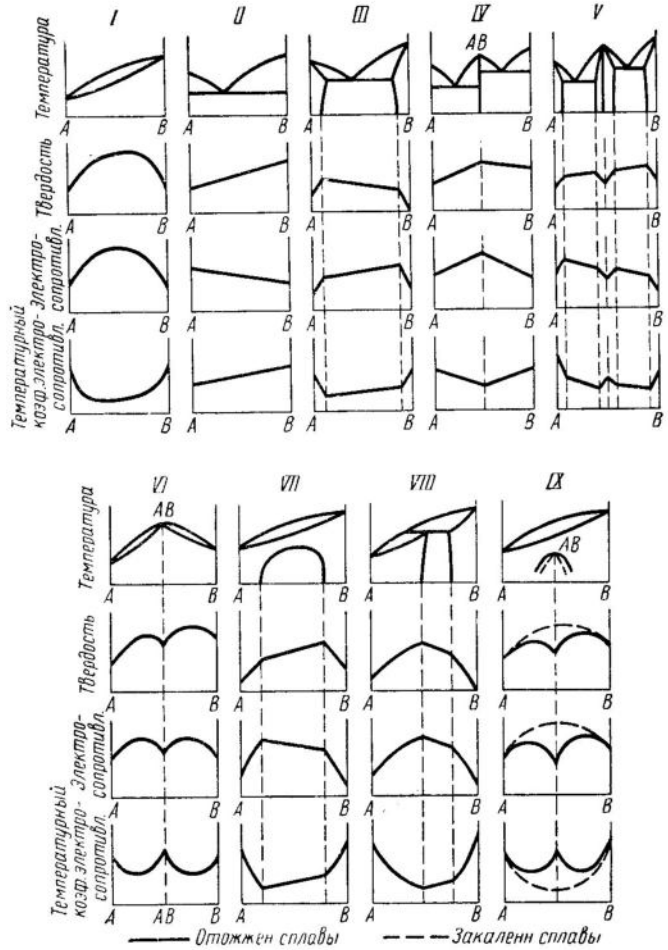
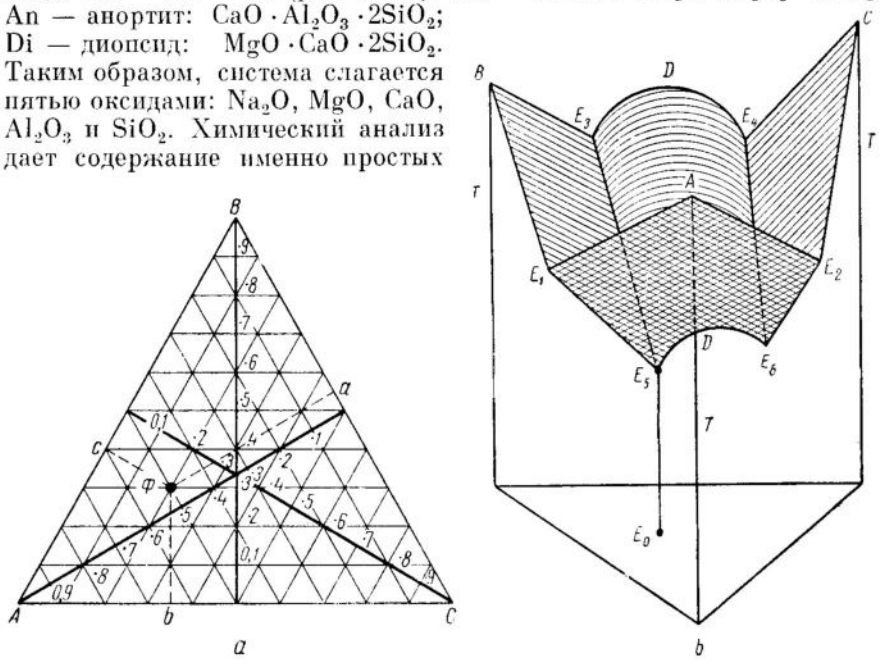


Рис. II.15. Важнейшие типы диаграмм состояния в системах (по В. А. Немилову) (см. также [41], гл. 11)

В случае, когда компоненты диаграммы A — B — C — простые соединения, несимметричная диаграмма (рис. II. 17) никаких преимуществ перед симметричной не имеет. Но если это сложные соединения (что часто имеет место при синтезе диэлектриков), то введение несимметричной диаграммы дает существенные преимущества.

Поясним сказанное на примере системы альбит — анортит — диопсид: Ab — An — Di (рис. II.17). Ab — альбит: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; An — анортит: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; Di — диопсид: $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$. Таким образом, система слагается пятью оксидами: Na_2O, MgO, CaO, Al_2O_3 и SiO_2. Химический анализ дает содержание именно простых



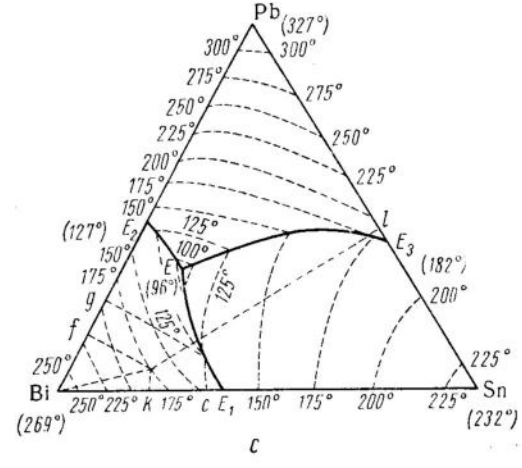


Рис. II.16. Симметричная тройная диаграмма состояния (по Гиббсу):

а — нахождение фигуративной точки; *b* — диаграмма состояния в трех измерениях с построением поверхности свойства (диаграмма плавкости в системе A—B—C); *c* — диаграмма плавкости для системы Bi—Pb—Sn с нанесенными на ней изотермами и эвтектическими линиями

оксидов, а не сложных соединений — компонентов тройной диаграммы. Поэтому, определив химический состав, приходится делать сложные пересчеты для нахождения фигуративной точки. Положение

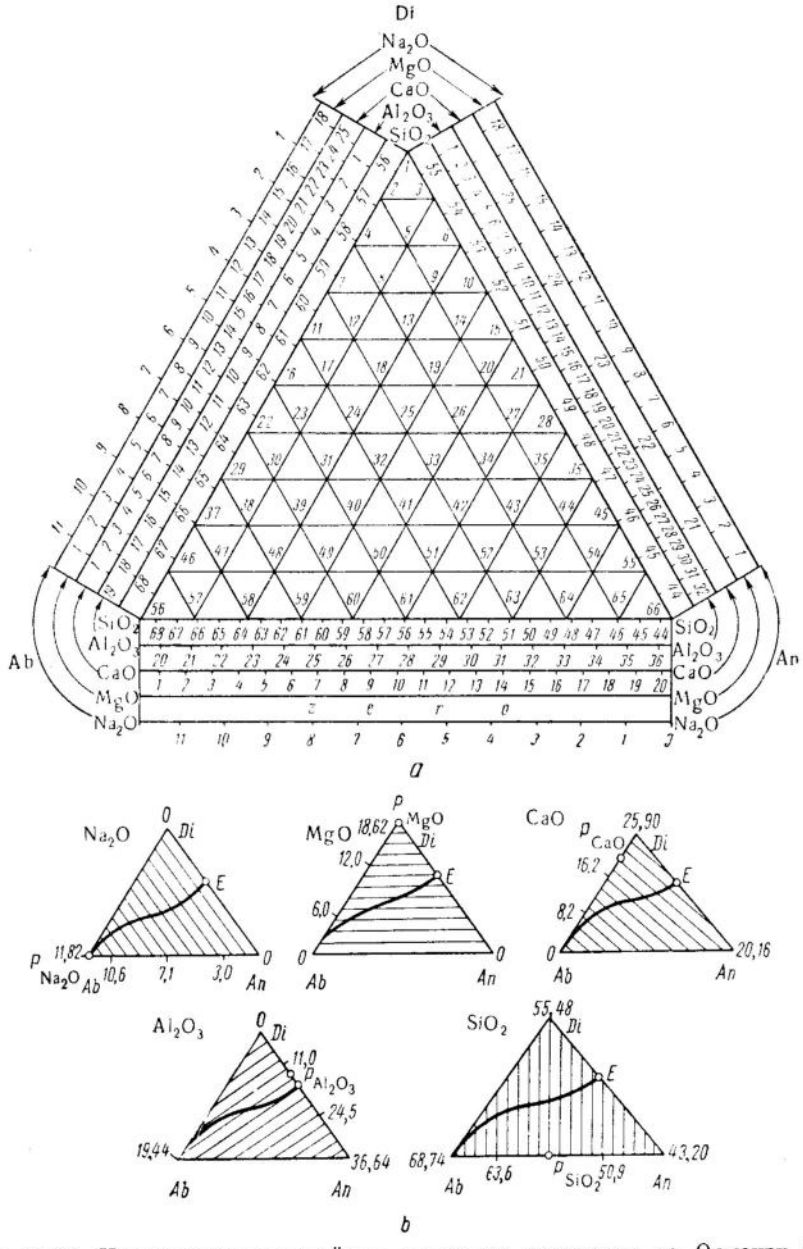


Рис. II.17. Несимметричная тройная диаграмма состояния по Ормонту [26] для системы альбит—анортит—диопсид. На сторонах диаграммы отложено содержание каждого простого оксида в процентах:

а — общий вид диаграммы; *b* — эквиконцентрационные линии для пяти простых оксидов. На одной из сторон треугольника показан ход изменения концентраций данного оксида (точно см. рис. II.17, *а*). Соединяя точку для данного оксида (если она лежит на стороне треугольника) с противоположной вершиной, находим направление эквиконцентрационных линий (*Ab—E* — эвтектическая линия)

значительно упрощается с использованием метода несимметричной диаграммы по Ормонту [26] (рис. II.17).

Математический анализ [26] показал, что концентрация любого простого оксида может быть представлена эквиконцентрационными прямыми, которые для каждого оксида проходят под определенными углами к сторонам диаграммы (рис. II.17, *b*). Отложив на сторонах последней концентрационный масштаб и используя шаблоны, стороны которых направлены под углами, отвечающими эквиконцентрационным линиям (рис. II.18, *a*), можно без всякого расчета найти по положению точки ее состав в простых оксидах. Напротив, по химическому составу можно немедленно найти фигуративную точку (рис. II.18, *b*). Для этой цели нужно, оказывается, знать содержание только некоторых простых оксидов. Можно установить надежность химического анализа (также графическим путем) и т. д.

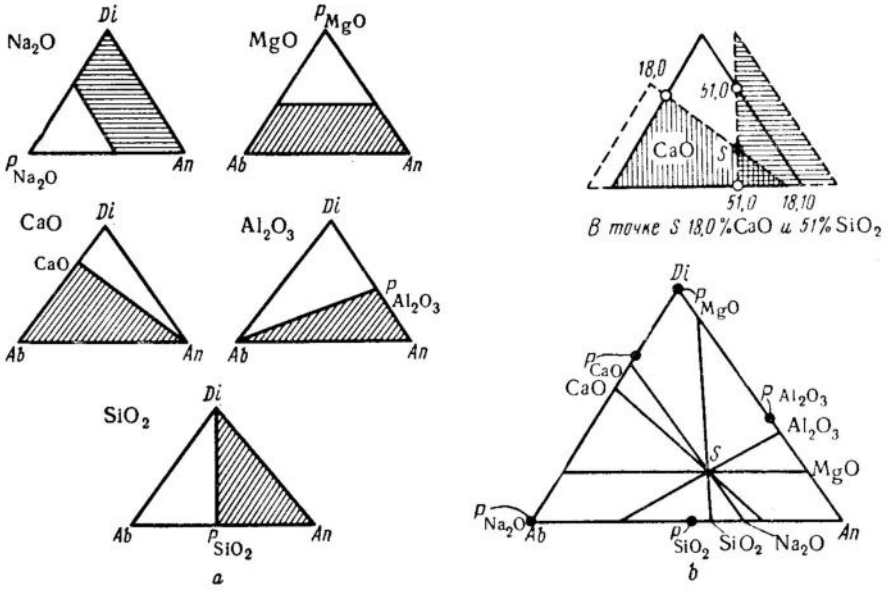


Рис. II.18. Построение и применение шаблонов для нахождения фигуративной точки по содержанию простых веществ и определение содержания простых веществ по положению фигуративной точки:

a — построение шаблонов, *b* — применение шаблонов для расчетных целей

Так как в производстве диэлектриков часто используются сложные составы, применение несимметричной диаграммы может облегчить работу и исследователя, и технолога. Возникает возможность непосредственно связать химический и фазовый состав с ходом температур плавления, механических, оптических, электрических и магнитных свойств фигуративных точек, значительно сократить количество аналитических определений, см. [26].

§ 6. МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВ

Мы не можем здесь изложить все многочисленные разделы рентгеновского анализа, которые находят или могут найти приложение в полупроводниковой электронике. Ограничимся более скромной задачей — осветить некоторые вопросы рентгеновского фазового анализа полупроводников.

При исследованиях полупроводников возникает необходимость установить количество фаз в системе; сингонию, вид симметрии, строение элементарных ячеек фаз; периоды идентичности; химический состав фаз; тип реальной структуры кристалла; является ли фаза фазой постоянного или переменного состава; в последнем случае — область гомогенности фазы; степень упорядоченности структуры; величину кристаллитов в поликристаллическом материале; магнитную структуру полупроводника и др.

Одним из методов, позволяющих успешно решать подобные задачи, является рентгенографический.

Изложению метода посвящены многочисленные учебники и монографии [11], [12], [27], к которым мы и отсылаем читателей.

Лауэ и его сотрудники, а также Вульф и Брэгг заложили в 1912—1913 гг. экспериментальные и теоретические основы рентгеноструктурного и фазового анализа твердых тел.

Зная, что 1 *моль* NaCl (58,45 *г*) занимает в твердом состоянии объем 26,9 $см^3$ и что в этом объеме содержится число Авогадро $N_a = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ каждого из ионов Na^+ и Cl^-, а всего $1{,}2 \cdot 10^{24}$ ионов, легко было рассчитать средние значения межатомных расстояний $r_0 = a/2$, принимая, что ионы Na^+ и Cl^- поочередно занимают узлы кубических ячеек в решетке.

Отсюда

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{26{,}9}{1{,}2 \cdot 10^{24}}} = 2{,}8 \cdot 10^{-8}\ см = 2{,}8\ Å.$$

Последняя величина — того же порядка, что и длины волн рентгеновых лучей *K*-серии. Исходя из этого, Лауэ предположил, что в соответствии с законами дифракции света кристалл, в частности, хлористого натрия должен работать в качестве дифракционной решетки для рентгеновых лучей. Условия дифракции:

$$1 < \frac{r_0}{\lambda} \leqslant 10.$$

Это блестяще подтвердилось в опыте Лауэ, Фридриха, Книппинга (1912), позволившем раскрыть структуру каменной соли.

Уравнение Вульфа—Брэгга. В основе рентгеновского анализа лежит уравнение Вульфа—Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \qquad (II.11)$$

где θ — брэгговский угол падения и отражения луча; n — порядок спектра. Так как межплоскостные расстояния d_{hkl} для разных (hkl) различны, то соответствующие углы также различны. Понятие брэгговского угла θ уточнено в § II.9, значение n — в § II.10.

Направления рентгенографического анализа. Рентгенографический анализ развился в несколько самостоятельных направлений. Одно из важнейших — рентгеновский структурный анализ, задачей которого является нахождение точных позиций атомов в элементарной ячейке, установление пространственной группы структуры, распределения электронной плотности.

Рентгеновский структурный анализ характеризует конкретную выделенную фазу; он осуществляется главным образом на монокристаллах. В подавляющем большинстве случаев инженер радиоэлектронной промышленности вполне может использовать литературу по рентгеноструктурному анализу данной фазы или поручить такой анализ специализированным лабораториям институтов.

Наиболее для нас важное направление — рентгенографический фазовый анализ — существенно дополняет физико-химический анализ в его современном понимании (см. § II.5).

Рентгеновский фазовый анализ является одной из основ контроля технологии производства полупроводников и диэлектриков, поэтому мы отводим изложению основ рентгеновского фазового анализа значительное место. Из огромного теоретического, описательного и методического материала современной учебной литературы (см., например, Гинье [11]) мы остановимся лишь на вопросах, в которых должен разбираться инженер радиоэлектронной промышленности, предъявляя требования к своей рентгеновской лаборатории, ставя перед ней задачи, диктуемые интересами производства, и получая от нее рентгенограммы, из которых он должен уметь извлечь ответы на поставленные вопросы.

Отдельные детали технического характера, важные лишь для работников рентгеновских лабораторий, мы опускаем.

Объект исследования рентгеновского фазового анализа — порошки: поликристаллические, аморфные или стеклообразные; их агрегатное состояние устанавливается в фазовом анализе в первую очередь.

§ 7. О ПОДГОТОВКЕ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Для проведения фазового анализа образцы берутся чаще в виде порошков. Их растирают до однородной пудры, просеивают через сито (шелковую материю) и наносят на «держатель» (см. ниже). При

этом иногда упускают из виду, что при растирании может иметь место изменение агрегатного состояния фаз, особенно если оно было неустойчивым. Стеклообразное состояние, например, неустойчиво, под пестиком может произойти расстекловывание, образование поликристаллической фазы.

При растирании также может иметь место переход из одной твердой модификации в другую. Так, например, красная окись ртути HgO при растирании переходит в желтую HgO, а черный сульфид ртути HgS при растирании с достаточным давлением — в красный HgS.

При растирании фазы с сильно дисперсным внутренним строением (см. § VI.25, скелетные структуры) или фазы, еще не пришедшей в равновесное состояние, например закаленной (см. § II.5 и II.19), может иметь место переход от скрытокристаллического или мелкокристаллического состояния к крупнокристаллическому и от неравновесного, в том числе закаленного, к равновесному.

Свойства полупроводников исключительно сильно зависят от этого рода тонких деталей фазового состояния и строения. Поэтому почти во всех случаях приходится либо контролировать возможные при растирании процессы, либо выбирать методики, не требующие растирания, либо осуществлять и то и другое.

§ 8. ИСТОЧНИКИ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ

В качестве источников рентгеновых лучей применяются трубки двух типов: электронные трубки фабричного изготовления с анодами из разных металлов и ионные трубки, обычно изготавливаемые самими исследователями. Значительно более распространены первые.

Электронные трубки эвакуированы до давления 10^{-6}—10^{-7} *мм рт. ст* ; их работа основана на способности накаленных металлов испускать электроны. Электроны накаленного катода, бомбардируя холодный анод, генерируют характеристические рентгеновы лучи. Энергия электронов при этом переходит в квант рентгенового луча и частично теряется на нагрев анода.

В заводских лабораториях обычно предпочитают трубки с медным анодом. Они дают достаточно жесткое и достаточно монохроматическое характеристическое излучение без посторонних (паразитных) излучений, так как анод изготавливается из очень чистой меди. На рентгенограмме обычно наблюдается достаточное для анализа количество рефлексов. Однако для точных и специальных работ практика применения только медных трубок не может быть в ряде случаев рекомендована (см. ниже). Необходимо иметь также трубки с анодами хотя бы из хрома, железа, кобальта. Широко применяемые в практике США молибденовые трубки в большинстве случаев следует признать излишними (см. ниже).

В табл. II.3 приводятся длины волн излучений K-серии.

Таблица II.3

Длины волн некоторых излучений *K*-серии

Излучение *	$K\alpha$	$K\alpha_2$	$K\alpha$	$K\beta_1$	$\frac{\lambda}{2} K\alpha_1$	$\frac{\lambda}{2} K\alpha_2$
Cr	2,28962 2,28503	2,29352 2,28891	2,2909	2,08479 2,0806	1,14481	1,14676
Fe	1,93597 1,932076	1,93991 1,936012	1,9373	1,75654 1,753013	0,968795	0,96995
Co	1,78890 1,7853	1,79279 1,7892	1,7902	1,62073 1,6174	0,89445	0,896395
Cu	1,54050 1,537395	1,54434 1,541232	1,5418	1,39217 1,38935	0,77025	0,77217
Mo	0,70926 0,707831	0,71354 0,712805	0,7107	0,63225 0,630978	0,35463	0,35677

* Верхний ряд цифр – в А, нижний – в кХ.

§ 9. НЕКОТОРЫЕ ДЕТАЛИ РЕНТГЕНОСЪЕМКИ

Применяемые методы рентгеновского анализа опираются на два вида аппаратуры: 1) использующие съемку рефлексов на фотопленку и 2) применяющие счетчики, например типа Гейгера — Мюллера (рентгендифрактометры). Для регистрации рентгеновых рефлексов на фотопленке наиболее часто употребляются цилиндрические камеры, в которых образец устанавливается по оси камеры.

Схема эксперимента и способ укладки пленки в камере. Схема эксперимента показана на рис. II.19. Рентгеновский монохроматический луч из рентгеновской трубки со специальной установки (например, УРС-55 или УРС-70) попадает на поликристаллический образец, где отражается от атомной плоскости (*hkl*). Если эта плоскость повернута по отношению к ходу луча на угол θ, то рефлекс в виде конуса лучей отражается под углом 2θ. Угол θ и называется брэгговским углом. Его максимальная величина 90°. Соответствующий рефлекс должен был бы отражаться под углом 180°, т. е по направлению к входному отверстию камеры. Практически максимальный угол θ, при котором удается получить рефлекс, не превышает 84–85°. При этом $2\theta = 170°$, значит по обе стороны от центра входного отверстия на $2\theta \simeq 10°$ лежит мертвая зона Это же относится к выходному отверстию. Таким образом, практически удается получить рефлексы под брэгговскими углами от 5 до 85°.

В практике фазового анализа были последовательно разработаны три способа укладки пленки в цилиндрическую камеру

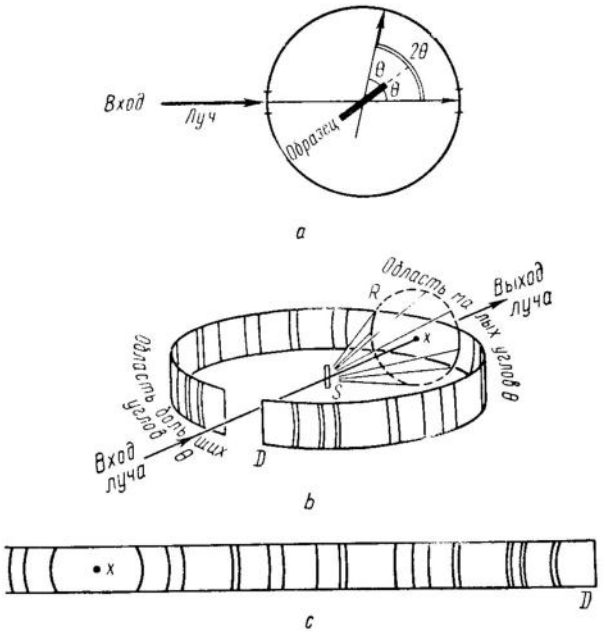


Рис. II.19. Получение порошковой рентгенограммы:

a — ход луча и рефлекса под брэгговским углом θ; *b* — расположение пленки в камере по методу Дебая — Шерера; *c* — половина развернутой пленки от малых углов θ (вблизи точки *X* выход луча) до точки *D*

(рис. II.20). При укладке пленки по Дебаю—Шереру (рис. II.20,*a*) используется пленка с одним отверстием в центре, у в ы х о д а луча (+). Следовательно, ближе к отверстию лежат линии рефлексов под

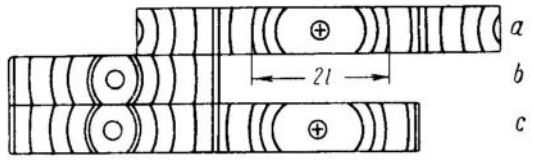


Рис. II.20. Различные методы укладки пленки:

a — по Дебаю; *b* — по Ван-Аркелю; *c* — асимметричная

малыми углами θ. По Ван-Аркелю (рис. II.20,*b*) — пленка с одним отверстием в центре, у в х о д а луча (○). Следовательно, ближе к отверстию лежат линии рефлексов под большими углами θ;

По Иевиньшу (асимметричная укладка) (рис. II.20,*c*) — пленка с двумя отверстиями, расположенная асимметрично по отношению к ходу луча. Одно отверстие на входе (○), другое на выходе (+). Следовательно, пленка регистрирует рефлексы как под малыми, так и под большими углами. Асимметричный метод съемки в настоящее время следует признать наиболее прогрессивным из методов работы с цилиндрической камерой. Но надо иметь в виду, что асимметричной укладки пленки недостаточно для работы по асимметричному методу. Этот метод позволяет осуществить большую точность съемки, но при обязательном учете ряда факторов и соблюдении определенных требований (см. [18]).

Отраженные конические рефлексы оставляют на пленке более или менее изогнутые линии, обращенные выпуклостью к средним углам θ. Значит, линии от рефлексов под малыми углами повернуты к выходному отверстию вогнутой стороной; линии от рефлексов под большими углами повернуты к входному отверстию вогнутой стороной.

Установка образца. Образец готовится в виде столбика толщиной в 0,1—0,2 *мм*, полученного набиванием порошка в стеклянный капилляр, или в мешочек из коллодия, или, что лучше, наклеиванием на тонкий стеклянный волосок (если образец не реагирует с воздухом), и устанавливается по оси камеры в держатель, где центрируется вращением основания с держателем. Правильность установки контролируется в микроскоп или в лупу (см. [18]). Камера с вложенной пленкой ставится на аппарат. С помощью светящегося в рентгеновском луче экрана проверяется правильность прохождения луча через камеру, после чего производится съемка. При съемке образец обычно вращается, чтобы луч отражался от возможно большего количества плоскостей, отвечающих требованию уравнения Вульфа — Брэгга. В этом случае нормальный (см. § II.19) образец дает сравнительно равномерные тонкие линии. Если образец крупнозернистый, линии получаются неоднородными, почернение на них проявляется пятнами даже при вращении образца. Для характеристики величины зерна иногда целесообразно сделать съемку не только с вращением образца, но и без вращения. В последнем случае зернистость фазы проявляется пятнами на ее рефлексах.

По окончании съемки рентгенограмма проявляется, сушится и расстояние $2l$ между симметричными линиями промеряется под компаратором или с помощью измерительной линейки. Промер производится либо по внешнему краю, либо по середине линии. В измеренное $2\,l_{\text{внешн}}$ или $2\,l_{\text{средн}}$ вносится поправка на диаметр столбика образца 2ρ по уравнению

$$2l_{\text{испр}} = 2l_{\text{внешн}} - 2\rho, \qquad \text{(II.12)}$$

$$2l_{\text{испр}} = 2l_{\text{средн}} - 2\rho\cos^2\theta. \qquad \text{(II.13)}$$

Обозначая $2l_{\text{испр}}$ как $2l_0$, рассчитываем брэгговский угол:

$$\theta^\circ = \frac{2l_0}{4R}\,рад = \frac{2l_0}{4R}\cdot 57{,}3^\circ = \frac{L_0}{4R}\cdot 57{,}3^\circ. \qquad \text{(II.14)}$$

Очевидно, что если эффективный диаметр камеры $2R$ равен 57,3 *мм*, то

$$\theta^\circ = \frac{2l_0}{2}\cdot\frac{57{,}3^\circ}{57{,}3^\circ} = \frac{2l_0}{2},$$

т. е. угол θ, выраженный в градусах, равен половине расстояния между симметричными линиями, выраженного в миллиметрах. При укладке пленки по асимметричному методу легко контролировать

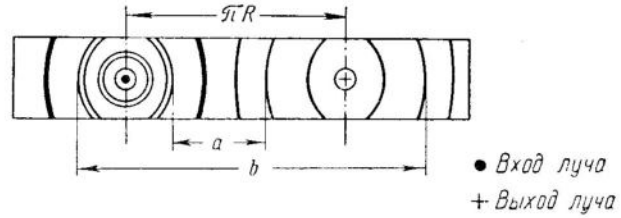


Рис. II.21. Определение эффективного радиуса камеры по асимметричной диаграмме $\frac{a+b}{2} = \pi R$

эффективный радиус камеры R. Измеряя расстояния между внутренними и наружными линиями двух пар симметричных рефлексов (рис. II.21) и найдя среднее арифметическое, сразу получаем полуокружность камеры (т. е. расстояние между центрами входного и выходного отверстий). Делением на π находим радиус камеры R.

Найдя θ для всех рефлексов рентгенограммы, можно по специальным таблицам сразу найти межплоскостные расстояния d_{hkl} или же, за неимением таблиц под рукой, рассчитать $\sin\theta$ и найти $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$.

Съемка плоских шлифов (пластинок). Съемка плоских шлифов в цилиндрических камерах возможна, но требуется установка образца так, чтобы луч касался поверхности в центре камеры [12, стр. 153]. Чаще съемка плоских образцов применяется в методе обратной съемки.

Метод обратной съемки. Метод обратной съемки относится к прецизионным методам. В нем используется плоская пленка, которая ставится перпендикулярно ходу луча у входного отверстия (рис. II.22). На пленку, естественно, попадают только рефлексы, отвечающие брэгговским углам $\theta > 45^\circ$. Конические рефлексы оставляют на плоском диске пленки кольца. Для расчета полное кольцо не нужно, его радиус можно измерить на малой части дуги. Поэтому обычно в таких камерах кассета для пленки имеет закрываемые штор-

ками 12 окошек, делящих диск пленки на 12 секторов. Открывая по 2 противоположных сектора, можно на одной и той же пленке сделать 6 снимков, позволяющих сравнить 6 образцов. Или можно, например, снять один и тот же образец при 6 разных температурах и т. п. (рис. II.22, *б*). См. [42].

В таких камерах образец может быть установлен далеко от пленки, например в 100—400 *мм*, и без ущерба для последней подвергаться физическим воздействиям, например нагреваться. Обычно он наносится в виде порошка на вращаемый диск или устанавливается на этот диск в виде исследуемого шлифа.

Обратная съемка является ценным дополнением к методу асимметричной съемки.

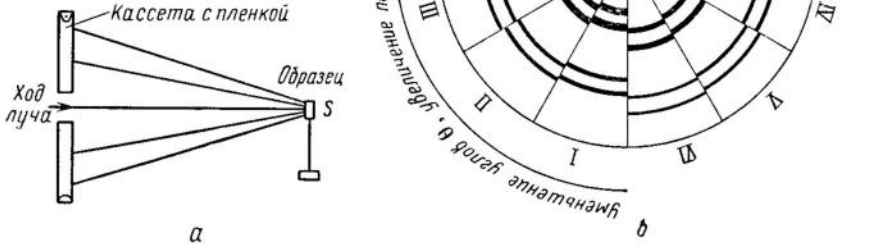


Рис. II.22. Метод обратной съемки:
а — схема эксперимента, *б* — рентгенограмма

Применение рентгендифрактометра. Вместо метода регистрации рефлексов на фотопленке издавна применяется также метод регистрации с помощью счетчиков (и умножителей), позволяющий автоматизировать съемку и запись результатов. Такие приборы — рентгендифрактометры, например УРС-50ИМ и др., выпускаются серийно.

§ 10. РАЗРЕШЕННЫЕ РЕФЛЕКСЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КУБИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Как мы знаем из уравнения I.12, $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, т. е. наибольшие межплоскостные расстояния отвечают наименьшим значениям $h^2 + k^2 + l^2 = m$. Для рефлекса (100) $m = 1$ и $d = a$. Чем сложнее решетки, тем меньше рефлексов может возникнуть на рентгенограмме.

Таблица II.4

Разрешенные (+) рефлексы *hkl* для кубических решеток

Индексы *hkl*	$m = h^2 + k^2 + l^2$	Число эквивалентных плоскостей p (фактор повторяемости)	$\frac{d}{a} = \frac{1}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$	Решетки			
				P	I	F	D
100	1	6	1	+	−	−	−
110	2	12	0,7071	+	+	−	−
111	3	8	0,5774	+	−	+	+
200	4	6	0,5000	+	+	+	−
210	5	24	0,4472	+	−	−	−
211	6	24	0,4082	+	+	−	−
220	8	12	0,3536	+	+	+	+
221 / 300	9	24 / 6	0,3333	+	−	−	−
310	10	24	0,3162	+	+	−	−
311	11	24	0,3015	+	−	+	+
222	12	8	0,2887	+	+	+	−
320	13	24	0,2773	+	−	−	−
321	14	48	0,2673	+	+	−	−
400	16	6	0,25000	+	+	+	+
322 / 410	17	24 / 24	0,24254	+	−	−	−
330 / 411	18	12 / 24	0,23570	+	+	−	−
331	19	24	0,22942	+	−	+	+
420	20	24	0,22361	+	+	+	−
421	21	48	0,21822	+	−	−	−
332	22	24	0,21320	+	+	−	−
422	24	24	0,20412	+	+	+	+
430 / 500	25	24 / 6	0,20000	+	−	−	−
431 / 510	26	48 / 24	0,19612	+	+	−	−
333 / 511	27	8 / 24	0,19245	+	−	+	+
432 / 530	29	48 / 24	0,18570	+	−	−	−
521	30	48	0,18257	+	+	−	−
440	32	12	0,17678	+	+	+	+
441 / 522	33	24 / 24	0,17408	+	−	−	−
433 / 550	34	24 / 24	0,17150	+	+	−	−
531	35	48	0,16903	+	−	+	+

Однократнопримитивная кубическая решетка дает все без исключения возможные рефлексы, отвечающие увеличивающимся с ростом hkl значениям m (табл. II.4).

Примечания: 1. Число p эквивалентных плоскостей $hkl = 48$; $hhk = 24$; $hk0 = 24$; $hh0 = 12$; $hhh = 8$; $h00 = 6$.

2. Разрешены рефлексы для кубических решеток: *примитивная* P: все; *объемноцентрированная* I: если $h + k + l = 2n$ (сумма индексов — четное число); *гранецентрированная* F: h, k, l, или все нечетные, или все четные (считая 0 четным); *гранецентрированная*, *алмазная* D: h, k, l, или все нечетные, или все четные при условии, если сумма четных делится на 4: $h + k + l = 4n$.

Из табл. II.4 видно, что до $m = 11$ в кубической примитивной решетке разрешены 10 рефлексов, в кубической объемноцентрированной — 5, в кубической гранецентрированной — 4, в алмазной — 3.

Часто возникает вопрос, почему при расчетах по уравнению (II.11) принимается порядок спектра $n = 1$ и в какой мере изменятся выводы при $n = 2$, 3 и т. д. Выводы не изменятся.

Перепишем уравнение (II.11) так:

$$\frac{d_{hkl}}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \qquad (II.11')$$

где n — порядок спектра, целое число, равное 1, 2, 3 и т. д.

Как мы знаем (рис. I.50),

$$\frac{d_{hkl}}{n} = d_{nhnknl} = d_{h^*k^*l^*} \qquad (II.15)$$

$\left(\text{например, } \frac{d_{111}}{2} = d_{222};\ \frac{d_{111}}{4} = d_{444}\right)$.

Подставляя в (II.11) и (II.15), получим

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \qquad (II.16)$$

Иначе говоря, от плоскости $(h^*k^*l^*)$ возникает рефлекс, подчиняющийся уравнению Вульфа — Брэгга.

§ 11. ВЫБОР ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧИСЛА ФАЗ В ОБРАЗЦЕ. ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛЬТРОВ

Количество рефлексов на рентгенограмме зависит прежде всего от длины волны рентгеновых монохроматических лучей, используемых для исследования (табл. II.3), и от величины периода идентичности a вещества.

Из уравнения Вульфа — Брэгга следует, что $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$, откуда нетрудно найти наименьшее плоскостное расстояние, могущее

дать отражение луча. Оно соответствует $\sin \theta = 1$ для $\theta = 90°$. При $n = 1$ $d = \frac{\lambda}{2}$.

Из табл. II.3 видно, что для Cr K_α $\lambda/2 = 1{,}15$Å; для Cu K_α $\lambda/2 = 0{,}771$Å; для Mo K_α $\lambda/2 = 0{,}355$Å, т. е. наименее богата линиями рентгенограмма, снятая на хромовом, наиболее богата — снятая на молибденовом излучении. Отсюда не очень ясно, насколько увеличивается количество линий с уменьшением длины полуволны. Мы рассчитали эти количества для кубической гранецентрированной решетки с $a = 3{,}9$Å. На Cr K_α-излучении возможны 4 линии от рефлексов до d_{311}; на Cu K_α-излучении — 9 от рефлексов до d_{422}; на Mo K_α-излучении — 41 от рефлексов до $d_{10.4.2}$.

Надо иметь в виду, что, помимо линий от K_α-излучения, на рентгенограммах появляются линии от K_β-излучения, хотя и несколько менее интенсивные. Более того, с увеличением угла θ линии расширяются, а линии, отвечающие большим брэгговским углам, расщепляются на рефлексы от α_1- и α_2-, от β_1- и β_2-излучения, образуя *дублеты* линий.

Для уменьшения количества линий на рентгенограмме β-излучение обычно отфильтровывается. Например, с этой целью в окошко рентгеновской трубки вставляют препарат вещества, содержащего атомы элемента, предшествующего в периодической системе элементу, излучение которого применяется. Так, для отфильтрования Cu K_β-излучения применяют никелевую фольгу.

Но иногда необходима как раз съемка на β-излучении (см. ниже); тогда количество линий на рентгенограмме увеличивается.

Особенно усугубляется положение, если мы имеем не однофазный, а двух- или трехфазный препарат. Тогда каждая фаза со своими значениями периодов идентичности даст свою серию α- и β-линий.

Итак, чем больше фаз в образце и чем больше периоды идентичности этих фаз, чем меньше длина полуволны излучения и диаметр камеры, тем ближе будут друг к другу линии на рентгенограмме, тем легче могут они сливаться друг с другом, особенно в области больших углов, где имеет место расщепление дублетов.

Поэтому при работе на малых камерах, особенно в случае неоднофазных образцов, применение излучений со слишком малой длиной волны, например Mo K_α, бывает весьма неудобно. Длинноволновых излучений типа Cr K_α также стараются избегать, ибо получается слишком мало линий. Кроме того, такие «мягкие» излучения с малой величиной кванта сильно рассеиваются, ослабляются, проходя через воздух, что увеличивает экспозиции. По этой причине одним из наиболее распространенных, «универсальных», излучений является медное Cu K_α со «средней» длиной волны.

§ 12. ВЫБОР ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРИОДОВ ИДЕНТИЧНОСТИ

Несмотря на их большую важность, рассмотренные критерии далеко не являются единственными при выборе излучений. Точность рентгеновского определения периодов идентичности резко возрастает с увеличением брэгговских углов. В самом деле, показано, что точность измерения межплоскостного расстояния определяется величиной

$$\frac{\Delta d}{d} = \pm \operatorname{ctg} \theta \Delta\theta. \qquad (II.17)$$

Отсюда следует, что чем больше ctg θ, тем меньше $\frac{\Delta d}{d}$, т. е. относительное изменение межплоскостного расстояния, которое может быть обнаружено. Так, принимая вместе с [12], что угол скольжения определяется с точностью до 3′, т. е. около 0,001 радиана, находим, что $\frac{\Delta d}{d} = \pm 0{,}001 \operatorname{ctg} \theta$.

Ниже приведены значения $\frac{\Delta d}{d}$ (%) для разных углов по [12].

θ^0	20	40	50	60	70	75	80	82	84	85
$\pm \frac{\Delta d}{d}$, %	0,275	0,12	0,084	0,058	0,036	0,027	0,018	0,014	0,01	0,008

Отсюда видно, что съемка при $\theta = 85°$ на порядок точнее, чем при $\theta = 50°$.

Итак, при прецизионной съемке следует выбирать излучение прежде всего исходя из возможно больших реализуемых значений θ.

Решим эту задачу на примере того же вещества с кубической гранецентрированной решеткой и $a = 3{,}9$.

При $n = 1$, $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d}$. Подставляя d из (I. 12), получаем

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{m} \qquad (II.18)$$

в случае Cr K_{α_1} $\frac{\lambda}{2} = 1{,}1448$ Å; Cr K_{α_2} $\frac{\lambda}{2} = 1{,}1467$.

Отсюда

$\sin\theta_{\alpha_1} = \frac{1{,}1448}{3{,}9}\sqrt{11} = 0{,}974 = \sin 77°0'$, рефлекс (311),

$\sin\theta_{\alpha_2} = \frac{1{,}1467}{3{,}9}\sqrt{11} = 0{,}975 = \sin 77°10'$, рефлекс (311).

В случае Fe K_{α_1} $\lambda/2 = 0{,}968$ Å; Fe K_{α_2} $\lambda/2 = 0{,}970$ Å

$\sin\theta_{\alpha_1} = \frac{0{,}968}{3{,}9}\sqrt{16} = 0{,}994 = \sin 83°44'$, рефлекс (400),

$\sin\theta_{\alpha_2} = \frac{0{,}970}{3{,}9}\sqrt{16} = 0{,}996 = \sin 84°52'$, рефлекс (400).

В случае Co $K_{\alpha_1}\lambda/2 = 0{,}8944$ Å; Co $K_{\alpha_2}\lambda/2 = 0{,}8964$ Å,

$\sin\theta_{\alpha} = \frac{0{,}8944}{3{,}9}\sqrt{19} = 0{,}99952 = \sin 88°13'$, рефлекс (331),

$\sin\theta_{\alpha} = \frac{0{,}8964}{3{,}9}\sqrt{19} > 1{,}0$ — рефлекс (331) невозможен.

В случае Cu K_{α_1} $\frac{\lambda}{2} = 0{,}77025$ Å; Cu K_{α_2} $\frac{\lambda}{2} = 077217$,

$\sin\theta_{\alpha_2} = \frac{0{,}77025}{3{,}9}\sqrt{24} = 0{,}867 = \sin 75°10'$, рефлекс (422),

$\sin\theta_{\alpha_2} = \frac{0{,}77217}{3{,}9}\sqrt{24} = 0{,}970 = \sin 76°0'$, рефлекс (422).

Следующий рефлекс (333) (511) невозможен ($\sin\theta > 1$).

Из этих расчетов видно, что CuK_{α_2}- излучение для прецизионной съемки нашей фазы непригодно. Наилучшим, казалось бы, является Co$K_{\alpha 1}$. Но практически реализовать столь большой угол (88° 13′) нельзя. Поэтому наилучшим оказывается FeK_{α} $\theta = 83°44'$ и 84°50′.

Иногда оказывается, что α-излучение прецизионного угла не дает, но зато он получается на β-излучении. В этом случае приходится удалять фильтр.

§ 13. ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ

Индицированием рентгенограмм называется установление, каким d_{hkl} могут быть приписаны рефлексы. Найдя межплоскостные расстояния d, отвечающие линиям рентгенограммы, переходят к индицированию рефлексов. Допустим, что β-излучение отфильтровано. Тогда, если мы имеем однофазный препарат одной из кубических структур, все межплоскостные расстояния относятся между собой как определенные числа $\sqrt{m}$. В случае объемноцентрированной решетки, как видно из табл. II.4, отношение межплоскостных расстояний первой и второй линий $\frac{d_{110}}{d_{200}} = \frac{0{,}7071}{0{,}500}$. Если же решетка гранецентрированная, то отношение $\frac{d_{111}}{d_{200}} = \frac{0{,}5773}{0{,}5000}$, т. е. первые две линии гораздо ближе друг к другу. Проверяя отношения d_{hkl} друг к другу для всех линий, нетрудно установить, с решеткой какого типа имеем дело. Даже на глаз видно, что на рентгенограмме кубической гранецентрированной решетки Au линии расположены парами, тогда как на рентгенограмме объемноцентрированной решетки αFe — более равномерно (рис. II.10).

Для той же цели предложены упрощающие приемы. Один из них основан на применении логарифмической линейки. Перевернем движок и вставим его в линейку. Это даст нам возможность устанавливать разные числа шкалы квадратов к значениям периодов

идентичности a. Чтобы найти все d_{hkl}, разрешенные для этой структуры, надо разделить a на $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Если вместо чисел нормальной шкалы движка использовать шкалу квадратов этих чисел, то по этой шкале надо делить на $m = h^2 + k^2 + l^2$. Тогда в случае кубической объемноцентрированной решетки d_{110} (первой линии) будет стоять против $m = 2$, d_{200} (второй линии) — против $m = 4$; d_{211} (третьей линии) — против $m = 6$; d_{310} (четвертой линии) — против $m = 10$ и т. д.

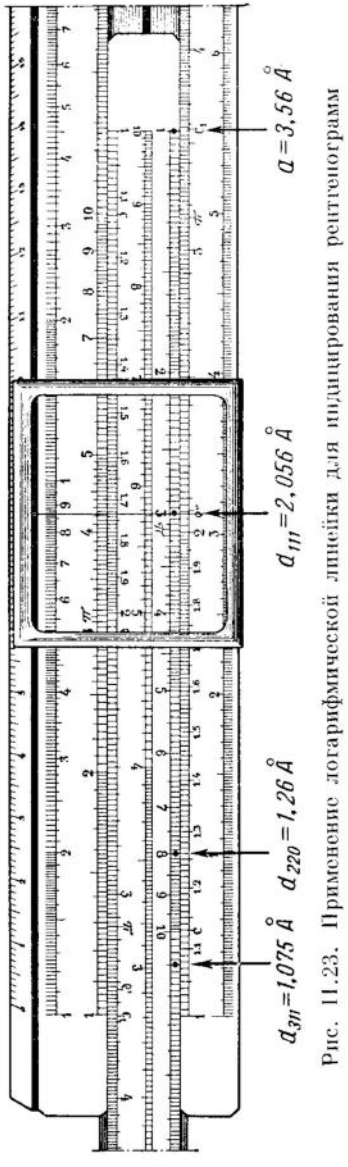


Рис. II.23. Применение логарифмической линейки для индицирования рентгенограмм

В случае кубической гранецентрированной решетки величина d_{111} (первой линии) будет стоять против $m = 3$, d_{200} (второй линии) — против $m = 4$, d_{220} (третьей линии) — против $m = 8$; d_{311} (четвертой линии) — против $m = 11$ и т. д.

В случае алмазной решетки d_{111} (первой линии) будет стоять против $m = 3$; d_{220} (второй линии) — против $m = 8$; d_{311} (третьей линии) — против $m = 11$ и т. д. (рис. II.23).

Пусть, например, из рентгенограммы найдены значения $d_{hkl} = 2{,}055$; 1,26; 1,075; 0,89; 0,818Å. Так как нам значение периода идентичности неизвестно, то установим цифру 2 на шкале квадратов против максимального значения $d = 2{,}056$, чтобы проверить, не является ли решетка кубической объемноцентрированной. В этом случае второе значение $d = 1{,}26$ должно оказаться против $m = 4$ на шкале квадратов, а третье — против $m = 6$ на шкале квадратов. Это не подтверждается, как не подтверждается предположение, что решетка — кубическая гранецентрированная (против $d = 2{,}056$ устанавливаем цифру 3 на шкале квадратов и убеждаемся, что против $d = 1{,}26$ не стоит $m = 4$ на шкале квадратов). Зато мы тут же обнаруживаем, что против $d = 1{,}26$ стоит цифра 8 на шкале квадратов, что отвечает алмазной структуре. Против $d = 1{,}075$ стоит цифра 11 на шкале

квадратов, т. е. наш вывод подтверждается. В таком случае находим против $m = 1$ на шкале квадратов период идентичности $a = 3{,}56$, т. е. фаза оказывается алмазом.

Другой способ индицирования рентгенограммы — применение графиков. Для кубических структур применяют график, приведенный на рис. II.24.

На основании формулы (II.28) строится график $\sin\theta = f(\lambda/a)$. По оси абсцисс откладывается λ/a, по оси ординат — $\sin\theta$.

Для определенного отношения λ/a, которое для данной фазы является постоянным, величины $\sin\theta$ прямо пропорциональны $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \sqrt{m}$. С другой стороны, зависимость $\sin\theta = f(\lambda/a)$ для заданного символа грани (hkl) является линейной, причем линии проходят через начало координат.

Пользование графиком очень просто. Нанеся на линейку черточками значения $\sin\theta$ (в масштабе графика), смещают линейку вправо или влево, пока черточки не совместятся с линиями, отвечающими разным $h^2 + k^2 + l^2 = m$. Если первая черточка совместится с линией, отвечающей сумме $m = 2$, вторая — с линией $m = 4$, третья — с линией $m = 6$, то решетка объемноцентрированная. Если черточка совместится с линией $m = 3$, вторая — с линией $m = 4$, третья — с линией $m = 8$, и т. д., то решетка гранецентрированная, тип меди и т. п. Найдя значение λ/a, отвечающее положению линейки, и зная λ, легко находим период идентичности.

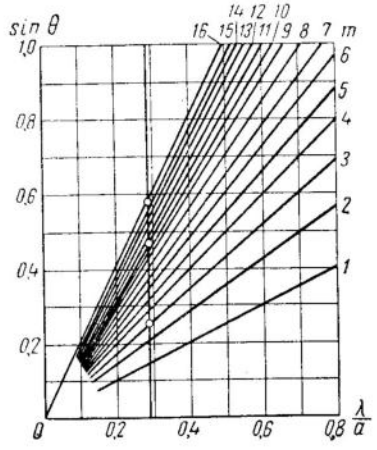


Рис. II.24. Применение графика $\sin\theta = f\left(\frac{\lambda}{a}\right)$ для индицирования рентгенограмм кубических структур

Из графика видно, что чем больше отношение $\frac{\lambda}{a}$, тем правее придется передвинуть линейку, ибо с увеличением длины волны λ число линий на рентгенограмме уменьшается. В результате для $\lambda/a = 0{,}6$ мы насчитаем 11 линий, а для $\lambda/a = 0{,}8$ — только 6 линий.

Этот вывод был нами сделан уже выше. График также позволяет ориентировочно находить излучение, дающее прецизионные углы. Для этого с помощью вычисленных значений λ/a для разных излучений можно выявить, в каком случае последняя точка пересекаемой линии hkl лежит при более высоком значении $\sin\theta$.

Иногда, помимо проиндицированных линий основной фазы, на рентгенограмме обнаруживаются дополнительные слабые или даже

относительно сильные линии. Тогда, смещая линейку вправо или влево, можно в иных случаях совместить черточки, отвечающие этим дополнительным линиям с линиями hkl графика. Это могут быть рефлексы другой фазы. Но не исключено, что это паразитные линии, т. е. рефлексы, вызванные тем, что в основном излучении, например CuK_α, присутствуют недостаточно отфильтрованные линии CuK_β или даже линии вторичного происхождения (железа и других элементов), дающие вторую серию рефлексов от той же самой, основной фазы.

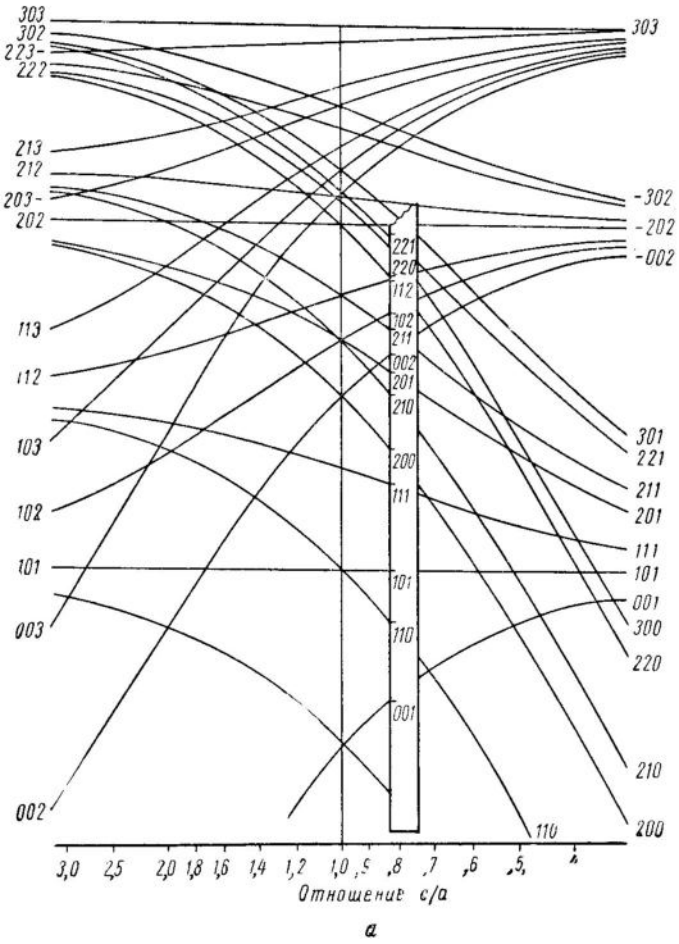


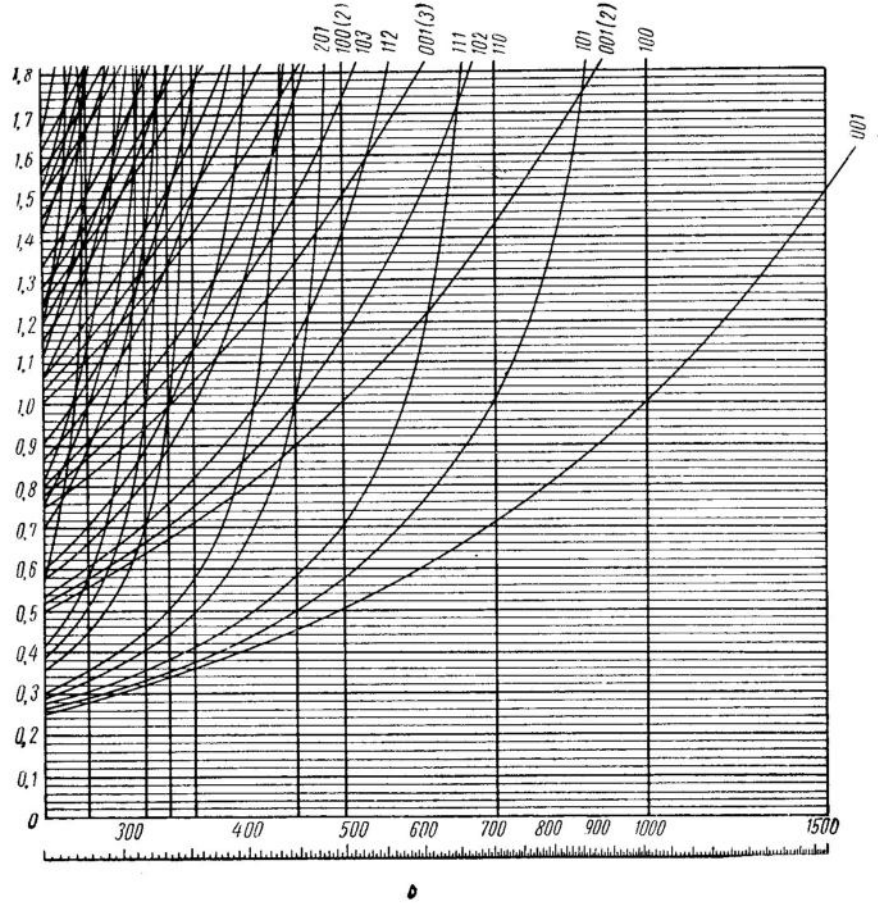
Рис. II.25. Применение графиков для индициро

a — график Банна, *b* — график Дэвея — Хэлла

Если периоды идентичности изучаемой фазы известны хотя бы ориентировочно, можно наперед вычислить положение линий на рентгенограмме, используя уравнения (II.11), (II.16) и (II.14).

Предвычисление $\sin\theta$ совершенно необходимо при проведении прецизионного анализа и рекомендуется вообще, чтобы исключить пропуск линий малой интенсивности при индицировании рентгенограмм.

При индицировании рентгенограмм гексагональной и тетрагональной сингоний пользуются либо аналитическим методом, применяя соответствующие уравнения из курсов рентгенографии, либо специальными графиками Банна (рис. II.25, *a*), Дэвея—Хэлла (рис. II.25, *b*)



вания рентгенограмм тетрагональной сингонии:

(по оси ординат – отношение c/a, по оси абсцисс – логарифм d_{hkl})

(см., например, [12], [28] и, особенно [43]). В этих случаях sin θ является функцией двух независимых переменных: a и отношения c/a.

При построении графиков пользуются тем, что отношение межплоскостных расстояний d_1/d_2 не зависит от a, но лишь от c/a. При достаточном количестве линий удается определить c/a, после чего аналитическим путем, используя значения хотя бы для двух соседних линий, находят c и a. Иногда приходится все же прибегать к методу вращения, рассматриваемому в специальной литературе ([11] и др.).

§ 14. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕЦИЗИОННОГО АНАЛИЗА

Одним из источников ошибок рентгеновского анализа является неточное определение радиуса камеры.

Для проверки значения радиуса камеры к исследуемому препарату часто добавляют эталон стандартного вещества (например, NaCl или Al и т. п.), период идентичности которого определен с точностью до 0,0001Å. В расчетах следует обращать внимание, в каких единицах выражены a и c — в Å или в kX, учитывая при этом, что 1kX = 1,00202Å.

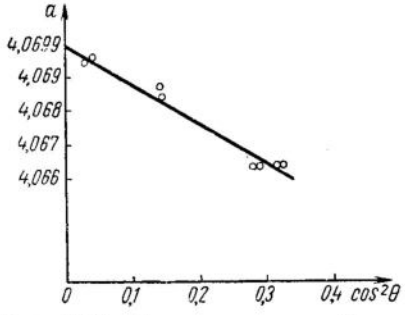


Рис. II.26. Экстраполяционный метод Брэдли и Джей для определения периода идентичности

Так как пленка изменяет свои размеры в зависимости от условий проявления и сушки, то при сравнении периодов идентичности и межплоскостных расстояний разных препаратов бывает очень целесообразно получать рентгенограммы всех сравниваемых образцов на одну и ту же пленку. Этим вызвано, например, специальное устройство камер для обратной съемки и др.

В съемках по асимметричному методу применяют специальное юстировочное устройство для центрировки образца типа гониометрической головки. Камера помещается в ультратермостат. Измерение расстояний $2l_0$ облегчается применением тонких образцов при съемке и компараторов или микрофотометров. Определение периодов производят по последним линиям, т. е. по расщепленным дублетам α_1 и α_2.

При съемке кубических образцов вычисление a возможно из любого d_{hkl}, но полученные из d_{hkl} с малыми $\sqrt{m}$ величины a не могут усредняться с величинами a, полученными из d_{hkl} с большими $\sqrt{m}$, ибо последние много точнее. В этих случаях можно для информации использовать, например, метод Джетте и Футе, в котором по значениям $a = f(\theta)$, полученным из рефлексов, лежащих при разных θ,

строятся кривая и крайние значения a экстраполируются к углу 90°. Это предельное значение и рассматривается как наиболее вероятное. Более точен экстраполяционный метод Брэдли и Джей. На график наносятся значения $a = f(\cos^2\theta)$. Особенно важны значения a при $\cos\theta < 0{,}1$ и $\cos^2\theta < 0{,}01$. Кривая экстраполируется к $\cos^2\theta = 0$ (рис. II.26). Применяются и статистические методы обработки результатов (метод Когена и др.).

§ 15. ШТРИХ-ДИАГРАММЫ

Очень удобным приемом обработки результатов является построение штрих-диаграмм. Ниже мы подробнее затронем вопрос об интенсивностях рефлексов. Проблема интенсивности важна в рентгенографии. При индицировании рентгенограмм обязательно проставляют интенсивность линий — либо точно измеренную микрофотометром, либо определенную визуально. Визуальная оценка интенсивности производится, например, по шкале: 7) ООС (очень очень сильно), 6) ОС (очень сильно), 5) С (сильно), 4) Ср. (среднее), 3) Сл. (слабо), 2) ОСл. (очень слабо), 1) ООСл. (очень очень слабо).

При построении штрих-диаграммы по оси абсцисс откладываются значения θ, или sin θ, или d. В точках, где обнаружены рефлексы, строятся вертикальные штрихи, высота которых, например, от 1 до 7 *мм* определяется количеством баллов шкалы (например, 7 *мм* — ООС, 3 *мм* — Сл.).

Если проводится изучение ряда образцов, например при растворении компонента B в соединении AB_x с изменением x, то на одном графике строятся штрих-диаграммы всех сопоставляемых образцов [29]. На рис. II.27 показаны штрих-диаграммы фаз в системе Ta — C [30] (см. § II.17). Сопоставление штрих-диаграмм позволяет наглядно видеть смещение рефлексов, исчезновение или появление фаз и т. д., т. е. следить за кинетикой реакций и их результатами.

§ 16. ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕФЛЕКСОВ

Визуальная или микрофотометрическая оценка интенсивностей сопоставляется с расчетом интенсивностей для данной решетки.

Теория расчета интенсивности рентгенограмм является глубоко разработанным разделом рентгенографии, как идеальных, так и реальных кристаллов, и подробно рассматривается в специальных монографиях [11], [12], [37] и др. Наиболее доступно для читателей данного курса она изложена в [11, гл. 5] и в [12, гл. 6]. Здесь излагается вкратце с х е м а расчета для порошковых рентгенограмм. Общее уравнение интенсивности рефлексов может быть представлено следующим образом:

$$I = kF(\theta)\cdot|f|^2 DA(\theta)\,p. \qquad (II.19)$$

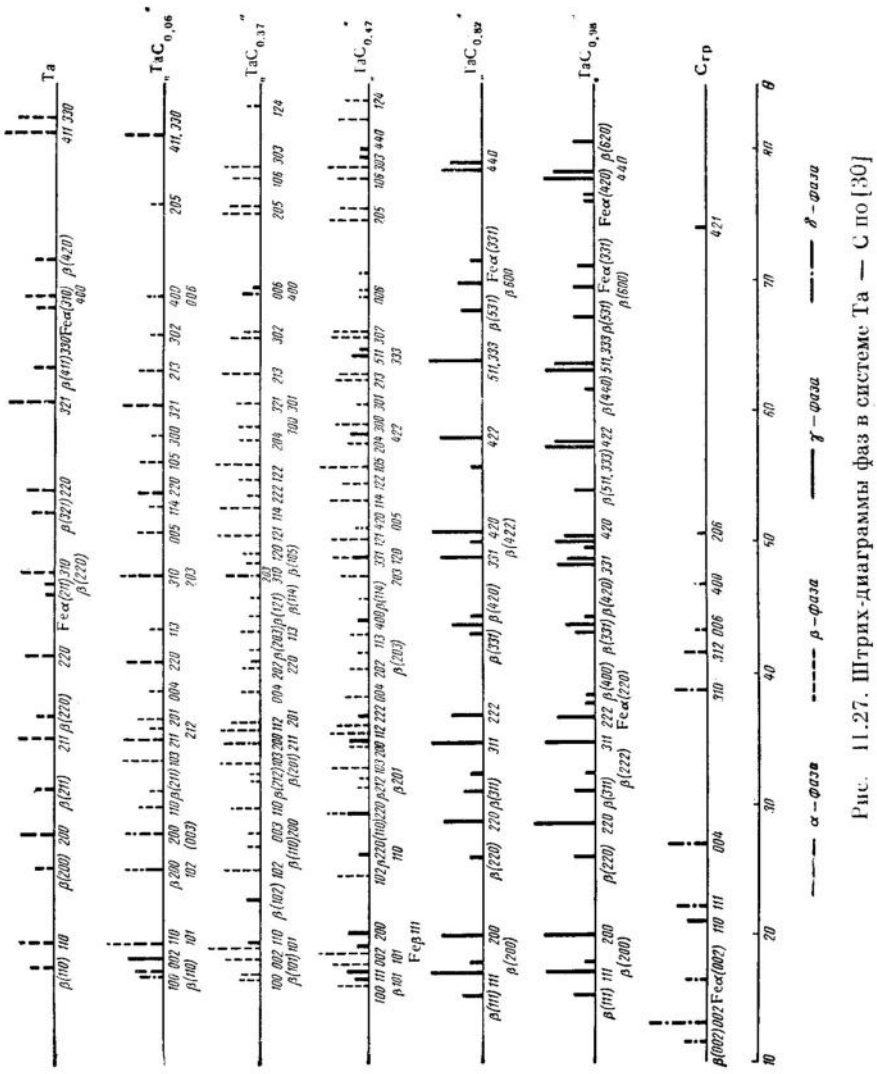


Рис. 11.27. Штрих-диаграммы фаз в системе Ta — C по [30]

Угловой множитель. Множитель $\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} = F(\theta)$ называется *угловым множителем*. Его значения вычислены и табулированы в справочниках и учебниках (табл. II.5, рис. II.28).

Таблица II.5

Значения углового множителя по [11]

θ	F (θ)	θ	F (θ)	θ	F (θ)	θ	F (θ)
1	6560	16	23,5	55	2,90	85	22,8
2	1640	25	8,73	60	3,33	86	28,05
3	727	35	4,123	65	4,07	87	38,1
5	260	40	3,26	70	5,25	88	57,2
8	100	45	2,83	76	7,81	88,5	76,4
10	63,4	50	2,73	80	11,2	89	115

Мы видим, что значения углового множителя минимальны при $\theta = 50°$, чрезвычайно сильно растут к малым углам и сильно — к большим углам.

Структурный множитель. Множитель $|f|^2$ называется *структурным множителем*, а величина $|f|$ — *структурной амплитудой*. Согласно [12, гл. VI], структурная амплитуда показывает, во сколько раз амплитуда колебаний лучей, отраженных какой-либо атомной плоскостью (hkl) кристалла со сложной решеткой, больше амплитуды лучей, отраженных той же плоскостью (hkl) простой решетки.

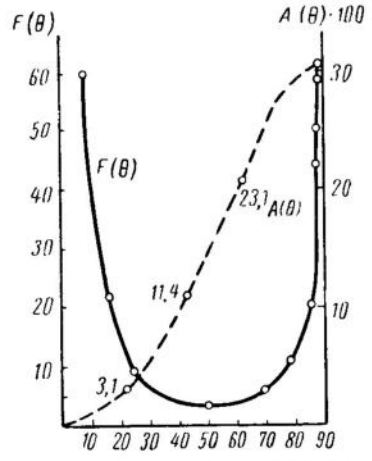


Рис. II.28. Ход функций $F(\theta)$ и $A(\theta)$ в зависимости от угла

Если кристалл состоит из x простых решеток, то для нахождения равнодействующей амплитуды при сложении x колебаний надо сложить x векторов, изображающих их амплитуды и образующих между собой углы, равные разностям их фаз.

Величину структурного множителя определяют по формуле

$$|f|^2 = \left\{\sum_{j=1}^{j=x} Z_j \cos\left[2\pi\left(m_j h + p_j k + q_j l\right)\right]\right\}^2 + \left\{\sum_{j=1}^{j=x} Z_j \sin\left[2\pi\left(m_j h + p_j k + q_j l\right)\right]\right\}^2, \qquad (II.20)$$

где величина Z_j определяется количеством электронов в отражающих атомах, m, p, q — множители при индексах h, k, l.

Если решетка состоит только из однородных атомов, Z_j можно вынести за скобки. Примеры вычисления структурного множителя см., например, в [12].

Отметим, что в действительности амплитуда лучей, рассеянных единичным атомом, пропорциональна не числу электронов, а некоторой функции, убывающей по мере увеличения $\sin\theta/\lambda$ и табулированной для каждого элемента. Часто в более простых исследованиях величину этой функции, называемой *атомным множителем* интенсивности, принимают без большой погрешности равной Z.

Температурный фактор (температурный множитель интенсивности, фактор Дебая). Очень большую роль не только при расчете интенсивности, но и в общей теории кристаллической решетки играет температурный фактор D из уравнения (II.19):

$$D = \exp(-2M). \qquad (II.21)$$

Атомы колеблются вокруг центров равновесия. Среднеквадратичное смещение n-го атома относительно n-го узла $\bar{u}$ изменяется весьма медленно по сравнению с частотой рентгеновского излучения, но очень быстро по сравнению с временем измерения интенсивности. В результате наблюдаемая интенсивность есть статистически средняя интенсивность; с повышением температуры тела и амплитуды колебаний атомов отраженные лучи все больше не совпадают между собой по фазе, что ведет к понижению интенсивности рефлексов.

При этом наблюдаемая интенсивность I_T относится к интенсивности I, вычисленной без учета температурного влияния, как

$$\frac{I_T}{I} = \exp(-2M) = D,$$

где

$$2M = \frac{16}{3}\pi^2 \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\bar{u}^2. \qquad (II.22)$$

Из (II.21) видно, что чем больше угол θ, тем больше температурный множитель, а это значит, что на рефлексах с большими значениями (hkl) ослабление интенсивности с температурой проявляется наиболее сильно.

Этот важный вывод может быть дополнен. В самом деле, из уравнения Вульфа — Брэгга следует, что

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2d} \quad \text{и} \quad \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{4d^2}$$

и из (II.22) следует

$$2M = \frac{4}{3}\pi^2 \frac{\bar{u}^2}{d^2}. \qquad (II.23)$$

Но $\bar{u}$ определяет степень отклонения плоскости атомов от идеальной. В результате колебаний атомов сетка «приобретает толщину», задаваемую $\bar{u}$. Отношением этой толщины к межплоскостному расстоянию и определяется влияние температурного множителя Дебая. Это влияние растет с уменьшением межплоскостных расстояний.

Влияние теплового движения на интенсивность линии проявляется также в виде непрерывного фона, который даже вблизи линии настолько мал, что линия за его счет при обычных температурах не испытывает уширения. Последнее зависит от величины зерен (II.19).

Множитель $A(\theta)$. Множитель $A(\theta)$ уравнения (II. 19) называется абсорбционным. Он вызван поглощением лучей в образце и зависит от угла θ и от произведения $\mu\rho$, где ρ — радиус цилиндрического столбика, а μ — линейный коэффициент поглощения. Абсорбционный множитель максимален для $\theta = 90°$.

На рис. II.28 сопоставлен ход функций $F(\theta)$ и $A(\theta)$, испытывающих особенно сильную зависимость от брэгговского угла.

Множитель повторяемости. В выражение (II. 19) входит множитель повторяемости p, который определяется количеством плоскостей, образующих данную кристаллографическую форму. Чем их больше, тем больше вероятность отражения луча этой плоскостью. Зависимость величины p от индексов hkl см. табл. II.4.

§ 17. ХАРАКТЕР РЕНТГЕНОГРАММ ДЛЯ РАЗНЫХ СЛУЧАЕВ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ. ЗАКОН ВЕГАРДА

Для сопоставления фазовых превращений особенно удобно пользоваться штрих-диаграммами (§ II.15). На листе миллиметровой бумаги строятся сперва штрих-диаграммы каждой отдельной чистой фазы А и В. Далее приводится в том же масштабе (по абсциссе, например, градусы θ) штрих-диаграмма исследуемой системы (рис. II.29, *a* и *b*).

Механическая смесь фаз. В случае механической смеси двух фаз линии обеих фаз останутся на своих местах (рис. II.29, *d*). Характер линий (ширина, расщепление дублетов и проч.) не изменяется. В зависимости от относительного содержания (концентрации) фаз соответственно изменится интенсивность их линий. Рентгеновский фазовый анализ позволяет обнаружить серию линий примесной фазы при ее содержании не менее 1—3 ат. %.

Обратим внимание на то, что, например, механическая смесь β-никеля и меди (кубические гранецентрированные решетки, тип меди) даст две совершенно одинаковые серии рефлексов. Так как

$$\sin\theta_{Cu} = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{m} \quad \text{и} \quad \sin\theta_{Ni} = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{m}$$

и в обоих случаях λ и $\sqrt{m}$ одинаковы, то на рентгенограмме появятся пары рефлексов, связанных отношением

$$\frac{\sin\theta_{Cu}}{\sin\theta_{Ni}} = \frac{a_{Ni}}{a_{Cu}}. \qquad (II.24)$$

Эвтектическая смесь. Эвтектическая система дает рентгенограмму, сходную с рентгенограммой механической смеси двух фаз

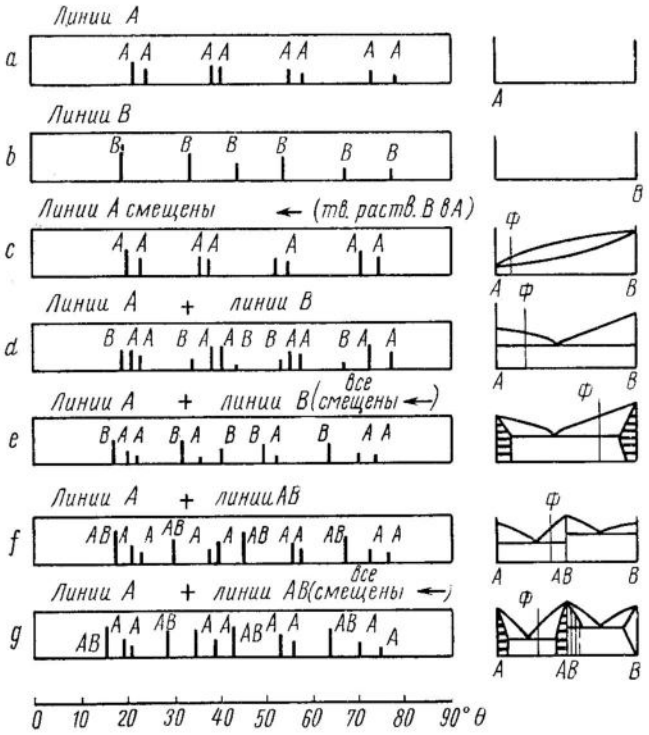


Рис. II.29. Штрих-диаграммы для разных случаев диаграмм состояния

(рис. II.29, *d*). В этом случае о положении фигуративной точки можно судить по концентрации избыточной фазы A и B (крупнокристаллической) не только по интенсивности рефлексов A и B на рентгенограмме, снятой с вращением образца. Сняв образец без вращения, можно судить о содержании избытка, например A, по появлению пятен вместо линий фазы A или на линиях (см. § II.19).

Твердые растворы. Если механическая смесь A+B после сплавления дает твердый раствор, по рентгенограмме можно судить о прошедшей реакции.

После образования твердого раствора картина резко изменится, хотя новых серий линий на рентгенограмме не обнаруживается. При растворимости B и A (или наоборот) линии фазы растворителя смещаются (рис. II.29, *c* и *e*) в сторону м е н ь ш и х углов (если растворение B происходит с у в е л и ч е н и е м периодов идентичности растворителя) или в сторону б о л ь ш и х углов [если растворение B происходит с у м е н ь ш е н и е м периодов идентичности в соответствии с уравнен м (II.11)]. В связи с увеличением или уменьшением периодов ид ичности в области больших углов могут появиться рефлексы (l_{hkl} (которые ранее не могли появиться) или, напротив, — исчез ь ранее получавшиеся рефлексы.

Если образуетс епрерывный твердый раствор B в A, то линии растворенного B и зают и остаются только линии A (рис. II.29, *c*). Если образуется : ктическая система с твердыми растворами, на рентгенограмме ос тся линии обеих фаз A и B, смещенные в той или иной мере, пос ьку вместо чистых фаз A и B в системе имеются только фазы твер растворов B в A и A в B (т. е. α или β) ис. II.11 и II.29, *e*).

Закон Вегарда. менение периодов идентичности при об вании твердых растворов происходит ответствии с законом Вегарда (см. рис .30): при образовании твердых раствор риод идентичности является линейной нкцией атомных концентраций C_A и (омпонентов решетки A и B, имеющих п ды идентичности a_A и a_B, т. е.

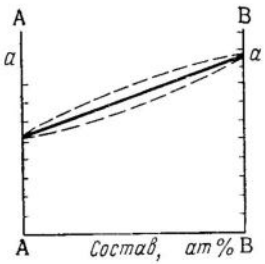


Рис. II.30. Закон Вегарда: зависимость периода идентичности от состава твердого раствора

$$a = C \quad + C_B a_B. \qquad (II.25)$$

Если решетки кубические, этот закон может быть выра аналогично, но вместо периодов идентичн в (II.25) могут фигурировать межатомны сстояния. Закон Вегарда обычно соблюдается не очень точно и людаются отклонения (выпуклые или вогнутые кривые, рис. II.3(Наименьшие отклонения наблюдаются в случае разбавленных рас ов.

Существенно е явления возникают на рентгенограммах твердых растворо оих типов в зависимости от хода охлаждения (см. § II.5).

Закаленные об ы показывают присутствие твердых растворов состава, отвечают температуре, от которой была осуществлена закалка. Медлени лажденные или отожженные образцы — присутствие твердых воров, состав которых приближается к равновесному. В завис ти от наличия напряжений в решетке наблюдаются размыты и уширенные линии, может не происходить расщепление олетов под большими углами. Таким образом,

не только смещаются линии растворителя, но и число их и внешний вид (форма) могут изменяться, давая материал для суждения о состоянии образцов. Параллельное изучение физических свойств позволяет установить взаимозависимости между величиной свойств, условиями получения и фазовым составом и состоянием образцов. На этой основе можно внести необходимые уточнения в технологические процессы.

Дистектическая диаграмма состояния без областей твердых растворов (или с очень узкими областями последних). Появление дистектики AB обнаруживается по новой серии линий (этой фазы), помимо линий компонентов A и B (см. рис. II.27, *f*).

Дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов, имеющих ограниченные области гомогенности (см. рис. II *d*).

Помимо серии линий твердых растворов AB_x (дистектики) в A и в B, возникает серия линий твердого раствора A в AB_x (или B в AB_x) в зависимости от положения на диаграмме состояния фигуративной точки *Ф*. Изменение положения серии линий на рентгенограмме свидетельствует о том, что имеет место процесс растворения и его влияние на периоды идентичности растворителя. Изменение характера линий свидетельствует о состоянии решетки, в частности в связи с ходом процесса охлаждения.

§ 18. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Изменение периода идентичности с образованием твердых растворов, приходящееся на 1% примеси, может быть небольшим, но может быть и значительным. В последнем случае, если изменение периода идентичности из-за попадания других примесей исключается, дорогостоящий и иной раз требующий значительного времени химический анализ может быть успешно заменен рентгеновским. Для этого надо построить диаграмму периодов идентичности как функции состава в соответствии с законом Вегарда, совмещая химический анализ с рентгеновским, после чего пользоваться рентгеновским анализом, лишь периодически осуществляя химический контроль.

Исключительно перспективен рентгеновский метод, если атомный вес одного компонента велик, а второго мал. Так, в карбиде тантала $TaC_{0,9}$ всего 5,8 вес. % связанного углерода. Изменению стехиометрического состава на 0,01 в индексе, т. е. от $TaC_{0,9}$ до $TaC_{0,89}$, отвечает изменение содержания C (связанного) порядка всего 0,06%. Если химическое определение связанного углерода производится с точностью 0,05% (что очень не легко), а рентгеновское — с точностью до 0,02%, для чего требуется определение периодов с точностью до 0,0004Å (вполне реально осуществимое), то рентгеновское определение химического состава оказывается не только гораздо более быстрым, но и вдвое более точным.

В качестве аппаратуры для экспрессных анализов удобны рентгеновские острофокусные трубки при съемке на пленку, а также рентгендифрактометры типа УРС-50 ИМ.

§ 19. ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМЫ И ШИРИНЫ ЛИНИЙ РЕНТГЕНОГРАММЫ ДЛЯ СУЖДЕНИЯ О СОСТОЯНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ВЕЛИЧИНЕ КРИСТАЛЛОВ

Выше мы уде… …и внимание главным образом рентгеновскому фазовому анализ… …кристаллов фаз, находящихся в равновесном состоянии. Такие … …ы дают на рентгенограмме острые линии. Если кристаллики пор… …а слишком больших размеров, то кольца на рентгенограмме п… …е получении без вращения образца распадаются на отдельные пят… Для прецизионного определения периодов идентичности получе… …таких рентгенограмм нежелательно. Образцы растираются в м… …ий порошок и съемка рентгенограмм производится с вращение… …бразца. Однако при такой общепринятой методике исследовате… …теряет ценную информацию, важную и при исследовании по… …оводников и диэлектриков. Здесь мы остановимся на задаче … …ки на основании рентгенограмм величины зерен (кристаллито… …широком диапазоне размеров и степени отклонения фаз от рав… …сного состояния.

Определение … …чины кристаллов по ширине линий рентгенограмм. В рентге… …рафии принято подразделять кристаллиты по размерам поперек … …l на 4 группы: A ($L > 10^{-3}$ *см* $= 10^5$ Å), B (10^{-3} *см* $> L >$ … *см* $= 10^3$ Å), C (10^{-5} *см* $> L > 3 \cdot 10^{-7}$ *см* $= 30$ Å), D ($3 \cdot 10^{-7}$ *см* $> L$ … примерно).

Порошки гру… …A являются по существу монокристаллами и метод порошков … …них малопригоден. Обычные на порошковых диаграммах дуги … …тоят в этом случае из пятен. Для установления размера кристал… …в бывает целесообразна в этом случае съемка без вращения об… …а.

Снимая без вр… …ния на плоской кассете, чтобы получить полное кольцо, обнаруж… …от примерно показанную в табл. II.6 картину: небольшое число … …ен.

Порошки след… …цей, более мелкой, группы B относятся к оптимальным по разм… … и дают четкие «острые» линии.

Порошки сле… …цей группы C обладают более или менее уширенными линиям…

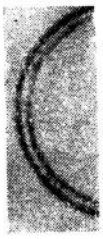
Порошки наи… …дисперсной группы D размером кристаллитов менее 100 Å, и ос… …ю менее 50 Å, дают дифракционные максимумы, сливающиеся с … …м фоном.

Мы видим, чт… …следование ширины и состояния линии может дать немало ценн… …ведений о величине кристаллитов.

Характерным… …я равновесного состояния решетки являются при оптимальном… …мере кристаллитов очень тонкие дифракционные

Зависимость формы линии от размера кристаллитов и состояния решетки

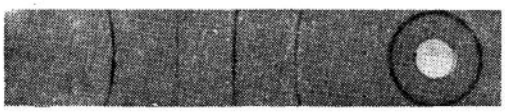
А. Очень крупные кристаллиты (от $2 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-3} *см*)

$L > 2 \cdot 10^{-2}$ *см*	$2 \cdot 10^{-2} < L < 8 \cdot 10^{-3}$ *см*	$8 \cdot 10^{-3} < L < 4 \cdot 10^{-3}$ *см*	$4 \cdot 10^{-3} < L < 10^{-3}$ *см*
			
Сравнительно небольшое число крупных пятен	Много беспорядочно разбросанных пятен Линии неразличимы или едва заметны	Линии заметны, но отдельные пятна еще четко выделяются	Линии уже четко выражены. Заметно, что они состоят из перекрывающихся пятен

В. Кристаллиты оптимальных размеров (10^{-3}—10^{-5} *см*, т. е. 10^5—10^3 Å)

110 200 211 220 310

α-Fe, отожженный $L = 10^{-4}$ *см*



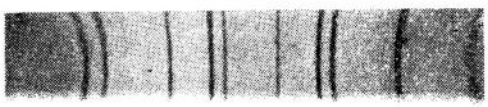
Острые линии, расщепленный дублет (310)

С. Кристаллиты размеров 10^{-5}—10^{-6} *см* (т. е. 10^3—10^2 Å)

Рентгенограммы золота с уширенными линиями (333, 511)

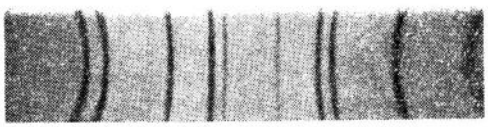
111 200 220 222 311 400 420 331 422 511 333

$L = 10^{-5}$ *см*



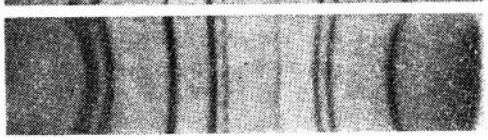
Плохо расщеплен дублет в области больших углов. Линии в области средних углов еще очень острые

$L = 10^{-5}$ *см* деформированный образец



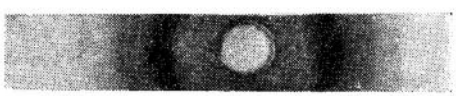
Неравновесное состояние деформированной решетки приводит к размытию линий. Дублет (333, 511) не расщеплен

$L < 10^{-6}$ *см*



Линии сильно уширены, в области дублета (333, 511) пятно

Д. Субкристаллическое состояние



линии в области малых и средних углов и четко расщепленный умеренно размытый дублет под большим углом (рентгенограмма α-Fe, кубическая объемноцентрированная решетка).

Уширение в области размеров от 1000 до 100 Å может быть интерпретировано количественно.

Уравнение Шерера. Определения величины кристаллов по ширине линий рентгенограммы опираются на различные математические зависимости. Из них мы остановимся на формуле Шерера:

$$\Delta B = \frac{K\lambda R}{L\cos\theta}, \qquad \text{(II.26)}$$

где $\Delta B = B - B_0$ — прирост ширины линии, B — измеренная ширина линии, B_0 — ширина линии для кристаллов оптимальных размеров (около 10^4 Å), λ — длина волны рентгеновского излучения, L — линейный размер кристаллов (усредненный), K — величина, близкая к 1. В некоторых учебниках ее принимают равной 0,94.

Если $\theta = 20°$, то $\cos\theta = 0{,}94$. При $\theta = 85°$ $\cos\theta = 0{,}087$, т. е. в десять раз меньше. Примем минимальное уловимое уширение $\Delta B = 0{,}1$ *мм*; $R = 60$ *мм*; λ (Cu K_α) $= 1{,}54$ Å; $K = 0{,}94$. Из (II.26) следует, что на одной и той же рентгенограмме уширение линий, полученных в области 85°, примерно в 10 раз больше, чем полученных в области 20°. Далее, подставляя эти примерные условия в (II.26), находим, что заметное уширение наблюдается, начиная с $L \simeq 10^3$ Å:

$$L_{\text{макс}} = \frac{1{,}54 \cdot 60}{0{,}1} = 900 \text{ Å}.$$

Приняв, что максимальная ширина линии, которую, несмотря на размытость линии, можно измерить, равна 3 *мм*, находим $L_{\text{мин}} \simeq 30$ Å. В общем случае $20\,\lambda < L < 600\,\lambda$. См. [11].

Отсюда видно, что минимальный размер кристаллитов, при котором возможен рентгенографический контроль уширения линии, величина порядка 30 Å, т. е. 10 атомных диаметров. Такой кристаллит содержит примерно 1000 атомов.

В теории полупроводников и при их практическом применении, особенно в микроэлектронике, приходится иметь дело с активными элементами, содержащими в кристаллическом зерне или пленке менее 500—200 атомов. Если в подобном случае необходимо количественное изучение величины зерна, то наиболее просто такая задача может быть решена с помощью электронографического метода (см. § 20).

О выявлении на основании рентгенограммы неравновесных состояний кристаллической решетки. Неравновесные или напряженные состояния кристаллической решетки могут быть вызваны различными причинами. Рассмотрим наиболее важные из них.

Закалка образца или недостаточный отжиг образца. Мы знаем (§ II.5), что если при высокой температуре в твердом растворе B в A концентрация B выше, чем при комнатной температуре, то в зависимости от режима охлаждения получается закаленный или отожженный (равновесный) образец. При всех обстоятельствах, если образец недостаточно отожжен и не пришел в равновесное состояние, то в разных точках твердого раствора может наблюдаться разная концентрация растворенного компонента B, возникает флюктуация концентраций, а значит флюктуация периодов идентичности. Чем больше степень отклонения от равновесного состояния, чем больше напряженность решетки, тем больше колебания значений d_{hkl} и степень размытости линии.

Как и при действии температурного фактора, этот эффект особенно отражается на линиях, полученных под большими углами. Вместо расщепления дублетов, например K_{α_1} и K_{α_2}, получается очень широкая линия, которая является одним из признаков напряженного состояния решетки (как и размытие других линий).

Механическая деформация образцов. Деформация решетки также сопровождается уширением линий и особенно размытием дублета, как это показано на рентгенограмме деформированного золота (табл. II.6). Такого рода дефекты также могут быть устранены отжигом при достаточно высокой температуре. Возвращение к равновесному состоянию сопровождается расщеплением дублетов и появлением на рентгенограмме тонких линий.

Диффузионное легирование образца. Одной из серьезных причин неравновесного состояния фазы, требуемого технологией создания полупроводникового прибора, является диффузионное легирование образца. При достаточной концентрации примеси на внешних границах фазы и недостаточном проникновении примеси внутрь образца создается изменение концентрации в соответствии с диффузионным уравнением (см. гл. V). В зависимости от толщины исследуемого слоя должен быть выбран рентгенографический или электронографический метод контроля.

§ 20. О НЕКОТОРЫХ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

Дифракция электронов была открыта Дэвиссоном и Джермером в 1927 г., т. е. спустя 15 лет после классических работ Лауэ, Вульфа и Брэгга, как только было признано, что поток электронов может вести себя и как корпускулярный, и как волновой процесс. В разработке метода весьма плодотворно участвовал П. С. Тартаковский [42]. См. [31], [43].

Электронографический метод [31] по сравнению с рентгенографическим имеет ряд особенностей. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Длина пробега электронного луча меньше, так как в кристалле он быстро поглощается. Поэтому электронный луч, в отличие от рентгеновского, направляется под очень малыми углами θ к плоскости hkl, по которой луч как бы скользит. Углы так и называются углами

скольжения. При этом удается исследовать строение поверхностных слоев кристаллов, что в полупроводниковой технике представляет самостоятельный интерес ввиду большой роли поверхностных состояний и влияния на них сорбированных примесей, а также ввиду бурного развития пленочной микрорадиоэлектроники.

2. Легко доступны длины волн электрона λ_e, гораздо меньшие, чем рентгеновых лучей K-серии. По уравнению де Бройля:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{12{,}3}{\sqrt{V}}\ \text{Å}, \qquad (\text{II}.27)$$

где h — постоянная Планка, m и e — масса и заряд электрона и V — напряжение в вольтах. При обычно применяемом $V = 40 \div 60$ *кв* $\lambda = 0{,}05 + 0{,}07$ Å, т. е. в 30 раз меньше $\lambda(\text{Cu}\ K_\alpha)$. Из уравнения (II.26) следует, что тогда как рентгеновский метод в применении к кристаллитам размером 1000 Å еще дает резкие линии и расширение начинается при $L \simeq 500$—900 Å, в электронографии расширение может стать заметным лишь при $L \simeq 20 - 30$ Å, т. е. при размерах в 30 раз меньших, чем в рентгенографии.

3. Исследование зародышей новых фаз. Совокупность вышеназванных особенностей делает электронографический метод особенно ценным для исследования процесса образования новых фаз, когда в поверхностных слоях существуют еще ультрамикроколичества поликристаллов новой фазы (толщина слоя 10—10^2 Å) и кристаллы имеют малый поперечник. В этом случае интенсивность рентгеновских рефлексов ничтожна и теряется на фоне рентгенограммы, электронограмма же показывает резкие линии.

4. Исследование положения легких атомов в кристаллической решетке, даже таких, как водород. Особенно интересные результаты были получены в этом направлении советским исследователем Б. К. Вайнштейном [31]. Выращивание монокристаллов полупроводников теперь часто осуществляется в условиях подачи водорода в систему. Вопрос о возможности «застревания» водорода в решетке, особенно в приповерхностных слоях, не лишен интереса для полупроводниковой техники.

В смысле возможностей исследования позиций легких атомов в решетке электронография [31], [39] является методом, переходным к нейтронографии.

5. Интенсивность электронного луча гораздо больше, а экспозиция гораздо меньше, чем для рентгеновых лучей, что дает методические преимущества.

§ 21. О НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СТРОЕНИЯ ФАЗ

Бурное развитие атомной техники позволило за последние годы получать из ядерных реакторов мощные пучки нейтронов. При этом оказалось практически реальным получение монохроматизированных

пучков медленных нейтронов с энергиями, эквивалентные которым длины волн лежат в области 1 Å. Кривые спектрального распределения интенсивности нейтронов, выходящих из реактора, имеют ряд пиков, т. е. далеко не монохроматичны. Поэтому в отличие от рентгенографии, где только в случае очень точных или специальных работ применяются кристалл-монохроматоры (а чаще довольствуются отфильтровыванием ненужных излучений через фольгу), в нейтронографии для вырезания нужного пика кристалл-монохроматорная техника необходима. Это связано с существенными потерями интенсивности.

Дифракция нейтронов не может в общем заменить дифракцию рентгеновых лучей, но в некоторых важных для нас случаях позволяет получить данные, которые не могут быть установлены рентгенографически. Для того чтобы уяснить себе особые возможности нейтронографии, надо понять основные различия между условиями рассеяния рентгеновых лучей и нейтронов в кристаллической решетке.

Нейтроны рассеиваются ядрами атомов, тогда как рассеяние рентгеновых лучей осуществляется только электронами атомов (рассеяние же ядром ничтожно).

Так как нейтрон обладает магнитным моментом, то в отличие от рентгенографии нейтронография позволяет охарактеризовать строение магнитной ячейки кристаллической решетки: в этом случае на взаимодействие нейтронов с ядрами атомов налагается взаимодействие их с магнитными моментами атомов в целом.

Рассеяние нейтронов не зависит от угла (направления), тогда как рассеяние рентгеновых лучей от него зависит.

Главная особенность нейтронографии вызвана тем, что амплитуда b когерентного рассеяния нейтронов не зависит от атомного номера Z, тогда как в случае рентгеновых лучей функция атомного рассеяния f растет с числом Z.

Важное, чисто экспериментальное отличие нейтронографии состоит в том, что много легче осуществить точное количественное определение интенсивности рефлексов. Отметим возможность экспериментировать с длинами волн, порядка даже 9 Å (пучки нейтронов, монохроматизированные монокристаллами германия), тогда как в рентгенографии приходится ограничиваться практически длинами волн излучения хрома.

По указанным выше причинам, и прежде всего вследствие существенного различия в механизме рассеяния рентгеновых лучей и нейтронов кристаллической решетки, нейтронографическое исследование позволяет получать ценнейшие результаты там, где рентгенография отказывает. Оба метода прекрасно дополняют друг друга.

Учитывая бурное развитие реакторостроения в СССР для мирных целей, следует считать нейтронографию актуальнейшим современным методом исследования строения твердого тела.

Исследования положения легких атомов и изотопного состава кристаллов. Возможность таких исследований вытекает из того факта (см. выше), что атомные факторы при дифракции нейтронов от кристаллов не растут монотонно с Z (в отличие от рентгеновых лучей). В случае нейтронов эффективные сечения рассеяния (см. ниже) имеют когерентную и некогерентную составляющие. Для дифракции важна когерентная. Изотопы одного и того же элемента могут иметь разные эффективные сечения рассеяния. Каждому изотопу присуще свое характерное значение амплитуды рассеяния b, а в более общем случае — наличия спина — свои характеристические значения b_+ и b_-. Например, амплитуды рассеяния b для изотопов железа Fe^{54} и Fe^{56} (с нулевым спином ядра) равны $0{,}42 \cdot 10^{-12}$ *см* и соответственно $1{,}01 \cdot 10^{-12}$ *см*.

Амплитуда когерентного рассеяния b связана с эффективным сечением когерентного рассеяния Σ уравнением

$$\sum = 4\pi b^2. \qquad (II.28)$$

Сечение когерентного рассеяния измеряется в единицах 10^{-24} $см^2$, именуемых *барн*.

В табл. II.7 сопоставлены значения b 10^{-12} *см* и Σ 10^{-24} $см^2$ для нейтронов, а также значения $f_X \cdot 10^{-12}$ *см* для $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0$ и $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0{,}5$ Å^{-1}, которые можно сопоставить со значениями b. Из табл. II.7 очевидно, что эффективные сечения рассеяния изотопа железа Fe^{56} гораздо выше, чем Fe^{54} и особенно Fe^{57}. Значительны также различия для H^1 и H^2(D) или Ni^{58} и Ni^{60}.

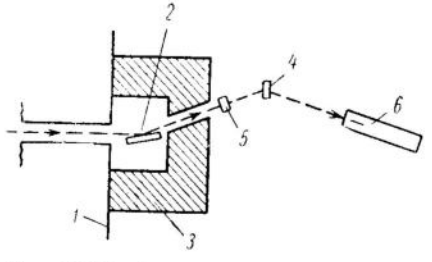


Рис. II.31. Схема установки для нейтронографического фазового анализа

Тогда как рассеяние рентгеновых лучей атомами урана несравнимо выше, чем атомами бериллия, рассеяние нейтронов атомами бериллия не уступает рассеянию атомами урана. Рассеяние нейтронов атомами H^2 и циркония близко по величине, тогда как рассеяние рентгеновых лучей цирконием гораздо интенсивнее, чем атомами H^2. Из этой таблицы вытекает возможность решения многих экспериментальных задач.

Прежде чем к ним перейти, остановимся вкратце на методике эксперимента, как она описана в статьях Шулла и др. авторов [36]. Схема установки показана на рис. II.31. Пучок нейтронов из реактора проходит биологическую защиту *1*, по трубе коллиматора попадает на монохроматизирующий кристалл (например, меди, свинца и др.) *2*, помещенный в защитную камеру *3* из боризированного парафина

Таблица II.7

Характеристика рассеяния нейтронов и рентгеновых лучей на элементах и изотопах по [34]

Элемент	Z	Нейтроны		Рентгеновы лучи $f_X \cdot 10^{-12}$, см	
		$b \cdot 10^{-12}$, см	$\Sigma \cdot 10^{-24}$, $см^2$	$\theta = 0$	$\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0{,}5$ Å^{-1}
H^1 H^2	1	0,38 0,65	1,8 5,4	0,28 0,28	0,02 0,02
Li^6 Li^7	3	0.7 0.25	0.6 0,8	0,84 0,84	0.28 0.28
Be^9	4	0,78	7,7	1,13	0,39
Fe^{54} Fe^{56} Fe^{57}	26	0,42 1.01 0,23	2,2 12.8 0,64	7,3 7,3 7,3	3,3 3,3 3,3
Ni^{58} Ni^{60} Ni^{62}	28	1,44 0.30 0,87	25,9 1.1 9,5	7,9 7,9 7,9	3,6 3,6 3,6
Zr^{40}	40	0.62	4,9	11,3	5,5
Te	52	0,51	3,3	14,7	7,6
Ba	56	0.53	3,5	15,8	8,3
Ta	73	0,70	6,1	20,5	11,3
W	74	0,47	2,7	20,8	11,4
Au	79	0,76	7,3	22,2	12,3
Hg	80	1,31	21,5	22,5	12,5
Pb	82	0,96	11,5	23,1	12,9
Bi	83	0,89	10,1	23,3	13,1
U	92	0,85	9,0	25,8	14,7

и свинца. Монохроматизированный пучок интенсивностью 10^5—10^6 нейтронов в минуту (как, например, в харуэлловском реакторе) попадает на образец *4* (обычно взятый в виде порошка в тонкой алюминиевой оболочке, слабо поглощающей нейтроны), расположенный в спектрометре, и после отражения регистрируется в счетчике нейтронов *6*. На входе луча *5* помещается контрольный счетчик с $B^{10}F_3$.

Некоторые экспериментальные результаты нейтронографических исследований. Определение позиций легких атомов на примере исследования структуры циркония. По предположению Хэгга, при растворении H_2

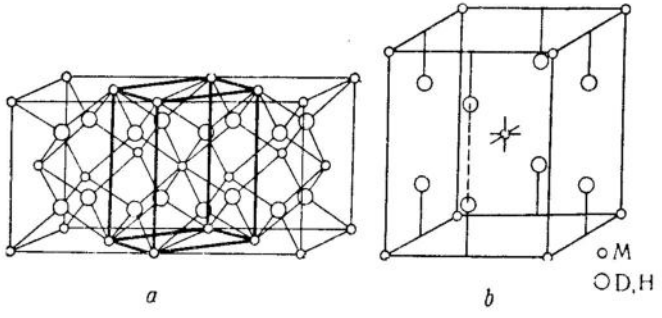


Рис. II.32. Структура дигидрида циркония ZrD_2:

a — две элементарные ячейки типа CaF_2 и переход к элементарной ячейке ZrD_2 (*b*) путем выбора другой трансляционной группы. В тетрагональной ячейке (*a*) отношение $c/a = \sqrt{2} = 1{,}414$. С переходом к тетрагональной ячейке ZrD_2 происходит сжатие по оси *c* до $c/a = 1{,}26$ ($a = 3{,}50$ Å, $c = 4{,}443$ Å)

в цирконии молекулы H_2 входят в решетку Zr, не диссоциируя на атомы и образуя структуру типа ThC_2 (с «гантелью» из двух атомов водорода). В [6, стр. 384] Ормонт (1950) указал, что такая модель маловероятна и следует ожидать образования структур с изолированными атомами водорода. Рэндл и его сотрудники нейтронографически исследовали структуру ZrD_2 [33]. По данным ими параметрам атомов D, в [34] была построена элементарная ячейка дигидрида (дидейтерида) циркония (рис. II.32). Очевидно, что Хэгг неправ: расстояние D — D в ZrD_2 втрое больше (2,09 Å), чем в молекуле D_2 (0,75 Å).

Установление положения относительно легких атомов в решетках, где они распределены между очень тяжелыми. В качестве примера рассмотрим соединение UBe_{13}, рентгенограмма и нейтронограмма которого сопоставлены на рис. II.33.

На рентгенограмме видны только пики, отвечающие рассеянию ураном (хотя содержание урана в этом соединении едва превышает

7 ат. %). На нейтронограмме видны только пики, вызванные рассеянием на бериллии.

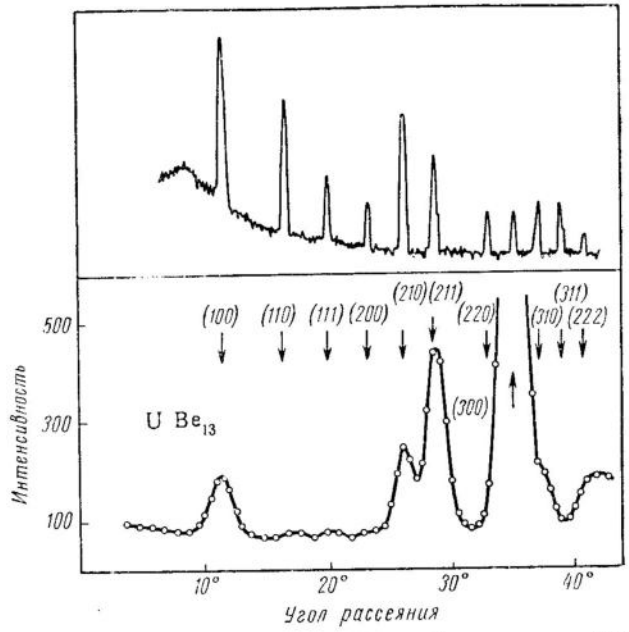


Рис. II.33. Рентгенограмма (вверху) и нейтронограмма UBe_{13}

Характеристика степени упорядоченности структур. Эта задача, приобретающая исключитель-

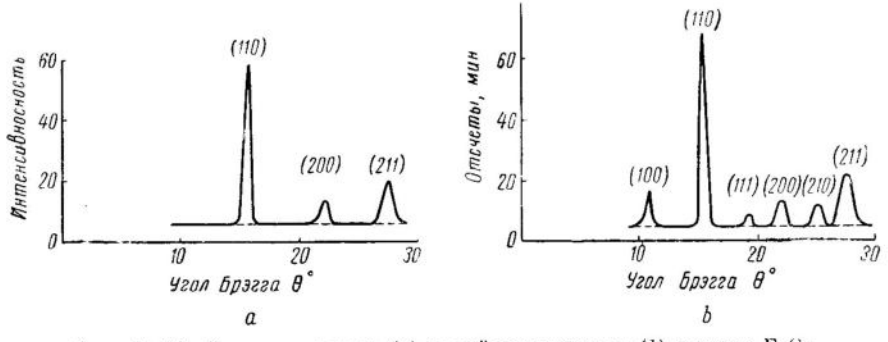


Рис. II.34. Рентгенограмма (*a*) и нейтронограмма (*b*) сплава FeCo

ное значение в полупроводниковой технике, находит в нейтронографии новые возможности. Так, в сплаве FeCo, отожженном ниже 730°, ввиду близости значений Z, нельзя установить рентгенографически,

образуется ли структура типа CsCl или W (см. рис. I.60, *b* и *c*), а значит степень беспорядка. Нейтронограмма, помимо разрешенных для структуры W рефлексов (110) и (200) (рис. II.34, *a*), дает в этой же области углов довольно сильные добавочные рефлексы (100) и (111) (рис. II.34, *b*), свидетельствующие о переходе от структуры W к структуре CsCl.

§ 22. НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

Исключительными по значению для полупроводниковой техники являются возможности нейтронографии в определении магнитных структур. Поскольку нейтрон имеет магнитный момент, он взаимодействует с магнитными моментами атомов и кристаллической решетки (§ II.21); исключением является, когда нейтрон взаимодействует и с электронами структуры [32]. *В отличие от рентгеновского структурного фактора вклад в нейтронный осуществляется только немногими электронами атома.*

Парамагнитные вещества. В парамагнитных веществах магнитные моменты атомов расположены неупорядоченно, что обозначим (↑↗). На рассеяние нейтронов ядрами атомов накладывается диффузное рассеяние с угловой зависимостью, вызванное электронами, участвующими в образовании магнитного момента. Парамагнитное состояние возникает выше точки Кюри для ферромагнитных или выше точки Нееля (Кюри) для антиферромагнитных веществ.

Ферромагнитные (↑↑) и антиферромагнитные (↑↓) вещества (ферромагнетики, соответственно антиферромагнетики). Параллельное или антипараллельное расположение магнитных моментов наблюдается у этих веществ ниже некоторой температуры, называемой точкой Кюри T_C. (Выше этой температуры магнитные моменты переориентированы.) Рассеяние нейтронов такими решетками резко отличается от рассеяния парамагнитными (↑↗) решетками.

В случае ферромагнитных веществ взаимоналагающиеся ядерное и магнитное рассеяния могут быть разделены на части: изотропную (ядерное рассеяние) и обладающую угловой зависимостью (магнитное рассеяние) и сделаны выводы о характере последнего. На рис. II.35 приведена нейтронограмма образца α-Co. Интенсивность определяется и магнитным и ядерным рассеянием [36].

Антиферромагнитные вещества отличаются от ферромагнитных тем, что антиферромагнитные отражения возникают под углами θ, где ядерное рассеяние не наблюдается. Это можно уяснить, сопоставив (рис. II.36) нейтронограммы одного и того же вещества MnO, антиферромагнитного ниже точки Кюри (120° K), в областях выше (293° K) и ниже (80° K) этой температуры. На низкотемпературной нейтронограмме видны дополнительные отражения (331), (551) и др. Из нее следует, что период идентичности магнитной элемен-

тарной ячейки $a_м$ вдвое больше кристаллохимического $a_к$ (рис.II.37) и был сделан ряд других существенных выводов [4], [32].

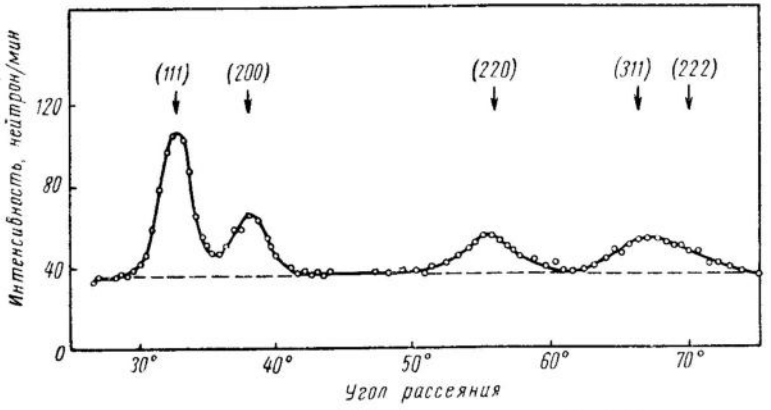


Рис. II.35. Нейтронограмма образца α-Co [36]

Нейтронографическим методом было установлено, что и в неферромагнитных переходных металлах, например у Mn ниже 100° K,

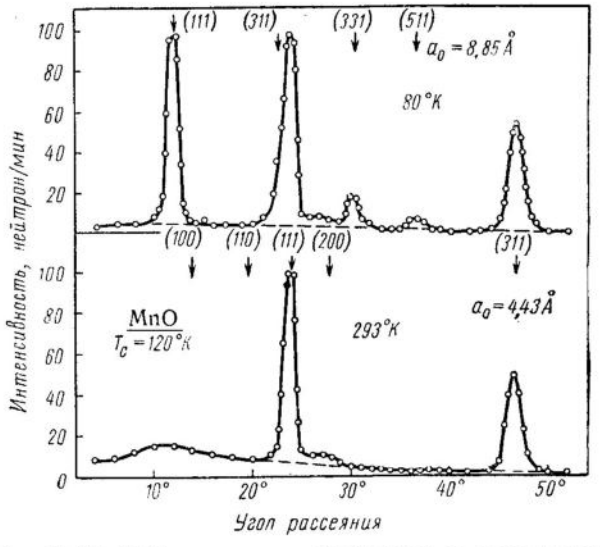


Рис. II.36. Нейтронограммы MnO ниже и выше точки Кюри

возникает антиферромагнитная структура (↓↑), тогда как при комнатной температуре Mn парамагнитен (↑↗). На нейтронограмме

(рис. II.38), снятой при 20° К, видны дополнительные антиферромагнитные отражения.

Ферримагнитные вещества. Частным случаем антиферромагнетизма является ферримагнетизм (↑↓↑↓↑↓), например в таких веществах, как в MnBi, в которых результирующий момент антисимметричных ориентировок не равен нулю.

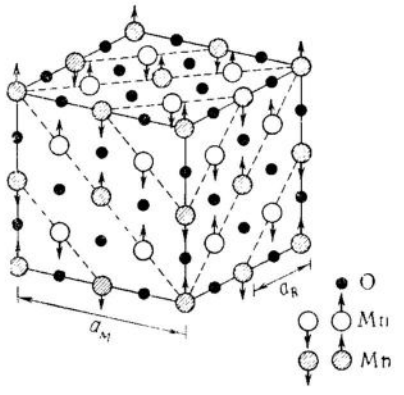


Рис. II.37. Магнитная элементарная ячейка MnO: $a_M = 2a_B$. Возможно, спины направлены вдоль оси 3

Принципиальный и практический интерес, особенно для электроники, представляют вещества, кристаллизующиеся в структуре шпинели, например Fe_3O_4 или $Fe_2^{III}Fe^{II}O_4$. Представим себе плотную кубическую гранецентрированную решетку, но с элементарной ячейкой, имеющей удвоенное ребро. В такой ячейке было бы $4 \times 8 = 32$ атома в узлах, 32 октаэдрических и 64 тетраэдрических междуузлия. Представим себе, что в 32 узлах находятся атомы (ионы) кислорода, а в 32 октаэдрических междуузлиях атомы (ионы) Fe^{II}. В таком случае возникло бы соединение FeO (тип решетки NaCl). В реальном «FeO» на 32 атома O

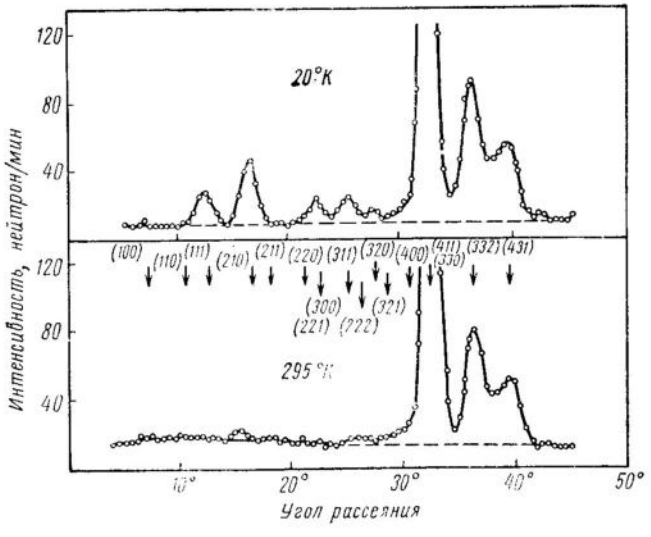


Рис. II.38. Нейтронограммы α-Mn, снятые при 20 и 295° К

приходится примерно 31 атом Fe. С образованием Fe_3O_4 на 32 атома O приходится всего 24 атома Fe в разных валентных состояниях (16, отвечающих Fe^{III}, и 8, отвечающих Fe^{II}). Интересно, что при окислении FeO не кислород диффундирует в «FeO», а железо диффундирует из «FeO», где остается 24 атома на 32 атома кислорода. Из этих 24 атомов только 16 остаются в октаэдрических междуузлиях (т. е. по 3 соседа Fe на атом O), а 8 переходят в тетраэдрические междуузлия (т. е. по $1^1/_2$ соседа Fe на атом O) (рис. II.39). Таким образом, возникает структура Fe_3O_4 типа шпинели, структура вычитания и деления.

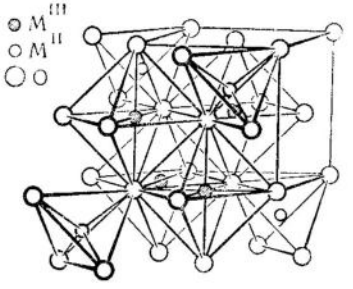


Рис. II.39. Структура Fe_3O_4. тип шпинели

Если бы в магнетите $Fe_2^{III}Fe^{II}O_4$ магнитные моменты каждых двух атомов Fe^{III} и одного атома Fe^{II} были направлены в одну сторону (↑↑↑), магнитный момент трех атомов был бы равен 14 μ_B (магнетонов Бора) [35]. Экспериментально же найдено 4,07 μ_B. По предположению Нееля, это можно объяснить тем, что магнитные моменты Fe^{III} антипараллельны и результирующий момент определяется только Fe^{II} атомами, каждому из которых должен соответствовать $\mu = 4{,}2\ \mu_B$, что близко к экспериментальному. Этому случаю отвечает схема

$$\left(\begin{matrix} & & Fe^{III} & Fe^{II} \\ \uparrow & & \downarrow & \downarrow \\ Fe^{III} & \downarrow & & \end{matrix}\right)$$

Киттель [4] излагает эту модель так, что ионы Fe^{3+}, находящиеся в октаэдрических междуузлиях, имеют моменты, антисимметричные моментам Fe^{3+} ионов, находящихся в тетраэдрических междуузлиях. Эта интерпретация правдоподобна, ибо все октаэдрические междуузлия идентичны. Но не исключено предположение, что они заняты идентичными ионами $Fe^{2.5+}$ в усредненных валентных состояниях. (См. также [32, стр. 181, 211].)

Исследование доменов. В магнитных материалах, в том числе полупроводниковых, возникают области с определенным расположением магнитных моментов — *домены* (рис. II.40) по [4]. Наличие доменов вызывает рассеяние нейтронов под малыми углами (см. [32]), т. е. может быть исследовано. В равной мере нейтронография позволяет изучать структурную ориентировку (мозаику) микрокристаллитов в таких веществах, как, например, железо.

Исследование процессов механической обработки, отжига и т. д. Интенсивная разработка новых направлений использования нейтронографии в целях характеристики фазового состояния систем быстро открывает новые пути. В частности нейтронография расши-

ряет возможности изучения структур кристаллов после холодной обработки и отжига, структур аморфных веществ и др.

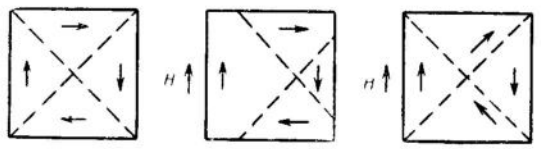


Рис. II.40. Домены в магнитных материалах (по Киттелю [4]):

a — ненамагниченное состояние, *b* — намагниченное вследствие смещения границ доменов, *c* — намагниченное вследствие поворота векторов намагниченности

Нейтронографические исследования полупроводников только начинаются, и буквально все перечисленные выше специфические направления нейтронографии представляют для науки о полупроводниках исключительный интерес.

Вопросы и задачи

1. Что такое точечные дефекты в реальных кристаллах? Приведите разные примеры.
2. Охарактеризуйте структуры: а) разрыхления (по Шоттки), б) деления, в) вычитания, г) разрыхления и вычитания, д) смещения (по Френкелю), е) взаимозамещения, ж) твердые растворы по типу замещения примесями, з) внедрения.
3. Охарактеризуйте протяженные дефекты: а) дислокации краевые и винтовые; б) трещины; в) мозаику; г) микрокаверны.
4. Сформулируйте закон Мозели. Что такое постоянная Ридберга и в каких уравнениях она встречается?
5. Объясните образование K_α, K_β и других серий рентгеновых лучей.
6. Охарактеризуйте 4 квантовых числа и принцип Паули.
7. Что такое диаграмма состояния?
8. Как осуществляется термографический анализ?
9. Что такое кривые ликвидуса и солидуса?
10. Как различаются в микроскопическом (металлографическом) анализе шлифы сплавов, фигуративные точки которых близки к эвтектической точке E и к точкам чистых компонентов A и B.
11. В случае эвтектической диаграммы с твердыми растворами из каких фаз состоит эвтектика?
12. Как разделить методом плавки компоненты непрерывного твердого раствора?
13. Какие фазы называются дальтонидными?
14. Равен ли брэгговский угол θ измеренному углу отражения α?
15. Назовите разные методы укладки пленки в цилиндрическую камеру и особенности этих методов. В чем заключается метод обратной съемки?
16. Дает ли алмазная решетка рефлексы 200, 220, 400?
17. На каком излучении рентгенограмма покажет больше рефлексов: CrK_α; CoK_α или CuK_α и почему?
18. Алюминий снят на излучении CuK_α и CoK_α, β-излучение отфильтровано. Сколько линий будет на первой и второй рентгенограммах? $a = 4{,}040$ Å.

19. Какое излучение наиболее пригодно с точки зрения длины волны для прецизионной съемки алюминия ($a = 4{,}040$ Å)?
20. Каковы доводы в пользу выбора для рентгеносъемки излучения того или иного анода (медь, кобальт и т. п.) в зависимости от состава фазы? В случае многофазной системы? При необходимости точного определения периода идентичности? Что дает асимметричный метод укладки рентгенопленки? Что дает применение рентгендифрактометра?
21. Образец снят на CoK_α- излучении (K_β-излучение отфильтровано). Обнаружены линии, отвечающие межплоскостным расстояниям: d_{hkl}: 3,02; 2,13; 2,08; 1,81; 1,75; 1,51; 1,355; 1,277; 1,246, 1,145; 1,089; 1,043.
С помощью графика $\sin\theta = f(\lambda/a)$ найти количество фаз в образце, структурный тип и периоды идентичности.
22. Что такое штрих-диаграмма и как ею пользоваться в фазовом анализе?
23. Напишите уравнение интенсивности рефлексов и объясните, от чего зависят факторы (множители): угловой, структурный, температурный, абсорбционный, повторяемости.
24. Можно ли использовать рентгеновский фазовый анализ, как метод определения химического состава? Когда это целесообразно?
25. По какому уравнению можно определить величину зерен поликристаллического вещества по ширине линий рентгенограммы?
26. В каких пределах находятся величины зерна, доступные оценке рентгенографически и электронографически по ширине линий?
27. В чем различие между механизмом рассеяния рентгеновых лучей и нейтронов?
28. Сформулируйте 5 наиболее важных областей применения нейтронографии в структурном исследовании твердых тел.
29. Охарактеризуйте различие в ориентировке магнитных моментов атомов в случае парамагнитных, ферромагнитных, антиферромагнитных, ферримагнитных структур.
30. Почему период идентичности магнитной ячейки MnO вдвое больше рентгенографической?

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература к гл. II

1. Г. Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах, гл. I. ИЛ, 1962.
2. Л. Д. Ландау и Е. Лифшиц. Статистическая физика. Изд. 2-е, 1964.
3. Я. И. Френкель. Статистическая физика, гл. XVI. Изд-во АН СССР, 1948.
4. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Изд. 2-е. Физматгиз, 1962.
5. Б. Ф. Ормонт. Кристалл и его константы. УФН, 1001, 1936; том дополнительн., стр. 58, 1947.
6. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, гл. I и II. Техтеоретиздат, 1950.
7. В. Т. Рид. Дислокации в кристаллах. Металлургиздат, 1957.
8. «Полупроводники» под ред. Хеннея, гл. XII и XVI и предисловие редактора русского перевода. ИЛ, 1962.
9. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР, 1940.
10. В. А. Немилов. Общая металлография. Изд-во АН СССР, 1947.
11. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Физматгиз, 1961.
12. Я. С. Уманский, А. К. Трапезников, А. И. Китайгородский. Рентгенография. Машгиз, 1951 (особенно VI гл.).

Литература к ссылкам в тексте

13. «Физика поверхности полупроводников». ИЛ, 1959.
14. P. Ehrlich. Z. f. Elektrochem., **45**, 362. 1939.
15. M. E. Straumanis, H. W. Li. Z. f. anorgan. Chem., **305**, 143, 1960.
16. Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **153**, 1115, 1963; ДАН СССР, **166**, 1393, 1966.
17. В. И. Смирнова. Изв. АН СССР. Неорг. мат-лы, II, 1261, 1966.
18. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, **1**, 1457, 1956.
19. Б. Ф. Ормонт. Химия и строение материи. Госхимиздат, 1934.
20. «Юбилейному Менделеевскому съезду, в ознаменование 100-летней годовщины со дня рождения Д. И. Менделеева», ОНТИ Госхимтехиздат, Л., 1934.
21. Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде. Термография Изд-во АН СССР, 1944.
22. В. Я. Аносов и С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, М., 1942.
23. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, С. Т. Кишкин и др. Физическое металловедение. Металлургиздат, М., 1955.
24. С. А. Векшинский. Новый метод металлографического исследования сплавов. Гостехиздат, 1944.
25. В. Б. Татарский. Кристаллооптика. Иммерсионный метод исследования минералов. Изд-во «Недра», 1965; С. А. Юшко. Методы лабораторного исследования руд, изд. 3-е. Изд-во «Недра», 1966; Е. Ларсен, Г. Берман. Определение прозрачных минералов под микроскопом. Изд-во «Недра», 1965.
26. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **20**, 947, 1946; Acta Physicochim. URSS, **20**, 503, 757, 1945.
27. М. В. Мальцев. Рентгенография металлов. Металлургиздат, М., 1952.
28. C. W. Bunn. Chemical Crystallographie. Oxford, 1948.
29. Б. Ф. Ормонт, В. И. Смирнова. ЖФХ, **30**, 2588, 1956.
30. В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **30**, 1327, 1956.
31. Б. К. Вайнштейн. Структурная рентгенография, гл. I, § 1 и 2, гл. II, § 6 и др. Изд-во АН СССР, 1956.
32. Дж. Бэкон. Дифракция нейтронов. ИЛ, 1957.
33. R. E. Rundle, C. G. Shull, E. O. Wollan. Acta Cryst., **5**, 22, 1952; E. B. Hunt, R. E. Rundle. J. Am. Chem. Soc., **73**, 4777, 1951.
34. Б. Ф. Ормонт. Кристаллография, **1**, 142, 1956.
35. П. Селвуд. Магнетохимия. ИЛ, 1958.
36. С. Г. Шулл. «Современные физические методы исследования в металловедении». Металлургиздат, М., 1958, стр. 176.
37. М. И. Корсунский. Оптика, строение атома, атомное ядро. Физматгиз, 1962.
38. К. Н. Мухин. Введение в ядерную физику. Атомиздат, 1965.
39. А. А. Бочвар. Металловедение. Металлургиздат, 1940.
40. М. А. Гуревич, Б. Ф. Ормонт. ЖТФ, **26**, 1106, 1956.
41. Л. Азаров, Н. Бургер. Метод порошка в рентгенографии. ИЛ, 1961.
42. П. С. Тартаковский. Экспериментальные основания волновой теории материи, 1932.
43. З. Г. Пинскер. Дифракция электронов. Изд-во АН СССР, 1949.
44. M. V. Ardenne. Tabellen zur angewandten Kernphysik. Berlin, 1956.

Глава III

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика [1] и химическая кинетика помогают ответить на вопрос, возможно или невозможно протекание в системе желательных или нежелательных процессов, в каких условиях возможна или невозможна та или иная реакция, как ее добиться или каким образом ее можно избежать. Более того, представляет исключительный интерес вопрос, нельзя ли связать полупроводниковые свойства фаз с условиями и факторами, вызывающими их образование, их устойчивость или неустойчивость.

Термодинамика — наука, изучающая тепловую форму движения материи в связи не только с термическими, но и с любыми другими физическими явлениями — электрическими, магнитными, механическими, оптическими и т. д.

Можно определить термодинамику как науку, изучающую связи между превращениями вещества и превращениями энергии.

Нет ни одного процесса ни на Земле, ни в космосе, в котором бы не имели места тепловые формы движения, будь то в мертвой или живой материи. Нет ни одной машины, в работе которой не пришлось бы считаться с принципами и законами термодинамики.

Термодинамика трактует столь общие вопросы естествознания, что глубоко затрагивает самые разнообразные проблемы — от философских до узко практических конкретных задач. Эта ее многогранность обусловливает существование в литературе нескольких формулировок даже основных законов термодинамики [1] — [8]. Понятно, что мы вынуждены ограничиться в их изложении.

Химическая термодинамика изучает приложения термодинамики к физико-химическим или химическим превращениям.

Физико-химическими превращениями мы называем фазовые переходы. В этих превращениях исходный состав вещества, образующего различные фазы, не меняется. Изменяется лишь структура фаз, а иногда и их агрегатное состояние (например, переход серого олова в белое или плавление олова).

Химическими мы называем превращения, при которых происходит перераспределение атомов между фазами или образующими их веществами, т. е. изменение химического состава последних.

Химическая термодинамика исследует возможность или невозможность протекания в системе строго определенных реакций, описанных уравнением, точно характеризующим начальное и конечное состояния системы. Промежуточные состояния при этом не исследуются. Не изучается и механизм реакции.

Основные общенаучные задачи химической термодинамики заключаются, во-первых, в определении тепловых эффектов реакций; во-вторых, в установлении условий возможности или невозможности их протекания в том или ином направлении; в-третьих, в установлении условий, при которых различные фазы одного и того же компонента или разных химических компонентов могут находиться в химическом равновесии.

Специфической особенностью термодинамического подхода является то, что установление термодинамической н е в о з м о ж н о с т и протекания данной реакции в данных условиях является однозначным выводом, тогда как установление термодинамической возможности протекания реакции не всегда означает осуществимость последней, так как для этого необходима достаточная скорость процесса. Так, с точки зрения химической термодинамики, алмаз должен самопроизвольно превращаться в графит при комнатной температуре и атмосферном давлении. Однако скорость реакции в этих условиях так ничтожно мала, что алмаз существует тысячелетиями без следов перехода.

Для полупроводниковой электроники специфичны в числе других следующие термодинамические задачи: а) установление зависимости между условиями синтеза фаз, их составом и их полупроводниковыми свойствами, особенно в случае фаз переменного состава; б) установление условий термодинамического p — n-перехода фаз при изменении стехиометрии составов; в) установление оптимальных условий легирования фаз при образовании p — n-переходов введением посторонних атомов.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКА

Как известно, химическая система — это мысленно выделенная из среды совокупность химических компонентов в том или ином фазовом состоянии. *Термодинамическая система* — это мысленно выделенная

из среды совокупность химических компонентов и продуктов реакции (в точно указанном фазовом состоянии), уравнение которой, равно как и конкретные параметры (условия) — концентрация, температура и давление — заданы.

Термодинамические параметры бывают *интенсивные*, не зависящие от числа частиц в системе (давление, температура), и *экстенсивные*, зависящие от числа частиц (объем, энергия и др.).

В термодинамике особо выделяются *стандартные условия:* температура $T = 298{,}16^\circ$ К и давление $P = 1$ *атм* $= 101\,325$ $н \cdot м^{-2}$, для которых приводятся табличные справочные данные.

Термодинамические системы могут быть изолированные от окружающей среды или взаимодействующие с ней. Изолированные (замкнутые) системы ни веществом, ни энергией со средой не обмениваются.

Состояние термодинамической системы характеризуется совокупностью всех ее свойств. Сравнивая различные состояния системы, мы стремимся установить их изменения.

Изолированной термодинамической системой, находящейся в *равновесии* (в отсутствие электрического или магнитного поля), называется система, для всех точек которой справедливы одновременно условия: 1) давление одинаково и постоянно (механическое равновесие); 2) температура одинакова и постоянна (термическое равновесие); 3) состав и строение фаз не изменяются и не могут самопроизвольно изменяться со временем (химическое равновесие) (см. § III. 14).

Третье условие требует оговорки. Как известно, смесь кислорода с водородом ($2H_2 + O_2$), именуемая гремучим газом, в стандартных условиях не изменяется тысячелетиями, т. е. не образует воду, ввиду ничтожной скорости реакции, хотя система не находится в термодинамическом равновесии, пока гремучий газ не превратится в воду. Реакция заторможена. Но зажженной спички достаточно, чтобы произошел взрыв. Активно протекает реакция и в присутствии платиновой черни (вещества, сами не расходуемые при реакции, но изменяющие ее скорость, называются *катализаторами*). Лишь после превращения гремучего газа в воду система будет находиться в состоянии истинного равновесия: ее состав не только уже не изменяется, но и не может изменяться при сохранении T и P системы.

Системы, находящиеся в истинном равновесии, называются *стабильными;* в заторможенном неравновесном состоянии *метастабильными, квазистабильными.* Если скорость протекающей реакции заметна, — *лабильными.* Если скорость значительна или если хотят подчеркнуть, что равновесие не достигнуто, — *нестабильными.*

В стандартных условиях алмаз метастабилен в отношении перехода в графит; полупроводник — серое олово — метастабилен в отношении перехода в белое олово.

В термодинамике постулируется, что изолированная система при отсутствии внешнего воздействия всегда приходит в равновесное состояние и с а м о п р о и з в о л ь н о не может из него выйти. Это в принципе верно, вопрос только в сроке (см. выше). Если термодинамическая система самопроизвольно может переходить от заданного

начального к некоторому конечному состоянию, то в целях строгих научных характеристик целесообразно переход осуществлять в фиксированных условиях, чтобы устранить источники расхождения результатов, неминуемые, если во время реакции будут безконтрольно изменяться температура, давление, условия теплопередачи к среде и от среды и т. д.

В соответствии с этим различают процессы:

изотермические (при постоянной температуре), при которых система обменивается энергией с окружающей средой. Если при реакции выделяется Q джоулей, то система для сохранения $T = \text{const}$ должна их отдать среде, и наоборот, если поглощается Q джоулей, получить их от окружающей среды (термостатирование);

адиабатические (при отсутствии теплообмена со средой), при которых температура системы растет или падает, например, если над системой совершается работа или система совершает работу с выделением или поглощением Q джоулей;

изобарические (при постоянном давлении);

изохорические (при постоянном объеме).

Обычно в химической термодинамике соблюдаются два условия одновременно: процесс проводится при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме.

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ

Важнейшей характеристикой состояния системы являются термодинамические функции. Они делятся на две категории: одни являются функциями состояния системы, т. е. зависят лишь от начального и конечного состояния системы, но не зависят от пути процесса; другие не являются функциями состояния.

Значения термодинамических функций перечисляются на 1 *г-атом*, соответственно на 1 грамм-молекулу (1 *моль*) или на грамм-формульный вес (см. § III.31 и III.32), как единицы массы; на грамм-атомный, соответственно грамм-молекулярный (молярный, мольный) объем как единицы объема. К ним отнесены и величины термодинамических функций в справочниках и учебной литературе.

Внутренняя энергия (E)**, энтальпия** (H)**.** Сумма всех видов энергии, присущих данной изолированной системе и переходящих друг в друга (исключая энергию ее механического движения в пространстве), называется внутренней энергией системы. Внутренняя энергия является функцией состояния системы, т. е. не зависит от пути процесса.

Различают функции: внутренняя энергия E (ее изменения характеризуют процесс, проведенный при постоянном объеме) и энтальпия, теплосодержание H (ее изменения характеризуют процесс, проведенный при постоянном давлении). Так как определение абсолютных

значений функций E и H затруднено, для расчетов обычно находят изменения этих функций ΔE и ΔH. Если процесс проведен изотермически, при T° К, то изменение записывается ΔE_T, соответственно ΔH_T. Если системе сообщена энергия путем нагревания от T_1 до T_2° К, то изменение записывается так: $\Delta E_{(T_1 \to T_2)}$ или $\Delta E_{T_1}^{T_2}$. Соответственно $\Delta H_{(T_1 \to T_2)}$ или $\Delta H_{T_1}^{T_2}$.

При этом

$$\Delta H_T = \Delta E_T + \int_{V_1}^{V_2} P\,dV. \qquad \text{(III.1)}$$

При $V = \text{const}$ величина работы расширения (или сжатия) $\int_{V_1}^{V_2} P\,dV$, естественно, равна нулю.

Теплота и работа реакции. Изменить внутреннюю энергию системы можно, например, нагреванием или охлаждением, т. е. путем теплопередачи от внешней среды системе или от системы среде, а

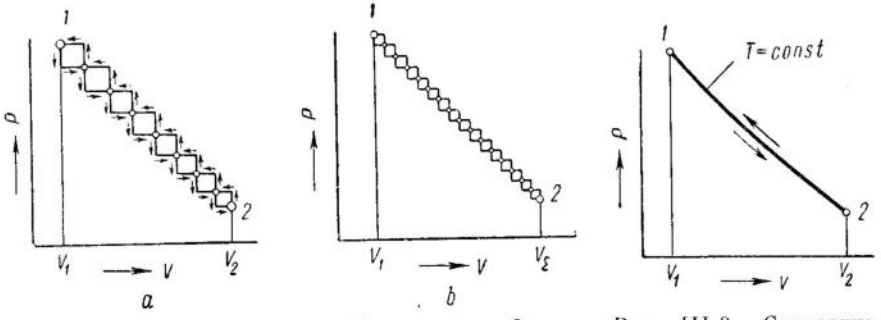


Рис. III.1. Схематическое изображение необратимых процессов по [1]

Рис. III.2. Схематическое изображение обратимого процесса

также передачей ей энергии в результате работы, произведенной над системой (например, адиабатическим сжатием газа), или работы, совершенной самой системой (например, адиабатическим расширением газа).

Работа и теплота в советской литературе рассматриваются как формы передачи энергии $\pm A$, соответственно $\pm Q$, а не как формы энергии. Работа и теплота зависят от пути процесса и не являются функциями состояния.

Иногда внутреннюю энергию определяют как функцию, приращение которой равно сумме энергии, сообщенной системе через теплопередачу (Q) и совершенную над системой работу (A).

Обратимые и необратимые процессы. Процессы обмена энергией между системой и окружающей средой (через работу или теплопередачу) дают нам повод для сопоставления необратимых (рис. III.1) и обратимых процессов (рис. III.2).

Рассмотрим изолированную систему под невесомым поршнем в рамках P — V-диаграммы (T = const). При уменьшении давления на — ΔP система расширится на $+\Delta V$. Снова уменьшится давление на — ΔP и система расширится на $+\Delta V$ и т. д. Переведем ее из состояния *1* в состояние *2*. Затем увеличим давление на $+\Delta P$ с последующим сжатием — ΔV и т. д. и так переведем систему в исходное состояние *1* при исходных объеме, давлении и температуре.

Как видим, пути прямой и обратной реакций не совпадают (рис. III.1, *а*), процесс является необратимым. Уменьшим значения ΔP и значит ΔV (рис. III.1, *б*). Пути прямой и обратной реакции сблизятся, но все же не совпадут. Лишь в предельном случае бесконечно малых изменений dP, соответственно dV, пути реакций совпадут, процесс будет проведен обратимо (рис. III.2).

В термодинамике часто удобно пользоваться рассмотрением воображаемых обратимых процессов (вместо необратимых) как предельных случаев последних, имеющих место при бесконечно малых изменениях параметров систем.

§ 4. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. ЗАКОН АВОГАДРО

Уравнение состояния идеальных газов выражает зависимость между давлением, объемом и абсолютной температурой газа:

$$PV = nRT, \qquad \text{(III.2)}$$

где P — давление, V — объем, n — количество молей газа, T — абсолютная температура (° К), R — универсальная газовая постоянная, равна 8,3166 *дж* · град$^{-1}$ · моль$^{-1}$ (8,3166 · 10^7 *эрг* · *град* $^{-1}$ · *моль* $^{-1}$ или 1,98772 *кал* · *град* $^{-1}$ · *моль* $^{-1}$ $\cong$ 0,08206 *л* · *атм* · *град*$^{-1}$ · *моль* $^{-1}$).

Из уравнения (III.2) следует, что $V = \frac{nRT}{P}$. Отсюда объем грамм-молекулы (1 моля) (грамм-молекулярный объем) идеального газа в нормальных условиях (273, 16° К; 1*атм*)

$$V = \frac{1 \cdot 0{,}08206 \cdot 273}{1} = 22{,}4 \text{ л}.$$

В стандартных условиях (298,16° К; 1 *атм*)

$$V_{298{,}16} = \frac{22{,}4 \cdot 298{,}16}{273{,}16} = 24{,}5 \text{ л}.$$

Согласно закону Авогадро, в равных объемах разных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое количество молекул. 1 грамм-молекула газа содержит число Авогадро молекул

$$N_0 = 6{,}0247 \cdot 10^{23}.$$

Поэтому, например, плотности идеальных газов при одинаковых температурах и давлениях относятся как их молекулярные веса.

Реальные газы. В 1871 г. Ван-дер-Ваальс предложил для реальных газов уравнение

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \qquad \text{(III.3)}$$

где V — объем, a и b — постоянные. Смысл поправки $\frac{a}{V^2}$ сводится к тому, что между молекулами газа существуют силы притяжения, увеличивающие действие внешнего давления обратно пропорционально квадрату объема газа. Постоянная b является поправкой на влияние собственного объема молекул газа, который примерно равен $b/4$. Поэтому при больших сжатиях объем уменьшается медленнее, чем следует из уравнения (III.3). Поправка b играет существенную роль в теории диэлектриков в связи с уравнениями Клаузиуса — Мосотти и Дебая (см. § IV.14).

§ 5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЕЕ СВЯЗЬ С ИЗМЕНЕНИЕМ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТАЛЬПИИ

При $T = 0°$ К внутренняя энергия E_0 и энтальпия H_0 даже стабильной монокристаллической фазы не равна нулю. Фаза обладает «нулевой энергией» (см. ниже). Если при этой температуре перевести стабильную твердую фазу в другую; то к внутренней энергии E_0 добавится ничтожная (см. § 19) энергия фазового перехода $\Delta E_{0\,\text{перех}}$. Если твердой фазе при 0° К сообщить энергию ΔE при постоянном объеме, то будет иметь место увеличение внутренней энергии фазы. Одновременно температура фазы увеличится до $T°$. Мерой увеличения внутренней энергии в отсутствие фазового перехода является интеграл

$$\Delta E_{(0 \to T)} = \int_0^T C_V\, dT; \quad \Delta E_{(T_1 \to T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT. \qquad \text{(III.4)}$$

C_V — мольная или молярная теплоемкость при постоянном объеме. Очевидно,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \text{ дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1},$$

$$E_T = E_0 + \Delta E_{0 \to T}. \qquad \text{(III.5)}$$

Известно, что в физике в равной мере пользуются значением у д е л ь н о й теплоемкости (количество энергии, необходимое для нагревания на 1° одного грамма вещества при данной температуре) и г р а м м - а т о м н о й, соответственно г р а м м - м о л е к у л я р н о й, мольной теплоемкости (количество энергии, необходимое для нагревания на 1° одного грамм-атома или моля вещества при данной температуре). В химической термодинамике (в осно-

ве расчетов которой лежат уравнения химической реакции, задающие сразу грамм-атомные, соответственно мольные количества) пользуются грамм-атомными и грамм-молекулярными (мольными) теплоемкостями.

Увеличение энергии ΔE, выраженное уравнением (III.4), затрачивается: а) на колебательную энергию кристаллической решетки, увеличивающую амплитуду колебаний атомов; б) на повышение внутренней энергии электронных уровней; в) на увеличение вращательной энергии групп атомов и др. В случае молекулярных решеток увеличивается и внутренняя энергия молекул (вращательная, колебательная, электронная).

С повышением температуры могут протекать фазовые переходы типа $A_\alpha = A_\beta$ (твердое — твердое), твердое — жидкое, жидкое — газ. Причем поглощается энергия перехода $\Delta E_{\text{пер.}}$ и т. п.

Тогда

$$\Delta E_{(0 \to T_{\text{пер}})} = \int_0^{T_{\text{пер}}} C_V \, dt + \Delta E_{\text{пер.}} \qquad \text{(III.6)}$$

Аналогичным механизмом вызвано увеличение энтальпии (теплосодержания) фазы, осуществляемое при постоянном давлении; при этом

$$\Delta H_{(0 \to T)} = \int_0^T C_P \, dT; \quad \Delta H_{(T_1 \to T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT. \qquad \text{(III.7)}$$

C_P — мольная теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \; дж \cdot моль^{-1} \cdot град^{-1}.$$

Очевидно,

$$H_T = H_0 + \Delta H_{(0 \to T)}. \qquad \text{(III.8)}$$

Если при T° К происходит фазовый переход, то

$$\Delta H_{(0 \to T_{\text{пер}})} = \int_0^{T_{\text{пер}}} C_P \, dT + \Delta H_{\text{пер.}} \qquad \text{(III.9)}$$

В системе, состоящей из нескольких фаз, например A + B + C, изменение внутренней энергии (и энтальпии) равно сумме изменений внутренней энергии (соответственно энтальпии) всех фаз:

$$\Sigma \Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B + \Delta E_C \text{ и т. д.} \qquad \text{(III.10)}$$

$$\Sigma \Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C \text{ и т. д.}$$

При этом, например,

$$\Sigma \Delta H_{(0 \to T)} = \int_0^T (C_{P(A)} + C_{P(B)} + C_{P(C)}) \, dT = \int_0^T \Sigma C_P dT, \qquad \text{(III.11)}$$

а при переходе от T_1 к T_2

$$\Sigma \Delta H_{(T_1 \to T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_P \, dT. \qquad \text{(III.12)}$$

В случае наличия также фазового перехода при T_2

$$\Sigma \Delta H_{(T_1 \to T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_P dT + \Sigma \Delta H_{T_{\text{пер}}}. \qquad \text{(III.13)}$$

Молярные теплоемкости газов. В одноатомных газах (He и др.) атомы движутся только поступательно по трем координатным осям и молярная теплоемкость таких газов

$$C_V = \frac{3}{2} R = 2{,}98 \; кал \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1} = 13{,}2 \; дж \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}. \qquad \text{(III.14)}$$

в двухатомных газах (H_2 и др.) имеются еще вращение молекул, а также колебательные движения атомов по отношению к центру тяжести молекулы (в меру ее нежесткости, растущей с температурой). В этом случае, в пределе при высоких температурах

$$C_V = \frac{3}{2} R_{\text{поступ.}} + \frac{2}{2} R_{\text{вращ.}} + \frac{2}{2} R_{\text{колеб.}} = \frac{7}{2} R = 6{,}95 \; кал \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}. \qquad \text{(III.15)}$$

Грамм-атомные (атомные) теплоемкости твердых тел. Мы не имеем здесь возможности сопоставлять различные предложенные теории теплоемкости и ограничимся очень беглыми замечаниями.

Квантовая теория теплоемкости привела к выводу, что для интервалов температур, разно отступающих от 0° К, наиболее пригодны различные функции. При температурах, близких к 300° С, для атомных теплоемкостей твердых тел пригодно простое приближение, например уравнение Линдемана, из которого вытекает

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R = 5{,}96 \; кал \cdot град^{-1} \cdot г\text{-}ат^{-1} = 24{,}94 \; дж \cdot град^{-1} \cdot г\text{-}ат^{-1}, \qquad \text{(III.16)}$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Согласно эмпирической формуле Нернста,

$$C_P = C_V + 0{,}0214 C_P^2 \frac{T}{T_S}, \qquad \text{(III.17)}$$

где T_S — температура плавления, T — температура эксперимента. Расхождения между C_V и C_P для твердых тел невелики.

Результаты теории в этой части в общем совпадают с известным законом Дюлонга и Пти, согласно которому грамм-атомные теплоемкости простых веществ C_P при комнатной температуре равны 6,4 $кал \cdot град^{-1} \cdot г\text{-}ат^{-1}$. Температурный ход теплоемкостей C_P

и C_V от 0° К показывает значительный их рост к комнатной температуре, причем ход кривых различен. Однако из рис. III.3 *а* видно, что кривые для разных веществ в общем сходны. Если каждому веществу приписать его собственную температурную шкалу, кривые совпадут (рис. III.3, *b*). Для этого надо принять, что каждому веществу отвечает своя *характеристическая* температура $\theta = \beta\nu$ град, где ν — частота колебаний атомов в решетке. Последняя вы-

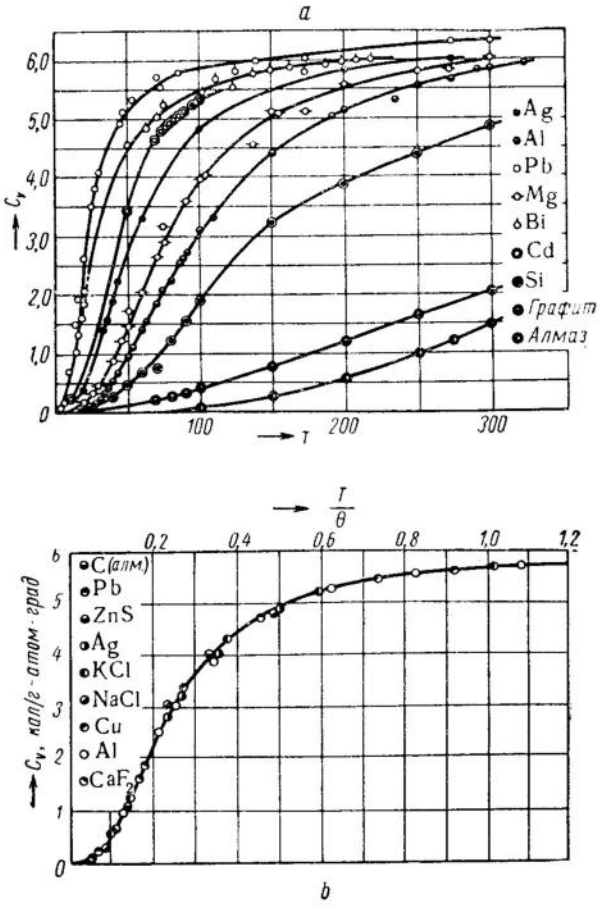


Рис. III.3. Ход теплоемкостей C_V:

а — различных простых веществ в зависимости от T°К (Si, а особенно графит и алмаз резко отклоняются от требований закона Дюлонга и Пти), *b* — зависимость теплоемкости твердых веществ от T/θ (значения для разных простых веществ, в том числе для алмаза, ложатся на одну кривую)

числяется, например, по формуле Линдемана

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_S}{AV^{2/3}}}, \qquad \text{(III.18)}$$

где A — атомный вес, V — грамм-атомный объем.

В табл. III.1 приведены характеристические температуры Θ некоторых веществ.

Построив кривые

$$C_V = \varphi\left(\frac{T}{\Theta}\right), \qquad \text{(III.19)}$$

мы видим, что грамм-атомные теплоемкости для разных веществ ложатся на одну кривую (рис. III.3, *b*).

Теоретическая интерпретация температурного хода теплоемкости для разных интервалов температур основывается на разных функциональных зависимостях.

Области от 0°К до немногих °К. Функция Дебая. Дебаем предложено уравнение, известное как закон T-кубов Дебая:

$$C_V = 3RA\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \qquad \text{(III.20)}$$

Это уравнение дает для температур, близких к 0° К, хорошие результаты (при более высоких температурах ход значений C_V практически совпадает с температурным ходом функции Эйнштейна, см. ниже). Например, для меди при $T = 14{,}5°$ К $C_{V\ эксп.} = 0{,}040$, $C_{V\ рассч.} = 0{,}041$; при $T = 17{,}2°$ К $C_{V\ эксп.} = 0{,}069$; $C_{V\ рассч.} = 0{,}069$ *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$ $= 0{,}289$ *дж·/град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$.

В области температур от нескольких десятков градусов Кельвина до комнатной и выше справедливо, за немногими исключениями (алмаз, кремний, бор), уравнение Эйнштейна и его модификации (Нернста — Линдемана и др.). Уравнение Эйнштейна имеет вид

$$C_V = 3R\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1)^2} = 3R\frac{e^{\frac{\Theta}{T}} \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2}{(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1)^2}, \qquad \text{(III.21)}$$

где $\beta = \frac{h}{k} = \frac{6{,}5 \cdot 10^{-27}}{1{,}38 \cdot 10^{-16}} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$ *сек·град*, h — квант действия Планка, $k = \frac{R}{N_0}$ — постоянная Больцмана, R — универсальная газовая постоянная, N_0 — число Авогадро.

$$k = \frac{8{,}315 \cdot 10^7}{6{,}0247 \cdot 10^{23}} = 1{,}3805 \cdot 10^{-16}\ \textit{эрг·град}^{-1},$$

e — основание натуральных логарифмов. Множитель справа от R в уравнении (III.21) легко вычисляется и табулирован. Для темпе-

Таблица III.1

Характеристические температуры некоторых веществ

Вещество	Θ° K	Вещество	Θ° K
Водород	105	Тантал	245
Дейтерий	97		
Натрий	150	Хром	485
Калий	100	Молибден	380
		Вольфрам	310
Медь	315	Рений	300
Серебро	215		
Золото	170	Железо	430
		Осмий	250
Бериллий	900—1000		
Магний	290—320	Кобальт	410
Кальций	230	Иридий	285
Стронций	170		
Цинк	220—250	Никель	400
Кадмий	155—172	Палладий	275
Ртуть	96	Платина	230
Алюминий	390		
Галлий	125	Гелий	25—85
Индий	100	Неон	64
		Аргон	80
Таллий	93—100	Криптон	63
Лантан	150	Ксенон	55
Алмаз	1860		
Германий	290	NaCl	281
Олово	260	KCl	227
Свинец	88	KBr	177
Титан	350		
Цирконий	280	AgCl	183
Гафний	213	AgBr	144
		CaF_2	474
Висмут	100	FeS_2 (пирит)	645

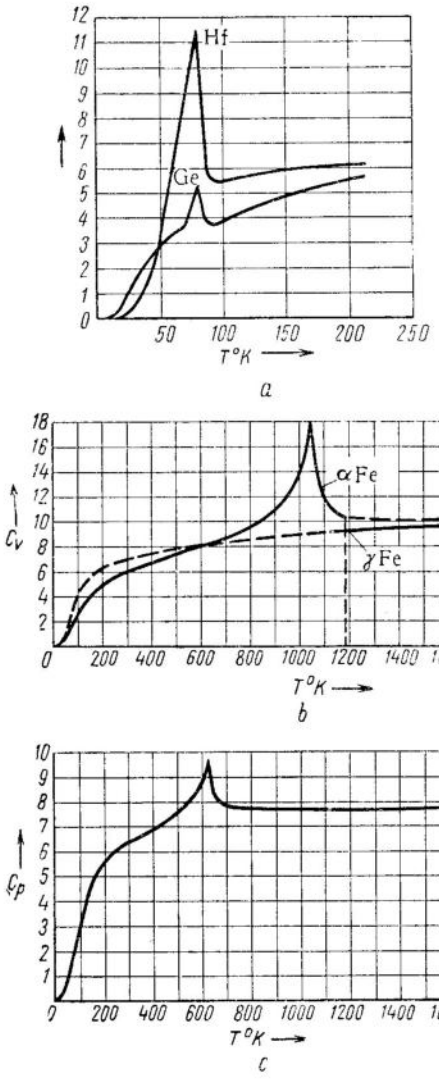


Рис. III.4. Пики на кривых теплоемкостей:

a — германия и гафния, *b* — α-железа (и монотонный ход кривой для γ-железа), *c* — никеля

ратур ниже комнатной он является правильной дробью, характеризуя уменьшение теплоемкостей с понижением температуры (рис. III.3, *а*).

Ход теплоемкостей даже для простых веществ в твердом состоянии иногда резко нарушается. На рис. III.4, *а* показаны пики на кривых теплоемкости германия и гафния, на рис. III.4, *b* и III.4, *c* — кривых теплоемкости α-железа и никеля. В то же время на кривой теплоемкости γ-железа пика нет. Комментируя эти отклонения, Ф. Зейц [10, стр. 15 и 16] отмечает, что в первом случае пики связаны с высокой кратностью элементарных ячеек, во втором — с увеличением внутренней энергии системы не только за счет тепловых колебаний, но за счет возбуждения электронов в незаполненных *d*-оболочках. Не имея возможности обсуждать здесь эти очень важные для теории особенности хода кривых теплоемкости, мы хотим обратить на них внимание читателя (см. также § III.21).

Измерение теплоемкостей твердых тел. Для измерения теплоемкостей твердых тел применяется прежде всего калориметрический метод, основанный на измерении с помощью специальной аппаратуры [5] количества внутренней энергии, выделяемой или поглощаемой телом при переходе от T_2 к T_1 или наоборот. Экспериментальные данные по $C_P = \varphi(T)$ или $C_V = f(T)$ обычно обобщаются (для исследованного интервала температур, который точно указывается) выражениями типа

$$C_P = a + bT + cT^2 \qquad \text{(III.22)}$$

или

$$C_P = a + bT - \frac{c'}{T^2} \qquad \text{(III.23)}$$

(см. [1].)

§ 6. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики есть закон сохранения энергии: *энергия не создается из ничего и не исчезает бесследно, но разные виды энергии переходят друг в друга.* Отсюда следует, что машина, работающая без сообщения ей энергии, невозможна, или вечный двигатель первого рода невозможен.

В такой форме этот закон не очень ярко освещает интересующую нас проблему. Мы изложим его в иной форме [2].

Сообщим системе порции энергии $+Q_1 + Q_2 + Q_3$ путем теплопередачи и $+A_1 + A_2 + A_3$ посредством работы; отнимем от системы порции энергии $-Q_4 - Q_5 - Q_6$ с помощью теплопередачи и $-A_4$, $-A_5$, $-A_6$ через работу и притом совершим это в любой последовательности.

Если система вернулась в конце концов в исходное состояние, то изменение ее внутренней энергии равно нулю (это относится и

к функции E и к функции H. Если первый закон термодинамики справедлив, то можно утверждать, что *если система совершила круговой процесс, то изменение ее внутренней энергии равно нулю, а значит сумма балансов тепла и работы равна нулю* [2]

$$\underset{\bigcirc}{\Delta E} = \underset{\bigcirc}{\Delta H} = \underset{\bigcirc}{\Sigma Q} + \underset{\bigcirc}{\Sigma A} = 0, \qquad \text{(III.24)}$$

где $\bigcirc$ обозначает, что система совершила круговой процесс.

Отсюда также вытекает невозможность «вечного двигателя» первого рода. В самом деле, предположим, что система совершила круговой процесс, $\underset{\bigcirc}{\Delta H} = 0$ и $\underset{\bigcirc}{\Sigma Q} = 0$, а $\underset{\bigcirc}{\Sigma A}$ — баланс работы — был бы равен не нулю, а некоторой величине $\pm A$. Значит, энергия $\pm A$ была бы взята из ничего или исчезла бесследно.

§7. ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ КАК СЛЕДСТВИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Из уравнения (III.24) первого закона термодинамики как следствие вытекают оба закона термохимии, которые мы можем свести к одному обобщенному: *если система совершила круговой процесс и баланс работы равен нулю, то баланс тепла равен нулю:* если

$$\underset{\bigcirc}{\Delta E} = 0 \text{ или } \underset{\bigcirc}{\Delta H} = 0 \text{ и } \underset{\bigcirc}{\Sigma A} = 0, \text{ то } \underset{\bigcirc}{\Sigma Q} = 0. \qquad \text{(III.25)}$$

Иначе формулировка обобщенного закона термохимии может быть дана в таком виде: *в проведенных без работы круговых процессах баланс тепла равен нулю.*

Задолго до открытия первого закона термодинамики, в восемнадцатом веке, в результате трудов М. В. Ломоносова, а позже — Лавуазье и Лапласа был сформулирован принцип, названный законом термохимии (см., например, [11], стр. 136): *при разложении сложного вещества на элементы поглощается такое же количество тепла, какое выделяется при его образовании.* Нетрудно видеть, что, разложив соединение на элементы, а затем снова получив его из элементов, мы совершим круговой процесс, а так как выделенное на втором этапе количество тепла точно равно поглощенному на первом этапе, различаясь только знаком, то эта формулировка из [11] совпадает с формулировкой из работы [2], с той важнейшей оговоркой, что она справедлива лишь, е с л и б а л а н с р а б о т ы р а в е н н у л ю и если имеется в виду количество энергии, выделенное и поглощенное через теплопередачу.

В 1840 г. русский ученый Г. Гесс сформулировал закон термохимии: *количество тепла, выделяющееся или поглощающееся при химических реакциях, зависит только от начального и конечного состояния веществ, участвующих в реакциях, а не от пути, каким вещества перешли из начального в конечное состояние.*

Нетрудно видеть, что если бы «количество тепла», выделяющееся при переходе от начального к конечному состоянию системы, зависело бы от пути перехода, то зависело бы от последнего также «количество тепла», поглощающееся при обратной реакции, и в результате кругового процесса баланс тепла не обязательно был бы равен нулю в нарушение первого закона термодинамики. Поэтому и данная формулировка совпадает с формулировкой из [2] с той же оговоркой, что она справедлива лишь если баланс работы равен нулю.

§ 8. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ

По соображениям, изложенным в предыдущем параграфе и ниже, в термодинамике избегают пользоваться значениями теплот реакций, которые относятся к нефиксированным температуре, давлению, объему. При характеристике термодинамических систем необходимо пользоваться тепловыми эффектами при постоянном давлении или при постоянном объеме. Первые $Q_{P,T} = -\Delta H_T$. Вторые $Q_{V,T} = -\Delta E_T$, т. е. равны изменениям теплосодержания или внутренней энергии системы, взятым с обратным знаком. В обоих случаях реакция проводится при постоянной температуре и постоянном давлении или объеме. Обычно полученные данные приводятся к постоянной температуре и давлению или объему, причем имеется в виду постоянство условий в начальном и конечном состояниях. Промежуточные условия могут быть иными.

В соответствии с этим уравнение химической реакции может быть написано так:

$$aA + bB = cC + dD \pm Q_{P,T} \ дж$$

или

$$aA + bB = cC + dD \pm Q_{V,T} \ дж.$$

и отнесено к стандартной или другой определенной температуре. В этих термодинамических уравнениях символ химического элемента обозначает определенную количественную меру — один грамм-атом. Тепловой эффект реакции относится к тем весовым или объемным количествам грамм-атомов (или молей) вещества, которые описаны уравнением реакции.

Так как значения тепловых эффектов имеют знаки, обратные значениям изменений энтальпии ($-\Delta H_T$), соответственно внутренней энергии ($-\Delta E_T$) системы, то во избежание путаницы целесообразно в уравнениях реакции вместо тепловых эффектов $Q_{P,T}$ или $Q_{V,T}$ использовать значения $-\Delta H_T$, соответственно $-\Delta E_T$.

Широко распространенный в физической литературе термин «теплота образования» не может быть рекомендован.

§ 9. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЗАКОН ЭЙНШТЕЙНА (ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ МАССЫ И ЭНЕРГИИ)

В течение десятилетий считалось, что масса есть мера количества вещества. Закон сохранения вещества обычно назывался даже законом сохранения массы.

В 1905 г. Эйнштейн сформулировал на основе теории относительности теорему инертности энергии [12, стр., 72, 82], [13, стр. 200, 508]: *всякая энергия обладает массой:*

$$E = mc^2 \quad \text{и} \quad m = \frac{E}{c^2}, \tag{III.26}$$

где E — энергия, m — масса и c — скорость света в вакууме, почти точно равная $3 \cdot 10^8 \ м \cdot сек^{-1}$. Открытый Эйнштейном закон получил название закона эквивалентности массы и энергии.

Закон Эйнштейна привел к выводу, что и масса и энергия являются свойствами материи, что масса не является мерой количества материи и переход массы в энергию не означает аннигиляции материи. См. [14, стр. 19 и др.].

Второй важный вывод, вытекающий из «упаковочной» гипотезы Ланжевена, гласил, что огромная энергия, выделяющаяся при упаковке, например, 4 атомов водорода в атом гелия вызвана дефектом массы. В современных численных значениях процесс выглядит так: согласно (III. 26), уменьшение массы на 1 *г* сопровождается выделением $9 \cdot 10^{20} \ эрг = 9 \cdot 10^{13} \ дж = 2{,}15 \cdot 10^{10} \ ккал$. Одна из наиболее богатых энергией экзотермических реакций химии — реакция горения водорода в кислороде с образованием жидкой воды — дает на 1 *г* водорода всего 34 *ккал*.

При образовании гелия из 2 атомов водорода и 2 нейтронов дефект массы составляет (расчет в единицах углеродной шкалы) $\Delta m = 1{,}0078522 \cdot 2 + 1{,}008665 \cdot 2 - 4{,}00260361 = 0{,}03033$ *г*. Дефект массы принято выражать в тысячных долях массовой единицы, обозначаемых ТМЕ. В данном случае дефект массы $\Delta m = 30{,}33$ ТМЕ. Коэффициент перехода от массы к энергии приведен выше.

Очевидно, что бедные энергией химические реакции не сопровождаются заметным изменением массы, что оставляет закон Эйнштейна вне применения в рамках химической термодинамики и количественного анализа.

§ 10. ТЕРМОХИМИЯ

Раздел химической термодинамики, посвященный исследованию тепловых эффектов химических и физико-химических реакций, называется *термохимией* [5].

Так как термохимия исторически сложилась как наука, исследующая проблему использования энергии химических реакций (например, сжигания топлива), то энергия, выделенная через теплообмен, в термохимии обозначается знаком «+», поглощенная же системой — знаком «—». В химической термодинамике, как мы знаем, знаки обратные.

Экзотермические и эндотермические реакции. Реакции, идущие с выделением тепла, называются *экзотермическими*. Они были известны уже на заре цивилизации. Человека сделала хозяином природы могучая сила огня. Такие реакции, как, например,

$$C_{\text{графит}} + O_{2\ \text{газ}} = CO_{2\ \text{газ}}$$

$$Q_{P,\,298} = +393{,}5 \ кдж = +94{,}05 \ ккал$$

или

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -393{,}5 \text{ кдж} = -94{,}05 \text{ ккал},$$

идущие со значительным выделением тепла, позволили человеку обогреваться и готовить пищу, выплавить металлы, стекло, обжечь глину, заменить живую силу людей и животных тепловыми машинами — двигателями и т. д. $\Delta H^{\circ}_{298,16}$ (или, условно, ΔH°_{298}), применяются для обозначения энтальпии реакции в стандартных условиях, т. е. для стандартной энтальпии реакции. Нуль вверху обозначает, что $P = 1$ *атм*.

Меньше внимания привлекали к себе реакции, идущие с поглощением тепла — *эндотермические*. Но и они давно известны. Так, процесс

$$CO_2 + C = 2CO$$

идет с поглощением энергии

$$Q_{P,\,298} = -175{,}73 \text{ кдж} = -42{,}00 \text{ ккал},$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = +42{,}00 \text{ ккал}.$$

Происхождение тепловых эффектов реакции в свете первого закона термодинамики. Рассмотрим простейший случай: фазовый переход твердое—твердое $[A]_\alpha = [A]_\beta$. См. уравнение (III.7).

Энтальпия $[A]_\alpha$:

$$H_{T\,(\alpha)} = H_{0\,(\alpha)} + \int_0^T C_{P\,(\alpha)}\, dT.$$

Энтальпия $[A]_\beta$:

$$H_{T\,(\beta)} = H_{0\,(\beta)} + \int_0^T C_{P\,(\beta)}\, dT.$$

Если теплоемкость фазы β больше, чем фазы α, то соответствующий интеграл и величина теплосодержания $H_{T\,(\beta)}$, также больше $H_{T\,(\alpha)}$. В процессе перехода $[A]_\alpha \rightarrow [A]_\beta$ энтальпия системы должна увеличиться на разность $H_{T(\beta)} - H_{T(\alpha)}$:

$$\Delta H_{T\,(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta H_0 + \int_0^T (C_{P\,(\beta)} - C_{P\,(\alpha)})\, dT = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P\, dT, \qquad \text{(III.27)}$$

причем $\Delta H_{T\,(\alpha \rightarrow \beta)}$ — величина положительная, ибо теплосодержание фазы β больше, чем фазы α (сюда надо ввести ничтожную поправку на работу $\pm \int_{V_1}^{V_2} P dV$, вызванную разностью объемов твердых фаз). Согласно 2-му закону термодинамики, теплосодержание высокотемпературной β-фазы больше, чем α-фазы (см. § III. 19).

§ 11. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ

Этот метод опирается на применение калориметров разных типов. Их основными узлами обычно являются калориметрическая бомба и термостат [5], [1].

Калориметрическая бомба представляет собой стальной сосуд, защищенный изнутри слоем платины или специальной эмалью и др. Емкость прибора колеблется от нескольких миллилитров до 1—1,5 *л*. Внутри бомбы осуществляется при постоянном объеме либо исследуемая реакция, например, взаимодействия A + B, либо другая, позволяющая рассчитать ΔE°_{298} для интересующего нас процесса A + B = AB. В качестве такой косвенной реакции чаще всего избирается сжигание вещества AB в кислороде при давлении до 30 *атм*. Навеска вещества AB поджигается электротоком, причем вносимая последним энергия строго учитывается.

Если известны тепловые эффекты горения A, B и AB, то по закону Гесса без труда рассчитывается ΔE_T для реакции образования AB из A + B. Тепловой эффект Q_V реакции A + B = AB равен тепловому эффекту Q'_V горения в кислороде A + B минус тепловой эффект Q''_V горения в кислороде AB (с образованием тех же фаз). В самом деле, напишем уравнения

$$\begin{array}{r} A_\alpha + B_\beta + 1^1/_2 O_2 = AO_\alpha + BO_{2,\alpha} + Q'_V \\ - \quad AB_\alpha + 1^1/_2 O_2 = AO_\alpha + BO_{2,\alpha} + Q''_V \\ \hline A_\alpha + B_\beta - AB_\alpha = Q'_{V,298} - Q''_{V,298} \text{ ккал} \end{array}$$

Отсюда

$$A_\alpha + B_\beta = AB_\alpha + Q'_{V,298} - Q''_{V,298} \text{ ккал}.$$

Бомба, подготовленная к сжиганию, помещается в изотермический (или адиабатический) термостат, позволяющий точно поддерживать температуру по заданному режиму. Измерив изменение Δt температуры в бомбе после сжигания эталона, измеряют Δt бомбы во время проведения реакции. Это позволяет легко рассчитать количество энергии, выделившейся при сжигании навески изучаемого вещества

Измеренные значения тепловых эффектов горения пересчитываются от 30 *атм* к 1 *атм*; находятся $Q_{V,\,298} = -\Delta E_{298}$ реакции. Затем рассчитываются ΔH°_{298} реакции.

Рассмотрим несколько практических примеров применения закона Гесса. Допустим, что в нашей системе протекает изотермически химическая реакция с выделением Q_V *кал* через теплообмен; ком-

поненты и продукты реакции — конденсированные, например твердые фазы

$$C_{тв} + Si_{тв} = CSi_{тв}$$

В этом случае изменение объема ΔV незначительно, работой $\int_{V_1}^{V_2} PdV$ можно пренебречь и $Q_{P,\,T} = Q_{V,\,T} = -\Delta H_T = -\Delta E_T$.

Если часть или все компоненты и продукты реакции — газы, но при реакции количество молей газа не меняется, как, например,

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

т. е. алгебраическая сумма молей газообразных продуктов и компонентов реакции $\Sigma n = 2 - (1 + 1) = 0$, то и в этом случае

$$Q_{P,\,298} = Q_{V,\,298} = -\Delta H_{298} = -\Delta E_{298}.$$

Но если при реакции количество молей газа изменяется, например

$$Ni_{тв} + 4CO_{газ} = Ni(CO)_{4\ жидк},$$

где $\Sigma n = -4$, то $Q_{V,\,298} \neq Q_{P,\,298}$. Синтез карбонила никеля — экзотермическая реакция. Для этого процесса $\Delta E_{298} = -186{,}60$ *кдж*. Для расчета ΔH^0_{298} надо ввести поправку на энергию сжатия системы в результате конденсации 4 *моль* газа. При 298° К она равна $-nRT = -4 \cdot 8{,}3147 \cdot 298 = -9911{,}2$ *дж* $= -9{,}911$ *кдж* (минус потому, что эта энергия конденсации будет отдана системой в термостат, увеличивая тепловой эффект). Таким образом,

$$\Delta H^0_{298} = -186{,}60 - 9{,}91 = -196{,}51\ дж.$$

Так как в справочниках табулируются изменения энтальпии, а не внутренней энергии, то в дальнейших примерах мы будем пользоваться главным образом значениями ΔH^0_T. Закон Гесса позволяет находить ΔH^0_T для любых реакций, комбинируя несколько уравнений.

Найдем ΔH^0_{298} реакции

$$C_{граф} + H_2O_{пар} = CO_{газ} + H_{2\,газ}$$

На основании закона Гесса

$H_2O_{пар} = H_{2\,газ} + \frac{1}{2}O_{2\,газ}$		$\Delta H^0_{298} = 241{,}84$ *кдж*
+		+
$C_{граф} + \frac{1}{2}O_{2\,газ} = CO_{газ}$		$\Delta H^0_{298} = -110{,}54$ *кдж*
$C_{граф} + H_2O_{пар} = H_{2\,газ} + CO_{газ}$		$\Delta H^0_{298} = 131{,}30$ *кдж*

(реакция эндотермическая).

§ 12. ЗАКОН КИРХГОФА

Закон Кирхгофа определяет температурную зависимость энтальпии реакции ΔH_T (или ΔE_T).

Рассмотрим круговой процесс (рис. III.5). При температуре T_1 переведем систему прямо из состояния a в d. Пусть найдено значение ΔH_{T_1}. Теперь переведем систему из состояния a в состояние d другим путем: сперва нагреем от T_1 до T_2, т. е. переведем ее в состояние b, для чего сообщим ей $+\int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_{P\,исх} dT\ дж$. После этого осуществим реакцию, переведя систему из b в c. Изменение энтальпии будет

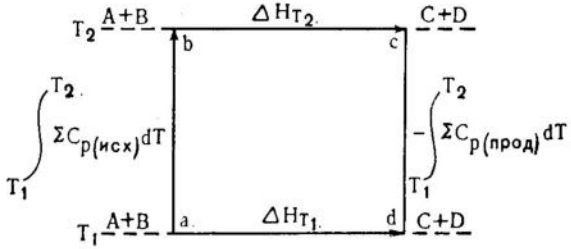


Рис. III.5. Закон Кирхгофа

ΔH_{T_2}. Наконец, охладим продукты реакции до T_1, переведя систему в конечное состояние d. Для этого придется уменьшить ее теплосодержание на $\int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_{P\,прод} dT\ дж$. (При этом мы допускаем, что агрегатное и фазовое состояния системы не изменяются.)

Из рис. III.5 следует, что

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_{P\,исх}\, dT - \int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_{P\,прод}\, dT$$

и

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Sigma C_{P\,прод} - \Sigma C_{P\,исх}) dT = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \Sigma C_P\, dT, \quad (III.28)$$

где

$$\Delta \Sigma C_P = \Sigma C_{P\,прод} - \Sigma C_{P\,исх}.$$

Иначе говоря, если агрегатное и фазовое состояния исходных компонентов и продуктов реакции с переходом от T_1 к T_2 не изменяются, то *энтальпия реакции при температуре* T_2 *равна энтальпии реакции при температуре* T_1 *плюс алгебраическая сумма ин-*

тегралов изменения энтальпии (продуктов минус исходных компонентов реакции) в интервале от T_1 до T_2 (закон Кирхгофа).

Если исходная температура равна 0° К, то уравнение (III.28), естественно, перепишется следующим образом:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta\Sigma C_P\, dT. \qquad (III.28')$$

В качестве примера рассчитаем для реакции $2H_{2,газ} + O_{2,газ} = 2H_2O_{газ}$, ΔH°_{348}, если $\Delta H^\circ_{298} = -136600$ *кал*. Значения C_P в этом интервале температур равны

	H_2O	H_2	O_2
C_P	18	$6{,}62+0{,}81\cdot10^{-3}T$	$6{,}76+0{,}606\cdot10^{-3}T+0{,}13\cdot10^{-6}T^2$

$$\Delta\Sigma C_P = 18\cdot2 - [(6{,}62 + 0{,}81\cdot 10^{-3}T)\cdot 2 + 6{,}76 + 0{,}606\cdot10^{-3}T + 0{,}13\cdot10^{-6}T^2] = 16 - (1{,}62 + 0{,}606)\cdot10^{-3}T - 0{,}13\cdot10^{-6}T^2 = 16 - 2{,}226\cdot10^{-3}T - 0{,}13\cdot10^{-6}T^2.$$

Интегрируя уравнение (III.28) после подстановки значения $\Delta\Sigma C_P$, находим

$$\Delta H^\circ_{348} = \Delta H^\circ_{298} + 16\,(348 - 298) - \frac{2{,}226}{2}\cdot10^{-3}\,(348^2 - 298^2) - \frac{0{,}13}{3}\cdot10^{-6}\,(348^3 - 298^3) = -136\,600 + 800 - 36 - 0{,}65 \text{ кал} = -135\,837 \cong -135\,800 \text{ кал}.$$

Часто применяется и графическое интегрирование. Метод рассмотрим на примере реакции $C + {}^1/_2\,O_2 = CO$. Для этого рассчитаем значения $\Delta\Sigma C_P$ для разных температур и построим кривую $\Delta\Sigma C_P = f(T)$, например, на миллиметровой бумаге. Величина интеграла $\int_{T_1}^{T_2}\Delta\Sigma C_P dT$ находится обычно весовым интегрированием. С этой целью вырезаем и взвешиваем на точных весах площадь S подинтегральной кривой (рис. III.6 по [1]) между T_1 и T_2. После этого находим размер площади в $см^2$ делением веса $S см^2$ на вес 1 $см^2$ той же бумаги.

T°, К	300°	400°	500°	600°	700°	900°	1100°
C_P C	−2,08	−2,85	−3,50	−4,03	−4,43	−4,98	−5,27
C_P $0{,}5O_2$	−3,51	−3,60	−3,72	−3,84	−3,94	−4,11	−4,22
C_P CO	6,96	7,01	7,12	7,28	7,45	7,79	8,06
$\Delta\Sigma C_P$	+1.37	+0,56	−0,10	−0,59	−0,92	−1,30	−1,43

Экстраполируя значение интеграла $\int_{T_0}^{T}\Delta\Sigma C_P dT$ к $T_0 = 0°$ К (что на основании первого закона термодинамики является весьма условным, поскольку теплоемкости известны лишь до некоторой температуры $T_0 \neq 0°$ К), приходим к другой форме уравнения (III.28')

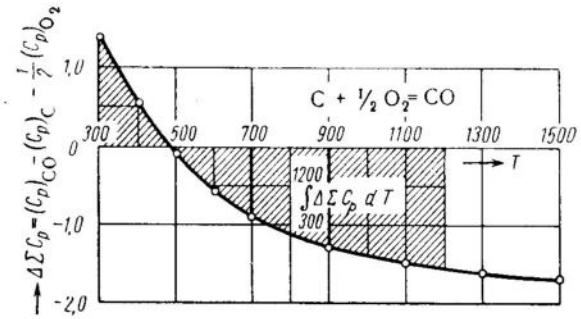


Рис. III.6. Нахождение интеграла $\int_{T_1}^{T_2}\Delta\Sigma C_P\, dT$

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + aT + bT^2 + cT^3, \qquad (III.28'')$$

часто применяемой в расчетной практике в рекомендуемых справочниками границах температур $(T_1 - T_2)°$ К. Это уравнение приобретает более глубокий смысл и точность в свете третьего закона (см. § III. 19).

§ 13. ЭНТАЛЬПИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА 1-го РОДА

Мы знаем, что фазовым переходом первого рода являются реакции перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое $A_{тв} \rightleftarrows A_{жидк}$ или от одной структуры к другой $A_\alpha \rightleftarrows A_\beta$. Например, $Sn_{тв} \rightleftarrows Sn_ж$ или $Sn_\alpha \rightleftarrows Sn_\beta$.

Так как энтальпии обеих фаз в точке перехода не одинаковы и

$$\int_0^T C_{P,\alpha}\, dT \neq \int_0^T C_{P,\beta}\, dT,$$

то фазовый переход первого рода сопровождается выделением (или поглощением) энергии перехода («скрытой теплоты» перехода).

Тепловые эффекты фазовых переходов твердое—твердое обычно очень малы; скорость перехода также невелика. Поэтому реализо-

вать фазовый переход в бомбе и прямо измерить его ΔE_T и ΔH_T неудобно. Лучше, например, сжечь обе твердые фазы в кислороде и найти значение ΔH_T. В ряде случаев нет надобности и в сжигании. В химических справочниках приводятся значения стандартной энтальпии образования соответствующих химических соединений из простых веществ. Это позволяет расчетным путем устанавливать энергии фазовых переходов простых веществ друг в друга. Так, например, для реакции

$$C_{\text{алмаз}} + O_{2\ \text{газ}} = CO_{2\ \text{газ}} \qquad \Delta H^0_{298} = -395{,}30\ кдж.$$

Для реакции

$$C_{\text{графит}} + O_{2\ \text{газ}} = CO_{2\ \text{газ}} \qquad \Delta H^0_{298} = -393{,}50\ кдж.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$C_{\text{алмаз}} = C_{\text{графит}} \qquad \Delta H^0_{298} = -1{,}8\ кдж = -0{,}436\ ккал.$$

§ 14. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ПРИНЦИП БЕРТЛО. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ. О ФЛЮКТУАЦИЯХ

Один из важнейших вопросов теоретической химии состоит в выяснении возможности протекания химической реакции в том или другом направлении. Проблема самопроизвольного протекания химических или физико-химических реакций была и остается исключительно важной для научного обоснования любых технологических процессов, в том числе полупроводниковой электроники.

Химическая термодинамика дает на этого рода вопросы ответ исчерпывающий — о невозможности протекания и условный — о возможности протекания.

Первоначально в химии возникли две ошибочные концепции.

Первая трактовала проблему направления химической реакции в духе примитивно понимаемого проявления химического сродства атомов друг к другу. Например, реакция AB + C = AC + B объяснялась тем, что A имеет большее сродство к C, чем к B.

Вторая пыталась связать направление химической реакции с выделением энергии (принцип Бертло): химическая реакция протекает самопроизвольно в направлении уменьшения внутренней энергии системы. С этой точки зрения «законными» были лишь экзотермические процессы.

Закон действующих (действия) масс (1867, Гульдберг и Вааге), лежащий в основе учения о химическом равновесии, опроверг обе эти концепции, позволил правильно подойти к освещению проблем как химического сродства, так и связи направления реакции с величиной и знаком термодинамических функций.

Закон действующих масс. Скорость химической реакции пропорциональна мольным концентрациям реагирующих веществ. Рассмотрим реакцию $aA + bB = cC + dD$. Скорость реакции слева направо

$$v_1 = K_1 \underbrace{C_A C_A}_{a\ раз} \ldots \underbrace{C_B C_B}_{b\ раз} \ldots = K_1 C_A^a C_B^b, \qquad (III.29)$$

скорость реакции справа налево

$$v_2 = K_2 C_C^c C_D^d, \qquad (III.30)$$

где C_A, C_B и т. д. — мольные концентрации компонентов A, B и т. д.; K_1 и K_2 — константы скорости реакций.

Если мы исходим только из компонентов A и B, то по мере протекания реакции слева направо их концентрация падает и, следовательно, падает скорость реакции v_1. Напротив, по мере образования C и D и увеличения их концентрации скорость реакции справа налево v_2 растет. Наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакции сравниваются, т. е. $v_1 = v_2$, следовательно,

$$K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_C^c C_D^d$$

и

$$K_{C\ (\text{прод})} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \qquad (III.31)$$

В этот момент система приходит в состояние химического равновесия: концентрации всех компонентов остаются неизменными. В состоянии химического равновесия прямая и обратная реакции протекают с одинаковыми скоростями.

Величина K_C, равная отношению констант скорости реакций, называется константой равновесия. Очевидно, можно было бы в качестве константы равновесия принять и величину

$$K_{C\ (\text{исходн})} = \frac{1}{K_{C\ (\text{прод})}} = \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d}. \qquad (III.32)$$

В этом случае числитель и знаменатель правой части уравнения (III.31) поменялись бы местами. Пользуясь литературными данными о величине констант равновесия и рассчитывая последние, надо обращать внимание, стоит ли в числителе дроби произведение концентраций исходных или конечных компонентов реакции.

Константа равновесия K_C для заданной температуры является величиной постоянной.

Будем добавлять к нашей системе компонент A. Тогда его концентрация увеличится, увеличится и знаменатель уравнения (III.31). Равновесие будет нарушено: быстрее пойдет реакция справа налево, пока величина дроби не станет снова равной константе равновесия.

Почему же закон действующих масс является опровержением принципа Бертло? Это нетрудно понять, если вспомнить закон Гесса. Если реакция слева направо идет с выделением тепла ($+Q_{P,T}$), как этого требует принцип Бертло, то реакция справа налево идет с поглощением тепла ($-Q_{P,T}$) вопреки этому принципу, иначе будет нарушен первый закон термодинамики. Таким образом, знак теплового эффекта реакции не может, строго говоря, свидетельствовать о возможности или невозможности ее протекания.

Очевидно также, что если реакция AB + C = AC + B может идти слева направо, давая повод к неправильному предположению, что у A сродство к C больше, чем к B, то исходя из AC + B следует ожидать протекания и обратной реакции (справа налево), пока не установятся произведения концентраций компонентов, отношения которых будут равны константе равновесия. Но обратная реакция приведет нас и к обратному и тоже необоснованному выводу о большем сродстве A к B, чем к C.

Поэтому для освещения вопроса о химическом сродстве и о направлении химической реакции необходимы иные критерии (см. § III.18).

Прежде чем к ним обратиться, отметим, что выражение констант равновесия через отношение произведений их мольных концентраций применяется, например, для реакций в растворах, но в других случаях не обязательно.

Если в реакциях участвуют газы или газы и твердые тела и т. п., вместо концентраций обычно пользуются их давлениями, так называемыми парциальными давлениями p_A, p_B, p_C и т. д. компонентов. Сумма парциальных давлений равна давлению в системе $p_A + p_B + p_C = P$.

Выраженная через парциальные давления компонентов константа равновесия обозначается K_P. Для реакции

$$aA + bB = cC + dD$$

$$K_{P\,(\text{прод})} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \qquad \text{(III.33)}$$

Например, для реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ $\Delta H_{298} = -11{,}04 \times 2 = 22{,}08$ *ккал* $= 46{,}19 \cdot 2 = 92{,}38$ *кдж*

$$K_{P\,(\text{прод})} = \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2} \cdot P_{N_2}}$$

Если система является гетерогенной и конденсированные фазы имеют постоянный состав, то их парциальные давления при данной температуре постоянны и входят в константу скорости. Константа равновесия в гетерогенных системах такого типа определяет только отношение произведений парциальных давлений газов.

Так, для реакции $CaO_{тв} + CO_2 = CaCO_3$ (кальцит), $K_{P\,(\text{исх})} = p_{CO_2}$ (соединения CaO и $CaCO_3$ постоянного состава).

Для перехода от K_C к K_P используем уравнение (III.2)

$$P = \frac{nRT}{V} = CRT,$$

где C — концентрация (*моль/л*). Вводя в уравнение (III.33) вместо P величины CRT, получаем

$$K_{\bar{P}\,(\text{прод})} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \cdot (RT)^{\Delta\Sigma n} = K_{C\,(\text{прод})}(RT)^{\Delta\Sigma n}, \qquad \text{(III.34)}$$

где $\Delta\Sigma n = c + d - (a + b)$, т. е. количество молей газа в правой части уравнения минус их количество в левой части. Если $\Delta\Sigma n = 0$, $(RT)^{\Delta\Sigma n} = 1$ и $K_P = K_C$.

Константы равновесия K_C и K_P зависят от температуры, но в широких пределах (при не очень высоких значениях P) не зависят от давления.

Как влияют на равновесие изменения условий реакции, например, а) концентрации компонентов, б) температуры и в) давления? В общей форме ответ на этот вопрос дает принцип Ле-Шателье (1885).

Если на систему, находящуюся в термодинамическом равновесии, воздействовать, изменяя условия равновесия, то в системе возникнет реакция, ослабляющая эффект воздействия и соответственно сместится положение равновесия.

а) Мы уже знаем, что произвольное увеличение концентрации одного из компонентов после установления равновесия вызывает протекание реакции в обратную сторону, что находится в соответствии с принципом Ле-Шателье.

б) Реакция образования аммиака экзотермична, реакция распада NH_3 эндотермична. Повышение температуры, согласно принципу Ле-Шателье, будет увеличивать скорость эндотермической реакции: система как бы сопротивляется нагреванию. Поэтому равновесие сместится в сторону большего распада аммиака и уменьшения той константы равновесия, для которой парциальное давление $p^2_{NH_3}$ стоит в числителе.

в) Реакция образования аммиака идет с уменьшением числа молекул газа вдвое: $\Delta\Sigma_n = -2$, т. е. со сжатием. Поэтому увеличение давления способствует, согласно принципу Ле-Шателье, протеканию реакции образования NH_3. Но мы только что говорили, что константа равновесия K_P от давления не зависит. Нет ли здесь противоречия? Если $\Delta\Sigma_n = 0$, то с изменением давления не изменится не только K_P, но и концентрация аммиака в системе. Если же $\Delta\Sigma n \neq 0$, то при неизменном значении K_P концентрация компонентов изменяется. В нашем примере с ростом P концентрация NH_3 будет расти, как это видно из табл. III.2, в которой сопоставлены

при $T = 823°$ К равновесные концентрации NH_3 при разных давлениях.

Таблица III.2

Зависимость константы равновесия K_P и выхода аммиака от давления

	P, *атм*						
	10	30	50	100	300	600	1000
K_P	0,00659	0,00676	0,00690	0,00725	0,00884	0,01294	0,02328
$\%NH_{3\text{равн.}}$	2,04	5,80	9,17	16,35	35,5	53,6	69,4

Из табл. III.2 видно, что от 10 до 50 *атм* K_P практически остается почти неизменной, но выход NH_3 (%) увеличивается больше, чем вчетверо. Со значительным увеличением давления, до 300—1000 *атм*, K_P все же значительно растет (это вызвано межмолекулярным взаимодействием реальных газов). Одновременно быстро растет и выход аммиака.

Определение константы равновесия является одной из важнейших практических задач химической термодинамики. Если система находится в состоянии равновесия, тем самым дается четкий положительный ответ на вопрос о возможности сохранения неизменных свойств вещества и составляющих его фаз, пока сохраняются равновесные значения состава, давления и температуры в системе. Если система не находится в состоянии равновесия, тем самым указывается на возможность протекания реакции, если в данных условиях скорость последней может быть достаточной.

Константы равновесия находятся экспериментально или рассчитываются теоретически.

О флюктуациях. Подвижный характер химического равновесия заставляет нас ожидать отклонений от равновесных концентраций в тех или иных местах системы. Эти спонтанные (внезапные) отклонения носят название «флюктуации». В системах лабильных, где торможение небольшое и скорости реакций достаточно велики, флюктуационные изменения могут быть незначительны. Но в условиях заторможенных процессов (особенно частых в твердых телах, а также если количество частиц невелико, что имеет место в ультрамикрообъемах) флюктуации вносят существенные поправки в термодинамическую картину (см. [34]).

Проблема флюктуаций особенно важна для полупроводников. Если свойства металлов и других материалов практически не зависят от концентрации примесей или отклонений от основного состава порядка 10^{-5}—10^{-10}% и мало зависят от структуры фазы, то в полупроводниках с ними постоянно приходится считаться, ибо ничтожные отклонения (флюктуации) состава и строения в ультрамикрообъемах вызывают изменения свойств, имеющие огромное практическое значение (например, возникновение шумов в полупроводниковых приборах [15]). Кроме того, сами по себе полупроводники часто используются в виде микроколичеств, например в пленочных схемах, а некоторые активные области в них имеют протяженность всего от 20 до 2000 атомов.

§ 15. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

В табл. III.3 приведены значения равновесных давлений пара $K_P = p_A$, измеренные в *мм рт. ст.* в системах: а) $W_{тв} = W_{пар}$; б) $I_{2\,тв} = I_{2\,пар}$, в) $CaCO_3 = CaO + CO_2$ в зависимости от температуры в °К. Мы сознательно сопоставили равновесие металл — пар для самого труднолетучего металла вольфрама и самого легколетучего неметалла иода, а также равновесие в процессе диссоциации $CaCO_3$. Во всех этих очень различных процессах равновесные давления и температуры измерены, естественно, в весьма различных интервалах. Тогда как температура кипения иода при атмосферном давлении 456° К, у вольфрама даже при 4000° К упругости пара еще измеряются в миллиметрах ртутного столба. Равновесное давление CO_2 в химической реакции диссоциации $CaCO_3$, называемое упругостью диссоциации, занимает промежуточную шкалу значений.

Для равновесия $CH_{4\,газ} = C_{гр} + 2H_{2\,газ}$

$$K_{P\,(прод)} = \frac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}};$$

для остальных $K_{P\,прод} = P$.

Реакция $CH_4 = C + 2H_2$ представляет интерес в том смысле, что каждой температуре отвечает не одно равновесное давление p_{H_2}, а любые в зависимости от давлений CH_4, поскольку константой равновесия

$$K_P = \frac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}},$$

зависящей только от T, определяется лишь отношение давления $P^2_{H_2}$ и P_{CH_4}.

На первый взгляд, никакой взаимосвязи между ходом K_P как функции T в столь разных процессах нет и это можно было бы объяснить тем, что системы очень далеки друг от друга. Но это только на первый взгляд. Мы пересчитали значения $T°$ К в значения $1000/T°$ К, рассчитали $\lg K_P$ по данным $P_{равнов}$ и включили их значения в табл. III.3.

Таблица III.3

Значения $K_P = f(T)$ и $\lg K_P = f(1000/T)$ для различных процессов

Равновесие	$T°$, К	K_P, *мм рт. ст.*	$\frac{1000}{T°, К}$	$\lg K_P$
$W_{тв} = W_{пар}$	2773	$2{,}94 \cdot 10^{-7}$	0,360	−6,53
	2973	$6{,}95 \cdot 10^{-6}$	0,336	−5,16
	3173	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$	0,315	−3,97
	3373	$1{,}14 \cdot 10^{-3}$	0,297	−2,94
	4723	1	0,212	0
	6653	760	0,150	+2,8808
$CaCO_{3\,тв} = CaO_{тв} + CO_{2газ}$	860	1,0	1,12	0
	904	4,0	1,11	0,60
	974	23	1,05	1,36
	1022	72	0,98	1,86
	1073	183	0,93	2,26
	1113	311	0,88	2,49
	1154	603	0,86	2,78
	1171	760	0,85	2,8808
$2\,I_{тв} = I_{2\,пар}$	233	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	4,22	−3,72
	255	$3 \cdot 10^{-3}$	3,95	−2,52
	263	$9{,}9 \cdot 10^{-3}$	3,80	−2,00
	273	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	3,66	−1,52
	283	$0{,}81 \cdot 10^{-2}$	3,54	−1,09
	313	1,03	3,19	0,01
	373	45,5	2,68	1,66
	383	74,9	2,61	1,87
$CH_{4\,газ} = C_{гр} + 2H_{2\,газ}$ по двум разным работам	753	0,205	1,33	−0,69
	853	1,09	1,17	0,37
	953	4,04	1,05	0,61
	1033	8,97	0,97	0,95
	1153	26,6	0,87	1,42

На рис. III.7 показана зависимость $\lg K_P = f(1000/T)$ (что равносильно по смыслу зависимости $\lg K_P = f(1/T)$, но избавляет нас от малых дробей в значениях масштаба по абсциссе).

Мы видим, что эта зависимость является практически линейной и, если уравнение реакции писать так, что реакции эндотермические ($\Delta H > 0$), то кривые наклонены в одну и ту же сторону. Отличаются они только по углу наклона. Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) кривые наклонены в другую сторону.

На рис. III.7 для уменьшения размеров вырезана незаполненная область $1{,}4 < 1000/T < 2{,}4$. Следует обратить внимание, что логарифмы констант равновесия растут по ординате сверху вниз, почему кривые наклонены не влево, как на рис. III. 18, III. 19 и др., а вправо.

О константах равновесия при образовании растворов. Если привести твердую фазу в соприкосновение с растворителем, то концентрация вещества твердой фазы, перешедшей в раствор, может быть значительно больше, чем концентрация его в вакууме. Например, равновесное давление пара иода при $T = 291°$ К, (т. е. при $1000/T = 3{,}44$) можно найти интерполяцией кривой $\lg P = f(1000/T)$; $P = 8{,}9 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*

При $P = 760$ *мм рт. ст.* и $T = 291°$ К в литре паров иода находилось бы согласно закону Авогадро $g = \frac{254 \cdot 273}{22{,}4 \cdot 291} = 10{,}67$ *г* иода, при $P = 8{,}9 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.* его весовая концентрация составляет всего

$$\frac{10{,}67 \cdot 8{,}9 \cdot 10^{-2}}{760} = 1{,}25 \cdot 10^{-3}\ г/л = 1{,}2\ мг/л.$$

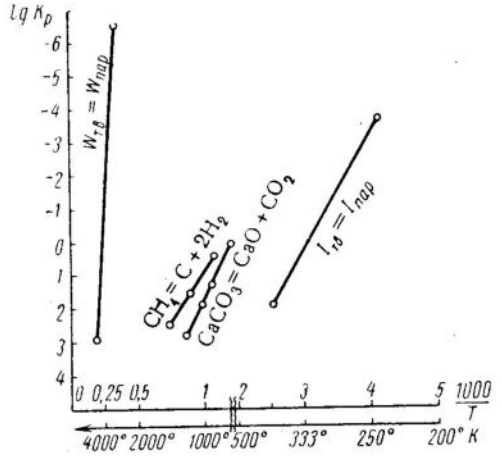


Рис. III.7. Зависимость $\lg K_P = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ для разных процессов

В то же время водный раствор иода при той же температуре содержит 100 *мг* иода в 1 *л*, а раствор в сероуглероде — даже 66 *г* иода в литре. При этом температурная зависимость растворимости, выраженная в $\lg K_C = f(1000/T)$, также близка к прямой линии, хотя наклон ее для разных растворителей совершенно различен.

§ 16. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ (НЕРНСТ, ШИЛОВ, ХЛОПИН)

Если сосуществуют два раствора одного и того же компонента М в двух практически несмешивающихся растворителях А и В (как в данном примере — растворы иода в воде и сероуглероде) (рис. III.8), то при данной температуре отношение концентраций иода в этих фазах является п о с т о я н н ы м и называется *коэффициентом распределения*

$$K_{A/B} = \frac{C_A}{C_B} \text{ при } T = \text{const} \qquad \text{(III.35)}$$

Коэффициент распределения следует рассматривать как константу равновесия.

Например, при 291° К было влито в пробирку 10 *мл* воды и 10 *мл* сероуглерода; они образовали между собой две практически несмешивающиеся фазы. Затем в пробирку было введено 411 *мг* иода и после взбалтывания оказалось, что в воду перешел 1 *мг* иода, а в сероуглерод 410 *мг*, т. к. $K_{А/В} = \frac{410}{1} = 410$. Затем в те же растворители, взятые в тех же количествах, было введено 661,6 *мг* иода. В воду перешло 1,6 *мг*, а 660 *мг* в сероуглерод, т. е. $K_{А/В} = \frac{660}{1,6} \simeq 412$ и т. д. На основе закона распределения в настоящее время развиты методы получения особо чистых веществ, в том числе полупроводников.



Рис. III.8. Закон распределения: две сосуществующих фазы в равновесии

При образовании твердых растворов легирующих примесей в полупроводниках закон распределения также играет исключительно важную роль (см. § VI.27—VI.28).

§ 17. ПРАВИЛО ФАЗ (ГИББС)

Для гетерогенных систем одним из простых, но очень важных путей предвидения направления реакций является применение правила фаз.

Согласно правилу фаз, *количество степеней свободы (C) в равновесной гетерогенной системе равно количеству независимых компонентов (K) плюс 2, минус количество фаз (Ф)*, т. е. $C = K + 2 - Ф$. С понятием фазы и химического компонента мы ознакомились ранее (см. § I.1). Для предвидения поведения систем с помощью правила фаз необходимо точно знать число фаз и число независимых химических компонентов в системе, из которых эти фазы образовались.

Определение количества фаз (Ф). Напомним, что все физически однородные по составу и строению части системы составляют одну фазу. В системе $CaO + CO_2 = CaCO_3$ три фазы ($Ф = 3$). Одну составляют все кристаллы CaO, вторую — все кристаллы $CaCO_3$, третью — газовая фаза CO_2 (или смесь CO_2 с воздухом и т. п.). В системе $H_2O_{лед} = H_2O_{вода} = H_2O_{пар}$ три фазы ($Ф = 3$): твердая, жидкая и газообразная.

Подсчет количества независимых компонентов (K). Как мы знаем, вещества, образующие фазы химической системы, называются химическими компонентами. Но под *независимыми* компонентами в правиле фаз понимаются не все компоненты, а только те, которые необходимы и достаточны для охарактеризования системы.

В системе $CaO + CO_2 = CaCO_3$ всего два (а не три) независимых компонента ($K = 2$), ибо двух компонентов (например, CaO + CO_2) достаточно, чтобы предопределить образование третьего — $CaCO_3$. Число термодинамических параметров (температура, давление, состав), которые можно изменить без изменения количества сосуществующих фаз, т. е. без того, чтобы одна из фаз оказалась термодинамически неустойчивой, называется числом степеней свободы (C). Например, в точке таяния льда сосуществуют 3 фазы: $H_2O_{лед}$, $H_2O_{вода}$, $H_2O_{пар}$. Число степеней свободы $C = K + 2 - Ф = 1 + 2 - 3 = 0$ означает, что мы не можем изменить ни температуру, ни давление без того, чтобы одна из фаз не исчезла. Равновесие при $C = 0$ называется *инвариантным*. Точка, в которой сосуществуют все 3 фазы, называется тройной точкой (рис. III.9). Для воды тройная точка O отвечает $T = +0{,}0076°$ С и $P = 4{,}58$ *мм рт. ст.*; при $P = 1$ *ат*, $T = 0°$ С.

Мы не можем повысить температуру тающего льда без того, чтобы лед не растаял, число фаз не уменьшилось на единицу и число степеней свободы не стало равным 1 ($C = K + 2 - Ф = 1 + 2 - 2$).

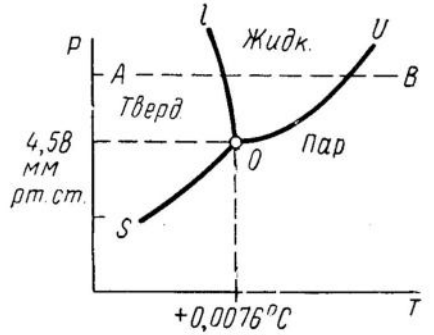


Рис. III.9. PT-диаграмма воды. O — тройная точка

Равновесие при $C = 1$ называется *моновариантным*.

В случае моновариантных равновесий каждой заданной температуре отвечает строго определенное давление пара (кривые OS и OV). Отсюда четко выявляется второй смысл числа степеней свободы: число $C \neq 0$ позволяет сделать вывод, какое количество параметров надо фиксировать, чтобы однозначно определить другие параметры. Если $C = 1$, достаточно фиксировать один параметр, например температуру, чтобы однозначно задать тем самым равновесное давление и состав фаз.

В равной мере, если мы, исходя из тройной точки, повысим давление и понизим температуру так, что выйдем на кривую Ol, то придем к моновариантной системе лед — вода.

Случай, когда равновесная кривая Ol (тв/жидк) наклонена влево (рис. III.9), очень редок. Дело в том, что вода аномальна: с повышением давления температура плавления льда снижается. У огромного большинства других тел $T_{пл}$ с давлением возрастает и кривая Ol наклонена вправо.

Перейдем к двухкомпонентным системам.

Как мы видели выше, в системе $CaCO_3 = CaO + CO_2$ 3 фазы постоянного состава ($Ф = 3$) $CaCO_3$, CaO, CO_2; число независимых компонентов $K = 2$ и $C = 2 + 2 - 3 = 1$, равновесие моновариантное. Каждой данной (фиксированной) температуре отвечает строго

определенное равновесное давление (и постоянный состав фаз). В аналогичной, казалось бы, двухкомпонентной системе $ZrN = ZrN_{1-y} + \frac{y}{2} N_2$ фаза «ZrN» имеет переменный состав, т. е. она диссоциирует, оставаясь более бедной азотом, но той же фазой. В системе поэтому число фаз $\Phi = 2$ и, значит, $C = 2 + 2 - 2 = 2$. Такое равновесие называется *бивариантным*.

Из $C = 2$ следует, что данной (фиксированной) температуре отвечает неопределенное равновесное давление, зависящее от состава. Иначе говоря, состав фаз переменного состава зависит от температуры и от давления. Фиксирование лишь температуры в этом случае не обеспечивает постоянного состава и свойств продукта. Этот вывод имеет решающее значение в производстве полупроводниковых соединений. См. § VI. 12 и след.

§ 18. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ РЕАКЦИИ. ЭНТРОПИЯ. ЦИКЛ КАРНО. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Предположим, что система состоит из двух равнонагретых тел A и B при температуре T_0. Мы знаем из всего опыта практической деятельности, что тело A не может самопроизвольно отнять у тела B часть энергии и нагреться до $T_2 > T_0$ тогда как тело B остынет до $T_1 < T_0$. Это можно осуществить лишь при наличии специальной машины — холодильника. Между тем с точки зрения первого закона термодинамики никаких ограничений такому процессу нет, лишь бы тело A увеличило свою внутреннюю энергию настолько, насколько уменьшилась последняя в теле B.

С точки зрения первого закона нет никаких препятствий тому, чтобы весь тепловой эффект реакции, например, горения угля был превращен паровой машиной в работу, лишь бы был соблюден механический эквивалент тепла. Но опыт учит, что лишь некоторая доля энергии Q, сообщенной паровой или другой машине через теплопередачу, может перейти в работу A. Их отношение $\eta = A/Q$ — коэффициент полезного действия машины — иногда не превышает нескольких процентов и даже доли процента.

С точки зрения первого закона нет ограничений возможности самопроизвольного протекания той или иной химической реакции справа налево или слева направо. Но мы видим, что одни реакции протекают самопроизвольно, другие — нет.

Объясняет подобные явления второй закон термодинамики.

Свободная энергия и энтропия. Если в системе происходит реакция с изменением энтальпии ΔH_T, то эта величина может быть представлена как сумма двух членов $\Delta H_T = \Delta G_T + \Delta L_T$ *дж/моль*, где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса (свободной энергии при постоянном давлении; свободной энтальпии, изобарно-

изотермического термодинамического потенциала) и ΔL — изменение связанной энергии. Свободная энергия может быть превращена в работу. Этот член тем больше, чем ниже температура. Связанная энергия пропорциональна абсолютной температуре: иначе говоря, ΔL может быть представлено в виде $T\Delta S$. (См. также § III. 19.) Отсюда

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T, \qquad \text{(III.36)}$$

где индекс T означает, что изменение этих функций происходит не только при постоянном давлении, но и при постоянной температуре T.

Все три члена имеют размерность энергия $\times$ *моль*$^{-1}$. Следовательно функция ΔS должна иметь размерность энергия $\times$ *град*$^{-1} \cdot$ *моль*$^{-1}$, например *кал* $\cdot$ *град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ или *дж* $\cdot$ *град*$^{-1} \cdot$ *моль*$^{-1}$, такую же, как теплоемкость.

Функция S получила название энтропии. Обычно ее размерность обозначают *э. е.* (энтропийная единица).

Для реакций при постоянном объеме можно написать аналогично

$$\Delta F_T = \Delta E_T - T\Delta S_T, \qquad \text{(III.37)}$$

где ΔF_T — свободная энергия Гельмгольца (свободная энергия при постоянном объеме; изохорно-изотермический термодинамический потенциал).

В любом обратимом процессе возрастание энтропии системы или фазы равно количеству энергии dH, поглощенному в процессе теплопередачи при постоянном давлении, деленному на абсолютную температуру (Клаузиус),

$$dS = \frac{dH}{T}. \qquad \text{(III.38)}$$

Если фазе с теплоемкостью C_P сообщается энергия от среды, температура которой выше температуры фазы на бесконечно малую величину dT' и температура фазы повышается на dT, то количество сообщенной фазе энергии равно $dH = C_P dT$ и на основании (III.38)

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_P}{T} dT. \qquad \text{(III.39)}$$

Следовательно, увеличение энтропии фазы при нагреве от 0° до $T°$ K или от T_1 до T_2 при постоянном давлении равно

$$\Delta S_{(0 \to T)} = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT; \quad \Delta S_{(T_1 \to T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT, \qquad \text{(III.40)}$$

а для системы из нескольких фаз

$$\Sigma \Delta S_{(T_1 \to T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Sigma C_P}{T} dT. \qquad \text{(III.41)}$$

Аналогично при постоянном объеме

$$\Delta S_{(0 \to T)} = \int_0^T \frac{C_V}{T}\, dT; \quad \Delta S_{(T_1 \to T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}\, dT \qquad \text{(III.42)}$$

и для системы из нескольких фаз

$$\Sigma \Delta S_{(T_2 \to T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Sigma C_V}{T}\, dT. \qquad \text{(III.43)}$$

Для нахождения величины интегралов, например (III.40), пользуются графиками двух типов. Первый: откладывают по оси x температуры, по оси y значения C_P/T. Так, для льда значения величин равны:

$T°$, K	10	20	30	60	100	150	200	250
C_P	0,03	0,42	1,05	2,43	3,84	5,25	6,66	8,46
$\frac{C_P}{T}$	0,003	0,021	0,035	0,0405	0,0384	0,0350	0,0333	0,0338

Построив кривую $\frac{C_P}{T} = f(T)$, определяют $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$ весовым интегрированием (см. § III.12) (рис. III.10, *a*).

Второй: учитывая, что

$$\int \frac{C_P}{T}\, dT = \int C_P d \ln T,$$

можно отложить по оси абсцисс $\ln T = 2{,}303 \lg T$, по оси ординат значения C_P и определить весовым интегрированием площадь под интегральной кривой от $\ln T_1$ до $\ln T_2$ (рис. III.10, *b*). Из обоих графиков находим, что $\Delta S_{(10 \to 200°)} = 6{,}69$ *э. е.*

Если мы сначала переведем систему от $T_1°$ до $T_2°$ K, увеличив ее энтропию на

$$\Delta S_{(T_1 - T_2)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\, dT,$$

а затем вернем систему обратно от $T_2°$ до $T_1°$ K, то в обратимом процессе энтропия должна измениться на

$$\Delta S_{(T_2 \to T_1)} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\, dT.$$

Отсюда

$$\Sigma \Delta S = 0. \qquad \text{(III.44)}$$

Если система совершила обратимый круговой процесс, то изменение энтропии равно нулю, т. е. энтропия является функцией состояния системы.

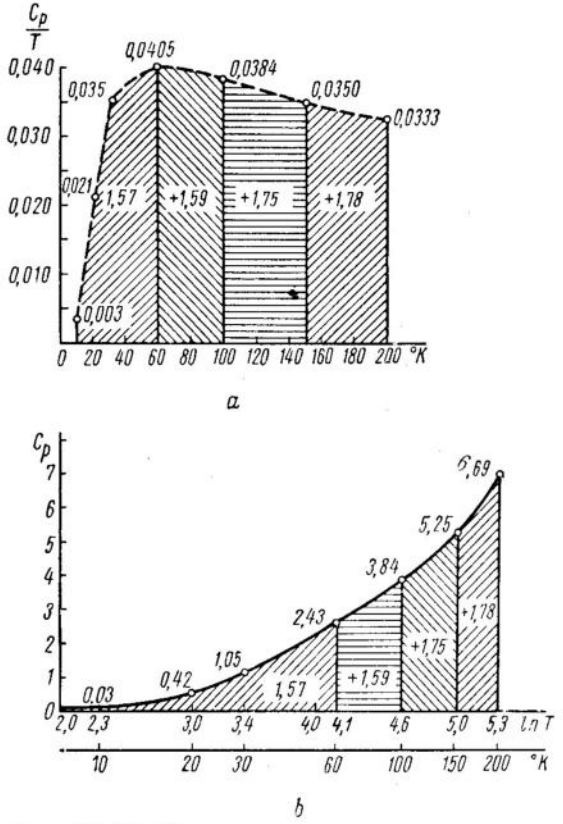


Рис. III.10. Нахождение величины интегралов

$$a: \Delta S = \int_{10}^{200} \frac{C_P}{T}\, dT = 6{,}69 \text{ э. е.};$$

$$b: \Delta S = \int_{\ln 10°}^{\ln 200°} C_P\, d \ln T = 6{,}69 \text{ э. е.}$$

для льда в интервале от 10 до 200° K

Стандартные энтропии веществ $S°_{298,16}$. Измеренные значения $S°_{298,16}$ (см. уравнение III.40) табулируются в справочниках для про-

стых веществ и химических соединений. Заранее можно предвидеть, что для веществ с аномально низкими значениями C_P будут особо низки и значения энтропии. Для тугоплавких твердых тел, подчиняющихся закону Дюлонга и Пти, величины энтропии S^0_{298} колеблются от 6,5 (Fe) до 9,3 (Ta), для легкоплавких — от 10,2 (Gr) до 15,2 (K) *э. е.* $\cdot$ *г.-атом* $^{-1}$.

Если в системе происходит фазовый переход первого рода (см. ниже), например плавление или особенно кипение (испарение), с увеличением энтальпии ΔH, то энтропия увеличивается скачком на величину $\Delta H/T$. Поэтому энтропия вещества в газообразном состоянии выше энтропии того же вещества в твердом состоянии на 30—60 *э. е.*

Для расчета ΔS_T энтропии реакции $aA + bB = cC + dD$ надо из суммы энтропий веществ правой части равенства вычесть сумму энтропий веществ левой части равенства.

Например, для реакции $C_{графит} + O_{2\,газ} = CO_{2\,газ}$ соответственно находим по таблицам $S^0_{298} = 1{,}3609$; 49,003; 51,061 *э. е.*, отсюда $\Delta S^0_{298} = 51{,}061 - (1{,}3609 + 49{,}003) = +0{,}697$ *э. е.* Для реакции $C_{графит} + CO_2 = 2CO$

$$S^0_{298} = 1{,}3609; \quad 51{,}061; \quad 47{,}301 \cdot 2 \text{ э. е.}$$

Отсюда $\Delta S^0_{298} = 94{,}602 - 52{,}422 = +42{,}18$ *э. е.*

В первой реакции количество молей газа слева и справа одинаково, $\Delta\Sigma n = 0$, энтропия реакции ΔS^0_{298} очень мала. Во второй реакции $\Delta\Sigma n = +1$; энтропия реакции ΔS^0_{298} достигает большой величины. Энтропия реакции с большим значением $\Delta\Sigma n$ может быть особенно велика. Например, для

$$NiSO_4 \cdot 6H_2O_{тв} = NiSO_{4\,тв} + 6H_2O_{пар}$$

$$S^0_{298} = \quad 73{,}1; \quad 18{,}6; \quad 45{,}106 \cdot 6 \text{ э. е. и}$$

$$\Delta S_{298} = 270{,}636 + 18{,}6 - 73{,}1 = 216{,}136 \text{ э. е.}$$

Мы увидим ниже, какое огромное значение имеет величина ΔS^0_{298} для протекания реакций с малым тепловым эффектом.

Из изложенного следует значение функции S, названной энтропией, для вычисления величины связанной энергии, которая не может быть превращена в работу, а значит и свободной энергии, которая может быть превращена в работу. Это привело термодинамику к разветвлению. Первое направление, вызванное задачей создания наиболее экономичной машины с определением ее коэффициента полезного действия, легло в основу технической термодинамики. Оно известно читателям из курса физики и мы лишь вкратце напомним здесь о выводе величины к. п. д. Второе направление — выяснение величины и знака свободной энергии реакции с целью установления возможности ее самопроизвольного протекания — составляет основу химической термодинамики.

Цикл Карно. Коэффициент полезного действия машины. Вопрос о максимально возможной величине работы за счет энергии, сообщаемой машине путем теплопередачи, уже свыше полутораста лет назад остро интересовавший технику, был решен в работе Сади Карно (1824) в результате рассмотрения обратимого кругового процесса — цикла Карно.

Круговой процесс состоит из четырех чередующихся этапов (рис. III. 11): двух изотермических и двух адиабатических. Первые протекают в условиях теплового обмена со средой, что позволяет поддерживать постоянную температуру, вторые — со строгой тепловой изоляцией, что связано с охлаждением (если, например, система совершает работу) или нагреванием (если над системой совершается работа). Чтобы изотермические процессы были обратимыми, источник тепла (или холодильник) должен иметь ту же температуру, что и система.

Пусть последняя состоит из одного моля и ее состояние показано на рис. III. 11 в координатах P и V точкой A, которой отвечает температура T_1 нагревателя. Сообщим газу количество энергии Q_1 через теплопередачу, поддерживая температуру T_1. Газ расширится изотермически, система перейдет в состояние B, энтропия этапа равна Q_1/T_1.

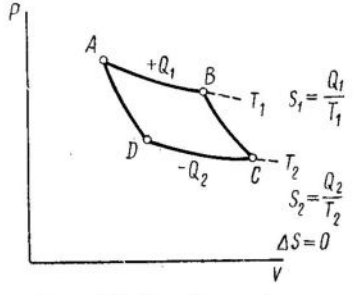


Рис. III.11. Цикл Карно

Затем дадим газу возможность расширяться адиабатически, без теплопередачи. Газ будет расширяться по более крутой кривой и перейдет в состояние C, которому отвечает температура T_2. Энтропия этапа равна 0.

Теперь осуществим изотермическое сжатие до состояния D при T_2, отняв от системы количество энергии Q_2 путем теплопередачи среде (холодильнику). Энтропия этапа равна $-Q_2/T_2$.

Наконец путем адиабатического сжатия вернем систему в исходное состояние A. Энтропия этапа равна нулю. Поскольку процесс является обратимым, $\Delta S = 0$; сумма энтропий этапов равна

$$\frac{Q_1}{T_1} + 0 - \frac{Q_2}{T_2} + 0 = \Delta S_0 = 0. \qquad \text{(III.45)}$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}; \quad Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}. \qquad \text{(III.46)}$$

При более высокой температуре T_1 энергия поглощается системой, при более низкой T_2 — отдается холодильнику. Из количества энергии Q_1, полученной от нагревателя T_1, доля Q_2 возвращается холодильнику и на совершение работы может пойти только

$$A = Q_1 - Q_2 = Q_1 - Q_1 \frac{T_2}{T_1} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \qquad \text{(III.47)}$$

Из уравнения видно, что максимальный, или теоретический, коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(III.48)}$$

прямо пропорционален разности температур нагревателя и холодильника. Чем больше эта разница, тем больше площадь внутри цикла, определяющая величину возможной работы. Если

$$T_1 = 373^\circ \text{ K}, \quad T_2 = 283^\circ \text{ K}, \quad \text{то } \eta_{теор} = \frac{373 - 283}{373} = \frac{90}{373} = 0{,}242 = 24{,}2\%.$$

Эта величина еще снижается за счет потерь на трение и других. Приняв, что эффективный к. п. д. $= \eta_{эфф} = 0{,}6\eta_{теор}$, находим, что в нашем примере только 15% энергии может быть практически превращено в работу.

Из цикла Карно следуют четыре частные формулировки второго закона термодинамики.

1. Если нет холодильника, т. е. разность температур T_1 и T_2 равна нулю, то никакая доля внутренней энергии системы не может быть превращена в работу, сколь бы велик запас внутренней энергии ни был.

2. К. п. д.$_{теор}$ не зависит от химического состава системы и характера химической реакции, но лишь от температур нагревателя и холодильника.

3. В самой совершенной машине может быть превращена в работу лишь определенная коэффициентом полезного действия доля энергии, сообщенной машине через теплопередачу, равная отношению разности температур нагревателя и холодильника к температуре нагревателя.

Поэтому, хотя согласно первому закону тепло океана может быть превращено в работу независимо от наличия разности температур, согласно второму закону это осуществить без холодильника нельзя. Отсюда:

4. «Вечный двигатель» II рода невозможен.

Направление химической реакции. Самопроизвольно могут протекать лишь реакции, сопровождающиеся уменьшением свободной энтальпии (с в о б о д н о й э н е р г и и с и с т е м ы). В этом случае ΔG_T реакции отрицательно. Из уравнения (III.36) вытекает, что так как внутренняя энергия и энтальпия, с одной стороны, и энтропия — с другой, являются функциями состояния системы, то и с в о б о д н а я э н е р г и я (и с в о б о д н а я э н т а л ь п и я) я в л я е т с я ф у н к ц и я м и с о с т о я н и я с и с т е м ы.

Сопоставление кривых H- и G-функций ведет согласно теореме Нернста (§ 19) к общему выводу, что при $T \to 0$ $G \to H$ (рис. III.12).

Поэтому при достаточно низких температурах принцип Бертло становится практически применимым, хотя из того же графика (рис. III.12) видно, как быстро расходятся с температурой значения обеих функций. Однако в частных случаях при любой температуре, если ΔS_T отрицательно и член $-T\Delta S_T$ положителен, но невелик по сравнению с отрицательным ΔH_T (или особенно, если член $-T\Delta S_T$ отрицателен), то отрицательные значения ΔH_T будут означать и отрицательные значения ΔG_T.

Для примера рассчитаем $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$ реакций

а) $C_{графит} + O_{2\ газ} = CO_{2\ газ}$

б) $N_{2\ газ} + 3H_{2\ газ} = 2NH_{3\ газ}$

в) $C_{графит} + CO_{2\ газ} = 2CO_{газ}$

а) $\Delta G^0_{298} = -94{,}052 - 0{,}697 \cdot 298 = -94\,259$ *кал* $= -394\,380$ *дж*.

Величина $\Delta S'_{298} = +0{,}697$ *э. е.* рассчитана нами выше (см. стр. 214);

б) $\Delta G^0_{298} = -11\,040 \cdot 2 - 298\,[46{,}01 \cdot 2 - 45{,}767 - 31{,}209 \cdot 3] =$
$\widetilde{S_{298}(NH_3)}$; $\widetilde{S_{298}(N_2)}$; $\widetilde{S_{298}(H_2)}$

$= -22\,080 + 47{,}37 \cdot 298 = -22\,080 + 14\,116 =$

$= -7964$ *кал* $= -32\,525$ *дж*;

в) $\Delta G^0_{298} = (-26{,}416 \cdot 2 + 94{,}052) - 42{,}180 \cdot 298 =$

$= +41\,220 - 12\,570 = +28\,650$.

Величина $\Delta S^0_{298} = +42{,}18$ *э. е.* рассчитана выше (см. стр. 214).

Первая из этих реакций (а) интересна тем, что величина энтропийного члена $-T\Delta S_{298}$ очень мала и член ΔG^0_{298} практически равен ΔH^0_{298}. Данная реакция является частным случаем, когда даже при довольно высоких температурах справедлив вообще неправильный принцип Бертло. Энтальпия реакции по величине и знаку совпадает со свободной энтальпией (свободной энергией Гиббса).

Вторая реакция (б) — слабоэкзотермическая и идет с у м е н ь ш е н и е м числа молекул $\Delta\Sigma n = -2$, т. е. энтропия реакции о т р и ц а т е л ь н а, а энтропийный член положителен, однако не настолько, чтобы знак свободной энергии стал при комнатной температуре положительным. В результате в стандартных условиях должна протекать реакция образования аммиака. Однако в этих условиях скорость реакции недостаточна. Повышение же температуры, увеличивая скорость реакции, неблагоприятно отразится на знаке ΔG^0_{298}, ибо энтропийный член очень быстро растет пропорционально T. Если принять, что в интервале 298—800° К

$\Delta\Sigma C_P = 0$, то $\Delta H_{800} \approx \Delta H_{298}$ и $\Delta S_{800} \approx \Delta S_{298}$, тогда

$\Delta G_{800} = \Delta H_{298} - 800\Delta S_{298} = -22\,080 + 37{,}900 =$

$= +15{,}82$ *кал* $= +64610$ *дж*,

т. е. ΔG_{800} сильно положительна и реакция при $P = 1$ *атм* идти не сможет. См. § III.22. Так как образование аммиака идет с уменьшением числа молекул, то повышение давления согласно принципу Ле-Шателье должно способствовать ее протеканию. В производстве аммиака из азота и водорода приходится прибегать к умеренному нагреванию (для достижения достаточной скорости реакции) и очень высокому давлению для обеспечения должной концентрации аммиака (см. табл. III.1).

Наконец, третья реакция (в) — сильно эндотермическая. Она не идет при комнатной температуре, ибо отрицательный энтропийный член не перекрывает еще при 298° К величины энтальпии реакции. Но, приняв приближенно, что в интервале 300—1000° К $\Delta\Sigma C_P = 0$, мы получим

$\Delta G_{1000°\,К} \approx +41\,220 - 42{,}18 \cdot 1000 \approx$

$\approx +41\,220 - 42\,180 \approx -960$ *кал* $= -4017$ *дж* ≈ -4000 *дж*,

т. е. примерно около 1000° К (727° С), сильно эндотермическая реакция образования угарного газа при действии CO_2 на уголь должна идти вследствие отрицательного значения $-T\Delta S_T$. И эта реакция действительно идет при температуре темно-красного каления.

О возможности протекания реакций, для которых $\Delta S < 0$. Так как энтропия — функция состояния, то если прямая реакция в обратимом процессе сопровождается увеличением энтропии системы ($\Delta S > 0$), то обратная протекает с точно таким же уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). Если процесс испарения сопровождается увеличением энтропии на $\Delta H_T/T$, где ΔH_T — энтальпия испарения при температуре T ($\Delta S > 0$), то процесс конденсации должен сопровождаться уменьшением энтропии на такую же величину — $\Delta H/T$ ($\Delta S < 0$). Это часто вызывает вопрос о кажущейся несовместимости такого вывода с постулатом Клаузиуса, согласно которому могут протекать лишь процессы, для которых $\Delta S > 0$. Это справедливо лишь для необратимых процессов в изолированных системах.

Для правильного понимания этого важного раздела необходимо различать понятия «рабочая система» (для которой возможны реакции с $\Delta S < 0$) и «изолированная система», включающая в себя, кроме рабочей системы, во всех изотермических процессах термостат «теплообменник».

Для изолированной системы справедливо: $\Delta S_{T\ (\text{изолир})} = \Delta S_{T\ (\text{рабоч})} + \Delta S_{T\ (\text{термост})} \geqslant 0$. Отрицательное значение $\Delta S_{T\ (\text{рабоч})}$ приводит к положительному значению $-T\Delta S_T$ в уравнении (III.36). Но реакция может протекать, если $\Delta H_T < 0$, т. е. реакция экзотермическая и величина ΔH перекрывает $T\Delta S_T$, так что $\Delta G_T < 0$. Потерянная рабочей системой энергия ΔH_T, сообщаемая термостату, увеличивает его энтропию. Так, например, для обратимой реакции конденсации водяного пара в воду ($H_2O_{\text{пар}} = H_2O_{\text{вода}}$) $\Delta H_{273} = 1463$ *кал/моль*. $\Delta S_{273\ (\text{рабоч})} = -5{,}36$ *э. е.*, но $\Delta S_{T\ (\text{изолир})} = -5{,}36 + \frac{1463}{273} = 0$. Для необратимого процесса образования куприта из меди и кислорода изменение энтропии изолированной системы резко положительно, хотя изменение энтропии ΔS_{298} рабочей системы оставляет $+24{,}1 - 15{,}92 - 24{,}5 = -16{,}32$ *э. е.* См. [1], стр. 88.

§ 19. УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ТЕОРЕМА НЕРНСТА). ЗАВИСИМОСТЬ ΔG_T ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение Гиббса — Гельмгольца. Температурный коэффициент свободной энергии. Найдем, чему равна производная $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$. Дифференцируем по температуре уравнение $G = H - TS$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - S. \qquad \text{(III.49)}$$

Но согласно уравнению (III.7) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$. Согласно уравнению (III.40) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$. Поэтому

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad \text{(III.50)}$$

и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \qquad \text{(III.51)}$$

Из (III.51) следует важный вывод: *энтропия — это мера убыли свободной энергии с ростом температуры.*
Отсюда и из уравнения (III.36)

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \text{ и } \Delta G_T = \Delta H_T + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(III.52)}$$

Мы пришли к важному уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Ход значений теплоемкости и энтропии вблизи абсолютного нуля. Согласно третьему закону термодинамики (Нернст, 1912) и постулату Планка при $T \to 0$ $S \to 0$ и $C_P \to 0$. При 0° К *теплоемкость и энтропия монокристалла стабильной модификации обращаются в нуль.* Так как

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S,$$

то вблизи абсолютного нуля эти производные стремятся к нулю, т. е. сформулированная третьим законом зависимость теплоемкости и энтропии от температуры приводит нас к четкой картине хода $H = f(T)$ и $G = f(T)$ (рис. III.12, *а*).

Аналогично ведут себя функции $E = f'(T)$ и $F = f'(T)$, наклон кривых к оси абсцисс при $T \to 0$ все уменьшается.

С приближением к 0° К кривые функций H и G (соответственно E и F) идут почти параллельно оси абсцисс. Более того, по Нернсту и Планку, кривые G и H вблизи абсолютного нуля имеют общую горизонтальную касательную. Разрыв TS между обеими функциями при низких температурах очень мал (рис. III.12, *а*). По мере роста интеграла $\int_0^T \frac{C_P}{T}\,dT$ с увеличением температуры функции G и H все более расходятся. Подробнее см. [3].

В каждой точке кривой $H = \varphi(T)$ значения $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ задаются наклоном касательной к точке. В каждой точке кривой $G = f(T)$

значения $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ также задаются наклоном касательной к точке.

Разрыв между значениями G_T и H_T при температуре T определяется членом TS. Так как энтропия всегда положительна, то член $-T\int_0^T \frac{C_P}{T} d\,T$ в любой точке T всегда отрицателен и $G < H$.

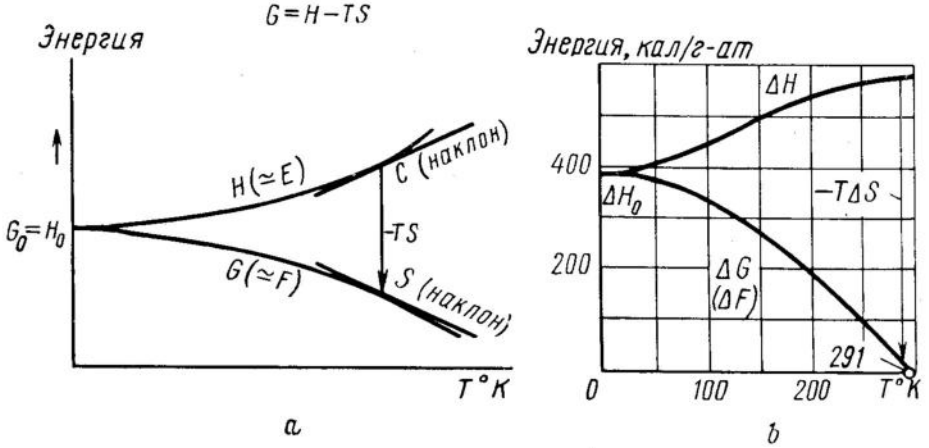


Рис. III.12. *a* — Изменение энтальпии и свободной энтальпии чистой твердой фазы от 0° К с температурой: общий ход кривых $H = f(T)$ и $G = \varphi(T)$. Наклон касательной в данной точке к кривой $H = f(T)$ характеризует значение $\frac{\partial H}{\partial T} = C_p$, наклон касательной в данной точке к кривой $G = \varphi(T)$ характеризует значение $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$;

b — экспериментально найденный ход $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta G = f(T)$ реакции перехода белого олова в серое в области температур от 0 до 291° К (по Нернсту)

Зависимость свободной энергии реакции ΔG_T от температуры T. Практически наиболее часто интересует переход от стандартной к более высокой температуре.

Как мы знаем, $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$. Но по закону Кирхгофа (III.28),

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta\Sigma C_P\, dT,$$

по уравнению (III.41),

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta \sum \frac{C_P}{T}\, dT.$$

Подставляя эти выражения в уравнение свободной энергии Гиббса, получаем

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta\Sigma C_P\, dT - T\Delta S_{298}^\circ -$$

$$- T\int_{298}^{T} \Delta \sum \frac{C_P}{T}\, dT = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ +$$

$$+ \int_{298}^{T} \Delta\Sigma C_P\, dT - T\int_{298}^{T} \Delta \sum \frac{C_P}{T}\, dT. \qquad \text{(III.53)}$$

Первые два члена точно характеризуют величину ΔG_T, если алгебраическая сумма обоих интегралов равна нулю, т. е. если $\Delta\Sigma C_P = 0$ в интервале от 298° до T° К.

Если значения теплоемкостей компонентов в том же интервале нам известны, оба интеграла легко рассчитываются аналитически или графически (см. § III.12 и III.18). Как мы увидим далее, существуют также различные методы характеристики направления реакции через расчет констант равновесия.

§ 20. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 1-ГО РОДА

Функции свободных энергий G и F называют также (см. § III.18) *термодинамическими потенциалами: G — изобарно-изотермическим* и *F — изохорно-изотермическим*. Из этих функций удобно исходить, рассматривая фазовые переходы первого рода. Остановимся на фазовых переходах твердое — твердое. Образование высокотемпературной фазы должно сопровождаться, согласно принципу Ле-Шателье, увеличением внутренней энергии системы, т. е. реакция должна быть эндотермической. Следовательно, теплоемкость в точке перехода и энтропия S_2 высокотемпературной фазы должны быть больше, чем теплоемкость в точке перехода и энтропия S_1 низкотемпературной фазы.

В термографическом анализе, как мы знаем, тепловой эффект перехода легко обнаруживается по остановке (площадке) на кривых нагревания в точке плавления (энергия фазового перехода поглощается образцом) и на кривых охлаждения в точке кристаллизации (энергия фазового перехода выделяется образцом).

Фазовый переход 1-го рода $A_\alpha \rightarrow A_\beta$ имеет место, когда изобарно-изотермический потенциал реакции $\Delta G_T = 0$.

Но тогда

$$\Delta H_T - T\Delta S_T = 0 \text{ и } \Delta H_{T(\text{перех})} = T\Delta S_T = T(S_\beta - S_\alpha), \qquad \text{(III.54)}$$

т. е. $\Delta H_{T(\text{перех})}$ изменяется скачком и положительна, ибо $S_\beta > S_\alpha$.

Процесс фазового перехода $A_\alpha \rightarrow A_\beta$ целесообразно рассмотреть, опираясь на третий закон. Ход кривых H и G для обеих фаз имеет, естественно, одинаковый характер (только теплосодержание высокотемпературной фазы β больше), как и ее энтропия, см. (III.54). Понятно, что и температурный ход кривых ΔH и ΔG для олова имеет вид, показанный на рис. III.12, *b*.

Значение ΔH_0, к которому при $T \rightarrow 0$ стремятся обе кривые, находится при этом гораздо точнее, чем при экстраполяции по уравнению (III.28′). Точка пересечения кривой ΔG с осью температур ($\Delta G = 0$) и дает температуру фазового перехода первого рода ($T = 291°$ K).

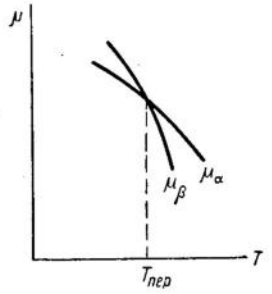


Рис. III.13. Ход химических потенциалов двух фаз вблизи фазового перехода первого рода

Этот же процесс в курсах химической термодинамики и статистической физики часто описывается с использованием функции μ — химического потенциала.

Химическим потенциалом μ фазы называется величина ее изобарно-изотермического (или изохорно-изотермического) потенциала, отнесенного к 1 молекуле или атому:

$$\mu = \frac{G}{N_0}. \qquad \text{(III.55)}$$

Часто принимают $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$, где n_i — число молей. При использовании функции μ условием равновесия является равенство химических потенциалов обеих фаз, т. е.

$$\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T). \qquad \text{(III.56)}$$

На рис. III.13 показана зависимость химических потенциалов двух фаз μ_α и μ_β от температуры. Обе кривые изменяются монотонно и точка фазового перехода на каждой из них в отдельности не является особой точкой. Фазовый переход имеет место, когда химические потенциалы обеих фаз сравниваются. По обе стороны от точки фазового перехода термодинамически устойчива фаза, химический потенциал которой меньше. Так как по уравнению (III.51)

$$-S_\beta = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} \text{ и } -S_\alpha = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \qquad \text{(III.57)}$$

и так как $S_\beta > S_\alpha$, то

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} < \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}, \qquad \text{(III.58)}$$

что непосредственно следует и из рис. III. 13.

Приведем несколько примеров значений теплоемкостц и энтропии твердых фаз, осуществляющих фазовый переход первого рода:

Сера	C_P $\frac{кал}{град \cdot г\text{-}ат}$	S^0
ромбическая низкотемпературная α	5,40	7,62
моноклинная высокотемпературная β	5,65	7,78
	ΔS	$= 0{,}16$ *э. е.*

Для фазового перехода серы ромбической в моноклинную, для которого $S_2 - S_1 = 0{,}16$ *э.е.*, а температура перехода 368° K (95,4° C), пренебрегая изменением разности энтропий между 298 и 368° K, находим, что $\Delta H_{пер} = 0{,}16 \cdot 368 = 159$ *кал* $\approx +641$ *дж*. Отметим, что стандартная энтальпия этого перехода $\Delta H^0_{298} = +71$ *кал* $=$ $= 297$ *дж*.

Олово	C_P $\frac{кал}{град \cdot г\text{-}ат}$	S^0
кубическое низкотемпературное α	6,16	10,7
тетрагональное высокотемпературное β	6,30	12,5
	ΔS	$= 1{,}8$ *э. е.*

Если учесть, что фазовый переход кубического олова в тетрагональное происходит при 291° K (18° C), то энтальпия фазового перехода $\Delta H_{291\ (куб. \rightarrow тетраг.)} \approx 291 \cdot 1{,}6 \approx +466$ *кал* $= 1903$ *дж* (пренебрегая разностью S_{298} и S_{291}), см. рис. III.12, *b*.

Последовательные фазовые переходы первого рода. В некоторых системах с повышением температуры наблюдаются по 1—2 фазовых перехода: твердое — твердое, твердое — жидкость (плавление), а затем и жидкость — пар (испарение). Энтальпия системы составляется в таких случаях из интегралов, отвечающих ее увеличению $\int_{T_1}^{T} C_P dT$ между точками переходов, и из скрытых тепловых эффектов перехода и с повышением температуры растет. Фазовые переходы от низкотемпературной формы к высокотемпературной, как мы знаем, эндотермичны, ибо энтропия высокотемпературной формы выше.

Поскольку энтропия высокотемпературной формы выше, чем низкотемпературной, энтальпия реакции образования высокотемпературной формы положительна, член $T\Delta S_T$ отрицателен, и $\Delta G_T = 0$, а выше точки перехода ΔG_T отрицателен.

§ 21. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 2-ГО РОДА

В отличие от фазового перехода первого рода, когда фаза одной структуры скачком переходит в фазу другой структуры и, следовательно, переход сопровождается выделением скрытой теплоты $\Delta H_T = T\Delta S_T$, фазовый переход второго рода бывает обусловлен прежде всего постепенным изменением упорядоченности фазы [4, стр. 501]. Так, сплав CuZn во вполне упорядоченном состоянии образует структуру типа CsCl (см. рис. I.60, *c* и II.2, *b*). Атомы меди занимают вершины, а атомы цинка — центры элементарных ячеек. С повышением температуры все более вероятно попадание и атомов меди, и атомов цинка в чужую подрешетку. Наконец, при некоторой достаточно высокой температуре атомы меди и цинка равновероятно попадают в ту или другую подрешетку. В исходном состоянии, когда вероятность нахождения атомов меди в подрешетке цинка равна нулю и в конечном состоянии, когда она равна 50%, мы имеем упорядоченные состояния. Между ними — неупорядоченные. Переходы порядок-беспорядок и беспорядок-порядок являются переходами второго рода. Их непрерывность влечет за собой монотонное изменение энтальпии, но аномальный ход теплоемкости.

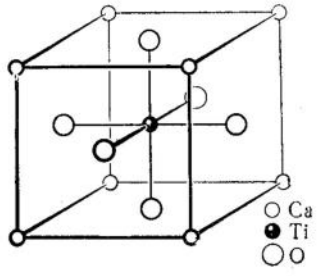


Рис. III.14. Структура титаната бария

На кривой теплоемкости возникают при этом характерные пики, похожие на греческую букву лямбда, отчего переходы этого рода называются также лямбда-переходами.

Фазовый переход второго рода может происходить и иным образом. Так, в структуре титаната бария (рис. III.14) с изменением температуры происходит монотонное изменение c/a от $c/a < 1$ к $c/a > 1$. Такой титанат с точки зрения физической остается тетрагональным и проходя через $c/a = 1$, когда он формально может считаться кубическим. Фазовыми переходами второго ряда являются также переходы в точке Кюри, когда изменения симметрии касаются не расположения атомов, а, например, ориентировки элементарных магнитов. Об этих сложных процессах см. [33].

Некоторые примеры фазовых переходов второго рода, вызванных изменениями ориентировки магнитных моментов атомов, мы вкратце рассматривали (см. § II.22). Так, например антиферромагнитный ($\uparrow_\downarrow$) при низких температурах MnO переходит при 117° K в парамагнитный ($\uparrow\nearrow$). Около этой точки (точка Нееля, иногда называемая точкой Кюри) магнитная восприимчивость χ максимальна, затем падает, описывая кривую, подобную греческой букве лямбда (λ-кривую), как и молярная теплоемкость C_P или коэффициент теплового расширения β (рис. III.15).

Согласно [4, стр. 504], в огромном большинстве всех известных случаев фазовых переходов второго рода более симметричная фаза соответствует более высоким температурам, а менее симметричная — более низким. В частности, переход второго рода из упорядоченного в неупорядоченное состояние происходит всегда при повышении температуры. Это правило, однако, не является термодинамическим законом и потому допускает исключения. В самом деле, в том же примере CuZn с повышением температур протекает процесс: порядок → беспорядок → порядок. Повышение симметрии и повышение упорядочения кристалла обусловлено многими факторами и не всегда повышение беспорядка должно сопровождаться повышением симметрии.

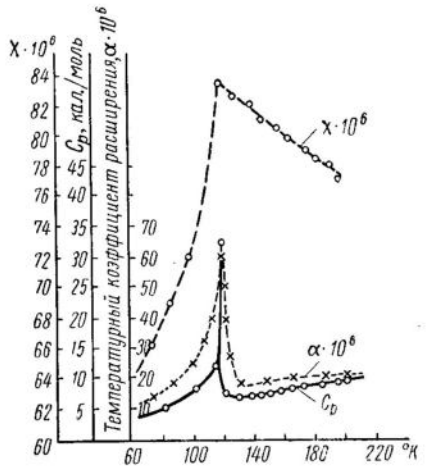


Рис. III.15. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ [16], молярной теплоемкости C_P [17] и коэффициента теплового расширения α [18] MnO (лямбда-кривые) в области перехода ($\uparrow\downarrow$) = ($\uparrow\nearrow$)

Теория плотных упаковок и фазовые переходы I рода. В некоторых учебниках утверждается, что плотные упаковки термодинамически более устойчивы. Это опровергается фазовыми переходами I рода: одна из модификаций менее плотна, но в определенной области T и P именно она более устойчива. Например, α-Sn ниже 18°C. См. [19], стр. 835.

В заключение сопоставим оба типа переходов.

Фазовый переход первого рода. Симметрия обеих фаз может быть любой. В структурном отношении переход от одной симметрии к другой — скачкообразен. Скачком изменяются также энтальпия, энтропия и объем фазы (т. е. их первые производные). Поэтому наблюдается тепловой эффект фазового перехода.

Фазовый переход второго рода. Постепенно изменяется степень упорядоченности решетки или ее симметрия, причем симметрия в области перехода сколь угодно мало отличается от симметрии формы выше и ниже перехода.

Испытывают скачок вторые производные энтальпии, внутренней энергии, объема и т. п., т. е. производные теплоемкости $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$; коэффициента теплового расширения $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ и сжимаемости $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

§ 22. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И НОРМАЛЬНЫЕ (СТАНДАРТНЫЕ) ИЗМЕНЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ΔF^0_T или ΔGr^0_T

Определение знака и величины изменения свободной энергии реакции необходимо для характеристики возможности ее самопроизвольного протекания. Однако практически нас интересует не только направление возможной реакции, но и отношение концентраций исходных компонентов и продуктов реакции в состоянии равновесия, т. е. точная количественная характеристика системы. Отсюда понятна важность задачи установления зависимости между изменением свободной энергии и константой равновесия.

Уравнение изотермы химической реакции (Вант-Гофф). Если система находится при постоянной температуре T, то для установления возможности протекания в ней реакции необходимо знание: а) константы равновесия K_C или K_P (т. е. конечного состояния системы в состоянии равновесия) и б) реального отношения произведений концентрации (или парциальных давлений) компонентов и продуктов реакции в заданном состоянии.

Вант-Гофф показал, что между изменением свободной энергии, с одной стороны, и разностью логарифмов величин, упомянутых в а) и б), с другой стороны, существует строгая зависимость:

$$\Delta F_T = RT\left(\ln\frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} - \ln\frac{c_A^a c_B^b}{c_C^c c_D^d}\right) \qquad \text{(III.59)}$$

и

$$-\Delta F_T = RT\left(\ln\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} - \ln\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}\right). \qquad \text{(III.60)}$$

Мерой химического сродства принято считать величину ΔF^0 для случая, когда заданные концентрации c равны единице, второй член в (III.59) и (III.60) равен нулю и, с учетом (III. 31), нормальное (стандартное) изменение свободной энергии

$$\Delta F^0_T = RT\ln\frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} = RT\ln K_{C\ (\text{исх})} \qquad \text{(III.61)}$$

или

$$-\Delta F^0_T = RT\ln\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = RT\ln K_{C\ (\text{прод})} \qquad \text{(III.62)}$$

В равной мере, если исходные газы реагируют при P, равном единице (1 *атм*), то

$$\Delta G^0_T = RT\ln\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} = RT\ln K_{P\ (\text{исх})} \qquad \text{(III.63)}$$

или

$$-\Delta G^0_T = RT\ln\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = RT\ln K_{P\ (\text{прод})}. \qquad \text{(III.64)}$$

Уравнения (III.59 — III.64) называются *уравнениями изотермы* химической реакции. Из них следует:

$$\lg K_{C\ (\text{исх})} = \frac{\Delta F^0_{T\ (\text{кал})}}{4{,}575T} = \frac{\Delta F^0_{T\ (\text{дж})}}{19{,}142T}, \qquad \text{(III.65)}$$

$$\lg K_{C\ (\text{прод})} = -\frac{\Delta F^0_{T\ (\text{кал})}}{4{,}575T} = -\frac{\Delta F^0_{T\ (\text{дж})}}{19{,}142T}, \qquad \text{(III.66)}$$

$$\lg K_{P\ (\text{исх})} = \frac{\Delta G^0_{T\ (\text{кал})}}{4{,}575T} = \frac{\Delta G^0_{T\ (\text{дж})}}{19{,}142T}, \qquad \text{(III.67)}$$

$$\lg K_{P\ (\text{прод})} = -\frac{\Delta G^0_{T\ (\text{кал})}}{4{,}575T} = -\frac{\Delta G^0_{T\ (\text{дж})}}{19{,}142T}. \qquad \text{(III.68)}$$

$K_{C\ (\text{исх})}$ и $K_{P\ (\text{исх})}$ *указывают, что в числителе дроби стоит произведение концентраций исходных компонентов,* $K_{C\ (\text{прод})}$ *и* $K_{P\ (\text{прод})}$ — *продуктов реакции.*

В справочниках приводятся значения ΔH^0_{298} и ΔG^0_{298} для веществ в стандартных состояниях. Для простых веществ (в их устойчивом в этих условиях состоянии) они равны нулю. Для реакции $H_{2,\text{газ}} + \frac{1}{2}O_{2,\text{газ}} = H_2O_{\text{пар}}$ $\Delta G^0_{298} = -54\,500$ *кал/моль*. На основании (III.64): $54\,500 = RT\ln K_{P,298} = 4{,}575 \cdot 298{,}16 = 1365$. Отсюда

$$\lg K_{P,298\ (\text{прод})} = \frac{54500}{1365} \cong 40 \text{ и } K_{P,298} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} = 10^{40}.$$

Активности и летучести. Коэффициент активности. Если в реакции участвуют неидеальные растворы, соответственно газы, то вместо молярных концентраций C пользуются эффективными концентрациями — *активностями* a и вместо парциальных давлений p эффективными парциальными давлениями — *летучестями* f, введенными по предложению Льюиса. Активности, соответственно летучести, определяются следующими условиями:

1) активности совпадают по величине с концентрациями, а летучести — с парциальными давлениями, если последние настолько малы, что растворы (соответственно газы) ведут себя, как идеальные; $a = \gamma C$; если $C \to 0$, $\gamma \to 1$ (коэффициент получил название коэффициента активности);

2) с повышением концентраций (соответственно парциальных давлений) в результате замены последних на активности (соответст-

венно летучести) термодинамические уравнения (III.61 — III.64), выведенные для идеальных растворов (соответственно газов), сохраняют свою силу для неидеальных.

Льюис и Рендалл [8] предложили разные методы вычисления активности и летучести. Так, например, для летучести ими предложены графические методы, а также выведено уравнение, связавшее летучесть с постоянными уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}. \qquad \text{(III.69)}$$

При не очень высоких давлениях (например до 100 *атм* для кислорода; до 50 *атм* CO_2) это выражение может быть еще более упрощено:

$$f = \frac{P^2}{P_i} \text{ или } \frac{f}{P} = \frac{P}{P_i}, \qquad \text{(III.70)}$$

где P_i — давление, рассчитанное из уравнения для идеальных газов, и P — фактическое давление, т. е. фактическое давление P является средним геометрическим из летучести и идеального давления P_i.

Приведем несколько примеров.

Для кислорода: при $P = 50$ *атм*, $f = 48$ *атм*, $P/P_i = 0{,}961$, $f/P = 0{,}960$; при $P = 100$ *атм*, $f = 92{,}5$ *атм*, $P/P_i = 0{,}929$, $f/P = 0{,}925$. Для CO_2: при $P = 25$ *атм*, $f = 23{,}2$ *атм*, $P/P_i = 0{,}992$; $f/P = 0{,}928$; при $P = 50$ *атм*, $f = 42{,}8$ *атм*, $P/P_i = 0{,}83$, $f/P = 0{,}86$.

Из этих данных очевидно, что в пределах 25—50 *атм* упрощенного уравнения (III.70) для большинства практических целей вполне достаточно. При давлениях же, близких к атмосферному и особенно к долям последнего, можно для реальных газов пользоваться величинами давлений вместо летучестей.

§ 23. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ИЗ ЗНАЧЕНИЙ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ

Из уравнений (III.65 — III.68) соответственно следует, что

$$\lg K_{P,\text{исх}} = \frac{\Delta G^\circ_T}{4{,}575T} = \frac{\Delta H^\circ_T}{4{,}575T} - \frac{\Delta S^\circ_T}{4{,}575}, \qquad \text{(III.71)}$$

$$\lg K_{P,\text{исх}} = \frac{\Delta G^\circ_T}{19{,}142} = \frac{\Delta H^\circ_T}{19{,}142T} - \frac{\Delta S^\circ_T}{19{,}142}, \qquad \text{(III.72)}$$

$$\lg K_{P,\text{прод}} = -\frac{\Delta G^\circ_T}{4{,}575T} = -\frac{\Delta H^\circ_T}{4{,}575T} + \frac{\Delta S^\circ}{4{,}575}, \qquad \text{(III.73)}$$

$$\lg K_{P,\text{прод}} = -\frac{\Delta G^\circ_T}{19{,}142} = -\frac{\Delta H^\circ_T}{19{,}142T} + \frac{\Delta S^\circ}{19{,}142}. \qquad \text{(III.74)}$$

Уравнения (III.71) и (III.73) следует применять, если термодинамические функции выражены в калориях, а (III.72) и (III.74) — если в джоулях.

Поскольку в справочниках величины термодинамических функций пока выражены в калориях, нам нет надобности для расчета переводить их в джоули. Вместо $m_0 R$, где m_0 — модуль для перехода от натуральных логарифмов к десятичным, мы вводим 4,575 *кал* × $\times$ *град*$^{-1}$ · *моль*$^{-1}$. (Если величина ΔG дана в джоулях, $m_0 R = 19{,}142$.)

Реакции $C_{\text{гр}} + O_{2\ \text{газ}} = CO_{2\ \text{газ}}$ отвечает $\Delta G^\circ_{298} = -94\,260$ *кал*.

Отсюда $\lg K_{P\ \text{исх}} = \lg \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} = \frac{94\,260}{4{,}575 \cdot 298} = -69{,}2$.

Парциальному давлению в 1 *атм* отвечает $6{,}024 \cdot 10^{23}$ молекул O_2 в 1 *моль* газа. Равновесной концентрации кислорода в стандартных условиях образования, равной 10^{-69}, отвечает $n = \frac{6{,}024 \cdot 10^{23}}{10^{69}}$, т. е. 1 молекула кислорода на 10^{45} *моль* газа. Реакция практически идет до конца.

Константа равновесия эндотермических процессов. Для специалистов электронной техники важны реакции сублимации твердых фаз. Рассмотрим процессы сублимации при 298° К вольфрама и иода (см. табл. III.2). По справочнику находим: для $W_{\text{тв}} \cdots W_{\text{газ}}$ $\Delta H^\circ_{298} = +201{,}6$ *кал/г · ат*; для $I_2 \cdots I_{2\ \text{пар}}$ $\Delta H^\circ_{298} = +14{,}8$ *ккал/моль*. Согласно уравнению (III.68),

$$\lg K_{P,\,298(\text{прод})} = \lg P_{W,\,298} =$$

$$= -\frac{201{,}600}{1393} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4{,}575} = -\frac{201{,}600}{1393} + \frac{33{,}55}{4{,}575} = -144{,}7 + 7{,}3 = -137{,}4.$$

Упругость пара вольфрама $P_{W,\,298} = 10^{-137{,}4}$ *атм*, т. е. при 298° К — практически равна нулю. Для иода

$$\lg P_{I_2,298} = -\frac{14\,800}{1393} + \frac{34{,}00}{4{,}575} = -10{,}6 + 7{,}4 = -3{,}2.$$

Упругость пара иода $P_{I_2} = 10^{-3{,}2}$ *атм* $= 6{,}3 \cdot 10^{-4}$ *атм* $=$ $= 0{,}48$ *мм рт. ст.* при 298° К.

§ 24. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ В СВЕТЕ ЗАКОНА КОНОВАЛОВА — ГИББСА

Очень способствует уяснению вопроса о характеристиках агрегатных состояний изучение фазовых переходов первого рода в однокомпонентных системах в свете диаграмм давление — температура (P — T-диаграмм) (рис. III.16).

Пусть вещество A (например, сера или олово и т. п.) образует низкотемпературную твердую модификацию α и высокотемпературную β, которая, плавясь, переходит к жидкости l. Обозначим $T_{\text{пер}}$ температуру перехода ($\alpha \rightarrow \beta$); $T_{\text{пл}}$ температуру плавления ($\beta \rightarrow$ l).

С повышением температуры упругость пара фазы α (т. е. давление пара над ней) растет, как показано на кривой α. В точке $T_{пер}$ наблюдается фазовый переход α → β. В этой точке упругости пара обеих модификаций одинаковы. При повышении температуры упругость пара растет, как показано, по кривой β. Важно, что при температурах выше $T_{пер}$ упругость пара фазы α больше, чем фазы β. При температурах ниже $T_{пер}$ упругость пара фазы β больше, чем фазы α (пунктирные кривые). Исчезновение или появление этих фаз определяется законом Коновалова — Гиббса: *из двух фазовых модификаций данного вещества устойчива при данной температуре та, упругость пара которой меньше.*

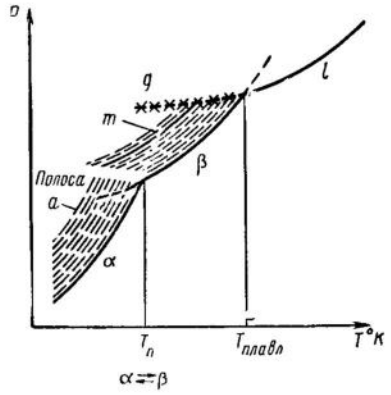


Рис. III.16. *PT*-диаграмма фазовых переходов первого рода

В равной мере ниже точки $T_{пл}$ больше упругость пара жидкости (кривая *g*); выше точки $T_{пл}$ — упругость пара фазы β (кривая β, пунктирная часть). Выше $T_{пл}$ фаза β неустойчива; ниже $T_{пл}$ неустойчива жидкость l, это переохлажденный расплав — стекло.

Докажем закон Коновалова — Гиббса. Согласно уравнению (III.67), для реакции $A_\alpha \rightarrow A_\beta$ $\ln K_{P\,(прод)} = -\frac{\Delta G_T}{RT}$.

Следовательно, для реакции $A_\alpha \rightarrow A_{пар}$ и $A_\beta \rightarrow A_{пар}$ справедливо (при $T = \text{const}$)

$$\lg P_\alpha = -\frac{\Delta G_{T\,(\alpha \rightarrow пар)}}{4{,}575T}$$

и

$$\lg P_\beta = -\frac{\Delta G_{T\,(\beta \rightarrow пар)}}{4{,}575T}.$$

Вычитая, получим

$$\lg P_\alpha - \lg P_\beta = \frac{\Delta G_{T\,(\beta \rightarrow пар)} - \Delta G_{T\,(\alpha \rightarrow пар)}}{4{,}575T}. \qquad \text{(III.75)}$$

Пусть $P_\alpha > P_\beta$ и $\lg P_\alpha - \lg P_\beta > 0$;
тогда

$$\Delta G_{T\,(\beta \rightarrow пар)} - \Delta G_{T\,(\alpha \rightarrow пар)} > 0 \qquad \text{(III.76)}$$

и $\Delta G_{T\,(\beta \rightarrow \alpha)} > 0$, т. е. $\Delta G_{T\,(\alpha \rightarrow \beta)} < 0$.

(Если $P_\alpha > P_\beta$, то фаза α неустойчива в отношении перехода в β-фазу.)

Жидкости простых структур, например металлы (медь и т. п.), с отнятием от расплава энергии, по достижении $T_{пл}$ кристаллизуются и переохладить их трудно. Напротив, жидкости, состоящие из сложных (например, длинных цепных молекул и др.) образований, имеющие большую вязкость и особенно вязкость, быстро растущую с падением температуры (как, например, в случае силикатных стекол), легко переохлаждаются ниже точки $T_{пл}$, фазовый переход первого рода: жидкое — твердое здесь не имеет места, образуется стекло.

Стекло — это переохлажденная жидкость с исключительно высокой вязкостью, что делает его при комнатной температуре внешне подобным твердому телу. Упругость пара стекла выше, чем твердой фазы того же состава при тех же температурах, поэтому стекло неустойчиво в отношении перехода в твердое состояние.

В понятие *аморфное* состояние разными исследователями вкладывается разный смысл. Некоторые отождествляют его с стеклообразным, для чего нет оснований.

Аморфное состояние в принципе возникает двумя путями.

1. Из твердого состояния в результате далеко зашедшего измельчения *(диспергирования)* до внешнего размера кристаллитов порядка 10^{-6} *см* и меньше, причем образуется огромная внешняя поверхность. Так, если мы измельчим тело объемом в 1 $см^3$, имеющее форму куба, а значит поверхность 6 $см^2$, на кубики с длиной ребра в 10^{-6} *см*, то поверхность увеличится до $F = 6 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{18} = 6 \cdot 10^6$ $см^2$, т. е. в миллион раз. К этой огромной внешней поверхности в 600 $м^2$ добавится возникшая при диспергировании значительная внутренняя поверхность (внутренние каверны и др.) того же порядка величины. Практически диспергирование до аморфного состояния весьма затруднено.

По мере увеличения отношения поверхности фазы к ее объему (соответственно массе) упругость пара фазы растет. Это связано с тем, что отрыв атомов с поверхности и особенно с выступов на ней (вершины, ребра и т. д.) значительно облегчается, ибо такие атомы удерживаются гораздо меньшим количеством соседей и связей. Но фазы с большей упругостью пара, как мы знаем, неустойчивы в отношении перехода в фазы с меньшей упругостью пара. Этим вызван известный факт, что мелкие кристаллы «съедаются» крупными, происходит рекристаллизация. Этот процесс становится более заметным, если упругости пара A_α достаточно велики. Если последние малы, но концентрации того же вещества А в насыщенном растворе значительны, рекристаллизация может быть реализована в присутствии даже следов раствора.

2. Из пара (и т. п.), т. е. из атомарнодисперсного состояния, при *конденсации*, причем образуются обрывки твердой структуры. Примером последней реакции является появление сажи при коптящем горении углеводородов $CH_4 + O_2 = C_{сажа} + 2H_2O_{пар}$.

Аморфное состояние отличается от твердого набором структур

с разной, но заметно более высокой упругостью пара, что показано на $P-T$-диаграмме бесконечным количеством кривых — схематически полосой a (рис. III.16).

Аморфным называется агрегатное состояние, характеризуемое обрывками структуры твердого состояния и весьма развитой поверхностью. Упругость пара аморфных фаз больше, чем соответствующих кристаллических. Поэтому аморфное состояние неустойчиво в отношении перехода в твердое, но в отличие от стекла может быть получено из твердого, из пара и т. д. примерно в том же интервале температур, в каком существует соответствующая твердая фаза: стекло же может быть получено обычно только из расплава.

Переходы типа $A_\alpha \rightleftarrows A_\beta$, подобные описанным выше $S_\alpha \rightleftarrows S_\beta$; $Sn_\alpha \rightleftarrows Sn_\beta$, самопроизвольно протекающие в обоих направлениях в определенном интервале температур, называются *энантиотропными* (в отличие от *монотропных* переходов, типа $C_{алмаз} \rightarrow C_{графит}$, которые при любых температурах и давлении $P = 1$ *атм* могут протекать только в одном направлении, в нашем примере — в сторону образования графита). Упругость пара неустойчивых фаз (например, $C_{алмаз}$), естественно, больше, чем устойчивых (например, $C_{графит}$). На рис. III.16 монотропному состоянию отвечает кривая m.

§ 25. ТВЕРДОЕ И ЖИДКОЕ АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СВЕТЕ ПРИНЦИПА ГИББСА — КЮРИ И ЗАКОНА ВУЛЬФА

Химическая термодинамика позволяет четко различить твердое и жидкое агрегатное состояния. Твердое является кристаллическим и имеет от природы п л о с к о г р а н н у ю форму. Жидкое состояние имеет от природы ш а р о о б р а з н у ю форму [19, стр. 24—26]. Так, например, из расплава каменной соли выделяются при застывании кубические кристаллы. Расплав же стекла застывает в виде шарообразной капли: твердое стекло в действительности — переохлажденная жидкость. Эти явления имеют строгое научное объяснение.

Расколем стержень монокристалла с поперечным сечением в 0,5 $см^2$. Возникнут две новых поверхности общей площадью в 1 $см^2$.

В химической термодинамике энергия образования единицы поверхности тела называется его удельной полной поверхностной энергией ε_{hkl}. Она измеряется в $эрг \cdot см^{-2}$ или в $дин \cdot см^{-1}$. Величина удельной свободной поверхностной энергии σ_{hkl} определяется уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$\sigma_{hkl} = \varepsilon_{hkl} + T\left(\frac{\partial \sigma_{hkl}}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(III.77)}$$

Согласно принципу Гиббса — Кюри, *термодинамически устойчивой является такая внешняя форма твердого или жидкого тела, при которой ее суммарная свободная поверхностная энергия будет наименьшей.*

Обозначив общую поверхность одинаковых граней (одной простой формы) F_{hkl}, находим ее свободную поверхностную энергию

$$\sigma^*_{hkl} = \sigma_{hkl} F_{hkl}. \qquad \text{(III.78)}$$

И значит принцип Гиббса — Кюри для i разных граней можно записать следующим образом:

$$\Sigma_i \sigma^*_{ihkl} = \Sigma_i \sigma_{hkl} F_{hkl} = \min, \text{ при } V = \text{const}, \qquad \text{(III.79)}$$

где Σ означает суммирование по всей поверхности о д н о ф а з н о г о тела; V — заданный объем о д н о ф а з н о г о тела.

Поскольку жидкость статистически изотропна, то энергетически наиболее выгодной формой такого тела является форма, имеющая наименьшую поверхность при заданном объеме. Из геометрии известно, что такой формой является шар.

В случае кристаллов, вследствие действия закона анизотропии, σ для разных граней различна. Согласно закону Вульфа (1895), *минимум поверхностной энергии кристалла при данном объеме достигается при том взаимном расположении граней кристалла, когда они удалены от одной и той же внутренней точки на расстояния, пропорциональные их удельным свободным поверхностным энергиям:*

$$r_1 : r_2 : r_3 = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3. \qquad \text{(III.80)}$$

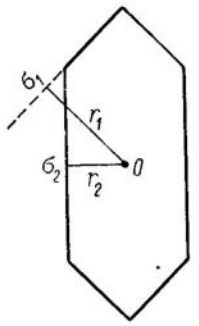


Рис. III.17. Закон Вульфа

Закон Вульфа (рис. III.17) был многократно снова доказан впоследствии, в частности, Я. И. Френкелем, Лауэ и др. См. [36]. Этот закон является крупным вкладом отечественной науки в современную кристаллографию.

§ 26. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УПРУГОСТИ ПАРА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ФАЗ

Реакции

$$M_{тв} = M_{пар},$$

$$M_{жидк} = M_{пар} \quad \text{и} \quad M_{тв} = M_{жидк}$$

имеют тот общий признак, что являются реакциями фазовых переходов первого рода, протекающих с изменением объема и с поглощением скрытой энергии $\lambda = \Delta H_{T\,(перех)}$ фазового перехода. Процесс идет при постоянной температуре, пока фазовый переход не будет закончен.

Максимальная работа реакции

$$A = P(V_{\text{пар}} - V_{\text{тв}}) = P\Delta V, \qquad \text{(III.81)}$$

или

$$A = P(V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}}) = P\Delta V, \qquad \text{(III.82)}$$

или

$$A = P(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}) = P\Delta V \qquad \text{(III.83)}$$

в зависимости от характера процесса и в общем случае

$$A = P\Delta V. \qquad \text{(III.84)}$$

Температурный коэффициент $\frac{dA}{dT} = \frac{dP}{dT}\Delta V$. Из цикла Карно следует, что

$$\frac{A}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

а при бесконечно малой разности температур

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad Q = T\frac{dA}{dT}. \qquad \text{(III.85)}$$

В нашем случае сообщенная системе через теплопередачу энергия Q является скрытой теплотой фазового перехода, часто обозначаемой λ.

Поэтому

$$\lambda = T\frac{dA}{dT} = T\frac{dP}{dT}dV. \qquad \text{(III.86)}$$

Пренебрегая объемом твердой (соответственно жидкой) фазы в уравнениях (III.81) и (III.82), заменим в (III.86) ΔV на V (объем пара или газа). Исходя из $V = \frac{RT}{P}$. В результате получаем

$$\lambda = T\frac{dP}{dT}\frac{RT}{P} = \frac{dP}{P}\frac{RT^2}{dT} = \frac{d\ln P}{dT}RT^2. \qquad \text{(III.87)}$$

Отсюда получаем уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}. \qquad \text{(III.88)}$$

Неопределенный интеграл уравнения (III.88), записанного в виде

$$d\ln P = \frac{\lambda}{RT^2}dT$$

дает:

$$\ln P_{атм} = -\frac{\lambda}{RT} + B, \qquad \text{(III.89)}$$

$$\lg P_{атм} = -\frac{\lambda_{кал}}{4{,}575T} + C = -\frac{\lambda_{дж}}{19{,}142T} + C, \qquad \text{(III.90)}$$

где B и C — постоянные интегрирования.

Очевидно, что зависимость $\lg P_{атм} = f\left(\frac{\lambda}{T}\right)$ является уравнением прямой линии в координатах $\lg P$ и λ/T, если λ постоянна, причем наклон кривой определяется величиной λ (рис. III.18). Определенный интеграл в этом случае дает

$$\lg\frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda_{кал}}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{и} \quad \lambda = \frac{4{,}575\lg\frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \qquad \text{(III.91)}$$

Уравнения (III.89) и (III.90) целесообразно сопоставить с уравнением (III.73), имея в виду, что $\ln P = \ln K_{P\,(\text{прод})}$, т. е.

$$\ln K_{P,T\,(\text{прод})} = \ln P_T = -\frac{\Delta H_T}{RT} + \frac{\Delta S_T}{R}.$$

Если $\Delta\Sigma C_P = 0$, то $\Delta H_T = \lambda = \text{const}$, $\Delta S_T = \text{const}$ и $\ln P$ — линейная функция от $1/T$.

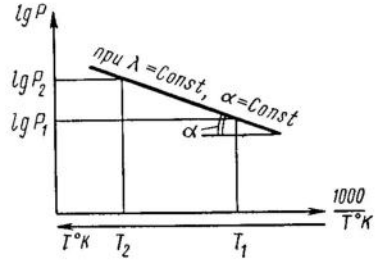


Рис. III.18. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Рассчитаем значения энергии сублимации вольфрама, иода и германия по уравнению (III.91).

Расчет для вольфрама требует наибольшей осторожности, ибо вольфрам труднолетуч и значения упругости пара, замеренные при не очень высоких температурах, могут содержать значительную погрешность. При $T = 2759°$ К $P_W = 2{,}85 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.* При $T = 3124°$ К $P_W = 2{,}70 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.*

Отсюда

$$\lambda_{дж} = \frac{\lg\frac{2{,}70\cdot10^{-4}}{2{,}85\cdot10^{-6}}\cdot 19{,}142}{\frac{1}{2759} - \frac{1}{3124}} =$$

$$= \frac{1{,}976\cdot 19{,}142}{0{,}00036245 - 0{,}00032010} = \frac{37{,}825}{0{,}00004235} = 893\,000\ дж = 213\ ккал/г\cdot ат.$$

Погрешность против наиболее точной современной величины $\pm 5\%$.

Для иода при $T = 318°$ К $P = 1{,}488$ *мм рт. ст.*, при $T = 328°$ К $P = 3{,}084$ *мм рт. ст.*

$$\lambda_{дж} = \frac{\lg\frac{3{,}084}{1{,}488}\cdot 19{,}142}{\frac{1}{318} - \frac{1}{328}} = \frac{0{,}316\cdot 19{,}142}{0{,}0000958} = 63\,200\ дж = 15{,}1\ ккал.$$

Погрешность против наиболее точной современной величины (14,88) $\cong 1\%$.

В случае германия возможности ошибки усугубляются не только погрешностью в измерениях P_{Ge}, но и образованием молекул разного состава Ge_1, Ge_2, Ge_3 и т. п., причем соотношение концентраций последних зависит от температур.

Формальный расчет сталкивается с тем, что в современных работах и значения P_{Ge} при одной и той же температуре очень расходятся. Так, по одной из работ при $T_1 = 1828°$ К $P_1 = 0{,}116$ *мм рт.ст.*, при $T_2 = 1882°$ К $P_2 = 0{,}263$ *мм рт. ст.* По другой работе при $T_1 = 1782°$ К $P = 3{,}47 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.* и при $T = 1885°$ К $P_2 = 1{,}35 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.* (т. е. в 20 раз меньше, чем при 1882° К, и в 7 раз меньше, чем при 1828° К в предыдущем случае).

$$\lambda_{1\ (дж)} = \frac{\lg \frac{0{,}263}{0{,}116} \cdot 19{,}142}{\frac{1}{1828} - \frac{1}{1882}} = \frac{\lg 2{,}27 \cdot 19{,}142}{0{,}00054705 - 0{,}00053135} =$$

$$= \frac{0{,}356 \cdot 19{,}142}{0{,}0000157} = 434\,000\ дж = 103\,700\ кал \text{ (сильно завышено)};$$

$$\lambda_{2\ (дж)} = \frac{\lg \frac{1{,}35 \cdot 10^{-2}}{3{,}47 \cdot 10^{-3}} \cdot 19{,}142}{\frac{1}{1782} - \frac{1}{1885}} = \frac{(\lg 3{,}9) \cdot 19{,}142}{0{,}00056117 - 0{,}00053050} =$$

$$= \frac{11{,}31}{0{,}00003067} = 368\,000\ дж = 87{,}9\ ккал \text{ (близко к современному точному значению)}.$$

В уравнении (III.91) в учебниках вместо $\lg \frac{P_2}{P_1}$ обычно пишется $\lg P_2 - \lg P_1$. Такая замена для расчетов вряд ли целесообразна. Проще найти одно значение логарифма числа $\frac{P_2}{P_1}$, чем два значения логарифмов P_2 и P_1 и их разность.

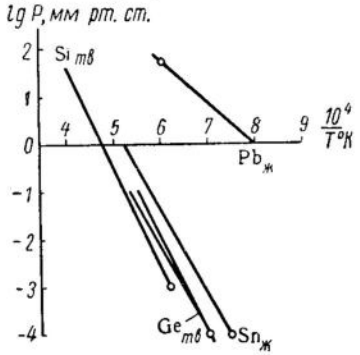


Рис. III.19. Кривые $\lg P = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ для Si, Ge, Sn и Pb

Легко находимая с помощью справочных таблиц значений $1/n$ разность $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ часто приводится к виду $\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$, отчего уравнение (III.91) скорее усложняется, ибо приходится перемножать 2 трехзначных или четырехзначных числа.

Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса вытекает закономерность того, что температурные зависимости упругости пара столь непохожих веществ, как вольфрам и иод, в некотором интервале температур отражаются линейно в координатах $\lg P$ и $1000/T$ (см. табл. III.2).

На рис. III.19 приведены также экспериментальные данные ряда работ по определению температурной зависимости давления пара простых веществ элементов IV группы таблицы Менделеева: Si, Ge, Sn и Pb.

Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса вытекает и эмпирическое правило Трутона: *отношение скрытой теплоты кипения к температуре кипения для различных веществ является величиной одинаковой, т. е.* $\frac{\lambda}{T_{кип}} = \text{const}$.

Из уравнения (III.90) следует, что $\frac{\lambda_{кал}}{T_{кип}} = -4{,}575 \lg P_{атм} + \text{const}$. Так как в точке кипения $P = 1$ *атм* и $\lg P = 0$, то $\frac{\lambda_{кал}}{T_{кип}} = \text{const}$. Из опыта следует, что если выразить λ в калориях, а $T_{кип}$ в °К, то

$$C = \frac{\lambda}{T} = 21 \pm 4\ кал \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}. \qquad (III.92)$$

Очевидно, что если λ выражена в джоулях, то константа

$$C = 4{,}184 \cdot 21 \cong 88 \pm 16\ дж \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}. \qquad (III.93)$$

Для ртути $\lambda = 14{,}58$ *ккал* $\cdot$ *г-ат*$^{-1}$, $T_{кип} = 357°$ С $= 630°$ К, $C = 23{,}1$ *кал* $\cdot$ *град*$^{-1}$ $\cdot$ *моль*$^{-1}$. Для CCl_4 $\lambda = 7170$ *кал* $\cdot$ *моль*$^{-1}$, $T_{кип} = 76{,}7°$ С $= 350°$ К, $C = 20{,}5$ *кал* $\cdot$ *град*$^{-1}$ $\cdot$ *моль*$^{-1}$. Для сероуглерода $\lambda = 6400$ *кал* $\cdot$ *моль*, $T_{кип} = 46{,}2°$ С $= 319°$ К, $C = 20{,}05$ *кал* $\times$ *град*$^{-1}$ $\cdot$ *моль*$^{-1}$.

Изменение температур плавления твердых фаз с изменением давления. Влияние давления на температуру плавления твердых фаз определяется значением производной dT/dP, а более приближенно — отношением конечных разностей $\Delta T/\Delta P$. Заменяя в (III.86) dT/dP на $\Delta T/\Delta P$, а λ на скрытую теплоту плавления q и решая уравнение относительно ΔT, получаем

$$\Delta T = T_{пл} \frac{\Delta P\,(V_ж - V_{тв})}{q} = T_{пл} \frac{\Delta P \Delta V}{q}. \qquad (III.94)$$

Найдем изменение: а) точки плавления олова с изменением давления на ± 10 *атм* и б) точки плавления льда с изменением давления на ± 1 *атм*.

а) ($P = 1$ *атм*) $T_{пл} = 505°$ К. Скрытая теплота плавления $q_{пл} = 14{,}23$ *кал/г*. $\Delta V = V_ж - V_{тв} = 0{,}03894$ *см*^{3}*/г-атом*. Принимая 1 *атм* $= 1\,013\,280$ *дин/см*^{2} и переводя калории в эрги, получаем, что при температуре плавления Sn увеличение давления на 10 *атм* вызывает изменение $T_{пл}$ на

$$\Delta T = \frac{T_{пл} \Delta V \Delta P}{q_{пл} \cdot 4{,}187 \cdot 10^7} = \frac{505 \cdot 0{,}03894 \cdot 1013280 \cdot 10}{14{,}23 \cdot 4{,}184 \cdot 10^7} =$$

$$= \frac{19{,}66 \cdot 1\,013\,280}{14{,}23 \cdot 4{,}184} = \frac{19{,}91}{59{,}54} = 0{,}334°.$$

Найдено 0,328°.

б) Энтальпия плавления воды $q_{пл} = 79{,}78$ *кал/г* и $T = 273{,}16°$. Так как лед легче жидкой воды и $V_ж - V_{тв} = -0{,}091$ *см*^{3} · *моль* $^{-1}$, то повышение давления на 1 *атм* вызовет уменьшение температуры на величину

$$\Delta T = \frac{-273{,}16 \cdot 0{,}091 \cdot 1{,}013280}{79{,}67 \cdot 4{,}184 \cdot 10^7} = -\frac{25{,}18}{3335{,}8} = -0{,}00755°.$$

Найдено 0,0076°. См. рис. III. 9.

§ 27. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЯ ИЗОХОРЫ И ИЗОБАРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ (ВАНТ-ГОФФ)

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона применительно к расчету упругостей пара или давления газа над жидкой или твердой фазой есть по-существу математическое выражение зависимости константы равновесия $K_{P\,(прод)}$ от температуры. Это находит полнейшее подтверждение в выведенных Вант-Гоффом уравнениях *изобары* и *изохоры* химической реакции, причем, например, аналогично уравнению (III.88)

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{Q_P}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{Q_V}{RT^2}. \qquad \text{(III.95)}$$

Интегрируя (III.95) от T_1 до T_2, ($Q_P = \text{const}$, $Q_V = \text{const}$), находим [см. (III.91)] уравнение изобары реакции:

$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{Q_{P\,дж}}{19{,}142}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{Q_{P\,кал}}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{(III.96)}$$

или уравнение изохоры реакции:

$$\lg \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{Q_{V\,дж}}{19{,}142}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{Q_{V\,кал}}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad \text{(III.97)}$$

Существенные трудности при первоначальных расчетах вызывает связь между изменением константы равновесия реакции и знаком ее теплового эффекта. Ориентироваться в этом вопросе помогают следующие соображения. Согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры должно благоприятствовать протеканию э н д о т е р м и ч е с к и х реакций (Q_P отрицательна, ΔH положительна), как это наблюдалось при применении уравнения Клаузиуса — Клапейрона к эндотермическим процессам испарения конденсированных фаз. Поэтому константы равновесия $K_{P\,(прод)}$ для эндотермических процессов будут расти, $K_{P\,(исх)}$ будут падать. $K_{P\,(прод)}$ для экзотермических процессов будут падать, $K_{P\,(исх)}$ расти.

Пример. Реакция

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3; \quad \Delta H^0_{298} = -22{,}080 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$$

процесс экзотермический. Следовательно, $K_{P\,(прод)} = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} P^3_{H_2}}$ с увеличением температуры должна падать, что и наблюдается (см. табл. III. 1). Повышение температуры для реакции синтеза аммиака неблагоприятно.

Из уравнения (III. 96) следует, что ход кривых $\lg K_P = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ для химических реакций должен отображаться прямой линией, как и для кривых $\lg P_{пар} = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ в интервале температур $T_1 - T_2$, в котором $Q = \text{const}$. Если химическая реакция является эндотермической, то и наклоны кривых

$$\lg K_P = f\left(\frac{1000}{T}\right) \text{ и } \lg P = f\left(\frac{1000}{T}\right)$$

должны быть влево: $\lg K_P$ (соответственно $\lg P$) с ростом T (соответственно уменьшением $\frac{1}{T}$ или $\frac{1000}{T}$) растет (рис. III. 18 и III. 19).

§ 28. О ПРИБЛИЖЕННОМ РАСЧЕТЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Если тепловой эффект реакции заметно изменяется с температурой, то для строгого расчета $\lg K_P$ необходимо найти ΔG_T по уравнению (III.53) и из значений ΔG_T по уравнению (III.63 — III.64) величины $\lg K_P$.

В ряде случаев необходимо быстро оценить значение $\lg K$ при достаточно высоких температурах или осуществить расчет системы, для которой ход теплоемкости при таких температурах не известен.

В курсах физической химии рассматриваются методы приближенных вычислений. Некоторые из них мы здесь приведем.

Приближенное уравнение Нернста. Напишем уравнение реакции так, чтобы она была экзотермической:

$$A + B = C + D + Q_P \text{ кал},$$

где Q_P — тепловой эффект реакции (в *кал*) при 298° К. Тогда

$$\lg K_{P\,(исх)} = -\frac{Q_P}{4{,}575T} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \lg T + \Sigma\nu j. \qquad \text{(III.98)}$$

Здесь $\Sigma\nu$ — число молей исходных газообразных веществ минус число молей газообразных продуктов реакции, $\Sigma\nu j$ — сумма условных химических постоянных исходных газообразных веществ минус сумма этих постоянных газообразных продуктов реакции.

Очевидно, второй и третий члены заменяют энтропийный член уравнения (III.71), который прямо зависит от разности числа газообразных молей исходных компонентов и продуктов реакции. Мо-

лярная энтропия газа гораздо больше, чем твердой фазы того же состава. Она в первую очередь определяет значения ΔS_T и член $T\Delta S_T$. Для большинства газов условная химическая постоянная примерно равна 3 (для одноатомных газов 1,5, для водорода 1,6).

Уравнение (III.99) дает более удовлетворительные результаты при $\Sigma\nu = 0$ или в крайнем случае ± 1 и не очень высоких значениях T. Например, для реакции

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 + 41\,500 \text{ кал.}$$

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{41500}{4{,}575T} + 1{,}75 \lg T + 3.$$

Решая это уравнение относительно T, найдем $T°$ К, при которой $P_{CO_2} = 1$ *атм* и $\lg P_{CO_2} = 0$.

$$T_{выч} = 1089° \text{ К}, \quad T_{эксп} = 1176° \text{ К}.$$

Первое приближение Улиха:

$$\lg K_{P\,(исх)} = \frac{\Delta H^0_{298}}{4{,}575T} - \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}575}. \qquad \text{(III.99)}$$

Рассчитаем температуру T_x, при которой $P_{CO_2} = 1$ *атм* и $\lg K_P = \lg P_{CO_2} = 0$. $\Delta S^0_{298} = S_{298,CaCO_3} - S_{298,CO_2} - S_{298,CaO} = +22{,}1 - 50{,}2 - 9{,}6 = -37{,}7$ *э. е.*

$$\Delta H^0_{298} = -41\,500 \text{ кал}; \quad T_x = \frac{41\,500}{37{,}7} = 1101° \text{ К},$$

т. е. лучше, чем по уравнению (III.98).

Другие, хотя и несколько более сложные, приближения, но дающие лучшие результаты, в частности метод М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана, приводятся в курсах физической химии (см., например, [20], [35]).

Большой интерес представляют методы с р а в н и т е л ь н о г о р а с ч е т а термодинамических функций и различных свойств веществ, развитые в основном в советской литературе. В 1932 г. [22] была показана возможность характеристики химических свойств элементов по разности тепловых эффектов образования хлоридов и оксидов и расчета энергий решеток оксидов из энергий решеток хлоридов. В последние годы трудами В. А. Киреева, М. Х. Карапетьянца и др. авторов этот путь превратился в интересную область термодинамики (см. [21]).

§ 29. О СТАТИСТИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭНТРОПИИ

Существенный вклад в понимание законов термодинамики был сделан в начале XX столетия в результате развития статистической физики. С точки зрения статистической физики термодинамическое равновесие отвечает такому состоянию системы, которое является наиболее вероятным. Статистический метод в термодинамике дает очень хорошие результаты при условии, что количество частиц в системе весьма велико.

Теория вероятности различает вероятность математическую и термодинамическую. Математическая вероятность простого события определяется правильной дробью, определяющей отношение числа ожидаемых случаев некоторого события к числу всех реализующихся случаев. Если в урне имеется 20 шаров и один из них черный, то на 20 извлеченных шаров придется 1 черный, и вероятность, что будет извлечен черный шар, равна 1/20, т. е. 0,05.

Математическая вероятность сложного события (например, того, что при одновременном извлечении по 1 шару из двух таких урн будут вынуты оба черных шара) равна произведению вероятностей простых событий; в нашем примере

$$\frac{1}{20} \cdot \frac{1}{20} = \frac{1}{400} = 0{,}0025.$$

Важно, что чем больше общее число случаев, тем точнее соблюдаются выводы статистики. Если извлекать черные шары из урны, содержащей 190 белых и 10 черных хорошо перемешанных шаров, то может оказаться, что в числе первых 20 извлеченных шаров не окажется ни одного черного. По извлечении же 20 000 шаров из 190 000 белых + 10 000 черных шаров число вынутых черных будет близко к 1000, т. е. к 1/20.

Термодинамическая вероятность определяется очень большим числом и имеет иной смысл. Данное макросостояние системы, содержащей очень большое число молекул, определяется, как мы знаем, температурой, давлением, внутренней энергией и т. п. Это макросостояние может быть реализовано при различном распределении энергии между отдельными молекулами. Термодинамическая вероятность определяется числом микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Так как число микросостояний колоссально, соответственно числу молекул, то термодинамическая вероятность выражается очень большим числом.

Наибольшая термодинамическая вероятность, т. е. наибольшее число микросостояний, с которым реализуется данное макросостояние, соответствует равновесному состоянию системы.

Задача распределения частиц по энергиям решается по-разному в зависимости от того, различимы частицы друг от друга или нет. Если частицы можно считать неразличимыми, как, например, однородные молекулы, то мы имеем дело с распределением Максвелла—Больцмана.

Для иллюстрации самого понятия термодинамической вероятности и его связи с понятием энтропии прибегнем к простой модели. Примем, что молекулы распределяются по ячейкам энергетического фазового пространства в координатах положения dx, dy и dz и импульсов $d(mv_x)$, $d(mv_y)$, $d(mv_z)$. В ячейку попадают молекулы, параметры которых находятся между x и $x + dx$ и т. д. Такое пространство является шестимерным.

Рассмотрим различные случаи распределения молекул по ячейкам фазового пространства и найдем их термодинамическую вероятность, т. е. количество микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, а именно — количество комбинаций, с помощью которых такое пространственное распределение может быть осуществлено.

Известно, что для N частиц число возможных перестановок равно факториалу $N!$, например для 8 частиц $8! = 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 40320$. Однако действительное количество перестановок W в нашем случае меньше, ибо перестановки, при которых лишь меняются местами частицы внутри фазовых ячеек, должны исключаться как дающие неразличимые состояния.

Рассмотрим для иллюстрации следующий пример: пусть имеется всего 8 частиц. Их распределение по 6 фазовым состояниям может быть различным (рис. III. 20). Если в первой ячейке N_1 частиц, в следующей N_2 и т. д. до N_i, причем $N = N_1 + N_2 + N_3 + \ldots + N_i$, то количество различных распределе-

ний, а значит и термодинамическая вероятность, равны

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!N_3!\ldots N_i!}. \qquad \text{(III.100)}$$

Отсюда для случаев a, b, c, d, e (рис. III. 20):

$$W_a = \frac{8!}{1\cdot1\cdot1\cdot1\cdot2\cdot2} = \frac{40\,320}{4} = 10\,080,$$

$$W_b = \frac{8!}{2\cdot3!\cdot3!} = \frac{40\,320}{72} = 560,$$

$$W_c = \frac{8!}{1\cdot3!\cdot4!} = \frac{40\,320}{144} = 280,$$

$$W_d = \frac{8!}{4!\cdot4!} = \frac{40\,320}{576} = 70,$$

$$W_e = \frac{8!}{5!\cdot3!} = \frac{40\,320}{720} = 56.$$

Сопоставление случаев a, b, c и d приводит нас к важным выводам: наиболее велика термодинамическая вероятность возможно более равномерного распределения частиц по фазовым ячейкам (случай a). Чем больше пустых или малозанятых ячеек наряду с многократнозанятыми, тем меньше термодинамическая вероятность такого состояния (ср. d). Сравним случаи d и e: занято всего по две ячейки из 6, но в случае d частицы распределены поровну $(4 + 4)$, в случае e — неравно $(5 + 3)$. Вероятность второго случая меньше, чем первого. При одном и том же количестве занятых ячеек термодинамическая вероятность тем больше, чем равномернее распределение частиц по ним.

Симбатно W меняется и энтропия S, т. е. $S = f(W)$. Если система слагается из двух независимых друг от друга систем с энтропиями S_1 и S_2 (например, механические смеси), то $S = S_1 + S_2$ (энтропия в этом случае аддитивна). Следовательно,

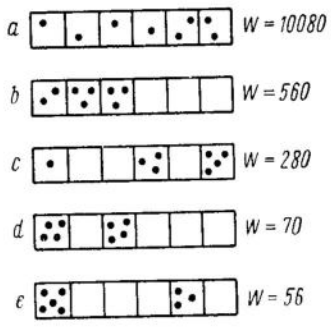


Рис. III.20. Значение термодинамической вероятности

$$S = f(W_{1,2}) = f(W_1) + f(W_2). \qquad \text{(III. 101)}$$

Но вероятность сложного события равна произведению вероятностей простых событий, т. е.

$$W_{1,2} = W_1 \cdot W_2. \qquad \text{(III. 102)}$$

Из (III. 101) и (III. 102) следует характер функции $S = f(W)$:

$$S = k \ln W, \qquad \text{(III. 103)}$$

ибо именно логарифм произведения равен сумме логарифмов множителей.

Постоянная уравнения (III. 103) — постоянная Больцмана k — равна $k = \frac{R}{N_0} = 1{,}38042 \cdot 10^{-16}$ *эрг·град*$^{-1}$ $= 1{,}38042 \cdot 10^{-23}$ *дж·град*$^{-1}$; R — газовая постоянная $= 8{,}3143$ *дж·моль*$^{-1}$*·град*$^{-1}$, N_0 — число Авогадро, равное $6{,}024 \cdot 10^{23}$. Постоянная Больцмана имеет в физике и химии весьма широкое применение.

Статистическая интерпретация энтропии и второго закона термодинамики дана Больцманом. Важность этого подхода исключительна. Если первый закон имеет самое широкое значение в естествознании макро- и микромира (при условии

учета поправок на основе теории относительности), то второй закон как закон статистический наталкивается на серьезные ограничения: имеется некоторая вероятность, что в тех или иных системах может иметь место не увеличение, а уменьшение энтропии.

Степень отклонения и вероятность отклонения от этого закона тем больше, чем меньше рассматриваемая система. Небольшие, но широко наблюдаемые случайные микроотклонения (флюктуации) всегда имеют место в микромире. Чем меньше исследуемый объем и тем самым количество молекул, тем больше эффект флюктуаций. В объемах порядка 10^{-15} *см*^{3}, содержащих в стандартных условиях $6 \cdot 10^5$ молекул, эффект флюктуаций уже весьма ощутим. В электронике проблема флюктуаций очень велика; с ней связана, в частности, задача устранения шумов радиоаппаратуры. Термодинамическим примером флюктуаций является броуновское движение (наблюдаемое под микроскопом движение очень мелких взвешенных частиц диаметром, например, 10^{-4} — 10^{-5} *см* под влиянием ударов налетающих молекул). Это наглядное проявление ограничения применимости второго закона в микромире: энергия теплового движения молекул переходит в работу смещения суспендированных частиц в условиях, когда в макросистеме установилось тепловое равновесие. Для изолированных же систем, состоящих из немногочисленных частиц, второй закон вообще теряет смысл.

Увеличение энтропии во всех известных естественных процессах привело Клаузиуса к объединенной формулировке 1-го и 2-го законов термодинамики: «Энергия мира постоянна, энтропия мира растет». Как формулировка закона сохранения первая часть этого положения правильна, вторая — ложна. Из последней был сделан антинаучный вывод о тепловой смерти Вселенной в результате роста энтропии, влекущего за собой деградацию энергии. См. § III. 18.

На неправильность такого вывода, исходя из принципиальных соображений, указывал еще Энгельс, а затем В. И. Ленин. Больцман показал, что статистический характер второго закона обусловливает не только неприменимость его к явлениям ультрамикромира, но и к процессам, раскрывающимся в бесконечных масштабах Вселенной. См. статью М. Смолуховского [34].

Таким образом, уже в начале XX в. было очевидно, что утверждение о тепловой смерти Вселенной абсурдно и с философской стороны (ибо непозволительно распространяет закон, справедливый, хотя и для больших, но конечных систем на бесконечную Вселенную и открывает лазейку для подразумевания роли бога в сотворении мира) и с научной (ибо не учитывает статистического характера второго закона).

Современные открытия существенно дополняют новыми аргументами тезисы о неправильности постулата Клаузиуса. Здесь следует указать на возможность образования, например, под давлением света из холодной распыленной звездной материи новых горячих звезд (небесных тел), что связано с переходом энергии от холодных тел к горячим и с уменьшением энтропии. В основе многих процессов звездообразования несомненно лежит и закон Эйнштейна, закон эквивалентности энергии и массы, предусматривающий возможность того, что масса вещества даже близкого по температуре к абсолютному нулю, переходит в энергию, вызывая образование раскаленной плазмы, звездных тел. Наконец и представления об античастицах — частицах антимира, которые, сталкиваясь с «нормальными» частицами, являются источниками выделения количества энергии, эквивалентного дефекту массы, заставляют нас ограничивать применимость 2-го закона некоторыми (например, обычными химическими) процессами в достаточно больших, но конечных масштабах в земных условиях, что для наших практических целей пока вполне достаточно. Взяв за исходную единицу 1 атом, можно сказать, что второй закон термодинамики для химических реакций практически применим в пределах от 10^{10} до 10^{50} атомов.

Первое из этих чисел очень мало: 10^{10} атомов, например, железа составляют по весу около 10^{-12} *г*. Второе число: 10^{50} атомов железа составят примерно 10^{26} *г-ат* $= 50 \cdot 10^{20}$ *т*, что близко к весу земного шара. Таким образом, в этих «небольших» по сравнению с космосом границах сегодня заключены все масштабы

химических процессов, с которыми мы реально имеем дело на нашей планете и для которых второй закон применим. Стоя на пороге эры интенсивного проникновения в космос, благодаря прежде всего замечательным успехам советской науки мы имеем все основания ожидать в ближайшее время новых открытий в области содержания и границ применимости законов термодинамики и прежде всего второго закона.

§ 30. О СТАТИСТИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА

В главе II мы познакомились с различными типами дефектных структур кристаллов (структуры типа Шоттки, типа Френкеля и др.). При всем их различии в структурном отношении, они все же очень сходны с точки зрения энергетики процессов их образования это — процессы эндотермические. Увеличение внутренней энергии системы, требующееся для их протекания, можно рассматривать как энергию диссоциации. Так, образование структур типа Шоттки может описываться реакцией диссоциации атома в узле на вакансию и атом на поверхности, например $[A] + E_f = [\ ] + A_{пов}$; образование структур типа Френкеля — как диссоциация атома в узле на вакансию и атом в междуузлии $[A] + (\ ) + E_f = [\ ] + (A)$ и т. д. Соответствующее увеличение внутренней энергии системы обозначено E_f. Процессы подобного рода связаны с увеличением так называемой конфигурационной энтропии, обусловленной разным расположением атомов в решетке.

Образование структур типа замещения примесью связано обычно с увеличением энергии системы ΔE за счет введения атома в решетку. Их образование протекает с увеличением энтропии за счет энтропии растворения, чаще называемой энтропией смешения. Расчет подобных эффектов очень важен для теории кристаллической решетки,и мы вернемся к нему в главе IV. Здесь мы ограничимся указанием, что подобные расчеты осуществляются на основе уравнения Больцмана, широко применимого для любых агрегатных состояний.

Исследуя распределение энергии молекул в газе, Больцман пришел к выводу, что число молекул n, энергия которых больше некоторого значения E, относится ко всему числу молекул N как

$$C = \frac{n}{N} = A \exp(-E/kT), \qquad \text{(III. 104)}$$

причем предполагается, что $n \ll N$.

Очевидно, что, исследуя, например, процесс образования вакансий,по Шоттки или Френкелю, мы можем охарактеризовать концентрацию вакансий C_T аналогичным выражением

$$C_T = \frac{n}{N} = A \exp[-E_f/kT]$$

или выведенными из него (для учета тех или иных тонкостей), где E_f — энергия образования вакансий.

На этой базе развивается статистическая термодинамика дефектов кристаллической решетки (некоторые примеры см. гл. IV).

§ 31. СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Некоторые виды дефектов в решетках реальных кристаллов (типа структур Шоттки или Френкеля) не связаны с изменением химического состава и не ставили перед химией вопросов о пересмотре основных стехиометрических законов. Структуры замещения или внедрения, т. е. твердые растворы первого или второго рода, прекрасно укладываются в широко известную картину диаграмм состояния с областями твердых растворов. Существование твердых растворов также не вносило неясностей в освещение стехиометрических законов химии (закона постоянства состава, закона простых и кратных отношений и др.). В самом деле образование, например, дистектики с двусторонней областью твердых растворов легко совместимо с представлениями, развитыми Н. С. Курнаковым [23]. В соединении постоянного состава, например AB, растворяются как A, так и B (см. § II.16); возникает твердый раствор, фаза переменного состава, дальтонид, отличающаяся тем, что соединение постоянного состава, например AB (дальтоновская точка), на котором основана фаза, лежит в пределах области ее гомогенности (см. рис. II.12, *а*). Если соединение, на котором основана фаза, лежит вне пределов области гомогенности фазы, такая фаза называется бертоллидной [24] (рис. II.12, *b*). Бертоллиды этого типа мы предложили называть бертоллидами Курнакова. Они образуются элементами Sb, Bi, Pb, Tl, Sn, Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Co, Fe [25] (например, γ-фаза системы Pb — Tl) и имеют характер сплавов.

Но рентгенографические исследования в течение 1925—1935 гг. показали, что многие химические соединения образуют структуры вычитания (см. рис. II.2, *с*), например AB_{1-y}, как в случае TiC_{1-y}, TaC_{1-y} и т. д. С геометрической и кристаллографической точек зрения проблема выглядит крайне просто: часть узлов в подрешетке, допустим металла или неметалла, не занята, возникли вакансии.

С химической же точки зрения положение весьма осложнилось. Пока такие фазы обнаруживались среди интерметаллических соединений, соединений неопределенных (по Менделееву), факты не шли вразрез со стехиометрическими законами химии. Но оказалось, что структуры вычитания образуют оксиды, сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, гидриды и другие классы соединений, издавна причислявшиеся к определенным. А это значит, что либо состав определенных соединений может быть переменным, тогда как будто теряют смысл законы постоянства состава, простых и кратных отношений и т. д., либо такие соединения теряют право именоваться соединениями.

Уважение к химическим традициям мало волновало кристаллографов и кристаллохимиков, что и нашло широкое отражение в науч-

ной печати: «состав кристалла определяется геометрическим планом решетки» (подвергнуто нами критике в [27] и [19], стр. 1461).

«Законы постоянства состава и простых и кратных отношений выглядят теперь скорее как тривиальные малозначительные следствия геометрических требований, нежели как глубокие и фундаментальные отражения законов природы» ([26], стр. 86). Это течение в кристаллохимии мы назвали в свое время «геометризацией материи». Оно было ошибочно в той мере, в какой в его основе лежали попытки подмены законов химии законами геометрии вместо творческого синтеза закономерностей и взглядов обеих дисциплин [9].

В свою очередь многие курсы химии и справочники грешат излишним консерватизмом. Их авторы искренне полагали, что справедливо защищают роль и значение законов постоянства состава, простых и кратных отношений и периодического закона в том его аспекте, который требует скачкообразного изменения составов определенных соединений с целочисленными стехиометрическими индексами (например, AB_x по мере перехода от группы к группе: NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6), умалчивая о том, что во многих случаях возникают нецелочисленные индексы, а формулы соединений не отвечают приводимым в учебниках. Автором был дан подробный критический обзор этих взглядов (см. [9], [19], [27—31]). Ниже мы остановимся только на некоторых важнейших выводах [9] и др.

Классическая формулировка стехиометрических законов не принимала во внимание агрегатного состояния. Соединением считалось вещество, образованное разнородными атомами, наименьшее количество которого представлено молекулой. Молекулы рассматривались как кирпичики, из которых слагается вещество в любых агрегатных состояниях.

Сегодня совершенно невозможно отвлечься от агрегатного состояния: *все вещества в парообразном или газообразном состоянии состоят из молекул. Но далеко не все вещества состоят из молекул во всех агрегатных состояниях.*

Во всех случаях молекулярной структуры основные стехиометрические законы химии остаются в силе: образуются соединения с целочисленными стехиометрическими индексами, вытекающими из периодической системы. Молекулы являются одной из типичных форм существования химического соединения, но не единственной.

И в отсутствие молекулярной структуры закон постоянства состава и другие стехиометрические законы могут в отдельных случаях соблюдаться и соблюдаются, в частности, для некоторых немолекулярных кристаллов с ионной и даже металлической и ковалентной связями.

В случае немолекулярных кристаллов понятие молекул лишено физического смысла. Электронная плотность перераспределена. Уже не молекула, а фаза, т. е. коллектив из N_0 (числа Авогадро)

атомов, определяет свойства кристаллической решетки. Это один из ярких примеров перехода количества в качество. Ничтожные примеси влияют не локально, а на весь кристалл. Даже при постоянных составе и типе решетки атомы по-разному могут занимать узлы и междуузлия, образуя различные реальные структуры, вследствие чего реальные твердые фазы при одном и том же фактическом составе могут иметь совершенно различные свойства в зависимости от условий образования.

В случае реальных твердых фаз классическое определение фазы (гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела), как это отмечалось в [19, стр. 219], не может быть признано точным. Даже при одном и том же химическом составе твердые фазы могут различаться количеством незанятых узлов решетки, а в некоторых случаях и междуузлий. Они могут различаться также (в случае двух или более видов атомов) упорядоченным или неупорядоченным и вообще различным размещением атомов. Наконец, в случае фазовых переходов, например энантиотропного характера, по обе стороны от точки перехода могут сохраняться очаги термодинамически неустойчивой структуры. Фазы переменного состава могут отличаться еще и разным соотношением количеств разнородных атомов.

Таким образом, унаследованный от классической химии и широко распространенный в настоящее время подход, принимающий, что где бы и как бы данное соединение ни получалось, его состав и свойства одни и те же, в общем случае н е о б о с н о в а н [9].

Фазы переменного состава образуются и в случае кристаллов, ранее считавшихся ионными и фазами постоянного состава, например, AgI или CaF_2. Поэтому соединения, считавшиеся фазами постоянного состава, часто подлежат проверке, не являются ли они в действительности фазами переменного состава. Надо считать принципиальной ошибкой приписывание целочисленных стехиометрических составов немолекулярным кристаллам без проверки и доказательства прецизионными методами химического и рентгеновского фазового анализа и др.

Отсюда вытекает необходимость изменения принятой формулировки закона постоянства состава и закона кратных отношений. Она должна быть изложена, как нам кажется, примерно в следующем виде (см. [9]).

Если соединение имеет в данном агрегатном состоянии м о л е к у л я р н у ю структуру (пар, молекулярный кристалл и т. п.), то его химический состав (состав молекул) при данном изотопном составе исходных простых веществ остается о д н и м и т е м ж е независимо от метода получения. Если же в твердом агрегатном состоянии соединение не имеет молекулярной структуры, то в зависимости от с т р о е н и я а т о м о в и вытекающего отсюда с т р о е н и я ф а з ы и характера х и м и ч е с к о й с в я з и в н е й

состав соединения и его свойства могут сильно зависеть от путей синтеза. Даже при одном и том же составе свойства могут сильно зависеть от условий образования.

Закон кратных отношений должен получить примерно следующую формулировку.

Если два элемента образуют между собой несколько соединений, имеющих молекулярную структуру (пар, молекулярные кристаллы и т. п.), т. е. более обще — подчиняющихся закону постоянства состава, то весовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же весовым количеством другого, относятся друг к другу как небольшие целые числа (например, N_2O, NO, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5).

Если же все или только некоторые из этих соединений в твердом агрегатном состоянии не имеют молекулярной структуры, то количество одного элемента, соединяющееся с одним и тем же количеством другого, могут относиться между собой как дробные числа (например, оксиды титана: $TiO_{0.7\ 1.3}$; $TiO_{1.45-1.56}$; $TiO_{1.7-1.8}$; $TiO_{1.9-2.0}$).

Формула задачи физико-химического анализа: «исследование зависимости: состав — свойство» превращается в формулу: «исследование зависимости: условия образования — состав — строение — свойства», которая должна быть расшифрована так: установление связи между условиями образования, химическим и фазовым составом системы, химическим составом и строением отдельных фаз и их свойствами.

Понятие молекулярный вес (М. В.) в случае молекулярных структур отвечает строению таких веществ и вполне может применяться. В случае немолекулярных структур это понятие не отвечает химическому строению фазы и в этом случае не должно применяться.

Целесообразно заменять его в этом случае понятием *формульный вес* (Ф. В.), *который равен сумме атомных весов, умноженных на фактические стехиометрические индексы, отвечающие химической формуле вещества.* Например, $TaC_{0.85}$: Ф. В. $= 180{,}95 + 12{,}01 \cdot 0{,}85 = 191{,}16$.

Исследование реальных твердых фаз требует обязательного сочетания прецизионного рентгеновского и других методов фазового анализа, точного химического анализа не только суммарного состава препарата, но и отдельных фаз, изучения строения, физических и термодинамических свойств отдельных фаз на одних и тех же объектах, образцах. К сожалению, это до сих пор не соблюдалось. Одни исследовали строение, другие — свойства образцов, полученных в разных местах и в разных условиях. В результате возникали несопоставимые данные, обесценивался в научном и практическом отношениях труд сотен исследователей.

Химические формулы, относящиеся не к действительным составам фаз, а к возможной смеси последних, т. е. суммарные формулы целесообразно писать в кавычках.

Недопустимо распределять найденный химическим анализом суммарный состав системы по «предполагаемым» фазам, не доказанным экспериментально (рентгенографическим и другими методами), а также приписывать стехиометрическим индексам в формулах отдельных фаз произвольные, обычно целочисленные значения, как это было сделано, например, в термодинамических исследованиях Хэмфри [32].

Создание современной общей теории реальных твердых фаз, особенно фаз переменного состава, устанавливающей зависимости состав — строение — свойство (в изложенном выше смысле), тормозится широко распространенными в практике и в литературе нарушениями изложенных выше требований.

Если исходить из того, что соединению всегда присущ постоянный состав, возникает множество недоразумений при определении понятия «химическое соединение», о которых говорилось выше. Кроме того, окажется, что в ряде классов сложных веществ, например в карбидах или нитридах, почти нет химических соединений, в отличие от хлоридов, что тоже вряд ли правильно.

Н. С. Курнаков ([23], стр. 56—59) дал следующую формулировку понятия химического соединения: «Химический индивид, принадлежащий определенному соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярной точкой, т. е. инвариантом состава при превращениях равновесной системы». Здесь сингулярная точка — это не геометрический инвариант, а химический инвариант состава. Сохраняя это понимание сингулярной точки и потому именуя ее дальтоновской (во избежание недоразумений), как это делал и Н. С. Курнаков, автор в [9] дал следующую формулировку, согласно которой к химическим соединениям отнесены лишь те фазы переменного состава, которые резко отличаются по строению и свойствам от исходных простых веществ: «Химические соединения это сложные вещества, существующие в виде а) фаз постоянного состава (молекулярные и др. структуры), б) дальтоновских точек фаз переменного состава, в) фаз переменного состава, не имеющих дальтоновских точек, но резко, скачком отличающихся по строению (и свойствам) от исходных простых веществ». В таком случае не являются химическими соединениями фазы переменного состава, образующиеся, например, при растворении водорода в палладии или углерода в тантале с сохранением исходных решеток металлов и постепенным изменением свойств.

Относятся к химическим соединениям, например, β- и γ-фазы карбида тантала (гексагональная и кубическая гранецентрирован-

ная). Согласно [9], формулы таких соединений следовало бы писать так: (β-фаза) $TaC_{0,38 \div 0,50}$. «Тем самым был бы положен конец многим недоразумениям, имеющим место в настоящее время, и, в частности, приписыванию формулам таких веществ целочисленных индексов. Это означало бы, что не все фазы переменного состава могут рассматриваться как химические соединения, и в то же время не все химические соединения имеют обязательно постоянный состав, т. е. лишний раз подчеркнуло бы необходимость детального изучения строения, состава и свойств фаз переменного состава в указанном выше смысле».

§ 32. СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Одна из важнейших проблем, связанных с соединениями переменного состава, — это их термодинамическая характеристика. Дело в том, что термодинамическая характеристика системы предусматривает прежде всего точное написание уравнения, описывающего начальное и конечное состояния системы, в которой протекает реакция или установилось химическое равновесие. Очевидно, главным условием для точного составления уравнения являются правильные формулы компонентов в том или ином фазовом состоянии и выведенные на основе правильных их формул химические коэффициенты. Это азбучное положение химической термодинамики в исследованиях соединений переменного состава систематически нарушалось, что нашло отражение в учебниках, монографиях и справочниках. В [28, 29, 30, 31] на примере конкретных реакций была показана недопустимость такого подхода, а в [31] показан ряд ошибок известного издания Национального бюро стандартов США, циркуляра № 500 (1952 г.).

Приведем примеры.

1. Реакции образования кубических карбида титана и тантала из простых веществ описывались в американской литературе, например [32], так:

$$Ti + C = TiC \quad \Delta H^0_{298} = -54{,}0 \ ккал/ф.\ в.$$
$$Ta + C = TaC \quad \Delta H^0_{298} = -38{,}0 \ ккал/ф.\ в.$$

В исследовании строения и термодинамики карбидов тантала было показано [28], что при этом образуются карбиды нестехиометрического состава:

$$Ta + (1 - y)\,C = TaC_{1-y},$$

где y — величина, достигающая 0,4. Иначе говоря, кубический карбид тантала с гранецентрированной решеткой может содержать до 40% вакансий в подрешетке углерода. При $y = 0$, т. е. при экстраполяции к стехиометрическому составу TaC, $\Delta H^0_{298} = -36$ *ккал/ф. в.* С увеличением y ΔH^0_{298} резко падает.

Симбатно уменьшению ΔH^0_{298} падает значение периода идентичности карбида тантала от 4,460 до 4,420 Å, изменяется электропроводность и т. д. В [28]

были высказаны принципиальные возражения против термодинамических исследований карбида титана в работах Хемфри, причем карбиду приписывался постоянный состав.

Из наших исследований вытекал принципиальный вывод о методологической и методической недопустимости термодинамических исследований, в которых допускается вопреки истинному положению дел произвольное написание целочисленных стехиометрических индексов фаз и стехиометрических коэффициентов уравнений реакций с последующим расчетом термодинамических функций по этим неверным уравнениям.

2. Реакция образования и распада нитрида циркония во всей мировой литературе до последнего времени описывалась уравнением

$$ZrN = Zr + {}^1/_2N_2, \quad \Delta H^0_{298} = -82{,}2 \ ккал$$

(см. Справочник химика, т. I. Госхимиздат, 1962, стр. 836). Так же как в случае распада карбоната кальция $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $\Delta H^0_{298} = -26{,}1$ *кал*, реакция распада нитрида циркония по приведенному уравнению должна вести к моновариантному равновесию, т. е. каждой заданной температуре должно отвечать строго определенное равновесное давление P_{N_2} (аналогично P_{CO_2}). В действительности, все обстоит не так. Как показано в [30], распад ZrN стехиометрического состава протекает по уравнению

$$ZrN \rightleftharpoons ZrN_{1-y} + \frac{y}{2} N_2.$$

Причем не образуется фаза металлического циркония Zr вплоть до очень больших значений y. В системе есть только одна твердая фаза ZrN_{1-y}, имеющая очень широкую область гомогенности — до $y = 0{,}42$. Число степеней свободы, следовательно, равно не 1, а 2: $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$, равновесие бивариантное: при заданной температуре T равновесное давление P зависит еще и от состава, т. е. от $1 - y$. В равной мере для получения некоторого точно определенного состава ZrN_x необходимы строго определенные и температура и давление. Иначе говоря, одно лишь строгое поддержание температуры синтеза без контроля давления не может обеспечить получение соединений заданного состава в пределах области гомогенности.

Изучение энтальпии и свободной энтальпии образования нитрида циркония как функций y привели к табл. III. 4.

Таблица III.4

Зависимость стандартной энтальпии, свободной энергии образования и энтропии нитрида циркония от химического состава фазы по [30]

Нитрид циркония	$-\Delta H^0_{298}$, ккал	ΔS^0_{298}, *э. е.*	$-\Delta G^0_{298}$, ккал
$ZrN_1O_{0.04}$	90,7	—22,9	81,1
$ZrN_{0.89}O_{0,03}$	84,5	—20,4	76,3
$ZrN_{0.74}O_{0,00}$	72,2	—16,5	67,3
$ZrN_{0.69}O_{0,00}$	68,7	—15,4	64,1
$ZrN_{0.56}O_{0,02}$	56,1	—12,7	52,3

Большинство полупроводниковых соединений — фазы переменного состава (см. гл. VI). Непонимание особых условий химического равновесия, характерных для подобных фаз, имело и имеет следствием (за последнее десятилетие) множество теоретических и экспериментальных ошибок, тормозящих развитие производства полупроводников. Их можно было бы избежать, поскольку, например, указанные наши выступления в советской литературе о недостатках развития современной термодинамики соединений переменного состава начались с 1954 г. К сожалению, инженеры радиоэлектроники были далеки от изучения химической термодинамики в ее современном виде. см. [9], [28—31].

Вопросы и задачи

1. Определите задачи химической термодинамики.
2. Что такое физико-химические и химические превращения?
3. Чем характеризуется термодинамическая система?
4. Какие параметры относятся к интенсивным, какие — к экстенсивным?
5. Какие условия называются стандартными?
6. Какие системы называются изолированными и какие — изолированными, находящимися в равновесии? Как различаются стабильные, метастабильные, лабильные системы?
7. Дайте определение изотермических, адиабатических, изобарических и изохорических процессов.
8. Дайте определение термодинамических функций внутренней энергии и энтальпии.
9. Дайте определение понятия грамм-атомной и молярной теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении.
10. Сформулируйте первый закон термодинамики и закон Гесса как следствие из него.
11. Что такое дефект массы?
12. Напишите и объясните, как зависит энтальпия реакции от температуры. Как найти интеграл $\int_{T_1}^{T_2} C_P dT$?
13. Сформулируйте и объясните закон действия масс. Как связаны между собой K_P и K_C?
14. Сформулируйте принцип Ле-Шателье и приведите примеры его применения.
15. Каков характер кривых экспериментально найденной зависимости $\lg K_P$ или $\lg P$ от $\left(\frac{1000}{T}\right)$?
16. Разъясните смысл закона распределения.
17. Сформулируйте правило фаз. Определите число степеней свободы в тройной точке однокомпонентной системы. Приведите пример.
18. Укажите, как различаются значения числа степеней свободы в реакциях диссоциации карбоната кальция и нитрида циркония.
19. Как связаны между собой энтальпия и свободная энтальпия реакции?
20. Чему равно изменение энтропии системы с нагреванием? Как найти этот интеграл?
21. Чему равна при абсолютном нуле энтропия фазы?
22. При каких условиях становится справедлив принцип Бертло?

23. Рассчитайте по справочным данным изменение энтропии реакций: $C_{гр} + \frac{1}{2} O_2 = CO$; $Pb_{тв} + \frac{1}{2} S_{2(пар)} = PbS$; $Si_{тв} + O_2 = SiO_{2\,кварц}$.
24. Напишите уравнение Гиббса—Гельмгольца. Чему равна производная $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$?
25. Благоприятно ли протеканию реакции, идущей с малым положительным значением ΔH_T, сильно положительное значение ΔS_T?
26. Напишите и объясните уравнение зависимости ΔG реакции от температуры.
27. Дайте определения и примеры фазовых переходов первого и второго рода. Чему равен тепловой эффект фазового перехода первого рода? Что такое ламбда-кривые? Приведите примеры.
28. Напишите уравнение изотермы химической реакции. В каких случаях перед ΔG стоит знак «минус»?
29. Что такое активность и летучесть компонента?
30. Напишите уравнения Клаузиуса—Клапейрона, изохоры и изобары химической реакции. Имеется ли между ними сходство? См. § 26.
31. Как изменяются с температурой константы равновесия и концентрации продуктов эндотермических и экзотермических реакций?
32. Можно ли рассчитать скрытую теплоту испарения λ, если известны упругости пара при двух температурах. Какой вид имеет график этой зависимости, если λ в этом интервале температур практически постоянна?
33. Приведите приближенные уравнения для расчета зависимости констант равновесия с температурой.
34. Как связана величина энтропии с термодинамической вероятностью?

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Изд. 2-е, Госхимиздат, 1953.
2. Г. Улих. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1933.
3. И. П. Базаров. Термодинамика. Физматгиз, 1962.
4. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, Изд-во АН СССР, 1964, стр. 257.
5. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев. Термохимия. Изд-во МГУ, 1964.
6. Д. Льюис и М. Рендалл. Химическая термодинамика. Химтеоретиздат, 1936.
7. К. Вагнер. Термодинамика сплавов. Металлургиздат, 1957.
8. Д. Эверетт. Введение в химическую термодинамику. ИЛ, 1963.
9. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, 1, 1457, 1956.
10. F. Seitz. Modern Theorie of Solids, 1940.
11. И. А. Каблуков. Курс лекций неорганической химии. Сельхозгиз, 1940.
12. М. Борн. Атомная физика. Изд-во «Мир», 1965.
13. М. И. Корсунский. Оптика. Строение атома. Атомное ядро. Физматгиз, 1962.
14. Б. Ф. Ормонт. Химия и строение материи. ОНТИ, 1934.
15. Д. Н. Мирлин. «Полупроводники в науке и технике», т. 2. Изд-во АН СССР, стр. 516. Ван-дер Зил. Флуктуационные явления в полупроводниках. ИЛ. 1961.
16. H. Bizette, C. F. Squire, C. Tsai. C. R., **207**, 449, 1938.
17. R. W. Millar. J. Amer. Chem. Soc., **50**, 1875, 1928.
18. M. Foex. C. R., **227**, 193, 1948.

19. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. Техтеоретиздат, 1950, стр. 18—19.
20. М. И. Темкин и Л. А. Шварцман — см., напр., А. И. Бродский. Физическая химия, т. I, Госхимиздат, 1948, стр. 435.
21. М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. Изд-во «Наука», 1965.
22. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, III, 291, 301, 1932.
23. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР, 1940.
24. Н. В. Агеев и Е. С. Макаров, ЖОХ, 13, 242, 1943.
25. В. И. Михеева. Изв. АН СССР (хим.), вып. 6, 396, 1944.
26. Р. Эванс. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат, 1948.
27. Б. Ф. Ормонт. ЖОХ, **19**, 210, 1949.
28. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **96**, 557, 1954, **100**, 127, 1955.
29. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **29**, 597, 1956; **31**, 1866, 1957.
30. Е. И. Смагина, В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **115**, 354, 1957; ЖФХ, **34**, 2330, 1960.
31. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **30**, 1896, 1956. Доклад на II Всесоюзной конференции по калориметрии, июнь 1963 г., Ленинград. Тр. межинститутского коллоквиума по твердым фазам переменного состава, вып. 38, от 19/VI 1963.
32. G. L. Humphry. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1587, 1951.
33. К. П. Белов. Магнитные превращения. Физматгиз, 1959.
34. М. Смолуховский. УФН, 93(4), 724,1967.
35. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. Физическая химия. Металлургиздат, 1963.
36. А. И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Изд-во «Химия», Л. 1967.

Глава IV

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Мы не пытаемся здесь изложить на немногих страницах теорию кристаллической решетки; на эту тему написаны десятки монографий и учебников. Мы ставим перед собой одну ограниченную, но очень важную задачу — осветить с физико-химических и кристаллохимических позиций проблему взаимосвязи между энергетическими, с одной стороны, механическими и электрофизическими свойствами твердых тел — с другой, особо выделив полупроводники.

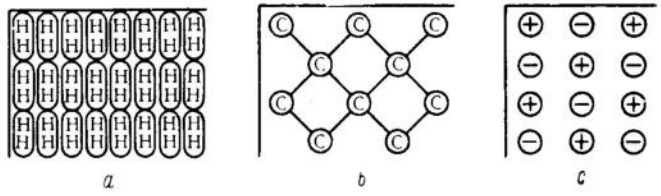
Начнем с разграничения типов решеток, исходя из 1) анизотропии силового поля решетки и 2) характера химических связей в ней.

§ 1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ РЕШЕТКИ

Кристалл может состоять из молекул (рис. IV.1, *a*), из атомов (рис. IV. 1, *b*) или из ионов (рис. IV.1, *c*).

В *молекулярных* кристаллических решетках наблюдается локальная анизотропия связей, а именно: внутримолекулярные силы очень велики по сравнению с межмолекулярными. Количественной характеристикой внутримолекулярных сил является энергия D_{AA} или D_{AB} диссоциации молекул на атомы, например $A_2 = A + A$ или $AB = A + B$ при стандартной температуре (в *ккал* или *кдж* на 1 *моль*). Количественной характеристикой межмолекулярных сил является энергия испарения (сублимации)

1 моля S_{AA} или S_{AB} при той же температуре (в тех же единицах). Как видно из табл. IV. 1, энергия диссоциации превосходит энергию испарения в типичных молекулярных решетках (H_2, N_2, O_2 и др.) в сотни и тысячи раз. Но у некоторых веществ (как, напри-



a *b* *c*

Рис. IV.1. Схемы кристаллических решеток:
a — молекулярная (H_2), *b* — ковалентная (алмаз), *c* — ионная (NaCl)

мер, иод) эти величины примерно одного порядка. Такие решетки целесообразно называть *атомно-молекулярными* и рассматривать как переходные к *координационным*. См. § I. 15.

Таблица IV.1

Энергетическая прочность молекулярных решеток, выраженная значением энергии испарения S_{AA}. Неравенство внутримолекулярных и межмолекулярных сил, выраженное коэффициентом молекулярного характера решетки m_{AA}

Вещество	Энергия, *ккал/моль*		m_{AA}	Т. пл., °К	Примечание
	диссоциации D_{A_2}	испарения S_{A_2}			
Дисперсионные межмолекулярные силы					
H_2	104,2	0,216	482	13,8	Типичные молекулярные решетки
N_2	225,0	1.33 (1,64*)	169	63,0	
O_2	119,12	1.70 (1,69*)	70	54,3	
Br_2	46,1	7,3	6,3	265,7	Переходная
Переход от дисперсионных к ковалентным связям					
I_2	36,1	14,9	2,4	386,6	Атомно-молекулярная решетка

* Вычисленные ([24], стр. 25) значения «энергии сцепления» = энергии сублимации + нулевая энергия.

m_{AA} или $m_{AB} = \dfrac{D_{AB}}{S_{AB}}$ четко характеризует меру близости решетки к молекулярной. Мы будем его называть коэффициентом молекулярного характера решетки. В типично молекулярных ре-

шетках m_{AB} превышает 10 и может приблизиться к 500. В типично координационных решетках он близок к единице (см. § VI. 23).

Координационные решетки бывают атомные (ковалентные и металлические) или ионные (например, $C_{алмаз}$ и NaCl). В них силы связи между любым атомом или ионом, принятым за центральный, и всеми его соседями в первой координационной сфере одинаковы. Одинаковы и межатомные расстояния r_0 (см. § I. 15).

§ 2. О РАЗВИТИИ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Ионная связь. Первая научная теория ионной химической связи была сформулирована в 1916 г. Косселем. Исходя из того, что атомы гелия (двухэлектронная оболочка), неона и аргона (восьмиэлектронные наружные оболочки) химически очень устойчивы, Коссель предположил, что атомам других элементов свойственно стремление приобрести такие устойчивые наружные оболочки. Например, атом Na, имеющий только 1 электрон на внешней оболочке, «стремится» его отдать; с другой стороны, атом хлора, у ко-

Таблица IV.2

Ионизационные потенциалы наружных оболочек некоторых элементов * (*эв*)

Элемент	I^{I}	I^{II}	I^{III}	I^{IV}	I^{V}	I^{VI}	I^{VII}	I^{VIII}	ΣI
H	13,56								13,56
He	24,58	54,40							78,98
Li	5,39								5,39
Be	9,32	18,21							27,53
B	8,30	25,15	37,92						71,37
C	11,26	24,38	47,86	64,48					147,98
N	14,53	29,60	47,42	77,45	97,86				266,87
O	13,62	35,15	54,93	77,39	113,87	133,08			338,04
F	17,42	39,98	62,65	87,23	114,21	157,12	185,14		559,75
Ne	21,56	40,07	63,5	97,16	126,4	157,9	207,2	239,1	953,89
Na	5,14								5,14
Mg	7,64	15,03							22,67
Al	5,98	18,82	28,44						53,24
Si	8,15	16,34	33,46	45,13					103,08
P	10,48	19,65	30,16	51,35	65,01				176,65
S	10,36	23,4	34,8	47,29	72,5	88,0			276,35
Cl	13,01	23,80	39,9	53,3	67,8	96,6	114,2		408,61
Ar	15,76	27,6	40,90	59,79	75,0	91,3	123,9	143,4	577,65

* Первые ионизационные потенциалы – по [6].

торого не хватает 1 электрона до внешней оболочки аргона, «стремится» его приобрести. С этой точки зрения при взаимодействии натрия с хлором процесс идет так:

$$Na + Cl = Na^+ + Cl^-$$

или

$$Na\cdot + \cdot\ddot{Cl}: = Na^+ + :\ddot{Cl}:^-$$

Способность атома отдавать наружные электроны определяется величиной его ионизационного потенциала I, способность присоединять электроны — энергией присоединения E.

В табл. IV. 2 приведены значения первого (и последующих) ионизационных потенциалов элементов первых трех периодов периодической системы. В табл. IV. 3 приведены для некоторых элементов значения энергии присоединения электрона.

Таблица IV.3

Энергии присоединения E^* (сродство к электрону)

Элемент	H	He						
E, эв	0,747	0,19						
Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E, эв	0,82	—0,19	0,33	2,1 1,2	0,05	1,46 (O^-)	3,58	—0,57
Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
E, эв	0,47 0,84	—0,32	0,52	1,46	0,77	2,07÷ ÷2,33	3,70 ÷ ÷3,81	
Элемент	K	Cu	Ag	Au	Se	Te	Br	I
E, эв	0,82	2,4	2,5	2,1	1,7 и 3,7	3,6± ±1,7	3,54	3,29

* Данные работы [6].

В нашем примере $I'_{Na} = 5{,}14$ эв (процесс эндотермический); $E'_{Cl} = 3{,}94$ эв (процесс экзотермический). Поэтому энтальпия образования 1 грамм-иона Na^+ и 1 грамм-иона Cl^- из изолированных атомов Na и Cl равна $5{,}14 - 3{,}74 = +1{,}40$ эв. Нехватка энергии компенсируется последующим образованием $NaCl_{тв}$ с уменьшением энтальпии системы. Валентность в этой схеме равна числу зарядов иона (нынешним представлениям не отвечает).

В теории химической связи давно было установлено, что насыщенные за счет «главной валентности» простые соединения, например NH_3 и HCl, могут вступать друг с другом во взаимодействие с образованием комплексных соединений за счет «побочной валентности». Так реагирует аммиак с хлористым водородом [7—9]:

$$NH_3 + HCl = \underset{\text{нашатырь}}{NH_4Cl}$$

Электростатическая теория химической связи объяснила подобные процессы следующим образом: *главная валентность* атома N (равная 3 по водороду) обусловливается образованием ионов из нейтральных атомов, и величина валентности равна числу отданных или присоединенных электронов:

$$\frac{1}{2}N_2 + 1\frac{1}{2}H_2 \rightarrow N + 3H \rightarrow N^{3-} + H^{3+}$$

Так же образуется и HCl:

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = H^+Cl^-$$

Здесь атомы (ионы) азота трехвалентны, остальные атомы одновалентны.

С точки зрения рассматриваемой теории механизм *побочной валентности* состоит в дальнейшем взаимодействии между возникшими ионами, в перераспределении ионов:

$$(N^{3-}H_3^+) + (H^+Cl^-) = [N^{3-}H_4^+]\,Cl^-$$

В этом примере мощное силовое поле иона N^{3-} в состоянии втянуть в координационную сферу (обозначена квадратными скобками) четвертый ион H^+ (протон). Аналогично

$$(Pt^{4+}Cl_4^-) + 2\,(K^+Cl^-) = K_2^+\,[Pt^{4+}Cl_6^-]$$

Рентгенографические, структурные и другие исследования показали, что действительно все периферические ионы координационной сферы независимо от того, присоединены ли они за счет главной или за счет побочной валентности, удерживаются центральным ионом с одинаковой силой и на одинаковых расстояниях, даже в твердых телах под воздействием поля кристаллической решетки. Так, ион $[PtCl_6']^{2-}$ имеет форму правильного октаэдра (рис. IV. 2) см. [10].

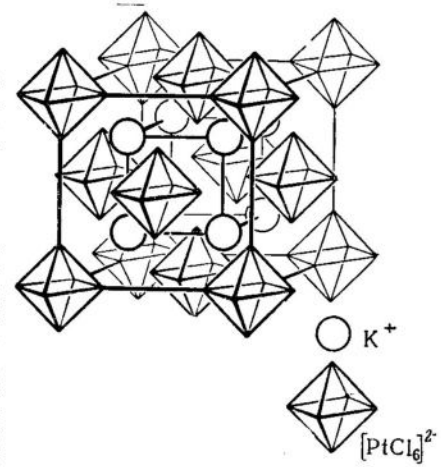


Рис. IV.2. Элементарная ячейка $K_2\,[PtCl_6]$; комплексный ион — октаэдрический

Электростатическая теория химической связи дала качественное объяснение повышения кислотности оксидов с увеличением заряда центрального иона. Последний все сильнее отталкивает H^+-ион, облегчая образование в водном растворе H^+aq ионов. Так как в свете этой теории заряд иона определяет его главную валентность, то это означает увеличение кислотности элемента с увеличением валентности, объясняя одно из важнейших следствий закона Менделеева.

В то же время теория Косселя не смогла объяснить образование прочной химической связи между однородными атомами, например образование из атомов молекул водорода, кислорода или азота, энергии диссоциации которых очень велики (табл. IV. 1).

Ковалентная связь. В 1916 г. Льюис выдвинул первую теорию *ковалентной* связи, согласно которой два атома, вступая в реак-

цию с образованием химической связи, отдают по электрону для создания общей связующей пары электронов (например, $H\cdot + \cdot H = H:H$), причем у каждого атома — партнера образуется электронная оболочка ближайшего инертного газа (в нашем примере гелия).

2 атома Cl образуют таким же образом восьмиэлектронные оболочки аргона:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Атому кислорода не хватает двух электронов до оболочки неона, поэтому 2 атома кислорода обобществляют по 2 электрона и образуют две связи: $O::O$: Между двумя атомами азота образуются три связи, причем к 5 собственным электронам каждого атома присоединяется на правах совместного владения по три электрона от каждого партнера $\ddot{N}:::\ddot{N}$. Атомы углерода, имеющие по 4 валентных электрона, присоединяют каждый по 1 электрону от 4 соседей, образуя 8-электронные оболочки. Каждый из атомов углерода в структуре алмаза соединен с каждым из четырех соседей за счет двухэлектронной связи. В результате возникает координационная структура с ковалентными связями (рис. I. 60, *д*).

Теория ковалентных связей Льюиса распространяла тот же механизм и на взаимодействие разнородных атомов, например

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Льюис весьма справедливо подчеркивал, что чисто ионная и чисто ковалентная связи являются крайними, идеализированными типами связей, и в одном и том же веществе тип связи зависит от температуры, давления, среды.

Например, в газообразном хлористом водороде в стандартных условиях вследствие высокого ионизационного потенциала водорода (13,54 *эв*) фактически не содержится ионов водорода; протон как бы всосан электронной оболочкой хлора; связь близка к ковалентной. С нагреванием электрон водорода возвращается к нему (связь фактически становится ковалентной) и в пределе молекула диссоциирует. Напротив, в водном растворе происходит разрыв молекулы HCl на гидратированные ионы за счет энергии присоединения ионами H^+ и Cl^- молекул растворителя (H_2O). В результате HCl становится кислотой, образуя $H^+(H_2O)_n$ ионы.

Процесс протекает по схеме

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \xrightarrow[\text{диссоциация с нагреванием}]{\text{соединение на холоду}} :\!\circ\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: + aq \rightleftarrows \underset{\text{соляная кислота}}{HCl,\ aq},\quad \underset{\text{связь ковалентная}}{:\!\circ\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:}$$

$$\{H(H_2O)_n\}^+$$
$$[Cl(H_2O)_m]^-$$
связь между комплексами ионная

где $\circ$ — протон в электронном облаке Cl^-.

В теории ковалентных связей основным видом связи считалась двухэлектронная (по одному электрону от партнера).

В последующие десятилетия развилось представление о двухэлектронной донорно-акцепторной связи, возникающей, когда оба электрона связи предоставляются одним партнером. Например, атому никеля не хватает 8 электронов для образования 18-электронной устойчивой оболочки криптона. Атом никеля (акцептор) присоединяет 4 молекулы CO (донор), от каждой из которых приобретает по 2 электрона и образует довольно устойчивый летучий карбонил никеля (рис. IV. 3):

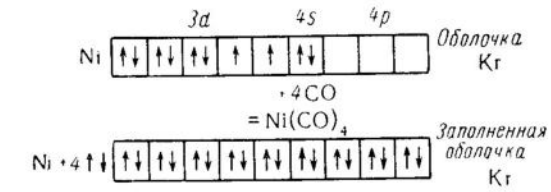


Рис. IV.3. Образование карбонила никеля в результате заполнения всех $3d$, $4s$ и $4p$ квантовых уровней восемью электронами от четырех молекул CO (донорно-акцепторная связь)

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

Одноэлектронная ковалентная связь. Возможна и *одноэлектронная* связь, например, в ионе $H\cdot H$, т. е. H_2^+.

Осциллирующая связь. Наконец, оказалась возможной *осциллирующая* связь, присоединяющая к центральному атому, например, двух партнеров. Такова связь в молекуле $Pt(CH_3)_4$ (рис. IV. 4), где атом углерода 4 связями удерживает 6 соседей: 3 атома водорода и 3 атома платины. Углы между связями близки к 90° (почти октаэдрическая координационная сфера). Примером осциллирующей связи является также водородная связь (см. ниже).

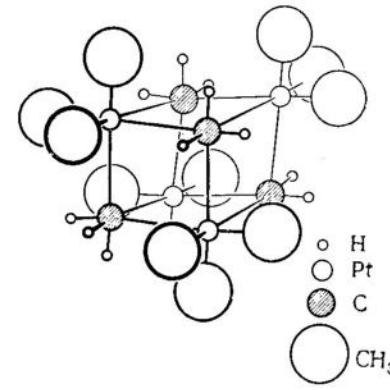


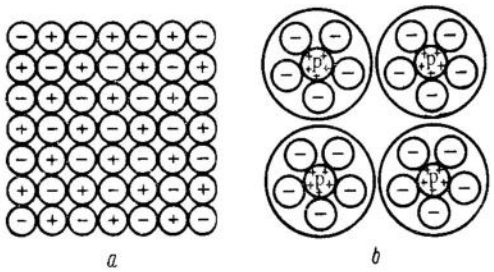
Рис. IV.4. Структура $[Pt(CH_3)_4]_4$ (по Рэндлу)

§ 3. РАЗВИТИЕ ВЗГЛЯДОВ НА ПРИРОДУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

Эти концепции были использованы для создания первых теорий кристаллической решетки.

В 1920 г. Коссель отметил, что кристаллы NaCl и PCl_5 должны принципиально отличаться структурой и прочностью. В кристаллической решетке NaCl

каждый ион Na^+ окружен 6 ионами Cl^- и, наоборот, каждый Cl^--ион окружен 6 ионами Na^+, что обусловливает сильное притяжение и прочность решетки (рис. IV. 5, *а*). Напротив, в кристалле PCl_5 одинаково заряженные оболочки молекул PCl_5 должны взаимно отталкиваться (рис. IV. 5, *b*).



а *b*

Рис. IV.5. Структуры решетки NaCl (*а*) и PCl_5 (*b*) в свете ионной теории

В результате в отличие от тугоплавкого механически прочного ионного кристалла NaCl молекулярный кристалл PCl_5 легкоплавок и непрочен. Он имеет более или менее прочные связи внутри молекул, но слабые связи между молекулами, что характерно для типичных кристаллов с молекулярной решеткой.

Таким образом, исходя из одного и того же (электростатического) типа химической связи, электростатическая теория дала качественно удовлетворительную модель двух типов кристаллических решеток: ионной и молекулярной. Однако эти рассуждения можно было применить лишь в тех случаях, когда вещество состояло из разнородных атомов и притом настолько отличающихся по химическому характеру, что один из них мог фигурировать в качестве аниона, а другой — в качестве катиона.

В случае образования химических связей между однородными атомами, например молекул H—H или Cl—Cl (а также между атомами, близкими по характеру, например Br—Cl), согласно электростатическому механизму требовалось, например, образование полярных молекул водорода и т. д., что не отвечало фактическим данным.

В ионных решетках наблюдаются средние координационные числа: 6, с отклонениями до 8 и 4, вызванными взаимодействием электронных оболочек; координационное число 8, как оказалось, вызвано дополнительным притяжением оболочек больших ионов, например CsI, CsBr, CsCl, под действием дисперсионных сил, см. ниже. Координационное число 4 обусловлено поляризацией (§ IV. 14—IV. 15) электронной оболочки аниона силовым полем катиона (например, CdS или ZnS), причем характер связи становится ковалентным. Энергетическая прочность связи характеризуется энергией решетки (§ IV. 11). Электропроводность ионных решеток с повышением температуры растет. В отличие от ковалентной и металлической решеток механизм проводимости ионных решеток ионный. Вещества, имеющие такой механизм проводимости, являются диэлектриками (или полупроводниками).

Для типичных ковалентных решеток характерны малые координационные числа, например, координационные числа 4/4 (алмаз, кремний), или 2/1 (куприт Cu_2O). В структуре алмаза (см. рис. I. 60, *д*) электронные связи возникают под углами 109°28′, т. е. в направлении к вершинам тетраэдрической координационной сферы, в центре

которой находится центральный атом. Энергетическая прочность двухэлектронной связи, выраженная энергией сублимации S_A, с образованием *одноатомного* пара колеблется от 50 до 170 *ккал/г-ат*. Для Si S_A=102, для $C_{алмаз}$ S_A=170 *ккал/г-ат*. Электропроводность с повышением температуры растет. Тип проводимости — электронный. Вещества с такой проводимостью являются полупроводниками или диэлектриками.

Значительно слабее осциллирующая связь. Так, при конденсации молекул воды атомы H оказываются между атомами O. В структуре льда расстояние O—H—O равно 2,76 Å, т. е. среднее расстояние H—O равно 1,38 Å. Однако атомы H расположены не по середине между центрами атомов O, а по предположению Полинга, непрерывно смещаются то к одному, то к другому атому O, подходя к ним на расстояние 0,96 Å (рис. IV. 6). Такая модель осциллирующей связи была подтверждена нейтронографически в 1949 г. (Воллэн, Дэвидсон, Шелл, см. [10]).

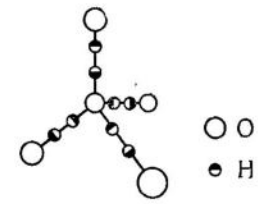


Рис. IV.6. Осциллирующая водородная связь в структуре льда. Протон колеблется вдоль оси O—O между положениями на расстояниях 0,96 Å от обоих ядер O (с перемещением протона на 0,98 Å)

Энергия осциллирующей связи не очень велика, особенно в данном случае, если учесть, что к ней добавляются еще диполь-дипольное взаимодействие (см. § IV.15) и дисперсионные силы (см. ниже). В целом тепловой эффект сублимации льда не превышает 9,7 *ккал/моль*.

Металлы образуют *металлические* решетки с высокими координационными числами: 12 (плотные упаковки) и 8 (кубическая объемно-центрированная решетка). Соединения металлического характера образуют также структуры с координационным числом 6: типа NaCl и NiAs (рис. I. 60 и I. 63) (у соединений структурного типа NiAs в случае металлической связи $c/a < 1{,}6$). Металлы — прекрасные проводники электричества, они обладают проводимостью первого рода, т. е. электронной.

Задолго до развития теории квантов в XIX в. была разработана теория свободных электронов в металлах. Эта теория исходила из представления, что в металлическом кристалле валентные электроны атомов могут почти свободно, т. е. почти не взаимодействуя с атомными остатками, передвигаться по кристаллической решетке. В электрическом поле эти электроны, названные электронами проводимости, переносят ток, в отличие от валентных электронов атомных остатков. На примерах особенно одновалентных металлов (натрий, медь и др.) с помощью этой теории выведены некоторые основные законы физики, например закон Ома, закон Видемана—Франца (о прямой пропорциональности между электропроводностью и теплопроводностью металла) и др.

Если, как мы видели, при возникновении ковалентной и ионной решеток по мере сближения атомов-партнеров последние осуществляют перераспределение своих валентных электронов с образованием химических связей, локализованных в валентных оболочках атомов-соседей, то в модели свободных электронов валентные электроны или часть их приобретают в свете этой теории почти полную свободу, теряя связь с исходным атомом и входя в коллектив электронов проводимости.

Но металлы обычно весьма прочны (они сублимируют с образованием одноатомного пара и только немногие, например щелочные металлы, дают небольшой процент двуатомных молекул), причем энергия сублимации с образованием одноатомного пара достигает от 20 (цезий) до 200 (вольфрам) *ккал/г-ат*, т. е. от 88 (цезий) до 880 (вольфрам) *кдж/г-ат*. Это свидетельствует о большой энергии взаимодействия электронного коллектива с атомными остатками.

Но если явление проводимости металлов прекрасно увязывается с простой картиной квазисвободных электронов, то термодинамические свойства, высокая энергетическая и механическая прочность металлов свидетельствуют о загадочном механизме связи: значительное взаимодействие электронов с атомными остатками при наличии свободы передвижения в электрическом поле.

В теории свободных электронов очень сильно расходились рассчитанные и экспериментальные значения электронной теплоемкости. Существовали и другие противоречия. Поэтому с развитием квантовой статистики теория свободных электронов была оставлена.

Дисперсионные силы (силы Ван-дер-Ваальса). У инертных газов, переведенных в кристаллическое состояние, упаковка плотная гексагональная (гелий) или кубическая (неон, аргон, криптон, ксенон), к. ч. 12. Все межатомные (межмолекулярные) связи по энергии одинаковы, все расстояния также одинаковы в пределах координационной сферы. Они образуют *дисперсионные* связи. Энергетическая прочность этих связей в решетках инертных газов ничтожна: их энергия сублимации составляет доли *кдж/г-ат*, а у аргона и последующих инертных элементов — несколько *кдж/г-ат*. Дисперсионные силы возрастают с ростом объема атома и числа наружных электронов в нем. Параллельно растут температуры плавления и кипения. Это объясняется квантовомеханическим взаимодействием электронных оболочек, осуществляющих не только кулоновское отталкивание, но и взаимопритяжение.

По величине энергии сублимации межмолекулярные связи в типичных молекулярных решетках, также носящие дисперсионный характер, близки к связям в решетках кристаллизованных инертных газов с тем же числом электронов. Так, энергия сублимации азота (число электронов в молекуле $Z_{N_2}=14$) $S_{N_2}=1{,}33$ *ккал/моль*, энергия сублимации аргона ($Z_{Ar}=18$) $S_{Ar}=1{,}5$ *ккал/г-ат*.

§ 4. О НОВЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ, ВНЕСЕННЫХ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКОЙ В ТЕОРИЮ СТРОЕНИЯ АТОМА

Квантовая механика сохранила некоторые представления предшествующего периода о строении атома и молекулы, но в то же время внесла в них совершенно новое содержание [9, 11], известное читателям из курса квантовой механики.

Теории, рассмотренные в § IV. 3, целиком базируются на представлениях классической физики. Квантовая механика показала, что недопустимо распространять на явления микромира законы макромира, сформулированные классической физикой. Она внесла принципиально новый подход в познавательную базу науки о строении вещества. В качестве частных выводов она показала неприменимость схемы орбит электронов, подобных орбитам планет. В действительности электроны в атоме и молекуле движутся по «размазанным» орбитам, напоминающим облако («электронное облако»). Мы должны подчеркнуть, что для наших целей наиболее важно соответствие каждой «орбите» строго определенных квантовых состояний. Последним отвечают точно рассчитанные и экспериментально найденные энергетические уровни (термы), используемые в теории строения атомов, молекул, кристаллов.

Квантовая механика описывает атом как систему стоячих волн вокруг ядра, подобно струне с закрепленными концами, которая может колебаться с определенными, характерными для нее частотами. Система стоячих волн, характеризующая атом, отличается тем, что на определенном, очень малом расстоянии от ядра амплитуды этих волн становятся незначительными, как бы ограничивая тем самым размер атома.

Пространственное распределение амплитуд волн вокруг ядра может быть найдено с помощью волнового уравнения Шредингера, известного из курсов физики и квантовой механики,

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h}(E - V)\psi = 0, \qquad \text{(IV.1)}$$

где $\Delta\psi$ — оператор Лапласа,

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial\psi}{\partial z^2} = \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}, \qquad \text{(IV.2)}$$

где E — полная, V — потенциальная энергия электрона, m — масса частицы, u — скорость распространения волны.

При выводе уравнения Шредингера в качестве исходных были использованы дифференциальное уравнение, выражающее волнообразное распространение функции ψ (IV. 2), и уравнение де Бройля (II. 27), что позволило синтезировать процессы движения частицы и волны. См. [53, стр. 145, 203—208].

ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона в той или иной точке — электронную плотность, или, как говорят, плотность электронного облака.

Из уравнения (IV. 1) следует, что система должна иметь дискретные значения полной энергии E и, следовательно, дискретные значения характеристических частот $\nu = \frac{E}{h}$, как и в теории Бора. Однако расчет ψ^2 приводит и к принципиально новым результатам. Так, например, на рис. IV. 7 показаны значения $D = 4\pi r^2\psi^2$

для иона Rb^+; это значения, определяющие вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра. Как видно из рисунка, максимумы на кривой в области боровских K-, L- и M-орбит как бы отвечают последним. Однако их коренное отличие состоит в том, что функция непрерывна; ее значения между орбитами нигде не равны нулю; орбиты, как мы сказали выше, размазаны. К периферии иона (атома) электронная плотность также спадает постепенно, край атома

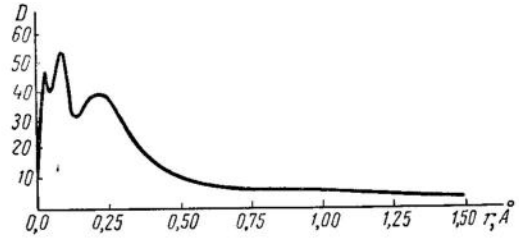


Рис. IV.7. Вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра в ионе рубидия

также «размыт». В трехмерном пространстве около ядра иона наблюдается аналогичная картина; в данном частном случае возникает высокая симметрия иона.

Важным выводом волновой механики является установление симметрии распределения вокруг атомного ядра валентных орбит—облаков: s-орбита образует вокруг ядра электронное облако шаровой симметрии. Три p-орбиты распределены вокруг осей x, y и z декартовых координат, так что обычно различают p_x-, p_y- и p_z-орбиты. Волновые облака нашли в современной литературе довольно широко распространенное название *орбиталь*.

§ 5. О ВОЛНОМЕХАНИЧЕСКИХ ТЕОРИЯХ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Проблемы теории химической связи рассматриваются в специальных монографиях и учебниках (см. [11]). Мы ограничиваемся здесь самым кратким обзором в той мере, в какой это необходимо для уяснения вопроса о выборе модели строения твердого тела, на которую должны в конкретном случае опираться расчет прочности связей (гл. IV) и установление некоторых зависимостей между прочностью связей и полупроводниковыми свойствами, в рамках физико-химических представлений (гл. VI).

Волновая механика создала несколько направлений, на которых мы ниже коротко остановимся.

Теория связывающих холостых w-электронов (Гейтлер и Лондон). Эта теория исходила из представления, что при сближении реагирующих атомов и образовании связи происходит взаимодействие холостых (↑) электронов с образованием пары (↑↓), что дает уменьшение энергии системы.

Согласно правилу Гунда, валентные w-электроны атома стремятся распределиться по эквивалентным квантовым уровням так, чтобы каждый был занят одиночным электроном (см. § II. 3). Таким

образом, для этой теории является существенным подсчет числа возможных холостых w-электронов. В табл. II. 2 мы приводили распределение электронов для атомов элементов 2-го и 3-го периодов. В наинизшем энергетическом состоянии $2s^2$ (основном) у Be нет холостых электронов и он нульвалентен. В возбужденном $2s^12p^1$ у него два холостых электрона и он двухвалентен. У углерода в основном состоянии $2s^22p^2$ число холостых электронов и валентность 2, в возбужденном — $2s^12p^3$—4. С переходом к элементам азот — неон возникает картина, не отвечающая привычным представлениям периодической системы. В основном состоянии азот трехвалентен, кислород двухвалентен, фтор одновалентен и неон нульвалентен по числу их холостых электронов. Однако в отличие от электронов Li—C свободных 2 p-уровней у азота и следующих элементов нет. Для разделения антипараллельных спинов и создания холостых электронов надо перевести электроны на вышележащий $3s$-уровень, что энергетически невыгодно.

В следующем периоде положение снова иное. С переходом к элементам P—Ar число холостых электронов в основном состоянии такое же, как в предыдущем периоде; у P 3; у S 2; у Cl 1. Однако $3p$- и $4s$-уровни значительно ближе друг к другу, чем $2p$ и $3s$. Поэтому перевод атомов в возбужденные состояния становится реальным и они осуществляют также валентности, предусмотренные периодической системой P^V; S^{VI}; Cl^{VII}. Например, атом S в SF_6 шестивалентен (но ни в коем случае не шестизаряден, не S^{6+}).

Автору представилось важным распространить представления теории Лондона на большие периоды [12]. Как известно, Д. И. Менделеев предложил две формы периодической системы: короткую (8 групп) и длинную (18 групп). Вторая нашла меньшее применение в учебной практике, может быть потому, что первая компактнее. В общем, обе формы считались эквивалентными, но в действительности это нам представилось неправомерным. В короткой системе, например, железо, кобальт и никель стоят в 8-й группе и формально считаются восьмивалентными. Между тем [12], [15] количество холостых w-электронов у них различно (рис. IV. 8).

У железа, например, в основном состоянии $w=4$, в 1 возбужденном $w=6$, тогда как у никеля соответственно 2 и 4. Теоретическому выводу [12],[15] о затрудненности образования кислородных соединений 8-валентного железа и невозможности образования соединений восьмивалентного никеля противоречили опубликованные в научной печати сведения о том, что такие соединения выделены. Проверка выводов [12], [15] была проведена в лабораториях О. Е. Звягинцева и в нашей и показано, что эти сведения ошибочны [13], [14]. Тем самым был подтвержден и сделанный нами в 1935—1936 гг. вывод о том, что длинная форма периодической системы лучше отвечает свойствам элементов.

Тогда же, в 1935—1936 гг. в [12], [15], были выдвинуты представления о связи важной функции—энергии атомизации или температуры плавления простых веществ с количеством холостых w-электронов изолированных атомов и со средним значением их валентности по фтору и хлору в соединениях (рис. IV. 8). К этим представлениям мы вернемся в конце главы. См. также [43].

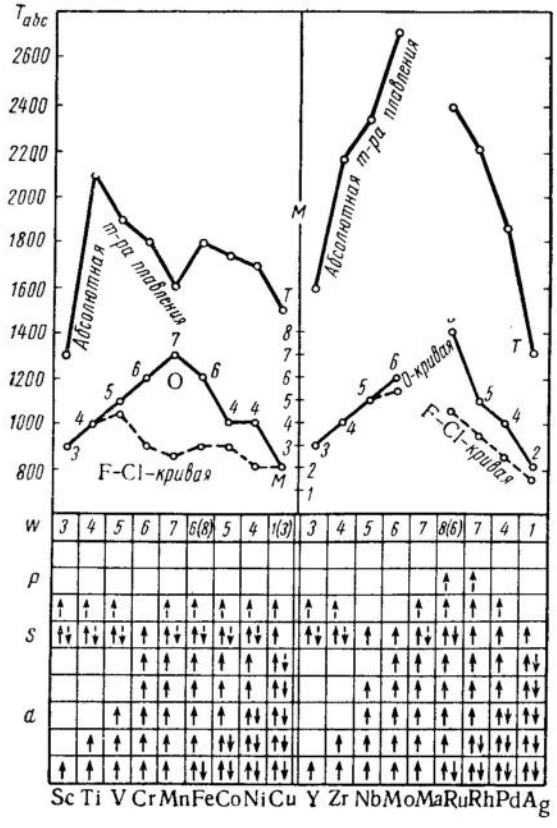


Рис. IV.8. Количества холостых электронов у элементов четвертого и пятого периодов и их связь с валентностью элементов и температурой плавления простых веществ (в 1935 г. технеций Tc именовался мазурием Ma) по [12], [15]

Теория Слетера — Полинга. Эта теория приняла во внимание пространственное распределение электронной плотности разных орбит и величину квантового резонанса в различных условиях, особенно в случае перекрывания областей наиболее вероятного распределения электронов реагирующих атомов. Теория привела к

выводу, что из двух орбит атома более сильную связь образует та, которая может больше перекрываться с орбитой другого атома. Связь, образованная данной орбитой, стремится расположиться в том направлении, в котором сосредоточивается орбита.

s-Орбиты атомов имеют, как известно, шаровую симметрию; p-орбиты вытянуты вдоль декартовых координат с центром в центре атома. Вследствие сосредоточения электронной плотности в p-орбитах, сила образованных последними связей в $\sqrt{3}=1{,}73$ раза больше, чем сила связей s-орбит. По Полингу, стремление p-связей расположиться под углами 90° в известной мере подтверждается тем, что в молекулах H_2S с электронной структурой $H:\ddot{S}:$ ($\ddot{H}$) атомы водорода образуют связи под углами 92°. В рассматриваемой модели проблема углов между связями (валентных углов) встала во весь рост. Но атомы элементов второго периода, например углерода, все же не образуют связей под прямыми углами. Вследствие так называемой гибридизации (линейной комбинации энергетически неравноценных s- и p-функций) возникают 4 равноценных валентных sp^3-орбиты, причем силы в этом случае очень велики. Связи направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого расположено ядро атома C. Этим объясняется тетраэдрическое строение соединений углерода с валентными углами 109°28′. Согласно Полингу (1937—1939), однако, невалентная пара электронов стремится занять устойчивую орбиту, предоставляя p-орбитам образовать связи под углами 90°. В то же время общие пары электронов (связывающие) стремятся вызвать гибридизацию и образование тетраэдрических связей. Поэтому у веществ, имеющих пары несвязывающих электронов,

$$H_2O\,(H:\ddot{O}:)\ (\ddot{O});\qquad NH_3\,(H:\ddot{N}:H)\ (\ddot{H})$$

эти два противоположных влияния влекут за собой возникновение промежуточных углов между 90° (для p-связей) и 109°28′ (тетраэдра). В общем, в те годы многие исследователи считали прямые углы вытекающими из модели, а их увеличение — результатом взаимного отталкивания протонов.

Уже в 1937 г. автор [15] допускал, что несвязывающая пара электронов (i-электроны) должна вести себя в стерическом отношении как связывающая и что, следовательно, молекула NH_3— это не тригональная пирамида с атомом азота в вершине и тремя атомами H в основании, а тетраэдр, к одной из вершин которого направлена несвязывающая пара электронов. Захват протона с образованием NH_4^+-иона влечет за собой не уменьшение углов между остальными связями, как это должно было бы наблюдаться в случае стерического эффекта, но некоторое увеличение (до 109°28′). Иначе говоря, несвязывающая пара занимает больше места, чем связывающая.

Теория Слетера — Полинга также натолкнулась на ряд затруднений.

Теория молекулярных орбит (Гунда — Малликена). В этой теории молекула рассматривается как система из n ядер, заранее образующих определенную конфигурацию. В эту систему вносятся электроны, последовательно занимающие более низкие уровни, т. е. молекула рассматривается как атом с n ядрами. Такая модель позволила легко объяснить молекулу H_2^+ и др. Задача построения молекулы сводится к нахождению наиболее энергетически выгодных для электронов молекулярных орбит. Теория предусматривает два типа орбит: 1) энергетические уровни электронов, находящихся на орбитах, ниже, чем в изолированных атомах, — это *связывающие* электроны; 2) энергетические уровни электронов, находящихся на орбитах, выше, чем в изолированных атомах, — это *разрыхляющие* орбиты, разрыхляющие электроны.

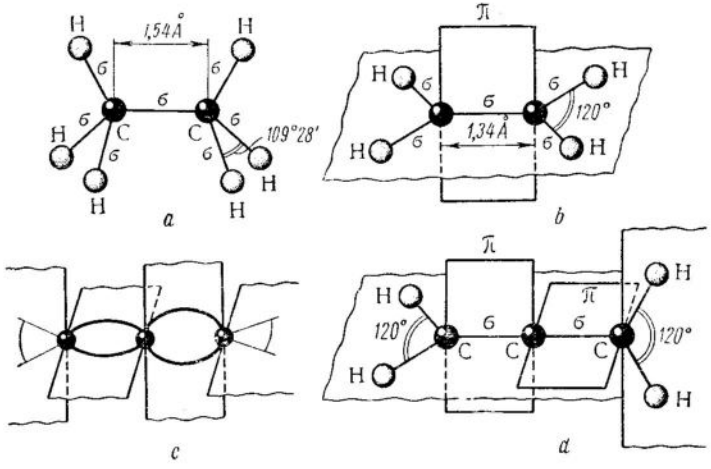


Рис. IV.9. Схема связей в a — этане, b — этилене, c и d — аллене

σ- и π-электроны*. Связи, которые дают максимальное перекрывание по прямой, соединяющей центры атомов, называются σ-связями. Например, в молекуле H_2 два электрона образуют σ-связь. Связи, образованные s-электроном одного атома и p-электроном другого, как в H—Cl, или двумя p-электронами, как в Cl—Cl, т. е. вообще простые связи, также являются σ-связями. Если же в молекуле образуются кратные («двойные», «тройные») связи, то между атомами образуется одна σ-связь и 1—2 π-связи, перпендикулярные к σ-связям (рис. IV. 9). π-связи слабее σ-связей,

* Подробнее см. [9], [11], [16].

поэтому, например, «тройная» связь не оказывается втрое более прочной, чем простая.

В результате, атом углерода может осуществить 4 σ-связи (этан) (рис. IV. 9, *a*) либо три σ-связи под углами 120° и одну π-связь, им перпендикулярную (этилен) (рис. IV. 9, *b*), либо две σ-связи под углом 180° и две π-связи, им перпендикулярные (аллен) (рис. IV. 9, *c* и *d*). Таким образом, с этой точки зрения в случае кратных связей, например, атом C не является тетраэдрическим.

Теперь перейдем к вопросу о характере химической связи.

Если два атома A и B образуют химическую связь, например в молекуле AB, такая связь возникает в результате перекрывания электронных облаков A и B с перераспределением электронной плотности. При этом, естественно, значения волновых функций, описывающих связь, являются линейной суперпозицией функций, описывающих пребывание электропов у одного и у другого ядра и между ними:

$$\psi = c_1\psi_A(1)\,\psi_A(2) + c_2\psi_B(1)\,\psi_B(2) + c_3[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)]. \qquad \text{(IV.3)}$$

В правой части уравнения (IV.3) члены, характеризующие волновые функции, отвечают: первый член — пребыванию обоих электронов (1) и (2) у ядра A, второй член — пребыванию обоих электронов у ядра B, что отвечает ионной компоненте связи. Третий и четвертый члены характеризуют пребывание электронов у разных ядер попеременно за счет обменного эффекта: электрон (1) переходит от ядра A к ядру B, электрон (2) — от ядра B к ядру A, что отвечает ковалентной компоненте связи. Так как множители c_1 и c_2 не равны нулю (даже в случае таких молекул, как H_2), как и c_3, то очевидно, что в каждой данной связи имеется определенная доля (вес) ионной и ковалентной составляющих и, значит, чисто ковалентная модель является приближением, более или менее далеким от истины, как и чисто ионная модель.

Теория электронных пар Гейтлера—Лондона переоценивала ковалентную составляющую связи (не учитывая ионных состояний). Теория молекулярных орбит переоценивала последние. Если, как в случае молекулы водорода, веса ионных состояний фактически невелики, теория электронных пар приводила к лучшим результатам.

Если веса (доли) ионных состояний значительны, удовлетворительные результаты могут быть получены в грубом приближении с помощью ионной модели.

Поэтому такие расчеты представляют практический интерес. Не следует лишь забывать, что модель в целом является приближенной, а также, что следует весьма осторожно пользоваться распространенными значениями зарядов на ионах, обычно сильно завышенными (см. § IV.12 и след.).

Квантовая химия молекул имеет для нас ограниченное значение: практически нас интересует твердое тело или во всяком случае конденсированное состояние. В этом случае приходится оперировать взглядами и выводами квантовой статистики применительно к твердому телу. Однако, к сожалению, последняя не всегда рассматривается в курсах квантовой механики инженерных вузов. В то же время ее последовательное изложение далеко выходит за рамки нашего курса. Поэтому мы вынуждены рекомендовать читателям ознакомление с соответствующими монографиями и учебниками по списку литературы в конце главы [1—5], здесь же ограничимся некоторыми представлениями.

§ 6. О НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ И ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В 1931 г. вышла книга Бриллюэна, в которой была предложена теория зон [17] Бриллюэна. Эти взгляды нашли развитие в работах С. Т. Конобеевского [18], Ф. Зейца [3], Джонса [20] и других авторов и за прошедшие 30 лет превратились в широко разработанное учение (см. также [2], [5]), некоторых положений которого мы касаемся в этом и следующих параграфах.

1. Единый подход к кристаллам разных типов связи. Первым существенным отличием теории является то, что она заменила несколько р а з н ы х подходов к образованию кристаллической решетки (ионной, ковалентной, металлической) е д и н ы м. Во всех случаях при образовании кристалла из изолированных атомов все электроны распределяются на две группы: электроны, заполняющие законченные электронные оболочки, рассматриваемые как одно целое с ядром — «атомный остов», и электроны внешних уровней. Внешние электроны обусловливают связи между остовами, занимающими узлы кристаллической решетки.

Атомные остовы располагаются так, что образуют в пространстве дальний порядок (отвечающий представлениям о пространственной решетке) и, являясь активными материальными центрами, создают периодическое потенциальное поле кристаллической решетки. Электроны, входящие в состав остовов, связаны с ними, экранируют заряд ядра, влияют на потенциал поля и значительно менее — на характер связи.

Внешние электроны, напротив, определяют характер связи. В зависимости от характера связи их можно считать лишь более или менее «свободными». Они взаимодействуют с решеткой кристалла.

В результате у электрона в твердом теле возникают новые замечательные свойства. Например, во внешнем электрическом или магнитном поле он ведет себя так, словно его масса изменилась, т. е.

характеризуется некоторой *эффективной* массой, отличной от массы свободного электрона.

Вероятность пребывания электронов в той или иной точке электронного облака определяется характером поля и имеет соответствующую последнему периодичность.

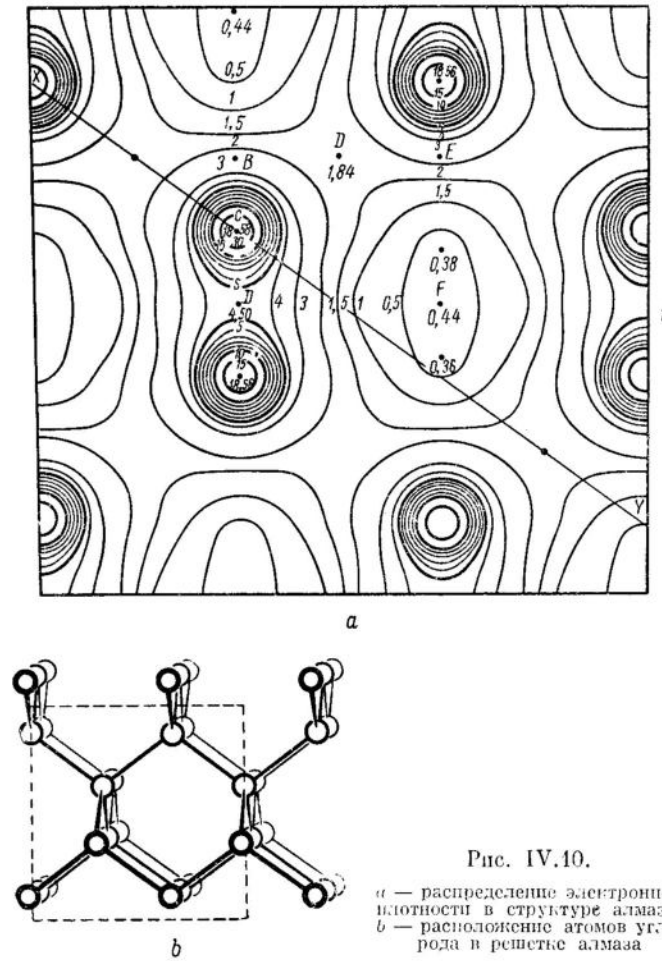
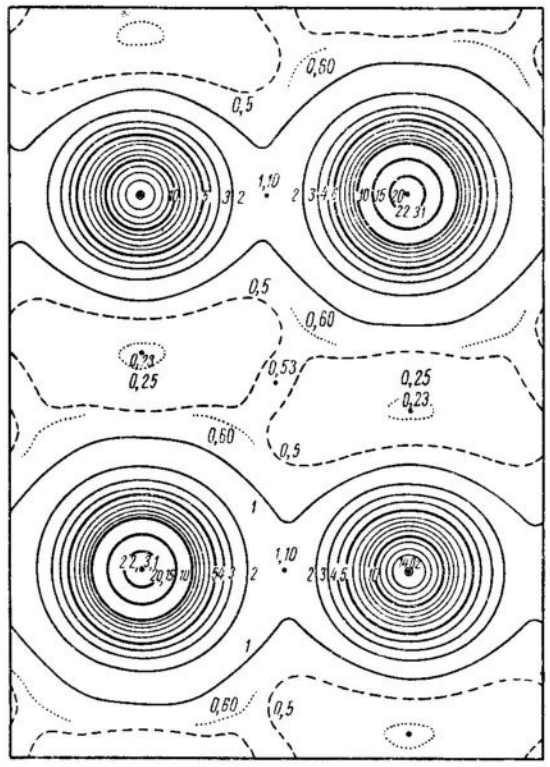


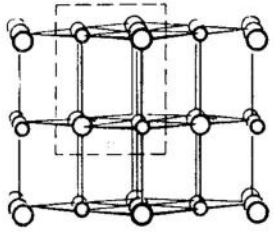
Рис. IV.10.

a — распределение электронной плотности в структуре алмаза; *b* — расположение атомов углерода в решетке алмаза

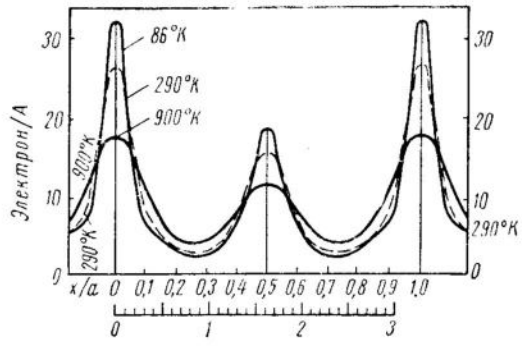
Итак, кристалл рассматривается как трехмерное периодическое потенциальное поле, в котором движутся валентные электроны. В соответствии с этим волновая функция электрона имеет в идентичных позициях в каждой элементарной ячейке одну и ту же амплитуду. На рис. IV. 10 *a*, показано распределение электронной плотности в решетке алмаза, на рис. IV. 11, *a* — в решетке NaCl.



a



b



c

Рис. IV. 11.

a — распределение электронной плотности в структуре NaCl; *b* — расположение атомов в соответственно ориентированной решетке NaCl; *c* — влияние температуры на распределение электронной плотности в решетке NaCl (с повышением температуры пики понижаются, и характер связи становится более ковалентным, электронная плотность смещается в мостики между атомами)

2. Различия, вызванные характером связи. Из рис. IV. 10 видно, что в структуре алмаза между центрами атомов всюду наблюдаются существенные значения электронной плотности. Это свидетельствует о большом весе ковалентной составляющей и соответствующих членов уравнения (IV. 3).

Напротив, из рис. IV. 11 следует, что между центрами атомов в NaCl значения электронной плотности на большом протяжении невелики, а значит в уравнении (IV. 3) более выражены члены, отвечающие ионной составляющей связи.

Большой интерес представляет вопрос о температурной зависимости характера связи (см. § IV. 2). Экспериментальные исследования электронной плотности на примере NaCl (рис. IV. 11, *c*) привели к подтверждению подобной зависимости.

Из рис. IV. 11, *c* видно, что с повышением температуры максимумы на изотермах сглаживаются, электронная плотность между атомами растет, характер связи становится более близким к ковалентному.

§ 7. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О k-ПРОСТРАНСТВЕ

Трансляционная периодичность величины волновой функции выражается уравнением

$$\psi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{r})\, e^{2\pi i \mathbf{k}\boldsymbol{r}}, \qquad \text{(IV.4)}$$

где $\boldsymbol{r}$ — вектор положения, компоненты которого a, b, c; $\chi_{\mathbf{k}}$ имеет трансляционную периодичность. $\mathbf{k}$ является вектором (модуль которого $\mathbf{k} = \frac{1}{\lambda}$), имеющим компоненты $\mathbf{k}_a$, $\mathbf{k}_b$, $\mathbf{k}_c$.

В простейшем случае $\chi_{\mathbf{k}}$ — постоянная и $\psi_{\mathbf{k}}$ — волновая функция «свободного» электрона, для которого зависимость энергии от $\mathbf{k}$ определяется выражением

$$E(\mathbf{k}) = \frac{h^2}{2m}\mathbf{k}^2, \qquad \text{(IV.5)}$$

где m — масса электрона, $E(\mathbf{k})$ — энергия электрона, имеющего волновое число $\mathbf{k}$. Это приближение отвечает ранее развитой квантовой теории металлического состояния, причем свободный электрон движется в постоянном поле Фока — Хартри [3, гл. VIII и след.]. Соответствующая функциональная зависимость изображается непрерывной кривой — параболой (рис. IV. 12, *a*).

Если же электроны не вполне свободны и взаимодействуют с атомными остатками (а это соответствует действительности), то $\chi_{\mathbf{k}}$ не является вполне постоянной; кривая, отображающая величину $E(\mathbf{k})$, не является непрерывной и при определенных значениях $\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$ и др.) испытывает разрывы (модель несвободных электронов, рис. IV. 12, *b* — *d*). Ширина разрывов — запрещенных зон — зависит, в част-

ности, от степени постоянства χ_k и может измеряться и долями электронвольта и несколькими электронвольтами. Нулевая точка системы отвечает центру k-пространства.

При значениях $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}_3$ и т. д. кривая пересекает границы концентрических полиэдров (имеющих центр в нулевой точке k-пространства), ограничивающих данную зону. Значит, непрерывные значения

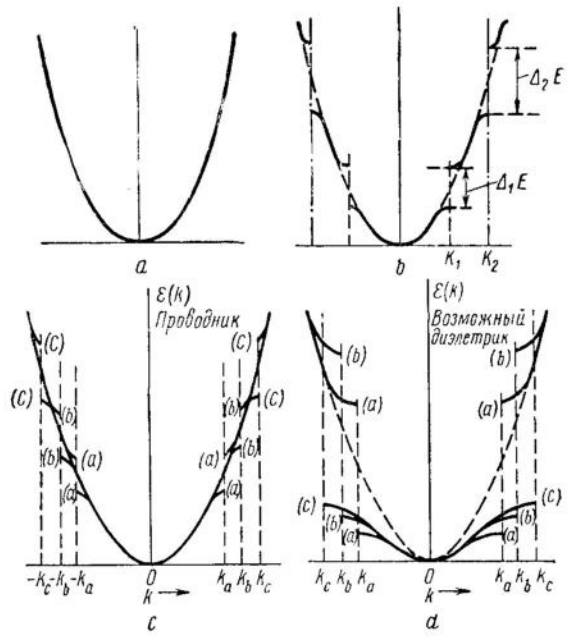


Рис. IV.12. Образование разрывов на кривой $E = f(\mathbf{k})$ в случае полупроводников и диэлектриков при разных значениях k

кривой $E(\mathbf{k})$ лежат внутри границ полиэдров, а разрывы — на поверхности последних. В направлениях разных векторов $\mathbf{k}_a$, $\mathbf{k}_b$, $\mathbf{k}_c$ разрывы могут лежать при разных значениях k (ср. рис. IV. 12, *c* и *d*). Более того, для отдельных направлений возможны перекрывания $E(\mathbf{k})$-функции и отсутствие разрывов (например, рис. IV. 12, *c*), в других направлениях — разрывы разной ширины (рис. IV. 12, *d*).

Как мы уже говорили, зоны k-пространства получили название зон Бриллюэна. В литературе при изображении зон Бриллюэна в кристаллах на рисунках, как и в описании k-пространства, пользуются не обычной, а обратной решеткой, которая характеризуется не значениями периодов идентичности a или межплоскостных расстояний d, но величинами $1/a$, соответственно $1/d$. Связано это с тем, что вектор волнового числа в обратной решетке, обозначаемый k, обла-

дает тем важным свойством, что функция типа $e^{2\pi i \mathbf{k} r}$ имеет в этом случае ту же периодичность, что и решетка.

k-Пространство имеет следующее, весьма важное свойство: разрывы ΔE определяют запрещенные значения энергии электронов, отвечающая которым электронная волна не может проникнуть в кристалл. Значения k, определяющие границы запрещенных областей, отвечают условиям, при которых имеет место отражение электронов от кристалла согласно уравнению Вульфа — Брэгга. Это имеет весьма большое значение для теории структур (см. § IV. 8).

§ 8. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ДИЭЛЕКТРИКОВ В СХЕМЕ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Представим себе изолированный атом (рис. IV. 13). Если он может образовать химическую связь со вторым таким же атомом, то с их сближением энергетический уровень системы понижается, следуя широко известной из курсов физики потенциальной кривой, до равновесного расстояния r_0, отвечающего минимуму энергии. С дальнейшим сближением вследствие быстрого возрастания сил отталкивания энергия системы вновь возрастает. Поэтому на кривой образуется потенциальная яма, в наинизшей точке которой и пребывает система. Точнее же, вследствие тепловых колебаний атомов в решетке энергия системы непрерывно меняется подобно потенциальной энергии колеблющегося маятника вблизи величины, отвечающей наинизшей точке. Аналогичное понижение энергии системы имеет место при сближении числа N_0 изолированных атомов, но не этот процесс наиболее важен.

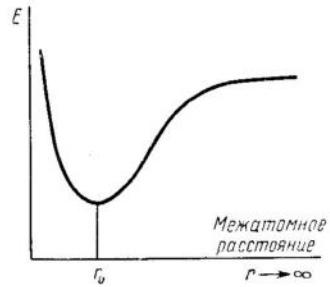


Рис. IV.13. Потенциальная кривая изменения энергии при сближении атомов до равновесного расстояния r_0

Когда вступает во взаимодействие число Авогадро N_0 изолированных атомов или подобное очень большое число, то согласно рассмотренным выше представлениям квантовой статистики происходит взаимное влияние энергетических уровней, приводящее к тому, что исходный уровень расщепляется в полосу, зону (рис. IV. 14), границы которой отвечают кривой, типа показанной на рис. IV. 12, *b*, *d*. Из рассмотрения условий этого процесса с учетом положения элементов, периодической системы следует очень важный вывод, что уровни, отвечающие заполненным электронным оболочкам, входящим в атомный остаток, образуют зоны, которые не перекрываются.

Электрофизические свойства кристаллов данной фазы данного вещества определяются главным образом свойствами наружной

валентной зоны и тем, имеет ли место перекрывание последней со следующей, свободной зоной, именуемой *зоной проводимости*. Здесь могут наблюдаться разные типичные случаи.

Металлы. а) Валентная зона и зона проводимости перекрываются (рис. IV. 14, *А*) независимо от того, были ли целиком заполнены электронами квантовые состояния валентной зоны: электроны без энергии активации переходят на свободные состояния зоны проводимости (свинец).

б) Валентная зона и зона проводимости могут перекрываться или нет, но валентная зона заполнена не нацело. Например, у Na имеется 1 электрон: *p*-состояния свободны.

В случаях а) и б) электроны даже при самых низких температурах имеют в своем распоряжении свободные квантовые состояния

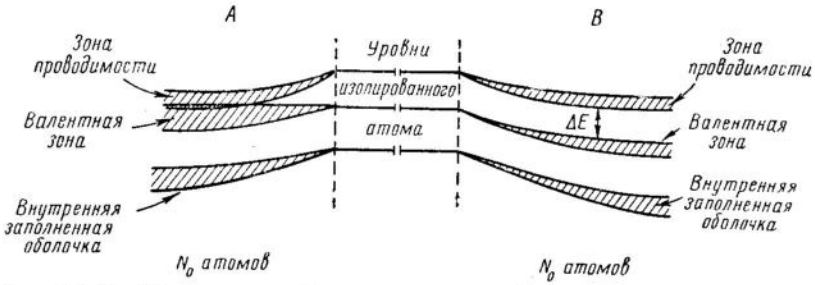


Рис. IV.14. Образование *А* — металла или *В* — полупроводника, диэлектрика при сближении изолированных атомов в зависимости от условий перекрывания зон

зоны проводимости или валентной зоны и по ним передвигаются при наложении электрического поля.

С этой точки зрения дадим определение понятия металл: *фазой с металлическими свойствами (металлом) называется фаза, в которой либо не все квантовые состояния валентной зоны заняты электронами, либо последняя перекрывается с зоной проводимости. При этом число незанятых квантовых состояний и число могущих легко перемещаться в электрическом поле валентных электронов соизмеримо с числом атомов в том же объеме (порядок величины* 10^{22} *см*$^{-3}$). Электропроводность при 298° К очень велика, но с температурой падает.

Полупроводники, диэлектрики. У них (рис. IV. 14, *В*)

а) валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, причем практически величина ΔE должна быть существенно больше величины RT (т. е. при комнатной температуре на 1 *г-атом* приходится существенно больше, чем $1{,}987 \times 300 = 600$ *кал* $= 0{,}03$ *эв*);

б) электроны заполняют все квантовые состояния валентной зоны.

Например, у кремния ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1{,}12$ *эв*.

Остановимся на следующем вопросе. Валентные электроны кремния принадлежат к *М*-оболочке (в основном состоянии): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Но на *p*-уровнях имеется всего 6 мест: казалось бы, раз 4 из них не заняты, кристалл кремния должен был бы проводить ток без энергии активации, т. е. быть металлическим. Такое мнение ошибочно. В самом деле, ведь $3s^2 3p^2$ — квантовая характеристика электронов валентной оболочки Si относится к изолированному атому. Образование же валентной зоны — это результат осуществления химических связей: электронный механизм процесса состоит в заполнении валентными электронами атомов-партнеров свободных квантовых состояний валентных уровней каждого из изолированных атомов (см. табл. II. 2).

В нашем примере изолированному атому кремния, как и атому германия (см. рис. IV. 16), для заполнения всех *p*-состояний не хватает 4 электронов. Но с образованием кристалла каждый атом Si втягивает за счет обменного эффекта по одному электрону от каждого из 4 соседей в решетке и образует, следовательно, заполненную $3s^2 3p^6$ валентную зону. С наложением электрического поля при температуре около абсолютного нуля такой кристалл не обладает проводимостью, так как электроны валентной зоны заполняют все ее квантовые состояния, а для перескока электронов в пределах валентной зоны необходимо наличие в ней незанятых квантовых состояний (попадание второго электрона с теми же 4 квантовыми числами в уже занятое электроном квантовое состояние согласно принципу Паули исключается).

По мере того как энергия теплового движения $h\nu$ растет, повышается вероятность разрыва химической связи; при этом один из двух электронов переходит в зону проводимости; второй электрон остается в валентной зоне. Свободное состояние в связи, таким образом, эквивалентно «дырке»:

$$\underset{\text{валентная зона}}{\uparrow\downarrow} + h\nu = \underset{\text{валентная зона}}{\uparrow 0} + \underset{\text{зона проводимости}}{\downarrow}$$

При наложении электрического поля электроны зоны проводимости движутся к положительному электроду—аноду (электронная проводимость).

В валентной зоне теперь также становится возможной проводимость, ибо появление дырок означает появление свободных квантовых состояний и перескок в эти состояния электрона не противоречит принципу Паули: электроны могут перескакивать из нормальной двухэлектронной связи в одноэлектронную связь на место «дырки»:



В результате одноэлектронное состояние в валентной зоне движется в обратном направлении к катоду, т. е. ведет себя действительно как положительная «дырка». Такую проводимость называют дырочной.

Как мы знаем, суммарная электропроводность $\sigma = ne\mu_- + pe\mu_+$, где n — концентрация электронов, p — концентрация дырок, e — элементарный заряд, μ_- и μ_+ — подвижности электронов и дырок.

У чистого полупроводника обычно $n = p$, $\mu_- > \mu_+$.

Переход от металлов к полупроводникам и диэлектрикам. Графит, алмаз. Одним из самых замечательных фактов физики твердого тела является образование атомами углерода двух аллотропических форм: графита (металл) и алмаза (диэлектрик). Модель Кимбола объясняет этот эффект механизмом перекрывания зон при сближении атомов углерода (рис. IV. 15), причем $2s$- и $2p$-уровни расщепляются в зоны. В $2s$-зоне, согласно принципу Паули, имеются по 2 состояния на атом, дающие при сближении две полосы. В $2p$-зоне шесть состояний дают шесть полос. Всего 8 полос. В точке J $2s$- и $2p$-зоны перекрываются. Расстояние r_0 отвечает структуре графита (металл). Расстояние в алмазе значительно меньше, т. е. 1,54Å; при этом значении r_0 $\Delta E = 5{,}3$ *эв*; алмаз — диэлектрик. Из 8 полос 4 заштрихованные (I, II, III, V) имеют конечную ширину, 2 вырожденные совпадают с кривой IV, 2 другие вырожденные совпадают с кривой VI. В состоянии равновесия все 4 электрона алмаза занимают 4 нижние полосы, 4 верхние образуют зону проводимости.

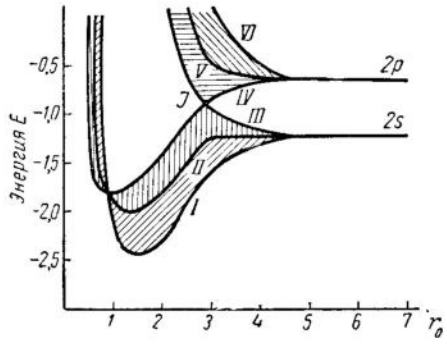


Рис. IV.15. Квантово-статистическая картина образования графита и алмаза при сближении атомов углерода в зависимости от характера перекрывания энергетических зон на разных межъядерных расстояниях (по Кимболу)

Переход от полупроводников к диэлектрикам. Величина ширины запрещенной зоны может позволить провести условную границу между полупроводниками и диэлектриками. Возбуждение изолированного атома с переходом электрона на вышележащий уровень может быть осуществлено с помощью кванта света подходящей величины (поглощение кванта). При обратном процессе имеет место выделение кванта той же величины. В твердом теле этот механизм столь же эффективен: не только тепловая энергия, но и свет резко влияют на электропроводность полупроводников (и диэлектриков), почему и различаются, как известно, темновая и световая проводимости.

Связь между ΔE и длиной волны света, квант которого отвечает этой ΔE, устанавливается выражением

$$\lambda = \frac{1{,}240}{\Delta E}\ мкм, \qquad (IV.6)$$

где λ — длина волны, *мкм*; ΔE — ширина запрещенной зоны, *эв*. Уравнение (IV. 6) — уравнение ортогональной гиперболы. Если вспомнить, что край ультрафиолетовой области лежит при $\lambda = 0{,}39$ *мкм*, чему соответствует 3,2 *эв*, то это значение ΔE удобно принять за естественную границу между полупроводниками и диэлектриками: если величина $\Delta E > 3{,}2$ *эв*, то данное вещество — диэлектрик. Отметим, что в разных курсах эта граница проводится в области $\Delta E \sim 2{,}0 \div 2{,}8$ *эв*.

Дадим определение понятий полупроводник и диэлектрик: *фазой с полупроводниковыми свойствами (полупроводником) называется фаза, в которой все квантовые состояния валентной зоны заняты, и ширина запрещенной зоны при* 298°К $0{,}08 < \Delta E < 3{,}2$ *эв*. При $T = 298$°К электропроводность полупроводников лежит в пределах 10^{-5}—10^{10} *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$, увеличиваясь с температурой.

Фазой с диэлектрическими свойствами (диэлектриком) называется фаза, в которой все квантовые состояния валентной зоны заняты, и ширина запрещенной зоны $\Delta E > 3{,}2$ *эв*, т. е. длинноволновый край полосы поглощения лежит на границе ультрафиолетовой области. Электропроводность с температурой растет.

Примером полупроводников являются серое олово αSn($\Delta E = 0{,}10$ *эв*); германий (0,75); кремний (1,12); AlSb (1,60); CdS (2,3). На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния (2,8—3,2 *эв*). Примером диэлектриков является алмаз (5,3 *эв*).

§ 9. ПРИМЕСНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Попадание примесей, даже в ничтожной концентрации, в чистейший полупроводник чрезвычайно сильно отражается на его электрофизических свойствах. Как известно, существенное влияние оказывают иногда 10^{-6}—10^{-8}% примеси, что никогда не наблюдалось до сих пор в физике или в химии.

Характер и механизм влияния примесей в терминах зонной модели (на примере германия). Атом германия имеет 4 валентных электрона и двухэлектронную связь (рис. IV. 16). Если в решетку германия попадает атом с числом валентных электронов, большим 4, например As (у которого 5 валентных электронов) (рис. IV. 16, *б*), то лишний электрон в силу принципа Паули не находит места в связях и в то же время для него существует много незанятых состояний в зоне проводимости. Возникает лишь вопрос, какова энергия активации для перескока этого электрона в зону проводимости.

По мнению ряда ученых, величина энергии активации (обозначим ее E_D) определяется выражением

$$E_D = \frac{I'}{\varepsilon^2}, \qquad \text{(IV.7)}$$

где I' — первый ионизационный потенциал растворенного элемента, ε — диэлектрическая проницаемость растворителя. Для германия

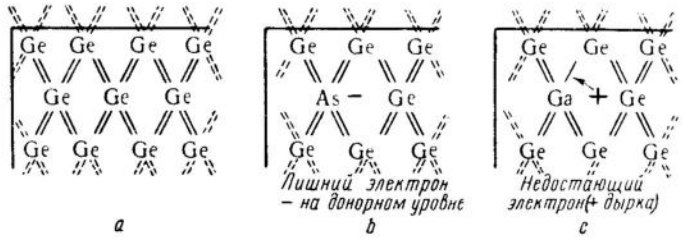


Рис. IV.16. Доноры, создаваемые примесями V группы (b), и акцепторы, создаваемые примесями III группы в германии (c); a — чистый германий

ε=15; I'_{As}=9,9 *эв* и E_D = 9,9/225 = 0,044 *эв*. Если учесть, что для германия ΔE=0,75 *эв*, то становится ясным, что на рис. IV. 17 энергетический уровень мышьяка лежит под самым потолком запрещенной зоны, или, что то же, у дна зоны проводимости. Перескок электрона в последнюю требует, как мы видим, ничтожной энергии и, следовательно, весьма облегчен. Подобные уровни называются донорными: они отдают электроны в зону проводимости (соответствующая энергия активации E_D поэтому и обозначается индексом D). Если донорный уровень лежит высоко в запрещенной зоне, его называют мелким, если низко — глубоким. На рис. IV. 17 отсчет E_D энергии идет в этом случае сверху вниз.

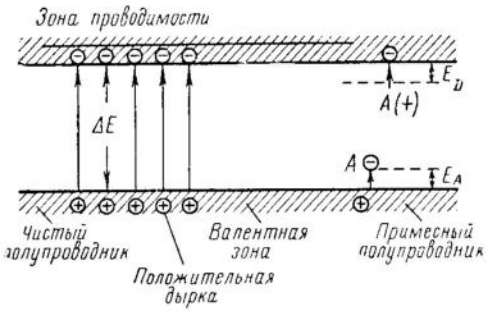


Рис. IV.17. Образование примесных уровней:

E_D — донорного, E_A — акцепторного в полупроводниках

Если в решетку германия попадает атом с числом валентных электронов, меньшим, чем 4 (например, атом галлия с тремя электронами), то в связи окажется одним электроном меньше, в валентной зоне образуется незанятое квантовое состояние «положительная дырка». На

рис. IV. 17 это явление описано как образование акцепторного, принимающего электроны примесного уровня A у дна запрещенной зоны, т. е. над потолком валентной зоны. Такой перескок требует также весьма малой энергии активации, обозначаемой E_A. Отсчет энергии в этом случае, естественно, идет снизу вверх, т. е. мелкие уровни расположены ближе, глубокие — дальше от валентной зоны.

Взаимодействие фотона или фонона с полупроводником. Квант энергии, необходимый для перескока электрона из валентной зоны в зону проводимости, или с донорного уровня в зону проводимости, или из валентной зоны на акцепторный уровень, может быть различного происхождения, например квант света *фотон* или квант тепловой энергии решетки *фонон*. Протекание реакции может быть условно описано тремя уравнениями:

$$h\nu + \uparrow\downarrow\,(\text{вал}) = e^-\,(\text{пров}) + e^+\,(\text{вал}) \text{ (чистейший полупроводник)}, \qquad \text{(IV.8)}$$

$$h\nu + \uparrow\text{A}\,(\text{дон. ур}) = e^-\,(\text{пров}) + \text{A}^{(+)} \text{ (полупроводник } n\text{-типа)}, \qquad \text{(IV.9)}$$

$$h\nu + \uparrow\downarrow\,(\text{вал}) = e^+\,(\text{вал}) + \text{A}^{(-)} \text{ (полупроводник } p\text{-типа)}, \qquad \text{(IV.10)}$$

отражающими три разных процесса.

Здесь $\uparrow\downarrow$ означает двухэлектронную связь в валентной зоне, $\uparrow$A (дон. ур) — атом A с валентным электроном на донорном уровне: e^-(пров) — электрон в зоне проводимости, e^+(вал) — дырка в валентной зоне; $A^{(+)}$ — атом, отдавший электрон с донорного уровня в зону проводимости; $A^{(-)}$ — атом, принявший электрон из валентной зоны на акцепторный уровень.

§ 10. ЭЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТЬ И ВЕС ИОННОГО СОСТОЯНИЯ СВЯЗИ

Полинг ввел в науку понятие *электронегативности*. Первоначально это представление базировалось на чисто термохимических данных. Реакция $A_2 + B_2 = 2AB$, например $Cl_2 + Br_2 = 2ClBr$, является экзотермической. При этом две молекулы с ковалентными связями превращаются в две молекулы с частично ионной связью, поскольку они состоят из неодинаковых атомов и вес ионной составляющей, следовательно, должен усиливаться. Экзотермичность такой реакции привела к выводу, что суперпозиция ионной связи и ковалентной влечет за собой уменьшение энергии системы, упрочнение связи. Мерой увеличения степени ионности связи Полинг выбрал величину x, названную им электронегативностью. Функция x должна характеризовать способность атома к присоединению электрона. Очевидно, что если электронегативности атомов A и B равны, т. е. $\Delta x = x_A - x_B = 0$, то связь практически должна быть ковалентной или очень близкой к ней. Чем больше Δx, тем больше должен быть вес ионного состояния.

Приведем из таблицы Полинга значения электронегативности разных элементов.

Таблица IV.4

Таблица значений электронегативностей по Полингу

Элемент	x	Элемент	x	Элемент	x	Элемент	x
H	2,1	Na	0,9	K	0,8	Sr	1,0
Li	1,0	Mg	1,2	Ca	1,0	Y	1,3
Be	1,5	Al	1,5	Sc	1,3	Zn	1,6
B	2,0	Si	1,8	Ti	1,6	Sn	1,7
C	2,5	P	2,1	Ge	1,7	Sb	1,8
N	3,0	S	2,5	As	2,0	Te	2,1
O	3,5	Cl	3,0	Se	2,4	I	2,4
F	4,0			Br	2,8		
				Rb	0,8		

Полинг связал эти представления со своей теорией резонанса, по которой в Академии наук СССР в 1950 г. вспыхнула серьезная дискуссия. Нас здесь интересует в общем не дискуссионная сторона проблемы, т. е. не пресловутое упрочнение связи с суперпозицией ионного и ковалентного состояний, характеризуемой величиной Δx, а физическая сущность функции x.

С этой точки зрения разумна позиция Малликена, который указал на то, что величина x для данного элемента пропорциональна сумме первого потенциала ионизации и энергии присоединения электрона.

Таблица IV.5

Связь электронегативности с потенциалами ионизации и энергиями присоединения электрона по Малликену

Элемент	Потенциал ионизации I, *ккал/г-ат*	Энергия присоединения электрона E, *ккал/г-ат*	$\frac{I+E}{130}$	x
F	429,0	98,5	4,06	4,0
Cl	298,9	92,5	3,01	3,0
Br	272,1	87,1	2,76	2,8
I	240,8	79,2	2,46	2,5
H	312,0	16,4	2,52	2,1
Li	123,8	0	0,95	1,0
Na	117,9	0	0,91	0,9
K	99,7	0	0,77	0,8
Rb	95,9	0	0,74	0,8
Cs	89,4	0	0,69	0,7

В табл. IV. 6 приведены значения x из новых публикаций для элементов, как отсутствующих в табл. IV. 4, так и приведенных в ней.

Таблица IV.6

Электронегативности элементов по Причарду и Скиннеру (1955) и Сюше [21] (1962)

Элемент	x			
	по [25]	[50]	[51]	[21]
Ag	1,8	1,9	1,36	1,7
Al	1,5	1,5	1,81	1,5
As	2,0	2,0	1,75	2,0
Au^{I}	2,3	3,1	1,78	2,1
B	2,0	1,9	2,01	1,9
Ba	0,85	0,9		0,9
Be	1,5	1,45	1,46	1,5
Bi	1,8	1,8		1,8
Br	2,8	2,75	2,76	2,8
C	2,5	2,55	2,63	2,5
Ca	1,0	1,0		1,0
Cd	1,5	1,1	1,40	1,40
Cl	3,0	2,97	3,00	3,0
Cs	0,7	0,75		0,7
Cu^{I}	1,8	2,2	1,36	1,7
F	4,0	3,95	3,91	3,9
Ga	1,6	1,4	1,95	1,6
Ge	1,7	1,7		1,8
H	2,1	2,13	2,28	2,1
Hg^{II}	1,9	1,0	1,94	1,9
I	2,6	2,45	2,56	2,5
In	1,6	1,4	1,80	1,5
K	0,8	0,8	0,80	0,8
Li	1,0	1,0	0,94	1,0
Mg	1,2	1,2	1,32	1,2
N	3,0	3,0	2,33	3,0
Na	0,9	0,9	0,93	0,9
O	3,5	3,45	3,17	3,45
P	2,1	2,1	1,81	2,1
Pb^{IV}	1,8	1,5		1,8
Rb	0,8	0,78		0,8
S	2,5	2,53	2,41	2,5

Продолжение табл. IV.6

Элемент	x			
	по [25]	[50]	[51]	[21]
Sb	1,8	1,8	1,65	1,9
Sc	1,3			1,3
Se	2,3	2,4	2,23	2,4
Si	1,8	1,8	2,44	1,8
Sn^{VI}	1,8	1,7		1,8
Sr	1,0	1,0		1,0
Te	2,1	2,1	2,10	2,1
Ti	1,6	1,6		1,6
Tl	1,5	1,3		1,4
Y	1,2			1,3
Zn	1,5	1,2	1,49	1,5
Zr	1,4	1,6		1,5

Полинг предложил кривую зависимости веса ионного состояния или степени ионности связи S_i от $\Delta x = x_A - x_B$ (рис. IV. 18).

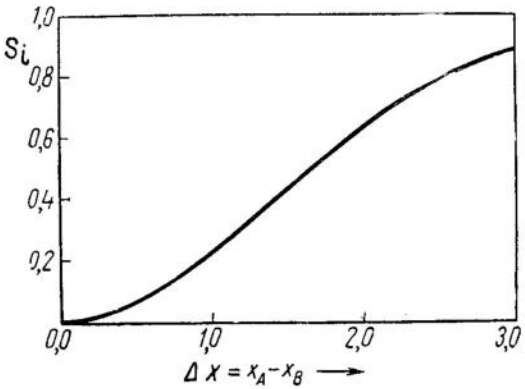


Рис. IV.18. Доля ионной составляющей химической связи в зависимости от значения $\Delta x = x_A - x_B$

Из рис. IV. 18 видно, что вес S_i ионного состояния равен 1% при $\Delta x = 0{,}2$; 4% при $\Delta x = 0{,}4$; 8% при $\Delta x = 0{,}6$; 15% при $\Delta x = 0{,}8$; 22% при $\Delta x = 1{,}0$; 30% при $\Delta x = 1{,}2$%; 50% при $\Delta x = 1{,}7$; $\Delta x = 2{,}4$ отвечает $S_i = 76$%. С этой точки зрения у NaCl ($\Delta x = 2{,}1$) $S_i = 67$%, т. е. связь существенно ионная.

В теории полупроводников очень часто пользуются значениями Δx (см. гл. VI). Независимо от других задач, относящихся к проблеме химической связи, использование величин Δx может быть полезно в качестве одного из критериев для выбора ионной или ковалентной модели, по которой оценивается прочность химических связей.

§ 11. РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ИОННОЙ РЕШЕТКИ

Характеристика типов химической связи имеет для нас в этой главе значение прежде всего в связи с расчетами энергетической прочности кристаллической координационной решетки. Эти расчеты используют методы, выбор которых зависит от характера связи.

Как видно из уравнения (IV. 3), характер связи не бывает чисто ионным или чисто ковалентным. Поэтому, выбирая метод расчета, приходится пользоваться приближением, учитывающим в основном ионный или в основном ковалентный характер связи.

Методике расчета энергии ионной решетки посвящен ряд монографий [22], [23], [24]. Остановимся здесь лишь на схеме расчета.

В кристалле с ионной решеткой (например, типа NaCl), как мы знаем (см. § I. 15), ион данного знака окружает слой ионов противоположного знака, затем слой ионов того же знака, затем снова противоположного и т. д.

В кристалле типа NaCl ион данного знака окружают 6 ионов противоположного знака на расстоянии $\frac{a}{2} = r_0\sqrt{1}$ (где a — период идентичности), образуя I координационную сферу, затем 12 ионов того же знака на расстоянии $r_0\sqrt{2}$ (II координационная сфера), 8 ионов противоположного знака на расстоянии $r_0\sqrt{3}$ (III координационная сфера) и т. д.

Первый слой определяет кулоновское притяжение центрального иона, второй — кулоновское отталкивание и т. д. до бесконечности, так что потенциал этого иона равен

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0}\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} \cdots\right) = -\frac{e^2}{r_0}A.$$

Член $-\frac{e^2}{r_0}$ непосредственно определяется законом Кулона и не зависит от структуры решетки. Напротив, величина A, получаемая суммированием бесконечного ряда членов, стоящих в скобках, прямо зависит от типа решетки. Она называется постоянной Маделунга и характеризует данный тип решетки независимо от величины периода идентичности.

Значения A были рассчитаны для решеток разного типа (табл. IV.7).

Так как в случае изолированной ионной молекулы, например NaCl, работа удаления иона в бесконечность равна e^2/r_0, причем $A = 1$, то значение A для кристаллической решетки, равное 1,75, показывает, что с образованием кристалла энергия отрыва иона (изменение r_0 и характера связи не учитывается) возрастает примерно на 75%.

Зная потенциал φ, т. е. работу отрыва одного иона в решетке, нетрудно рассчитать значение энергии U решетки для 1 *моль*, взятой с обратным знаком (энергия сублимации с образованием ионов),

$$U = \frac{e^2}{r_0} Z_1 Z_2 A N_0 K, \qquad \text{(IV.11)}$$

где Z_1 и Z_2 — количество зарядов положительного и отрицательного ионов, N_0 — число Авогадро и K — коэффициент, зависящий от характера отталкивания оболочки ионов. Величина K была рассчитана (1918 г.), причем было показано, в частности, что энергия отталкивания подчиняется закону вида $E_R = \frac{b}{r^n}$, где b — константа.

Таблица IV.7

Константы Маделунга*, отнесенные к r_0 и к $\sqrt[3]{V}$ (см. уравнение IV.14)

Тип решетки	A (число для формулы с r_0)	α, *ккал* для формулы с $\sqrt[3]{V}$
CsCl	1,7627	568,9
NaCl	1,7476	615,1
ZnS — сфалерит	1,6381	666,4
ZnS — вюрцит	1,639	669,8

* V — молярный объем; $V = \frac{M}{\sigma}$.

Однако для ряда целей удобнее пользоваться в уравнении (IV.11) просто коэффициентом

$$K = \frac{n-1}{n},$$

где n колеблется от 6 для галоидов Li до 13 для галоидов Ag. В случае LiH значение n падает до 4. Для не очень малых ионов щелочных металлов $n = 9$.

В результате из (IV.11) получается известное уравнение Борна:

$$U = \frac{N_0 e^2 Z_1 Z_2 A}{r_0} \cdot \frac{n-1}{n}, \qquad \text{(IV.12)}$$

принимающее при $Z_1 = Z_2 = 1$ вид

$$U = \frac{N_0 e^2 A}{r_0} \cdot \frac{n-1}{n}. \qquad \text{(IV.13)}$$

Кстати, надо помнить, что константы Маделунга иногда относят не к r_0, а к a, т. е. к постоянной решетки. Но этими величинами нельзя пользоваться без пересчета, применяя уравнение с r_0 *.

* Поэтому напрасно, например, в книге Брэгга [47] указано без каких-либо оговорок для решетки типа CsCl ($a_W = \frac{2}{\sqrt{3}} r_0$) $A = 2{,}035$ вместо 1,763.

Очень удобна также формула

$$U = \frac{Z_1 Z_2 \alpha}{\sqrt[3]{V}} \cdot \frac{n-1}{n} = Z_1 Z_2 \alpha \left(\frac{\sigma}{M}\right)^{1/3} \frac{n-1}{n}, \qquad \text{(IV.14)}$$

где σ — плотность, M — молекулярный вес, $\sigma/M = 1/V$.

Рассчитанные по формулам (IV.12) или (IV.14) значения U были сопоставлены с «экспериментальными» величинами, получаемыми на основе кругового процесса Борна — Габера:

$$\begin{array}{ccc} (\mathrm{M}) + (\mathrm{X}) & \xrightarrow[-\Sigma_n E]{-\Sigma_n I} & (\mathrm{M}^{n+}) + (\mathrm{X}^{n-}) \\ -S_{\mathrm{M}} \uparrow \; -\frac{D_{\mathrm{X}}}{2} & & \uparrow +U \\ [\mathrm{M}] + \frac{1}{2}(\mathrm{X}_2) & \xrightarrow{+Q} & [\mathrm{M}^{n+}\mathrm{X}^{n-}] \end{array}$$

Как видно из кругового процесса,

$$U = Q + S_{\mathrm{M}} + \Sigma_n I + \left(\frac{D_{\mathrm{X}}}{2} - \Sigma_n E_{\mathrm{X}}\right)_{\mathrm{B}} \text{ ккал}, \qquad \text{(IV.15)}$$

где Q — тепловой эффект образования 1 *моль* кристалла MB из простых веществ, S_{M} — энергия сублимации одного грамм-атома металла (в данном примере — натрия) с образованием атомов, ΣnI — сумма ионизационных потенциалов одного грамм-атома металла с образованием ионов M^{n+}, D_{X} — энергия диссоциации молекул B_2 (в данном примере — хлора) с образованием одного грамм-атома неметалла, ΣnE_{X} — энергия присоединения электронов с образованием одного грамм-иона анионов X^{n-}. Знаки в круговом процессе Борна — Габера — принятые в термохимии, т. е. энергия, выделенная системой, приводится со знаком «+». Обозначения также по Борну—Габеру.

Энергия присоединения электронов ΣnE бывает положительна, лишь если присоединяется один электрон. Суммарная энергия присоединения двух электронов уже резко отрицательна, т. е., например, для кислорода $E_0' = 1{,}460$ *эв*, $\Sigma(E' + E'') = -6{,}7$ *эв*.

В случае NaCl $\Sigma n = 1$ и берется первый ионизационный потенциал, равно как и ΣnE_{X} — энергия присоединения одного электрона к иону хлора.

Так как значения E_{X} и $\left(\frac{D_{\mathrm{X}}}{2} - E_{\mathrm{X}}\right)$ были известны для ряда атомов не очень точно, обычно подчеркиваемую хорошую сходимость теоретических и экспериментальных данных не следует переоценивать.

В одном из наиболее надежных случаев для иодидов (например, NaI) получаем

$$U_{\mathrm{NaI}} = Q_{\mathrm{NaI}} + S_{\mathrm{Na}} + I_{\mathrm{Na}} + \frac{D_{\mathrm{I}_2}}{2} - E_I =$$

$$= 69 \text{ ккал} + 26 \text{ ккал} + 118 \text{ ккал} + 26 \text{ ккал} - 73 \text{ ккал} =$$

$$= 166 \text{ ккал} \left(\text{В } \frac{D_{\mathrm{I}_2}}{2} \text{ включена энергия сублимации I}\right).$$

В качестве примера приведем рассчитанные таким образом величины энергий решетки галогенидов Na.

Таблица IV.8

Значения энергий решетки для ряда галогенидов

U_{NaF}		U_{NaCl}		U_{NaBr}		U_{NaI}	
т.	к. п.	т.	к. п.	т.	к. п.	т.	к. п.
240	220	184	183	174	177	160	166

т. — теоретическое, к. п. — круговой процесс.

Если второй компонент реакции — не газ (как, например, хлор), а твердое вещество (как, например, сера), то круговой процесс Борна — Габера имеет вид

$$\begin{array}{ccc} (M) + (X) & \xrightarrow[-\Sigma_n E]{-\Sigma_n I} & (M^{n+}) + (X^{n-}) \\ -S_M \uparrow & & \downarrow + U \\ [M] + [X] & \xrightarrow{+Q} & [M^{n+}X^{n-}] \end{array}$$

и в уравнении (IV.15) вместо $\frac{D_X}{2}$ появляется S_X.

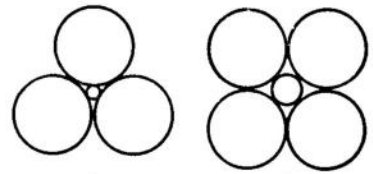
§ 12. СООТНОШЕНИЯ ИОННЫХ РАДИУСОВ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

Параллельно с расчетными работами, использовавшими для суждения о межионных расстояниях r_0 экспериментальные данные, отчетливо выявилось стремление исследователей представить эти значения r_0 как сумму радиусов катиона и аниона $r_K + r_A$, что позволило бы оперировать атомными параметрами по аддитивным схемам.

Строгое решение этой задачи, как показала волновая механика, если не невозможно, то крайне затруднительно. В частности, представляет затруднение определение границы иона (см. также рис. IV.7) даже в кристалле. Этим вызвано появление в литературе все новых и новых таблиц ионных радиусов. Как сами таблицы, так и их использование нуждаются в весьма осторожном подходе, вызванном спецификой проблемы.

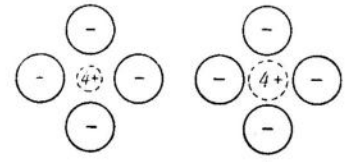
Хотя и лучшим, но недостаточным критерием в этом случае являются исследования электронной плотности (§ IV.6). Кроме того, как показало исследование структур различных модификаций одного и того же вещества, для решеток с разными координационными числами значения r_0, а следовательно, r_K и r_A различны [10, гл. II].

Несмотря на изложенное выше, опубликовано много работ, авторы которых оперируют также величинами $\frac{r_K}{r_A}$ для самых разнообразных целей, вплоть до далеко не всегда оправданных суждений о характере химической связи в кристаллах. Лишь некоторые из этих выводов справедливы, хотя бы в первом приближении.



a *b*

Рис. IV.19. Связь между конфигурацией атомов в координационной сфере и отношением радиусов r_K/r_A



a *b*

Рис. IV.20. Вывод Магнуса противоречит электростатической модели связи, на которую он опирается

Исходным толчком для проведения подобных исследований явились взгляды Магнуса и Гольдшмидта (1922—1925 гг.), в свете которых строение координационной сферы является функцией возможной «упаковки» шаров-ионов с разным соотношением радиусов.

Постулируя, что устойчивой является такая решетка, в которой имеет место касание оболочек шаров-ионов, Магнус без труда вывел соотношения радиусов r_K: r_A, при которых возможны координационные числа 8 (куб), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 4 (квадрат), 3 (треугольник). Идея вывода ясна из рис. IV.19, *a* и *b*. Результат приведен в табл. IV.9.

Еще в 1938 г. мы отмечали, что вывод Магнуса противоречит электростатической картине, на которую опирается все это направление (рис. IV.20, *a* и *b*).

Таблица IV.9

Зависимость конфигурации атомов в координационной сфере от соотношения радиусов по Магнусу

Координационное число	Конфигурация ионов (атомов) в координационной сфере	Отношение радиусов $K = r_K/r_A$
3	Треугольник AX_3	$0{,}225 \geqslant K \geqslant 0{,}153$
4	Тетраэдр AX_4	$0{,}415 \geqslant K \geqslant 0{,}225$
4	Квадрат AX_4	$0{,}732 \geqslant K \geqslant 0{,}415$
6	Октаэдр AX_6	$0{,}732 \geqslant K \geqslant 0{,}415$
8	Куб AX_8	$1{,}0 \quad \geqslant K \geqslant 0{.}732$
12	Плотная кубическая или гексагональная упаковка AX_{12}	1,0

Радиусы ионов по Гольдшмидту (Г), Полингу

Оболочки	Группа и элект								
	I s^1	II s^2	III* d^1s^2	IV* d^2s^2	V* d^4s^1 и d^3s^2	VI* d^5s^1 и d^4s^2	VII* d^5s^2 и d^6s^1	VIII* d^6s^2 и d^7s^1	IX* d^7s^2 и d^8s^1
1 (*K*)	H^- 1,54 Г 2,08 П 1,36 З								
2 (*L*) (He)	Li^+ 0,78 Г 0,60 П 0,68 З	Be^{2+} 0,34 Г 0,31 П 0,39 З							
3 (*M*) (Ne)	Na^+ 0,98 Г 0,95 П 0,98 З	Mg^{2+} 0,78 Г 0,65 П 0,71 З							
4 (*N*) Ar и Cu	K^+ 1,33 Г 1,33 П 1,33 З	Ca^{2+} 1,06 Г 0,99 П 0,98 З	Sc^{3+} 0,83 Г 0,81 П 0,78 З	Ti^{4+} 0,64 Г 0,68 П 0,62 З Ti^{3+} 0,69 Г Ti^{2+} 0,76 (0)	V^{5+} ~0,4 Г 0,59 П V^{4+} 0,61 Г 0,69 П V^{3+} 0,65 Г V^{2+} 0,72 (0)	Cr^{6+} ~0,35 Г 0,52 П Cr^{3-} 0,64 Г	Mn^{7+} 0,46 П Mn^{4+} 0,52 Г 0,50 П Mn^{3+} 0,70 Г Mn^{2+} 0,91 Г 0,80 П	Fe^{3+} 0,67 Г Fe^{2+} 0,83 Г 0,75 П	Co^{2+} 0,82 Г 0,72 П
5 (*O*) (Kr и Ag)	Rb^+ 1,49 Г 1,48 П 1,48 З	Sr^{2+} 1,27 Г 1,13 П 1,15 З	Y^{3+} 1,06 Г 0,93 П 0,93 З	Zr^{4+} 0,87 Г 0,80 П 0,79 З	Nb^{5+} 0,69 Г 0,70 П Nb^{4+} 0,69 Г 0,67 П	Mo^{6+} — 0,62 П Mo^{4+} 0,68 Г 0,66 П	Tc^{7+} — 0,56 П	Ku^{4+} 0,65 Г 0,63 П	Rh^{3+} 0,68 Г —

Таблица IV.10

(П), Захариасену (З) (координационное число 6)

ронные уровни								
X* d^8s^2 и $d^{10}s^1$	I* $d^{10}s^1$	II* $(d^{10})\ s^2$	III s^2p^1	IV s^2p^2	V s^2p^3	VI s^2p^4	VII s^2p^5	VIII s^2p^6
								He 1,22
			B^{3+} — 0,20 П 0,24 З	C^{4+} ~0,2 Г 0,15 П 0,19 З C^{4-} — 2,60 П	N^{5+} ~0,15 Г 0,11 П — N^{3-} — 1,71 П	O^{6+} — 0,09 П — O^{2-} 1,32 Г 1,40 П 1,40 З	F^{7+} — 0,07 П — F^- 1,33 Г 1,36 П 6,33 З	Ne 1,60
			Al^{3+} 0,57 Г 0,50 П 0,55 З	Si^{4+} 0,39 Г 0,41 П 0,44 З Si^{4-} — 2,71 П —	P^{5+} ~0,35 Г 0,34 П — P^{3-} — 2,12 П —	S^{6+} 0,34 Г 0,29 П — S^{2-} 1,74 Г 1,85 З	Cl^{7-} — 0,26 П — Cl^- 1,81 Г 1,81 П 1,81 З	Ar 1,92
Ni^{2+} 0,78 Г 0,69 П	Cu^+ 0,63 (0) 0,96 П Cu^{2+} 0,51 (0)	Zn^{2+} 0,83 Г 0,74 П —	Ga^{3+} 0,62 Г 0,62 П	Ge^{4+} 0,44 Г 0,53 П — Ge^{4-} — 2,72 П —	As^{5+} 0,47 Г — — As^{3-} — 2,22 П —	Se^{6+} ~0,35 Г 0,41 П — Se^{2-} 1,91 Г 1,98 П 1,99 З	Br^{7+} — 0,39 П — Br^- 1,96 Г 1,95 П 1,96 З	Kr 1,98
Pd^{4+} — Pd^{2+} 0,72 (0)	Ag^+ 1,13 Г 1,26 П	Cd^{2+} 1,03 Г 0,97 П	In^{3+} 0,92 Г 0,81 П	Sn^{4+} 0,74 Г 0,71 П Sn^{2+} Sn^{4-} — 2,94 П —	Sb^{5+} — 0,62 П Sb^{3-} — 2,45 П —	Te^{6+} — 0,56 П Te^{4+} 0,89 Г 0,81 П Te^{2-} 2,11 Г 2,21 П 2,18 З	I^{7+} — 0,50 П I^- 2,20 Г 2,16 П 2,19 З	Xe 2,18

Оболочки	Группа и элек								
	I s^1	II s^2	III* d^1s^2	IV* d^2s^2	V* d^4s^1 и d^3s^2	VI* d^5s^1 и d^4s^2	VII* d^5s^2 и d^6s^1	VIII* d^6s^2 и d^7s^1	IX* d^7s^2 и d^8s^1
6 (*P*) (Xe и Au)	Cs^+ 1,65 Г 1,69 П 1,67 З	Ba^{2+} 1,43 Г 1,35 П 1,31 З	La^{3+} 1,22 Г 1,15 П 1,06 З La^{3+}–Cp^{3+} 1,22—0,99 (Г)	Ce^{4+} 1,02 Г 1,01 П 0,89 З	Ta^{5+} 0,68	W^{4+} 0,68 (0)	Re^{6+} 0,55 (0)	Os^{4+} 0,67 Г 0,65 П	Ir^{4+} 0,66 Г 0,64 П 0,65 (0)
7	87	Ra^{2+} 1,52 (III)	Ac	Th^{4+} 1,09 (0)	Pa	U^{4+} 1,05 U^{2+} 1,14 (0)			

Примечания: 1) Для Te^{2+} из электронографических данных ($TeCl_2$) $r = 0{,}55$, турных данных; (III) — то же, рассчитанные Шульцем; 3) ионы с высоким $n+$ и $n-$ за-

Исходя из модели жестких шаров с зарядом в центре, нельзя объяснить на базе закона Кулона, почему с переходом от большего катиона к меньшему, с прекращением касания катиона с анионами, координационная сфера становится неустойчивой — ведь в этой схеме электронные оболочки катиона и аниона осуществляют только отталкивание, которое будет меньше в случае меньшего катиона. Физическая картина, которой отвечает вывод Магнуса, вытекает, собственно, лишь из волновой механики, согласно которой электронные оболочки могут осуществлять силы связи.

Так или иначе, но поскольку свободные энергии переходов различных модификаций типа $AB_\alpha = AB_\beta$ и др. малы и термодинамический расчет важнейших структур веществ из атомных констант оказался в то время в ряде случаев недостаточно точным, направление Магнуса — Гольдшмидта, стремившееся охарактеризовать устойчивость структуры ионных кристаллов как функции соотношения $r_K : r_A$, завоевало умы исследователей в течение четверти века. Как известно, за это время опубликованы таблицы кристаллохимических ионных радиусов Гольдшмидта (эмпирические), Полинга («теоретические»), Захариасена («эмпирико-теоретические») (см. табл. IV.10) и ряд других. При пользовании таблицами кристаллохимических ионных радиусов никогда не следует упускать из виду, что «ионный радиус» отнюдь не является константой, хотя бы даже для стандартных температуры и давления; его физический смысл спорен.

Уменьшение координационного числа влечет за собой следующее среднее уменьшение радиусов: с переходом от координационного

Продолжение табл. IV.10

тронные уровни								
X* d^9s^2 и $d^{10}s^0$	I* $d^{10}s^1$	II* $(d^{10})s^2$	III s^2p^1	IV s^2p^2	V s^2p^3	VI s^2p^4	VII s^2p^5	VIII s^2p^6
Pt^{2+} ~ 0,87 (0)	Au^+ — 1,37 П	Hg^{2+} 1,12 Г 1,10 П	Tl^{3+} 1,05 Г 0,95 П Tl^+ 1,49 Г 1,44 П	Pb^{4+} 0,84 Г 0,84 П	Bi^{5+} — 0,74 П			Ru

2) (0) означает экспериментальные радиусы, рассчитанные в [10] из более поздних струк-рядом **нереальны** (см. § IV.14 — IV.16).

числа 12 к координационному числу 6 — на 12%; от координационного числа 8 к 6 — на 4%; от координационного числа 4 к 6 — увеличение на 6%. В литературе ионные (и атомные) радиусы для разных координационных сфер часто различаются соответствующими индексами r_4, r_6, r_8 и т. п. В таблицах ионных радиусов обычно приводятся значения для координационных чисел 6 (тип каменной соли — NaCl).

На базе таблиц ионных радиусов опубликованы многочисленные таблицы, устанавливающие степень соответствия структур рассчитанному соотношению ионных радиусов.

Из этих таблиц читатель узнает, что в одной и той же структуре, например типа NaCl, кристаллизуются самые разнообразные соединения, подчиняющиеся условию $0{,}73 > r_K : r_A > 0{,}41$, например:

		a		a
галогениды	RbI	7,32	KCl	6,27
	LiF	4,02	«AgBr»	5,76
оксиды	MgO	4,20	«NiO»	4,17
гидриды	NaH	4,88	LiH	4,08
сульфиды	CaS	5,68	MgS	5,19
нитриды	«VN»	4,129	«TiN»	4,235
карбиды	«VC»	4,15	«TiC»	4,31

(в кавычки заключены распространенные, но неверные формулы веществ переменного состава).

В какой мере эти представления оказались живучими, видно, например, из того факта, что в монографии 1945 г. [25, стр. 383] Полинг вновь ссылается на свою работу [26, 1933 г.], в которой

очень важный вопрос о составе и строении координационных сфер кислородных кислот с ионами $[RO_3]^{m-}$; $[RO_4]^{n-}$ или $[RO_6]^{p-}$ рассматривается по существу с тех же позиций иллюстрируемых в [26] таблицей, причем центральным атомам приписываются очень высокие заряды: например, Si^{4+}; P^{5+}; S^{6+}; I^{7+} и т. п., что нереально. Но даже для соединений с малыми зарядами случаев, не подчиняющихся правилу отношения радиусов, не меньше, чем соответствующих ему, и притом даже среди галогенидов щелочных металлов. К сожалению, эти модели Полинга широко распространены.

Ряд примеров неподчинения структур веществ этому правилу мы приводим в табл. IV.11 по [10].

Таблица IV.11

Исключения из правила Магнуса — Брэгга

Соединение	$\frac{r_K}{r_A}$	Координационное число		Соединение	$\frac{r_K}{r_A}$	Координационное число	
		теоретическое	экспериментальное			теоретическое	экспериментальное
CsF	1,24	8	6	AgF*	0,85	8	6
KF	1,00	8	6	AgI	0,51	6	4
RbF	0,90	8	6	BaO	1,09/0,92	8	6
RbCl	0,82	8	6*	SrO	0,96	8	6
RbBr	0,76	8	6	CaO	0,80	8	6
TlI**	0,68	6	8	ZnO**	0,62	6	4
NH_4I**	0,65	6	8	HgS**	0,64	6	4(6)
LiBr	0,39	4	6	CdS**	0,60	6	4
LiI	0,35	4	6	ZnS	0,47	6	4
				MgSe	0,408	4	6

* При давлении $P = 55000$ *атм* координационное число равно 8.
** Интересно, что при примерно одинаковом значении r_K/r_A NH_4I и TlI имеют координационное число 8, а ZnO, HgS и CdS — к. ч. = 4.

Катионы, возникшие из атомов с наружными *sp*-электронами (Li^+; Ca^{2+}), не проявляют тенденцию к образованию решеток с координационным числом меньше 6 (в том числе 4). Напротив, катионы, возникшие из атомов с наружными *dsp*-электронами (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+), проявляют тенденцию к снижению координационного числа и, в частности, к образованию решеток с координационным числом 4, даже при неблагоприятном отношении ионных радиусов.

В заключение отмечаем вновь, что самый факт образования одними и теми же веществами модификаций с разными координационными числами также свидетельствует о том, что проблема образования структур не может быть сведена к проблеме упаковки шаров данного радиуса вопреки взглядам Магнуса, Брэгга, Гольдшмидта и их многочисленных последователей.

§ 13. УРАВНЕНИЯ А. Ф. КАПУСТИНСКОГО

Расчет энергии решетки по уравнению Борна целесообразен, если известен тип решетки и расстояние r_0, найденное экспериментально, например рентгенографически.

Для целей же предвидения величин U при неизвестных структуре и r_0 можно использовать другой путь — расчет по уравнениям А. Ф. Капустинского:

$$U = 256\ \frac{\Sigma n \eta_K \eta_A}{r_K + r_A}\ ккал, \qquad (IV.16)$$

где Σn — число ионов в химической формуле кристалла, η_K и η_A — «валентность» (точнее, заряды) катиона и аниона; r_K и r_A — ионные радиусы, по Гольдшмидту.

Например, для NaCl находим по табл. IV.10 $r_K + r_A = 0{,}98 + 1{,}81 = 2{,}79$ Å и $U = 2 \cdot 256/2{,}79 = 183$ *ккал*.

Уравнение (IV.16) нашло широкое применение и не потеряло значения и теперь. Позже А. Ф. Капустинским было предложено более сложное уравнение

$$U = 287{,}2 \Sigma n \frac{Z_1 Z_2}{r_K + r_A}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_K + r_A}\right), \qquad (IV.17)$$

в котором сделана попытка учесть влияние поляризуемости. Нам представляется, что уравнение (IV.17) не представляет преимуществ перед (IV.16), а в ряде случаев дает худшие результаты.

§ 14. ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ГРАНИЦА ПРИМЕНИМОСТИ ИОННОЙ ТЕОРИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРОЧНОСТИ СВЯЗЕЙ

Значения ионизационных потенциалов (и энергий присоединения электронов) важны не только для ряда расчетов, в том числе для расчета энергии решетки по уравнению Борна. Из этих данных наглядно следует одна из причин ограниченной применимости ионной модели в расчетах прочности кристаллической решетки.

Как мы говорили выше (см. § IV.11), многие авторы и сейчас [27] допускают существование ионов типа Si^{4-}, P^{5-}, S^{6+}, I^{7+} и т. п. В какой мере образование ионных решеток с такими ионами оправдано? Рассмотрим уравнение А. Ф. Капустинского, очень удобное для анализа вопроса, применительно к ряду CuBr, ZnSe, CSi и примем, что зарядность «ионов» Cu^+Br^-; $Zn^{2+}Se^{2-}$; $C^{4-}Si^{4+}$. Энергии решетки будут охарактеризованы так:

$$U_{CuBr} = \frac{2 \cdot 256}{2{,}69};\quad U_{ZnSe} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 256}{2{,}73};\quad U_{CSi} = \frac{2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 256}{2{,}69},$$

т. е. в общем растет пропорционально заряду от Cu^+ к Si^{4+} примерно вчетверо. Но при этом не следует забывать, что энергия, необходимая для образования ионов с высоким зарядом, растет далеко не пропорционально заряду, ибо, грубо говоря, второй ионизационный потенциал примерно вдвое, третий больше чем втрое, четвертый больше чем вчетверо превышают значение первого для того же элемента. Значит, сумма, например, четырех ионизационных потенциалов кремния должна не менее чем в 10 раз превышать первый ионизационный потенциал.

В самом деле, $I^{I}_{Cu} = 7{,}724$ *эв* $= 178{,}12$ *ккал*;

$$\Sigma (I^{I} + I^{II})_{Zn} = 9{,}391 + 17{,}96 = 27{,}35 \text{ эв} = 625 \text{ ккал};$$

$$\Sigma_{Si} (I^{I} + I^{II} + I^{III} + I^{IV}) = 8{,}149 + 16{,}34 + 33{,}46 + 45{,}13 = 103 \text{ эв} = 2380 \text{ ккал},$$

почти в 13 раз превышая I^{I}_{Si}. Таким образом, хотя с переходом от Zn^{2+} к Si^{4+} энергия решетки должна быть больше на 400—500 *ккал*, она не может перекрыть разность сумм ($\Sigma I_{Si} - \Sigma I_{Zn}$) ионизационных потенциалов Si^{4+} и Zn^{2+}, не говоря уже о разности энергий ($E^{I-IV}_{C} - E^{I; II}_{Se}$) присоединения электронов до C^{4-} и Se^{2-}.

Тем более исключается образование, например, иона S^{6+} в SO_3, ибо сумма 6 ионизационных потенциалов серы составляет $\Sigma\ (I)^{I-VI} = 10{,}4 + 23{,}4 + 34{,}8 + 47{,}3 + 72{,}5 + 88{,}0 = 276{,}4$ *эв* $\cong 6371$ *ккал*; энтальпия присоединения двух электронов к атомам кислорода составляет $+ 6{,}76$ *эв*, а на 3 атома O $3(E^{I} + E^{II}) = 20{,}27$ *эв* $\cong 460$ *ккал*. В сумме энтальпия реакций $S_{газ} + 3O_{газ} = S^{6+}_{газ} + 3O^{2-}_{газ}$ больше, чем 6800 *ккал*, энергия же трех ионных связей $S^{6+} - O^{2-}$ несоизмеримо мала по сравнению с этой величиной.

§ 15. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Индуцированный и постоянный дипольные моменты. Если два заряда $+Ze$ и $-Ze$ находятся на расстоянии l друг от друга, то такое образование называется *диполем* и имеет постоянный электрический момент (*дипольный момент*), равный произведению заряда на длину (плечо) диполя l,

$$\mu = Zel. \qquad \text{(IV.18)}$$

Если данное образование состоит из нескольких положительных или отрицательных зарядов, то для нахождения длины диполя l подлежат определению их центры тяжести. Возьмем два случая: в отсутствие электрического поля центры тяжести положительного и отрицательного зарядов: а) совпадают — молекула неполярна и б) не совпадают — в молекуле имеется постоянный дипольный момент $\mu = Zel$, молекула полярна.

Если неполярные молекулы поместить в электрическое поле, причем F — сила («внутреннего» поля), действующая на молекулу, то в них возникнет индуцированный (наведенный) дипольный момент

$$m = Zel = \alpha F, \qquad \text{(IV.19)}$$

где α — поляризуемость частицы.

Образование индуцированного дипольного момента m вызвано тем, что находящиеся в молекуле положительные и отрицательные заряды смещаются к соответствующим полюсам, так что центры тяжести этих зарядов расходятся на расстояние l.

Размерность дипольных моментов по СИ — кулон-метр ($к \cdot м$). Величина дипольных моментов колеблется от 0 до $1{,}5 \cdot 10^{-19}$ $к \cdot м \times 10^{10}$ *м*, т. е. до 10^{-29}—10^{-28} $к \cdot м$. Величина 10^{-29} $к \cdot м$ называется дебаем.

Представляет большой интерес функция α — поляризуемость. Какое свойство молекул определяет величину расхождения центров тяжести зарядов при действии на молекулу поля напряженностью F? Какова размерность поляризуемости?

Поляризуемость α имеет размерность объема ($см^3$) и близка к объему молекул. Поэтому при одинаковой структуре атомов (молекул), например, в ряду Ne —Ar — Kr — Xe поляризуемость растет пропорционально кубу радиуса.

Уравнение Клаузиуса — Мосотти. Поле, действуя на число Авогадро N_0 атомов (молекул) диэлектрика, вызывает электрический момент единицы объема, называемый *поляризацией*. Поляризация одного моля P называется *молярной* (или молекулярной) поляризацией. Согласно уравнению Клаузиуса — Мосотти, существует прямая связь между рассматриваемыми величинами и диэлектрической проницаемостью диэлектрика:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\sigma} = P = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha = 2{,}54 \cdot 10^{24} \alpha, \qquad \text{(IV.20)}$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; σ — плотность; M — молекулярный вес, M/σ — молярный объем; P равно от 1—2 до сотен $см^3$.

Из уравнения (IV.20) следует, что молекулярная поляризация P примерно равна собственному объему молекул, содержащихся в 1 *моль*. Но, конечно, молекулы, как и атомы, нельзя представлять себе как биллиардные шарики с точно определенным радиусом, а значит, объемом, ибо квадрат волновой функции на расстоянии, принимаемом за радиус атома (молекулы), не точно равен нулю при заданных T и P (и зависит от значений последних). Поэтому понятие объема молекулы достаточно условно. Однако представляет интерес сопоставление величин P и $b/4$ [где b — поправочный коэффициент из уравнения Ван-дер-Ваальса (III.3), равный, как известно, учетверенному

объему молекул (табл. IV.12)]. Наблюдается небольшое расхождение.

Такое расхождение вполне естественно; оно меньше, чем можно было бы ожидать.

Уравнение Лоре́нтца — Ло́ренца. Из курсов физики известно также уравнение Лоренца — Лоренца

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{\sigma} = R = \frac{4}{3}\pi N_0\alpha = 2{,}54\cdot 10^{24}\alpha, \qquad \text{(IV.21)}$$

(где n — показатель преломления), совершенно аналогичное уравнению (IV.20). Функция R называется молярной (молекулярной) рефракцией. Очевидно, что вследствие дисперсии света, если ε определяется при больших длинах волн, то $R \cong P$ при близких длинах волн, т. е. малых частотах. Когда же уравнение (IV.21) используется применительно к значениям n, полученным для видимого света, допускается погрешность, поскольку видимый свет смещает только электроны, но не ядра атомов. Но все же и в этом случае значения P и R не слишком расходятся для веществ, у которых P и $b/4$ достаточно близки.

Таблица IV.12

Параллелизм между молекулярной поляризацией и членом уравнения Ван-дер-Ваальса

Вещество	P	$b/4$
He	2,0	4,1
Ar	4,2	8,0
C_2H_4	9,4	14,0

При широком исследовании разных веществ были обнаружены целые классы последних, у которых значения P и R расходятся очень значительно, и притом степень расхождения зависит от температуры опыта. В таких случаях резко расходятся и значения P и $b/4$: например, для NH_3 $b/4 = 8{,}8$ *см*^{3}, $P = 57$ *см*^{3}.

Как показал Дебай, это расхождение P и $b/4$ вызвано тем, что молекулы имеют не только индуцированный электрический момент, но и постоянный дипольный момент μ, обусловленный строением самой молекулы. Молекулярная поляризация при наложении электрического поля слагается из 2 членов: помимо индукционного, наблюдается ориентационный эффект, вызванный поворотом постоянных дипольных моментов в электрическом поле. Повышение температуры нарушает ориентировку диполей и уменьшает второй член. В случае наличия постоянного дипольного момента уравнение (IV.18) переходит в уравнение Дебая:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{\sigma} = P = \frac{4}{3}\pi N_0\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \qquad \text{(IV.22)}$$

Первый член отражает индукционный эффект, второй — ориентационный; он увеличивает значения P и обратно пропорционален абсолютной температуре. Приняв $\frac{4}{3}\pi N_0\alpha = A$ и $\frac{4}{9}\frac{\pi N}{k}\mu^2 = B$, мы можем представить (IV.22) как

$$P = A + \frac{B}{T}. \qquad \text{(IV.23)}$$

Найдя из (IV.23) P при разных температурах, легко вычислить член B и величину дипольного момента μ.

§ 16. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ОГРАНИЧЕНИЯ ИОННОЙ СВЯЗИ. ДИСПЕРСИОННЫЕ СИЛЫ

Выше (см. § IV.14) мы видели, что образование ионов с большими зарядами энергетически невыгодно и поэтому такие заряды на ионах в кристаллах недостижимы и формулы (как, например, $S^{6+}O^{2-}_3$), нереальны.

Но есть и вторая причина нереальности подобных зарядов и формул. В мощном силовом поле катиона с большим зарядом и малым радиусом (например, S^{6+}) происходила бы сильнейшая поляризация анионов (например, O^{2-}), причем электронное облако аниона втягивалось бы в поле катиона, а положительное ядро отталкивалось катионом (рис. IV.21). Следствием этого процесса было бы, по существу, снижение положительного заряда катиона и отрицательного заряда анионов; обратное перетягивание электронного облака означало бы и увеличение веса ковалентного состояния в уравнении волновой функции типа (IV.3). Поэтому связи, близкие к ионным, наблюдаются собственно лишь у галогенидов щелочных металлов. Даже у оксидов щелочноземельных металлов (*s*-элементов) величина зарядов p, например в $Mg^{p+}O^{p-}$, отвечает условию $p < 2$.

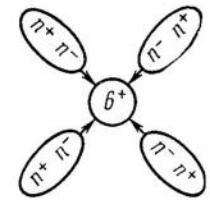


Рис. IV.21. Уничтожение большого заряда катиона в результате сильной поляризации анионов со втягиванием электронного облака аниона в поле катиона

Вывод квантовой механики, что электронные оболочки могут осуществлять не только кулоновские отталкивания, но и ван-дер-ваальсовы силы притяжения (дисперсионное взаимодействие) привели Борна и Майера (см. также [23], [24]) к уравнению ионной решетки вида

$$U_0 = N_0\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0}A + \frac{c}{r_0^6} - B(r_0) - \frac{9}{4}h\nu_{\max}\right), \qquad \text{(IV.24)}$$

где первый член выражает действие кулоновских сил притяжения второй — дисперсионное притяжение (c — константа); $B(r_0)$ — сложное экспоненциальное выражение, которое заменяет отталкивательн-

ный член типа $\frac{b}{r^n}$, и, наконец, $h\nu_{max}$ — нулевая энергия решетки при максимальных частотах ν_{max} колебаний решетки.

Значения U_0 для различных кристаллов, согласно уравнению (IV.24), были вычислены и сопоставлены с данными, полученными по уравнению (IV.13). На основе этих результатов нами была составлена (1950) табл. IV.13, для чего подавляющее большинство цифр пришлось пересчитать ввиду наличия в [23] отдельных неточностей. В позднейшей литературе опубликованы [24] значения отдельных членов уравнения (IV.24), несколько отличающиеся от вышеприведенных, но нисколько не меняющие общих выводов.

Таблица IV.13

Энергии решетки галогенидов (*ккал/моль*)

Соль	Энергия притяжения			Энергия отталкивания				Энергия решетки		
	электростатическая $\frac{\alpha e^2}{r_0}$	ван-дер-ваальсова $\frac{c}{r_0^6}$	всего	либо по (IV.13)	либо суммированная по (IV.24): по (IV.24) $B(r_0)$	либо суммированная по (IV.24): колебательная энергия при $T=0$	либо суммированная по (IV.24): сумма отталкивательной энергии (графы 5+6)	при подсчете по (IV.13) (графы 1—4)	при подсчете по (IV.24) (графы 3—7)	экспериментально найдено
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LiF	287,0	1,3	288,3	48,0	44,3	3,9	48,2	239,0	240,1	—
LiCl	225,1	3,6	228,7	33,1	27,0	2,5	29,5	192,0	199,2	—
LiBr	209,2	3,3	212,5	29,2	22,6	1,6	24,2	180,0	188,3	—
LiI	189,9	3,8	193,7	31,4	18,4	1,2	19,6	158,5	174,1	—
NaF	249,8	2,0	251,8	—	35,5	2,9	38,4	—	213,4	—
NaCl	205,5	2,9	208,4	25,5	23,6	1,7	25,3	180,0	183,1	—
NaBr	193,9	2,8	196,7	15,2	20,7	1,4	22,1	178,7	174,6	—
NaI	179,1	3,2	182,3	22,1	17,2	1,2	18,4	157,0	163,9	—
KF	216,6	3,5	220,1	26,3	28,2	2,2	30,4	190,3	189,7	—
KCl	183,7	3,9	187,6	20,2	20,8	1,4	22,2	163,5	165,4	—
KBr	175,5	3,6	179,1	18,7	18,6	1,2	19,8	156,8	159,3	—
KI	163,9	3,8	167,7	18,2	15,9	1,0	16,9	145,7	150,8	153,8
RbF	205,1	4,2	209,3	—	26,3	1,4	27,7	—	181,6	—
RbCl	177,3	4,6	181,9	20,8	20,0	1,2	21,2	156,5	160,7	—
RbBr	168,0	4,1	172,1	18,0	17,7	0,9	18,6	150,0	153,5	—
RbI	157,4	4,1	161,5	13,0	15,5	0,7	16,2	144,4	145,3	—
CsF	193,4	6,5	198,8	—	24,0	1,2	25,2	—	173,7	—
CsCl	162,3	7,7	171,0	16,4	17,8	1,0	18,8	145,9	152,2	—
CsBr	156,8	6,9	163,7	16,3	16,5	0,9	17,4	140,5	146,3	—
CsI	147,7	5,7	154,4	14,7	14,6	0,7	15,3	133,0	139,1	141,5

Как видно из табл. IV.13, влияние дисперсионных сил для решеток со средними по размерам ионами невелико и достигает 1—2% энергии решетки * (при точности самих расчетов около 1%). Отсюда ни в коем случае нельзя сделать вывод, что влиянием дисперсионных сил на структуру и энергию решетки можно пренебречь.

В самом деле, в ряду, например, галогенидов щелочных металлов CsCl в отличие от галогенидов Na имеет координационное число 8. Так как константа Маделунга для структуры типа CsCl лишь на 1% больше, чем для структуры типа NaCl, она не может компенсировать 3—4%-ное увеличение межионного расстояния с переходом от к. ч. 6 до к. ч. 8, а значит и вызванное этим 3—4%-ное уменьшение энергии решетки, обусловленное кулоновским притяжением. Поляризационная же деформация аниона ионом Cs^+ меньше, чем ионом Na^+ (поляризующая способность катиона убывает с увеличением его радиуса), и не может дать дополнительной энергии, способствующей переходу к структуре CsCl. С этой точки зрения образование структур типа CsCl рассматривалось как энергетическая загадка (Полинг).

Табл. IV.13 проливает свет на этот вопрос.

Дисперсионные силы пропорциональны произведению поляризуемостей аниона и катиона, увеличивающихся с объемом иона.

Если поляризуемость катиона (например, в ряду Li^+—K^+) мала, то и произведение мало. Но у очень больших катионов поляризуемость, а отсюда дисперсионные силы и обусловливаемый ими энергетический эффект становятся значительными.

Дисперсионный эффект у соединений Cs^+ достигает уже 4—5% от энергии решетки, перекрывая нехватку энергии, необходимой для образования структуры CsCl.

Установив, что дисперсионные силы, несмотря на их небольшое значение в общем балансе энергии решетки, могут компенсировать нехватку энергии, необходимой для образования структур с большим координационным числом, мы приходим к важному выводу, что при такой трактовке меняется смысл «критического» отношения радиусов 0,73, обусловливающего образование структур типа CsCl.

Если в интерпретации Магнуса это отношение обусловливало критический объем катиона, достаточный, чтобы вокруг него уместилось 8 анионов, то с рассматриваемой точки зрения речь идет об объеме, достаточном, чтобы значение поляризуемости могло обеспечить величину дисперсионных сил, при которой тип структуры с большим координационным числом становится устойчивым.

* В [24] гл. I оно немного выше.

§ 17. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ. О СВЯЗИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ РЕШЕТКИ, УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ, МИКРОТВЕРДОСТЬЮ И ПРОЧНОСТЬЮ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Учение о прочности и других механических свойствах твердых тел в классической науке великолепно разработано теоретической механикой. Однако, например, такое свойство, как твердость, ускользнуло от интерпретации классической наукой.

Теоретическая механика создала великолепную базу для понимания и предсказания механических свойств твердого тела, как континуума — балки, бруска, проволоки и т. п., безотносительно к структуре и внутреннему строению тела. Однако связать эти механические свойства со строением конденсированных фаз, с прочностью химических связей, с их направленностью в пространстве, с их характером смогли только физика и физическая химия твердого тела, рассматривавшие вопрос именно в этом структурно-энергетическом аспекте. Физико-химическое направление в этой проблеме на основе трудов прежде всего советских ученых выросло в новую науку — физико-химическую механику.

В развитии этой науки много сделано трудами П. А. Ребиндера, Я. И. Френкеля, В. Д. Кузнецова, их учеников и ряда других советских ученых. Мы поставили перед собой весьма ограниченную, но важную задачу осветить связи между энергетическими, механическими, электрофизическими свойствами твердых тел, прежде всего полупроводников. Поэтому интересующихся ею в более широком аспекте мы отсылаем к литературным источникам [22], [46].

Сейчас особенно в свете развития микрорадиоэлектроники механика полупроводников — это прежде всего и главным образом физико-химическая механика. Некоторые ее результаты в интересующем нас направлении излагаются в этом и следующих параграфах данной главы (и в ряде параграфов следующей главы), где рассматриваются связи между энергией атомизации полупроводников и диэлектриков, их удельной полной (и свободной) поверхностной энергией (и шириной запрещенной зоны).

Вопрос о зависимости твердости и механической прочности твердых тел от энергии кристаллической решетки привлек внимание многих ученых ввиду его теоретической и практической важности. Наибольшую трудность в установлении такой зависимости вызывало то обстоятельство, что твердость в отличие от других физических свойств характеризовалась в относительных (косвенных) единицах. По определению терминологической комиссии АН СССР, «Твердость — это способность материала сопротивляться проникновению в него другого не получающего остаточных деформаций тела» [22]. Такого рода феноменологическое определение годилось как весьма грубое приближение для обоснования, например, широко применяемой в минералогии шкалы Мооса (по методу нанесения черты царапающим

телом на царапаемом, которое признается менее твердым). Значительно более точными явились косвенные методы, основанные, например, на вдавливании алмазного конуса в испытуемое тело под определенной нагрузкой и измерении отношения нагрузки в килограммах к сечению лунки в квадратных миллиметрах. Такие данные получаются, например, на приборе ПМТ-3 для микроопределения твердости, предложенном советским ученым М. М. Хрущевым. Технологически польза таких определений бесспорна. Но здесь нас интересуют внутренние, более глубокие связи между строением, энергетикой и механическими и другими свойствами решетки.

Наиболее перспективный путь открывается расчетом удельной полной ε_{hkl} и удельной свободной σ_{hkl} поверхностной энергии соответствующих граней hkl, ибо, как мы знаем, удельная поверхностная энергия — векторное свойство и зависит от направления в кристалле (см. § I.2 и III.25).

Этот путь нашел развитие особенно в трудах советских ученых Я. И. Френкеля, П. А. Ребиндера и его школы, В. Д. Кузнецова и его школы и других ученых.

С этой точки зрения, твердость H прежде всего хрупких тел находится в прямой связи с удельной поверхностной энергией тела ε_{hkl}, т. е. энергией образования единицы поверхности, обычно выраженной в *эрг/см*^{2}. П. А. Ребиндер отмечал, что фактически затрачиваемая энергия — энергия диспергирования (дробления) dA/dF больше поверхностной энергии $d\varepsilon^*/dF$ образованной поверхности, поскольку часть энергии диспергирования твердого тела тратится на смещение атомов, так как твердое тело более или менее пластично; помимо разрыва связей, в кристалле наблюдаются остаточные деформации. Иначе говоря,

$$H = \frac{dA}{dF} = K\frac{d\varepsilon^*}{dF}, \qquad \text{(IV.25)}$$

где коэффициент $K > 1$.

Для хрупких тел с ионными связями типа NaCl или с ковалентными связями типа алмаза или карбида кремния энергия, потребляемая на остаточные деформации тела, значительно меньше, чем для металлов. Однако в общей форме мы должны все же считаться с неравенством теоретически рассчитанной поверхностной энергии и экспериментально найденной энергии диспергирования тела.

В этих обстоятельствах возникает вопрос, может ли расчет поверхностных энергий подсказать возможные экспериментальные значения твердости?

Ответа на этот вопрос следовало ожидать прежде всего от лучше других разработанной в 30-х годах теории ионных решеток. Итак, допустим, что расчет ε_{hkl} и σ_{hkl} выполнен точно. Как использовать эти данные для построения шкалы твердости? П. А. Ребиндер высказал совершенно справедливую мысль, что в ряду г о м о л о г о в

(соединений или простых веществ) отношение твердостей H должно быть равно отношению энергий диспергирования и поверхностных энергий:

$$H_A : H_B : H_C \ldots = \frac{dA_A}{dF} : \frac{dA_B}{dF} : \frac{dA_C}{dF} \ldots := \frac{d\varepsilon_A}{dF} : \frac{d\varepsilon_B^*}{dF} : \frac{d\varepsilon_C^*}{dF} \ldots =$$

$$= \varepsilon_{A\,(hkl)} : \varepsilon_{B\,(hkl)} : \varepsilon_{C\,(hkl)} = \sigma_{A\,(hkl)} : \sigma_{B\,(hkl)} : \sigma_{C\,(hkl)}. \qquad \text{(IV.26)}$$

Так как экспериментальное определение энергий диспергирования A является сложной задачей, то расчет удельной поверхностной энергии ε_{hkl} и σ_{hkl} представляется для данной проблемы существенным и основным шагом вперед.

Нам известно из принципа Гиббса — Кюри и закона Вульфа (см. § III.25), что равновесная форма кристалла определяется значением не удельной полной ε_{hkl}, а удельной свободной поверхностной энергии σ_{hkl}, связь между которыми задается уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$\sigma_{hkl} = \varepsilon_{hkl} + T\left(\frac{\partial \sigma_{hkl}}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(IV.27)}$$

Как выяснилось (см. § IV.25), при комнатной температуре σ_{hkl} отличается от ε_{hkl} на 1—2%. Поэтому в большинстве случаев расчет ε_{hkl} вполне достаточен для составления вместо ряда отношений твердостей H_A; H_B; H_C уравнения (IV.26) ряда отношений $\varepsilon_{A\,(hkl)}$: $\varepsilon_{B\,(hkl)}$: $\varepsilon_{C\,(hkl)}$, который мы назвали термодинамическим рядом твердости.

Сказанное выше нуждается в примечании. Если экспериментальное измерение энергии диспергирования на реальных кристаллах должно давать более высокие значения затраченной энергии ввиду расхода ее на остаточные деформации, на нагрев твердого тела при обработке и т. п., то существует и фактор, снижающий расход энергии в этом процессе иногда в несколько раз. Это наличие дефектов в реальном кристалле. Некоторые виды дефектов, особенно протяженные, такие, как трещины (и дислокации), могут вызвать даже разрушение тела при затратах энергии много более низких, чем рассчитанные. Ярким примером является, например, прочность стекла.

Стеклянный стержень с сечением 1 *мм*^{2} может показать прочность на разрыв порядка 10 *кг/мм*^{2}, т. е. вдесятеро меньшую, чем прочность стали. Но если подвергнуть разрыву сто или тысячу стеклянных нитей того же общего сечения, вполне может оказаться, что суммарная прочность нитей возрастет в 10 раз и сравняется с прочностью стали. Одной из основных причин такого поведения является то, что в стекле могут возникать мелкие трещины. Достаточно одной такой трещины и стержень разрывается при малом усилии. Если же вместо одного стержня взять сто или тысячу нитей того же суммарного сечения, то трещина в одной из них вызовет ее разрыв, но остальные 99 или 999 нитей сохранят нормальную прочность. Всем известно,

что полученный на основе стеклянного волокна, склеенного пластмассой, стеклопластик проявляет чрезвычайно высокую прочность, близкую к прочности стали.

Много лет назад А. Ф. Иоффе показал, что кристалл NaCl, помещенный в насыщенный раствор NaCl, много более прочен, чем сухой, ввиду «залечивания» в насыщенном растворе многих дефектов кристалла.

Если учесть такое поведение реальных кристаллов, то задача расчета удельной поверхностной энергии становится еще более важной, ибо необходимо все же иметь теоретический критерий значения прочности и твердости кристаллических веществ. Дело в том, что требования новой техники ставят в повестку дня получение новых веществ, прочность которых в несколько раз превышала бы прочность известных. Однако прежде чем пускаться в поиски новых веществ, необходимо взвесить, нельзя ли, устранив дефекты, использовать и уже известные вещества.

Расчет удельной поверхностной энергии ионных кристаллов солей щелочных металлов был осуществлен Маделунгом [28], Борном и Штерном [29], Я. И. Френкелем [30], Ямада [31], [3, стр. 99]. Приведем некоторые результаты этого расчета.

Значения ε_{100}, ε_{110} и ε_{111} выражены, по Борну и Штерн (Б. и Ш.) и Френкелю (Ф.), уравнениями

$$\varepsilon_{100} = 0{,}0145\,\frac{e^2}{r_0^3} = 0{,}116\,\frac{e^2}{a^3}\ \textit{эрг/см}^2 \text{ (Б. и Ш.)}, \qquad \text{(IV.28)}$$

$$\varepsilon_{100} = 0{,}016\,\frac{e^2}{r_0^3} = 0{,}128\,\frac{e^2}{a^3}\ \textit{эрг/см}^2 \text{ (Ф.)}, \qquad \text{(IV.29)}$$

$$\varepsilon_{110} = 2{,}7\varepsilon_{100}\ \textit{эрг/см}^2 \text{ (Б. и Ш.)}, \qquad \text{(IV.30)}$$

$$\varepsilon_{110} = 2{,}5\varepsilon_{100}\ \textit{эрг/см}^2 \text{ (Ф.)}, \qquad \text{(IV.31)}$$

$$\varepsilon_{111} = 5{,}81\varepsilon_{100}\ \textit{эрг/см}^2 \text{ (Ф.)}. \qquad \text{(IV.32)}$$

Так как в структуре типа NaCl расстояние между центрами ионов $r_0 = 0{,}5\,a$, где a — период идентичности, то коэффициент в уравнении с a в восемь раз больше, чем в уравнении с r_0. Эти коэффициенты имеют значения, отвечающие случаю, когда заряд электрона приводится в электростатических единицах, r_0 в 10^{-8} *см*.

Расчет для NaCl по (IV.29), (IV.31) и (IV.32) дает

$$\varepsilon_{100} = 0{,}016\,\frac{4{,}774^2 \cdot 10^{-20}}{2{,}81^3 \cdot 10^{-25}} = 164\ \textit{эрг/см}^2,$$

$$\text{(по Б. и Ш.)}\ \varepsilon_{100} = 150\ \textit{эрг/см}^2,$$

$$\varepsilon_{110} = 410\ \textit{эрг/см}^2 \text{ и } \varepsilon_{111} = 953\ \textit{эрг/см}^2.$$

Из подобных расчетов следует [22], что расколоть ионный кристалл, например NaCl, по плоскостям ε_{110} и ε_{111} непросто. В первом случае должны образоваться и образуются «ступеньки» {100}, во

втором — пирамидальные углубления и выступы, также ограненные поверхностями {100} (рис. IV.22). В самом деле, согласно принципу Гиббса — Кюри, термодинамически устойчивой будет форма, которой отвечает минимум свободной поверхностной энергии: $\Sigma_i \sigma_{hkl} F_{hkl}$ [(см. уравнение (III. 78)]. Так как полная поверхностная энергия

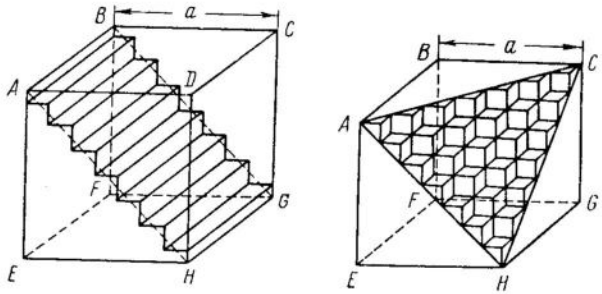


Рис. IV.22. Образование ступенек и пирамидальных углублений, ограненных поверхностями [100], при попытках расколоть монокристалл NaCl по плоскостям [110] и [111]

$\varepsilon^*_{hkl} \cong \sigma^*_{hkl}$, то нам остается лишь сопоставить значения ε^*_{110} и ε^*_{111} со значением ε^*_{100} (лестница; пирамидки):

$$\frac{\varepsilon^*_{110}}{\varepsilon^*_{100\,(л)}} = \frac{\varepsilon_{110}}{\varepsilon_{100}} \cdot \frac{F_{110}}{F_{100}} = 2{,}5\,\frac{1}{\sqrt{2}} = 1{,}77,$$

$$\frac{\varepsilon^*_{111}}{\varepsilon^*_{100}} = \frac{\varepsilon_{111}}{\varepsilon_{100}} \cdot \frac{F_{111}}{F_{100}} = 5{,}81\,\frac{1}{\sqrt{3}} = 3{,}36.$$

Несложный геометрический расчет привел [22] к выводу, что поверхность ступенек только в $\sqrt{2}$ больше плоскости (110) и поверхность пирамидок в $\sqrt{3}$ раза больше плоскости (111) (рис. IV.22), поэтому поверхностная энергия ступенек и пирамидок, образованных плоскостями {100}, существенно меньше и, значит, образование граней {110} и {111} невозможно. Этот вывод [22] не точен. Из вышеприведенного расчета следует, что грани {110} и {111} термодинамически неустойчивы в отношении перехода в «ступеньки» и «пирамидки» из граней {100}, которые и должны образовываться, но с оговоркой: если это позволяют условия и кинетика реакции. Конечно, следует, например, считать, что если бы удалось расколоть кристалл NaCl точно по граням {110} и {111}, то, растворяя кристалл в воде, мы наблюдали бы образование на этих гранях «лестниц», соответственно «пирамидок». При эпитаксиальном выращивании монокристаллических пленок часто осуществляют сколы по {110} и {111} и утверждают, что именно на этих плоскостях осуществлялся синтез пленок. Очевидно, что такое априорное утверждение необоснованно (см. гл. VI).

§ 18. АТОМНЫЕ РАДИУСЫ

В случае атомных решеток энергетические расчеты, исходя из модели кристаллической решетки, оказались более сложными. Поэтому кристаллохимики сразу обратили внимание на систему атомных радиусов и поиски возможности выводов на этой основе.

В отличие от системы ионных радиусов система атомных радиусов могла быть создана однозначно: для нахождения атомного радиуса достаточно было определить из периодов идентичности a расстояние $2r$ между двумя атомами в простом веществе и разделить это расстояние пополам. Если, например, для меди $a = 3{,}608$ Å, то $2r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$. Отсюда $r_{Cu_{12}} = 1{,}275$ Å. Индексом 12, 8 и т. п. принято указывать координационное число атома в структуре, поскольку и атомные радиусы зависят от координационного числа. Уменьшение радиуса с уменьшением координационного числа в среднем может быть охарактеризовано рядом, в котором r_{12} принят за единицу, и для сравнения сопоставлен с рядом ионных радиусов:

атомные $r_{12} = 1{,}0$; $r_8 = 0{,}97$; $r_6 = 0{,}94$; $r_4 = 0{,}88 \div 0{,}90$;

ионные $r_{12} = 1{,}0$; $r_8 = 0{,}92$; $r_6 = 0{,}88$; $r_4 = 0{,}82$.

В табл. IV.14 сопоставлены атомные радиусы элементов в простых веществах. Их значения ни в коем случае нельзя принимать за радиусы изолированных атомов в парообразном состоянии. В каждой клетке таблицы сначала приведен r_{12}, затем r_8. Тетраэдрический радиус по [П. и Х.] обозначен T (по [52] — П), квадратный Q.

В табл. IV.14 приведены также r_{12} для редких земель (TR) и октаэдрические радиусы некоторых элементов в валентных состояниях II, III и IV.

Представляет интерес более детальный анализ величин радиусов по [52]. Отметим, что и эта система радиусов может давать значительные расхождения с опытом. Так, для ZnTe $r_0 = r_{Zn} + r_{Te} = 2{,}63$ Å по [П. и Х.] и 2,67 Å по [52]. В первом случае $a = 6{,}08$, что близко к экспериментальному, во втором $a = 6{,}17$, что гораздо выше экспериментального 6,09—6,10.

§ 19. О ПОПЫТКАХ ИНТЕРПРЕТИРОВАТЬ ТИПЫ СТРУКТУР И ГРАНИЦЫ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ, ИСХОДЯ ИЗ РАЗМЕРОВ И ОТНОШЕНИЙ АТОМНЫХ РАДИУСОВ

Широко распространившееся в теории ионных решеток направление, пытавшееся обосновать тип структуры о т н о ш е н и е м ионных радиусов $r_K : r_A$, вызвало подобные же поиски и в теории сплавов и ковалентных структур. По аналогии с теорией ионных решеток,

Таблица IV.14

Радиусы атомов («металлические» и «ковалентные»)

Оболочка	Группа и электронные уровни								
	I s^1	II s^2	III* d^1s^2	IV* d^2s^2	V* d^3c^1, d^3s^2	VI* d^5c^1, d^4s^2	VII* d^5c^2, d^6s^1	VIII* d^6s^2, d^7s^1	IX* d^7s^2, d^8s^1
1 (K)	H 0,78								
2L (He)	Li 1,57 1,52	Be 1,13 1,10 T 1,07							
3 (M) (Ne)	Na 1,92 1,86	Mg 1,60 1,55 T 1,40 $П$ 1,40							
4 (N) (Ar) и (Cu)	K 2,36 2,29	Ca 1,97 1,91	Sc 1,65 —	Ti 1,45 1,41	V 1,36 1,32	Cr 1,28 1,24	Mn 1,31 1,26	Fe 1,27 1,24	Co 1,26 1,22 T— Q 1,23
5 (O) (Kr) и (Ag)	Rb 2,53 2,46	Sr 2,16 2,10	Y 1,81	Zr 1,60 1,55	Nb 1,47 —	Mo 1,40 1,36	Tc 1,34 —	Ru 1,32 1,28	Rh 1,34 1,30 T— Q 1,33
6 (P) (Xe) и (Au)	Cs 2,74 2,46	Ba 2,25 2,18	La 1,86 TR —	Hf 1,59 1,53	Ta 1,46 1,42	W 1,41 1,37	Re 1,37 1,34	Os 1,34 1,30	Ir 1,35 1,31 Q 1,33
7 (Q) Rn	87	Ra	Ac	Th 1,80 1,75	Pa	U 1,53*			
TR	Ce 1,82	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm 1,8 или 2,0	Sm 1,8 или 2,0	Eu 2,04	Gd 1,79		
1	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,75 или 1,95 (?)	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Cp 1,74		

Оболочка	Группа и электронные уровни								
	X* d^8s^2, $d^{10}s^0$	I* $d^{10}s^1$	II* $(d^{10})\ s^2$	III s^2p^1	IV s^2p^2	V s^2p^3	VI s^2p^4	VII s^2p^5	VIII s^2p^6
1 (K)									He 1,22
2L (He)				B 0,95 T 0,89	C 0,86 T 0,77	N 0,8 T 0,70	O T 0,66	F T 0,64	Ne 1,60
3 (M) (Ne)				Al 1,43 1,39 T 1,26 $П$ 1,317	Si 1,34 T 1,17 $П$ 1,17	P 1,3 T 1,10 $П$ 1,10	S T 1,04 $П$ 1,04	Cl T 0,99	Ar 1,92
4 (N) (Ar) и (Cu)	Ni 1,24 1,21 T— Q 1,22	Cu 1,28 1,24 T 1,34 $П$ 1,36 Q 1,21	Zn 1,37 1,34 T 1,31 $П$ 1,39	Ga 1,39 T 1,26 $П$ 1,31$_5$	Ge 1,39 1,34 T 1,22 $П$ 1,22	As 1,40 1,35 T 1,18 $П$ 1,17	Se 1,6 T 1,14 $П$ 1,14$_5$	Br T 1,11 $П$ 1,20	Kr 1,98
5 (O) (Kr) и (Ag)	Pd 1,37 1,33 T— Q 1,22	Ag 1,44 1,40 T 1,52 $П$ 1,55 Q 1,33	Cd 1,52 1,47 T 1,48 $П$ 1,56$_5$	In 1,57 1,52 T 1,44 $П$ 1,48$_5$	Sn 1,58 1,53 T 1,40 $П$ 1,40	Sb 1,61 1,56 T 1,36 $П$ 1,35	Te 1,7 — T 1,32 $П$ 1,28	I — T 1,28 $П$ 1,13$_4$	Xe — T 2,18
6 (P) (Xe) и (Au)	Pt 1,38 1,34 Q 1,32	Au 1,44 1,40 T 1,50 Q 1,31	Hg 1,55 1,50 T 1,48 $П$ 1,54$_5$	Tl 1,71 1,66 T 1,47 $П$ 1,54$_2$	Pb 1,74 1,60 T 1,46	Bi 1,82 1,77 T 1,46	Po	85	Rn
7 (Q) Rn									

Группа		IV*		VIII*		IX*		X*		I*		IV		VI
		Ti	Zr	Fe	Ru, Os	Co	Rh, Ir	Ni	Pd, Pt	Cu	Ag, Au	Sn	Pd	Se
O	II	—	—	1,23	1,33	1,32	1,43	1,39	1,50	—	1,54	—	—	—
	III	—	—	—	—	1,22	1,31	1,32	1,42	—	1,49	—	—	—
	IV	1,36	1,51	—	1,37	—	—	1,21	1,31	—	1,41	1,49	1,54	1,40

* Размеры атомных радиусов колеблются от 1,38 до 1,68; в среднем принимают 1,53.

Примечание. Верхняя цифра в каждой клетке — металлический радиус при к. ч. 12, следующая — при к. ч. 8. T — тетраэдрический ковалентный радиус по Полингу и Хиггинсу [П. и Х.] II. — «истинно ковалентные радиусы по [52]. Q — к. ч. 4 обозначает квадратный ковалентный радиус по [П. и Х.]. Буква O — внизу таблицы обозначает октаэдрические ковалентные радиусы по [П. и Х.] в валентных состояниях II, III, IV. TR — металлические радиусы редких земель (к. ч. 12).

принимавшей не без основания, что чем ближе ионные радиусы и заряды ионов, замещающих друг друга в подрешетке, тем шире должна быть область гомогенности, в теории металлических и ковалентных решеток также не было недостатка в оценке и переоценке значения близости атомных радиусов для образования твердых растворов замещения. У нас нет возможности, да это и нецелесообразно, рассматривать более подробно это направление и его результаты, в общем довольно скудные, если учесть множество работ, и мы приведем здесь лишь некоторые соображения по этой проблеме в целом.

1. В первом приближении можно считать в согласии с Юм-Розери [3, стр. 28], что если радиусы атомов двух элементов (при одном и том же координационном числе) различаются не более чем на 10—15%, то возможна более или менее широкая область гомогенности твердого раствора замещения. Допустим, нас интересует, можно ли получить смешанный Ta—Nb карбид на основе TaC_{1-y}. Сопоставляя атомные радиусы Ta и Nb (в обоих случаях $r_{12} \cong 1{,}46 \div 1{,}47$ Å), мы можем предположить, что область гомогенности (Ta, Nb) C_{1-y} будет очень широка. И действительно, не только в карбидах, но и в нитридах, оксидах и других соединениях Ta и Nb обычно замещают друг друга во всех отношениях. Тепловой эффект реакции типа $TaM_x + NbM_x = (Ta, Nb)_2 M_{2x}$ близок к нулю и отрицательное значение термодинамического потенциала обеспечивается положительным значением энтропии реакции растворения (см. § VI.7). Аналогично ведут себя вольфрам и молибден ($r_{12} = 1{,}40 \div 1{,}41$ Å). Напротив, ограничены твердые растворы замещения титана и циркония ($r_{12} = 1{,}45$, соответственно 1,60) или ванадия и циркония ($r_{12} = 1{,}36$, соответственно 1,60). С увеличением разницы в величинах атомных радиусов энтальпия реакции становится значительной и обычно сильно положительна; благоприятный знак энтропии реакции растворения сам по себе не может уже обеспечить ее протекания в широких пределах.

Однако этот подход нуждается в серьезных оговорках.

На структурно-термодинамическую сторону вопроса не всегда обращают внимание. Насколько, однако, структурно-термодинамические факторы оказываются существенными, видно из рассмотрения бинарных систем медь — серебро и медь — золото. Медь ($r_{12} = 1{,}275$ Å) дает с золотом ($r_{12} = 1{,}439$ Å) твердые растворы во всех соотношениях, хотя их атомные радиусы довольно сильно различаются. В то же время с серебром ($r_{12} = 1{,}441$ Å) медь дает ограниченные растворы замещения (рис. II.48). Наиболее разительным примером является тот факт, что, несмотря на практическую одинаковость атомных радиусов меди и железа ($r_{12} \cong 1{,}27$), медь растворяется в железе и железо в меди весьма ограниченно. Объяснить такие факты можно исходя из расчета термодинамических функций. Но и независимо можно утверждать, что дело не только и не столько

в значениях атомных радиусов, сколько в строении самих атомов, которое при термодинамическом расчете и проявится. Так, например, мы указывали в свое время [32], что структурная близость электронных оболочек меди и золота и различия между медью и серебром или серебром и золотом приводят к особенностям химического поведения серебра. Вопреки периодическому закону свойства Ag не являются промежуточными между Cu и Au. Например, Ag гораздо труднее Cu и Au образует соединения большей валентности, чем 1 [32]. Это связано с тем, что у палладия d-оболочка закончена; Pd $^1S_0$ — синглетный терм. У Ni же и Pt d-оболочка «закончена» лишь формально. Они имеют триплетные термы $^3F_4$.

Этих различий оказалось достаточно, чтобы при большой разнице в размерах атомов образование растворов медь — серебро в широком интервале концентраций оказалось термодинамически невыгодным. Близость р а з м е р о в атомов серебра и золота и несколько большая близость с т р у к т у р атомов обусловили существование неограниченного твердого раствора Cu—Au. В случае же Fe и Cu значительные различия в строении электронных оболочек привели к тому, что близость радиусов не обеспечила существенной взаимной растворимости (см. § II.5).

§ 20. О РОЛИ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ОБРАЗОВАНИИ γ-ФАЗ С НЕОБЫЧНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

Проблема γ-фаз нашла важное место и в теории химической связи и в теории координационных решеток. Она получила научное освещение с позиций квантовой статистики (см. § IV.21). Рассмотрим эту проблему на примере широко известной системы Cu—Zn. Диаграмма состояния системы Cu—Zn представлена на рис. IV.23.

Если растворять цинк в меди, образуется α-фаза системы, которая может содержать при комнатной температуре от 0 до 38,05% Zn. При изменении концентрации Zn изменяются межплоскостные расстояния в решетке α-фазы от 3,605 Å (0% Zn) до 3,698 Å (38,05% Zn).

С дальнейшим увеличением концентрации Zn образуется β-фаза; она имеет структуру CsCl. При высокой температуре атомы Cu и Zn беспорядочно занимают положения (000) и $\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)$ (рис. II.2, f). Область существования β-фазы довольно широка, но с понижением температуры она резко сужается: β-фаза распадается с выделением кристаллов α- и γ-фаз (рис. IV.23). Ниже 450° С β-фаза постепенно переходит в β′-фазу с упорядоченным расположением атомов, например Cu (000), Zn $\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)$.

γ-Фаза имеет неожиданно очень сложную структуру. Представим себе решетку CsCl с увеличенным втрое ребром и в 27 раз объемом.

Она содержит $2 \cdot 27 = 54$ атома. Удалив два атома и сместив остальные, получим решетку γ-фазы с 52 атомами в элементарной ячейке. Таким образом, при химическом составе Cu_5Zn_8 элементарная ячейка имеет состав 20 атомов Cu и 32 атома Zn.

ε-Фаза (имеет структуру плотной гексагональной упаковки) и η-фаза (имеет искаженную плотную гексагональную упаковку с соотношением $c/a = 1{,}86$, характерным для Zn) не представляют для нас здесь особого интереса. Вернемся к α-, β- и γ-фазам.

Какими бы странными ни казались структурные соотношения в этих фазах, состоящих только из двух сортов атомов, Cu и Zn, но в 1926 г. Юм-Розери удалось сформулировать эмпирическое правило, описывающее условия возникновения структур в подобных металлических системах.

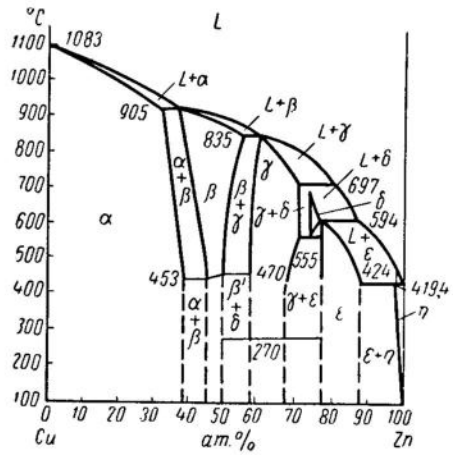


Рис. IV.23. Диаграмма состояния системы Cu — Zn

Согласно этому правилу состав некоторых интерметаллических фаз определяется концентрацией электронов.

Концентрация электронов описывается выражением

$$K = \frac{pA + qB}{A + B}, \quad \text{(IV.33)}$$

где A и B — количества атомов обоих компонентов, p и q — количества электронов, участвующих в образовании решетки. Например, если сплав содержит 60 ат.% Cu и 40 ат.% Zn, то концентрация валентных электронов равна

$$K = \frac{1 \cdot 60 + 2 \cdot 40}{100} = \frac{140}{100} = 1{,}4.$$

По Юм-Розери, γ-фаза возникает при концентрации электронов $21 : 13 = 1{,}61$. В самом деле, Cu_5Zn_8; Cu_9Al_4; $Cu_7Zn_4Al_2$ имеют концентрации 21 : 13 (21 электрон на 13 атомов). Дальнейшие исследования показали, что это же правило относится и к возникновению других фаз. Так, β-фаза латуни возникает при концентрации электронов $3 : 2 = 1{,}5$, ε-фаза при концентрации $7 : 4 = 1{,}75$. Аналогичные фазы наблюдаются при тех же электронных концентрациях и в других системах, например, β-фазы: AgZn, AuZn, AgCd; ε-фазы: Cu_3Ge, Cu_3Sn, $AgZn_3$ и др.

Вместе с тем пришлось предположить, что атомы Fe, Co и Ni участвуют в образовании γ-фаз с количеством электронов, равным 0,

как это видно, например, из формул Fe_5Zn_{21}, Co_5Zn_{21}, Ni_5Zn_{21}, когда приходится принять

$$K = \frac{0 + 2 \cdot 21}{26} = \frac{21}{13}.$$

При одном и том же K соотношение атомов при образовании данной фазы меняется в зависимости от числа валентных электронов, например β-фаза в системе Cu—Al имеет состав Cu_3Al.

§ 21. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Предсказания структуры решетки из общих соображений пока еще наталкиваются на понятные трудности, поскольку энергия связи вычисляется с точностью, редко превышающей 0,2 *эв* = = 5 *ккал/ф. в.*, тогда как разность свободной энергии стабильной и нестабильной форм может быть гораздо меньше.

Однако некоторые общие выводы тем не менее могут быть сделаны исходя из приближенных моделей. Мы познакомились выше с некоторыми из них на основе моделей ионной решетки и др. Некоторые общие выводы такого рода делаются и на основании теории зон Бриллюэна. См. [17, стр. 312], [20], [10, стр. 215], а также [1, гл. 12].

Выше мы говорили о правиле Юм-Розери, связывающем границы устойчивости фаз с электронной концентрацией. Теория Бриллюэна позволила рассчитать эти границы, исходя из условий отражения электрона решеткой, в частности для фаз в системе Cu—Zn. Оказалось, что действительно, если мы будем добавлять к Cu ($K = 1$) атомы Zn, увеличивая среднюю концентрацию электронов, то структура будет устойчива, пока K не станет равным 1,362. Это значение K в таком случае является той величиной электронной концентрации, которая определяет границы существования α-фазы.

Как мы видели (§ IV.19), α-фаза латуни содержит до 38,05 атома Zn, чему соответствует значение

$$K = \frac{1 \cdot 61{,}95 + 2 \cdot 38{,}05}{100} = 1{,}3805.$$

В других системах K колеблется также около значения 1,362. В равной мере, распространяя вывод (IV.43) на сплавы, мы приходим к заключению, что кубическая центрированная β-фаза должна быть устойчива, пока η не станет равной 1,49, тогда как согласно правилу Юм-Розери $K = 1{,}50$.

Можно также показать, что зонная теория позволяет установить границы устойчивости γ-фазы (и других фаз), причем в ячейке γ-фазы на 52 атома должно быть ~ 88—90 электронов, т. е. $K = \frac{21}{13}$.

Естественно, что K вовсе не всегда задано количеством w электронов атома, но может быть значительно меньше (что особенно четко выявляется в случае переходных элементов типа Fe, Co, Ni, см. § IV.19).

Эти соображения дают повод к очень важному для кристаллохимии выводу, который мы запишем следующим образом:

Тип кристаллической структуры, особенно в сплавах, не всегда определяется отношением объемов атомов или даже отдельно взятым количеством валентных электронов, но возможными значениями электронной концентрации (K) в сплаве.

Следует подчеркнуть, что, несомненно, тонкая структура атомных энергетических уровней, определяющая химическую индивидуальность атомов в образованном соединении, должна вызывать и их индивидуальные различия при образовании простых веществ и сплавов.

Поэтому элементы с одинаковым объемом атомов и даже в некоторых случаях с одинаковым количеством валентных электронов (например, Au и Ag) могут образовать сплавы с третьим элементом (например, с медью), отличающиеся по характеру и структуре.

Тем более не следует сводить проблемы структуры и характера химической связи, в частности в металлах, к соотношениям радиусов элементов.

§ 22. О НЕПРИМЕНИМОСТИ ЗНАЧЕНИЙ БОРНОВСКОЙ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ДРУГИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ С НЕИОННОЙ СВЯЗЬЮ

Сравнительно простая интерпретация многих свойств ионной решетки расчетом энергии решетки по уравнению Борна, Капустинского и др. или через круговые процессы побудила многих авторов попытаться применить тот же аппарат к объектам, не относящимся к ионным решеткам. Были предложены различные модифицированные уравнения для расчета энергии решетки практически неионных кристаллов. В книге В. Д. Кузнецова [22, стр. 377] за основу расчета поверхностной энергии алмаза принята ... ионная модель. В данном случае эта модель принципиально непригодна [33].

Химическая термодинамика требует точного описания начального и конечного состояния системы. Расчеты термодинамических функций по неточно записанным уравнениям химической реакции ведут к грубым ошибкам. Об этом мы уже говорили применительно к соединениям переменного состава (§ III.32). Столь же грубые ошибки неминуемы при попытках применения уравнения Борна или любых

других к реакциям, где начальным и конечным состояниями не являются идеализированные ионные состояния. Напомним, что энергией решетки, по Борну, является энергия удаления в бесконечность ионов, образующих твердое тело, взятая с обратным знаком. Так, энергия решетки U NaCl — это энергия, необходимая для испарения NaCl по уравнению

$$[Na^+Cl^-] = Na^+ + Cl^-$$

Энергию решетки пишут со знаком «+» (знак, принятый в термохимии), что, как это следует и из кругового процесса Борна — Габера, характеризует экзотермическую реакцию конденсации грамм-иона натрия и грамм-иона хлора с образованием NaCl.

Теперь попробуем приложить те же представления к реакции распада нитрида циркония по аналогичному уравнению

$$Zr^{3+}N^{3-} = Zr^{3+} + N^{3-}$$

Здесь все неверно (см. также § III. 32). В твердом нитриде циркония заряды ионов не $3e$, а значительно меньше.

Даже при испарении состава $[Zr\,N_{1-y}]_{тв}$, лежащего на границе области гомогенности, уравнение реакции выглядит примерно так:

$$[Zr^{(1-y)\,p+}N^{p-}_{(1-y)}]_{тв} = Zr_{пар} + \frac{1-y}{2}\,N_{2\,газ} = Zr_{пар} + (1-y)\,N_{газ},$$

где $p \ll n$ и продуктом сублимации являются не ионы, а атомы и молекулы. Формально можно рассчитать энергию процесса и для случая, когда нейтральные атомы превратятся в ионы Zr^{3+} и N^{3-}. Но этот процесс энергетически очень невыгоден (см. § IV.13). Кроме того, и это главное, знание энергетики решетки нужно не вообще, а для решения практических задач, например связи между энергетической и механической прочностью решетки и т. д., и рассчитывать надо функции, которые позволяют наиболее просто и однозначно находить искомые решения.

В случае тел с атомной, а не ионной решеткой методы расчета энергии ионной решетки не годятся.

§ 23. ОБ ОТСУТСТВИИ ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ СОЕДИНЕНИЯ И ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ ИЛИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Исходя из того, что химическая устойчивость соединения характеризуется свободной энтальпией его образования из простых веществ и что при комнатной температуре разность между свободной

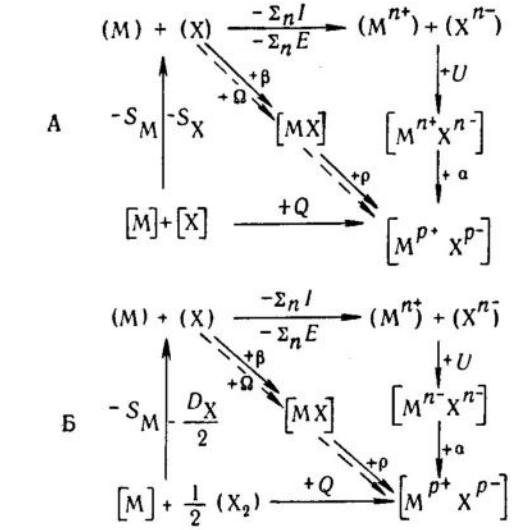
энтальпией и энтальпией образования невелика, был сделан вывод [34], что химическая прочность связей в соединении определяется в первом приближении энтальпией образования из простых веществ. Так как энергетическая и механическая прочности связей должны быть взаимосвязаны, в [34] была сделана попытка установить корреляцию между энтальпией образования карбидов титана и вольфрама и их твердостью и получен парадоксальный результат: энтальпия и свободная энтальпия образования карбида вольфрама близки к нулю (—3 *ккал/ф. в.*), тогда как для карбида титана — это величины порядка — 43 *ккал/ф. в.* Между тем твердость, а значит прочность связей карбида вольфрама выше, чем карбида титана. Отсюда был сделан вывод, что твердость карбида титана вытекает из его энергетической характеристики, твердость же карбида вольфрама обусловлена не энергией связей, а дополнительным эффектом «зацепления» металлических атомов атомами углерода, играющими в этой «структуре внедрения» как бы роль песка в подшипниках. Эта концепция уязвима со многих точек зрения. Основной же ее недостаток состоит в том, что принципиально неправилен сам подход: энтальпия и свободная энтальпия образования соединения из простых веществ, например $A_{тв} + B_{тв} = AB_{тв}$, характеризует не одну только фазу $AB_{тв}$ — химическое соединение, а систему из нескольких фаз: $A_{тв}$, $B_{тв}$ и $AB_{тв}$. *Поэтому прямая корреляция между любыми свойствами одной из фаз и свободной энтальпией или энтальпией ее образования из простых веществ — незакономерна.* Остается сожалеть, что поиски такой корреляции в литературе очень широко распространены.

§ 24. ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ (Ω) ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА И ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Функцией, которая может охарактеризовать энергетическую прочность фазы с атомной (неионной) решеткой — ковалентной, металлической, является, как мы указывали еще в 1932—1935 гг. [35], [32], *энергия сублимации химических соединений и простых веществ с образованием одноатомного пара (названная нами энергией атомизации* Ω [33]). Итак, под энергией атомизации мы понимаем энергию удаления в бесконечность (сублимации) атомов, составляющих кристаллическую решетку химического соединения или простого вещества с образованием одноатомного пара, взятую с обратным знаком.

Сам термин «энергия атомизации» широко распространен в молекулярной спектроскопии и отвечает энергии диссоциации молекул на атомы. В [35], [32], [33] нами были предложены круговые процессы для установления связи между энергией решетки по Борну — Габеру (см. § IV.11) и энергией атомизации Ω, а также

между энергией атомизации соединения и его тепловым эффектом образования.



Из этих круговых процессов, по Ормонту, следует, что

$$\Omega = U + \alpha - \Sigma_n I - \Sigma_n E \qquad \text{(IV.34)}$$

и

А. $$\Omega_{P,\,T} = Q_{P,\,T} + S_M + S_X \text{ и}$$

Б. $$\Omega_{P,\,T} = Q_{P,\,T} + S_M + \frac{D_X}{2}, \qquad \text{(IV.35)}$$

где α — энергия перехода из идеализированного борновского состояния с целочисленными зарядами *ne* на ионах к реальному, например ковалентному, с небольшими дробными зарядами $p+$ или $p-$ (значения остальных функций см. круговой процесс Борна — Габера, § IV.11). Отметим, что S_M и S_X относятся к энергии сублимации одноатомного пара и могли бы быть заменены на Ω_M и Ω_X.

Исходя из того, что именно функция Ω характеризует энергетическую прочность связей, сопоставим энергии атомизации для карбидов вольфрама и титана: $\Omega_{MC} = Q_{P\,MC} + S_M + S_C$ для TiC $\Delta H^{\circ}_{298} = -43{,}8$ *ккал*; для WC $\Delta H^{\circ}_{298} = -3{,}9$ *ккал*. Следовательно, $\Omega_{TiC} = 43{,}8 + 113{,}4 + 170 = 327{,}2$ *ккал/ф. в.* $\Omega_{WC} = 3{,}9 + 201{,}6 + 170 = 375{,}5$ *ккал/ф. в.*, т. е. Ω карбида вольфрама гораздо больше, чем карбида титана, что и следовало ожидать.

Это поучительное сопоставление приводит нас к важным выводам:

а) энергия атомизации карбида вольфрама очень высока и гораздо выше достаточно большой энергии атомизации карбида титана. Это и объясняет причину особенно высокой твердости WC;

б) малый тепловой эффект образования карбида вольфрама вызван тем, что для образования WC из металла и графита необходимо разорвать очень прочные связи в вольфраме ($S_W = 201{,}6$ *ккал/г-ат*, что очень велико по сравнению с $S_{Ti} = 113{,}4$ *ккал/г-ат*). Поэтому огромное выделение энергии системой при конденсации WC из $W_{пар} + C_{пар}$ лишь едва компенсирует затрату энергии на сублимацию исходных компонентов ($W_{тв} + C_{граф}$);

в) характеризует свойства фазы энтальпия (и свободная энтальпия) ее образования из изолированных атомов (энергия атомизации, взятая с обратным знаком), а не из простых веществ.

§ 25. РАСЧЕТ УДЕЛЬНОЙ ПОЛНОЙ И УДЕЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ АТОМНЫХ РЕШЕТОК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РЯД ИХ ТВЕРДОСТЕЙ

Развивая подход Харкинса [36] к расчету поверхностной энергии алмаза, Б. Ф. Ормонт вывел [33] общее уравнение зависимости между энергией атомизации соединения и его удельной полной поверхностной энергией ε_{hkl}:

$$\varepsilon_{hkl} = M_{\varepsilon\,(hkl)} \frac{\Omega}{a^2} \quad эрг/см^2. \qquad (IV.36)$$

Постоянная $M_{\varepsilon(hkl)}$ зависит от структурного типа и символа грани (hkl) и названа нами структурной постоянной поверхностной энергии. Значения $M_{\varepsilon(hkl)}$ рассчитаны в [33]. Подставляя значение Ω (в *ккал*) и a^2 (в Å^2), находим ε_{hkl} (в *эрг/см*^{2}). Для перехода к σ_{hkl} используем уравнение (IV.27). Для бинарных карбидов и нитридов при 298° К $\sigma_{100} = \varepsilon_{100} - 80$ *эрг/см*^{2}, т. е. поправка порядка 2% (для алмаза того же порядка).

Таблица IV.15

Термодинамическая шкала твердости

Вещество	*hkl* грани	ε, *эрг/см*^{2}	σ, *эрг/см*^{2}
$C_{алм}$	100	9304	9100
	111	5378	5270
$CSi_{куб}$	100	5450	5340
	111	3150	3090
TaC^*_{1-y}	100	4536	4440
VC_{1-y}	100	4490	4400
NbC_{1-y}	100	4467	4380
HfN	100	4443	4350
$WC_{гекс}$	001	4435	4350
HfC_{1-y}	100	4420	4330
NbN_{1-y}	100	4189	4110
TiC_{1-y}	100	4050	3970
TiN_{1-y}	100	3934	3850
VN_{1-y}	100	3980	3900
ZrN_{1-y}	100	3703	3630
	100	2124	2085
Si	111	1232	1210

* Для значений y, близких к нулю.

Уравнение (IV.36) позволило рассчитать термодинамический ряд твердости алмаза, карбида кремния, кремния и важных для новой

техники карбидов и нитридов тугоплавких металлов. Некоторые результаты приведены в табл. IV.15 [33].

Из табл. IV.15 следует, что карбиды тантала и ванадия должны быть тверже, чем карбиды вольфрама и титана, что противоречило тогдашним (1956) экспериментальным данным. Проверки в нашей лаборатории показали, что при сплавлении $TaC_{0,92}$ последний разлагается, если сплавление не мгновенное, и показывает заниженную микротвердость. Микротвердости $TaC_{0,92}$ (и VC) оказались гораздо выше описанных в литературе. Для кремния было получено значение $\varepsilon_{111} = 1230$ *эрг/см*^{2}, сильно превышающее данные, опубликованные в американской литературе. В [37] наши данные по Si подверглись экспериментальной проверке и были подтверждены (1960).

§ 26. УДЕЛЬНАЯ ПОЛНАЯ И УДЕЛЬНАЯ СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И МИКРОТВЕРДОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{III}B^{V}$ И ДР.

Расчет удельной поверхностной энергии полупроводников важен для оценки твердости и прочности последних. Очевидно, поскольку расчет, по Борну или Френкелю, применим лишь к ионным кристаллам, полупроводники же типа Si и Ge имеют атомные решетки с ковалентными связями; метод, развитый в [33], оказался в этом случае полезным. Карбиды и нитриды, к которым этот метод был нами применен (табл. IV.15), имеют атомную, квазиметаллическую решетку и электронную проводимость; к ним уравнение (IV.36) применимо значительно больше, чем уравнение Борна.

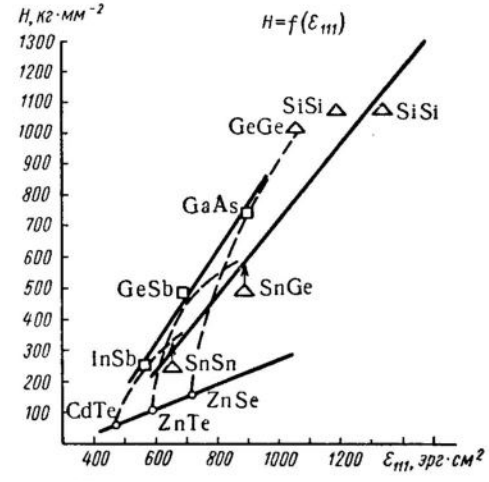


Рис. IV.24. Симбатность между микротвердостью [42], [48] и удельной поверхностной энергией полупроводников [39]

Большой интерес представил вопрос об оценке удельной поверхностной энергии соединений $A^{III}B^{V}$ тем же методом (поскольку вес ионной связи в этих веществах признается небольшим. Это следует считать справедливым, хотя опыты Пфистера [38] показали, что в соединениях типа AlSb плоскостями спайности являются плоскости {110}, а не {111}, как у типично ковалентных Si или Ge, т. е. вес ионного состояния в соединениях $A^{III}B^{V}$ невелик, а не незначителен).

Соответствующие расчеты значений ε_{111} были выполнены [39], [40], [41] и некоторые данные сопоставлены в табл. IV.16 и на рис. IV.24 с данными из работы [42] по определению микротвердости веществ того же класса. Налицо хорошая симбатность, учитывая измерения на реальных кристаллах. H — почти линейная функция от $\varepsilon_{кал}$.

Таблица IV.16

Связь между рассчитанной удельной поверхностной энергией [39] и экспериментальной микротвердостью [42], [48] полупроводников

Вещество	Ω, ккал/ф. в.	ε, эрг/см²	H, кг/мм²	Пирамида Кнупа	Примечания
BP	265	2510 (??)	—	—	(??) означает, что термодинамически соединение не изучено и Ω и ε_{111} получены на основании косвенных характеристик. (?) означает, что часть термодинамических данных, необходимых для расчета, отсутствует
BAs	220	1930 (??)			
AlSb	160	850 (??)	413	399	
GaAs	146	920 (?)	700	750	
InP	159	930	700	535	
GaSb	134	730 (?)	450	448	
InAs	130	720 (?)		381	
InSb	120,8	580	222—233		
$SnSn_\alpha$	142,8	670			

§ 27. РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРЕЗ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ

Энергии атомизации простых веществ и их энергии сублимации. В [12], [15], [32] было указано, что периодические изменения атомного номера связаны с закономерным изменением числа холостых электронов, что в свою очередь должно быть связано с симбатным ходом энергий сублимации простых веществ с образованием атомного пара и со средней валентностью тех же элементов по хлору и фтору. Так как в то время значения энергии сублимации ряда простых веществ определены были ненадежно, то в первом приближении мы провели параллель с температурами плавления простых веществ (рис. IV.8).

К 1962 г. значения энергий сублимации простых веществ с образованием одноатомного пара, названные нами энергиями атомизации, были определены довольно точно, что позволило провести в [43] параллель, которая ожидалась в [12], [15], [32] и оказалась полностью подтвержденной рис. IV.25 (ср. с рис. IV.8).

Параллелизм между числом холостых электронов и ходом энергий атомизации по периодам лучше, чем можно было ожидать. Отсюда следует вывод, что и при образовании простых веществ элементы проявляют валентность, обусловленную количеством холостых электронов, как и в случае образования химических соединений. Этим

также подтверждены высказывания работ [12], [15], [32] (1932—1936).

Вторым важным выводом явилось монотонное в определенных частях периодов изменение энергии атомизации Ω как функции атомных номеров элементов. Это позволяет использовать энергии

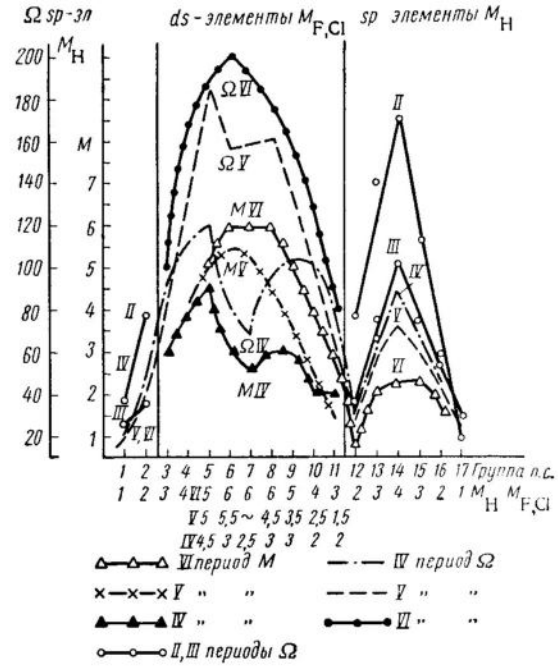


Рис. IV.25. Зависимость энергии атомизации простых веществ и средней валентности элементов по фтору и хлору от положения элементов в группе периодической системы [43]. Для сопоставления с числом холостых электронов см. рис. IV.8

атомизации соседей для интерполяционного (по Менделееву) нахождения отсутствующих значений энергии атомизации данного простого вещества или химического соединения. Так как энтальпии образования соединений периодическому закону не подчиняются, то представилось интересным использовать этот новый путь для нахождения тепловых эффектов (энтальпии) образования некоторых полупроводников из простых веществ, если известны энергии атомизации соседей в правильно выбранных рядах.

Оценка возможного значения Q_P позволяет правильно выбрать методику прямого экспериментального определения, а если очень

точное значение Q_P не требуется, то получить примерные значения тепловых эффектов образования. В качестве примера приведем [44] оценку ожидаемых тепловых эффектов образования GaAs, InAs, InSb, GaSb.

Исходя из уравнения

$$\Omega = Q_P + S_M + S_A = -\Delta H_f + S_M + S_X,$$

сопоставляем в табл. IV.17 энергии атомизации [40] соседних с ними в таблице веществ.

Таблица IV.17

Оценка значений энтальпии образования GaAs, InAs, GaSb, InSb с нахождением их энергии атомизации интерполяционным путем

Вещества	ZnSe	GaAs	GeGe	GaAs	ZnSe
$\Omega_M = S_M$, *ккал/г-ат*	31,2	66,0	89	66,0	31,2
$\Omega_X = S_X$, *ккал/г-ат*	48,4	60,6		60,6	48,4
Q_{AX}, *ккал/ф. в.*	34,0	$x = 19{,}2$		$x = 19{,}2$	34,0
Ω_{PAX}, *ккал/ф. в.*	113,6	145,8*	178	145,8*	113,6
Вещества	**CdSe**	**InAs**	**GeSn**	**GaSb**	**ZnTe**
$\Omega_M = S_M$, *ккал/г-ат*	27,0	58,2		66,0	31,2
$\Omega_X = S_M$, *ккал/г-ат*	48,4	60,6		60,8	47,6
Q_{AX}, *ккал/ф. в.*	25,0	$x = 11{,}6$		$x = 7{,}8$	30,0
Ω_{PAX}, *ккал/ф. в.*	100,4	$130{,}4^* + y'$	$160{,}4^* + y''$	$134{,}6^* + y'''$	108,8
Вещества	**CdTe**	**InSb**	**SnSn**	**InSb**	**CdTe**
$\Omega_M = S_M$, *ккал/г-ат*	27,0	58,2	$71 - 0{,}6 = 71{,}4^*$	58,2	27,0
$\Omega_X = S_X$, *ккал/г-ат*	47,6	60,8		60,8	47,6
Q_{MX}, *ккал/ф. в.*	24,3	$x = 1{,}8$		$x = 1{,}8$	24,3
Ω_{PMX}, *ккал/ф. в.*	98,9	120,8*	$71{,}4 \times 2 = 142{,}8$	120,8*	98,8

Примечания: 1. $\Omega_M = S_M$ — энергии сублимации металла; $\Omega_X = S_X$ — энергии атомизации неметалла; Ω_{MX} — энергии атомизации MX; Q_{PAX} — тепловой эффект образования Δx из простых веществ.

2. Значения Ω для GaAs, InSb, GaSb, InAs, полученные интерполяцией из значений Ω их соседей в горизонтальном ряду, помечены звездочкой.

3. 0,6 *ккал/г-ат* — тепловой эффект фазового перехода $\alpha\,Sn \rightarrow \beta\,Sn$, y', y'', y''' — поправки на теплоту образования GeSn, InAs и GaSb не определены; ими пренебрегаем.

Найдя среднее значение из величин атомизации ZnSe и GeGe, принимаем его за значение энергии атомизации GaAs (ZnSe и GeGe

являются электронно-ядерными аналогами GaAs. У них не только одинаковое число наружных электронов на одних и тех же квантовых уровнях $4s^24p^6$, но и одинаковый суммарный атомный номер $\Sigma Z = 64$) $\Omega_{GaAs} = 145{,}8$. Отсюда и из значений $\Omega_{M\,(Ga)}$ и $\Omega_{X\,(As)}$ находим для GaAs $Q_P = 19{,}2$ *ккал/ф. в.*

Аналогично для InAs находим $\Omega_P = 130{,}4 + y$ (y — маленькая поправка, ею пренебрегаем) и $Q_P = 11{,}6$ *ккал/ф. в.* Для InSb $\Omega_P = 120{,}8$ и $Q_P = 1{,}8$ *ккал/ф. в.* Для GaSb $\Omega_P = 134{,}6$ и $Q_P = 7{,}8$ *ккал/ф. в.*

Отметим, что прямые калориметрические определения Q_P для InSb [45] дали величину ΔH°_{298} порядка 3,5—7,8 *ккал/ф. в.* и для InAs — 13,8 *ккал/ф. в.*, что находится в прекрасном соответствии с нашим ориентировочным расчетом, исходя из подчинения энергий атомизации периодическому закону.

Дополнительное определение понятия кристаллической фазы. *Кристаллической является фаза, атомы которой образуют строгий дальний порядок*, характеризующий внутреннюю и внешнюю симметрию кристалла. Он является следствием периодичности поля кристаллической решетки, распределения электронной плотности и ядер атомов в объеме кристалла. Устойчивые структурные формы подчиняются требованиям минимума свободной энергии. Энергетическая прочность кристалла характеризуется энергией решетки (ионный кристалл) или энергией атомизации (атомный кристалл). Механическая прочность — удельной свободной поверхностной энергией.

Вопросы и задачи

1. В чем различие молекулярных и координационных решеток? Как его физически охарактеризовать?
2. Какие связи называются ионными, ковалентными, донорно-акцепторными, металлическими, дисперсионными?
3. Охарактеризуйте волномеханические теории химической связи. Чем определяются валентные углы в молекулах NH_3, H_2O и др.?
4. Что такое σ- и π-электроны? Какие связи прочнее σ- или π-связи?
5. В чем суть зонной модели твердого тела? Что такое k-пространство?
6. В чем различия между металлами, полупроводниками, диэлектриками?
7. Что такое электронегативность? Какая связь между электронегативностью и сродством атома к электрону по Малликену?
8. Для GaAs $\Delta x = 0{,}4$. Каков вес ионного состояния по Полингу?
9. Как рассчитывается постоянная Маделунга?
10. На сколько процентов различаются постоянные Маделунга для CsCl и NaCl?
11. Напишите и объясните уравнение Борна.
12. В чем состоит круговой процесс Борна—Габера? Что означает S_M, I_M, E_X, D_X?
13. Как связан тип ионной решетки с отношением ионных радиусов r_K/r_A в литературе?
14. В какой мере эти представления безупречны?
15. Напишите уравнения А. Ф. Капустинского для энергии решетки. В каких случаях этими уравнениями удобно пользоваться?

16. Возможно ли образование ионных кристаллов с высокими зарядами ионов, например $C^{4-}Si^{4+}$?
17. Что такое поляризуемость α? Ее размерность. Что такое индуцированный дипольный момент?
18. Что такое молекулярная поляризация P? Какова ее размерность? Как она связана с поляризуемостью α и диэлектрической проницаемостью ε?
19. В каких случаях молекулярная поляризация P близка по величине к $b/4$, где b — член из уравнения Ван-дер-Ваальса?
20. Что такое молекулярная рефракция R? Какова ее размерность, ее связь с показателем преломления n и с молекулярной поляризацией?
21. В каких случаях значения P и R; P и $b/4$ сильно расходятся? Как преобразуется в данном случае уравнение Клаузиуса—Мосотти? Зависит ли в этом случае молекулярная поляризация от температуры?
22. Как влияет поляризация на границы применимости ионной модели?
23. Напишите и объясните уравнение Борна—Майера для энергии ионной решетки.
24. Чем вызвано образование структурного типа CsCl, несмотря на большое увеличение расстояний между центрами ионов?
25. Существует ли связь между микротвердостью кристалла и его удельной поверхностной энергией?
26. Каково отношение $\varepsilon_{111} : \varepsilon_{110} : \varepsilon_{100}$ для ионных кристаллов? Приведите эти соотношения для NaCl.
27. Можно ли расколоть кристаллы KCl по граням {110} или {111}? Какова наиболее вероятная с точки зрения термодинамики форма поверхности раскалотого по этим граням кристалла?
28. Как изменяются атомные и ионные радиусы с координационным числом?
29. Связаны ли и всегда ли связаны границы образования твердых растворов замещения с различиями в величине атомных радиусов растворителя и растворенного? Насколько такой подход оправдан?
30. Что такое электронная концентрация? Каковы предельные эмпирические электронные концентрации K для α-, β- и γ-фаз латуни?
31. Позволяет ли зонная теория рассчитать предельные электронные концентрации K для подобных фаз?
32. Можно ли понять тот факт, что медь и серебро, с одной стороны, медь и золото — с другой, образуют системы с совершенно различными диаграммами состояния?
33. Можно ли вывести величину свойства (соединения) непосредственно из энтальпии или свободной энтальпии его образования из простых веществ?
34. Что такое энергия атомизации Ω_{AB} соединения? Для решеток с каким характером связи ею следует пользоваться? Какова связь между Ω_P и Q_P соединения? См. § 22—24.
35. Как объяснить высокую твердость карбида вольфрама WC, несмотря на близкие к нулю значения энтальпии и свободной энтальпии его образования?
36. Что такое термодинамическая шкала твердости?
37. Существует ли параллелизм между микротвердостью полупроводников и расчетными значениями их удельной поверхностной энергии?
38. Можно ли оценить энергию атомизации и энтальпию образования невыделенных или неизученных полупроводников, если известна или может быть рассчитана энергия атомизации их электронных и электронноядерных аналогов?

ЛИТЕРАТУРА

Общая литература к гл. IV

1. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Физматгиз, 1962.
2. «Полупроводники». Под ред. Хеннея. ИЛ, 1962.

3. F. Seitz. The Modern Theory of Solids. N. Y. — London, 1940; Ф. Зейц. Современная теория твердого тела. ИЛ, 1949.
4. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд-во АН СССР, 1962.
5. Р. Смит. Полупроводники. ИЛ, 1962.
6. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, по ред. В. Н. Кондратьева. М., Изд-во АН СССР, 1962.
7. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии. Химтеоретиздат, 1936.
8. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
9. А. А. Жуховицкий и Л. А. Шварцман. Физическая химия. Металлургиздат, 1963.
10. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, гл. 2. Техтеоретиздат, 1950.

Литература к ссылкам

11. Ч. Коулсон. Валентность. Изд-во «Химия», 1966.
12. Б. Ф. Ормонт. Acta Physicochim. URSS, **1**, 752, 1935; **4**, 409—427, 1936.
13. П. В. Гогоришвили, В. И. Кульгина, О. Е. Звягинцев. ЖФХ, **9**, 1961, 1939.
14. Б. Ф. Ормонт, Б. А. Петров. ЖФХ, **8**, 665, 1936; ЖОХ, **7**, 1690, 1937; **8**, 563, 1938.
15. Б. Ф. Ормонт. Acta Physicochim. URSS, **5**, 406, 1936; Усп. химии, **5**, 793, 1936.
16. С. А. Щукарев. Лекции по общему курсу химии, тт. 1 и 2. Изд-во ЛГУ, 1962—1964.
17. L. Brillouin. Die Quantenstatistik. Berlin, 1931; Л. Бриллюэн. Квантовая статистика. ДНТВУ, Харьков, 1934.
18. С. Т. Конобеевский. Уч. зап. МГУ, Физика, **74**, 13, 1944.
19. А. А. Гринберг. XX лет Советской науки. «Природа», октябрь, 1937, стр. 61.
20. H. Jones. Proc. Roy. Soc., **A. 144**, 225, 1934.
21. J. P. Suchet. Chemie Physique des Semiconducteurs. Paris, 1962; Сюше. Физическая химия полупроводников. ИЛ, 1962.
22. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела. Изд-во «Красное знамя», 1937.
23. М. Борн и М. Гепперт-Мейер. Теория твердого тела. Техтеоретиздат, 1938.
24. М. Борн и Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, 1958.
25. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, 1945.
26. L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1895, 1933.
27. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. Изд-во «Химия», 1965, стр. 283—285.
28. E. Madelung. Phys. Z., **19**, 524, 1918; **20**, 494, 1919.
29. M. Born, O. Stern. Berd. Preuss. Acad., **48**, 901, 1919.
30. Я. И. Френкель, Электрическая теория твердых тел, 1924. стр. 199—206.
31. M. Yamada. Phys. Z., **24**, 364, 1923; **25**, 52, 1924.
32. Б. Ф. Ормонт. Acta Physicochim. URSS, **2**, 533, 547, 680, 1935; **4**, 409, 427, 1936. Усп. химии, **5**, 753, 1936.
33. Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **106**, 687, 1956; ЖФХ, **31**, 509, 1957.
34. Г. А. Меерсон, Я. С. Уманский. Изв. СФХА, **22**, 104, 1953.
35. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **3**, 291, 301, 1932.

36. W. D. Harkins. J. Chem. Phys., **10**, 268, 1942.
37. Gilman. J. appl. Phys, **31**, 2208, 1960.
38. H. Pfister. Z. Naturforsch., **10a**, 79, 1955.
39. Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **124**, 129, 1959.
40. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, **4**, 2174, 2176, 1959.
41. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, **5**, 255, 1960.
42. Н. А. Горюнова и др. ЖТФ, **27**, 1408, 1957.
43. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **36**, 836, 1962.
44. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, **3**, вып. 6, 1958.
45. Сборник «Физическая связь в полупроводниках и твердых телах», Минск, 1965.
46. П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика. Изд-во «Знание», 1958; Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений. М., 1936, Изв. АН СССР, 1936, стр. 369.
47. У. Брэгг. Кристаллическое состояние, 1938, стр. 168.
48. Н. А. Горюнова. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд-во ЛГУ, 1963.
49. H. D. Pritchard, H. W. Skinner. Chem. Rev., **55**, 745, 1945.
50. Gordy, Thomas. J. Chem. Phys., **24**, 439, 1956.
51. R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., **2**, 782, 1934; **3**, 573, 1935.
52. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, В. М. Кошкин. Кристаллография, 7, 563, 1962.
53. А. В. Раковский. Введение в физическую химию. ОНТИ, Госхимиздат, 1938.
54. П. Дебай. Полярные молекулы, 1931.

Глава V

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

§ 1. ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

Из закона действующих масс (§ III.14) следует, что химическое равновесие — равновесие подвижное. Само по себе достижение равновесного состояния целиком зависит от скорости протекания реакции, и мы знаем примеры, когда равновесные состояния не могут быть реализованы несмотря на то, что ΔG реакции сильно отрицательна. Это имеет место, например, в случае смеси водорода и кислорода (гремучий газ), которая в отсутствие огня или катализатора может храниться тысячелетиями, не превращаясь в воду. Не находится в равновесном состоянии любое взрывчатое вещество.

Учение о скоростях химических реакций называется *химической кинетикой*. Этот важный раздел физической химии позволяет оценить перспективы протекания желательных или нежелательных нам реакций, если самопроизвольное их протекание разрешено знаком термодинамического потенциала.

Химическая кинетика различает взаимодействия в гомогенных (однофазных) системах (газовые реакции, процессы в растворах и т. п.) и взаимодействия в гетерогенных системах: фазовые превращения твердое — твердое $A_\alpha = A_\beta$, взаимодействия между твердыми фазами $A_{тв} + B_{тв}$ или твердые фазы — газ и др.

Наряду с существенными иной раз различиями этих процессов следует отметить и общие закономерности. С них мы и начнем. В основе химической кинетики лежит допущение, вытекающее из закона действующих масс (III.29): скорость химической реакции пропор-

циональна концентрации исходных веществ в данный момент времени. Аналогично определяется и скорость обратной реакции. Поэтому приходится различать порядок реакции.

Порядок реакции. Реакции могут быть *мономолекулярные*, $A_2 = A + A$, *бимолекулярные* $A_2 + B_2 = 2AB$ и т. п., в зависимости от того, сколько молекул (одинаковых или разных) одновременно вступают друг с другом во взаимодействие: одна, две, три и т. п.

Раньше мономолекулярные реакции назывались реакциями первого порядка; бимолекулярные — реакциями второго порядка и т. д., но в настоящее время считают, что может быть существенное различие, например, между реакциями мономолекулярными и первого порядка.

Судить о порядке реакции по ее суммарному уравнению нельзя. В суммарной реакции может принимать участие много разных молекул, характер же реакции будет определяться тем, сколько фактически молекул взаимодействует на каждом отдельном ее этапе. Поэтому приходится устанавливать м е х а н и з м реакции.

Теория и практика показывают, что тримолекулярные и более сложные реакции маловероятны: для их протекания необходимо соударение нескольких молекул, вероятность чего гораздо меньше вероятности соударения 2 молекул в бимолекулярной реакции и тем более вероятности мономолекулярных реакций, где реагирует сама по себе каждая отдельно взятая молекула (распадается, превращается в изомер, т. е. молекулу того же состава, но иного строения, и т. п.).

Поэтому практически наиболее важны мономолекулярные и бимолекулярные реакции и близкие к ним по типу.

§ 2. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Скорость мономолекулярной реакции $A \rightarrow B$. Скорость мономолекулярной реакции, равная уменьшению концентрации C_A во времени, согласно закону действующих масс, пропорциональна концентрации C_A вещества A:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A, \qquad (V.1)$$

где k — константа скорости, коэффициент пропорциональности, постоянный для данных T и P. Переписав

$$-\frac{dC_A}{C_A} = kdt,$$

интегрируем

$$-\ln C_A = kt + \text{const}.$$

Так как концентрация A в момент времени $t = 0$ может быть обозначена $C_{0,A}$, то находим $\text{const} = -\ln C_{0,A}$, а следовательно,

$$-\ln C_A = kt - \ln C_{0,A} \quad \text{или} \quad \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = kt.$$

Значит,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} \quad \text{и} \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}. \qquad (V.2)$$

Отсюда видно, что в случае мономолекулярных реакций размерность константы скорости *сек*$^{-1}$. Очень важно, что время t зависит только от отношения концентраций, а не от их абсолютных величин *. Поэтому скорость мономолекулярных реакций, или время превращения некоторой части вещества, не зависит от разбавления. В единицу времени превращается строго определенная, постоянная доля вещества. Часто выражение (V.2) пишут в иной форме. Исходную молярную концентрацию $C_{0,A}$ обозначают a. Принимают, что за время t испытала превращение молярная доля x. Следовательно, к моменту t осталась молярная концентрация $a - x$ исходного вещества. Отсюда

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \qquad (V.3)$$

Псевдомономолекулярные реакции. Бимолекулярные и другие реакции иногда протекают по уравнению мономолекулярных. Такие реакции называются *псевдомономолекулярными*. Мономолекулярные и псевдомономолекулярные (в данном примере бимолекулярные) реакции являются реакциями п е р в о г о порядка. Подобные явления наблюдаются, если, например, реакция идет в растворе и растворенное вещество реагирует с растворителем.

В качестве примера рассмотрим реакцию инверсии тростникового сахара, состоящую в присоединении воды в водном растворе:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6.$$

Концентрация воды практически неизменна. Поэтому бимолекулярный процесс идет по уравнению (V.1).

Мы уже говорили, что в сложных реакциях, например A + B + + C + D, одновременное взаимодействие, требующее соударения четырех молекул, маловероятно. Практически реакция идет по стадиям, например A + D = AD; AD + C = ACD; ACD + B = AD + + BC и т. п. Скорость суммарной реакции поэтому определяется скоростью наиболее м е д л е н н о г о этапа.

* Это естественно, потому что для протекания мономолекулярной реакции нужна только одна молекула и нет нужды в соударении двух молекул (вероятность которого зависит от концентрации).

Очень важны в теории полупроводников диффузионные процессы. Простейшими являются реакции на границе твердое — газ и твердое — раствор, например водный. Рассмотрим последний случай (типичный для реакций травления поверхности полупроводников). Опустим кристалл кальцита $CaCO_3$ в раствор соляной кислоты с концентрацией C (рис. V.1). Реакция

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

в действительности протекает по первому порядку, хотя явно не мономолекулярна (см. § V.6 и след.).

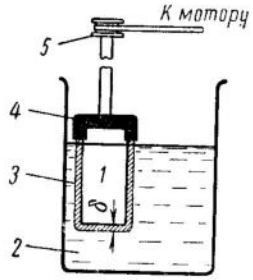


Рис. V.1. Экспериментальное определение кинетики растворения кристалла, например $CaCO_3$ в соляной кислоте:

1 — кристалл кальцита; *2* — раствор соляной кислоты; *3* — диффузионный слой толщиной δ на границе между кристаллом и раствором (заштрихован); *4* — держатель кристалла, соединенный с мешалкой *5*

§ 3. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Рассмотрим реакцию $A_1 + A_2 = B_1 + B_2$. Ее скорость можно измерить по возрастанию концентрации B_1 (C_1) или B_2 (C_2). Будем регистрировать возрастание концентрации B_1. Допустим сначала, что концентрация A_2 (C_2) очень велика (например, A_2 — растворитель). Этот случай мы уже рассматривали (реакция инверсии тростникового сахара и др.). Тогда

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1,$$

где C_1 — концентрация A_1. Если в избытке находится A_1, тогда

$$\frac{dC_1}{dt} = k_2 C_2,$$

где C_2 — концентрация A_2. Если концентрации A_1 и A_2 заметно изменяются во время реакции, то по тому же закону действующих масс следует ожидать

$$\frac{dC_1}{dt} = k' C_1 C_2.$$

Но скорость реакции одинакова как для убывания концентрации исходных веществ, так и для возрастания концентрации продуктов, так что

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{dC_1}{dt}$$

и, следовательно,

$$-\frac{dC_1}{dt} = k' C_1 C_2. \qquad (V.4)$$

Это уравнение скорости бимолекулярной реакции. Часто его приводят к другому виду. Пусть исходное количество молей A_1 равно a; A_2 — b; объем системы V, к моменту t вступило во взаимодействия x молей A_1 и x молей A_2. Осталось соответственно $a - x$ и $b - x$. Тогда концентрации равны:

$$C_1 = \frac{a-x}{V}; \qquad C_2 = \frac{b-x}{V}.$$

Отсюда

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}. \qquad (V.5)$$

Подставив (V.4) в (V.5), находим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V}(a-x)(b-x) = k(a-x)(b-x). \qquad (V.6)$$

Из уравнения (V.6) следует, что скорость бимолекулярных (и вообще полимолекулярных) реакций зависит от разведения. Константа скорости — константа при постоянном объеме и с его изменением меняется. Интегрирование уравнения (V.6) дает

$$k = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \qquad (V.7)$$

Размерность константы скорости бимолекулярной реакции (концентрация$^{-1}\cdot$сек$^{-1}$ = $г^{-1}см^3сек^{-1}$) отражает зависимость скорости от концентрации, а не только от времени.

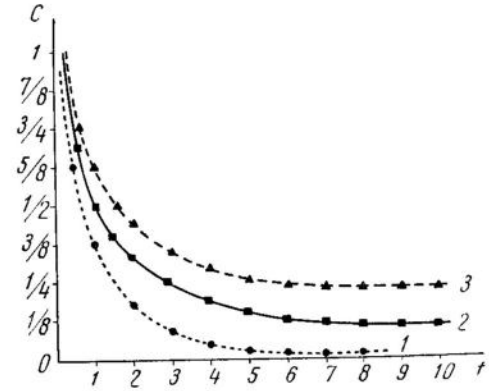


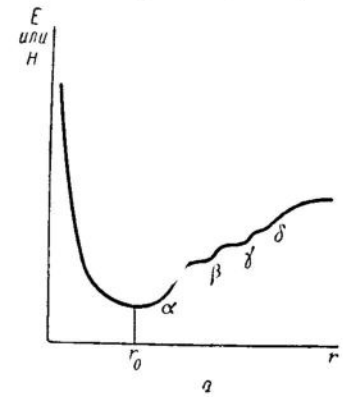
Рис. V.2. Кинетика моно- (*1*), би- (*2*) и тримолекулярных (*3*) реакций

Тримолекулярные реакции возникают значительно реже бимолекулярных и в полупроводниковой технике менее важны. На рис. V.2 показан ход мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной реакций в координатах $C = f(t)$, где C — концентрация исходного вещества, убывающая в процессе реакции. Из рисунка видно, что быстрее всех протекают мономолекулярные реакции.

Иногда ход реакции иллюстрируется обращенными кривыми, на которых показан рост во времени t концентрации C продукта реакции.

§ 4. ПРАВИЛО СТУПЕНЕЙ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

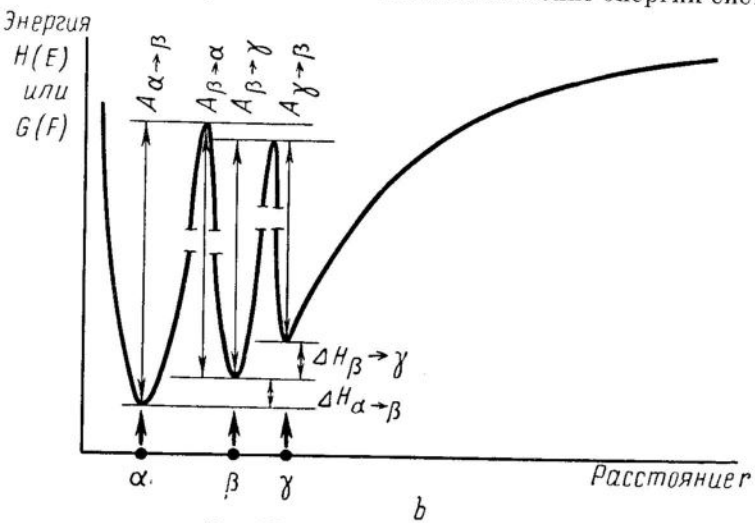
До сих пор мы рассматривали зависимость скорости реакции от концентраций веществ и порядка реакции, т. е. количества реагирующих на каждом этапе молекул. Мы не вскрыли при этом содержание константы скорости реакции k: она рассматривалась формально. Такой подход нас не может удовлетворить. Займемся этой стороной проблемы.



a

Потенциальная кривая. Допустим, что атомы одного моля вещества, например Sn, находящегося в состоянии пара, сближаются из бесконечности, образуя конденсированное, например, твердое тело. В энергетическом отношении этот процесс описывается потенциальной кривой.

Сближение частиц влечет за собой понижение энергии системы,



b

Рис. V.3. Правило ступеней:

a — неточная схема; *b* — схема с энергиями активации $A_{\beta\to\alpha}$ и т. д.

сначала медленное, по приближении же к межатомным расстояниям, близким к равновесному r_0, — быстрое. Кривая описывает «потенциальную яму». По достижении равновесного расстояния дальнейшее сближение частиц связано с быстрым ростом сил отталкивания, так что кривая в целом имеет вид, показанный на рис. IV.13.

Иногда в системе могут возникнуть два и более минимумов. Примером является система $Sn_{пар} \to Sn_\gamma \to Sn_\beta \to Sn_\alpha$... При сближении атомов олова могут возникнуть три твердые модификации: высокотемпературная γ (ромбическая); устойчивая при комнатной температуре β (тетрагональная) и низкотемпературная α (кубическая), устойчивая ниже 18° С. Какая из форм образуется, если кристаллизация пара проводится, например, при 40° С? Термодинамически устойчивая тетрагональная модификация? Оказывается, вовсе не обязательно.

Правило ступеней. Уже давно Оствальд сформулировал правило ступеней: если возможно образование (из пара или раствора) нескольких кристаллических форм, то сперва образуется менее устойчивая (лабильная) форма, которая затем переходит в более устойчивую, как если бы система скатывалась в наинизшее энергетическое состояние не сразу, а переходя с одной ступеньки на следующую, более низкую (рис. V. 3, *a*).

Но эта схема со ступеньками весьма неточна (хотя само правило часто оправдывается). Если бы она отвечала форме реальной энергетической кривой, правило ступеней никогда бы не оправдывалось. В действительности энергетическая кривая имеет форму (рис. V.3, *b*) русских гор. Например, между двумя потенциальными ямами, отвечающими уровням энергии форм Sn_α и Sn_β, имеется потенциальный барьер. Система не может попросту скатиться с уровня H_β или G_β на уровень H_α или G_α, уменьшив энтальпию на $\Delta H_{\beta\to\alpha} \cong$ $\cong 0{,}5$ *ккал/г-ат*. Это она может сделать, если ей будет сообщена энергия активации $A_{\beta\to\alpha}$, достаточная для преодоления потенциального барьера в несколько десятков килокалорий. Очень важно, что высота потенциального барьера часто в десятки и в сотни раз больше, чем разность энергий состояний α и β, равная $\Delta H_{\beta\to\alpha}$ (соответственно $\Delta G_{\beta\to\alpha}$).

Еще более высокий потенциальный барьер — порядка 100 *ккал/г-ат* — препятствует переходу термодинамически неустойчивого алмаза в устойчивый графит при комнатной температуре и $P = 1$ *атм*. Само же уменьшение стандартной энтальпии системы при этом переходе очень мало, примерно 0,5 *ккал/г-ат*.

§ 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ. ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА. УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

В общем случае с повышением температуры скорость реакции увеличивается. Повышением T на 10° согласно правилу Вант-Гоффа увеличивается скорость реакции в 2—4 раза.

Приняв среднее увеличение скорости в 3 раза, находим, что повышение температуры на 100° должно увеличить скорость реакции в $3^{10} = 59\,049 \cong 60$ тысяч раз. Более точно мы оценим это влияние ниже.

Как отмечал А. В. Раковский [2], известно лишь очень немного реакций, на скорость которых повышение температуры действует отрицательно. Например, окисление NO в NO_2.

В 1947 г. в [11] было указано, что скорость химических реакций в гетерогенных системах может с повышением температуры уменьшаться. Этот вопрос будет специально рассмотрен в гл. VI, поскольку он имеет очень большое практическое значение и важен прежде всего в технике получения жаростойких веществ и полупроводников.

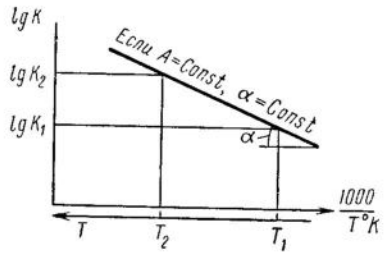


Рис. V.4. Зависимость логарифма константы скорости k от обратной температуры; угла наклона кривой от величины энергии активации

Пока же мы перейдем к классическим методам оценки количественных зависимостей скорости реакции от температуры.

В основе этого подхода лежат уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса.

Как мы знаем $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ (III.95), с другой стороны, $K = \frac{k_1}{k_2}$. Отсюда

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}, \qquad (V.8)$$

где $A_1 - A_2 = Q$; A — энергия активации реакции (рис. V.3, *б*). Такое уравнение может быть получено, если принять, что

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} + B \text{ и } \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} + B. \qquad (V.9)$$

Уравнение типа (V.9) называется уравнением Вант-Гоффа. Здесь B — постоянная или функция от T.

Аррениус принял $B = 0$, что отвечает экспериментальным данным. Тогда (уравнение Аррениуса)

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2} \qquad (V.10)$$

(k — константа скорости реакции).

Интегрируя в пределах от T_1 до T_2, получаем (A — постоянная)

$$\lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{A}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (V.11)$$

Неопределенный интеграл дает

$$\lg k = -\frac{A}{4{,}575T} + C, \qquad (V.12)$$

где (рис. V.4, ср. с рис. III.19) C — постоянная интегрирования. Уравнения (V.11) и (V.12) позволяют более точно оценить влияние температуры на скорость химических реакций. Примем, что $A \cong 40\,000$ *кал*.

Рассчитаем отношение констант скоростей при 1000 и 300° К. На основании (V.12)

$$\lg\frac{k_{(1000)}}{k_{(300)}} = \frac{40\,000}{4{,}575}(0{,}0033 - 0{,}0010) = 20{,}1,$$

т. е. $k_{(1000)}$ в 10^{20} больше, чем $k_{(300)}$, значит, и скорость этой реакции при 1000° в 10^{20} больше, чем при 300°. 1 *сек* при 1000° С соответствует 10^{20} *сек* $= 3{,}10^{12}$ лет при комнатной температуре. Если бы энергия активации была вдвое меньше, т. е. 20 000 *кал*, то $\lg k_{(2)}/k_{(1)}$ был бы равен 10 и разность скоростей была бы в 10^{10} раз меньше, чем при $A = 40\,000$ *кал*.

§ 6. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

В классической химии некоторое время обсуждался вопрос о корреляции между кинетикой реакции и химическим сродством. Казалось, что скорость должна быть тем больше, чем выше сродство. Но после сказанного в § V.5 очевидно, что корреляции между этими свойствами системы нет. Скорость реакции прежде всего определяется ее константой, которая зависит от энергии активации, от высоты потенциального барьера. На примере реакций $C_{алм} = C_{графит}$ и $Sn_{серое} = Sn_{белое}$ мы видели, что потенциальные барьеры могут измеряться десятками килокалорий, тогда как ΔG_T реакции, характеризующее сродство, не превышает доли килокалории.

Этот вывод имеет огромное значение особенно для реакций в твердых телах и между твердыми телами. Энергии активации в твердых телах определяются прочностью химических связей, которые бывают очень велики, так как коррелируют с энергией атомизации или энергией решетки (см. § IV.11 и IV.24). Поэтому метастабильные состояния в твердых телах фактически ведут себя часто как стабильные: достижение равновесных структур, концентраций, распределений основных и примесных атомов, а также вакансий в решетке сильно зависит от потенциальных барьеров, разных для каждого конкретного процесса в той или иной кристаллической решетке. Это особая область химической кинетики.

§ 7. КИНЕТИКА ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Диффузией будем называть взаимное смешение двух компонентов A и B в газообразной, твердой или жидкой фазе, вызванное тепловым движением их атомов или молекул и протекающее самопроизвольно с уменьшением свободной энергии системы.

Процесс диффузии противодействует силе тяжести и внутреннему трению.

1289—16

Если в фазе А (растворитель) имеет место неравномерность распределения компонента В (примесь), то в соответствии с требованиями термодинамики, как правило, должен идти процесс выравнивания концентраций В, т. е. диффузия В от области с большей концентрацией к области с меньшей концентрацией В. При этом увеличивается энтропия и уменьшается свободная энергия системы (§ III.20). Такие случаи тривиальны. Но необходимо оговориться. Если выравнивание концентраций связано, в силу особых условий, с увеличением свободной энергии, то будет иметь место диффузия в обратном направлении, диффузия «в гору» (§ V.13).

Основные закономерности процесса диффузии принято рассматривать на примерах нормальной диффузии, ведущей к равнораспределению (выравниванию) концентраций.

Кинетика и механизм диффузионных процессов представляют огромный интерес для различных отраслей техники. Среди них полупроводниковая электроника занимает одно из самых первых мест. Полупроводниковая электроника и техника квантовых оптических генераторов требуют гораздо более глубокого, чем обычно, рассмотрения процесса диффузии. Помимо кинетического уравнения и механизма процесса, приобретают очень большое значение форма и характер границы диффундирующего компонента В в твердом растворе его в А.

Очень велика роль диффузии в процессах микроминиатюризации аппаратуры.

Полупроводниковая электроника широко оперирует с монокристаллическими объектами. Здесь вступает в силу закон анизотропии, необходимость учитывать влияние различных направлений $<hkl>$ на характер, скорость и результаты диффузии.

Мы остановимся здесь лишь на некоторых важных сторонах проблемы диффузии в полупроводниковой электронике (подробнее см. [3—7]).

Диффузионные процессы в гетерогенных системах. Для полупроводниковой электроники очень важны процессы *легирования* твердого тела А из газа или расплава и *травления* поверхности металла или полупроводника кислотой и т. п.

Реакции в таких гетерогенных системах протекают последовательно в несколько стадий, и скорость суммарной реакции определяется скоростью самой медленной ступени. Например, легирование твердого А из газа или расплава состоит по меньшей мере из двух реакций: а) налетание молекул (атомов) В на поверхность А (быстрый процесс) и б) диффузия В внутрь А (медленный процесс).

Процесс травления поверхности образца тоже состоит из двух процессов: а) диффузия, например, ионов водорода кислоты к поверхности твердого тела (медленный процесс) и б) растворение вещества образца А (быстрый процесс).

В обоих случаях медленная диффузионная стадия определяет скорость суммарной реакции. Диффузионные процессы протекают

по уравнению первого порядка и являются, таким образом, псевдомономолекулярными.

Кинетика в гетерогенных системах приобретает особенно большое значение для микроэлектронной техники, ибо наличие развитой поверхности активных элементов во многом определяет протекание диффузионных процессов в результате взаимодействия с газом. Кроме того, газовая фаза и каталитически влияет на структурные превращения в твердых фазах. Так, в [11] была получена аморфная окись хрома и исследован экзотермический процесс ее превращения в кристаллическую модификацию. Оказалось, что реакция в зависимости от состава газовой фазы протекает при разных температурах. В высоком вакууме превращение происходит в среднем при 575° С. Присутствие сернистого газа тормозит процесс, который протекает уже при 625° С. В азоте процесс идет при 550°, а в кислороде — даже при 400° С.

В подобных случаях диффузионный процесс может осложняться перестройкой кристаллической решетки.

О диффузионных процессах в однофазных системах. Первоначально исследовались случаи *гетеродиффузии*, т. е. диффузии атомов (молекул) примеси В в растворителе А (жидком или твердом). Были открыты два закона Фика (см. § V.8).

Исследования с мечеными атомами (особенно радиоактивных изотопов) позволили специально изучать процессы *самодиффузии*, т. е. диффузии атомов А чистейшего вещества А в его решетке (изучалась главным образом самодиффузия в твердых фазах).

§ 8. ЗАКОНЫ ФИКА. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА—НОЙЕСА—БРУННЕРА

Первый закон Фика. Рассмотрим вертикальный цилиндр сечением F *см*^{2} (рис. V.5). Ось цилиндра x перпендикулярна плоскости F и определяет направление диффузии. Пусть концентрация В (растворенное вещество) в точке x равна C_B; в точке $x+dx$ равна $C-dC_B$. Тогда в системе имеет место падение концентрации с высотой, равное $-\frac{dC_B}{dx}$. Для стационарного потока (только вдоль оси x) число dn молекул (атомов) В, диффундирующих за время dt через сечение F, пропорционально падению концентрации и сечению цилиндра, т. е.

$$\frac{dn}{dt} = -DF\frac{\partial C_B}{\partial x} \qquad \text{(V.13)}$$

(I закон Фика). Коэффициент D, называемый *диффузионным коэффициентом*, имеет размерность *см*$^2 \cdot$*сек*$^{-1}$, ибо (рис. V.6) $D = l^2f/2$, где l — длина скачка диффундирующего атома в элементарном акте и f — частота скачков (в секунду). Из (V.13) следует,

что поток атомов, проходящих в единицу времени через единицу площади сечения, перпендикулярного оси, равен

$$I = -D\left(\frac{\partial C_B}{\partial x}\right). \qquad (V.14)$$

Таким образом, первый закон Фика описывает скорость диффузии вещества через единицу сечения некоторой среды при стационарном состоянии потока. Интенсивность потока задается двумя величинами: D и градиентом концентрации.

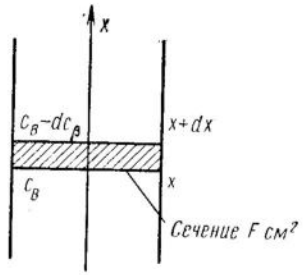


Рис. V.5. Пояснение к законам Фика

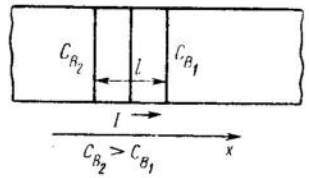


Рис. V.6. К первому закону Фика

Спустя полвека Нернст и Бруннер, уточняя ранее предложенное уравнение Нойеса для случая взаимодействия твердого тела с раствором (рис. V.1), вывели уравнение, которое по существу непосредственно вытекает из закона Фика, что мы сейчас покажем.

Пусть твердое тело с поверхностью F, например кристалл $CaCO_3$, реагирует с раствором соляной кислоты с постоянной концентрацией C_0 (большой избыток кислоты) (рис. V.1). При постоянной температуре и постоянной скорости вращения $CaCO_3$ в приборе создается

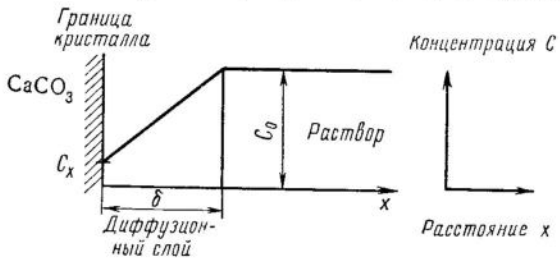


Рис. V.7. К выводу уравнения Нернста—Нойеса—Бруннера

стационарный режим. Непосредственно к твердой фазе примыкает диффузионный слой толщиной δ (порядок 10^{-3} *см*). Градиент концентрации соляной кислоты на этом протяжении равен

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{C_0 - C_x}{\delta},$$

где C_x — концентрация кислоты на границе с кристаллом (рис. V.7).

Разделив обе части уравнения (V.13) на V и заменив $-dC/dx$ на $\frac{C_0 - C_x}{\delta}$, получаем

$$\frac{1}{V}\cdot\frac{dn}{dt} = \frac{dC}{dt} = -\frac{DF}{V}\cdot\frac{dC}{dx} = \frac{DF}{V\delta}(C_0 - C_x). \qquad (V.15)$$

Заменив D на D^*, приходим к уравнению Нернста — Нойеса—Бруннера:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D^*F}{\delta}(C_0 - C_x). \qquad (V.16)$$

В условиях стационарного режима $\frac{D^*F}{\delta} = k = \text{const}$. Мы приходим к уравнению

$$\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C_x), \qquad (V.17)$$

т. е. к уравнению реакции первого порядка (V.1).

Уравнение Нернста — Нойеса—Бруннера можно и сейчас считать вполне пригодным для описания кинетики процессов взаимодействия твердых тел с растворами с одной, однако, поправкой. Если металл в соответствии с рядом напряжений может непосредственно реагировать с водой, но реакция не происходит ввиду наличия защитных оксидных пленок (как, например, в случае магния); механизм процесса, как показано в [12], усложняется. Происходит реакция металла, например магния, с водой (растворителем) «в обход» процесса диффузии.

Рассмотрим реакцию

$$[\text{Mg}]\,\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}]\,\text{Mg}^+\text{OH}^- + \frac{1}{2}\,\text{H}_2\uparrow,$$

где [Mg] Mg — атомы Mg на поверхности металла [Mg]. Этот процесс останавливается в результате образования на металле защитного слоя [Mg] Mg^+OH^- и т. п. Роль диффундирующих H^+-ионов сводится к взаимодействию с гидроксилом, например

$$[\text{Mg}]\,\text{Mg}^+\text{OH}^- + \text{H}^+\text{aq} = [\text{Mg}]\,\text{Mg}^+ + \text{H}_2\text{O},$$

после чего ион Mg^+ отдает электрон молекуле воды с выделением водорода (aq обозначает избыток воды)

$$[\text{Mg}]\,\text{Mg}^+ + \text{aq} = \text{Mg}^{2+}\text{aq} + \frac{1}{2}\,\text{H}_2\uparrow + \text{OH}^-$$

Второй закон Фика. II закон Фика определяет накопление во времени в элементе объема dx (рис. V.5) вещества, диффундирующего через сечение, равное единице (как разность между входящим и выходящим потоками), т. е. относится к нестационарному состоянию потока. Если D вдоль образца постоянен, то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \qquad (V.18)$$

Но может оказаться, что D — также функциональная величина, т. е.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right). \qquad (V.19)$$

Если диффузия происходит вдоль всех трех осей, уравнение (V.19) превращается в уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial C}{\partial z}\right). \qquad (V.20)$$

Для случая, когда значения D постоянны, уравнение (V.20) превращается в уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \qquad (V.21)$$

При этом принимается, что речь идет об анизотропных средах (например, случай диффузии в монокристалле). И лишь в частном случае кубических монокристаллов коэффициент диффузии вдоль всех трех осей один и тот же. Для этого случая уравнение (V.21) превращается в уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right). \qquad (V.22)$$

Вообще же анизотропия может быть выражена в низкосимметричных структурах очень сильно. Так, у висмута вблизи точки плавления скорость диффузии вдоль оси 3 (висмут — ромбоэдрической симметрии) в 10^6 раз меньше, чем в направлении, перпендикулярном этой оси.

Дифференциальное уравнение, выражающее второй закон Фика, может быть для разных случаев проинтегрировано [4—6].

§ 9. РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Наиболее типичным является исследование диффузии вдоль оси x стержня по уравнению (V.18). Иногда приходится сталкиваться и с процессом, описываемым уравнением (V.19).

Решение состоит в нахождении концентрации C как функции x и t, т. е. $C = \varphi(x)F(t)$ при $T = \text{const}$ для трех типичных случаев.

1. Б е с к о н е ч н о г о т в е р д о г о т е л а, простирающегося от $x = 0$ до $x + \infty$ и $x = -\infty$. Такой случай имеет место, например, если в изотермических условиях растворенное вещество (В растворено в А) диффундирует в чистый растворитель А. Пример: из раствора мышьяка в германии мышьяк диффундирует в чистый германий, причем граница этих двух фаз при $x = 0$ образована, допустим, приложенными встык торцами двух стержней — из раствора мышьяка в германии и из германия. Или, например, приложенными встык

торцами стержней из раствора радиоактивного свинца в чистом свинце и из чистого свинца. Изучается диффузия радиоактивного свинца из раствора в чистый свинец. Необходимо найти концентрации C_1, C_2, ... радиоактивного свинца на расстоянии x_1, x_2, ... от нулевой плоскости через время t_1, t_2, ... (рис. V.8).

Решение задачи приводит к уравнению

$$C_B = \frac{C_{B\,(0)}}{2}\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-y^2}\,dy\right] = \frac{C_{B\,(0)}}{2}[1 - \operatorname{erf} z]. \qquad (V.23)$$

Здесь

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \qquad (V.24)$$

где D — диффузионный коэффициент, t — время, x — расстояние от нулевой плоскости. Переменная $y = f(x)$ имеет только математическое значение, на котором мы можем здесь не останавливаться. Интеграл в квадратных скобках — «интеграл ошибок» Гаусса называется иначе «функцией ошибок»

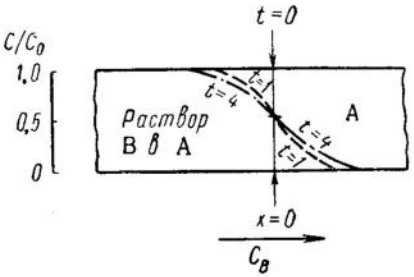


Рис. V.8. Диффузия в бесконечном образце В (из его раствора в А) в А.

Исходный момент: $t = 0$, следующие условно обозначены $t = 1$ и т. д., до $t = 4$. На рисунке показано $\frac{C}{C_0} = f(t)$ при $T°\,K = \text{const}$

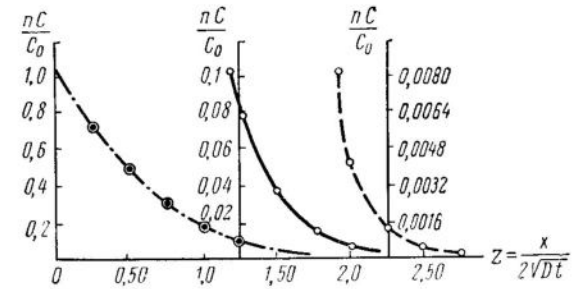


Рис. V.9. Зависимость $\frac{C}{C_0} = f(z)$

(«error function») и сокращенно обозначается erf z. Все выражение в квадратных скобках обозначается

$$\operatorname{erfc} z = [1 - \operatorname{erf} z].$$

Значения erf $z = f(z)$ и erfc $z = \varphi(z)$ рассчитаны и табулированы. В табл. V.1 приведены значения erf $z = f(z)$. О применении этой таблицы сказано ниже. См. рис. V.9.

Таблица V.1

Значения $\frac{C}{C_0} = 1 - \operatorname{erf} z$ для разных значений $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
1.00	0,000	0,20	0,906	0,004	2,04
0,90	0,090	0,16	0,994	0,003	2,10
0,80	0,179	0,10	1,16	0,002	2,19
0,70	0,272	0,07	1,28	0,0016	2,23
0,60	0,371	0,05	1,39	0,0012	2,29
0,50	0,477	0,02	1,65	0,0010	2,33
0,46	0,522	0,016	1,70	0,0008	2,37
0,42	0,570	0,012	1,78	0,0006	2,49
0,40	0,595	0,010	1,82	0,0005	2,46
0,36	0,647	0,008	1,88	0,0004	2,51
0,30	0,733	0,006	1,94	0,0002	2,63
0,26	0,796	0,005	1,99	0,0001	2,75

Вернемся к рис. V.8, рассчитанному на основе уравнения (V.23). Образцы должны быть достаточно длинными, чтобы на их противоположных концах изменение концентраций не имело места. Концентрация B непрерывно увеличивается в тех точках образца, где кривизна $\partial^2 C/\partial x^2$ положительна (справа от $x = 0$), и уменьшается, где кривизна $\partial^2 C/\partial x^2$ отрицательна (слева от $x = 0$). Все кривые пересекаются в точке $C_{(Bi)} = \frac{C_0}{2}$.

2. Полубесконечное твердое тело, простирающееся от $x = 0$ до $x = +\infty$. Такой случай имеет место при легировании твердого тела A, например Ge или Ag, через границу $x = 0$ (его торца) из газовой фазы с постоянным содержанием B, например кислорода.

Если концентрация B на поверхности ($x = 0$) постоянна, то $C = C_0$ (при $x = 0$) для всех t и в этом случае уравнение (V.23) превращается в уравнение

$$C = C_0 [1 - \operatorname{erf} z] = C_0 \operatorname{erfc} z. \qquad (V.25)$$

Таким образом, таблицы значений erf z или erfc z позволяют сразу найти по C/C_0 величину z.

3. Конечное твердое тело от $x = 0$ до $x = l$.

Этот случай мы рассматривать не будем. См. [4] и [5].

Применение таблицы V.1. Найдем из эксперимента через время t_i концентрацию $C_{B\,(x_i\,t_i)}$ на расстоянии x_i от нулевой плоскости (опыт проводится при постоянной температуре T), и отсюда, например в случае полубесконечного тела, отношение $C_{B\,(x_i\,t_i)} = [1 - \operatorname{erf} z]$. По зна-

чению $[1 - \operatorname{erf} z]$ находим из табл. V.1 $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. Решая уравнение (V.24) относительно D

$$D = \frac{x_i^2}{4t_i z^2} \qquad (V.26)$$

и подставляя в него x_i и t_i из данных эксперимента, находим величину диффузионного коэффициента D при данной температуре T.

Мы знаем, что скорость реакции очень сильно зависит от температуры. Поэтому опыты по изучению скоростей диффузии должны быть проведены строго изотермически.

Приведем пример и обратного расчета ожидаемой концентрации B на глубине x в A. По данным [6], для диффузии Ag в Pb при $T_1 = 220°$ C $D_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$; $\frac{1}{2\sqrt{Dt}} = 0{,}465$. При $T_2 = 285°$ C $D_2 = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$, $\frac{1}{2\sqrt{Dt}} = 0{,}187$. В обоих случаях примем $t = 1000$ *сек*. Пусть нас интересует концентрация B на глубине 0,5 *см*, после диффузии в течение 1000 *сек*, при температурах 220 и 285° C. По уравнению (V.24) рассчитаем $z_{220°}$ и $z_{285°}$, из табл. V.1 возьмем значения $\frac{2C}{C_0}$:

$$z_{220°} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{0{,}5}{2\sqrt{1{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}} = \frac{0{,}5}{2 \cdot 1{,}14} = 0{,}2190,$$

$$z_{285°} = \frac{0{,}5}{2\sqrt{7{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}} = \frac{0{,}5}{2 \cdot 2{,}81} = 0{,}089.$$

Этим значениям z отвечает

$$2\frac{C_B(x, t)}{C_0} = 0{,}74 \ (220° \text{C}),$$

соответственно 0,90 (285° C), т. е. концентрации отличаются не сильно. Но с ростом глубины диффузии x расхождение концентраций резко увеличивается.

На глубине $x = 5$ *см* в тех же условиях значение $z = 2{,}19$ и 0,89 соответственно. По табл. V.1 находим, что при $T = 220°$ C $2C/C_0 = 0{,}02$, а при 285° C $2C/C_0 = 0{,}2$, т. е. в 10 раз больше.

Использование величины $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ важно и для решения других практических задач. Пусть нам надо выравнять путем отжига неравновесный градиент концентраций, возникший при создании p — n-перехода. Допустим, толщина слоя, в котором имеется градиент концентрации в твердом растворе, x *см*.

Из табл. V.1 мы видим, что соотношению концентраций $\frac{2C_B(x, t)}{C_0} = 10^{-4}$ отвечает величина функции $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 2{,}75$.

Отсюда $t = \frac{x^2}{30\,D}$. Для более полного выравнивания концентраций во многих случаях отжига принимается еще большее время, ориентировочно

$$t \cong x^2/D. \qquad \text{(V.27)}$$

§ 10. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Коэффициент диффузии в твердых телах играет роль константы скорости реакции обычных химических процессов. Температурная зависимость коэффициента диффузии D *см²/сек* подчиняется закону Аррениуса и обычно выражается так:

$$D = D_0 \exp(-A/RT). \qquad \text{(V.28)}$$

Из (V.28) подобно (V.11) вытекает (при $A = \text{const}$ между T_1 и T_2)

$$\lg \frac{D_2}{D_1} = \frac{A}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad \text{(V.29)}$$

Отсюда, зная величину D при двух температурах, можно рассчитать A (табл. V.2). Иногда требуется найти D для десятка температур.

Таблица V.2

Диффузионные коэффициенты и энергии активации диффузии примесей в германии и кремнии

Элементы примеси	Германий			Кремний		
	D при 850°, *см²/сек*	D_0, *см²/сек*	A, *ккал*	D при 1200°, *см²/сек*	D_0, *см²/сек*	A, *ккал*
	Группа III					
B	$4{,}0 \cdot 10^{-12}$	$1{,}8 \cdot 10^{9}$	105	—	—	81
Al	—	—	—	$2{,}8 \cdot 10^{-12}$	10,5	85
Ga	$3{,}5 \cdot 10^{-13}$	20	70	$4{,}1 \cdot 10^{-12}$	3,6	81
In	$5{,}9 \cdot 10^{-13}$	0,45	62	$8{,}3 \cdot 10^{-13}$	16	90
Tl	$7{,}0 \cdot 10^{-14}$	0,06	62	$8{,}3 \cdot 10^{-13}$	16	90
	Группа V					
P	$2{,}4 \cdot 10^{-11}$	12,3	59,4	$2{,}8 \cdot 10^{-12}$	10,5	85
As	$5{,}0 \cdot 10^{-11}$	2,1	55	$2{,}7 \cdot 10^{-13}$	0,32	82
Sb	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	6,9	57	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	5,6	91
Bi	$3{,}0 \cdot 10^{-11}$	$\sim 3{,}3$	~ 57	$2{,}0 \cdot 10^{-13}$	$1{,}0 \cdot 10^{3}$ (?)	107
Li	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	11,8	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	15,2
Cu	10^{-5}	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	4,15	10^{-5}	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	15,2
Zn	$4{,}8 \cdot 10^{-12}$	3,6	63	10^{-6}	—	—

На практике часто делают спешные опыты при всех интересующих температурах и в результате очень неточно находят D_T, не соблюдая строгих условий термостатирования и других, требующих значительной тщательности. Лучше очень тщательно определить D при трех-четырех температурах, найти A и границы его постоянства и рассчитать D_T для всех интересующих температур.

В табл. V.2 сопоставлены значения диффузионных коэффициентов и энергий активации диффузии некоторых примесей в германии и кремнии.

Большой интерес представляет вопрос о связи энергии активации самодиффузии A_D с энергией атомизации. Несколько примеров мы приводим в табл. V.3.

Таблица V.3

Связь между энергией активации самодиффузии и энергией атомизации

Вещество	Энергия атомизации Ω, *ккал/г-ат*	Энергия активации самодиффузии A, *ккал*	$\frac{A}{\Omega}$	Т пл., °К	$\frac{A}{\text{Т. пл., °К}}$
(W)	201,9	142	0,70	3950	39
Fe_γ	84,6	68,0	0,80	1810	38
Co	83,1	67,0	0,80	1768	38
Au	87,7	53,0	0,60	1336	40
Cu	80,9	47,0	0,58	1356	35
Ag	68,1	46,0	0,67	1234	37
Pb	46,9	27,0	0,57	601	45
(Ge)	89,0	68,5	0,77	1233	56

Примечание. W и Ge в скобках, так как это другие структурные типы (не тип меди).

В табл. V.3 сопоставлены данные, характеризующие отмеченную В. З. Бугаковым связь между энергией активации A и температурой плавления, причем для кубических гранецентрированных решеток выявляется отношение $A/T_{\text{пл}} = 40$ *кал/град*.

§ 11. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Проблема зависимости коэффициента диффузии от концентрации раствора была всесторонне освещена на ряде систем, в частности Cu — Ni. Она характерна особенно для концентрированных растворов. В этих условиях и при постоянной температуре D может быть переменным.

Причина такого поведения прямо вытекает из табл. V.3. Если энергии связей, выраженные энергиями атомизации, в твердом растворе изменяются с повышением концентрации растворенного веще-

ства (а это наблюдается в случае, когда прочность решетки растворителя и растворенного вещества сильно различается, как это имеет место в случае меди и никеля), то и энергии активации самодиффузии A_A и A_B могут сильно различаться, например $A_{Cu} = 47$ *ккал/г-ат*, $A_{Ni} \cong 70$ *ккал/г-ат*. С повышением концентрации B (в данном примере Ni) среднее значение $A_{\text{раствора}}$ растет и, следуя экспоненциальной зависимости, падает D, а с ним и скорость диффузии в растворе. В результате диффузионная кривая по обе стороны от поверхности раздела исходных фаз на рис. V.10 не симметрична. Кривые (изотермы скорости диффузии при 1000° С) показывают изменение концентрации через 12, 33 и 77 *ч*. Справа — концентрации никеля $C_{Ni\,(x,\,t)}$; слева — $C_{Cu\,(x,\,t)}$ меди. Как мы видим, со стороны никеля падение его концентрации в результате диффузии меди очень невелико и простирается на глубину 0,13 *мм*, тогда как изменение концентрации меди в результате легче протекающей диффузии никеля гораздо больше и простирается на глубину 0,40 *мм*. Это наглядно связано с меньшей прочностью связей меди, а значит и меньшей величиной энергий активации диффузии в меди. Подробнее см. [5].

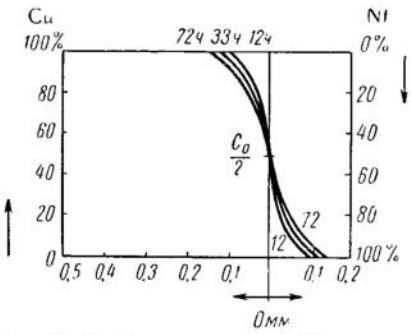


Рис. V.10. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации на примере диффузии меди в никель и никеля в медь

§ 12. ЭФФЕКТ КИРКЕНДАЛА

Смигельскас и Киркендал (1947) проделали следующий опыт: прямоугольный брусок латуни, по боковым граням которого расположены тонкие молибденовые проволочки, покрыт электролитически тонким слоем меди (рис. V.11). Брусок нагрели, и в результате диффузии расстояние между противоположными рядами меток из Mo уменьшилось, причем изменение расстояния пропорционально $\sqrt{t}$, где t — продолжительность диффузии. Этот сдвиг меток получил название эффекта Киркендала.

Подобное явление наблюдалось многими авторами и на разных сплавах, при разных температурах и концентрациях компонентов и носит общий характер.

Из опыта Киркендала и других был сделан вывод, что старые представления о механизме диффузии как о процессе, связанном с взаимным обменом узлами атомов A и B, неправильны, ибо цинк диффундирует быстрее, чем медь.

Если количество атомов $n_{Zn}\uparrow$, вышедших из бруска, больше, чем количество атомов $n_{Cu}\downarrow$, вошедших в брусок, то могло бы, вообще говоря, оказаться, что в бруске образуется некоторое количество вакансий $n_{[\ ]} = n_{Zn} - n_{Cu}$, так что объем бруска практически изменился бы незначительно. По сложившемуся в литературе мнению, сближение меток не подтверждает такого механизма и должен быть сделан вывод, что быстрее диффундирует тот компонент, энергия связи которого в решетке меньше (в данном примере Zn). Зейц пытался объяснить большую скорость диффузии цинка по сравнению с медью тем, что вакансии легче обмениваются с атомами Zn, чем с Cu.

Даркен предложил описывать такие процессы с помощью не одного, а двух коэффициентов диффузии D_A и D_B, например D_{Cu} и D_{Zn}. Некоторые авторы называют их химическими коэффициентами диффузии.

Связь между ними и общим коэффициентом диффузии описывается выражением

$$D = C_B D_A + C_A D_B. \qquad (V.30)$$

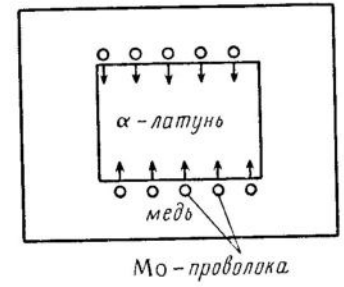


Рис. V.11. Эффект Киркендала. Молибденовые метки между α-латунью и медью в результате диффузии сближаются

В качестве примечания следует заметить, что само по себе сближение меток, например в опыте с латунью, еще не дает оснований для суждения о механизме процесса, ибо диаметр атома Cu $r_{12} = 2{,}56$ Å, тогда как для Zn $r_{12} = 2{,}74$ Å. Поэтому даже при обмене «атом за атом» решетка α-фазы латуни должна сжиматься. При оценке механизма процесса надо обязательно сопоставлять уменьшение объема с изменением плотности и химического состава бруска латуни. К сожалению, цифры этого рода в монографиях не только не рассматриваются, но даже не упоминаются. Подробнее см. [5].

§ 13. ДИФФУЗИЯ «В ГОРУ»

Протекание диффузии B от областей с большей концентрацией к областям с меньшей концентрацией является тривиальным случаем. Однако неправильно было бы думать, что обратный процесс, диффузия в сторону повышенных концентраций — диффузия «в гору», категорически исключается. Представим себе два примыкающих тела: соединение углерода с танталом $TaC_{0,50}$, стандартная свободная энтальпия образования которого составляет 16 000 *кал/моль*, и вольфрам. Концентрация углерода в вольфраме равна нулю. Будет ли происходить диффузия углерода из карбида тантала в вольфрам?

Нет, ибо стандартная свободная энтальпия этой реакции сильно положительна, равна +13 *ккал*. Напротив, растворив в Ta углерод до концентрации, отвечающей $TaC_{0.38}$, мы увидим, что из тела $WC_{0.038}$, имеющего поверхность раздела общую с $Ta_{0.38}$, углерод будет диффундировать в карбид тантала, хотя концентрация углерода здесь примерно на порядок больше.

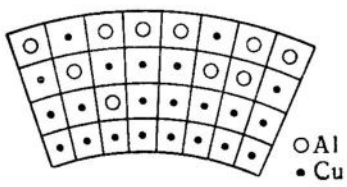


Рис. V.12. Диффузия «в гору» в результате упругой деформации по [14]. В результате упругой деформации атомы алюминия диффундируют в «менее напряженную» сторону образца

Итак, диффузия в твердых телах идет в сторону уменьшения термодинамического потенциала системы, соответственно химического потенциала диффундирующего компонента B. Процесс идет от большей концентрации к меньшей), поскольку при этом химический потенциал фазы B уменьшается. Но если диффузия в обратном или другом направлении вследствие действия химических сил может быть связана с уменьшением химического потенциала, то она будет идти в эту сторону (диффузия против концентрационного градиента, диффузия «в гору»).

Интересным случаем диффузии «в гору» является изменение концентраций в результате деформации образца (рис. V.12) [4, стр. 381] [14].

§ 14. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ

Процесс диффузии может протекать в твердых телах по различным механизмам.

А. Диффузия внутри элементарных ячеек, диффузия по точечным дефектам. Сопоставим следующие типы процессов (рис. V.13):

a) смещение атома в междуузлие ( ). При этом возникает структура Френкеля. Затем идет процесс диффузии атома по междуузлиям (рис. V.13, *a*);

b) смещение атома в междуузлие с последующей диффузией соседа *2* в вакансию *1*, оставленную атомом *1*, и дальнейшей диффузией атома *3* в вакансию *2*, атома *4* в вакансию *3* и т. д. (диффузия по вакансиям с начальным образованием структуры Френкеля) (рис. V.13, *b*);

c) одновременное смещение двух, трех или четырех атомов в междуузлия с последующим занятием ими вакансий, оставленных друг другом (рис. V.13, *c*), — дублетная, триплетная, соответственно квадруплетная круговая диффузия по междуузлиям и вакансиям;

d) смещение атома *1* в свободную вакансию [ ], смещение атома *2* в вакансию *1*, атома *3* в вакансию *2* и т. д. (диффузия по вакансиям в структурах Шоттки и др.).

Первые три механизма — a), b), c) — могут иметь место в кристаллах с полностью занятыми узлами.

Б. Диффузия вне элементарных ячеек, диффузия по протяженным дефектам: a) смещение атома из поверхностного или подповерхностного узла на поверхность (в первом случае переход атома

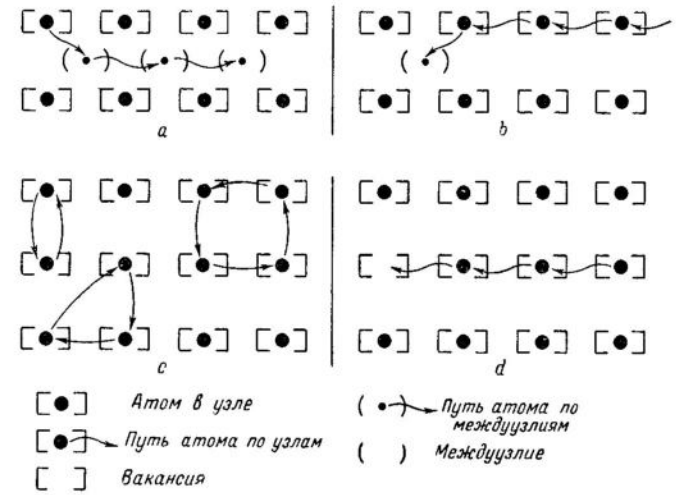


Рис. V.13. Разновероятные механизмы диффузии в кристалле:

a — смещение атома из узла в междуузлие и диффузия по междуузлиям; *b* — атом из узла смещается в междуузлие, далее идет диффузия по вакансиям; *c* — одновременная круговая диффузия по занятым узлам; *d* — диффузия по тепловым и другим вакансиям

в новый наружный слой, во втором случае переход атома в поверхностный наружный слой) с образованием структуры Шоттки и диффузия по поверхности монокристалла или зерна (поликристаллита) — поверхностная однофазная диффузия;

b) то же, диффузия по границам многих зерен, в том числе в случае двух сосуществующих (термодинамически равновесных) фаз или двух пришедших в соприкосновение термодинамически неравновесных фаз. В последнем случае возможна диффузия «в гору» — поверхностная межфазная диффузия;

c) то же, диффузия по внутренним (закрытым) порам, трещинам и дислокациям — внутрифазная поверхностная диффузия.

В процессах этой группы диффузия по поверхности (наружной или внутренней) может сопровождаться последующей диффузией по дефектам I рода.

Зависимость различных механизмов от исходной структуры и характера химических связей. В учебниках и монографиях обычно приводятся результаты работы Хантингтона и Зейца [14], в которой была рассчитана энергия активации процессов самодиффузии меди по нескольким предположительным механизмам. Было найдено, что непосредственный обмен атомами-соседями (дублетная круговая диффузия) требует энергии активации 11 *эв* (253 *ккал*), смещение атома на поверхности из узла в междоузлие 9,5 *эв* (219 *ккал*), зато последующая диффузия по междоузлиям всего 0,5 *эв* (11,5 *ккал*), образование вакансии смещением атома (на поверхность) 1,8 *эв* = 42 *ккал*, а последующая диффузия по вакансиям 1 *эв* (23 *ккал*). Наблюдаемая экспериментальная энергия активации самодиффузии меди равна 1,1 *эв* (48,3 *ккал*), т. е. наиболее вероятна диффузия по вакансиям с образованием последних по тому или иному механизму. Зинер [15] рассчитал также энергию активации самодиффузии меди для случая квадруплетного поворота. Оказалось, что $A = 3{,}9$ *эв* = 90 *ккал*; не совсем обычный механизм оказался более выгодным энергетически, чем, например, диффузия атомов через узкие междоузлия. Уменьшение координационного числа и характера связи изменяет условия диффузии по междоузлиям.

Что касается диффузии по дефектам второго рода, то все ее виды требуют, естественно, меньших энергий активации. При этом, как правило, наблюдаются следующие закономерности: при высоких температурах, когда тепловое движение помогает преодолению потенциальных барьеров диффузии, течение последней мало зависит от дефектов второго рода, от формы границ зерен (кристаллитов) и т. п., но с понижением температуры диффузии через дефекты первого рода «замерзает». Начинает играть исключительную роль диффузия по дефектам второго рода, по границам зерен. Например, известный из механики наклеп кристалла, увеличивающий концентрацию подобных дефектов, увеличивает и скорость диффузии при низких температурах. Но вслед за диффузией по границам зерен происходит попадание диффундирующих атомов в прилегающие к поверхности границ объемы, как было показано Гофманом и Тернбалом для самодиффузии серебра, т. е. имеет место смешанная диффузия по поверхностям и в объемах фаз.

§ 15. ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ АППАРАТУРЫ

Во введении мы указывали, что одним из важнейших факторов, срывающих нормальную работу полупроводниковой аппаратуры, является дрейф параметров прибора не только при его эксплуатации, но и при хранении. Устранение этого дефекта — проблема государственной важности, ибо нельзя допустить, чтобы ответственные виды

продукции, опирающиеся на полупроводниковую аппаратуру, к моменту, когда ими надо воспользоваться, отказали [8], [9].

Отказ полупроводниковой аппаратуры от работы бывает двух принципиально различных видов: отказ *катастрофический* и отказ в результате *дрейфа параметров*.

Первый наступает внезапно, например, при образовании трещины в изоляции (в стекле, пластмассе, лаке и т. п.), вследствие отпайки контакта, короткого замыкания, неаккуратной сборки и т. п. Как ни неприятен катастрофический отказ для потребителя, изготовителю приборов бороться с ним легче: исследование причин отказа методом меченых атомов, введением люминофоров и т. п. (обнаружение течи баллона), контролем сопротивления цепи (отпайка или короткое замыкание) и т. п. несложно и устранение повторных отказов ввиду наглядности причин обусловливает обоснованные и уверенные мероприятия по наведению порядка в цехах.

Технический контроль деталей на их подверженность катастрофическому отказу также несложен. Так, качество спаев можно проверить при установке деталей или в собранных приборах на вибраторе, причем суточной проверки бывает для этого более чем достаточно.

Другое дело дрейф параметров. Происходящий иной раз с не слишком большой скоростью дрейф параметров свидетельствует о лабильности системы. Он проявляется постепенно, иной раз — незаметно и может привести к отказу именно в ответственный момент. Так как в принципе полупроводниковая система в той или иной мере неравновесна, то очевидно, что дрейф параметров — прямое следствие кинетической активности этой системы, не находящейся в равновесии. Для выхода прибора из строя может быть достаточно, чтобы один активный или пассивный элемент одного прибора оказался лабильным. Если принять во внимание, что в ответственных системах имеются тысячи активных элементов, то обеспечение надежной работы аппаратуры в целом является важнейшей и очень дорогостоящей задачей.

В качестве примера положения дела обеспечения надежности полупроводниковой аппаратуры приведем опубликованные в последнее время данные по оборонной промышленности США [8, 9]. Научные работы в этой области опираются на статистические методы, причем изучается интенсивность отказов приборов в процентах на 1000 часов работы. Согласно данным [8, стр. 12] фон Алвена (корпорация ARINC), в результате дрейфа параметров средняя интенсивность отказов в 1961 г. по маломощным германиевым и кремниевым транзисторам и диодам колеблется в пределах от 0,02 до 0,5% (на 1000 часов). Проверка надежности приборов в пределах таких технических условий требовала хотя и больших, но терпимых (экономически оправдываемых) расходов в миллионах долларов. Но в 1962 г. в опубликованных фирмой БОИНГ данных по ракете «Минитмен» (доклад Виддич и Бартоломеу [9], стр. 423) сообщалось, что для наземного

оборудования ракеты, содержащего 4000 электронных элементов, исходя из принципа «современные системы оружия требуют высокой надежности», были введены технические условия интенсивности отказов отдельных элементов порядка 0,0004% на 1000 часов, что при 4000 элементов дает уже высокую вероятность отказа системы в целом.

Для отдельных же элементов необходимо обеспечить интенсивность отказов порядка $<10^{-8}$ в час, что требует исследования 230 000 приборов в течение 1000 часов и сопряжено с колоссальными расходами [9, стр. 426].

Для спутниковой системы связи той же ракеты «Минитмен», в которую входят 15 000 электронных элементов, не считая 10 000 других деталей, необходимо обеспечение интенсивности отказов порядка 0,00008% на 1000 часов, т. е. порядка 10^{-10} в час. О создании такой системы контроля, по мнению докладчиков, не может быть речи ввиду экономически не оправданных колоссальных расходов [9, стр. 426].

В США намечается три подхода к решению проблемы:

а) пытаться создать универсальный транзистор, который заменил бы десятки типов, применяемых теперь, что сделало бы экономически эффективными работы по повышению его надежности;

б) пытаться, напротив, повышать надежность аппаратуры созданием транзисторов, диодов и т. п., специально приспособленных к данной цели и, в частности, таких, параметры которых позволяют транзистору или диоду работать с большой недогрузкой.

Работа с запасом против технических условий в случае дрейфа параметров снижает вероятность выхода прибора из строя. В равной мере методы математической теории вероятности позволяют ориентироваться в вероятности отказа; но, конечно, правы авторы доклада фирмы Боинг в том, что «очень многие занимаются математическими манипуляциями с данными, стремясь получить точное значение интенсивности отказов. Но ведь, например, страхование жизни почти ничего не дает для увеличения долговечности человека, тогда как врачи и ученые, занимающиеся исследованиями рака, приносят очень большую пользу. Чтобы увеличить долговечность полупроводниковых приборов, мы должны изучить и понять каждый отказ и затем разработать методы снижения»... «Такая программа требует очень больших средств. Но еще больше затраты при эксплуатации больших систем оружия с применением малонадежных элементов»;

в) повысить температуру, при которой проводятся испытания приборов.

В том же докладе, например, говорится: «Чаще всего принимается, что интенсивность отказов удваивается каждый раз при увеличении температуры на 10° С. Этот вывод основан на законе Аррениуса...». «Если это принять за основу, то при увеличении температуры от

25 до 105° С интенсивность отказов будет увеличиваться в $2^8 = 256$ раз».

Сокращение времени испытаний, конечно, выглядит весьма соблазнительно. Однако столь примитивный «интегральный» подход к проблеме химической и диффузионной кинетики процессов, влияющих на дрейф параметров, неудовлетворителен. Дело в том, что речь может идти об одновременном протекании нескольких процессов с разной энергией активации, причем, следовательно, и температурная зависимость констант скорости разных реакций будет различной и влияние этих процессов на дрейф параметров может сказываться по-разному: в одном случае решающим может быть влияние процесса, идущего с малой, в другом — с большой энергией активации.

Поэтому прежде всего должна быть установлена энергия активации процессов, оказывающих решающее влияние на дрейф параметров и приняты меры к затормаживанию нежелательных реакций или, напротив, к ускоренному приближению системы к состоянию равновесия во время производства прибора.

Если эта главная задача устранения причин дрейфа решена, тогда может быть успешно решена и вторая задача — ускорения испытания приборов на интенсивность отказов.

Таким образом, все повышающиеся требования к надежности полупроводниковой аппаратуры и ничтожность допустимых значений интенсивности отказов активных элементов электронных систем резко увеличивают значение проблем диффузионной и химической кинетики, повышения научного уровня исследований в этой области.

Вопросы и задачи

1. Что такое порядок реакции и чем он определяется? Можно ли отождествлять мономолекулярные реакции и реакции первого порядка?
2. Вероятность каких реакций — высоких (3-го, 4-го) или низких порядков, (1-го, 2-го) больше и чем это объясняется?
3. Зависит или нет скорость мономолекулярных реакций от разбавления и почему?
4. Какие реакции являются псевдомономолекулярными?
5. В чем суть правила ступеней?
6. Алмаз термодинамически неустойчив при $P = 10$ *атм* и $T = 1000°$ К в отношении перехода в графит. Если производить быструю конденсацию пара углерода, теоретически возможно ли в этих условиях получение алмаза?
7. Почему алмаз не переходит в графит в стандартных условиях?
8. Сформулируйте правило Вант-Гоффа изменения скорости реакций с температурой.
9. Известны ли реакции, скорость которых с температурой падает?
10. Напишите уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса.
11. Если энергия активации реакции 20 000 *кал/моль*, чему равно отношение $\frac{K_{600}}{K_{300}}$, т. е. констант скорости реакции при 600 и 300° К?
12. Существует или нет пропорциональность между скоростью реакции и величиной химического сродства ΔG_T^0 и почему?
13. Что такое самодиффузия?

14. Какая термодинамическая функция описывает возможность диффузии? Что такое диффузия «в гору»?
15. Сформулируйте 1-й и 2-й законы Фика.
16. Что означают функции erf z и erfc z?
17. Как связана величина верхнего предела интеграла ошибок z с глубиной диффузии за время t и величиной диффузионного коэффициента?
18. Как связаны понятия «константа скорости реакции» и «диффузионный коэффициент»?
19. Как найти энергию активации диффузии?
20. Если нужно найти диффузионные коэффициенты D_1, D_2,..., D_{10} при 10 температурах в интервале $\simeq 100°$ (и примерном значении энергии активации порядка 20 000 *кал*), какое минимальное количество опытов надо поставить и как осуществить расчет?
21. В чем смысл эффекта Киркендала и как интерпретируется он в литературе?
22. Каковы основы механизма процессов диффузии? Какова роль при этом точечных и протяженных дефектов?
23. Каково значение химической и диффузионной кинетики в исследовании и повышении надежности электронной аппаратуры?
24. Что такое интенсивность отказов вследствие «дрейфа параметров» и «катастрофических отказов»? Каковы технические условия на интенсивность отказов в ракетных электронных системах США?
25. Какими путями пытаются в США удешевить обеспечение надежности и контроля надежности электронной аппаратуры?

ЛИТЕРАТУРА

Общая литература к гл. V

1. А. Эйкен. Курс химической физики, т. 1, 1935.
2. А. В. Раковский. Введение в физическую химию. Госхимиздат, 1938.
3. Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах. ИЛ, 1948.
4. С. Д. Герцрикен и И. Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах. М., Физматгиз, 1960.
5. Б. И. Болтакс. Диффузия в полупроводниках. Изд-во АН СССР, 1964.
6. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и др. Физическое металловедение, гл. 6. М., Металлургиздат, 1955.
7. В. З. Бугаков. Диффузия в металлах и сплавах. Гостехиздат, 1949.
8. «Надежность полупроводниковых приборов». ИЛ, 1963.
9. «Обеспечение надежности полупроводниковых приборов». Изд-во «Мир», 1964.
10. «Полупроводники». Под ред. Н. Хеннея. ИЛ, 1962.

Литература к ссылкам

11. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **21**, 569, 1947.
12. М. А. Хачванкян и Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **21**, 575, 1947.
13. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **3**, 108, 1932.
14. С. Т. Конобеевский. ЖЭТФ, **13**, 200, 418, 1948.
15. H. Huntington, F. Seitz. Phys. Rev., **61**, 315, 325, 1942; **76**, 1728, 1949; H. Huntington. Phys. Rev., **91**, 1092, 1953.
16. C. Zener. Acta Crystall., **3**, 346, 1950.

Глава VI

НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время физическая химия полупроводников охватывает ряд направлений. Учитывая скромный объем книги, мы вынуждены были ограничиться лишь некоторыми вопросами.

§ 1. ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ЕГО АНАЛОГИЯ С ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ (НАПРИМЕР, В РЕАКЦИИ ИОННОЙ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ)

При перескоке электрона из валентной зоны в зону проводимости в валентной зоне возникает положительная дырка (рис. IV.17). При этом происходит как бы диссоциация занятого квантового состояния в валентной зоне на электрон в зоне проводимости и дырку в валентной зоне. Схематически это может быть выражено уравнением

$$\uparrow\downarrow + h\nu = \underset{\text{валентн зона}}{\uparrow} + \underset{\text{зона проводим.}}{\downarrow}$$

или иначе:

$$e^- e^+ + \Delta E_{\text{эв}} = e^+_{\text{вал}} + e^-_{\text{пров}} \qquad \text{(VI.1)}$$

где $\Delta E_{\text{эв}}$ — энергия активации перехода в электронвольтах, $e^-_{\text{пров}}$ — электрон в зоне проводимости, $e^+_{\text{вал}}$ — дырка в валентной зоне (см. § IV.8).

С повышением температуры концентрация электронов проводимости и дырок увеличивается.

Для нахождения количественных закономерностей целесообразно вернуться к учению о химическом равновесии, в частности, на примере эндотермической реакции диссоциации воды

$$H^+OH^- + \Delta H = H^+ + OH^-,$$

где ΔH^0_{298} — энтальпия диссоциации = 13,700 *кал* = 57,321 *дж* = = 0,59 *эв*. Так как концентрация воды постоянна, то константа равновесия для этой реакции выражается ионным произведением воды

$$K_{w,\,298} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14},$$
$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}, \qquad \text{(VI.2)}$$

где C_{H^+} и C_{OH^-} — концентрации H^+- и OH^-- ионов в грамм-ионах на литр. Здесь применяются концентрации, а не активности, поскольку речь идет об очень малых величинах (см. § III.22). Ионное произведение, значение которого приведено для 298° K, растет с температурой, поскольку реакция эндотермическая (см. принцип Ле-Шателье, § III.14).

Для упрощения, вместо того чтобы писать, что концентрация водородных ионов равна, допустим, 10^{-7}, используют знак pH «водородный показатель», после которого указывают отрицательный логарифм концентрации. В нашем примере pH = 7. Это pH чистейшей воды, pH = 3 указывает на очень высокую концентрацию водородных ионов (10^{-3}) и очень низкую гидроксильных (10^{-11}); pH = 8 указывает на $C_{H^+} = 10^{-9}$ и $C_{OH^-} = 10^{-6}$ и т. п., так как ионное произведение для данной температуры — величина постоянная (10^{-14}).

Электронно-дырочное равновесие подчиняется тому же закону. Пусть концентрация электронов в 1 $см^3$ n, концентрация дырок p, концентрация непродиссоциировавших квантовых состояний в валентной зоне практически при низких температурах равна концентрации N всех связей. Тогда

$$K_{np,\,T} = \frac{np}{N}. \qquad \text{(VI.3)}$$

Принимая число N для данного чистейшего полупроводника постоянным, находим (совершенно аналогично ионному произведению воды) электронно-дырочное произведение:

$$K_{np,\,T} = np = n_i^2, \qquad \text{(VI.4)}$$

т. е. произведение концентраций электронов и дырок, является для данной температуры величиной постоянной. Если, как это наблюдается не только в случае диэлектриков, но и у многих полупроводников, реакция диссоциации занятого электроном квантового состояния на электрон и дырку сильно эндотермична (ΔE велико), то электронно-дырочное произведение с температурой растет еще быстрее, чем ионное произведение воды K_w.

По аналогии с (VI.2) мы можем ожидать, что повышение концентрации электронов должно соответственно понизить концентрацию дырок (и наоборот) с тем, чтобы электронно-дырочное произведение осталось постоянным, иначе говоря, при

$$T = \text{const}, \quad K_{np} = n_i^2 = np.$$

Если $n > n_i$, электроны являются основными носителями заряда, если $p > n_i$ — таковыми являются дырки. Если в случае воды мы различали, помимо чистейшей воды, также кислоту (избыток водородных ионов) и основание (избыток гидроксид-ионов), то в случае полупроводников, помимо чистейшего («собственного») полупроводника, мы различаем полупроводники электронные (избыток концентрации электронов) и дырочные (избыток концентрации дырок). Причем [см. (IV.4)] произведение $(np)_T = K_{np,T} = n_i^2$. Это и наблюдается в действительности. Одним из важнейших механизмов (причиной этого) является появление примесных уровней, см. § IV.9.

§ 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ЕЕ АНАЛОГИЯ С ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ ИОННОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ВОДЫ

Температурная зависимость концентраций электронов и дырок в чистом или примесном полупроводнике определяется для данного полупроводника величиной энергии активации и законом действующих масс, т. е. физико-химическими факторами, известными нам из учения о химическом равновесии (§ III.14, III.22).

Рассмотрим снова ионное равновесие воды $K_w = f(T)$. Вода диссоциирует по уравнению

$$HOH + H^0_{298}\ дж = H^+ + OH^-$$

Энтальпия реакции положительна, уравнение $\Delta H^0_{298} = 29\,210 - 53\,T$ *кал* справедливо в пределах от 273 до 313° K. Значит, степень диссоциации и ионное произведение K_w должны с ростом температуры расти, подчиняясь в то же время уравнению (III.95):

$$\frac{d \ln K_w}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

откуда

$$\frac{d \ln K_w}{dT} = \frac{29\,210}{RT^2} - \frac{53}{RT} \qquad \text{(VI.5)}$$

и

$$\lg K_{w,\,T} = -\frac{29\,210}{4{,}575T} - \frac{53}{1{,}98} \lg T + \text{const}, \qquad \text{(VI.6)}$$

при 298° К $K_w = 1{,}01 \cdot 10^{-14}$. Подставляя $\lg 1{,}01 \cdot 10^{-14}$ в уравнение (VI.6), определяем константу интегрирования const = 73,45. Таким образом, приходим к уравнению (для интервала температур 273—313° К)

$$\lg K_{w,T} = -\frac{6370}{T} - 26{,}7 \lg T + 73{,}45. \qquad \text{(VI.7)}$$

В табл. VI.1 нами сопоставляются расчетные данные $\lg K_{w,T}$ с результатами некоторых экспериментальных определений $\lg K_w$ методами электропроводности и э. д. с. (электродвижущей силы).

Таблица VI.1

Температурная зависимость логарифма ионного произведения воды

K_w	При T,° К				
	273,16	291,16	298,16	323,16	373,16
$\lg K_w$ рассч	—14,93	—14,24	—13,99		
K^*_w эксп	$0{,}12 \cdot 10^{-14}$	$0{,}59 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 4 \cdot 10^{-14}$	$5{,}66 \cdot 10^{-14}$	$58{,}2 \cdot 10^{-14}$
$\lg K_w$ эксп	—14,93	—14,23	—13,98	—13,25	—12,24

* Кольрауш и Гейдвейлер. Более поздние данные других авторов колеблются около этих величин.

Совершенно аналогично трактуем температурную зависимость электронно-дырочного равновесия в полупроводнике. При не слишком высоких температурах, когда $n \ll N$ и $p \ll N$, и принимая, что в небольшом интервале температур 30—50° энергия активации мало зависит от температуры, можно приближенно найти изменение электронно-дырочного произведения K_{np} с температурой. Очевидно, поскольку реакция эндотермическая, то электронно-дырочные произведения должны с температурой увеличиваться.

Таблица VI.2

Температурная зависимость электронно-дырочного произведения германия и кремния

T_2	$\frac{1000}{T_2}$	Германий		Кремний	
		$\lg \frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(298{,}16)}}$	$\frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(298{,}16)}}$	$\lg \frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(298{,}16)}}$	$\frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(298{,}16)}}$
308,16	3,245	0,37	2,3	0,62	4,2
318,16	3,143	0,68	4,8	1,14	13,8
328,16	3,047	1,04	11,0	1,73	53,7

Для чистых германия и кремния значение ширины запрещенной зоны при 298° К больше энергии электролитической диссоциации воды $\Delta E_{H_2O} = 0{,}67$ *эв* = 15 470 *кал* = 64 730 *дж*; $\Delta E_{Si} = 1{,}12$ *эв* = = 25 820 *кал* = 108 030 *дж*. Значит, температурная зависимость электронно-дырочного произведения должна быть соответственно больше. Интегрируя уравнение

$$\frac{d \ln K_{np}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2},$$

приходим к уравнению

$$\lg \frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(T_1)}} = \frac{\Delta E}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad \text{(VI.8)}$$

В интервалах температур от 298,16 до 308,16°, до 318,16°; до 328,16° К находим изменения

$$\lg \frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(T_1)}} \text{ и } \frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(T_1)}},$$

представленные в табл. VI.2. На рис. VI.1 показан ход $\frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(T_1)}}$.

$T_1 = 298{,}16°$ К; $\frac{1000}{298{,}16} = 3{,}353$;

$K_{np\,(298{,}16)}$ принят за 1.

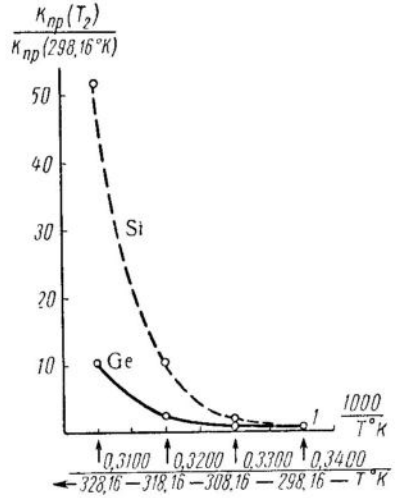


Рис. VI.1. Изменение электронно-дырочного произведения для германия и кремния (расчетное)

В действительности ΔE с температурой падает (рис. IV.2) и увеличение электронно-дырочного произведения должно происходить медленнее.

Взяв неопределенный интеграл уравнения (VI.8), находим

$$\lg K_{np} = -\frac{\Delta E}{4{,}575T} + \text{const}. \qquad \text{(VI.9)}$$

Величина ΔE задает лишь температурную зависимость K_{np}, т. е. угол наклона кривой

$$\lg K_{np} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$$

(см. уравнение III.95), определяемый $d \lg K_{np}/dT$ (т. е. отношением $\lg \frac{K_{np\,(T_2)}}{K_{np\,(T_1)}}$).

Абсолютная же величина $\lg K_{пр}$ зависит также от величины отрезка, отсекаемого кривой $\lg K_{пр} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ на ординате, характеризующего энтропию реакции.

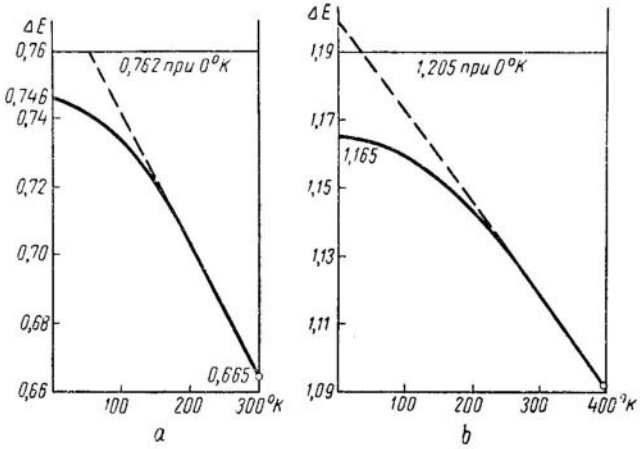


Рис. VI.2. Изменение ширины запрещенной зоны a — германия и b — кремния с температурой

Уравнение (VI.9) может быть приведено к форме

$$K_{пр} = \exp\left(\frac{S}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \qquad \text{(VI.10)}$$

где S — энтропия. Из (IV.4) и (VI.10) находим

$$n = p = A\exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right). \qquad \text{(VI.11)}$$

§ 3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ

Электропроводность для двух видов носителей — электронов и дырок — определяется уравнением

$$\sigma = ne^{-}\mu_{-} + pe^{+}\mu_{+}, \qquad \text{(VI.12)}$$

где e^{-} и e^{+} — заряды электронов и дырок, μ_{-} и μ_{+} — их подвижности. В чистейшем полупроводнике концентрации электронов и дырок, как мы знаем, одинаковы; заряды e^{-} и e^{+} по величине одинаковы, так что различие вкладов электронов и дырок в электропроводность определяется их подвижностями. Если, как это часто бывает, подвижность дырок μ_{+} меньше, а иногда значительно меньше

подвижности μ_{-} электронов, то и вклад дырок оказывается соответственно меньшим.

В электронном полупроводнике $n > p$ или $n \gg p$ и вклад электронов в проводимость оказывается решающим. В дырочном полупроводнике $p > n$ или $p \gg n$ и вклады электронов и дырок сначала равны, затем вклад дырок оказывается бо́льшим.

В сравнительно узком интервале температур подвижности носителей изменяются мало, т. е. электропроводность определяется в первую очередь, а в ряде случаев и главным образом концентрацией носителей. Это значит, что температурная зависимость электропроводности должна выражаться как функция энергии активации уравнениями, аналогичными (VI.11) и (VI.9),

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\Delta E/2kT\right). \qquad \text{(VI.13)}$$

Отсюда вытекает, что $\lg\sigma$ является в первом приближении линейной функцией обратной температуры

$$\lg\sigma = -\frac{Q}{T} + \lg\sigma_0, \qquad \text{(VI.14)}$$

где Q пропорционально энергии активации ΔE. Очевидно, что на графике $\lg\sigma = \varphi\left(\frac{1000}{T}\right)$ эта зависимость выражается прямыми линиями в пределах, где $\Delta E = \text{const}$ и $\mu = \text{const}$, что и наблюдается (в первом приближении) (рис. VI.3). Так как энергии активации E_D и E_A гораздо меньше, чем ширина запрещенной зоны ΔE, то и наклон кривых, отвечающий примесной проводимости, должен быть, и действительно оказывается, гораздо меньше, чем отвечающий «собственной» проводимости чистейшего полупроводника.

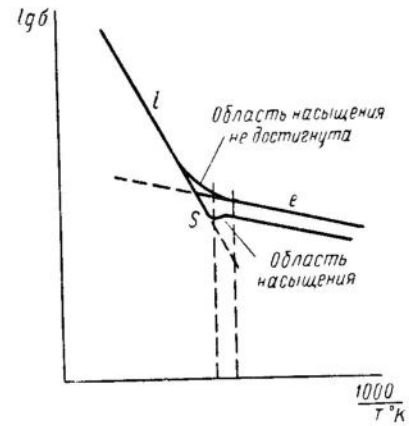


Рис. VI.3. Температурная зависимость электропроводности полупроводников

Внимательное рассмотрение кривых температурной зависимости электропроводности приводит нас к выводу, что переход от области примесной к области собственной проводимости часто проявляется на кривой $\lg\sigma = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ не резким переломом, а плавно вогнутым и даже S-образным участком кривой.

Плавно вогнутый переход обусловлен тем, что вблизи точки пересечения кривых примесной (e от англ. extrinsic — посторонний, несвойственный) и собственной (i от англ. intrinsic — присущий, свойственный) проводимости собственная проводимость заметно смещает вверх точки результирующей кривой.

S-образный участок кривой обусловлен тем, что электроны донорной примеси полностью переброшены в зону проводимости (или электроны валентной зоны на акцепторные уровни) при более низкой температуре и с приближением к S-образному участку полупроводник вступил поэтому в область насыщения, когда $dn/dT \to 0$. Концентрация носителей перестает расти и поэтому с повышением температуры падающая подвижность сначала сдерживает рост проводимости, а затем меняет знак $d\sigma/dT$ — электропроводность начинает падать. Лишь с достаточным приближением к области собственной проводимости температурный коэффициент электропроводности становится снова положительным, на сей раз за счет быстрого роста с температурой концентрации собственных носителей. Теория предвидит, что при дальнейшем очень значительном повышении температуры кривая электропроводности собственного полупроводника может снова уменьшить крутизну хода — свидетельство приближения к собственной области насыщения.

§ 4. СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ АТОМИЗАЦИИ ИЛИ УДЕЛЬНОЙ ПОЛНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ И ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Расчет ширины запрещенной зоны полупроводников из физико-химических критериев представляет большой теоретический и практический интерес, поскольку знание ΔE позволяет охарактеризовать важнейшие свойства полупроводника.

В литературе известны попытки установить корреляцию между шириной запрещенной зоны ΔE полупроводника AB и тепловым эффектом его образования из простых веществ A и B [13]. Ранее (§ IV.23) мы уже говорили о неправомерности попыток выводить какие бы то ни было свойства твердых фаз — химических соединений — из тепловых эффектов или свободных энергий их образования из простых веществ. Величина свойства данной фазы AB может зависеть лишь от ее собственного состава, строения, от прочности ее связей и, значит, в случае решеток ионных — от величины борновской энергии решетки U_{AB}, в случае решеток атомных — от величины энергии атомизации Ω_{AB}. Энтальпия же или свободная энтальпия образования соединения AB из простых веществ характеризует систему из нескольких фаз, в нашем примере — трех, ибо $A_{тв} + B_{тв} = AB_{тв} + H^{\circ}_{298}$. Мы уже приводили яркий пример отсутствия корреляции между очень высокой твердостью карбида вольфрама и близкими к нулю значениями его энтальпии и свободной энтальпии образования (§ IV.23—25).

Однако в [13] и [14] приводятся примеры, как будто бы подтверждающие наличие корреляции между величиной свойства и энтальпией или свободной энтальпией образования соединений из простых

веществ. В чем же дело? Из уравнения (IV.35) вытекает, что $\Omega_{AB} = Q_{AB} + S_A + S_B$. В действительности, если некоторое свойство зависит от Ω_{AB}, в рядах гомологов может проявиться также корреляция между величиной свойства и значениями Q_{AB}. Очевидно, что это будет иметь место, если суммы $S_A + S_B$ для всех членов ряда изменяются симбатно Ω_{AB}. Тогда и будет прямая корреляция между Ω_{AB} и Q_{AB}. Таким образом, не ставя эксперимента и пользуясь лишь термодинамическим справочником, можно выписать ряд примеров, для которых величина свойства будет изменяться симбатно и Ω_{AB} и Q_{AB}. Но сделать отсюда вывод о закономерности прямой связи между величиной свойства и тепловым эффектом образования соединения из простых веществ столь же неправомерно, как сделать вывод о правильности принципа Бертло при температурах, достаточно далеких от абсолютного нуля на основании его правильности для реакции $C_{граф} + O_2 = CO_2$ (поскольку член $T\Delta S$ для этой реакции оказывается близким к нулю и $\Delta G_T \cong \Delta H_T$ даже при температурах порядка 600° K, § III.18 и след.). В равной мере нетрудно предвидеть ряды соединений, в которых корреляция величины ΔE с тепловым эффектом образования не будет иметь места.

Для атомных решеток справедливо, что прочность связей характеризуется энергией атомизации. Рассмотрим структуру кремния или германия (рис. I.60, *д*). Очевидно, что чем прочнее связи между атомами, тем труднее вырвать электрон из валентной зоны и перебросить его в зону проводимости. Поэтому сама собой напрашивается параллель между энергиями атомизации кремния и германия и симбатно им изменяющимися значениями ширины запрещенной зоны:

$$\text{Si} \quad \Omega_{Si} = 102 \ \textit{ккал/г-ат}; \ \Delta E = 1{,}12 \ \textit{эв},$$
$$\text{Ge} \quad \Omega = 89 \ \textit{ккал/г-ат}; \ \Delta E = 0{,}75 \ \textit{эв}.$$

Такого рода параллели все же следует признать некорректным приближением. Дело в том, что свойства полупроводников не только структурночувствительны, но и связечувствительны, т. е. чувствительны к характеру связей [5], [12]. Ярким примером являются графит и алмаз. Их энергии атомизации почти одинаковы — порядка 170 *ккал/г-ат*. Между тем один из них — практически металл, другой — диэлектрик (§ IV.8, рис. IV.15).

Нахождение зависимости ΔE от энергетической и механической прочности полупроводников и диэлектриков по [5], [17], [19]. Важнейшей задачей представлялось в этом выводе нахождение связи между ΔE и Ω или ε_{hkl} с учетом характера химической связи. Однако обычную картину (по Полингу) суперпозиции ковалентной и ионной, но не металлической, составляющих следовало признать недостаточной [5], [17]. Необходимо было принять, что должна быть учтена третья составляющая, отражающая влияние металлической составляющей химической связи; такой подход не

противоречил характеристике, данной еще Д. И. Менделеевым: в ряду алмаз — свинец усиливаются металлические свойства.

В том же ряду, по современным данным, энергии атомизации падают. Если бы не было усиления в этом ряду металлической составляющей связи, можно было бы предполагать, что ширина запрещенной зоны будет падать пропорционально энергии атомизации. Но так как в том же ряду металлические свойства усиливаются с ростом атомного номера Z, то ширина запрещенной зоны должна падать с атомным номером значительно быстрее, чем энергии атомизации. Для математического выражения связи между ΔE и q нельзя, следовательно, пользоваться постоянным коэффициентом пропорциональности $q(\Delta E = q\Omega)$. Его надо заменить многочленом, который бы отразил влияние степени ковалентной, металлической в виде функции от (суммарного) числа электронов двух атомов — партнеров ΣZ ионной связи и имел бы поэтому переменную величину. Что эти рассуждения верны, видно из табл. VI.3 по [19].

Таблица VI.3

Падение коэффициента q с ростом атомного номера Z в ряду алмаз — серое олово

Вещество	ΣZ*	ΔE		Ω, ккал/г-ат	$q = \frac{\Delta E}{\Omega}$
		эв	ккал/г-ат		
$C_{алм}$	12	5,3	122,2	170	0,718
Si	28	1,12	25,8	113	0,252
				102	
				90	
Ge	64	0,75	17,3	89	0,194
α-Sn	100	0,10	2,3	69	0,033

* ΣZ — число электронов у двух атомов-партнеров.

Из таблицы следует, что если с увеличением ΣZ энергия атомизации Ω падает от алмаза к олову менее чем втрое, то q — в двадцать раз. Отсюда вытекает ряд важных выводов: 1) для рассмотрения твердых фаз — диэлектриков и полупроводников — модель химической связи действительно должна быть модифицирована; 2) от уравнения $\Delta E = q\Omega$ для установления более точной взаимозависимости действительно следует перейти к уравнению вида

$$\Delta E = (c - m + p)\,\Omega, \qquad \text{(VI.15)}$$

где первый член c должен условно отобразить влияние ковалентной, второй m — металлической и третий p* — ионной составляющих

* Что касается влияния члена p, то сперва мы приняли за исходную широко распространенную точку зрения, что ионная составляющая увеличивает ширину запрещенной зоны. Как было показано в [15], это не всегда обязательно, см. ниже.

химической связи; 3) уравнение (VI.15) следует привести, например, к виду

$$\Delta E = [c - f(\Sigma Z) + \varphi(\Delta x)]\,\Omega, \qquad \text{(VI.16)}$$

где ΣZ — сумма атомных номеров атомов-партнеров; Δx — разность электронегативностей. Анализ зависимости $\Delta E = F(\Omega)$ и других следует проводить, учитывая, что оба атома-партнера могут быть одинаковыми, могут быть и различными.

Рассмотрим ряд $A^{IV}A^{IV}$, где IV означает, что А — элемент IV группы периодической системы $CC_{алмаз}$, SiSi, GeGe, αSnSn *. Так как оба атома одинаковы, разность электронегативностей $\Delta x = 0$. Согласно квантовой механике и в случае одинаковых атомов вес ионной составляющей связи не равен точно нулю, но мы вместе с Полингом в данном случае можем этим пренебречь. Поэтому для ряда $A^{IV}A^{IV}$ уравнение (VI.16) упрощается:

$$\Delta E = [c - f(\Sigma Z)]\,\Omega.$$

Так как экспериментальные данные для всех четырех веществ ряда известны, нетрудно найти из четырех уравнений с двумя неизвестными значения этих неизвестных.

Но и здесь было неминуемо затруднение. Дело в том, что первый член ряда — алмаз — имеет структуру с чрезвычайно сжатой решеткой, что приводит к его исключительной твердости. Можно было ожидать, что в случае алмаза возникнут отклонения от найденной зависимости $\Delta E = F(\Omega)$.

Ставя перед собой задачу установить взаимозависимость ΔE и механической прочности решетки, выраженной через удельные поверхностные энергии, и учитывая, что в уравнение (IV.16) входит величина периода идентичности, можно ожидать, что в случае алмаза общее уравнение $\Delta E = \Phi(\varepsilon_{hkl})$ исключений не даст. Итак, совершенно аналогично (VI.16) было предложено уравнение

$$\Delta E = [C - M + P]\,\varepsilon_{hkl} = [C - F(\Sigma Z) + \Phi(\Delta x)]\,\varepsilon_{hkl} \qquad \text{(VI.17)}$$

(ибо $\varepsilon_{hkl} \cong \sigma_{hkl}$, см. § IV.25).

Принимая во внимание, что в ряду $A^{IV}A^{IV}$ $\Delta x = 0$, уравнение (VI.17) упрощаем

$$\Delta E = [c - F(\Sigma Z)]\,\varepsilon_{hkl}. \qquad \text{(VI.18)}$$

Решая и в этом случае 4 уравнения с двумя неизвестными, можно найти величины $[C - M]$ и выразить M как функцию ΣZ.

Распространение уравнений (VI. 16) и (VI. 17) на полупроводники типов $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$. После нахождения значения членов c и

* В формулу вещества входят обозначения двух атомов-партнеров (вместо одного, как обычно), для того чтобы можно было использовать один и те же уравнения, рассматриваемые ниже как для простых веществ АВ, так и бинарных соединений АВ без поправки на число грамм-атомов в формульном весе.

C и функциональных зависимостей $m = f(\Sigma Z)$ и $M = F(\Sigma Z)$, оказавшихся одинаковыми для обоих уравнений, в [5], [17], [19] была сделана попытка распространения найденных зависимостей на другие типы полупроводников. Представляло интерес, можно ли это сделать, не меняя величину членов c и C и найденных для ряда алмаз — олово функциональных зависимостей m и M от (ΣZ).

Было очевидно, что с переходом от ряда $A^{IV}A^{IV}$ к другим придется пользоваться многочленом с тремя членами согласно уравнениям (VI.16) и (VI.17), поскольку в случае разных партнеров A и B разность электронегативностей $\Delta x \neq 0$. Кроме того, надлежало найти способ отразить в уравнении (VI.17) тот факт, что при одном и том же значении энергии атомизации или удельной поверхностной энергии с переходом от ряда $A^{IV}A^{IV}$ к $A^{III}B^{V}$ и особенно $A^{II}B^{VI}$ величина запрещенной зоны должна резко увеличиваться с глубиной модуляции кристаллического поля решетки, вызванного разностью эффективных зарядов атомных остатков, а следовательно, и числа наружных электронов атомов партнеров V_A и V_B, равных номеру группы периодической системы. Их отношение в некоторой степени n, т. е. множитель $\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n$, и следовало ввести в уравнения (VI.16) и (VI.17).

Этот анализ требовал также установления величины членов P, соответственно p, что было и остается наиболее сложной частью исследования. Сначала вопрос был рассмотрен на примере карбида кремния CSi. Оба партнера принадлежат к IV группе и множитель $\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n = \left(\frac{4}{4}\right)^n = 1$. Расчет ΔE по уравнению (VI.17) приводил к величине $\Delta E = 2{,}9$ *эв*, если пренебречь членом $p = f(\Delta x)$. В то время (1957) в литературе приводились совершенно разные значения ΔE для карбида кремния. В [1, стр. 447] $\Delta E = 3{,}5$ *эв*, в [16, стр. 83] $\Delta E = 1{,}5$ *эв*. Отдав предпочтение оценке [1], мы ориентировочно сделали вывод, что $p = 0{,}2\,(\Delta x)$, поскольку для SiC $\Delta x = 0{,}7$. Член P оказывался равным $+0{,}14$, что позволяло реализовать переход от 2,9 к 3,5 *эв*. В результате была выведена серия уравнений:

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n [1{,}093 - 0{,}087e^{0{,}923\,(\Sigma Z)} + 0{,}2\,(\Delta x)] \cdot 10^{-3}\varepsilon_{III}, \quad \text{(VI.19)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n [1{,}093 - 0{,}0076\,(\Sigma Z) + 0{,}2\,(\Delta x)] \cdot 10^{-3}\varepsilon_{III}, \quad \text{(VI.20)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n [0{,}860 - 0{,}217e^{0{,}0129\,(\Sigma Z)} + 0{,}2\,(\Delta x)] \cdot 10^{-2}\Omega, \quad \text{(VI.21)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n [0{,}860 - 0{,}0076\,(\Sigma Z) + 0{,}2\,(\Delta x)] \cdot 10^{-2}\Omega. \quad \text{(VI.22)}$$

Важно, что для рядов $A^{IV}A^{IV}$; $A^{IV}B^{IV}$; $A^{III}B^{V}$ оказываются общими одни и те же значения членов, множителей и показателя степени $n = 1{,}2$ этих уравнений.

Для расчета ΔE (*эв*) надо подставлять в эти уравнения численные значения Ω (в *ккал/ф. в.*) соответственно ε_{III} (в *эрг/см²*).

Таблица VI.4

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений ширины запрещенной зоны для ряда полупроводников

Вещество	ΣZ	Δx	H, *кГ/мм²*	ε_{111}, *эрг/см²*	Ω, *ккал/моль*	ΔE, *эв*	ΔE расчетное (VI.19)	(VI.20)	(VI.21)	(VI.22)
Тип $A^{IV}A^{IV}$										
$C_{алм.}$	12	0	—	5380	240	5,3	5,26	5,38	(2,06)*	(2,61)*
SiSi	28	0	1050	1230	204	1,12	1,28	1,37	1,12	1,32
GeGe	64	0	992	1120	178	0,75	0,79	0,70	0,65	0,66
SnSn	100	0	—	670	139	0,10	0,12	0,22	0,12	0,16
Тип $A^{IV}B^{IV}$										
CSi	20	0,7	—	3150	300	3,50	3,45	3,41	(2,79)	(2,57)
Тип $A^{III}B^{V}$										
GaP	46	0,5	—	1150	170	2,25	2,00	1,80	1,77	1,91
AlSb	64	0,5	—	850	160	1,60	1,25	1,10	1,37	1,39
GaAs	64	0,4	721	920	146	1,40	1,32	1,15	1,21	1,23
InP	64	0,5	—	930	159	1,30	1,38	1,20	1,36	1,38
Среднее	—	—	—	—	—	1,43	1,32	1,14	1,31	1,33
GaSb	82	0,4	—	730	134	0,70	0,78	0,74	0,77	0,77
InAs	82	0,4	—	720	130	0,40	0,77	0,73	0,75	0,75
Среднее	—	—	—	—	—	0,55	0,78	0,74	0,76	0,76
InSb	100	0,4	225	580	121	0,20	0,28	0,44	0,33	0,39
Тип $A^{II}B^{VI}$										
ZnS	46	1,0	—	1000	146	3,7	3,85	3,50	3,62	3,85
ZnSe	64	0,8	—	710	114	2,8	2,28	2,03	2,20	2,27
CdS	64	1,0	—	750	127	2,4	2,55	2,28	2,59	2,61
Среднее	—	—	—	—	—	2,6	2,42	2,16	2,40	2,44
ZnTe	82	0,8	—	590	109	2,2	1,44	1,38	1,57	1,59
CdSe	82	0,8	—	550	101	1,8	1,34	1,28	1,46	1,48
						2,0	1,39	1,33	1,53	1,53
Тип $A^{IV}B^{VI}$										
SnS	66	0,8	—		154	1,26	(=)	(=)	1,30	1,32
PbS	98	0,9	—	890**	135	0,7	0,59	0,62	0,59	0,62

(=) Расчет не произведен, ибо требуется предварительный расчет структурной постоянной поверхностной энергии для структуры SnS.

* Резко заниженные результаты расчета ΔE из данных Ω по уравнениям (VI.21) и (VI.22) [по сравнению с уравнениями (VI.19) и (VI.20) и ΔE экспериментальным] вызваны высокой твердостью алмаза (малый период идентичности a).

** ε_{100} тип NaCl.

Такое совпадение членов и множителей, показателей степени для разных рядов (простых веществ и соединений) говорит о неслучайности найденных закономерностей, которые, впрочем, подлежат уточ-

нению. Но в то же время это позволило сделать осторожную попытку распространить те же уравнения на соединения типа $A^{II}B^{VI}$ (структура сфалерита, близкая к структуре алмаза) и еще более осторожно — на соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ — структуры типа NaCl (табл. VI.4).

Из табл. VI.4 видно, что для алмаза при расчете ΔE по уравнению (VI.21) соответственно (VI.22) действительно получаются заниженные величины. Напротив, при расчете по уравнению (VI.19) соответственно (VI.20) получаем удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

§ 5. О РАСЧЕТЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫХ АНАЛОГОВ, СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{III}B^{V}$ СО СТРУКТУРОЙ СФАЛЕРИТА И СОЕДИНЕНИЙ, НЕ ИЗУЧЕННЫХ И ДАЖЕ НЕ ВЫДЕЛЕННЫХ

Плодотворным представляется путь изучения электронно-ядерных аналогов на примере аналогов германия [17].

В. М. Гольдшмидт в свое время обратил внимание на полезность сопоставления свойств электронных аналогов. При этом не различались электронные и электронно-ядерные аналоги. Это кажется упущением. Условимся прежде всего о терминологии. Будем называть *электронными аналогами* простые вещества и химические соединения, имеющие изоструктурные элементарные ячейки и одинаковое количество окружающих ядра электронов. Так, простые вещества — кремний, германий, α-олово — являются *электронными аналогами* со структурой типа алмаза. *Электронно-ядерными аналогами* условимся считать химические соединения и простые вещества, имеющие изоструктурные элементарные ячейки и одинаковый суммарный заряд ядра ΣZ двух атомов-партнеров. Под изоструктурными элементарными ячейками будем понимать либо ячейки одного и того же типа, например типа алмаза, либо ячейки двух (или даже нескольких кристаллографически разных типов), но с аналогичными позициями атомов в ячейке, как, например, в случае типов алмаза и сфалерита.

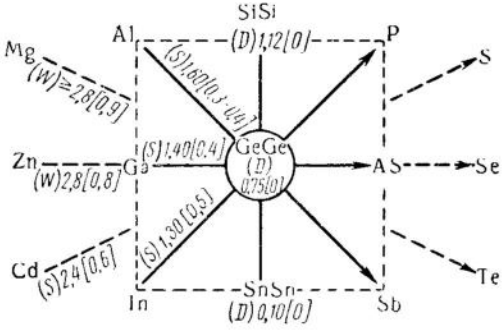


Рис. VI.4. Значения ширины запрещенной зоны электронно-ядерных аналогов германия (по [17])

В [17] рассмотрен вопрос о ширине запрещенной зоны электронно-ядерных аналогов германия ($\Sigma Z = 64$). Рассмотрим схему рис. VI.4.

Если элементы, образующие данный электронно-ядерный аналог, находятся в том же периоде, что и взятые за исходные, то данное вещество является горизонтальным аналогом. Так, горизонтальными аналогами германия являются селенид цинка ($\Sigma Z = 30 + 34 = 64$) и арсенид галлия ($\Sigma Z = 31 + 33 = 64$). Если элементы, образующие электронно-ядерный аналог, расположены в периодической системе по диагонали от взятого за исходный (рис. VI.4), то такой аналог будем называть диагональным. AlSb является в нашем обозначении диагональным (╲) аналогом германия. InP диагональным (╱) аналогом. Если бы соединение было образовано элементами, стоящими в той же группе периодической системы, что и исходное вещество, например SiSn, то такой аналог следовало бы называть вертикальным. Название «горизонтальный аналог», в смысле «электронный аналог», нашло уже распространение в литературе.

Но нас здесь интересуют электронно-ядерные аналоги. В самом деле они все имеют на два атома партнера один и тот же суммарный заряд ядра и одно и то же количество наружных электронов, например в случае электронно-ядерных аналогов германия $\Sigma Z = 64$.

Сопоставление электронно-ядерных аналогов германия прежде всего подтверждает, что при одной и той же энергии атомизации или удельной поверхностной энергии ширина запрещенной зоны соединений $A^{III}B^{V}$ в $\left(\frac{5}{3}\right)^{1,2} = 1{,}85$ раза больше, а соединений $A^{II}B^{VI}$ в $\left(\frac{6}{2}\right)^{1,2} = 3{,}72$ раза больше, чем веществ ряда $A^{IV}A^{IV}$, в данном случае GeGe.

Интересный вывод, не предусмотренный уравнениями (VI.19—VI.22), вытекает из следующего. Дело в том, что у диагональных (╲) аналогов, например AlSb, маленький «катион» * Al^{p+} должен сильнее поляризовать большой «анион» Sb^{p-}, чем это имеет место у диагональных (╱) аналогов, например InP, где большой катион In^{p+} не может осуществить значительную поляризацию электронного облака P^{p-}. В случае AlSb ввиду значительно большей поляризации аниона электронное облако должно значительно сильнее перетягиваться к катиону и связь должна становиться б о л е е к о в а л е н т н о й.

Как указывалось в [17], из аналогов с одинаковым суммарным атомным номером и одинаковым соотношением V_B/V_A, т. е. принадлежащих к одному и тому же структурному и химическому типу веществ (соединений), наибольшую ширину запрещенной зоны при равных значениях разности электронегативностей (Δx) имеет аналог с наименьшим «катионом» и наибольшим «анионом», т. е. с максимальной поляризацией электронной оболочки последнего.

* Величина заряда p^+ или p^- отвечает действительной доле ионной составляющей связи и гораздо меньше обычно приписываемых (например, Al^{3+} и т. п.).

Таблица VI.5

Значение экспериментальной и рассчитанной ширины запрещенной зоны ΔE

Вещество	$n'n''$	ΣZ	Структура	Δx	S_A	S_B	Q_p	Ω	ε_{hkl}, эрг/см	$\Delta E_{эксп.}$	ΔE, рассчитанное по уравнениям				$\Delta E_{средн}$
											(VI.19)	(VI.20)	(VI.21)	(VI.22)	
$BN^*_{куб}$	2—2	12	S	1.0	140,9	112,6	61.0	314,6	4820		10,6	10,7	(4,7)*	(5,6)*	
$C_{алм}$	2 • 2	12	D	0	170	170	0	340	5380	5,3	5,26	5,38	(2,06)	(2,61)*	
(BP)	2 \ 3	20	S?	0,1	140,9	75	??	265?	2510??	—	4,5	4,5	(2,9)	(3,5)	
AlN	3 / 2	20	W	1,5	75	112,6	64	251,6	2620+	—	6,1	6,0	(4,1)	(4,7)	
CSi	2 | 3	20	S	0,7	170	102	28	300	3450	3,5?	3,45	3,40	(2,16)	(2,5)	
AlP	3—3	28	S	0,6	75	75	??	190?	1280??	—	2,5	2,4	2,4	2,7	2,5
SiSi	3 • 3	28	D	0	102	102	0	204	1390	1,12	1,28	1,22	1,22	1,32	1,26
(BAs)	2 \ 4	38	S	0	140,9	60,6	??	220??	1930??	—	3,1	2,9	2,1	2,3	2,6
GaN	4 / 2	38	W	1,4	66,0	112,6	24	202,6	2010+	—	4,3	4,0	3,0	3,2	3,6
(CGe)	2 | 4	38	—	0,8											
AlAs	3 \ 4	46	S	0,5	75	60,6	??	170??	1070??	2,2	1,85	1,70	1,83	1,92	1,8
GaP	4 / 3	46	S	0,6	66	75	29?	170?	1150?	2,25	2,04	1,84	1,85	1,99	1,9
SiGe	3 | 4	46	S	0,1	102	89	?	195?	1280?	1,10	1,08	1,0	0,91	1,0	1,0
(BSb)	2 \ 5	56	S?	0,2	140,9	60,8	??	210??	1560??	—	2,3	2,0	1,8	1,9	2,0
InN	5 / 2	56	W	1,4	58,2	112,6	4,6	175,4	1410+	—	2,7	2,5	2,2	2,3	2,4
(CSn)	2 | 5	54	—	0,8	не смешиваются и в расплаве						—	—	—	—	—
AlSb	3 \ 5	64	S	0,3	75	60,8	??	160??	850??	1,60	1,20	1,05	1,26	1,33	1,21
GaAs	4—4	64	S	0,4	66	60,6	?	146?	920?	1,40	1,33	1,17	1,20	1,22	1,23
InP	5 \ 3	64	S	0,6	58,2	75	22	155	930	1,30	1,42	1,24	1,39	1,40	1,36
GeGe	4 • 4	64	D	0	89	89	0	178	1120	0,75	0,79	0,83	0,65	0,66	0,74
(SiSn)	3 | 5	64	—	0,1	эвтектич. система с очень малой растворимостью (‡)						—	—	—	—	—
GaSb	4 \ 5	82	S	0,4	66	60,8	?	135?	730?	0,70	0,76	0,72	0,78	0,78	0,76
InAs	5 / 4	82	S	0,4	58,2	60,6	?	130?	720?	0,40	0,80	0,76	0,76	0,76	0,77
(GeSn)	4 | 5	82	—	0	растворимость Ge в Sn и Sn в Ge до 1 ат. %						—	—	—	—	—

Продолжение табл. VI.5

Вещество	$n'n''$	ΣZ	Структура	Δx	S_A	S_B	Q_p	Ω	ε_{hkl}, эрг/см	$\Delta E_{эксп}$	ΔE, рассчитанное по уравнениям				$\Delta E_{средн}$
											(VI.19)	(VI.20)	(VI.21)	(VI.22)	
(BBi)	2 \ 6	88	S?	0,3	140,9	49	??	190??	1200??	—	1,1	1,1	0,9	0,9	1,0
(TlN)	6 / 2	88	W?	1,4	42,7	112,6	??	155??	120+??	—	1,5	1,6	1,3	1,3	1,4
(AlBi)	3 \ 6	96	—	0,2	не смешиваются и в расплаве					—	—	—	—	—	—
(TlP)	6 / 3	96	S?	0,6	42,7	75	??	121??	80??	—	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5
(SiPb)	3 | 6	96	—	0,2	не смешиваются и в расплаве					—	—	—	—	—	—
InSb	5—5	100	S	0,3	58,2	60,8	1,8	120,8	580	0,20	0,26	0,43	0,30	0,35	0,30
$SnSn_\alpha$	5 • 5	100	D	0	71,4	71,4	0	142,8	670	0,10	0,12	0,22	0,10	0,14	0,14

D — структура алмаза; S и W — структуры цинковой обманки и вюрцита; ? — цифра оценена ориентировочно; ?? — грубая оценка; + индекс грани (001); ‡ по работе (—). Жирный шрифт — соединение и его термодинамические характеристики, позволяющие вычислить энергию атомизации, известны. Формула набрана обычным шрифтом — соединение известно, но энергия атомизации определена ориентировочно. Формула в скобках — соединение неизвестно или плохо изучено. • — простые вещества, — горизонтальные, \ диагональные, | вертикальные аналоги. *—по [103].

В соответствии с этим ширина запрещенной зоны AlSb ($\Delta E = 1{,}60$ *эв*) больше, чем InP ($\Delta E = 1{,}40$ *эв*); ширина запрещенной зоны GaSb ($\Delta E = 0{,}70$ *эв*) больше, чем InAs ($\Delta E = 0{,}40$ *эв*), и т. д. Иначе говоря, в случае связи более ковалентной ширина запрещенной зоны оказывается больше. В связи с этим карбид кремния еще ждет проверки. За последнее время в ряде публикаций сообщено о ширине запрещенной зоны CSi $\Delta E = 2{,}9$ *эв*, как если бы член p уравнения (VI.15), (VI.18—VI.22) был равен нулю.

В табл. VI.5 сопоставлены найденные экспериментально и ожидаемые значения ширины запрещенной зоны ряда полупроводников, в том числе невыделенных или неизученных.

В качестве интересного примера приведем ориентировочный расчет ширины запрещенной зоны нитрида галлия ($\Delta E = 3{,}5$ *эв*, что близко к ΔE для карбида кремния) и нитрида индия ($\Delta E = 2{,}4$ *эв*). В [18] отмечается высокое сопротивление GaN ($\rho = 4{,}10^8$ *ом·см*) (он, по-видимому, действительно полупроводник) и на 11 порядков более низкое сопротивление InN ($\rho = 4 \cdot 10^{-3}$ *ом·см*).

Если бы такое описание InN отвечало действительности, теория нуждалась бы в серьезном видоизменении. Однако, как отмечено в [17], [19], InN ($\Delta H^\circ_{298} = -4{,}6$ *ккал/ф. в.*) должен быть даже в стандартных условиях термодинамически неустойчив, ибо можно ожидать, что член $T\Delta S^\circ_{298} = 300 \cdot 20$ *кал* и $\Delta G^\circ_{298} \cong +1{,}4$ *ккал/ф. в.* Отсюда следует, что весьма вероятно имеет место распад InN либо по уравнению

$$InN = InN_{1-y} + \frac{y}{2} N_2,$$

либо по уравнению

$$InN = In + \frac{1}{2} N_2.$$

В первом случае образуется соединение переменного состава, электропроводность которого может «подскочить» на десяток порядков, во втором — просто металл. И действительно, в нашей лаборатории (1959—1960) была подтверждена неустойчивость InN и его разложение.

§ 6. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ФОТОННАЯ (ОПТИЧЕСКАЯ) ЗАВИСИМОСТЬ ΔE ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Из теории полупроводников очевидно, что ширина запрещенной зоны характеризует разрыв между верхом валентной зоны и дном зоны проводимости и является при данных термодинамических условиях (T, P) постоянной. Ей отвечает положение края полосы поглощения в длинах волн, выраженных в *мкм*, определяемое из уравнения

$$\lambda = \frac{1{,}24}{\Delta E_{эв}} \text{ мкм}. \qquad \text{(VI.23)}$$

Казалось бы, ΔE не должна зависеть от метода определения, но это не всегда бывает так. ΔE термическая, определенная из наклона кривой $\lg\sigma = f\left(\frac{1000}{T}\right)$, согласно уравнению (VI.13) и другим совпадает с ΔE фотонной, найденной из спектров поглощения или спектров диффузного отражения [21], [22] лишь в случае простых веществ, например Si или Ge, т. е. в той мере, в какой решетка не является ионной.

В общем же случае, если связь является заметно ионной, то, помимо энергии активации, квант $h\nu$ должен доставить несколько бо́льшую величину энергии, необходимой также для поляризации ионной решетки. Если в атомном кристалле под действием кванта $h\nu$ происходит только смещение возбуждаемого электрона, то в ионном имеет место также смещение ядер ионов, что требует дополнительной затраты энергии. В этом случае $\Delta E_{терм} < \Delta E_{фотон}$. Вторая причина, вызывающая неравенство $\Delta E_{терм}$ и $\Delta E_{фотон}$ для одного и того же вещества, связана с эффектом Франка — Кондона, т. е. с возможностью оптического возбуждения электронного перехода, исключающего переход из валентной зоны в зону проводимости по кратчайшему пути, причем $\Delta E_{терм} < \Delta E_{фотон}$.

Третья причина неравенства $\Delta E_{терм}$ и $\Delta E_{фотон}$ вызвана экситонным механизмом возбуждения внутреннего фотоэффекта. Этот механизм предусматривает, что электрон не полностью освобождается при возбуждении из своего квантового состояния в валентной зоне, т. е. как бы остается еще связанным с положительной дыркой; подобное состояние называется экситоном. Это состояние является промежуточным, для его возбуждения требуется квант $h\nu$, меньший, чем отвечающий ΔE. Переход электрона от экситонного состояния к нормальному возбуждению в зону проводимости может произойти за счет тепловой энергии колебаний решетки (за счет фонона).

При экситонном механизме возбуждения внутреннего фотоэффекта

$$\Delta E_{терм} > \Delta E_{фотон}.$$

Если опубликованные в работах разных авторов значения ширины запрещенной зоны некоторых полупроводников заметно не различались, то в других случаях наблюдался огромный разброс. Достаточно указать, что, например, для PbS по данным разных авторов на протяжении 10 лет величина ΔE_{298} колебалась от 1,17 до 0,37 *эв*, для карбида кремния от 3,5 до 1,5 *эв* и т. д.

Ширина запрещенной зоны зависит от давления и от температуры

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \Delta T, \qquad \text{(VI.24)}$$

для большинства веществ увеличиваясь с давлением и падая с температурой (см. § VI.2), как в процессах диссоциации.

Но некоторые полупроводники, прежде всего халькогениды свинца аномальны: их ΔE с температурой растет. Ход ΔE представляет большой интерес в связи со структурой энергических зон таких веществ. Подробнее см. [95, гл. VII. 8]

§ 7. ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУР (ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ) ЗАМЕЩЕНИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ФИГУРАТИВНЫХ ТОЧЕК НА КРАЯХ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

В классическом физико-химическом анализе изменения свойств твердого раствора В в А с малой концентрацией В обычно излагаются так, что об особых свойствах фигуративных точек, лежащих на самых краях диаграммы, возле чистых компонентов А и В не упоминается. Тем не менее уже статистическая термодинамика заставляет нас считаться с наличием таких особых свойств в связи со специфическим ходом кривой энтропии растворения, неточно называемой иногда энтропией смешения или даже энтропией смеси.

В соответствии с основными положениями статистической термодинамики (см. § III.29) энтропия твердого раствора больше суммарной энтропии компонентов А и В на величину энтропии растворения S_L. Последняя равна

$$S_L = k \ln \frac{N!}{n!\,(N-n)!} = k\,[\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!].$$

См. уравнение (III.103). Используя приближение Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x$, освобождаемся от факториалов:

$$S_L = k\,[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]. \qquad \text{(VI.25)}$$

Здесь N — число узлов кристалла — сумма атомов А и В, n — число атомов В, $N - n$ — число атомов А.

Пусть атомная концентрация В обозначена x_B, атомная концентрация А обозначена $x_A = (1 - x_B)$, где $x_B = n/N$ и $x_A = (1 - x_B) = (N - n)/N$. Подставляя эти величины в уравнение (VI.25), получаем

$$S_L = -Nk[\, x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln (1 - x_B)]. \qquad \text{(VI.26)}$$

Так как x_B и $(1 - x_B)$ — правильные дроби, и их логарифмы отрицательны, то S_L положительна, как и должно быть.

Если $N = N_0$ (число Авогадро), то $N_0 k = R$ — универсальной газовой постоянной, равной 1,987 *кал/град · моль* = 8,3136 *дж/град* × × *моль*.

Зависимость энтропии растворения S_L от концентрации отображается кривой рис. VI.5, причем максимальные значения

$$S_L = -R\,(0{,}5 \ln 0{,}5 + 0{,}5 \ln 0{,}5) = 1{,}38 \text{ э. е./моль}.$$

Но нас интересует в данном случае тот факт, что наклон кривой у краев диаграммы (т. е. вблизи от чистых веществ А и В, когда $x_B \to 0$ и $x_B \to 1$) очень крут. Иными словами, энтропия чистых веществ резко увеличивается при добавлении следов примеси, так что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, как правило, отрицательна. Эта чисто термодинамическая особенность весьма разбавленных растворов (следов) В в А или А в В влечет за собой важное практическое следствие — чрезвычайную трудность получения особо чистых веществ для полупроводниковой техники и особо чистых полупроводников: растворение следов примесей в очень чистых веществах термодинамически весьма выгодно. Иногда говорят, что «природа не терпит чистоты». Здесь дано этому обоснование.

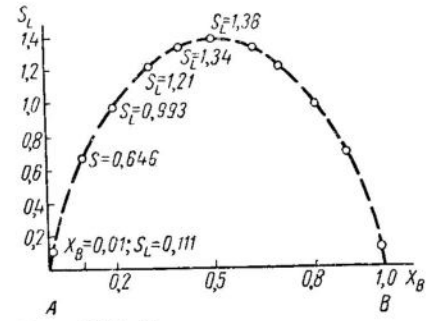


Рис. VI.5. Ход энтропии растворения в зависимости от величины атомной (молярной) доли растворенного компонента

§ 8. ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУР ЗАМЕЩЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

С точки зрения физико-химического анализа процесс образования твердых растворов замещения, например простого вещества В в А и А в В, подчиняется весьма общим закономерностям, причем электронное строение А и В отражается на ширине области гомогенности и на общем виде диаграммы состояния (см. § IV.18 и IV.20) независимо от того, является ли фаза металлической или полупроводниковой. Физико-химическая же теория полупроводников позволяет ожидать ряда тонкостей в их поведении, что мы рассмотрим на примере простых веществ.

В случае полупроводников необходимо четко различать замещение а) электронными аналогами и б) неэлектронными аналогами.

Замещение электронными аналогами. В бинарной системе А — В, например кремний (А) — германий (В), в процессе замещения Si на Ge в связях валентной зоны не возникает ни избытка положительных дырок ни избытка электронов. Ни в случае ничтожных следов В, ни в случае больших концентраций В донорные или акцепторные уровни не возникают. С увеличением концентрации В первоначальная ширина

запрещенной зоны A либо плавно падает (если $\Delta E_B < \Delta E_A$), либо плавно растет (если $\Delta E_B > \Delta E_A$). То же, вообще говоря, должно наблюдаться в отношении многих других физических свойств. Ход зависимости свойства от мольной доли B не обязательно должен быть линейным. Это не вытекает из термодинамических требований, в частности из теории твердых растворов.

Замещение неэлектронными аналогами. На ход зависимости неполупроводниковых свойств (например, в системе германий — фосфор) от мольной доли B появление в решетке A неэлектронного аналога B отражается нерезко. Но полупроводниковые характеристики в этом случае претерпевают серьезнейшие изменения: например, вместо плавного изменения ширины запрещенной зоны ΔE_A в сторону увеличения или уменьшения в зависимости от величины ΔE_B наблюдается совокупность изменений, позволяющих различить три стадии образования структуры замещения или три случая твердого раствора замещения: стадия *слабого легирования*; стадия *умеренного* (промежуточного) *легирования* и, наконец, стадия *сильного легирования*.

В стадии слабого легирования (концентрация B примерно до 10^{13}—10^{14} атомов/$см^3$) возникают донорные или акцепторные уровни в зависимости от того, имеет ли атом примеси B по сравнению с атомом растворителя A избыток валентных электронов или недостаток.

В стадии умеренного легирования (концентрация B примерно 10^{14}—10^{16} атомов/$см^3$ донорные (соответственно акцепторные) уровни расширяются в примесную зону, отделенную от зоны проводимости валентной зоны энергетическим интервалом.

В стадии сильного легирования (концентрация B примерно 10^{16}—10^{18} атомов/$см^3$) ширина примесной зоны растет настолько, что E_D стремится к нулю, уменьшается ширина запрещенной зоны. В случае полупроводников с малой шириной запрещенной зоны к достижению эффекта сильного легирования приводят меньшие концентрации примесей.

§ 9. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ РЕАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ФАЗ И УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ, НАПИСАННЫЕ С УЧЕТОМ ТРЕБОВАНИЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Проблема химических формул, которая, казалось, была в течение последних десятилетий фундаментально решена и широко использовалась во всем точном естествознании, в последние годы все же постепенно подвергалась пересмотру и этот пересмотр мы вынуждены здесь продолжить.

Одним из оснований для этого явилась необходимость отразить существование соединений переменного состава и недопустимость, например, расчета термодинамических функций процессов, компонентами и фазами в которых являются подобные соединения, без

введения нецелочисленных стехиометрических индексов и нецелочисленных коэффициентов (см. § III.31—32, а также [23, 24, 25] и др.).

При этом были введены формулы типа PbS_x; CdS_x; Cu_2S_x для структур вычитания, где x — дробь. Если можно указать точные значения x, например $TiO_{0,91}$, то общая формула типа TiO_x не может полностью удовлетворить, ибо в этой системе возникает ряд фаз и обозначение TiO_x не позволяет представить, о какой фазе идет речь: «TiO», «TiO_2» или иной.

Все же такие формулы можно было считать в какой-то период времени прогрессивными, поскольку они подчеркивали нецелочисленный (дробный) характер стехиометрического индекса x и наличие области гомогенности.

Следующим этапом было применение формул с дробными поправками к целочисленному стехиометрическому индексу: $PbS_{1\pm\delta}$; $CdS_{1-\delta}$; $Cu_2S_{1+\delta}$, где δ — правильная дробь (см. ниже).

Кристаллохимические формулы. В литературе, посвященной дефектам кристалла, широко применяются различные обозначения для вакансий, атомов в междуузлиях и т. п. Это не мешает большинству авторов писать уравнения реакций, пользуясь обычными стехиометрическими формулами, чем развитие физической химии полупроводников тормозится. Иногда совершенно необходимо написание уравнений реакций с применением кристаллохимических формул веществ. В развитие [2, стр. 10] мы применяем для обозначения вакансии квадратные скобки [ ]; для обозначения междуузлия — круглые ( ). Для указания подрешетки, в которой имеется вакансия, слева внизу указывается знак элемента, справа — индекс доли вакансий, например для вакансий в решетке, структура вычитания сульфида свинца $_{Pb}[\ ]^{p^+}_x$ или $_S[\ ]^{p^-}_y$ (индекс для подрешетки металла в структурах вычитания x, для подрешетки неметалла y).

В отличие от Крегера [26] принимаем, что заряд p^+ или p нецелочисленный и отвечает доле ионной составляющей связи, см. уравнение (IV.45).

Если вакансии образуются в структурах разрыхления (по Шоттки) или внедрения, их лучше обозначать стехиометрическим индексом z, например $[\ ]_z$. Это же относится к вакансиям в структурах деления.

Вакансии могут быть связанными с зарядом и несвязанными. Не связаны с зарядом (хотя и влияют на распределение электронного облака) вакансии в структурах разрыхления и деления. Когда в решетке растворяются нейтральные атомы A (или B) с образованием структур вычитания или внедрения, эти атомы приобретают заряд. Одновременно такой же заряд противоположного знака должен появиться в решетке либо на вакансии, либо на междуузлии (условно, ибо в действительности этот заряд вполне может быть размазан в решетке).

Кристаллохимические уравнения образования дефектных структур, особенно полупроводников. Кристаллохимические уравнения реакции

должны, как и химические уравнения, точно определить состав реагирующих химических компонентов и фаз в весовых, г-атомных и молярных %; объемы реагирующих газовых фаз (на базе закона Авогадро); энтальпии (и свободные энергии) реакции. Кроме того, кристаллохимические уравнения должны описать концентрации вакансий, атомов в междуузлиях (в структурах внедрения) и другие точечные дефекты и их перераспределение в процессе реакции.

Кристаллохимические формулы и уравнения образования структур разрыхления. Образование подобных структур с тепловыми вакансиями, по Шоттки, в простых веществах и химических соединениях может быть описано уравнениями

$$A + {}_A[\ ]_z + \Delta H_{обр.\,ат} = A_{1-z}[\ ]_z + ZA,$$

например

$$Ge + [\ ]_z = Ge_{1-z}[\ ]_z + ZGe \qquad (VI.27)$$

или

$$A^{p+}B^{p-} + {}_A[\ ]_z B[\ ]_z + \Delta H_{обр.\,ф.в.} = A^{p+}_{1-z}[\ ]_z B^{p-}_{1-z}[\ ]_z + ZAB,$$

например

$$Pb^{p+}S^{p-} + {}_{Pb}[\ ]_z\,{}_S[\ ]_z + \Delta H_{обр.\,ф.\,в} = Pb^{p+}_{1-z}[\ ]_z S^{p-}_{1-z}[\ ]_z + ZPbS. \qquad (VI.28)$$

Вопрос о возможности образования тепловых вакансий (структуры разрыхления) или связанных с зарядом (структуры вычитания) требует термодинамического расчета. С нагреванием, как это описывал Я. И. Френкель, «вакуум» растворяется в решетке кристалла, образуя вакансии, причем последние не связаны с зарядами, донорные и акцепторные уровни при этом не возникают.

Реакции (VI.27) и (VI.28) эндотермичны, $\Delta H > 0$. В термодинамическом отношении начальное и конечное состояния системы не эквивалентны.

В формулах соединений знак вакансии условимся писать после знака элемента, в подрешетке которого вакансия находится. В этом случае отпадает обозначение элемента у знака вакансии.

Кристаллохимические формулы структур деления. При взаимодействии $2AgI + HgI_2 = Ag_2HgI_4$ возникает структура деления (в решетке сфалерита) (см. рис. II.2, *b*). В кристаллохимическом отношении эту реакцию правильно описать уравнением

$$2AgI + HgI_2 + {}_A[\ ]_1 + \Delta H_{обр.\,ф.\,в} = \{Ag_2Hg[\ ]\}I_4 \qquad (VI.29)$$

ибо в подрешетке металла из 4 позиций в элементарной ячейке 3 статистически заняты атомами серебра и ртути, четвертое же — вакансией, не связанной с зарядом. Все 4 позиции неметалла заняты. Образование подобных структур не влечет за собой появления вакансионных донорных или акцепторных уровней.

Полупроводники типа Ga_2Se_3, как показано в ряде работ (см., например, [10, стр. 146 и след.], [27]), — структуры деления. Они

образуют решетку типа сфалерита, в которой полностью заняты позиции неметалла, в позициях же металла остаются вакансии. Формула Ga_2Se_3 непригодна для характеристики соединения в кристаллохимическом отношении. В ней следует согласовать стехиометрические индексы с числом позиций в каждой подрешетке элементарной ячейки сфалерита, т. е. 4. Значит,

$$\frac{4}{3}\,Ga_2Se_3 = Ga_{\frac{2\cdot 4}{3}}Se_{\frac{3\cdot 4}{3}} = Ga_{2,67}Se_4\ (= Ga_{0,667}Se). \qquad (VI.30)$$

Теперь следует ввести в уравнение (VI.30) вакансии

$$Ga_{2,67}Se_4 + {}_{Ga}[\ ]_{1,33} = Ga_{2,67}[\ ]_{1,33}Se_4 = 4Ga_{0,667}[\ ]_{0,333}Se. \qquad (VI.31)$$

Вакансии в структурах деления не связаны с зарядом, ибо в реакции не участвуют атомы, приобретающие или теряющие заряд.

Мы условились, что знак вакансии ставится после химических обозначений элементов, занимающих данную подрешетку. Из формулы (VI.31) следует, что в подрешетке металла находятся вакансии.

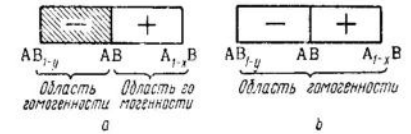


Рис. VI.6. Односторонние и двусторонние фазы:

a — только с электронной или только с дырочной проводимостью; *b* — как с электронной, так и с дырочной проводимостью

Кристаллохимические формулы соединений со структурой вычитания. Эти формулы представляют особый интерес, ибо вакансии в этом случае связаны с зарядом, что приводит к вакансионному механизму образования донорных и акцепторных уровней.

Соединения, в которых может быть недостаток атомов только в одной подрешетке металла или неметалла, мы относим к односторонним фазам (рис. IV.6, *a*). Так, например, у сульфида цинка обнаружены вакансии в подрешетке серы, у сульфида меди — в подрешетке меди. Соединения, у которых может быть недостаток атомов как в подрешетке металла, так и в подрешетке неметалла, мы относим к *двусторонним фазам* [19] (рис. VI.6, *b*). Формулы структур вычитания мы условимся записывать так:

$$A^{p+}B^{p-}_{n-y}[\ ]^{p-}_{y} \text{ или } A^{p+}_{m-x}[\ ]^{p+}_{x}B^{p-}$$

(где n и m — целые числа, x и y — дроби), указывая этим на то, что вакансии имеются в подрешетке неметалла, соответственно металла, что с ними связан отрицательный заряд (донорные уровни) или положительный заряд (акцепторные уровни) (см. § VI.12). Пример:

$$Zn^{p+}S^{p-}_{1-y}[\ ]^{p-}_{y};\ Cu^{p+}_{2-x}[\ ]^{p+}_{x}S^{2p-}.$$

Чтобы формулой указать на то, что соединение является двусторонней фазой, напишем

$$A^{p+}_{m-x}[\ ]^{p+}_{x}B^{p-}_{n-y}[\ ]^{p-}_{y};\ Pb^{p+}_{1-x}[\ ]^{p+}_{x}S^{p-}[\ ]^{p-}_{y}.$$

Формулы типа $AB_{1\pm\delta}$ лучше писать, проставляя индекс в кавычках, например $PbS_{«1\pm\delta»}$. К уравнениям образования таких фаз мы вернемся ниже.

Кристаллохимические формулы химических соединений со структурой внедрения и структурой по Френкелю. Формулы таких соединений следует писать с указанием атомов в междуузлиях, применяя круглые скобки (см. [2, стр. 10]) и индекс Z, например образование структур внедрения:

$$AB + {}_y(\ ) + {}_yB = AB\,(B)_y. \qquad \text{(VI.32)}$$

Образование структур Френкеля (структур смещения):

$$AB + {}_y(\ ) = AB_{1-y}\,(B)_y. \qquad \text{(VI.33)}$$

§ 10. ПОЛУПРОВОДНИКИ СО СТРУКТУРОЙ ДЕЛЕНИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Полупроводники со структурой деления представляют собой интереснейший класс веществ, проникновению в который мы многим обязаны советским исследователям [28], [29], [30]. В этом классе полупроводников открыты необычные и важные факты. К сожалению, остался в тени важный для понимания их полупроводниковых свойств вопрос, не налагается ли на структуру деления структура вычитания; иначе говоря, действительно ли являются соединениями постоянного состава Ga_2Se_3, Ga_2Te_3 и т. п.? Ниже мы к этому вернемся.

Сульфид, селенид и теллурид галлия описываются формулами с целочисленными стехиометрическими коэффициентами, подобно приведенным выше. Их кристаллохимическая формула в нашем написании имеет вид $Ga_{0,667}[\ ]_{0,333}Se$ и т. п. В решетке сфалерита все узлы неметалла заняты, из узлов металла 0,667 занято галлием, 0,333 — вакансиями, не связанными с зарядом.

Дефекты решетки «Ga_2Se_3» были подвергнуты рентгенографическому исследованию в работе [96]. Обнаружено аномальное расширение линий с нечетными индексами, например (311), не являющееся следствием случайного отклонения состава от стехиометрического. Оно объяснено дефектами слойности лишь в одной из подрешеток — в катионной. Это находится в соответствии с нашей кристаллохимической формулой $Ga_{0,666}[\ ]_{0,333}Se$. Работа [96] весьма интересна с точки зрения исследования аналогичных дефектов в других полупроводниках.

В [10, стр. 146] высказано общее предположение, что соединения $A^{III}_2B^{VI}_3$ по свойствам занимают промежуточное положение между соединениями $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. С этим следует согласиться, если иметь в виду только химическую формулу. С учетом кристаллохимической следует ожидать тонкостей. Рассмотрим ряд ZnSe — Ga_2Se_3 — GaAs. Крайние члены ряда — электронно-ядерные аналоги $\Sigma Z = 64$;

у среднего $\Sigma Z = 65$. Этими различиями при расчете ширины запрещенной зоны по уравнениям (VI.19) и следующим можно пренебречь, зато член $\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{1,2}$ из (VI.19) имеет для этих типов полупроводников значения соответственно $\left(\frac{6}{2}\right)^{1,2} = 3{,}72$; $\left(\frac{6}{3}\right)^{1,2} = 2{,}3$; $\left(\frac{5}{3}\right)^{1,2} = 1{,}85$. В результате при прочих равных условиях, например равенстве энергии атомизации или удельной поверхностной энергии, ширина запрещенной зоны соединений типа $A^{III}_2B^{VI}_3$ должна действительно иметь промежуточные значения.

Высказывались предположения о том, что имеет место достаточное упрочнение решетки за счет взаимодействия свободных пар электронов неметалла с вакансиями металла. Если понимать под упрочнением, скажем, влияние на механические свойства, то наличие незаряженных вакансий должно обусловить обратный эффект. Рассчитаем ε_{111} удельную полную поверхностную энергию $Ga_{0,667}[\ ]_{0,333}Se_1$ и сравним ее с ε_{111} GaAs = 920 *эрг/см²* [17]. Энергия атомизации $\Omega = 0{,}667S_{(Ga)} + 1S_{(Se)} + 0{,}333\ Q_{p(Ga_2Se_3)} = 43{,}2 + 49{,}4 + 36{,}7 = 129{,}3$ *ккал/ф. е.* Отсюда, принимая период идентичности $a = 5{,}41$ Å, рассчитываем по (§ IV.25) $\varepsilon_{111} = 885$ *эрг/см²*. Таким образом, термодинамическая оценка механической прочности высока, ибо влияние вакансий на тепловой эффект образования ничтожен. Наличие же вакансий и их взаимодействие с дислокациями и другими протяженными дефектами заставляет ожидать заметного снижения сопротивления индентору при определении микротвердости по сравнению с арсенидом галлия. В [35] действительно найдено для GaAs $H_{25} = 750$ *кг/мм²*, для Ga_2Se_3 $H_{20} = 316$ *кг/мм²*.

Исходя из ε_{111}, находим расчетное значение ΔE для $Ga_{0,667}[\ ]_{0,333}Se$, равное 1,5 *эв*, что ниже экспериментального $\Delta E_{\text{фотон}} = 1{,}9$ *эв* [см. 10, стр. 149]. Это «расхождение» следует считать в первом приближении нормальным, поскольку неясно соотношение $\Delta E_{\text{фотон}}$ и $\Delta E_{\text{терм}}$ для данного полупроводника и, более того, не исключено наложение структуры вычитания.

В [30], [31] были подробно изучены электрофизические свойства $Ga_{0,667}[\ ]_{0,333}Te$. Было показано, что основным механизмом рассеяния электронных волн является рассеяние на катионных вакансиях. Введение примесных атомов (до 1 ат. %) не привело к появлению примесной проводимости (за исключением примесей Bi и I_2) и к изменению концентрации носителей. Исходя из развитых в [32] представлений, авторы объясняют это тем, что величина дополнительного электрического поля, вызванного появлением вакансий, нарушающих периодичность, превышает энергию активации примесных центров, так что образование последних делается невозможным. В [30] был сделан вывод, что сходство названных структур с «аморфными» * — стеклообразными — полупроводниками позволяет счи-

* «Аморфные» — не стеклообразные, см. рис. III. 16.

тать их промежуточными структурами между «аморфными» и «нормальными» кристаллами. Примесь меди к «Ga_2Te_3» в концентрациях 10^{-6} до 10^{-1} ат.% от числа атомов Ga ведет не только к значительному увеличению периода идентичности (до 2,7%), но и сильному падению ΔE, вплоть до потери полупроводниковых свойств [34]. Механизм явления неясен.

В [33] было обнаружено, что в $Ga_{0.667}[\ ]_{0,333}Se$ дырочная проводимость. На основании неизменности знака постоянной Холла и термо-э. д. с. в широком интервале температур было сделано предположение, что подвижность дырок больше подвижности электронов в отличие от соединений других типов. Из курса физики полупроводников известно, что к. п. д. термоэлектрогенератора зависит от соотношения $\frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$, где α — термо-э.д.с., σ — электропроводность, $\varkappa$ — теплопроводность. Для понижения теплопроводности А. Ф. Иоффе, А. В. Иоффе и другие рекомендовали пользоваться твердыми растворами полупроводников (в которых рассеяние фононов усилено). По-видимому, в структурах деления тот же эффект достигается за счет твердых растворов вакансий. Так как обнаружены еще твердые растворы замещения типа «Ga_2Se_3» — «Ga_2Te_3», «Ga_2Te_3» — «In_2Te_3» и др. и подлежит изучению возможность возникновения в таких системах структур вычитания, то исследование этих объектов представляет тем больший интерес.

§ 11. ПОЛУПРОВОДНИКИ СО СТРУКТУРОЙ ЗАМЕЩЕНИЯ И ДЕЛЕНИЯ

Допустим, что соединение AC кристаллизуется в структуре, например, типа сфалерита или каменной соли, где в каждой из подрешеток A и C число узлов отвечает числу атомов и в принципе может возникнуть бездефектный кристалл. Растворение в AC соединения B_2C с другим формульным составом приведет к образованию структуры замещения и деления, ибо в нашем примере придется разместить в подрешетке A больше атомов, чем в подрешетке C. Если, например, предел растворимости наступает при следующих концентрациях B_2C: $AC + 0{,}1B_2C = (AB_{0,2})C_{1,1}$, то этот состав в кристаллохимическом смысле сводится к составу $(A_{0,834}B_{0,166})_1\,C_{0,917}[\ ]_{0,083}$ [найденному путем деления всех индексов на 1,2 для приведения индексов при $(A + B_{0,2})$ к единице]. В свою очередь только что полученный реальный состав может быть выражен так: $(AB)_1C_{0,917}[\ ]_{0,083}$, т. е. на 1000 атомов A + B приходится 917 атомов C. Если, следовательно, все узлы подрешетки A растворителя будут заполнены атомами A и B (в соотношении 834 : 166), то из каждых тысячи узлов подрешетки C будут заполнены только 917 (статистически равномерно). В подрешетке A возникнет структура замещения, в подрешетке же C — структура деления: на 917 атомов C придутся 83 вакансии.

В качестве примера приведем ряды соединений в системах $A^{III}B^{V} — A^{III}_{0,667}C^{VI}$, имеющих общий катион. При растворении «$A_{0,667}C$» в AB, например «$Ga_{0,667}Se$» в GaAs, сохраняется структура сфалерита и постепенно увеличивается количество вакансий, статистически распределенных в подрешетке галлия. Были исследованы электрические свойства твердых растворов замещения и деления в этой системе [33], [36], причем обнаруживалось, что введение селенида галлия ведет сперва к увеличению электропроводности, потом

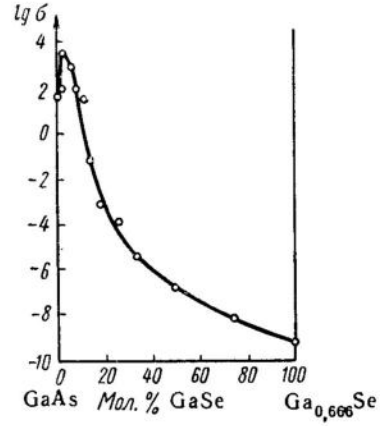


Рис. VI.7. Зависимость удельной электропроводности от состава системы GaAs—$Ga_{0,667}[\ ]_{0,333}Se$

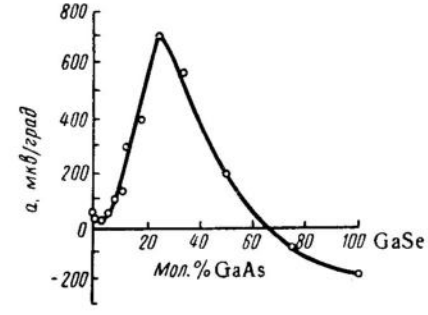


Рис. VI.8. Термо-э.д.с. системы GaAs — $Ga_{0,667}[\ ]_{0,333}Se$

к крутому спаду (рис. VI.7). Термо-э. д. с. твердых растворов меняет при этом знак, ибо арсенид галлия имеет электронную, а селенид — дырочную проводимость (рис. VI.8). Прохождение электропроводности через максимум объяснялось тем, что первые порции селена играют роль донорной примеси в узлах решетки арсенида галлия, что увеличивает электропроводность. Необходимо, однако, отметить, что введение селена ведет к образованию структур вычитания, что влияет на электропроводность по иному механизму (см. § VI.12). В рассматриваемом же примере вводится не селен, а селенид и если в нем нет свободного селена, то возникает структура замещения и деления, не связанная с возникновением вакансионных уровней (см. § VI.11). Если присутствует свободный селен, то механизм его влияния на свойства растворителя существенно меняется.

§ 12. ПОЛУПРОВОДНИКИ СО СТРУКТУРОЙ ВЫЧИТАНИЯ. ЗАВИСИМОСТЬ $\lg P = f(\lg\sigma)$

До сих пор мы имели дело с механизмами образования дефектных структур, в которых донорные или акцепторные уровни являлись примесными, а вакансии отражались на механических свойствах,

на рассеянии носителей и т. д., но не создавали донорных и акцепторных уровней.

Структуры вычитания открывают новую страницу физической химии полупроводников, хотя исследование этого рода явлений на полупроводниках началось еще 30 лет назад в работах Вагнера, Шоттки и их сотрудников. В настоящее время это одна из самых увлекательных глав физической химии полупроводников.

В ряде работ (школы Вагнера и Шоттки) и других были исследованы зависимости логарифма электропроводности от логарифма равновесного давления пара В над соединением «АВ», при синтезе, т. е. $\lg P_{B_2} = f(\lg \sigma)$, где под «АВ» имеются в виду бинарные оксиды, сульфиды, селениды цинка, кадмия, меди и др. В курсах теории твердого

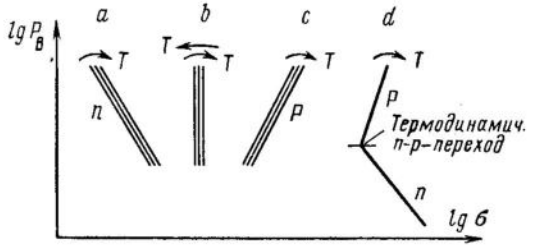


Рис. VI.9. Обобщенная схема зависимости $\lg P_B = f(\lg \sigma)$ для электронных и дырочных полупроводников:

a — ZnO_{1-y}, ZnS_{1-y}, $ZnSe_{1-y}$, CdS_{1-y}, $CdSe_{1-y}$; b — CuO, CO_3O_4, Fe_3O_4, $Ni_{1-x}S$; c — $Cu_{2-x}O$, $Cu_{2-x}S$, $Cu_{1-x}I$, $Ni_{1-x}O$, $Co_{1-x}O$, Fe_{1-x}, d — $Pb_{1-x}S_{1-y}$, $Cd_{1-x}Te_{1-y}$

тела (например, [37] и др.) приводятся графики $\lg P_{B_2} = f(\lg\sigma)$ для различных веществ, опубликованные за истекшие 30 лет. В [19] этого рода данные обобщены (рис. VI.9).

Полупроводники и диэлектрики могут быть разбиты на 4 группы по следующему признаку: с увеличением равновесного давления пара неметалла, допустим серы: а) электропроводность одной группы полупроводников п а д а е т (например, сульфидов и селенидов цинка и кадмия) — это полупроводники n-типа; б) электропроводность другой группы полупроводников р а с т е т (например, сульфида и полуокиси меди) — это полупроводники p-типа; в) электропроводность третьей группы полупроводников с п е р в а п а д а е т, при дальнейшем же повышении давления пара неметалла р а с т е т. На первом участке кривой это полупроводники n-типа, на втором — p-типа; г) некоторые вещества не показывают заметного изменения электропроводности с изменением равновесного давления синтеза. Это либо полупроводники с чрезвычайно узкой областью гомогенности (практически это должны быть полупроводники постоянного состава, т. е. крайне редкий случай), либо металлы.

Во всех случаях увеличение температуры влечет за собой увеличение проводимости при том же давлении, что показано стрелкой, направленной вправо. Вещества же группы г) с металлической проводимостью с повышением температуры, естественно, уменьшают электропроводность.

Изменение логарифма равновесного давления пара синтеза полупроводников на несколько единиц (например, на 5—6) влечет за собой изменения логарифма электропроводности также на несколько единиц.

Если вместо повышения равновесного давления пара неметалла увеличивать равновесное давление пара металла, то, учитывая, что для реакции $AB = A + 0{,}5B_2$ константа равновесия $K_P = P_A \cdot P_{B_2}^{0,5}$, это увеличение P_A будет означать уменьшение P_{B_2}. Таким образом, увеличение равновесного давления пара металла в случае электронных полупроводников будет у в е л и ч и в а т ь электропроводность, в случае дырочных — у м е н ь ш а т ь.

§ 13. $\lg P_B = F\left(\frac{1000}{T}\right)$. ДИАГРАММА УСТОЙЧИВОСТИ И СВОЙСТВА СУЛЬФИДА СВИНЦА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЙ ПЕРЕХОД

Классические $\lg P = f(\lg\sigma)$ -диаграммы, связывающие электропроводность полупроводников с равновесными условиями синтеза соединений, образующих структуры вычитания, в последние годы пополнились диаграммами $\lg P_B = F\left(\frac{1000}{T}\right)$, четко характеризующими условия синтеза полупроводников с заданными свойствами. Равновесия с фазами переменного состава являются бивариантными (см. § III.31—III.32). В самом деле, и в случае сульфида свинца мы имеем уравнение реакции

$$[Pb]^{p^+}\,[S]^{p^-} = [Pb]^{p^+}\,[S]^{p^-}_{1-y}[\ ]^{p^-}_{y} + \frac{y}{2}S_2\uparrow. \qquad \text{(VI.34)}$$

Здесь 1 твердая и 1 парообразная фазы и число степеней свободы $C = 2 + 2 - 2 = 2$, знак $\uparrow$ означает испарение; $\downarrow$ — конденсацию.

Так как задача получения полупроводников с определенными свойствами может быть решена лишь если обеспечивается получение строго определенного состава, то необходимо установление не только постоянной температуры, но и постоянного давления пара при синтезе (например, давления пара неметалла).

Приведенная на рис. VI.10 диаграмма синтеза сульфида свинца, по Блюму и Крегеру [38], характеризует условия получения не сульфида определенного состава, а сульфида с определенной концентра-

цией носителей заряда того или иного знака, что является для полупроводниковой электроники даже более важным.

Подобные диаграммы — наглядное свидетельство значения теории химических равновесий для решения задач производства полупроводников должного состава и свойств. Очевидно, что научно необоснованные попытки синтеза сульфида свинца могут привести лишь к разбросу результатов и к производственному браку.

Для иллюстрации этой мысли выберем любую температуру, например 1000° К, и восстановим перпендикуляр к оси абсцисс в точке

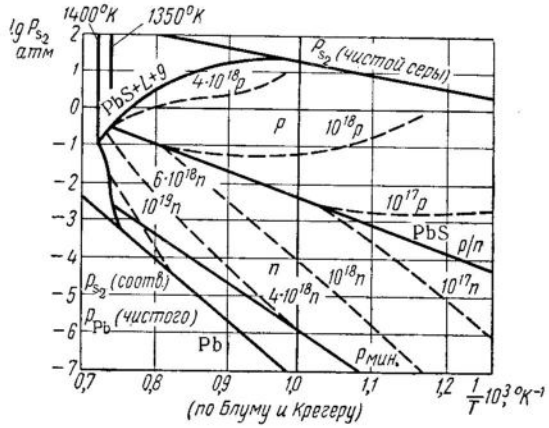


Рис. VI.10. Диаграмма концентрации и знака носителей заряда в сульфиде свинца в зависимости от $\lg P_{S_2}$ и $\frac{1}{T} \cdot 10^3\ °K^{-1}$

$\frac{000}{T} = 1$ (рис. VI.10). Мы видим, что, увеличивая парциальные давления пара серы при $T = 1000°$ К, будем получать электронный сульфид свинца со все меньшей концентрацией носителей от $n \cdot 10^{19}$ до $n \cdot 10^{16}$, т. е. с изменением более чем на три порядка. С дальнейшим повышением давления пара серы сульфид станет дырочным, причем концентрация носителей станет расти от $p \cdot 10^{16}$ до $p \cdot 10^{19}$, т. е. более чем на три порядка. Соответственно будут изменяться электропроводность и другие свойства полупроводника. Механизм процесса см. ниже.

В [19], [39] было предложено различать два типа p — n-переходов:

а) общепринятый в полупроводниковой электронике, отвечающий определению: *электронно-дырочным переходом называется геометрическая граница между электронной и дырочной областью в полупроводнике* (рис. VI.11, *а*);

б) термодинамический, отвечающий определению: *термодинамическим электронно-дырочным переходом называется граница существования электронной и дырочной фаз полупроводника* на диаграмме

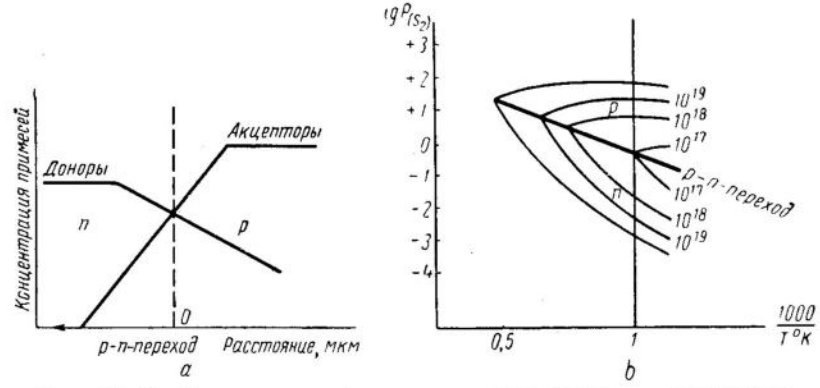


Рис. VI.11. Геометрический и термодинамический p — n-переход:

а — геометрический p—n-переход как граница между n- и p-областями в полупроводнике согласно общепринятому в полупроводниковой электронике определению; *b* — термодинамический p—n-переход по Ормонту, как граница термодинамической устойчивости между электронной и дырочной областями в координатах $\lg P_B$ (или $\lg P_A$) и $\frac{1000}{T°\,K}$

$\lg P = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ или любой другой, характеризующей термодинамические поля устойчивости этих фаз в координатах температур, давлений, составов (рис. VI.11, *b*).

§ 14. МЕТОДИКА СИНТЕЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ В УСЛОВИЯХ БИВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Поместим в ампулу две лодочки: одну с сульфидом свинца, допустим стехиометрического состава, и другую с серой, причем лодочки установлены в разных концах ампулы. Газ из ампулы откачивается до давления 10^{-5}—10^{-8} *мм рт. ст.* и ампула запаивается (рис. VI.12).

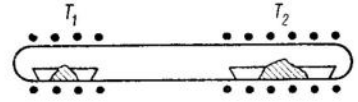


Рис. VI.12. Схема синтеза полупроводников в условиях бивариантного равновесия с управлением давлением пара одного из компонентов при синтезе в двухзонной печи

Нагреем край ампулы, где стоит лодочка с сульфидом, до температуры T_1, допустим 1200° К, чтобы скорость реакции сульфида с серой была достаточно велика. Другой край ампулы, где стоит лодочка с серой, будем поддерживать при температуре T_2, которой отвечает желательное для нас равновесное давление пара серы. Например, по таблицам [40] узнаем, что суммарное давление пара серы,

отвечающее $4{,}79 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*, достигается при 400° К, или, например, 590 *мм рт. ст.* достигается при 700° К и т. п. Обработка сульфида свинца паром серы при давлении, большем равновесного, приведет к внедрению атомов серы в решетку сульфида. Обработка паром серы при давлении, меньшем равновесного, приведет к удалению из подрешетки серы части атомов серы и к изменению числа носителей заряда в направлении, вытекающем из диаграммы рис. VI.10.

§ 15. ВАКАНСИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Механизм выхода атома А из кристалла простого вещества А или одновременно по атому А и В из каждой подрешетки кристалла бинарного соединения АВ сравнительно прост. Атомы, лежащие на поверхности, в том числе и на поверхности открытых каверн, трещин и т. п., испаряются и на их место, изнутри, диффундируют атомы лежащего ниже слоя, оставляя после себя вакансии. Эти последние замещаются еще нижележащими атомами, так что имеет место диффузия атомов к поверхности с одновременной диффузией вакансий вглубь кристалла. В случае испарения только о д н о г о сорта атомов, например В из кристалла АВ, процесс, столь же простой в термодинамическом отношении, как и предыдущий, усложняется теперь в электрофизическом отношении: атомы В в решетке несли заряд p^+ (соответственно доле ионной составляющей химической связи). Испаряясь в виде нейтральных атомов или молекул B_n, они должны оставить свой заряд возникающим вакансиям, что приведет к изменению электрофизического состояния соединения.

Механизм в х о ж д е н и я атомов из пара в подрешетку кристалла более сложен даже в кристаллохимическом отношении по сравнению с процессом в ы х о д а атомов из кристаллической решетки.

Если в кристалле имеется большое количество вакансий, то возможна диффузия атомов по вакансиям, пока все вакансии не окажутся занятыми. Постепенно по мере уменьшения концентрации свободных вакансий этот процесс затухает. Когда состав кристалла станет стехиометрическим и вакансий в последнем не останется, как смогут, например, атомы серы продиффундировать в него? Как мы знаем из § V.14, происходит главным образом оседание входящих в кристалл атомов на его поверхности и одновременно выход стабилизирующих структуру атомов другого сорта из кристалла на поверхность с оставлением ими вакансий в своей подрешетке. Диффундирующие в нашем примере из решетки сульфида свинца атомы свинца вместе с налетающими из пара атомами серы образуют новые элемен-

тарные ячейки вне первоначального объема сульфида. Это происходит потому, что если решетка кристалла не содержит вакансий, то энергия активации диффузии по междуузлиям и т. п. в объем $A\downarrow$ бывает слишком велика по сравнению с энергией активации диффузии атомов из объема $A\uparrow$.

Теперь обратимся к вопросу, каков же вакансионный механизм образования донорных или акцепторных уровней, например, в том

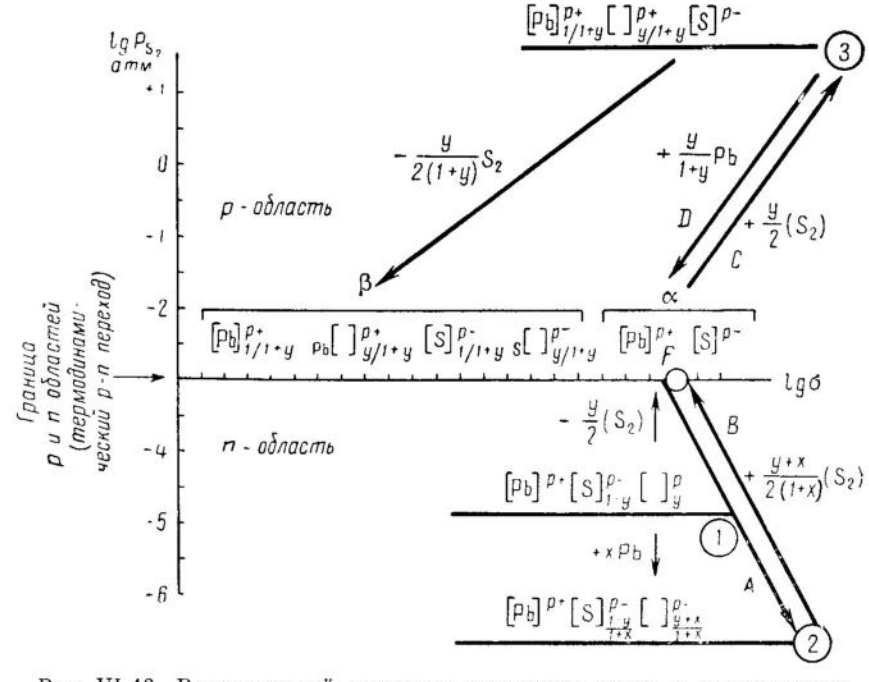


Рис. VI.13. Вакансионный механизм изменения знака и концентрации носителей и физико-химическое управление ими при синтезе (по Ормонту)

же сульфиде свинца. Примем за исходный стехиометрический состав $Pb^{p+}S^{p}$ (рис. VI.13), причем на атомах имеются заряды p^+; соответственно p^-, где $p \ll 2$. Точное значение p нас сейчас не интересует. На рис. VI.13 (при указанных на рисунке значениях lg P диаграмма отвечает температуре 900° К) этому составу отвечает фигуративная точка F. Осуществим следующие стадии реакции, исходя из состава $Pb^{p+}S^{p-}$.

Стадия А. Понизим давление P_{S_2} ниже равновесного. Сульфид станет терять атомы серы, которые будут испаряться в виде молекул S_m (упрощенно запишем S_2). Но в решетке атомы S несли заряд p^-. Покидая решетку в виде нейтральных атомов, они оставляют вакан-

сию, связанную с зарядом p^- (который может быть «размазан» в решетке) по уравнению

$$[\mathrm{Pb}]^{p^+}\,[\mathrm{S}]^{p^-} = [\mathrm{Pb}]^{p^+}\,[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}[\mathrm{S}]^{p^-}_{y} = [\mathrm{Pb}]^{p^+}\,[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}[\ ]^{p^-}_{y} + \frac{y}{2}\mathrm{S}_2\uparrow \qquad \text{(VI.35)}$$

Эти связанные с p-зарядом вакансии образуют донорные уровни.

В результате постепенной потери серы будет возникать электронный сульфид свинца со все бóльшей электропроводностью. В некоторой точке *1* (рис. VI.13) дальнейшее понижение давления пара серы будет ограничиваться возможностями аппаратуры. Но мы можем решить эту задачу иначе. Повышая равновесное давление пара свинца, мы понижаем равновесное давление пара серы в соответствии с константой равновесия

$$K_{\mathrm{PbS}} = P_{\mathrm{Pb}} \cdot P^{0.5}_{\mathrm{S_2}}. \qquad \text{(VI.36)}$$

Следуя (VI.36), процесс потери серы может протекать до точки *2*, положение которой ограничивается величиной давления пара свинца в ампуле, т. е. в отсутствие противодавления снаружи, до 1,0—1,5 избыточных атмосфер.

В точке *1* возникает и иная возможность хода процесса: с повышением давления пара свинца атомы свинца могут входить в кристаллическую решетку. При этом атомы $\mathrm{Pb}\downarrow$ должны приобретать заряд p^+, отдавая подрешетке серы заряд p^-: здесь должны возникать вакансии, связанные с p^- зарядом.

Если сульфид имеет только структуру вычитания, как в уравнении (VI.35), то уравнение реакции

$$[\mathrm{Pb}]^{p^+}[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}[\ ]^{p^-}_{y} + x\mathrm{Pb}\downarrow + \mathrm{S}[\ ]_x = [\mathrm{Pb}]^{p^+}_{1+x}[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}[\ ]^{p^-}_{y+x} = (1+x)\,[\mathrm{Pb}]^{p^+}\underbrace{[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}}_{1+x}\underbrace{[\ ]^{p^-}_{y+x}}_{1+x} \qquad \text{(VI.37)}$$

Вакансии $[\ ]^{p^-}$ возникают на поверхности кристалла в момент конденсации атомов свинца, формируя подрешетку серы. В них диффундируют атомы серы из объема, вакансии же диффундируют в объем (§ VI.16).

Конечная формула продукта с $[\mathrm{Pb}]^{p^+}_{1+x}$ в уравнении (VI.37) отвечает кристаллохимической структуре сульфида. Последняя — структура вычитания и в подрешетке свинца не может быть больше атомов, чем число, выражаемое формулой с $[\mathrm{Pb}]_1$. Индекс $1+x$ отвечает тому факту, что образовалось число элементарных ячеек, большее первоначального в отношении $\frac{1+x}{1}$.

Для нахождения истинного формульного состава надо разделить все индексы на $1+x$. Это приводит к конечному составу в уравнении (VI.37) (точка *2*, рис. VI.22).

Если сульфид имеет структуру вычитания и разрыхления, т. е. содержит и не связанные с зарядом

тепловые вакансии по Шоттки, то атомы свинца, входя в решетку, могут занимать такие вакансии в своей подрешетке и сообщать p^- заряд таким же вакансиям в подрешетке серы. Уравнение реакции в этом случае

$$[\mathrm{Pb}]^{p^+}[\ ]_Z[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}[\ ]^{p^-}_{y}[\ ]_{Z+Z}\mathrm{Pb}\downarrow = [\mathrm{Pb}]^{p^+}_{1+Z}[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}[\ ]^{p^-}_{y+Z} \text{ и т. д.} \qquad \text{(VI.37')}$$

В обоих случаях по уравнениям (VI.37) и (VI.37′) возникает электронный сульфид с максимальной проводимостью в точке *2*, вызванной максимальной концентрацией связанных с зарядом p^- вакансий структуры вычитания.

Стадия B. Повышая давление пара серы выше равновесного, мы вызовем вхождение нейтральных атомов серы в кристалл, занятие ими связанных с зарядом вакансий, уничтожение донорных уровней [см. уравнение (VI.37)] по уравнению

$$[\mathrm{Pb}]^{p^+}\underbrace{[\mathrm{S}]^{p^-}_{1-y}}_{1+x}\underbrace{[\ ]^{p^-}_{y+x}}_{1+x} + \frac{y+x}{2(1+x)}S_2\uparrow = [\mathrm{Pb}]^{p^+}\underbrace{[\mathrm{S}]^{p^-}_{1+x}}_{1+x} = [\mathrm{Pb}]^{p^+}[\mathrm{S}]^{p^-}, \qquad \text{(VI.38)}$$

и падение удельной электропроводности.

В результате приходим к исходному сульфиду (α) в точке F.

Стадия C. Дальнейшее повышение давления пара серы вызовет дальнейшее вхождение атомов серы в кристалл. Однако свойства сульфида коренным образом изменяются. Возможен разный механизм. Для структуры (α):

$$[\mathrm{Pb}]^{p^+}[\mathrm{S}]^{p^-} + \frac{y}{2}\mathrm{S}_2\uparrow + \mathrm{Pb}[\ ]_y = [\mathrm{Pb}]^{p^+}[\ ]^{p^+}_{y}[\mathrm{S}]^{p^-}_{1+y} = (1+y)\,[\mathrm{Pb}]^{p^+}\underbrace{[\ ]^{p^+}_{1}}_{1+y}\underbrace{[\ ]^{p^+}_{y}}_{1+y}[\mathrm{S}]^{p^-}. \qquad \text{(VI.39)}$$

Входя в решетку, атомы серы приобретают заряд p^- и вызывают возникновение в подрешетке свинца вакансий, связанных с p^+ зарядом (акцепторных уровней). Сульфид от точки F становится дырочным и его электропроводность с повышением $P_{\mathrm{S_2}}$ теперь растет до точки *3*.

Стадия D. На этом примере покажем, насколько кристаллохимические формулы в принятой здесь трактовке точнее описывают процесс по сравнению с химическими формулами. На предыдущем этапе мы внедрили серу в решетку. На данном мы поставим перед собой задачу вернуться в точку F: 1) испаряя серу, т. е. проводя процесс (VI.39) в обратном направлении, либо 2) внедряя в решетку свинец. Каким из этих путей мы получим исходную структуру? Согласно классическим представлениям химии — первым. Второй же может дать отклонения. В действительности, в первом случае мы получим

структуру β с вакансиями обоих типов в двух подрешетках по уравнению

$$[Pb]^{p^+}_{\frac{1}{1+y}}\,[\ ]^{p^+}_{\frac{y}{1+y}}\,[S]^{p^-} = [Pb]^{p^+}_{\frac{1}{1+y}}\,[\ ]^{p^+}_{\frac{y}{1+y}}\,[S]^{p^-}_{\frac{1}{1+y}}\,[\ ]^{p^-}_{\frac{y}{1+y}} + \frac{y}{2(1+y)}\,S_2\uparrow, \qquad (VI.40)$$

тогда как по второму пути придем, хотя бы в первом приближении, к исходному состоянию α:

$$[Pb]^{p^+}_{\frac{1}{1+y}}\,[\ ]^{p^+}_{\frac{y}{1+y}}\,[S]^{p^-} + \frac{y}{1+y}\,Pb\downarrow = [Pb]^{p^+}\,[S]^{p^-}. \qquad (VI.41)$$

При реакции (VI.41), если диффузия Pb в глубь кристалла окажется возможной, вакансии $[\ ]^{p^-}$ будут уничтожаться и обе подрешетки в точке F могут оказаться свободными от вакансий (структура α). Если же энергия активации диффузии A_{Pb} окажется слишком большой, вхождение свинца в вакансии не будет иметь места, и процесс скорее сведется к диффузии атомов серы из решетки.

§ 16. ШИРИНА ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ В СТРУКТУРАХ ВЫЧИТАНИЯ, ОБРАЗУЕМЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАМИ, И ЗАВИСИМОСТЬ ИХ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА В ПРЕДЕЛАХ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Как известно, специфической особенностью полупроводников является их огромная чувствительность к примесям. Гораздо менее известна чувствительность полупроводников к изменению собственного состава с образованием структур вычитания; эта чувствительность чрезвычайно велика и составляет новую главу химии. Если раньше в химии определялась зависимость состав — свойство, понимаемая так, что на свойства влияют присутствующие атомы, то теперь мы должны считаться с тем, что на свойства полупроводников (и диэлектриков со структурой вычитания и т. п.) активнейшим образом влияют отсутствующие атомы через посредство вакансий, связанных с зарядом. Вакансия в этом свете выступает не как дырка, заполненная вакуумом (как ее понимал Я. И. Френкель, описывая механизм возникновения, например, тепловых вакансий), а как активный элемент структуры кристалла. Давно известны примеры, когда отсутствие 0,01 атомов одного сорта в подрешетке изменяет электропроводность на несколько порядков, как, например, в случае перехода от TiO_2 к $TiO_{1,98}$, т. е. от белой к фиолетовой «двуокиси» титана [41]. В случае сульфида свинца переход от $Pb_{1-x}[\ ]_xS$ к $PbS_{1-y}[\ ]_y$ осуществляется в пределах очень узкой области гомогенности от $Pb_{0,9995}[\ ]_{0,0005}S$ до $PbS_{0,9995}[\ ]_{0,0005}$ и в этом весьма

узком интервале составов, как мы знаем, изменяется знак носителей и их концентрация на три с лишним порядка в электронной и на столько же порядков в дырочной области.

Давно известно, что сульфид кадмия $CdS_{1-y}[\ ]_y$ — односторонняя фаза, электронный полупроводник, обнаруживает весьма большой разброс электропроводности — на 8 порядков [43]. Поскольку этот разброс трудновоспроизводим, а исследованные в [43] монокристаллы были не очень высокой чистоты, вопрос о реальности такого разброса как функции концентрации вакансий оставался открытым.

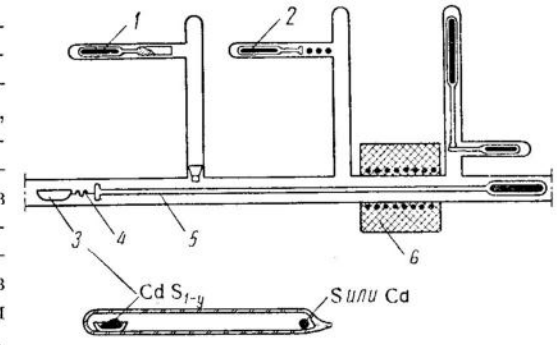


Рис. VI.14. Установка для синтеза сульфидов кадмия по [42]

В [42] было проведено исследование влияния термодинамических условий синтеза (температур и давления пара Cd или S) на свойства сульфида кадмия предварительно очищенного многократной откачкой от сорбированного кислорода и следов воды в приборе (рис. VI.14).

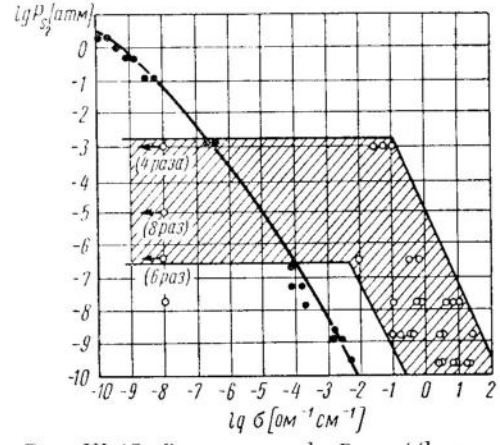


Рис. VI.15. Зависимость $\lg P_{S_2} = f(\lg \sigma)$ для сульфида кадмия (при 900° С)

по [43] — заштрихованная область (очень большой разброс точек), и по [42] — четкая кривая

На рис. VI.14 показана кварцевая установка для синтеза сульфида кадмия, в большой мере свободного от кислорода. Подробное описание установки и метода работы изложено в [42], здесь же мы не можем ввиду недостатка места затронуть ряд важных деталей. Укажем лишь, что в лодочку *3* помещается сульфид кадмия, в *1* — сера, в *2* — кадмий. Предварительно обескислороженные сера из трубки *1*, кадмий из трубки *2* по мере надобности сбрасываются в лодочку *3* с помощью магнитных штоков, видных на рисунке. Лодочка *3* с помощью тонкой кварцевой спирали *4* соединена с магнитным толкателем *5* и может подставляться под нужную трубку для загрузки соответствующим

материалом в соответствующем месте или в нагреватель *6*. Во время синтеза снаружи кварцевой трубки пропускается обескислороженный аргон во избежание диффузии следов воздуха через стенки кварцевой трубки.

Некоторые результаты представлены на рис. VI.15 (кривая), VI.16 и VI.17. Из графика $\lg P_B = f(\lg \sigma)$ видно, что в пределах области гомогенности сульфид кадмия вюрцитной модификации, обработанный сперва при низких давлениях пара серы, а затем под давлением пара кадмия (стадия А, рис. VI.13), увеличивает проводимость на

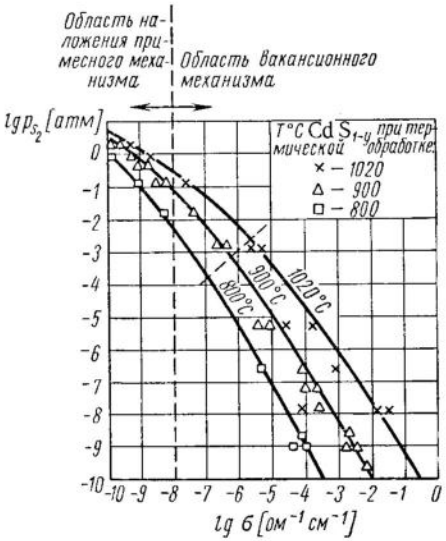


Рис. VI.16. Влияние температуры на зависимость $\lg P_{S_2} = f(\lg \sigma)$ по [42]

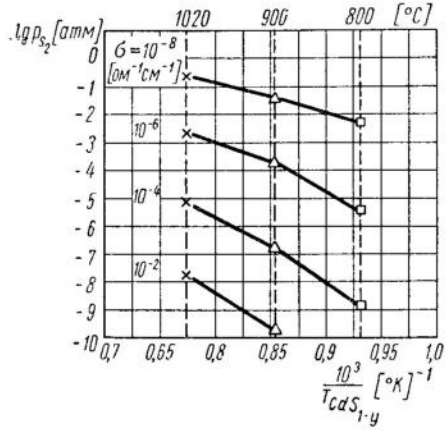


Рис. VI.17. Зависимость удельной электропроводности сульфида кадмия от равновесного давления пара серы (соответственно кадмия) и обратной температуры по [42]

10 порядков. Из них область левее вертикального пунктира, т. е. очень низкой электропроводности, требует дополнительного уточнения ввиду возможности суперпозиции примесного механизма. Результаты довольно хорошо воспроизводятся. Из графика $\lg P_B = F\left(\frac{1000}{T}\right)$ следует, что ход кривых электропроводности закономерно смещается в соответствии с теоретически ожидаемым и, таким образом, вырисовывающаяся теория зависимости свойств полупроводника (со структурой вычитания) от термодинамических условий синтеза позволяет не только интерпретировать, но и предвидеть поведение полупроводников этого типа.

В заключение отметим, что в чисто теоретическом плане вторая важная проблема ширины областей гомогенности структур вычитания нашла освещение в рамках статистической физики. Здесь же мы

вынуждены ограничиться указанием на несколько важных работ: Шоттки и Вагнера [44], посвященную фазам с узкой областью гомогенности; Андерсона [45], посвященную фазам с широкой областью гомогенности; Фаулера и Гуггенгейма [46], посвященную общей теории фаз переменного состава.

§ 17. НЕИЗМЕННОСТЬ ПРЕЦИЗИОННО СНЯТОГО ПЕРИОДА ИДЕНТИЧНОСТИ И СУЖДЕНИЯ ОБ ОТСУТСТВИИ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ФАЗЫ

С изменением индексов x и y в формуле AB_{1-y} или $A_{1-x}B$ фазы переменного состава ее период идентичности в общем случае изменяется. Прецизионная съемка периода идентичности a (с точностью до 0,00005 Å) в ряде случаев позволяет выявить наличие фазы переменного состава. Поэтому проведение такой съемки следует считать весьма желательным.

В то же время получение «отрицательных» результатов (т. е. установление факта, что периоды идентичности фазы, которой приписывается переменный состав, в общем в пределах точности эксперимента не отличаются) очень часто приводит исследователей к выводу, что перед ними фаза постоянного состава. Такого рода суждения только на подобном основании следует считать грубо ошибочными. В самом деле, в случае, например, кубических фаз переменного состава с широкой областью гомогенности, как показано, например, в [23], [47], потеря 40% атомов из подрешетки B влечет за собой сжатие периодов идентичности на 0,0400 ÷ 0,0004 Å. Значение $\Delta a =$ = 0,0400 Å на 40% вакансий в подрешетке следует считать максимально большим. Потеря 0,0004 атомов дает максимальное сжатие периода идентичности $-\Delta a = 0{,}00004$ Å, среднее $-\Delta a = 0{,}000004$ Å и минимальное $-\Delta a = 0{,}0000004$ Å.

Отсюда следует, что на каждые 10^{-2}% возможных вакансий в подрешетке $\Delta a_{макс} = 10^{-5}$ Å; $\Delta a_{средн} = 10^{-6}$ Å и $\Delta a_{мин} = 10^{-7}$ Å. Для таких полупроводников, как сульфид свинца и особенно сульфид кадмия, область гомогенности весьма узка; концентрация вакансий достигает значения порядка 10^{-4} и при средних значениях Δa выявить наличие колебаний Δx или Δy не удается без существенных модификаций методики рентгеновского анализа.

Сегодня наиболее чувствительными методами выявления наличия узких областей гомогенности полупроводников являются исследования зависимостей $\lg P = f(\lg \sigma)$, $\lg P = F\left(\frac{1000}{T}\right)$ и др., т. е. методы химической термодинамики, творчески объединяемые с методами полупроводниковой электроники.

§ 18. О ВЛИЯНИИ КИСЛОРОДА НА СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ

Кислород принято считать окислителем, водород — восстановителем. Менее известно, что водород может играть роль окислителя. Например, при взаимодействии с литием водород, подобно хлору (в приближении электростатической модели), присоединяет электрон, образуя гидрид Li^+H^- со структурой, аналогичной Li^+Cl^-. Совершенно неожиданным кажется, на первый взгляд, что кислород может играть роль восстановителя, как на это указано в [26] применительно к полупроводниковым сульфидам. При впуске ничтожных следов O_2 в атмосферу синтеза CdS кислород вступает во взаимодействие с парами серы по уравнению

$$S_2 + 2O_2 = 2SO_2,$$

характеризуемому константой равновесия $K = P^2_{SO_2}/P_{S_2} \cdot P^2_{O_2}$, и уменьшает P_{S_2}.

В [19] указано на возможность другого, вакансионного, механизма восстановительного влияния кислорода, важного для понимания поведения сульфидов, особенно в пленочной технике. Реакция

$$Cd^{p+}S^{p-}_{1-y}[\ ]^{p-}_{y} + \frac{y'}{2}O_2 = Cd^{p+}S^{p-}_{1-y}O^{p-}_{y'}[\ ]_{y-y'} \qquad (VI.42)$$

влечет за собой уменьшение концентраций вакансий и понижение $\lg\sigma$. Но при достаточно высокой температуре и надлежащем вакууме сера и кислород испаряются в виде SO_2:

$$Cd^{p+}S^{p-}_{1-y}O^{p-}_{y'}[\ ]_{y-y'} = Cd^{p+}S^{p-}_{1-y-0,5y'}[\ ]^{p-}_{y+0,5y'} + \frac{y'}{2}SO_2\uparrow, \qquad (VI.43)$$

причем возникают и вакансии, ранее «временно» занятые кислородом, и вакансии, ранее занятые $y'/2$ атомами серы. Таким образом, так же как обработка паром кадмия образца сульфида кадмия (содержащего предельные концентрации вакансий $[\ ]^{p-}$ после откачки серы) влечет за собой дальнейшее повышение концентраций вакансий в подрешетке серы, обработка того же образца следами кислорода может вызвать такой же эффект, но по другому механизму.

§ 19. О СУПЕРПОЗИЦИИ СТРУКТУР ВЫЧИТАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ ИЛИ СТРУКТУР ВЫЧИТАНИЯ, ЗАМЕЩЕНИЯ И ДЕЛЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Суперпозиция структуры вычитания и структуры внедрения. Вхождение атомов A или B в решетку AB мы рассматривали в свете модели структуры вычитания, например на примере сульфида свинца. Но отдельными авторами выдвигался и иной механизм реакции: образо-

вание структур внедрения. В этом случае вместо реакции (VI.39) должна была бы протекать реакция

$$Pb^{p+}S^{p-} + \frac{z}{2}S_2\uparrow + (\ )_z = Pb^{p+}S^{p-}(S)_z. \qquad (VI.44)$$

Если ширина области гомогенности достаточно велика, выбор между двумя механизмами решается, например, определением пикнометрической σ_π и рентгеновской σ_x плотности. С образованием структур внедрения период идентичности растет, с образованием структур вычитания — уменьшается. Обычно в первом случае рентгеновская плотность все же растет (увеличение объема элементарной ячейки не перекрывает увеличения веса атомов с растворением атомов в междуузлиях), во втором — падает (уменьшение объема элементарной ячейки не перекрывает уменьшения веса атомов при образовании вакансий). Однако, если, например, атомы B в соединении AB значительно легче атомов A, и вакансии образуются в подрешетке B, плотность с образованием вакансий может расти (!). Такой случай установлен [48] для структур вычитания TaC_{1-y}.

Но при узких областях гомогенности изменения периодов идентичности могут быть ничтожны (см. § VI.17) и поэтому вопрос о выборе между моделями структуры вычитания или внедрения становится более сложным. С энергетической стороны занятие атомом свободной вакансии требует, как правило, меньшей энергии, чем занятие междуузлия. Чем больше координационное число, тем меньше радиус междуузлий по сравнению с радиусом атома или его вакансии. Попадание в междуузлие металлических решеток (координационное число 12 или 8) облегчено лишь для очень малых атомов. Полупроводники же с алмазной или сфалеритной структурой кристаллизуются в решетке, в которой 4 октанта из 8 в элементарной ячейке заняты атомами, 4 свободны. Радиус междуузлия равен радиусу вакансии. Казалось бы, попадание в такое междуузлие не должно наталкиваться на значительные энергетические трудности. В действительности это не так: вес ковалентной составляющей связи тем больше, чем меньше координационное число. В таких структурах 4 (sp^3)-валентности направлены к вершинам тетраэдра, и энергетические затруднения, стоящие перед образованием структур внедрения, связаны с необходимостью осуществления пятой связи (с атомом в междуузлии). Аргументом против рассматривания подобных соединений как структур внедрения может быть следующий: если избыточные атомы попадают в междуузлия, их электроны скорее образуют донорные уровни (валентная зона заполнена). В случае односторонних фаз n-типа, как, например, CdS_{1-y}, вхождение атомов серы в решетку по механизму структуры вычитания (т. е. в вакансии) должно вызвать уничтожение донорных уровней и уменьшение проводимости. Вхождение этих же атомов в решетку по механизму структуры внедрения (т. е. в междуузлия) должно вызвать создание

донорных уровней и увеличение проводимости. Поскольку имеет место на практике первый вариант (в случае, например, сульфида кадмия), пока представляется разумным механизм структуры вычитания. Однако, конечно, не исключены случаи и второго механизма — структур внедрения, особенно если характер связи в полупроводнике более металлический или ионный и менее ковалентный, допуская занятия больших междуузлий (в октантах).

Суперпозиция структуры вычитания и замещения. Этот очень важный процесс имеет весьма разнообразные следствия. Наиболее тривиален случай образования в псевдобинарных системах непрерывных или ограниченных твердых растворов. Обычно этот процесс рассматривается под углом зрения определения границ области гомогенности твердого раствора. Если при взаимодействии AC и BC атомы A и B близки по свойствам (энергия связей с C, структура электронных оболочек и радиусы), то возникают непрерывные твердые растворы. В противном случае — системы с ограниченными твердыми растворами (см. § III.5). Для примера рассмотрим здесь две полупроводниковые фазы «PbS» и «CdS». Отвлечемся пока от их кристаллохимической формулы. Тогда мы можем все же предусмотреть, что так как ион Pb^{p+} гораздо больше иона Cd^{r+}, где p и r меньше 2, их структура и энергии связей в сульфидах различны; должны возникнуть две ограниченных области твердых растворов «PbS» в «CdS» и «CdS» в «PbS». Область твердого раствора «CdS» в «PbS» может быть сравнительно широкой, ибо атом (ион) кадмия значительно меньше, чем атом (ион) свинца, и его растворение в подрешетке свинца решетки сульфида свинца не связано с необходимостью «распирания» последней. Напротив, растворимость атома (иона) свинца в подрешетке кадмия сульфида кадмия должна крайне затрудняться большими размерами атома (иона) свинца. Ширина области гомогенности в этом случае должна быть очень небольшой.

Если теперь перейти к кристаллохимическим формулам, то перед нами сразу возникнет гораздо более широкая картина возможных выводов: возможны различные электрофизические варианты.

1) Обе фазы — полупроводники n-типа:

$$Pb^{p+}S^{p-}_{1-y}[\ ]^{p-}_{y} + Cd^{r+}S^{r-}_{1-y'}[\ ]^{r-}_{y'} = \\ = Pb^{p+}Cd^{r+}S^{p-}_{1-y}S^{r-}_{1-y'}[\ ]^{p-}_{y}[\ ]^{r-}_{y'}, \qquad \text{(VI.45)}$$

причем число атомов C относится к числу атомов A или B примерно так же, как число узлов в подрешетке металла к числу узлов в подрешетке неметалла, а именно $\cong 1/1$. Твердый раствор будет полупроводником n-типа. Так как $\Delta E_{CdS_{1-y}} = 2{,}4$ *эв*, а $\Delta E_{«PbS»} = 0{,}37$ *эв**,

* Ширина запрещенной зоны «PbS» за последние 10 лет вызвала бурную дискуссию и определялась разными значениями — от 1,17 до 0,37 *эв*; см. также § VI.6 и [95, гл. VII].

то можно ожидать, что во всяком случае в сильно легированных растворах (см. § VI.8) введение сульфида свинца будет уменьшать $\Delta E_{«CdS»}$, а введение сульфида кадмия — увеличивать $\Delta E_{«PbS»}$. Вопрос о возможности образования донорных уровней Pb в слаболегированных растворах сульфида свинца в сульфиде кадмия, повидимому, остается открытым.

2) Одна фаза полупроводник n-типа, вторая p-типа: $Cd^{r+}S^{r-}_{1-y}[\ ]^{r-}_{y}$ и $Pb^{p+}_{1-x}[\ ]^{p+}_{x}$ и соотношение количества атомов и количества узлов в подрешетках также $\cong 1/1$. При растворении происходит компенсация донорных и акцепторных уровней (без уничтожения вакансий или с уничтожением):

$$Cd^{r+}S^{r-}_{1-y}[\ ]^{r-}_{y} + ZPb^{p+}_{1-x}[\ ]^{p+}_{x}S^{p-} = \\ = Cd^{r+}Pb^{p+}_{z(1-x)}[\ ]^{p+}_{zx}S^{r-}_{1-y}S^{p-}_{z}[\ ]^{r-}_{y} \qquad \text{(VI.46)}$$

«CdS» + Z«PbS» = «$CdPb_{z(1-x)}S_{1-y+z}$».
n-типа p-типа n- или p-типа, в зависимости от Z

Уравнения (VI.45) и (VI.46) ставят вопрос о возможности усреднения зарядов r^+ и p^+ на атомах Cd и Pb; зарядов r^- и p^- на атомах S. Так как области гомогенности обоих сульфидов очень узки (x и y очень малы), равно как и область гомогенности твердого раствора (z очень мало, по нашим предположениям), то число $z(1-x)$ вакансий $[\ ]^{p-}$ соизмеримо с числом y вакансий $[\ ]^{r-}$. Связанные с зарядами вакансии могут при синтезе остаться в своих подрешетках (компенсированный полупроводник), но могут в зависимости от условий синтеза «испариться в вакуум» с одновременной нейтрализацией зарядов. В этом двояком поведении вакансий еще одно интересное отличие вакансионного эффекта от примесного, ибо испарение примесей происходит много труднее, чем испарение «пустых мест» — вакансий.

3) Особенно интересный случай возникает, когда электронный и дырочный полупроводник имеют разные соотношения чисел атомов металла и неметалла, являясь в то же время структурами вычитания. Тогда имеет место суперпозиция структуры вычитания, замещения и деления. Примером может явиться растворение «$Cu_{2-x}S$» в «ZnS_{1-y}»

$$Zn^{r+}S^{r-}_{1-y}[\ ]^{r-}_{y} + ZCu^{p+}_{2-x}[\ ]^{p+}_{x}S^{2p-} + Z[\ ] = \\ = Zn^{r+}Cu^{p+}_{z(2-x)}[\ ]^{p+}_{zx}S^{r-}_{1-y}S^{2p-}_{z}[\ ]^{r-}_{y}[\ ]_{z}. \qquad \text{[VI.47]}$$

Вакансии с индексами x и y связаны с зарядами, т. е. с донорными и акцепторными уровнями, вакансии с индексом z не связаны с зарядами — это элемент структуры деления, возникающей постольку, поскольку в решетку сфалерита или вюрцита входит (с растворением сульфида меди) больше атомов металла, чем неметалла. Сложная реакция (VI.47) может быть представлена более наглядно численным примером. Примем, что $x = y = 0{,}010$, а $z = 0{,}100$.

Тогда по (VI.47)

$$Zn^{r^+}S^{r^-}_{1-0,01}[\ ]^{r^-}_{0,01} + 0,1Cu^{p^+}_{2-0,01}[\ ]^{p^+}_{0,01}S^{2p-} + 0,1[\ ] =$$
$$= Zn^{r^+}Cu^{p^+}_{0,1(2-0,01)}[\ ]^{p^+}_{0,1\cdot 0,01}S^{r^-}_{1-0,01}S^{2p^-}_{0,1}[\ ]^{r^-}_{0,01}[\ ]_{0,1}.$$

Суммируем индексы:

подрешетка металла		подрешетка неметалла	
$\underbrace{1+0,1\cdot 1,99}_{1,199}+0,001$	$\underbrace{\qquad\qquad}_{1,200}$	$\underbrace{0,990+0,1}_{1,090}+0,01+0,1$	$\underbrace{\qquad\qquad}_{1,100}$
	$\underbrace{\qquad\qquad}_{1,200}$		$\underbrace{\qquad\qquad}_{1,200}$

Растворение сульфида меди влечет за собой не только изменение периодов идентичности сфалерита или вюрцита как тривиальную физико-химическую и кристаллохимическую реакцию, но и образование сложной структуры вычитания (вакансии с индексами x и y), деления (вакансии с индексами z) и замещения (атомы меди в подрешетке Zn). В решетке могут протекать процессы выравнивания p^+ и r^+ зарядов, особенно p^- и r^- зарядов (они распределены на одинаковых атомах серы). Имеет место компенсация донорных и акцепторных уровней, связанных с + и — вакансиями и взаимное исключение уровней с + и — зарядами в случае «испарения» этих вакансий при отжиге.

§ 20. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТОЧЕЧНЫХ И ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ

Ранее (§ II.1—II.4) мы познакомились с различными видами точечных и протяженных дефектов в кристаллах, пользуясь чисто геометрической статической схемой. В действительности, конечно, точечные и протяженные дефекты находятся в постоянном взаимодействии. Более того, протяженные дефекты — дислокации, внутренние микрокаверны, трещины и мозаика — находятся во взаимодействии между собой и прежде всего через посредство точечных дефектов — вакансий и посторонних атомов.

Особенно важна в этих многосторонних процессах роль дислокаций. Например, краевую дислокацию часто сравнивают с полулистом в книге, где каждый лист подобен атомной сетке, но в одном листе полулиста не хватает: на границе оставшегося полулиста кончается дислокация. Эта аналогия справедлива только на первый взгляд: в области ниже и выше дислокации (см. рис. II.10, *d*, *e*) напряженность в решетке различна. Атом A испытывает действие сил, стремящихся (рис. VI.18, *a*) продвинуть его в позицию между B и C. Удерживающие дислокацию силы обычно лишь немного превышают по величине смещающие силы, так что уже при малых дополнительных напряжениях дислокация и атомы могут переместиться в своей плоскости и занять новое положение (рис. VI.18, *b*, белые кружки). Напряжение, достаточное для перемещения дислокации, называется напряжением Пайерлса. Это явление вызывает большой интерес ввиду того, что плотность (концентрация) дислокаций в кристаллах очень велика. На 1 *см*^{2} произвольного сечения внутри кристалла в металлах содержится до 10^{10} дислокаций [57], в полупроводниках — до 10^4—10^5 дислокаций, и лишь в специально синтезированных бедных дислокациями кристаллах — до 10^2—10^3 дислокаций.

Уничтожение напряженностей в решетке, вызванных наличием дислокаций, может быть осуществлено (см. рис. II.10, *d* и *e*) взаимодействием с точечными дефектами, и прежде всего с тепловыми вакансиями. По известной модели Я. И. Френкеля, с нагреванием кристалла атомы подповерхностного слоя выходят на поверхность, оставляя вакансии. В последние переползают атомы второго слоя, а оставляемые ими вакансии замещаются атомами третьего слоя и т. д., т. е. имеет место как бы диффузия вакуума в кристалл, причем с повышением температуры концентрация вакансий растет. При охлаждении кристалла должна происходить обратная диффузия вакансий (и вакуума) из кристалла.

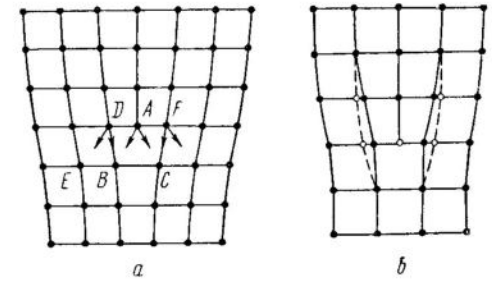


Рис. VI.18. Напряжение Пайерлса:

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

Эта картина нуждается в двух поправках: во-первых, вакансия в кристалле физически активна (см. § VI.10—VI.22) и скорее должна рассматриваться как размытое электронное облако, а не как вакуум; во-вторых, вакансиям нет надобности диффундировать к поверхности кристалла. Им гораздо проще не только по геометрической, но и по энергетической причинам стекать на дислокациях с образованием микрокаверн. Такие микрокаверны снимают в какой-то мере напряженность в решетке, вызванную дислокациями.

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

Большое значение имеет и взаимодействие с дислокациями точечных дефектов другого типа — облаков Коттрелла. Если растворить, например, в кремнии расплавленную медь, то с охлаждением монокристалла происходит выпадение атомов меди из раствора. Этот

процесс состоит из нескольких этапов. Атомы меди могут занять позиции в узлах и междуузлиях кристалла, создавая структуры замещения и внедрения, но может происходить и накопление выпадающих атомов Cu в области вдоль дислокации. Эти атомы образуют тем самым «облака Коттрелла» как промежуточный процесс преципитаций (осаждения) зародышей новой фазы (Cu). Особенно активно переходят в пустую «полусетку», в позиции «вырванного полулиста», атомы из облаков Коттрелла и собственные атомы кристалла. Рис. VI.18, *b* сравните с рис. II.10, *d*, *e*. Если в результате стекания вакансий на дислокациях образуются микрокаверны, то выпадение

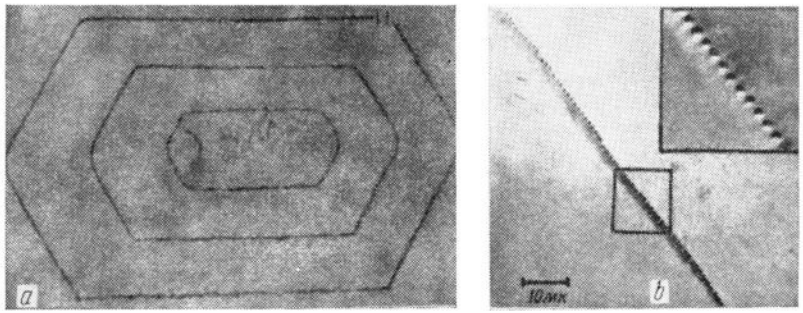


Рис. VI.19.

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

преципитатов новых фаз в микрокавернах стимулируется значительно меньшей энергией выделения.

Выпадение облаков Коттрелла на дислокациях позволяет не только обнаруживать последние, но и уточнять механизм их образования. Так, для наблюдения расположения дислокационных линий в кремнии Дэш применил метод образования облаков Коттрелла из меди и их выпадение на дислокациях в тонких кремниевых пластинках.

В проходящем инфракрасном свете темные линии преципитата меди показывают линии прохождения дислокаций (рис. VI.19). Эти линии совпадают с ямками травления, образующимися, если изучать расположение дислокаций методом травления.

В последнем случае применяют травители, например травитель Дэша, состоящий для кремния из 12 весовых частей уксусной кислоты, 3 частей HNO_3 и 1 части HF. Под действием травителей выходы дислокаций проявляются в виде ямок (рис. VI.19, *b*). Необычная фигура расположения дислокации (рис. VI.19, *a*) является подтверждением механизма образования дислокаций, именуемого источником Франка — Рида, на модели которого коротко остановимся.

Источник Франка — Рида. Для создания дислокаций нужно преодолеть межатомные силы и затратить на это энергию, пропорциональную длине дислокации. Пусть расстояние между точками A—B (длина скользящего участка дислокации) равно L. На рис. VI.20, *a* фиксировано два положения дислокации — *I* и *II*.

Приложив напряжение τ_1, приведем дислокацию в положение *I*. Сила $\tau_1 \boldsymbol{b}$ (где $\boldsymbol{b}$ — вектор Бюргерса) уравновешивается компонентой линейного натяжения $2T \sin \theta/L$, т. е.

$$\tau_1 \boldsymbol{b} = \frac{2T \sin \theta}{L}. \qquad \text{(VI.48)}$$

В предельном (критическом) положении II $\sin \theta = 1$ и сила

$$\tau_2 \boldsymbol{b} = 2T/L, \qquad \text{(VI.49)}$$

т. е. также уравновешена.

При дальнейшем росте τ данный участок дислокации становится неустойчивым и наступает динамическое расширение дислокации. Последовательное положение дислокации на рис. VI.20, *b* помечено номерами *2*, *3*, *4*, *5*, *6*. Последним в этом цикле образуется участок *6*, который, если приложенное напряжение больше τ_2, вновь расширяется, повторяя цикл, в котором образуется одна дислокационная петля за другой. Действие источника Франка — Рида хорошо выявляется на рис. VI.19, *a*.

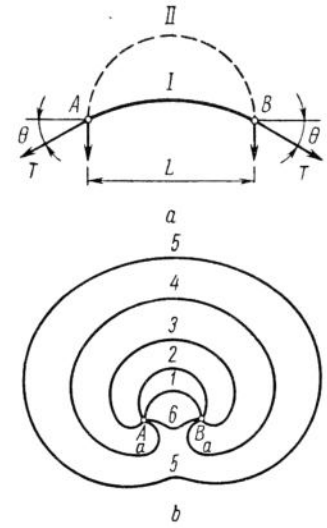


Рис. VI.20. Возникновение источника Франка — Рида:

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

Проблема распределения незанятых объемов между микрокавернами и вакансиями. Особое внимание следует уделить проблеме распределения незанятых объемов между вакансиями и протяженными дефектами. Как ни странно, в литературе часто бездоказательно приписывают незанятые объемы в кристаллах только вакансиям. Один из разительных примеров приведен в § II.1: при синтезе TiO были получены [50] образцы, пикнометрическая плотность которых на 15% ниже, чем рентгенографическая, т. е. 15% объема кристалла не занято атомами. В [50] был сделан вывод, что незанятый объем полностью должен быть приписан вакансиям. В [49, стр. 462] было указано, что такой вывод является бездоказательным и что часть объема, конечно, может быть занята микрокавернами и другими протяженными дефектами. В [51] подтверждено 15%-ное расхождение плотностей σ_x и σ_π и незанятые объемы тоже приписаны вакансиям.

Вопрос приобрел принципиальное значение и остроту. Если в кристалле, например TiO_{1-y} (структура вычитания), часть узлов подрешетки кислорода не занята за недостатком кислорода в веществе, это естественный результат нехватки атомов. Если в Ga_2Se_3, а точнее в $Ga_{0.667}[\ ]_{0.333}Se$ (структура деления), 667 атомов Ga должны статистически распределяться по 1000 мест, это столь же естественно, поскольку кристалл имеет структуру типа сфалерита и атомов металла нехватает. Но если соединение Ti с O, имеющее точный состав TiO и кристаллизующееся в структуре NaCl (где оно может полностью обеспечить атомами все узлы решетки), вместо того, чтобы занять все узлы, занимает только 85% их в каждой из подрешеток, то это требует серьезного анализа, ибо теория решетки неизменно исходит из моделей, в которых увеличение среднего расстояния между ионами или атомами за счет незанятых узлов значительно ослабляет химические связи, а значит, энергию решетки U или энергию атомизации Ω и термодинамически невыгодно.

В связи с этим были сформулированы 2 подхода. Один, недавно предложенный, состоял в развитии взглядов, предложенных в [52] и проводивших различие между зонной структурой TiO и VO, с одной стороны, и FeO и NiO — с другой. Была предложена гипотеза, объяснявшая стабилизацию структуры с наличием 15% незаполненных узлов в обеих подрешетках перекрыванием d- и s-зон в случае TiO и VO [53].

С другой точки зрения, выраженной, в частности, в [54], [49] и др., считается обязательным прежде всего учет возможностей образования не только метастабильных вакансий, но и протяженных дефектов (микрокаверн, дислокаций и др.). С этой точки зрения были обязательны попытки разграничить объемы, занятые микрокавернами и вакансиями.

В современной литературе по изучению концентраций вакансий протяженные дефекты сплошь и рядом не учитываются (что является серьезным упущением), хотя в работах по проблеме дислокаций определению концентраций вакансий обычно уделяется должное внимание [55], [56].

Проблема концентрации вакансий в твердых телах является очень важным элементом теории реального кристалла и прежде всего полупроводников и диэлектриков. Оценка концентрации вакансий и протяженных дефектов важна для понимания особенностей процессов электро- и теплопроводности, диффузии и самодиффузии и др.

§ 21. МАКСИМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ ВАКАНСИЙ ПО ШОТТКИ И ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Рассмотрим проблемы расчета концентрации тепловых вакансий физико-химическим методом, исходя из упругости пара и энергии атомизации твердых тел, сперва применительно к простым веще-

ствам. Согласно принципу Больцмана, концентрация вакансий должна определяться [62] уравнением $c = n/N = \exp(-\varepsilon_f/kT)$, т. е. расти с температурой (n — число вакансий, N — число атомов, $n \ll N$). В [58] было указано, что в это уравнение должен быть введен предэкспоненциальный фактор A, учитывающий расширение решетки и изменение частоты колебаний атомов по связи, соседней с вакансией:

$$C_T = A \exp(-\varepsilon_f/kT). \qquad \text{(VI.50)}$$

В современной литературе [58—60] приводятся данные для $A: 1 < A < 10$, в среднем $A = 5$. В ряде последних работ [61] уравнение (VI.50) принимает вид

$$C_T = n/N = g_i \exp(-G_f/kT) = \\ = g_i \exp(S_f/k) \exp(-\varepsilon_f/kT), \qquad \text{(VI.51)}$$

где g_i — статистический вес, G_f — свободная энергия и S_f — энтропия образования вакансий. Максимальная концентрация вакансий C_{T_s} должна достигаться около точки плавления [62], [63] T_s.

Наиболее распространены методы исследования C_{T_s}: 1) по увеличению сопротивления $\Delta\rho$ образца, причем

$$\Delta\rho = m\,(\text{ом}\cdot\text{см}) \exp(-\varepsilon_f/kT); \qquad \text{(VI.52)}$$

2) дилатометрический — по относительному увеличению образца $\Delta l/l$ и периода идентичности кубических решеток $\Delta a/a$:

$$C_T = n/N = 3(\Delta l/l - \Delta a/a); \qquad \text{(VI.53)}$$

3) калориметрический, 4) по измерению термоэлектродвижущих сил [64].

В современной литературе сообщения об определении ε_f и C_{T_s} в металлах весьма многочисленны. Наиболее изучены Al, Au, Ag, Cu, Pt и отчасти Pb. Некоторые из опубликованных в последнее время данных приведены в табл. VI.7.

В литературе обычно подчеркиваются малая погрешность определений (например, для $\varepsilon_f \pm 0{,}02 - 0{,}03$ эв) и хорошая сходимость величин ε_f и C_{T_s} для одного и того же металла. По литературным данным, для самых различных металлов концентрации C_T почти не отличаются и колеблются в пределах от 10^{-3} до 10^{-4}. Как общеизвестный факт отмечается [63], что C_{T_s} для разных металлов лежит между 0,1 и 0,2%.

Согласно [64], при более глубоком рассмотрении нельзя обойтись без сопоставления ε_f со значениями энергии атомизации [5] Ω (т. е. энергии сублимации с образованием одноатомного пара). Для выхода атомов из узла в объеме на грань (111) кубической гранецентрированной решетки с оставлением нижележащей вакансии требуется разрыв 4 связей из 12, т. е. $\varepsilon_f = 0{,}33\ \Omega$. В случае кристаллов Si

с ковалентными связями экспериментальные определения удельной поверхностной энергии [65] хорошо сходятся с рассчитанными [5], исходя из уравнения для аналогичной модели. Для металлов же необходима поправка. Независимо от этого можно принять, что для металлов с плотной упаковкой (кубической гранецентрированной или гексагональной) ε_f пропорционально Ω_T, т. е.

$$\varepsilon_f = p\Omega_T, \qquad \text{(VI.54)}$$

где p — постоянная ($p < 1$), одинаковая для всех металлов этих структур. Отсюда следует важный вывод. Если

$$\lg C_T = -\frac{p\Omega_T}{4{,}575T} + B', \qquad \text{(VI.55)}$$

$$\lg p_T = -\frac{\Omega_T}{4{,}575T} + B'', \qquad \text{(VI.56)}$$

где B' и B'' — энтропийные члены, то, вычитая (VI.56) из (VI.55), получаем

$$\lg C_T = \lg P_T + \frac{(1-p)\,\Omega_T}{4{,}575T} + \Delta B_T. \qquad \text{(VI.57)}$$

Если принять $p = 0{,}33$, $B'_T = 1$ и $B''_T = 6$ (в среднем), то $\Delta B_T = -5$ и

$$\lg C_{T_s} = \lg P_{T_s} + \frac{0{,}67\Omega_T}{4{,}575T} - 5 = \lg P_{T_s} + Z. \qquad \text{(VI.58)}$$

Величина B'' определяется строго для каждого металла. При более глубоком дальнейшем изучении величины B' (взятые из экспериментальных работ, которые мы не считаем в этой части надежными) и p подлежат уточнению. Однако и в виде (VI.58) зависимость $\lg C_{T_s} = f(\lg P_{T_s})$ представляет большой интерес. В [64] были произведены расчеты $\lg P_{T_s}$ (табл. VI.6).

Экспериментальные значения $\lg P_{T_s}$ (*атм*) были пересчитаны по данным, систематически рассмотренным в [40]. Для проверки этих значений были также рассчитаны значения $\lg P_{T_s}$ из величин Ω_{298}. Для реакций $M_{\text{пар}} = M_{\text{тв}} + \Omega$ *ккал/г-ат* следовало ожидать, что во всяком случае до 1500° К алгебраическая сумма интегралов (III.53)

$$\int_{298}^{T} \Delta C_P\, dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P dT}{T}$$

в выражении термодинамического потенциала близка к нулю. Это делает удобным и довольно точным для расчета константы равновесия приближение Улиха (III.99) в виде

$$\lg P_T = -\frac{\Omega_{298}}{4{,}575T} - \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}575}.$$

Таблица VI.6

$\lg P_{T_s}$ и $\lg C_{T_s}$ простых веществ

Простое вещество	T_s, °К	Ω_{298}, *ккал г-ат*	$-\frac{\Omega_{298}}{4{,}575\,T}$	$-\frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}575}$	$\lg P_{T_s}$ рассч.	$\lg P_{T_s}$ эксп.	Z	$\lg C_{T_s}$ рассч.
Ga[1]	303	64,7	—46,7	+6,6	—40,1	—40,0	+21,8	—18,2(?)
Sn[1]	505	72,2	—31,3	+6,1	—25,2	—25,2	+16,0	— 9,2(?)
In[1]	429	56,7	—28,9	+6,3	—22,6	—21,8	+14,4	— 7,4(?)
Li[1]	454	38,4	—18,6	+5,8	—12,8	—12,8	+ 7,5	— 5,3(?)
Pb	601	46,9	—17,1	+5,7	—11,4	—11,4	+ 6,2	— 5,2
Al	932	75,0	—17,6	+7,1	—10,5	—10,6	+ 6,1	— 4,5
Hg	234	14,7	—13,7	+5,1	— 8,6	— 8,7		
Cs	302	18,4	—13,3	+4,8	— 8,5	— 8,6		
Au	1336	87,7	—14,3	+6,9	— 7,4	— 7,6	+ 4,2	— 3,4
Pt	2043	132,8	—14,2	+7,8	— 6,4	— 6,5	+ 3,2	— 3,3
Cu	1356	80,9	—13,0	+6,9	— 6,1	— 6,3	+ 3,4	— 2,9
Nb	2770	172,5	—13,6	+7,9	— 5,7	— 6,1	+ 3,8	— 2,3
Ag	1234	68,1	—12,1	+6,8	— 5,7	— 5,5	+ 2,8	— 2,7
Ta	3270	186,5	—12,5	+7,5	— 5,0	— 5,1		
W	3650	201,9	—12,1	+7,3	— 4,8	— 4,4	+ 2,6	— 1,8
Cd	594	26,8	— 9,9	+6,1	— 3,8	— 3,8	+ 1,4	— 2,4
Zn	693	31,3	— 9,9	+6,2	— 3,7	— 3,7	+ 1,4	— 2,3
Co[2]	1768	83,1	—10,2	+7,9	— 3,3	— 2,7(?)		
Ni[2]	1728	81,0	—10,2	+7,9	— 3,3	— 2,6(?)		
Sr	1043	39,1	— 8,2	+5,7	— 2,5	— 2,6		
Ca	1123	42,1	— 8,2	+5,9	— 2,3	— 2,4	+ 0,4	— 2,0
Mg	2176	93,3	— 9,4	+7,8	— 1,6	— 2,0	+ 0,4	— 1,6
Lu[3]	1934	76,4	— 8,3	+7,0(?)	— 1,3	— 1,6(?)		
		94,7	—10,1		— 3,1			
Gd[3]	1600	51,7	— 7,1	+7,0(?)	— 0,1	— 0,6(?)		
		83,6	—11,4		— 4,3			

[1] Расчеты C_{T_s} для Ga, Sn, In, Li ориентировочны, ибо данные по упругостям пара ненадежны, а структуры не являются плотными упаковками.

[2] Упругости пара Co и Ni по [40], по-видимому, завышены. Это следует из того, что рассчитанные значения $\lg P_T$ значительно меньше экспериментальных, и из того, что величины $\lg C_{T_s}$ на основе $\lg P_{\text{эксп.}}$ выпадают из ряда (в сторону завышения).

[3] Вызывают интерес высокие согласно [40] упругости пара Lu и Gd. Однако этим данным полностью противоречат гораздо более высокие значения Ω_{298} согласно [101], что ведет к выводу, что упругости пара Lu и Gd должны быть на несколько порядков меньше. Вопрос остается открытым.

Действительно, в большинстве случаев расхождение между $\lg P_{T_s}$, вычисленным и полученным в эксперименте (табл. IV.7), находится в пределах +0,2, за исключением In (явная экспериментальная ошибка), Nb, Co, Ni и Mg (экспериментальные ошибки, особенно для Co, Ni, Gd и Lu, очевидны).

Далее, для ряда металлов мы вычислили $\int_{298}^{T_s} \Delta C_P dT$ и нашли Ω_{T_s}. Пересчитанные в электрон-вольтах, они включены в табл. VI.7.

Их сопоставление с величинами $\varepsilon_{f\,s\,\text{эксп.}}$ позволило найти величины p (табл. VI.7). Интересно, что для разных металлов $p = 0{,}33 \pm 0{,}9$. Это хорошее совпадение не следует пока переоценивать.

Величины Z и $\lg C_T$, рассчитанные по уравнениям (VI.57) и (VI.58), приведены в табл. VI.6. В табл. VI.7 приведены отвечающие им концентрации вакансий, рассчитанные и найденные экспериментально.

Из табл. VI.6 вытекает, что для металлов, стоящих в ее верхней и нижней частях, значения $\lg P_{T_s}$ различаются на 36 порядков и, следовательно, при $p = 0{,}33$ концентрации вакансий должны были бы различаться на 12 порядков. Наибольшие концентрации вакансий должны наблюдаться у Cr, Mg, Ca, Nb, W, Zn, Cd, тогда как в литературе изучались металлы средней и верхней частей таблицы, выбранные без учета изложенных выше взаимосвязей.

Вопреки [62], [63] величины N' и n', как и следовало ожидать, различаются очень сильно — примерно на 7 порядков (табл. VI.7).

Таблица VI.7

Сопоставление экспериментальных данных по максимальным концентрациям вакансий в простых веществах с рассчитанными по [64]

Простое вещество	E_1, эв[1]	Ω_{T_S}, эв [64]	p_{cp} [64]	C_{T_S} эксперим.[2]	C_{T_S} рассч. по [64]	N' [64]	n' [64]
Pb	0,59	2,0	0,29	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}8 \cdot 10^{7}$	$1{,}6 \cdot 10^{17}$
Al	0,75	—	—	$9{,}4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	0,79	3,21	0,24	—	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{8}$	$3{,}2 \cdot 10^{18}$
	0,76	—	—	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Au	0,94	—	—	—	—	—	—
	0,82	—	—	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
	0,98	3,7	0,25	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{11}$	$2{,}2 \cdot 10^{19}$
	0,95	—	—	—	—	—	—
	0,97	—	—	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Pt	1,2	—	—	10^{-4}—10^{-3}	—	—	—
	1,23	—	—	10^{-4}—10^{-3}	—	—	—
	1,4	5,1	0,26	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{12}$	$3{,}1 \cdot 10^{19}$
	1,39	—	—	—	—	—	—
Cu	1,0	—	—	—	—	—	—
	1,05	3,4	0,28	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{12}$	$9{,}9 \cdot 10^{19}$
Ag	1,09	—	—	—	—	—	—
	1,10	2,9	0,38	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9 \cdot 10^{13}$	$1{,}1 \cdot 10^{20}$
	1,01	—	—	—	—	—	—
	1,06	—	—	—	—	—	—
Cd	—	1,15		—	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9 \cdot 10^{15}$	$1{,}7 \cdot 10^{20}$
Zn	—	1,33	—	—	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}1 \cdot 10^{15}$	$2{,}8 \cdot 10^{20}$
Nb	2,04	7,28	0,28	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$0{,}5 \cdot 10^{-2}$	—	—
W	3,14	7,85	0,40	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	—	—

[1] По различным публикациям.
[2] Пересчитаны в [64].

Из табл. VI.7 вытекает, что рассчитанные концентрации вакансий сходятся с экспериментальными в случае Pt и Au. Но главное в том, что ход рассчитанных концентраций вакансий для разных металлов симбатен ходу упругостей пара (табл. VI.6); они растут от Al к Ag от $3 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$, т. е. в 66 раз. Опубликованные же в литературе данные показывают обратный ход: от $9 \cdot 10^{-4}$ для Al до $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ для Ag, т. е. уменьшение в 5 раз.

Причиной неточности экспериментальных данных является согласно [64] неучет влияния дислокаций и каверн на величины $\Delta\rho$ или $\Delta l/l - \Delta a/a$ и др., отсутствие контроля за плотностью образцов и т. д. Между тем исследуются тянутые (проволочки) и катаные (фольга) образцы, богатые дислокациями. Так как при охлаждении вакансии, подобно облакам Коттрелла, могут выделяться на дислокациях, образуя каверны и т. п., то многократные повторения нагреваний и охлаждения для стабилизации результатов могут приводить и к нагнетанию каверн в кристаллы. В таких случаях отнесение результатов только к вакансиям может приводить к разбросу цифр и сильному отклонению от симбатности между $\lg C_{T_s}$ и $\lg P_{T_s}$ вопреки уравнению (VI.57). Стекание вакансий на дислокациях отмечено и в [55], [56].

§ 22. О МАКСИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ТЕПЛОВЫХ ВАКАНСИЙ В БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Расчет концентрации тепловых вакансий в бинарных соединениях много сложнее, чем в простых веществах. В соединениях $A_{1-x}B_{1-y}$ возможны, как мы знаем, 3 типа распределения вакансий в подрешетках A и B.

1) Из соединения стехиометрического состава AB удаляются одновременно по два иона (атома) противоположного знака, т. е. в подрешетках A и B возникает структура разрыхления: концентрация вакансий $C_A = C_B$, анализируемый состав фазы при этом не меняется:

$$A^{p+}B^{p-}_{\text{тв}} + {}_A[\ ]_z + {}_B[\ ]_z = \frac{1}{1-z} A^{p+}_{1-z}[\ ]_z B^{p-}_{1-z}[\ ]_z. \qquad \text{(VI.59)}$$

Извлеченные из решетки $N_0 z$ атомов A и $N_0 z$ атомов B образуют, дополнительные элементарные ячейки вне первоначального объема. σ_z падает:

$$\sigma_{\text{л}} = \frac{1-z}{1}\sigma_x. \qquad \text{(VI.60)}$$

2) Из соединения стехиометрического состава удаляются одновременно два сорта атомов A и B, но в разных соотношениях. Основой процесса является образование структуры вычитания, которое

дополняется разрыхлением решетки за счет удаления атомов A и B из обеих подрешеток в равных количествах.

3) Из соединения удаляется только один сорт атомов, например B, без разрыхления. Структура вычитания.

В случаях 2) и 3) вакансии, возникшие в структурах вычитания, влияют на плотности σ_π и σ_x, снижая их, поскольку изменяют химический состав в сторону уменьшения формульного веса. Во всех случаях уравнения типа (VI.59)—(VI.60) не учитывают образования протяженных дефектов и не полностью отражают соотношения плотностей σ_π и σ_x.

Здесь мы рассмотрим количественную интерпретацию процесса образования структур разрыхления. Этот вопрос освещен в литературе с позиций статистической термодинамики [58], [66].

При абсолютном нуле равновесная концентрация тепловых вакансий в монокристалле равна нулю. С повышением температуры за счет знакомого нам механизма возникают в данном случае двойные вакансии в подрешетках A и B: ${}_A[\ ]_B[\ ]$. Двойные вакансии могут диссоциировать по уравнению

$$A^{p+}B^{p-} + z_A[\ ]_B[\ ] = A^{p+}{}_A[\ ]_z B[\ ]_z B^{p-}({}_A[\ ]_B[\ ])_z = {}_A[\ ]_z + {}_B[\ ]_z.$$

Однако степень диссоциации здесь нас не интересует, ибо нам безразлично, находится ли пара вакансий в решетке рядом, или разъединена. (О степени диссоциации вакансий см. например [58].)

Температурная зависимость максимальной концентрации двойных вакансий, по Мотту и Герни [58], определяется выражением

$$C_м = \frac{n}{N} A \exp\left(-\frac{E_{AB}}{2kT}\right), \qquad (VI.61)$$

где $n \ll N$, E_{AB} — энергия образования двойных вакансий. Как показали Мотт и Герни [58], предэкспоненциальный множитель A для ионных кристаллов, например галоидов, в случае дефектов Шоттки может достигать значений $10^2 \div 10^4$. (В случае дефектов Френкеля множитель A принимается значительно меньшим, см. [66], гл. 2.)

Вычисление E_{AB} для галогенидов было осуществлено школой Мотта через нахождение электростатического потенциала φ, являющегося мерой энергии поляризации решетки в возникшем вакантном узле. На этой основе рассчитывается энергия удаления грамм-атома A, т. е. E_A; энергия удаления грамм-атома B, т. е. E_B, и, наконец, $E_{AB} = E_A + E_B - 2U_{AB}$ [66]. Результаты ряда работ сведены в табл. VI.8.

Рассматриваемый подход требует осторожности в оценке результатов и за 25 лет не был распространен на другие вещества.

Таблица VI.8

Результаты расчета E_{AB} для галогенидов по методу Мотта и др. (см. [66])

Соединение	U_{298}, ккал/ф. в.	E_{AB} рассч.		E_{AB} эксперим.	
		ккал/ф. в.	a_U^*	ккал/ф. в.	a_U
LiF	240,1	54,0	0,225	62,5	0,261
AgCl	210,0	45,8	0,228	—	—
NaCl	183,1	43,0	0,235	47,5	0,246
NaBr	174,6	46,5	0,266	—	—
KCl	165,4	48,0	0,290	48,5	0,293
KBr	159,3	44,5	0,285	55,5	0,335

* $a_U = \dfrac{E_{AB}}{U_{298}}$.

В связи с трудностью расчета E_{AB} исходя из физических моделей структуры кристаллического поля решетки в [67] представилось целесообразным для хотя бы п р и б л и ж е н н о й оценки E_{AB} исходя из значений энергии атомизации Ω_{AB} вычислить энергии сублимации S_{AB}. После этого оценить возможное значение $E_{MO} = \varphi(S_{AB})$.

С этой целью будем исходить из кругового процесса по Ормонту (рис. VI.21). Решетке AB сообщается энергия S_{AB}, испарения моля AB : $AB_{тв} = AB_{пар}$; затем энергия D_{AB} диссоциации моля $AB_{пар} = A_{пар} + B_{пар}$ (в основных состояниях). Тогда $\Omega_{AB} = S_{AB} + D_{AB}$ (рис. VI.21) или

$$S_{AB} = \Omega_{AB} - D_{AB}. \qquad (VI.62)$$

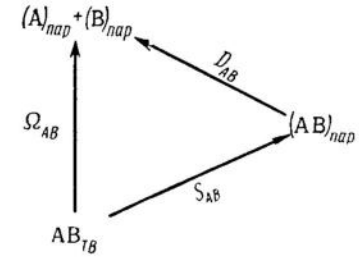


Рис. VI.21. Круговой процесс $\Omega_{AB} = D_{AB} + S_{AB}$

В настоящее время значения D_{AB} для многих молекул найдены разными методами, критически оценены и табулированы [68]. Значения Ω_{AB} находятся из термодинамических справочных данных (§ IV.24). Поэтому расчет величин S_{AB} и значений $a_S = S_{AB}/\Omega_{AB}$ может быть осуществлен с достаточной точностью.

Поскольку структуры с 15% незанятых объемов, произвольно приписанных вакансиям, были найдены (см. § II.1) у «TiO», в связи с чем эти объекты вызвали в литературе особый интерес, в [67] проведены расчеты Ω_{MO} и S_{MO} для ряда оксидов со структурой NaCl. Данные сопоставлены в табл. VI.9.

Таблица VI.9

Соотношение между энергией сублимации и энергией диссоциации для ряда оксидов и вычисленные по [67] значения максимальных концентраций двойных вакансий

Оксид МО	Ω_{MO}	D°_{MO}	a_D	S_{MO}	a_S	E_{MO}	a_E	$\lg C_{MO\,(298)}$
MgO	238,9	101,0 (86)	0,424 (0,36)	137,9 (152,9)	0,576 (0,64)	55,2	0,231	—16.2
SiO	252,3	112,9 (102)	0,447 (0,40)	139,4 (140,8)	0,553 (0,60)	55,8	0,221	—16,5
BaO	239,7	138,0 (131.4)	0,577 (0,551)	101,7 (108,3)	0,423 (0.45)	40,7	0,170	—10,9
CaO**	253,7	115,4	0,455 (0,38)	138,3 (160,7)	0,545 (0,62)	55,3	0,218	—16,3
TiO	296,7	157,0	0,529	139.3	0,471	55,6	0,187	—16,4
VO	284,5	149,6	0,523	135,9	0,477	54,4	0,191	—15.9
MnO	219.6	97,0	0,443	122,6	0,557	49,0	0,223	—14,0
FeO	220,0	97,0	0,441	123,0	0,559	49,2	0,223	—14,05

* По [68], в скобках по [100]. ** Ca — Fe — элементы одного периода.

В таблице приведены значения $a_D = D_{MO}/\Omega_{MO}$ и $a_S = S_{MO}/\Omega_{MO}$. Ход величин a_D и a_S представляет немалый интерес. Во-первых, если бы характер химической связи и строение электронных оболочек во всех этих веществах были одинаковыми, то можно было бы ожидать примерно одинаковых значений a_D и соответственно a_S для всех оксидов щелочноземельных металлов. Но оказывается, что по мере увеличения радиусов «катиона» в ряду MgO—BaO величины a_D растут и, значит, величины a_S падают (рис. VI.22).

Соотношение a_D и a_S является своеобразным индикатором характера химической связи (о чем см. ниже). И все же бросается в глаза слишком высокое значение a_D, получающееся, если принять $D_{BaO} = 138$ *ккал/моль* [68]. Замечание в [67] аналогичного содержания вызвало проверку и подтверждение этого вывода *.

Во-вторых, интересно, что, например, в ряду MgO—BaO значения a_D растут (рис. VI.22). Если бы связи были чисто ионными, скорее можно было бы ожидать обратного хода. Дело в том, что маленький катион сильнее поляризует электронное облако аниона и с переходом от кристалла к молекуле с уменьшением числа соседей от 6 до 1 сильно односторонняя поляризация дала бы положительный инкремент в значение D_{MO}. Обратный ход заставляет предположить, что связь довольно далека от ионной и что дисперсионные

* Выпадение BaO из ряда щелочноземельных оксидов за последнее время подтверждено также в нескольких публикациях в J. of Chem. Phys. и обсуждено в докладе автора на III Всес. совещ. по калориметрии (Москва, январь 1966).

силы в случае BaO (§ IV.16) способствуют скачкообразному росту a_D.

В-третьих, мы обнаруживаем, что значения a_S для TiO и VO не больше, а значительно меньше (0,471 и 0,475), чем для других оксидов ($a_S > 0{,}5$), несмотря на высокие значения Ω_{MO}.

Если расчет S_{MO} может быть осуществлен с достаточной точностью, то установление зависимости $E_M = f(S)_{MO}$ наталкивается на трудности. Расчет по уравнению, аналогичному (VI.54), т. е. $E_{MO} = pS_{MO}$, тем точнее, чем ближе характер связи к ковалентному (или хотя бы к металлическому). Для этого случая при образовании вакансий $_M[\ ]_O[\ ]$ с выводом двух атомов MO на поверхность (100) требуется разрыв двух связей из десяти, а для создания объемной вакансии — еще двух, т. е. всего четырех ($p = 0{,}4$). Но в этих оксидах связи еще в какой-то мере ионные и поэтому величину $p = 0{,}4$ можно принять лишь как ориентировочную. Тогда $E_{MO} \simeq 0{,}4S_M$ можно оценить (табл. VI.9).

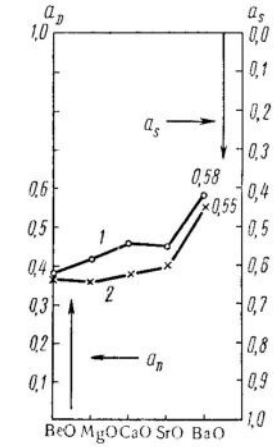


Рис. VI.22. Изменение a_D и a_S для оксидов щелочноземельных металлов:

1 — по [68] и *2* — по [100]

Обобщая эти данные, приходим к выводу, что для BaO $a_E \simeq 0{,}170$ сильно занижено (как следствие высоких a_D); для TiO и VO $a_E \simeq 0{,}189 \pm 0{,}003$, для остальных оксидов (табл. VI.9) $a_E \simeq 0{,}215 \pm 0{,}015$.

Теперь нам остается оценить значения максимальной концентрации двойных вакансий C_{MO}. Следуя Мотту и Герни, примем значение предэкспоненциального множителя 10^2—10^4. Из этих двух пределов выберем максимальный, верхний. Тогда

$$\lg C_{MO\,(298)}^{\text{максим.}} = -\frac{E_{MO}}{2 \cdot 4{,}575 \cdot 298} + 4 = -\frac{E_{MO}}{2726} + 4. \qquad \text{(VI.63)}$$

Результаты расчетов $C_{MO(298)}$ сведены в последнем столбце табл. VI.9. С переходом к 1273° K для TiO

$$\lg C_{MO\,(298)}^{\text{максим.}} \simeq -0{,}3668E_{MO} + 4 \simeq -\frac{56\,500}{9{,}15 \cdot 1273} + 4 \simeq$$

$$\simeq -4{,}85 + 4 \simeq -0{,}85$$

и $C_{MO} = 0{,}14$, т. е. 14%. Таким образом, если принять для выявления максимально возможной концентрации тепловых вакансий при 300° K максимальное значение $A = 10^4$, получается, что $C_{MO(298)}$ порядка $10^{-16} = 10^{-14}$%. При температуре же отжига TiO (1273° K):

$C_{\text{МО}(1273\,^\circ\text{К})}$ — порядка 14%. Такое слишком хорошее совпадение могло бы дать повод к тому, чтобы приписать 15% незапятого объема решетки TiO «закаленным» (неравновесным) вакансиям. Но все же к этому прямых оснований нет (§ VI.21), тем более, что при синтезе по реакции $TiO_2 + Ti = 2TiO$ должно иметь место сжатие:

$$\frac{\Phi.\,B_{TiO_2}}{\sigma_{x,\,TiO_2}} + \frac{\Phi.\,B_{Ti}}{\sigma_{x,\,Ti}} - \frac{2\Phi.\,B_{TiO}}{\sigma_{x,\,TiO}} = \Delta V;$$

$$\Delta V = \frac{79{,}90}{4{,}26} + \frac{47{,}90}{4{,}50} - \frac{2\cdot 63{,}90}{4\cdot 917} = 1{,}49\ см^3.$$

Иначе говоря, на 27,49 $см^3$ исходного молекулярного объема получилось в итоге вещество, занимающее практически лишь 26 $см^3$, т. е. 1,49 $см^3$ могут быть захвачены твердым TiO в виде не только вакансий, но и прежде всего микрокаверн.

В [69] содержатся первые результаты экспериментальной проверки выводов [67]. Были получены синтезом из нитратов магния образцы окиси магния тоже с почти 15%-ным содержанием незанятых объемов. В этом случае никаких возможностей стабилизации решетки за счет перекрывания $3d$- и $4s$-зон металла нет. Качественно наличие микрокаверн обнаружено рентгенографическим методом.

§ 23. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ. КЛАССЫ ЧИСТОТЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Диаграммы состояния полупроводниковых систем. Современный физико-химический анализ рассматривает как практически реальный случай диаграммы состояния рис. II.10 и следующие, в которых масштаб по абсциссе никогда не бывает крупнее чем 1—0,1%. Это обосновано тем, что с изменением состава на 0,01 ат.%, как это обычно бывает в случае металлов и сплавов, изменение свойства н е з а м е т н о. Но полупроводниковые диаграммы состояния отличаются тем, что свойства полупроводниковых фаз иногда чувствительно изменяются при изменении состава на 10^{-6} и даже 10^{-8}. Столь значительное влияние примесей другого сорта атомов обосновано в § IV.9 на примере влияния следов примеси As на свойства Ge и Si. Это означает, что диаграммы состояния, показанные на рис. II.10 и следующих, в случае полупроводников нуждаются в изменениях. Вертикальные линии, отвечающие «чистым» A, B и AB, практически расширяются в целые области твердых растворов, как если бы мы разглядывали диаграмму рис. II.10 и следующих в лупу с увеличением в миллион раз.

Эта особенность полупроводниковых фаз требует изменения масштаба по абсциссе в 10^5—10^6 раз. Так как осуществить подобное

изменение для всей диаграммы невозможно, то в литературе предложены диаграммы двух типов. Первый применяется в работах, например, голландских исследователей [38], в частности в их диаграмме плавкости сульфида свинца (рис. VI.23, *a*). Масштаб по абсциссе — логарифмический. Таким образом, диаграмма плавкости системы Pb—S резко увеличена в области соединения $Pb_{1-x}S_{1-y}$. По абсциссе откладывается не значение x (ат.% серы или свинца, считая от 0 ат.%, например от Pb, как обычно), а значение разности $x_{Pb}-x_S$ от точки, отвечающей PbS в сторону, где свинца больше, и x_S-x_{Pb} в сторону, где серы больше, т. е. откладывается избыток одного из компонентов. Этот тип диаграммы имеет с нашей точки

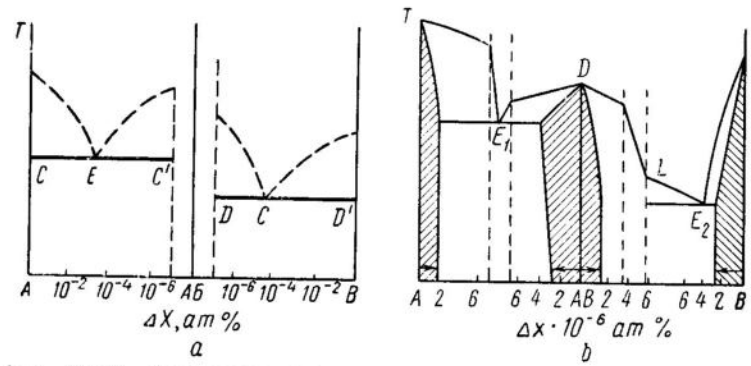


Рис. VI.23. Диаграмма состояния систем, содержащих полупроводниковые фазы:

a — с логарифмическим масштабом по абсциссе [38], *b* — диаграмма по [12]

зрения один существенный недостаток — исследователь быстро выходит за пределы интересующей его области.

На рис. VI.23, *b* представлена частично крупномасштабная диаграмма плавкости, предложенная в [12]. На этой диаграмме откладывается содержание Δx второго компонента в единицах 10^{-6} ат.% B, считая от A вправо; содержание $x\cdot 10^{-6}$ ат.% A, считая от B влево, и $\Delta x\cdot 10^{-6}$ ат.% от AB в обе стороны, т. е. масштаб обычный, равномерный, но в миллионных долях ат.%. Не представляющая интереса бóльшая часть диаграммы вырезается, что показано вертикальным пунктиром, характер вырезанной части диаграммы показан: в левой части между A и AB имеется эвтектическая точка E_1, в правой части между AB и B — монотонный спад температур плавления от AB к эвтектике E_2. При таком способе построения диаграммы состояния в крупном масштабе представлены собственно лишь интересующие нас в данном случае крайне узкие области гомогенности, отвечающие Δx вблизи AB и x вблизи A или B.

Классы чистоты полупроводников. Исключительная чувствительность полупроводников к следам примесей влечет за собой ряд чисто

технологических и экономических следствий из необычной диаграммы состояния. Одним из важнейших является поставленная в неслыханном до сего времени аспекте проблема особочистых веществ для полупроводниковой техники. В самом деле, если, как это было до самого последнего времени, свойства фаз практически не изменяются с добавлением примесей в концентрации, меньшей 10^{-2} %, то вещества с суммарным содержанием последних в 10^{-2} % (т. е. с содержанием основного вещества 99,99%) являются вполне чистыми для научных и практических целей. Но уже промышленность мирного использования атомной энергии поставила на повестку дня в сороковых годах нашего века задачу очистки ряда веществ от некоторых примесей (например, имеющих высокие сечения захвата нейтронов, типа бора) до содержания их порядка 10^{-5}—10^{-6} %. И лишь полупроводниковая техника впервые столкнулась с необходимостью в иных случаях довести содержание примесей до 10^{-6}—10^{-8}%. В [12], [70] была принята на ближайшие годы нижняя граница содержания примесей 10^{-10} %. Там указывалось, что чистый полупроводник с шириной запрещенной зоны в 1 *эв* имеет при комнатной температуре в зоне проводимости примерно 10^{11} электронов на 10^{23} атомов в 1 $см^3$. Если каждый атом примеси, концентрация которой равна 10^{-10} ат.%, отдаст в зону проводимости 1 электрон, то всего будет отдано $10^{23}/10^{12} = 10^{11}$ атомами примеси 10^{11} электронов, что соизмеримо с исходной концентрацией электронов в зоне проводимости беспримесного полупроводника. Очевидно, что граница чувствительности к примесям, смещаясь в ту или другую сторону, в зависимости от ширины запрещенной зоны полупроводника и от условий его применения лежит в среднем около 10^{-10} ат.%.

Здесь необходима оговорка: далеко не все отрасли полупроводниковой электроники нуждаются в столь чистых полупроводниках. Так, для производства термоэлектрогенераторов, термисторов и других пригодны, а по экономическим соображениям более целесообразны полупроводники менее высокой чистоты. Но, например, для приборов, работающих на принципе использования свойств p — n-переходов — диодов, транзисторов, оптических квантовых генераторов, требуются материалы повышенной чистоты. И даже для легирования приходится использовать иной раз весьма чистый материал.

Исходя из этого, в [12], [70], стр. 108 было предложено разбить особо чистые материалы для полупроводниковой техники на классы чистоты, приведенные и охарактеризованные в табл. 10. Эти классы чистоты были приняты как союзный стандарт.

Таблица VI.10 нуждается в следующих комментариях. Характеристика чистоты вещества по содержанию основного компонента возможна в настоящее время только до 99,99%. Даже 99,999% охарактеризовать современными аналитическими методами нельзя или можно в редких случаях. Поэтому классы чистоты А1 и А2,

относящиеся к веществам 99,9% и 99,99%, ограничивают вещества с подобными характеристиками. Нередко встречающиеся в научной литературе и особенно в заводских технических требованиях на материалы характеристики вроде 99,9999% ошибочны, так как они невыполнимы.

Таблица VI.10

Классы чистоты особочистых веществ и полупроводников по [12], [70]

Маркировка		Содержание основного компонента, %		Содержание определяемых примесей, %
класс чистоты	цвет	реальное	условное*	
А1	коричневый	99,0—99,9		1,0—0,1
А2	серый	99,9—99,99		10^{-1}—10^{-2}
В3	синий		(99,99—99,999)	10^{-2}—10^{-3}
В4	голубой		($99,9_29$—$99,9_39$)	10^{-3}—10^{-4}
В5	темно-зеленый		($99,9_39$—$99,9_49$)	10^{-4}—10^{-5}
В6	светло-зеленый		($99,9_49$—$99,9_59$)	10^{-5}—10^{-6}
С7	красный		($99,9_59$—$99,9_69$)	10^{-6}—10^{-7}
С8	розовый		($99,9_69$—$99,9_79$)	10^{-7}—10^{-8}
С9	оранжевый		($99,9_79$—$99,9_89$)	10^{-8}—10^{-9}
С10	светло-желтый		($99,9_89$—$99,9_99$)	10^{-9}—10^{-10}

* Вместо x знаков 9 пишется для сокращения 9_x, например $99,9_59$ означает 99,999999.

Классы чистоты В3—В6 и С7—С10 характеризуют чистоту лишь по содержанию определяемых примесей. Следовательно, если сумма примесей всех элементов составляет, допустим, 10^{-6} %, то по разности можно условно принять, что содержание основного вещества составляет 100—10^{-6} %. Но осуществить определение всех элементов периодической системы обычно является нереальным. Поэтому для практических целей ограничиваются характеристикой содержания «определяемых» примесей, заданных в технических требованиях. Число таких контролируемых примесей обычно 10—20. Применяя, например, спектральный и спектрохимический методы анализа (а иногда и другие), можно уверенно сказать, что и многие иные элементы (числом 40—50) содержатся в концентрациях ниже 10^{-2}—10^{-3}%. Но тем не менее, как правило, их суммарная концентрация, равная, например 10^{-3} %, не позволяет утверждать, что содержание основного компонента больше, чем 99,99%, ввиду возможности присутствия не определенных компонентов, например кислорода.

Характеристики концентраций примесей, отвечающих классам В, обычно не требуют особых разработок и отвечают тривиальным методам новой аналитической техники последнего десятилетия. Напротив, характеристики концентраций примесей, отвечающих классам С, обычно требуют доработки или хотя бы проверки аналитических методик, а иногда и специальной разработки последних. Наиболее перспективными путями определения примесей в концентрациях 10^{-8}—10^{-10}% являются радиоактивационный (нейтронографический и др.), масс-спектрометрический и т. д.

С повышением класса чистоты на 1 ступень стоимость изготовления килограмма вещества увеличивается в 10—100 раз ввиду необходимости разработок новых технологических и аналитических методик, применения специальной аппаратуры и тары, а иногда полной перестройки цехов и даже строительства новых промышленных предприятий. Кроме того, для таких разработок требуется иной раз значительное время. В подобных случаях темпы развития новой техники могут быть замедлены во много раз по техническим и экономическим причинам. Поэтому составление технических требований и технических условий на предприятиях полупроводниковой электроники должно считаться весьма ответственным делом и всесторонне продумываться. Необоснованное завышение требований, начиная с классов В4—В5, следует рассматривать как безответственный шаг, который дорого обходится народному хозяйству.

§ 24. НЕКОТОРЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОИЗВОДСТВУ ОСОБОЧИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ТЕХНИКИ

Наиболее распространено мнение, что получение особочистых веществ — это прежде всего проблема глубокой очистки менее чистых фаз того же состава. Надо сказать, что такое мнение справедливо только отчасти. Вместо того чтобы получать сначала менее чистое вещество, погребая под миллионами атомов кристаллической решетки атомы примеси, во многих случаях разумнее осуществлять получение сразу возможно более чистого вещества.

Основные принципы создания такой технологии процесса сводятся прежде всего к следующему:

1) Исходное сырье по возможности не должно быть полиметаллическим, а методы переработки должны быть по возможности селективными, т. е. позволять разделение компонентов на резко разграниченные фракции по составу.

2) При составлении техноэкономического обоснования при выборе метода переработки нельзя ограничиться только стадиями получения промежуточного продукта даже с чистотой 99,99%, если конечным продуктом является препарат, например, класса В6. Ибо может

оказаться, что конечный продукт обойдется дешевле и его производство потребует более простой и экономичной технологии, если применить метод, дающий несколько более дорогой промежуточный продукт, но с меньшей концентрацией не учитываемых в этом классе (допустим А2) примесей (порядка 10^{-4}%) и более ограниченным их ассортиментом. Поэтому инженер радиоэлектроники (и вообще любой отрасли техники), заинтересованный в наиболее чистых материалах без неожиданных, неконтролируемых примесей, должен всерьез интересоваться исходным сырьем и методами его переработки на металлургических и химических предприятиях. Сам по себе анализ исходного сырья может дать ценные указания для последующего контроля фактического распределения и фактического содержания примесей.

3) При переработке продуктов чистотой классов А и выше подлежат учету и контролю следующие факторы:

а) очистка воздуха в лабораториях и цехах от пыли. Для этого не обязательны установки кондиционирования, иногда можно обойтись дешевыми пылеулавливающими устройствами, разработанными нашей техникой; б) такое устройство вытяжной и приточной вентиляции, которое исключало бы попадание активных газов и пыли из одного помещения в другое; в) такое расположение аппаратуры, чтобы в одном помещении перерабатывались фазы с минимальным количеством посторонних компонентов. В связи с этим большое значение приобретает вопрос о размерах цеха. Конечно, очень импозантно выглядят огромные цеха, напоминающие стадионы. Но если в этих цехах работают с самыми разнообразными веществами, то постепенно происходит заражение всей территории цеха и аппаратуры разнообразными примесями, неизбежными при перегрузке и транспортировке. Это приводит к попаданию посторонних по отношению к сырью и технологическому процессу примесей в особо чистые материалы и к неожиданным сюрпризам при создании полупроводниковых приборов.

Чем чище должны получиться или чем более чистыми должны использоваться материалы, тем больше оснований избегать в данном помещении производственных процессов с посторонними материалами и отказываться от огромных цехов и лабораторий в пользу меньших, изолированных друг от друга помещений. Наконец, пластмассовую арматуру (трубы, краны, светильники и т. п.) следует предпочитать металлической. Светильник должен быть выпуклым (шар, полушарие, груша), лишенным углублений, где могла бы скапливаться пыль. Расположены они должны быть низко, чтобы к ним можно было дотянуться трубой пылесоса, или быть оборудованы системой пылеотсоса.

4) В производствах, где материалом является вода, особое внимание должно быть уделено ее глубокой очистке, например через правильно выбранные ионообменные смолы.

5) Тара для особочистых материалов должна быть из специальных полимерных материалов. Емкость тары подчиняется особым требованиям, ибо ее содержимое должно быть израсходовано в 1—5 приемов во избежание загрязнений при отборе проб (который должен быть строго регламентирован).

§ 25. ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОСОБОЧИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПОВ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМАТИКИ

Генетическая систематика была разработана в 1936 г. [54] как принципиальный подход к выбору путей получения твердых фаз с заданными свойствами. Мы остановимся на ней в той мере, в какой она может дать указания применительно к получению особочистых материалов.

В ней методы получения твердых тел делятся на 4 генетических типа: GI, GII, GIII и GIV. Первые два отвечают укоренившимся в физике представлениям о путях синтеза кристаллов. Остальные два широко использовались в химии для получения в е щ е с т в а (например, AB), но как пути получения к р и с т а л л о в AB с заданными свойствами не рассматривались. В физике же один вид уравнений получения вещества AB приводил к причислению таких процессов к химическим, почему в принятой в курсах физики систематике методов получения кристаллов эти пути не упоминались [7], на что в [54] было указано впервые. См. [102].

Из сказанного следует, что надо различать в химических уравнениях образования соединений в виде твердых фаз две стороны: а) образование в е щ е с т в а AB (обозначенном ниже $\widetilde{AB}$) и б) образование из вещества — к р и с т а л л а: $\widetilde{AB} = AB_{тв}$, иногда идущее одновременно, иногда с некоторым сдвигом во времени.

Ниже звездочкой отмечаются пути получения, представляющие для наших целей наибольший интерес.

Тип GI. Получение кристаллов из имеющегося в системе вещества того же состава:

а) из пара, например $CdS_{1-y} = CdS_{1-y}[\ ]_{y\,кристалл}$;

б) из жидкости * (расплава), например $Ge_{распл} = Ge_{крист}$,

в) из твердого или аморфного вещества *, например $C_{сажа} = C_{графит}$.

К реакциям а) и б) мы вернемся в следующем параграфе. Реакции типа GI в) часто идут в присутствии катализаторов и следует выбирать такие, коэффициент распределения которых позволяет легко удалять их в производстве полупроводников.

Тип GII. Получение кристаллов из имеющегося в системе вещества того же состава, но в растворенном состоянии:

а) растворитель не входит в решетку кристалла, например $KCl_{aq} = KCl + aq$ (aq означает водный раствор);

б) растворитель входит в решетку кристалла, например $LiCl_{aq} = LiCl\ 2H_2O + aq$.

Поскольку в полупроводниках типа GII следы растворителя могут входить не только в узлы, но и в протяженные дефекты, особенно в микрокаверны, для полупроводников практически тип GIIa переходит в тип GIIб и с этим необходимо заранее считаться. Если осуществлять кристаллизацию AB из раствора в A, где имеется избыток компонента A, кристалл же является фазой переменного состава, например $AB_{1-y}[\ ]_y$, то вхождение A в решетку кристалла влечет за собой увеличение значения индекса y и обычно (исключением является, например, теллурид цинка [94]) концентрации заряженных вакансий в подрешетке B. Пример — кристаллизация InSb из расплава в In или в Cd. Тип GII может оказаться очень удачным при необходимости, например, легирования кристаллизующегося полупроводника InSb растворителем (например, Cd).

Следующие типы предусматривают кристаллизацию вещества, образующегося одновременно в результате параллельно идущей химической реакции.

Тип G II. Получение кристалла из вещества, образующегося одновременно в результате химической реакции, идущей вне объема роста кристалла (например, $A + B = \widetilde{AB}$; $\widetilde{AB} = AB_{тв}$):

а) вещество кристалла образуется во всем реакционном объеме путем взаимодействия газов, паров или растворов, например:

из пара: $Cd_{пар} + \frac{1}{2} S_{2\,пар} = \widetilde{CdS}$; $\widetilde{CdS} = CdS_{тв}\downarrow$;

из раствора: $PbCl_{2\,aq} + H_2S_{aq} = \widetilde{PbS} + 2HCl$;

$$\widetilde{PbS} = PbS_{тв}\downarrow.$$

Кристаллическая фаза выпадает в этих случаях очень мелко дисперсной, причем в ряде случаев следует правилу ступеней (см. § V.4), т. е. сначала выделяется метастабильная форма. Вызвано это тем, что при протекании реакции сразу во всем объеме возникают миллиарды зародышей, растущие одновременно. В большинстве случаев на зародыши ничтожной величины налетают не только отдельные ионы или молекулы, но и конгломераты возникающего в аморфной форме вещества в виде мельчайших новообразований. На поверхности кристаллического зародыша они образуют разно ориентированные блоки — мозаику, быстро зарастающую веществом, поскольку одновременно в системе реагируют и газы.

Получается мелкодисперсная плохо рекристаллизованная кристаллическая фаза, иногда с сорбированными газами;

б) вещество кристалла образуется на достаточно нагретой стенке сосуда, а затем на грани кристалла, растущего из вещества, возникающего при налетании молекул газа на горячую стенку (грань) твердой фазы.

Этот путь приводит к образованию компактного поли- или монокристаллического материала с десорбированными газами. Например:

$$SiH_4 + [Ta]_s = [Ta]_s + \widetilde{Si} + 2H_2;$$
$$[Ta]_s + \widetilde{Si} = [Ta]_s Si_{кр}$$

или

$$SiI_4 + [SiO_2]_s = [SiO_2]_s + \widetilde{Si} + 2I_2;$$
$$[SiO_2]_s + \widetilde{Si} = [SiO_2]_s Si_{кр}$$

$[Ta]_s$ или $[SiO_2]_s$ означает «стенка» из тантала, соответственно из кварца. Практически в колбу, где проходит нагретая до каления танталовая лента, играющая роль стенки, пропускают пар SiH_4 с инертным газом или без него. Кремний оседает на «стенке». Или сквозь колбу пропускается кварцевая трубка (нагреватель), внутри которой проходит платиновая или хромоникелевая лента, на которой разлагается SiI_4.

При кристаллизации по типу GIII б) возникает компактный и хорошо кристаллизованный материал со значительно меньшим количеством протяженных дефектов. В [54] отмечалось, что, например, окись хрома можно получить по типам GIII а) и GIII б) в виде совершенно различных, абсолютно непохожих материалов.

По GIII а) $2CrCl_{3\,пар} + 6H_2O_{пар} = \widetilde{Cr_2O_3} + 6HCl$; $\widetilde{Cr_2O_3} = Cr_2O_3$.

По GIII б) $2CrO_2Cl_2$ (хлористый хромил) пар $+ [SiO_2]_s = \widetilde{Cr_2O_3} + \frac{1}{2} O_2 + 2Cl_2$;

$\widetilde{Cr_2O_3} = Cr_2O_3$ (поли- или монокристаллы).

В первом случае выпадает светло-зеленый, мажущий, похожий на пудру порошок с большой сорбирующей поверхностью. Во втором случае на нагретой до 600° С стенке образуются темно-зеленые, почти черные кристаллы окиси хрома, приближающиеся по твердости к корунду, царапающие кварц и топаз. Количества сорбированных на поверхности и в объеме последнего газов минимальны. Многократной перегонкой хлористого хромила (легко летуч) препарат может быть хорошо очищен и явиться таким образом источником особочистого Cr_2O_3.

Тип GIV. Кристалл растет из кристалла или аморфного вещества другого химического состава, т. е. в результате химической реакции, протекающей в пределах объема роста кристалла. Это практически чрезвычайно важный тип образования кристаллов:

а) диссоциация исходных кристаллов или аморфных веществ с выделением части вещества: $AB = \widetilde{A} + B$; $\widetilde{A} = A_{крист}$, например

$$Mg(NO_3)_2 = \widetilde{MgO} + N_2O_4 + {}^1/_2O_2; \qquad \widetilde{MgO} = MgO_{крист}$$
$$2Cr(OH)_{3\,аморф} = \widetilde{Cr_2O_3} + 3H_2O_{пар}; \quad \widetilde{Cr_2O_3} = Cr_2O_{3\,крист}$$

б) взаимодействие исходных кристаллов в процессе диссоциации с диффундирующим компонентом реакции также сопровождающееся потерей части вещества: $AB + C = \widetilde{A} + BC$; $\widetilde{A} = A_{тв}$. Например,

$$NH_4VO_3 + H_2 = \widetilde{VN} + 3H_2O; \quad \widetilde{VN} = VN_{крист},$$

или

$$NH_4VO_3 + NH_3 = \widetilde{VN} + 3H_2O + {}^1/_2N_2 + {}^1/_2H_2,$$
$$\widetilde{VN} = VN_{крист};$$

в) поглощение кристаллом других веществ $A_{тв} + B_{газ} = \widetilde{AB} = AB_{тв}$. Например,

$$CaCl_{2\,крист} + 8NH_3 = [Ca(NH_3)_8]Cl_{2\,крист}.$$

Способы а) и б) следует считать исключительно важными для полупроводниковой техники. Мы здесь ограничимся примерами из области техники жаропрочных соединений. Получение нитрида ванадия производилось ранее при температурах выше 2500° С накаливанием окиси с углем в присутствии азота в графитовой высокотемпературной печи. При этом происходило загрязнение нитрида углеродом и кислородом, не говоря о других примесях. В [49, стр. 546] и приведенной там литературе описана методика получения нитрида ванадия разложением ванадата аммония при температуре 400° С, что осуществляется в стеклянной аппаратуре, причем можно исходить из особо чистого ванадата и при столь низких температурах получить из него особо чистый нитрид ванадия, который затем может быть рекристаллизован при $T = 1000 - 1100°$ С в кварцевой аппаратуре. Аналогично в [49, стр. 543] описан метод получения нитрида титана взаимодействием $TiCl_4 + 4NH_3 = Ti(NH_2)_4$ с последующим разложением тетрамида титана до нитрида титана. Первая стадия реакции идет при $T = -10°$ С, вторая — при $+400°$ С в стеклянной посуде. Если исходить из многократно перегнанного хлорида титана, то можно получить особочистый нитрид, опять-таки при низких температурах. Подобные методы воспроизведены в публикациях Хана [72], Мюнстера [73] и других с ссылкой на советские работы.

Очень важно, что при осуществлении этих методик нами было открыто «нарушение» закона Аррениуса (см. § V.54). *Скорость реакции* низкотемпературного оксинитрида ванадия с аммиаком в процессе восстановления ванадата аммония *с температурой падает, поэтому для быстрейшего ее проведения излишний нагрев нецелесообразен.* Причина этого странного на первый взгляд нарушающего закон Аррениуса явления состоит в том, что при низкой температуре возникают (за счет удаления атомов из прежнего объема кристалла) большие не занятые атомами внутренние объемы — микрокаверны и т. п. Обладая огромной поверхностью со структурой, называемой скелетной, такая фаза реагирует с газом-восстановителем очень быстро, ибо

в величину константы скорости входит величина поверхности раздела [см. уравнения (V.15) и (V.16)]. Если величина поверхности раздела увеличивается всего в миллион раз (для чего достаточно уменьшение размеров L зерна всего на 3 порядка, например от 1 до 10^{-3} *мм*), то скорость реакции увеличивается в миллион раз. Чтобы скомпенсировать обратный эффект (уменьшения поверхности) при энергии активации реакции $\cong 60\,000$ *кал/моль*, необходимо в соответствии с законом Аррениуса (V.11) повышение температуры от 400° С до

$$T_2 = \frac{A}{\frac{A}{T_1} - 4{,}575 \lg \frac{k_2}{k_1}} = \frac{60\,000}{89{,}2 - 27{,}5} = \frac{60\,000}{61{,}7} \cong 970^\circ \text{ К} \quad \text{(см. § V.5)}.$$

Методы синтеза через скелетные структуры, таким образом, позволяют ввиду очень высокой реакционной способности скелетных твердых фаз резко снизить температуры реакций, сделать простым и экономически выгодным технологический процесс получения особо чистых веществ. Если очень большая поверхность скелетных структур, как обычно бывает, не нужна и даже вредна (ибо, легко сорбируя посторонние газы и пары и легко вступая с ними в реакцию, они могут улавливать примеси), то необходима их рекристаллизация (тип GI 3). Отметим, что с точки зрения электрофизической скелетные структуры (включающие огромные множества микрокаверн и трещин, заполненных воздухом) значительно повышают электрическое сопротивление фаз. Полученные такими методами полупроводники приближаются к диэлектрикам.

§ 26. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Допустим, что в подлежащем глубокой очистке соединении или простом веществе А растворены следы примеси В. Минимум свободной энергии достигается при максимальной энтропии фазы, а это значит, что примесь в равновесных условиях р а в н о м е р н о распределена в фазе А (см. § III.29 и VI.7). Эта трудная задача может быть решена разными путями. Каждый из них может быть реализован различными техническими приемами и в разной аппаратуре. Поэтому техника глубокой очистки представляет сейчас самостоятельную дисциплину, изложение которой на немногих страницах невозможно (далее мы приведем некоторые примеры). Но нас интересует принципиальная сторона дела. С этой точки зрения пути решения задачи могут быть сформулированы коротко. Для этого надо либо а) с к о н ц е н т р и р о в а т ь всю примесь в малой части А (§ VI.26 и VI.27), б) либо п е р е в е с т и п р и м е с ь в с о с у щ е с т в у ю щ у ю ф а з у, состоящую из другого компонента С (§ VI.28).

Путь а), если речь идет только о глубокой очистке, наиболее привлекателен, ибо исключает загрязнения А следами С во время

удаления следов В. Путь б) может представить некоторый интерес в частном случае, если легирование А компонентом С желательно и если реальные концентрации С в А, обеспечиваемые условиями эксперимента, также находятся в желательных пределах.

Сконцентрирование примеси В в малой части А. Решению этой задачи исходя из твердого раствора с равновесным равномерным распределением В в А без изменения агрегатного состояния части вещества А препятствует у в е л и ч е н и е при этом свободной энергии (ибо энтропия процесса сконцентрирования примеси в части фазы отрицательна и $T\Delta S$ п о л о ж и т е л е н). Необходимо изменение агрегатного состояния части фазы А, т. е. образование двухфазной системы $А_{тв} - А_{жидк}$ (расплав), или $А_{тв} - А_{пар}$, или $А_{жидк} - А_{пар}$. Тогда вступает в силу закон распределения (см. § III.16) примеси В между двумя сосуществующими фазами А.

Рассмотрим систему $А_{тв} - А_{расплав}$. Отношение равновесных концентраций C^B примеси В в двух сосуществующих фазах при данной температуре — величина постоянная K^*, называемая коэффициентом распределения (см. § III.16):

$$K^* = \frac{C_S^B}{C_L^B}, \qquad \text{(VI.64)}$$

где C_S^B — концентрация В в твердой фазе, C_L^B — в расплаве.

Расчет молярных долей. Выражение концентраций твердых растворов в молярных (мольных) долях x_A вместо вес. % q_A весьма распространено. Если q_A вес. % А и q_B вес. % В, то $q_A + q_B = 100\%$. Напомним путь пересчета для бинарного раствора А в В. Количество молей (г-атомов) компонентов равно q_A (M_A и q_B) M_B, где M_A и M_B — молекулярные (атомные) веса. Отсюда мольная доля

$$x_A = \frac{\frac{q_A}{M_A}}{\frac{q_A}{M_A} + \frac{q_B}{M_B}}. \qquad \text{(VI.65)}$$

Это общепринятое выражение можно упростить. Из (VI.65) следует:

$$x_A = \frac{\frac{q_A}{M_A}}{\frac{q_A M_B + q_B M_A}{M_A M_B}} = \frac{q_A}{q_A + (100 - q_A)\frac{M_A}{M_B}}. \qquad \text{(VI.66)}$$

Так, например, сплав $q_B = 97$ вес. % Ge ($M_B = 72{,}6$) и $q_A = 3$ вес. % As ($M_A = 74{,}9$) содержит мольную долю As

$$x_{As} = \frac{3}{3 + 97\left(\frac{74{,}9}{72{,}6}\right)} = \frac{3}{103} = 0{,}0291.$$

Очевидно, что коэффициент распределения может быть выражен и в мольных долях x_B, причем термин «мольные доли» применяется и для молярных и для атомных долей:

$$\varkappa^* = \frac{x_S^B}{x_L^B}. \qquad (VI.67)$$

Зависимость коэффициентов распределения от энергии атомизации A и B. В учебниках и монографиях по технологии полупроводников приводятся табличные значения величины коэффициентов распределения разных примесей в различных полупроводниках. Опубликованы работы, связывающие значения коэффициентов распределения K^* и $\varkappa^*$ примеси с величиной энергии связи в кристаллах примеси по сравнению с энергией связи в полупроводнике. На рис. VI.24 приводится зависимость коэффициента распределения примесей в германии (в его точке плавления) от энтальпии сублимации (по Трамбору). Из рис. VI.24 видно, что чем ближе значения энтальпии сублимации примеси и самого германия, тем ближе к единице коэффициент распределения. Термонд, комментируя этот факт, считает его причину неясной (см. [2], стр. 148). С этим согласиться нельзя.

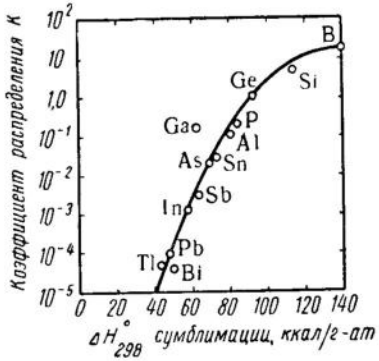


Рис. VI.24. Коэффициенты распределения элементов III и V групп в германии при его температуре плавления (по Трамбору)

Диаграмма плавкости системы A — B и знак логарифма коэффициента распределения. Мы знаем (см. § II. 16), что состав жидкой фазы и кристаллов определяется видом диаграммы плавкости системы A — B. Так как нас интересуют области очень малых концентраций, то для наглядности мы сопоставляем на рис. VI.25 две частично крупномасштабные диаграммы плавкости по [12] (рис. VI.25) для случая бесконечного ряда твердых растворов замещения, когда B более тугоплавок и когда B менее тугоплавок, чем A. В первом случае концентрация B в расплаве (точка L) ниже, чем в сосуществующих кристаллах (точка S), и коэффициент распределения б о л ь ш е е д и н и ц ы ($\lg K^* > 0$); во втором случае — наоборот, и коэффициент распределения м е н ь ш е е д и н и ц ы ($\lg K^* < 0$). То же относится к $\lg \varkappa^*$.

Если диаграмма плавкости эвтектического типа с твердыми растворами при A и B, то добавка примеси, например B, ведет к снижению температур как ликвидуса, так и солидуса (рис. VI.26) и

содержание примеси (B) в расплаве (точка L) всегда больше, чем в твердом веществе (точка S), т. е. коэффициент распределения всегда меньше единицы.

Наиболее благоприятствующий глубокой очистке характер диаграммы состояния. Из рис. VI. 24 следует, что коэффициент распределения примесей в германии может измеряться для различных примесей B величиной от 1 до 10^{-4}. Случаи, когда $\varkappa^*$ ниже 10^{-2}, особенно ниже 10^{-3}, наиболее выгодны, ибо в твердой фазе при первом же разделении должна оставаться примерно только 10^{-2}, соответственно 10^{-3} часть примеси.

С этой точки зрения можно предвидеть, что диаграммы состояния систем, где существует непрерывный ряд твердых растворов типа рис. VI.25, значительно менее выгодны, ибо как бы ни отличались температуры плавления A и B, практически даже в области малых концентраций примеси B, коэффициенты распределения колеблются между 0,8 и 0,4, в крайнем случае 0,1. То же относится к растворам A в B.

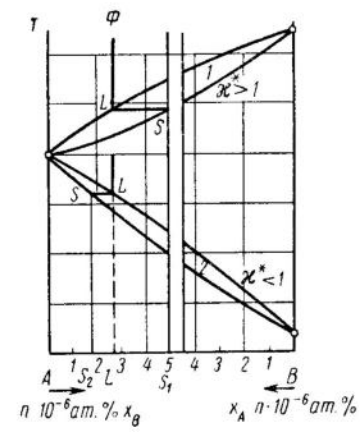


Рис. VI.25. Частично крупномасштабная диаграмма плавкости непрерывных твердых растворов B в A при глубокой очистке по [12]:

1 — компонент B более тугоплавок; $\frac{x_S^B}{x_L^B} \cong \frac{5}{2,8} = 1,78$; 2 — B менее тугоплавок, чем A; $\frac{x_S^B}{x_L^B} \cong \frac{2}{2,8} = 0,72$

Это и понятно, ибо непрерывные твердые растворы образуются в случае близости A и B в термодинамическом и структурном отношениях. По тем же причинам примеси, близкие по энергиям сублимации к германию, лежат на кривой Трамбора в области значений K^* и $\varkappa^*$, близких к 1. Диаграммы состояния с эвтектиками следует считать тем более благоприятными с точки зрения малых значений коэффициента распределения, чем а) у́же область твердого раствора B в A, а значит, чем меньше угол α между кривой солидуса и вертикалью 0 ат.% B, б) чем больше угол β между касательной к кривой ликвидуса в точке L и той же вертикалью 0 ат.% B (сравните рис. VI.26 и VI.27), где даны частично крупномасштабные диаграммы плавкости, и в) чем ближе точка эвтектики E к 100 ат.% B (тем более богат примесью B расплав в точке L по сравнению с твердой фазой в точке S при той же температуре).

Из диаграмм видно, что все же главным условием очень низких коэффициентов распределения является малый угол α и очень узкая область гомогенности твердых растворов B в A. Если, например,

ширина этой области при комнатной температуре вместо 0,5 ат.% становится равной $5 \cdot 10^{-3}$ ат.%, то тем самым атомная концентрация

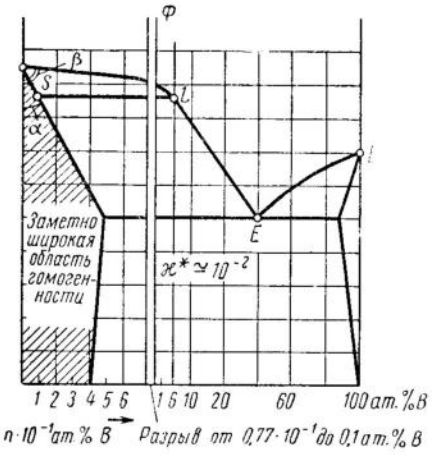


Рис. VI.26. Частично крупномасштабная диаграмма плавкости по [12]. $\varkappa^* = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$

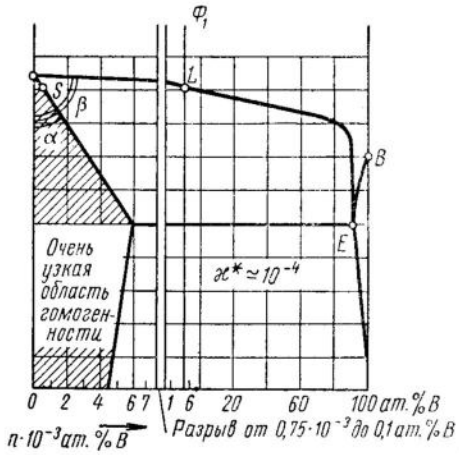


Рис. VI.27. Частично крупномасштабная диаграмма плавкости по [12].

$$\varkappa^* = \frac{0{,}6}{6} \cdot 10^{-3} = 10^{-4}$$

B в $A_{тв}$ уменьшается в 1000 раз. Если же эвтектическая точка E смещается от 10 до 99 ат.% B, то атомная концентрация B в точке L может увеличиться в зависимости от хода кривой плавкости примерно лишь в 10 раз. При благоприятном совпадении обоих факторов коэффициент распределения может упасть до 10^{-3}—10^{-4}. На рис. VI.27 и VI.26 сопоставлены благоприятный и менее благоприятный для малых значений K^* и $\varkappa^*$ типы диаграмм с эвтектической точкой. Надо к этому иметь в виду, что состав жидкой и твердой фаз при кристаллизации зависит от характера последней (закалка, обжиг, и т. п., см. § II.5).

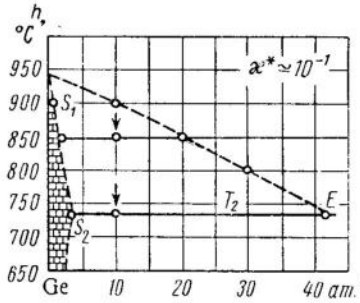


Рис. VI.28. Часть диаграммы плавкости системы Ge — As до эвтектической точки по [74]:

$$\varkappa^* = \frac{x_S}{x_L} = 10^{-1}$$

Для конкретной иллюстрации приведены диаграммы плавкости систем Ge — As ($\varkappa^* \cong 10^{-1} \div 10^{-2}$); Ge — In, Ge — Sb ($\varkappa^* \cong 10^{-3}$); Ge — Pb ($\varkappa^* \cong 10^{-4}$).

Ge — As [74]. Кривая солидуса идет под настолько значительным углом α, что область твердых растворов мышьяка в германии

расширяется до нескольких процентов. Отношения концентраций As в точках S_1 и L_1 при T_1° C (рис. VI.28) равны примерно 0,1. С понижением температуры от T_1 до T_2 концентрация примеси в $Ge_{тв}$ повышается до S_2, в расплаве — до L_2. В этой точке выделяется эвтектическая смесь твердого раствора As в Ge и As(?). Таким образом, последняя застывающая фракция особенно богата As (?) (второй фазой).

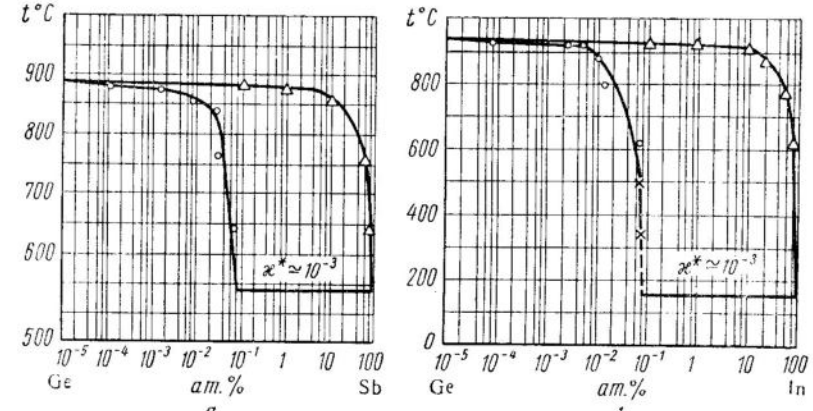


Рис. VI.29. Диаграммы состояния системы Ge—Sb и Ge—In по [75]:

a — диаграмма плавкости системы Ge—Sb, $\varkappa^* = \frac{x_S^B}{x_L^B} \cong 10^{-3}$; *b* — диаграмма плавкости системы Ge—In, $\varkappa^* = \frac{x_S^B}{x_L^B} \cong 10^{-3}$

Ge — Sb; Ge — In [75]. Авторы [75] провели тщательное исследование. Четкая картина хода кривой солидуса построена на основании электрофизических характеристик твердых растворов в германии. Это позволило воспользоваться полулогарифмическим графиком, который здесь также оправдан. Из графика следует, что порядок коэффициента распределения 10^{-3}. Из рис. VI.29, *a*, *b* видно, что с понижением температуры величины $\varkappa^*_S{}^{Sb}$ и $\varkappa^*_S{}^{In}$ растут.

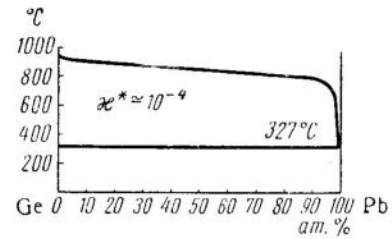


Рис. VI.30. Диаграмма плавкости системы Ge—Pb: $\varkappa^* \cong \frac{x_S^B}{x_L^B} = 10^{-4}$

Ge — Pb [76]. На диаграмме (рис. VI. 30) кривая солидуса показана сливающейся с вертикалью 0 ат.% B, кривая ликвидуса проходит

очень близко к вертикали 100 ат.% Pb, ибо эвтектическая точка лежит «практически при 100 ат.% Pb». Коэффициент распределения $\varkappa^*$ порядка 10^{-4}.

Хотя график в [76] построен в малом масштабе, ибо для исследования применялись старые термографические методы, тем не менее ход кривых ликвидуса и солидуса качественно отвечает ожиданиям, высказанным выше. Нельзя не сделать замечания, что для случаев весьма малых значений коэффициента распределения надо избирать более прецизионные методы характеристики, особенно хода кривой солидуса.

Зависимость коэффициента распределения от температуры. Эта зависимость обычно формулируется для коэффициента распределения, выраженного в молярных долях, и как для всякой константы равновесия температурная зависимость логарифма $\varkappa$ характеризуется некоторой функцией от обратной температуры (см. §III.15, 26, 27). Исходя из представления об идеальных жидких и твердых растворах, находящихся в равновесии, показано, что

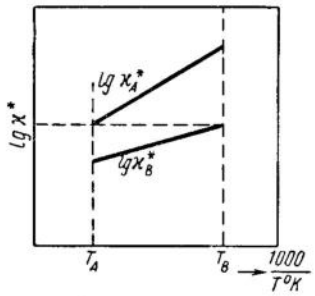


Рис. VI.31. Зависимость $\lg \varkappa^* = f\left(\frac{1000}{T}\right)$

$$\ln \varkappa_B = \ln \frac{x_S^B}{x_L^B} = \frac{\Delta H_B}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right), \quad \text{(VI.68)}$$

аналогично

$$\ln \varkappa_A = \ln \frac{x_S^A}{x_L^A} = \frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B}\right), \quad \text{(VI.69)}$$

где T_A и T_B — точки плавления A и B, ΔH_A и ΔH_B — энтальпии плавления A, соответственно B, T — температура, при которой находят значение коэффициента распределения. Предполагается, что ΔH не зависит от температуры в данном интервале температур.

Как и следовало ожидать, в этих условиях логарифмы коэффициентов распределения являются линейными функциями обратной температуры.

Если принять, что температура плавления A выше, чем B (это справедливо для диаграммы рис. VI.25), $\varkappa^* < 1$ и в некотором интервале составов и температур для рассмотренных нами систем германий (A) — вещество (B), причем B — свинец, индий, сурьма или мышьяк; их диаграммы состояния эвтектические с областями твердых растворов), и что энтальпия плавления A выше, чем энтальпия плавления B, то $\lg \varkappa^* = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ имеет вид, показанный на рис. VI.31 [2, стр. 141—142]. По мере повышения температуры и приближения ее к T_A $\varkappa_B^*$ падает. Понижение же температуры невыгодно — $\varkappa_B^*$ растет. Это именно наблюдалось в работе [75] (см. рис. VI.29) для коэффициента распределения индия и сурьмы в германии.

Как показал Холл [77], для исследованных им разных примесей в германии линейная зависимость $\ln \varkappa^* = \varphi\left(\frac{1000}{T}\right)$ соблюдается. Термонд и др. [78], [76] нашли, что это имеет место, пока $\varkappa^*$ мал (порядка 10^{-3}—10^{-4}). Этот вывод нетрудно понять, поскольку очень разбавленные растворы ведут себя как идеальные.

§ 27. МЕТОДЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ. «ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ»

Методы направленной кристаллизации (одностороннего охлаждения). Начнем охлаждать расплавленный стержень (слиток) с одного конца. Тогда у этого конца возникнет фронт кристаллизации, который будет постепенно передвигаться в сторону расплава (рис. VI.32, *a*). При медленном застывании и хорошем размешивании примесей в расплаве у фронта кристаллизации должен наблюдаться скачок концентрации B в соответствии со значением $K^*(\varkappa^*)$ (рис. VI.32, *b*), g — доля закристаллизовавшегося исходного состава.

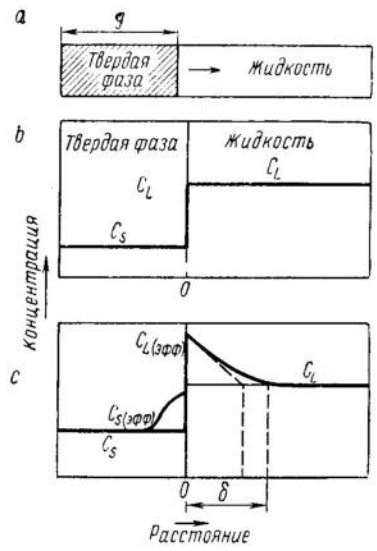


Рис. VI.32. Скачок концентрации примесей у фронта кристаллизации:

a — схема процесса затвердевания при направленной кристаллизации (g — относительная доля затвердевшей части образца); *b* — медленная кристаллизация в соответствии с величиной $\varkappa^*$; *c* — быстрая кристаллизация с избыточным накоплением примесей в жидкой фазе (δ — толщина диффузионного слоя)

Но на практике кристаллизация осуществляется в динамических условиях — расплав сравнительно быстро отступает от границы раздела с твердой фазой и выделяющаяся из последней примесь накапливается перед фронтом кристаллизации. Возникающая концентрация примеси $C_{L\,эфф}^B$ превышает равновесную концентрацию C_L^B (рис. VI.32, *c*) в слое δ. При этом чем быстрее отодвигается расплавленная зона, тем значительнее может быть избыток концентрации примеси перед фронтом кристаллизации в жидкой фазе. Это может вызвать значительное повышение концентрации примеси в твердой фазе $C_{S\,эфф}^B$ и резкое снижение эффективности очистки.

В литературе широко распространен поэтому термин «эффективный коэффициент распределения» $K_{эфф}^*$, отражающий некоторое эффективное, а на самом деле случайное соотношение концентраций

в двух фазах. Представляется, что применение термина «коэффициент распределения» в таких случаях неуместно, ибо коэффициент распределения — это константа равновесия при данной температуре. Вместо него правильнее говорить «эффективное отношение концентраций примеси в двух фазах».

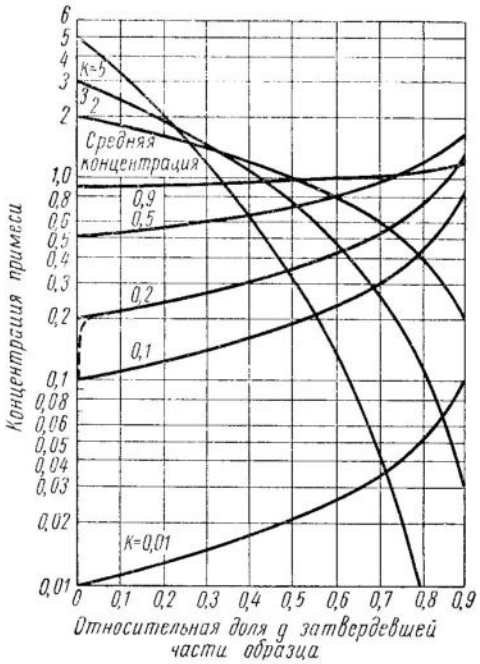


Рис. VI.33. Зависимость концентрации C_S^B примеси в твердой фазе от величины относительной доли g затвердевшей части образца в процессе направленной кристаллизации по [8]

Распределение примеси вдоль слитка в процессе направленной кристаллизации задается уравнением

$$C = K^*_{\text{исх}}\ C_0 (1-g)^{K^*-1}, \qquad \text{(VI.70)}$$

где K^* в равновесном процессе равно $K^*_{\text{исх}}$, C_0 — исходная концентрация примеси, C — концентрация примеси в твердой фазе у границы раздела фаз как функция исходной концентрации, коэффициента распределения и величины g — закристаллизовавшейся доли исходного объема, принятого за единицу. Изменения C в этом случае показаны на рис. VI.33, из которого видно, что по мере увеличения g в связи с накоплением примеси в расплаве ее концентрация в кристаллической фазе быстро растет. $C_0 = 1$.

В методе направленной кристаллизации [8] расплавляется весь стержень, которому дают затем остывать с одного конца. Этот метод удобен, если должная очистка хотя бы малой доли образца осуществляется с первого раза. Если необходимо неоднократное повторение процесса, значительно эффективнее метод зонной плавки.

Метод зонной плавки. За последнее время все большее применение находит метод зонной плавки [8], быстро совершенствующийся как в теоретическом, так и в аппаратурном отношениях. Его схема общеизвестна (рис. VI.34). Она состоит в том, что, например, стержень из А с примесью В помещается в лодочку и с ней в защитную ампулу, которая устанавливается в печь с зонным подогревом, рассчитанным на то, чтобы весь стержень поддерживался при температуре более низкой, чем точка плавления, а некоторая зона, например,

одна десятая длины стержня L, доводилась до точки плавления. Зона плавления длиной l перемещается через стержень от одного конца до другого, для чего либо протягивают ампулу через печь, либо смещают печь относительно неподвижной ампулы (рис. VI.34).

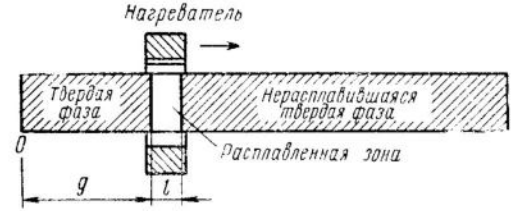


Рис. VI.34. Схема метода зонной плавки: перемещение расплавленной зоны (длина l) по цилиндрическому слитку (длина L)

Если, например, коэффициент распределения меньше единицы, то примесь, накапливаясь в расплавленной зоне и перемещаясь с ней к одному из концов стержня, будет сконцентрирована в том конце, куда ее перемещает расплавленная зона. Очевидно, что чем более K^* отличается от 1 (в нашем примере, чем меньше K^*), тем легче осуществить оттеснение примеси в край стержня.

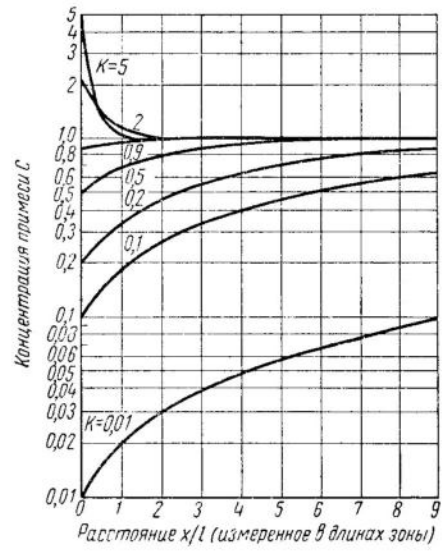


Рис. VI.35. Концентрация примеси C_S^B в твердой фазе в зависимости от расстояния x/l, измеренного в длинах зоны (по [8])

Простая (однократная) зонная плавка по Пфанну: распределение после одного прохода (рис. VI. 35). Пусть длина зоны l, расстояние от начала слитка x, средняя исходная концентрация примеси в загрузке C_0, концентрация примеси C в твердой фазе на расстоянии x от начала прохода в длинах зоны $\frac{x}{l}$. Получим уравнение

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1-K^*)\exp\left(-K^*\frac{x}{l}\right). \qquad \text{(VI.71)}$$

В отличие от кривых направленной кристаллизации (рис. VI.33) в случае зонной плавки кривые для $K < 1$ вогнуты книзу (рис. VI.35). Схема распределения концентрации примеси после одного прохода расплавленной зоны показана на рис. VI.36, *а*, где различаем начальную область с пониженной концентрацией примеси, область с неизменной концентрацией и, наконец, область, отвечающую длине l расплавленной зоны в конце слитка с резко повышенной

концентрацией примеси. Длина очищенной области зависит от коэффициента распределения, что показано на рис. VI.35, *а* (по Пфанну). Степень очистки за 1 проход меньше, чем в случае направленной кристаллизации (рис. VI, 36, кривая *1*): теперь длина зоны меньше, чем длина стержня $l = 0{,}1\ L$. Если длина зоны равна длине стержня, приходим к случаю направленной кристаллизации (рис. VI.36, *b*). Выбирая длину зоны l, промежуточную между принятой в рассмотренном случае и длиной слитка L, можно изменить распределение примеси по усмотрению.

Метод многократных проходов расплавленной зоны. Повторные проходы расплавленной зоны по стержню (слитку) углубляют очистку и позволяют достигнуть высоких результатов.

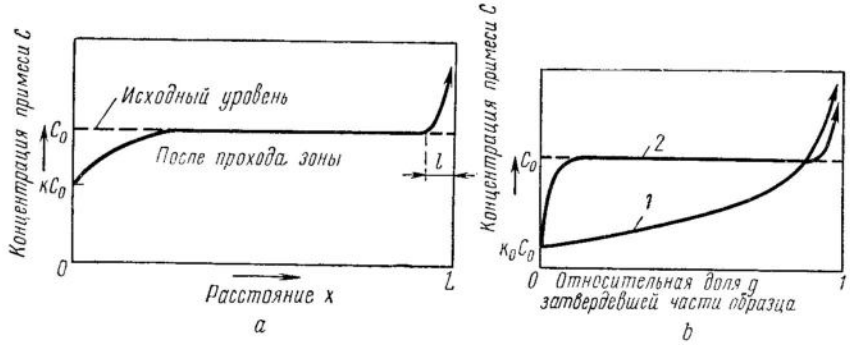


Рис. VI.36. Схема распределения концентрации примесей в образце:

а — после одного прохода расплавленной зоны через образец со средней однородной концентрацией C_0; *b* — то же, после направленной кристаллизации: *1* — для случая полного перемешивания жидкости, *2* — случай переноса вещества только за счет диффузии

На уравнениях для вычисления концентрации после многократных проходов, осуществленных различным образом, останавливаться не будем, отсылая к литературным источникам, например [8].

Зонное выравнивание концентраций. Из рис. VI. 36, *а* видно, что между двумя концевыми участками в случае зонной плавки имеется участок с постоянной концентрацией примеси. Длина участка, как мы знаем, зависит от коэффициента распределения и длины зоны. Учитывая исходные концентрации примеси в начальном участке и характер их распределения по стержню, а также значения коэффициента распределения, можно использовать тот или другой из рекомендованных для таких целей методов и режимов плавки, чтобы получить выравненные концентрации примеси (о методе Беннета и Сойера см. § VI.30).

Распределение примеси B между двумя фазами $A_{тв}$ — $C_{расплав.\ (раствор)}$. Кристаллизация A из расплавов в C представляет один из возможных путей синтеза полупроводников, особенно если фаза C состоит из

компонента, входящего в состав полупроводника. Этот метод упоминается в литературе в связи с задачей получения монокристаллов AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb из растворов в Al, Ga или In (см. § VI.30).

§ 28. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ДРУГИХ ТВЕРДЫХ ФАЗ ЧЕРЕЗ ПРОЦЕСС ИСПАРЕНИЯ

Этот путь предусматривает два принципиально различных решения задачи глубокой очистки исходного AB_x от примеси B_x (где x — очень малая дробь): 1) физико-химическое, без изменения числа компонентов системы, основанное на фазовом переходе первого рода: испарении части вещества, причем примесь xB переходит главным образом в пар или остается главным образом в твердой фазе, и 2) химическое с изменением числа компонентов системы, основанное, например, на химической реакции соединения очищаемого вещества A с xC с тем, чтобы перевести A в пар AC_x, многократной разгонкой освободиться от примесей B и наконец разложить AC_x на A и xC.

Физико-химическая очистка A от примесей путем испарения твердого раствора или расплава AB_x. Разделение основывается на том, что состав твердой (или жидкой) фазы в равновесии с паром отличается иногда очень сильно от состава пара. Если исходить из механической смеси A и xB, не реагирующих и в газовой фазе, то, очевидно, состав твердой фазы задается величиной x; состав же пара задается равновесными давлениями p_A и p_B и, если, например, упругость пара B в 10^4 раза выше, чем упругость пара A при той же температуре, то в каждом литре первоначально откачиваемого равновесного пара концентрация B, измеряемая парциальным давлением P_B, окажется в 10^4 раз больше, чем концентрация A.

Температурная зависимость упругости пара A определяется уравнением Клаузиуса — Клапейрона (см. § III.26) и в пределах, где скрытая теплота испарения λ_A постоянна,

$$\lg P_A = -\frac{\lambda_A}{4{,}575T} + C,$$

т. е. имеет место линейная зависимость $\lg P$ от $\frac{1000}{T}$; λ_A задает наклон прямой к оси абсцисс, а C — величину отрезка, отсекаемого на ординате $\lg P$. Чем больше скрытая теплота (энтальпия) испарения, тем меньше логарифм упругости пара $\lg P_A$ (соответственно $\lg P_B$), тем сильнее его температурная зависимость.

Проблема глубокой очистки A от B в некоторых случаях может быть освещена путем рассмотрения простого термодинамического механизма. В других она оказывается более сложной и не позволяет применения упрощенных подходов, что, к сожалению, широко распространено в литературе.

К первому случаю относятся системы, компоненты которых реагируют между собой, с очень малым уменьшением свободной энергии, с образованием твердых растворов, эвтектических или дистектических фаз, упругость разложения которых заметно выше упругости пара. Особенно благоприятным для глубокой очистки является случай, когда при нагревании образцов возникает одноатомный пар. Эти требования, как правило, наблюдаются у большинства сплавов.

В такой ситуации возникают два крайних варианта: энтальпии испарения A и B а) сильно различаются, как, например, в случае сплава меди и цинка, образующих латунь с уменьшением свободной энергии, близким к нулю, и б) мало различаются, как в случае сплава кадмия и цинка, энтальпия образования которых также очень мала. Вариант а) весьма благоприятен для глубокой очистки (см. ниже), вариант б) неблагоприятен из-за близости упругостей пара и др.

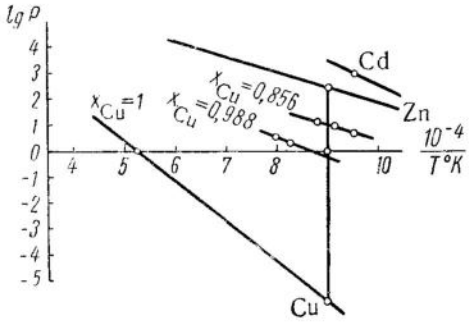


Рис. VI.37. Зависимости $\lg P$ цинка, кадмия и меди от обратной температуры для чистых металлов и $\lg P'$ цинка для его растворов в меди. В последнем случае около кривых указано значение молярной доли меди

Если же компоненты A и B реагируют между собой со значительным уменьшением свободной энергии и образованием химических соединений, упругость разложения которых значительно ниже упругости пара, а пар является частично-молекулярным (имеет состав AB_n, где $n = 1, 2$ и т. д.), то в таком случае делать выводы о возможности не только глубокой, но и вообще какой-нибудь очистки A от B на основании простого сопоставления упругостей пара простых веществ, как это часто имеет место в литературе, ни в коем случае нельзя.

Ниже мы рассмотрим вопрос очистки меди от цинка и цинка от кадмия исходя из сопоставления зависимости логарифма упругости пара чистых металлов от обратной температуры (рис. VI.37). Так как их пар одноатомный, то энтальпии испарения равны энергиям атомизации $\Omega_{Cu} = 80{,}9$ *ккал/г-ат*, $\Omega_{Zn} = 31{,}3$ *ккал/г-ат*. Они близки между собой в случае цинка и кадмия: $\Omega_{Cd} = 26{,}8$ *ккал/г-ат*.

На рис. VI.37 представлены как функции от $10^4/T$° K логарифмы упругостей пара чистых меди, цинка и кадмия (эти кривые отмечены «Cu», «Zn», «Cd») и две кривые логарифмов упругости пара Zn над его сплавами с медью с молекулярным содержанием Cu $x_{Cu} = 0{,}856$ и $x_{Cu} = 0{,}988$. Эти кривые соответственно обозначены. При образо-

вании разбавленных твердых растворов упругость пара растворителей изменяется крайне незначительно, *в случае разбавленных растворов относительное понижение давления (насыщенного) пара растворителя A численно равно молярной доле растворенного B* (закон Рауля).

Обозначив упругость пара чистого A через P_A, упругость A над раствором AB_x — через P'_A, находим, что

$$\frac{P_A - P'_A}{P_A} = \frac{\Delta P_A}{P_A} = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{N} \qquad \text{(VI.72)}$$

и соответственно вводя P_B и P'_B,

$$\frac{P_B - P'_B}{P_B} = \frac{\Delta P_B}{P_B} = x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{N}, \qquad \text{(VI.73)}$$

где n_A и n_B — числа грамм-атомов (молей) A и B. Приняв $x_B = 10^{-3}$, находим, что $\frac{\Delta P_{Cu}}{P_{Cu}} = 10^{-3}$, и если при T° K = 1219° K $P_{Cu} = 10^{-2}$ *мкм*, то над нашим раствором $P_{Cu} = 0{,}999 \cdot 10^{-2}$ *мкм*.

Итак, упругость пара р а с т в о р и т е л я в случае разбавленных растворов (молярная доля растворенного ниже, чем 10^{-3}) отличается от упругости пара чистого растворителя на очень малую величину, лежащую часто в пределах погрешности определения.

Напротив, упругость пара р а с т в о р е н н о г о вещества B меняется очень значительно. Рассматривая его как растворитель, находим, что если молярная доля «растворенной» Cu составляет 0,999 и если бы закон Рауля был в таких условиях применим, то понижение упругости пара цинка было бы в $\simeq 1000$ раз, а $\lg P_{Zn}$ — на 3 единицы меньше. Но в этих условиях коэффициент активности не равен единице (см. § III.22) и должны наблюдаться некоторые отклонения от закона Рауля. За недостатком места нам кажется разумным привести на рис. VI. 37 значения $\lg P_{Zn} = F\left(\frac{1000}{T}\right)$ над растворами с $x_{Cu} = 0{,}856$ и 0,988, рассчитанные нами из опубликованных данных по экспериментальным упругостям пара цинка над растворами в меди [80, стр. 606]. Расчет по закону Рауля дает упругость пара Zn над раствором с $x_{Cu} = 0{,}856$: $\frac{P'_{Zn}}{P_{Zn}} = 0{,}144$ и для $x_{Cu} = 0{,}988$; $\frac{P'_{Zn}}{P_{Zn}} = 0{,}012$; иначе говоря, уменьшение логарифма упругости пара цинка в первом случае на $-0{,}84$, во втором — на $-1{,}92$. В действительности, экспериментальные значения $\lg P$ различаются больше чем на 1 в первом и больше чем на 2 во втором случае, включая, очевидно, и экспериментальные ошибки. При всех обстоятельствах, поскольку логарифмы упругости пара чистых меди и цинка различаются при температурах от 1000 до 1200° K на 7 и более единиц, очевидно и при очень значительных разбавлениях раствора цинка в меди упругость

пара цинка остается на несколько порядков выше упругости пара меди и возможна очень глубокая очистка. Из кривых рис. VI.37 видно также, что для разгонки разумнее выбирать те области температур, для которых разности логарифмов упругостей пара меди и цинка (растворителя и растворенной примеси) максимальны.

Иное дело твердые и жидкие растворы кадмия в цинке. Из рис. VI.37 видно, что кривые логарифмов упругости пара проходят друг от друга ближе, чем на $\Delta \lg P = 0{,}8$. Поэтому при $x_{Cd} = 0{,}001$ давление пара Cd будет настолько снижено, что сперва будет перегоняться главным образом цинк; при некоторой концентрации кадмия упругости пара сравняются и тогда перегоняться будут оба металла.

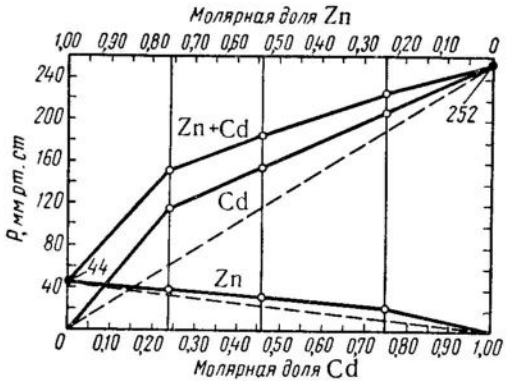


Рис. VI.38. Давления пара цинка и кадмия, а также общее давление пара для сплавов кадмия с цинком при 682° С в зависимости от молярной доли каждого компонента (Бурмейстер и Елинек, см. [80])

Для жидкого сплава Cd — Zn при $T = 955°$ К это вытекает и из экспериментальных кривых [80, стр. 606], рис. VI.38. Мы видим, что при значениях x_{Cd}, близких к нулю, P_{Zn} гораздо больше P_{Cd} и сумма парциальных давлений складывается главным образом из P_{Zn}. При $x_{Cd} = 0{,}09$ упругости пара обоих компонентов сравниваются. А что можно ожидать, исходя из закона Рауля?

Принимая, что при $T = 955°$ К $= 682°$ С для чистого Zn $P_{Zn} = 44$ *мм рт. ст.*, а для чистого кадмия $P_{Cd} = 252$ *мм рт. ст.*, получаем, что при $x_{Zn} = 0{,}9$ P_{Zn} должно (по закону Рауля) точно составлять $0{,}9 \cdot 44 = 40$ *мм рт. ст.*, а для $x_{Cd} = 0{,}1$ P_{Cd} должно быть примерно равно 30 *мм рт. ст.* и, пренебрегая ходом активностей, можно сделать вывод, что где-то в области $x_{Cd} = 0{,}12$—$0{,}15$ упругости пара P'_{Zn} и P'_{Cd} над раствором должны сравняться, что подтверждается экспериментально. Очевидно, что для целей глубокой очистки разгонка на основе различия упругостей пара в случае твердого раствора Cd в Zn будет протекать в неблагоприятных условиях.

Из современных экспериментальных методов глубокой очистки твердых веществ, основанных на использовании значений упругостей пара, следует указать на вакуумную, особенно электроннолучевую плавку, плавку в солнечных печах, в том числе с искусственным излучателем, и, конечно, на давно известные методы фракционной разгонки пара.

В заключение нам остается сделать еще два важных вывода: 1) для ориентировочных оценок значений упругостей пара над твердыми и жидкими растворами закон Рауля, осторожно применяемый, может быть полезен в довольно широком интервале концентраций; 2) чем ближе энергии атомизации A и B, т. е. чем ближе энергии связей в A и B, тем труднее осуществить глубокую очистку разгонкой ввиду близости упругостей пара и в то же время труднее ее осуществить методами направленной кристаллизации или зонной плавки, ибо коэффициент распределения в таких случаях приближается к единице. Диаграмма состояния системы Zn — Cd эвтектического типа с эвтектикой при 26,5 ат.% кадмия, причем кадмий образует в цинке твердый раствор с областью гомогенности до 5 ат.% при 266° (точка плавления эвтектики), быстро сужающейся с понижением температуры.

Такая диаграмма плавкости позволяет оценить коэффициент распределения $\varkappa^*$ как величину порядка 0,2—0,3, что делает зонную плавку все же более простой и перспективной.

Даже если мы имеем дело с двухкомпонентной системой (пример которой разбирается), случай цинк — кадмий не самый трудный, поскольку при близости строения атомов и энергий атомизации атомные радиусы все же различаются на 10%, что приводит к диаграмме эвтектического типа, хотя и с довольно широкой областью гомогенности. Более трудными являются системы, в которых близки и строение атомов, и энергии атомизации, и атомные радиусы A и B, как, например, Ag — Au (см. рис. II.13): непрерывный ряд твердых растворов с узкой областью кристаллизации между кривыми ликвидуса и солидуса делает коэффициент распределения еще более близким к единице.

Сложные вопросы, связанные с возможностью диспропорционирования химических соединений, возникающих со значительным уменьшением свободной энергии, у которых упругость разложения меньше упругости пара, будут рассмотрены нами в другом месте.

Очистка методом химической реакции с переводом в пар либо примеси B, либо основного вещества A. Технология таких процессов создана давно для ряда очень важных продуктов. Сюда относится, например, выделение металлов из руд карбонильным методом. Классическим примером является получение и разложение карбонила никеля:

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

Карбонил никеля является хорошим примером донорно-акцепторной связи (см. § IV.3). Он легко летуч, прекрасно перегоняется (кипит при 43° С), многократной перегонкой может быть очищен и затем разложен при более высоких температурах на горячей стенке с образованием никеля (см. § VI.26, тип GIII). Это позволяет, в частности, получить никель в виде пленок сложной формы.

Синтез фторидов урана и их перегонка были использованы для разделения изотопов урана.

Получение очень чистого кремния в нескольких методах было основано на получении гидрида или иодида кремния SiH_4 или SiI_4 с их последующей перегонкой и разложением на горячей стенке [54].

В принципе подобные методы получения особочистых веществ следует признать очень перспективными, поскольку перевод компонента А в газовую фазу с оставлением, например, примеси В в твердой фазе — один из самых эффективных методов разделения. При этом равновесные концентрации компонентов таких реакций могут различаться на 6, 7 и более порядков (тогда как коэффициенты распределения порядка 10^{-4} лежат обычно уже на границе реального). Кинетика таких процессов также очень велика. Важно только, чтобы химический компонент, с помощью которого А переводится в пар, не застревал в решетке А после его выделения из пара, как это имеет место при получении кремния через гидрид [7, стр. 100].

Можно не сомневаться в том, что по мере расширения ассортимента особочистых веществ получение их на основе химических реакций, переводящих очищаемый компонент А в пар, будет находить все более широкое применение. Некоторое значение будет иметь и перевод в пар примеси В, что как технологический прием широко известно в металлургии.

§ 29. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Выращиванию монокристаллов полупроводников, как и выращиванию монокристаллов вообще, посвящены многочисленные монографии: [2], [8], [9], [79] и др. Мы осветим здесь вкратце некоторые детали, относящиеся к физико-химической стороне вопроса.

Выращивание монокристаллов полупроводников осуществляется из расплава, из раствора, из пара. Наиболее целесообразно объединять выращивание с глубокой очисткой, например, методами зонной плавки или с зонным выравниванием, с легированием примесями и т. п.

В зависимости от точек плавления или упругостей пара вещества, от значений коэффициентов распределения примесей и т. п. предпочитается тот или иной путь.

Выращивание из расплава явилось, например, основным путем для производства монокристаллов германия и кремния. Выращивание из раствора в Al, Ga или In — для получения фосфидов, арсенидов и антимонидов этих металлов наряду с выращиванием из пара и т. п. Синтез из пара — для производства монокристаллов сульфида или селенида кадмия и др.

Выращивание из расплава. В исходном, старом способе монокристалл выращивается в тигле или лодочке (рис. VI. 39, *a* и *c*). Для создания затравки охлаждению подвергается острый край сосуда, чтобы возникло минимальное количество зародышей. Форма VI.39, *b* предусматривает, что в случае возникновения нескольких зародышей только один прорастет в пробирку, как бы сквозь диафрагму, и вся масса в основной части пробирки закристаллизуется в монокристалл. Для выращивания кристаллов пробирки нагреваются в двухзонных печах с тем, чтобы регулировать степень охлаждения конца, где должен возникнуть зародыш (рис. VI.39, *d*). Применяется также метод температурного градиента в однозонной печи (рис. VI.40).

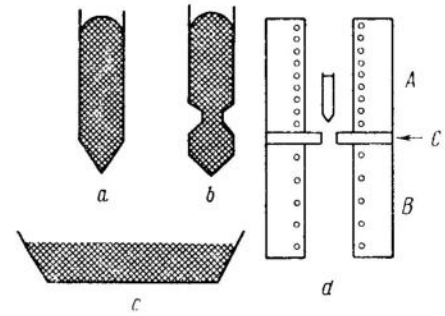


Рис. VI.39. Выращивание монокристаллов из расплава с образованием зародышей в тиглях или лодочках с заостренным концом (по [2]):

a и *b* — тигли двух форм, *c* — лодочка, *d* — использование для кристаллизации двухзонной печи, тигель из нагретой зоны *A* сквозь диафрагму *C* медленно опускается в более холодную зону *B*, с тем чтобы в его остром конце возник зародыш

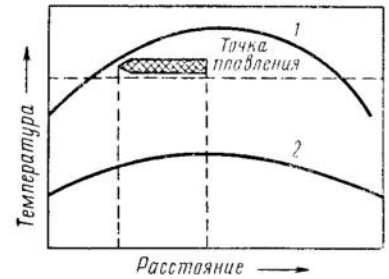


Рис. VI.40. Метод температурного градиента для выращивания монокристаллов однозонной печи.

При изменении температуры от кривой *1* к кривой *2* происходит последовательное затвердевание расплава, начиная с заостренного конца

На рис. VI.41 показана печь для зонного выравнивания монокристаллов германия по Беннету и Сойеру. Кварцевая лодочка покрыта пленкой сажи во избежание взаимодействия германия с квар-

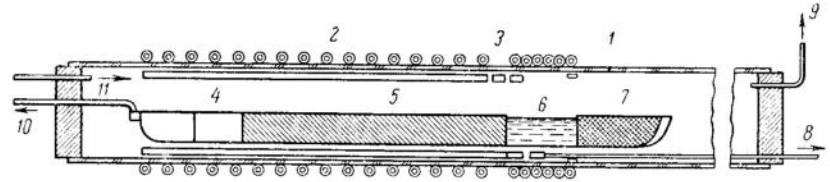


Рис. VI.41. Печь для зонного выравнивания (по Беннету и Сойеру):

1 — преднагреватель, *2* — посленагреватель, *3* — смотровое окно, *4* — кристалл-затравка, *5* — монокристаллический слиток, *6* — расплав, *7* — поликристалл, *8* — вывод термопары, *9* — выход газа, *10* — тяга, *11* — вход газа

цем. Лодочка протягивается через графитовые цилиндры, нагреваемые высокочастотными индукторами. Их два: нагреватель и посленагреватель. Нагреватель создает расплавленную зону, посленагре-

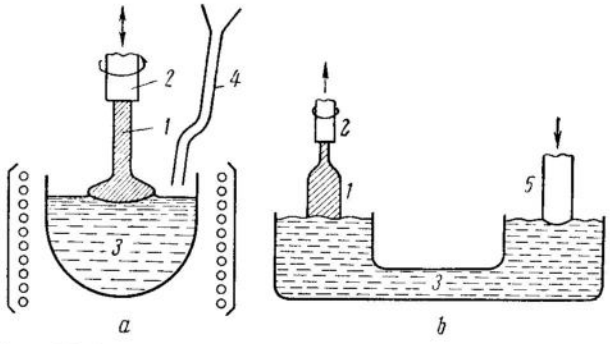


Рис. VI.42. Схемы устройств для вытягивания кристаллов из расплава:

a — с одним резервуаром, *b* — с двумя резервуарами для непрерывного введения поликристаллической загрузки по мере вытягивания монокристалла

ватель регулирует падение температуры, ибо слишком быстрое падение создает дефекты кристалла.

Распространенным техническим решением явилось вытягивание кристалла из расплава, находящегося в тигле (рис. VI.42). С этой целью расплавляют материал полупроводника и осторожно бносят в поверхность его затравку, укрепленную в держателе *2*, чтобы часть затравки расплавилась и соприкоснулась с поверхностью расплава *3*. Осторожно снижают температуру поверхностного слоя, чтобы инициировать рост монокристалла на затравке, и постепенно вытягивают держатель с монокристаллом *1* вверх. По мере подъема монокристалл растет. По мере вытягивания в расплав через *4* добавляется вещество, подлежащее выращиванию. Отделение зоны кристаллизации от стенки тигля в этом методе способствует получению более чистого монокристалла. На рис. VI.42, *b* показана схема устройства с двумя резервуарами (обозначения те же, 5 — поликристаллический слиток).

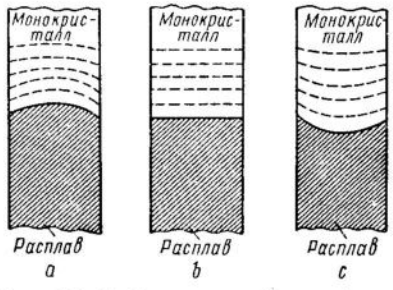


Рис. VI.43. Различная форма фронта кристаллизации при вытягивании монокристалла по [2]

Скорость вытягивания и качество монокристалла зависят прежде всего от отсутствия напряжений в кристалле, вызванных термическим режимом, особенно на границе фронта кристаллизации (рис. VI.43). Процесс кристаллизации связан с выделением скрытой теплоты плавления, поэтому скорость роста (вытягивания) лимитируется режимом отвода тепла от фронта кристаллизации. В случае плоского фронта (*b*) имеет место только продольный градиент температуры. В случае выпуклого фронта (*a*) более холодная наружная поверхность кристалла сжимает кристалл, создавая сильнейшие внутренние напряжения, способствующие образованию дислокаций.

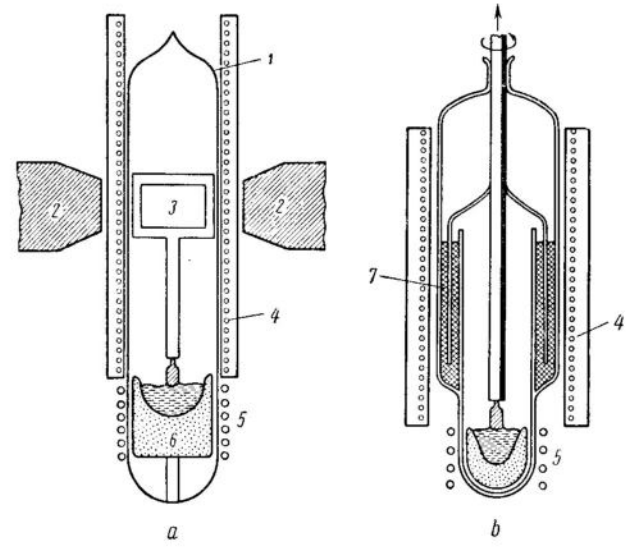


Рис. VI.44. Вытягивание монокристаллов летучих веществ по [2]:

a — в запаянной ампуле, *b* — в ампуле с металлическим затвором: *1* — запаянная ампула, *2* — магнит, *3* — держатель монокристалла, *4* — посленагреватель, *5* — нагреватель, *6* — тигель с расплавом, *7* — затвор

Роль посленагревателей поэтому очень велика: они делают фронт кристаллизации плоским или слегка вогнутым. С их помощью концентрацию дислокаций в германии удалось снизить до 10^2 *см*$^{-1}$. Исключительно важен вопрос об анизотропии теплопроводности монокристалла. Если теплопроводность мало зависит от направления, как в случае германия, выбор направления роста, например ⟨111⟩ или ⟨110⟩, не наталкивается на особые трудности. Но в случае полупроводников не кубической сингонии этот вопрос может приобрести исключительную остроту. Так, например, диэлектрик нитрат натрия (ромбоэдрический, вид симметрии D_3) имеет чрезвычайно высокую теплопроводность вдоль оси 3 и вырастить кристалл в ином направлении почти невозможно [83], [84]. Даже если ввести затравку

с «невыгодной» ориентировкой, образуются другие центры кристаллизации, подавляющие введенную затравку.

Если пытаться слишком быстро «тянуть» кристалл, выделяющееся тепло будет создавать нежелательные градиенты температуры в кристалле и даже невозможность закристаллизовать расплавы на границе фаз. Для выравнивания температурных радиальных градиентов применяется вращение кристалла вокруг оси. Скорость вытягивания программируется на основе точно изученного оптимального режима.

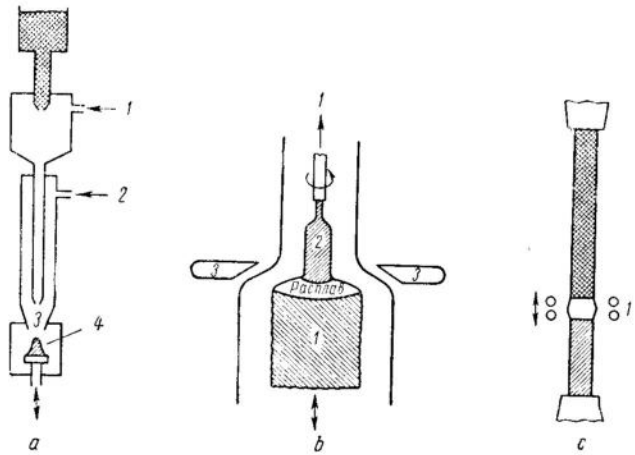


Рис. VI.45. Бестигельные методы выращивания монокристаллов по [2]:

a — схема аппаратуры Вернейля, *b* — выращивание из расплава на толстом кристаллическом стержне, *c* — выращивание методом плавающей зоны

Если вещество летуче, монокристалл можно вытягивать в запаянной ампуле (рис. VI.44, *a*) или в сосуде, герметизированном жидким металлом (например, галлием (рис. VI.44, *b*).

Бестигельное выращивание монокристалла. Наиболее старая методика, применяющаяся и сейчас для получения монокристаллов диэлектриков, была разработана Вернейлем более 60 лет назад (рис.VI.45, *a* по [2]). Из контейнера поликристаллический материал засасывается потоком горючего газа, например водорода или метана, поступающего через *1*. Через *2* вдувается кислород. Подожженные в сопле *3* газы плавят порошок, который попадает на затравку, опускаемую вниз с такой скоростью, чтобы на поверхности затравки рос монокристалл *4*. Так были получены, с добавкой красителей, полудрагоценные камни на основе окиси алюминия: рубин, сапфир, александрит и др.; монокристаллы двуокиси титана (рутила), шпинели и др.

Второй (современный) (рис. VI.45, *b*) метод состоит в том, что с помощью индуктора расплавляется поверхность толстого поликристаллического стержня *1*, с которого, как из тигля, вытягивается тонкий монокристалл *2*, поликристаллический стержень постепенно поднимается к нагревателю *3*. Такая установка была описана для получения монокристаллов кремния *2*.

Схема третьего метода — плавающей зоны (рис. VI.45, *c*) заключается в расплавлении узкой зоны *1* стержня, удерживаемой силами поверхностной энергии. Метод расчета ε_{hkl} и σ_{hkl} изложен в § IV.17, IV.25. Условия стабильности плавающей зоны, по Хейвангу [2, гл. III, стр. 118], показаны на диаграмме рис. VI.46. Абсцисса ρ пропорциональна диаметру цилиндрического стержня, ордината λ — максимальной стабильной длине l плавающей зоны. Принимается, что силы поверхностного натяжения полностью противодействуют силе тяжести; расплав хорошо и полностью смачивает сечение кристалла по фронту кристаллизации, который перпендикулярен полю силы тяжести. Из графика следует, что с увеличением диаметра стержня λ асимптотически приближается к значению $2{,}7/\sqrt{\sigma_z g/\varepsilon}$, где g — ускорение силы тяжести, σ_z — пикнометрическая плотность. Практически диаметр вытягиваемых кристаллов также не превышает $2{,}7/\sqrt{\sigma_z g/\varepsilon}$. Применительно к кремнию в [81] было принято $\sigma_z = 2{,}49\ г \cdot см^{-3}$, $\varepsilon = 720\ эрг \cdot см^{-2}$ и найдено $l = 1{,}5\ см$. Но в действительности (см. § IV.25) для кремния $\varepsilon = 1230\ эрг/см^2$, что нашло на опыте подтверждение в [65]. Так что $l = 2{,}7\sqrt{\sigma_z g/\varepsilon} = 2{,}7/\sqrt{2{,}49 \cdot 980/1230} = 1{,}92\ см$.

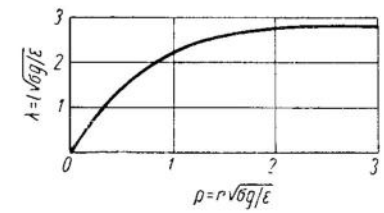


Рис. VI.46. Условия стабильности плавающей зоны (по Хейвангу)

Однако теория плавающей зоны получила помощь со стороны конструкторов аппаратуры. В индукционной печи, используя электромагнитное высокочастотное поле, можно противодействовать силе тяжести за счет скин-эффекта [2, стр. 119]. Особенно удобны оказались частоты порядка 500 *кгц*. Печи на этой основе позволили вырастить монокристаллы кремния до 2,5 *см* в диаметре.

Описана автоматическая установка для вытягивания кремния методом плавающей зоны с одновременной очисткой монокристалла методом зонной плавки (см., например, [2], стр. 119—121). При этом удаляются примеси, для которых $\varkappa^*$ достаточно отличается от 1. Бор, не удовлетворяющий этому условию, по предложению [82], может быть удален пропусканием паров H_2O, причем кинетика процесса описывается уравнением $\lg\frac{C}{C_0} = -0{,}013\frac{S}{V}t\sqrt{p_{H_2O}}$, где S — поверхность зоны жидкого кремния, V — ее объем, t — время, p_{H_2O} — давление водяного пара, C — концентрация бора после обработки за время t. C/C_0 — правильная дробь, и логарифм ее отрицателен.

Описанный метод позволил получить кремний сопротивлением 16 000 *ом·см* с высоким временем жизни 1500 *мксек*. Важно, что охлаждение кварцевой оболочки водой способствует повышению времени жизни настолько, что если выключить охлаждение, то время жизни падает до 5 *мксек*. Охлаждение кварцевой оболочки способствует также конденсации на ней окислов бора, образующихся при введении водяного пара, что ускоряет очистку кремния.

Метод плавающей зоны применялся для получения монокристаллов арсенида галлия [2, стр. 121].

Метод плавающей зоны очень удобен для введения легирующих примесей. С этой целью в «карманы» или каналы в стержне вкладывают добавки примеси или вводят примесь в виде летучих соединений в атмосферу аппаратуры.

§ 30. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА

Метод приобрел некоторое значение, особенно ввиду того, что соединение типа $A^{III}B^{V}$ оказалось возможным вырастить путем взаимодействия металла А с неметаллом В, причем растворителем является избыток металла А. В качестве примера приведем получение фосфида индия [2, стр. 126] (рис. VI.47) и фосфида галлия [89]. Большие кристаллы фосфида индия получаются из расплава с избытком индия. Исходная схема показана на рис. VI.47, *a*. Конец трубки с фосфором поддерживается при невысокой температуре, например порядка 360° С, чтобы давление не превышало 5 *атм*, причем эти условия отвечают фигуративной точке *X* на диаграмме *c* и температуре T_1 на диаграммах *b* и *c*. При этом концентрация индия 63 ат.%, фосфида индия 37 ат.%, $T_1 = 1025°$ С. Температура начала образования кристалла таким образом ниже T_2 точки плавления фосфида индия, отвечающей давлению фосфора, равному 60 *атм*.

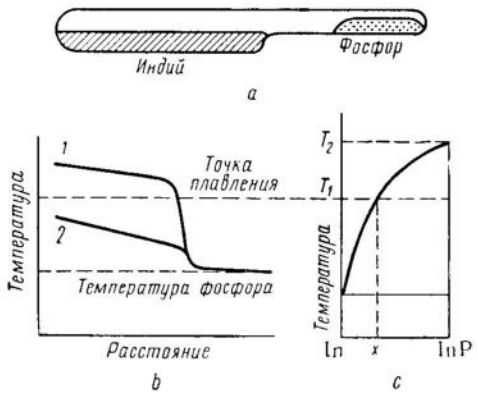


Рис. VI.47. Выращивание монокристалла фосфида индия из раствора в избытке индия по [2]:

a — сосуд с индием и источником фосфора, *b* — температурные градиенты печи в начале (кривая *1*) и в конце выращивания (кривая *2*), *c* — фазовая диаграмма фосфида индия

Из этого примера хорошо видны преимущества выращивания из раствора, если растворитель — исходный компонент в синтезе соединения. Главный, хотя и не всегда важный, недостаток выращивания из раствора — малая скорость роста. Это общий недостаток типов GII (см. § VI.25), когда необходимо обеспечить нормальные условия десольватации, иначе монокристалл будет очень дефектным. В условиях описанного эксперимента время роста оставляло 12 *ч* на кристалл длиной 50 *мм* и диаметром 12 *мм*. Отметим, что скорость вытягивания монокристаллов из расплавов в современных установках равна от 10^{-4} до 10^{-2} *см·сек*$^{-1}$ или от 10^{-3} до 10^{-1} *мм·сек*$^{-1}$, т. е. на 1—2 порядка выше.

В данном примере малая скорость вызвана также необходимостью перегонки В (фосфора) в А (индий), что также тормозит процесс. Поэтому были предложены методы, в которых между кристаллом и затравкой, вносимой или получаемой в заостренном конце сосуда, и поликристаллическим стержнем находился тонкий слой растворителя, например алюминия, золота и т. д. (для выращивания монокристаллов кремния), ртути (для монокристаллов серого олова) и т. п. Растворитель расплавлялся, образовывалась тонкая зона раствора (расплава *B*), которая продвигалась в сторону поликристаллической массы *C*, оставляя позади себя монокристалл *A* (рис. VI.48).

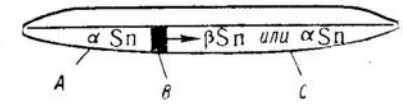


Рис. VI.48. Выращивание монокристаллов серого олова (*A*) из тонкой зоны раствора олова в ртути (*B*); *C* — поликристаллическое олово

Методы выращивания из раствора исключительно важны в одном случае (и тогда все возможные их недостатки отступают на задний план). Если между точкой выращивания и комнатной температурой имеет место фазовый переход, то монокристалл распадется. В этих случаях, например, вытягивание из расплава оказывается бесполезным. В случае InP между точкой плавления и комнатной температурой фазового перехода нет и преимущество работы при более низкой температуре вызвано другими причинами. Но при выращивании серого олова, имеющего точку фазового перехода около 18° С, получить серое олово вытягиванием из расплава нельзя. Растворяя олово в ртути при —20° С и кристаллизуя серое олово при —30° С [85], удалось получить монокристаллы αSn размером до 20 *мм*.

Так как многие соединения, особенно оксиды, при высоких давлениях и температурах растворимы в воде, то оказывается возможным синтез многих диэлектриков, сегнетоэлектриков, ферритов и других важных для электроники веществ таким (гидротермическим) путем. Особенно широкое применение метод получил при выращивании кристаллов кварца из водных растворов в NaOH или Na_2CO_3. При $T = 400°$ и $P = 1050$ *атм* за 35 дней были получены кристаллы кварца весом в 400 *г*. Аналогично были получены монокристаллы окиси алюминия.

§ 31. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРА

Выращивание монокристаллов может быть осуществлено на основе реакций типов GI и GIII. Первый путь получения кристалла из готового вещества целесообразен, если упругость пара вещества кристалла достаточна, чтобы при реализуемых в установке температуре и давлении перегонка шла с удовлетворительной скоростью и если можно в данных условиях избежать загрязнений из газовой фазы и стенок прибора. Некоторым видоизменением является использование тока инертного газа в целях ускорения перегонки.

Второй путь позволяет осуществить выращивание, получая вещество кристалла в результате некоторой химической реакции, протекающей за пределами объема его роста. В таком случае компоненты реакции, обычно газы, могут быть введены при низких температурах.

Так как кристаллы хорошего качества получаются в этом случае при росте на горячей стенке, позволяющей переползание атомов по поверхности и залечивание дефектов, то в тех и других процессах играет большую роль температура и состав подложки (стенки).

Выращивание монокристаллов и поликристаллических веществ из пара приобретает особенную важность в пленочной микрорадиоэлектронике (см. § VI.33).

А. Выращивание монокристаллов из пара вещества основного состава. Тип GI

1. Выращивание монокристаллов простых веществ и соединений постоянного состава. Если основной состав монокристалла образует фазу постоянного состава (к таковым относятся простые вещества — кремний, германий и др. — и лишь немногие полупроводниковые соединения), т. е. управление основным составом не нужно, то прибор для получения кристаллов в этих условиях имеет две температурные зоны: зону испарителя T_2 и зону кристаллизации T_1. Абсолютные значения T_2 и T_1 на химическом составе отразиться не могут. Изменяются лишь реальная структура и концентрация дефектов, иной раз сильно влияющие на свойства.

В соответствии с законом Коновалова — Гиббса (см. § III.24) упругость пара в испарителе T_2 должна быть выше, чем в зоне кристаллизации T_1; $\Delta T = T_2 - T_1$ позволяет управлять разностью упругостей пара, а значит скоростью переноса вещества к зоне T_1 и скоростью роста кристалла. При этом температура T_1' обычно должна быть строго уточнена, ибо она в первую очередь определяет качество кристалла. При слишком низкой T_1' скорость переползания атомов недостаточна для уничтожения дефектов. Ориентировочно можно принять вместе с Таммановым, что скорости переползания атомов по

поверхности кристаллов, достаточные для активной рекристаллизации, достигаются при абсолютных температурах, равных примерно 50—60% от абсолютной температуры плавления вещества (в зависимости, добавим, от характера химической связи: более ковалентная связь с направленными валентностями требует более высоких температур T_1). Обозначим такую оптимальную температуру $T^\circ_{\text{опт}}$ К. Увеличивая T_2 при $T_1' = \text{const}$, можно повысить скорость переноса вещества кристалла и значит скорость роста. Однако с увеличением скорости переноса вещества в зону T_1' наступает предел, когда дальше скорость переползания атомов при T_1 снова оказывается недостаточной для устранения дефектов в растущем кристалле и их концентрация начнет резко увеличиваться. С этого момента неминуемо увеличение T_1, что схематически показано на рис. VI.49. Температура T_1 важна не только с точки зрения получения бездефектного кристалла, но и в связи с проблемой уничтожения мелких зародышей. В соответствии с законом Коновалова — Гиббса упругость пара над мелкими кристаллами выше, чем над крупными, и крупные кристаллы «съедают» мелкие. При недостаточно высоких T_1 этот процесс идет слишком медленно и растущий монокристалл может оказаться окруженным мелкими, зародышевыми, частично даже вросшими в него. Поэтому при определении оптимальных значений T_1 надо учитывать и эту сторону вопроса. Таким образом, выбор температурного режима выращивания монокристалла требовал бы $T_1 \geqslant T_{\text{опт}}$ в качестве исходной. Если такая температура T_1 оказывается недостижимой вследствие побочных реакций, то снижение ее надо осуществлять как крайнюю меру.

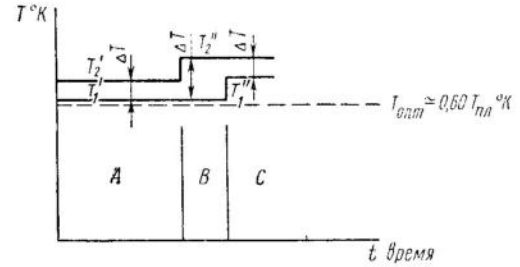


Рис. VI.49. Выращивание монокристаллов фазы постоянного состава из пара. Влияние ΔT, T_1 и T_2 на скорость роста и качество кристаллов:

A — скорость роста мала, качество монокристалла удовлетворительное, *B* — скорость роста удовлетворительная, качество монокристалла низкое, *C* — скорость роста и качество монокристалла удовлетворительные

Степень пересыщения, необходимая для образования зародышей, неоднократно обсуждалась в литературе [2, стр. 130]. Степень пересыщения $K_{\text{пер}} = \dfrac{p_A}{p_A^n}$, где p_A — давление пара А, необходимое для появления зародыша, а p_A^n — равновесное давление пара А при T_1. Величина $K_{\text{пер}}$ должна зависеть не только от состава вещества и температуры роста T_1, но и от качества поверхности: от присутствия на ней геометрических дефектов (рельеф), от наличия легче кристалли-

зующихся примесей, от выхода дислокаций и других протяженных дефектов, от состава газовой среды.

Экспериментально определенные значения $K_{\text{пер}}$ лежат обычно в пределах 1,001 и 1,300.

Факторы, влияющие на форму роста монокристаллов. Исследования в этом направлении носили скорее эмпирический характер. Все же попытаемся сделать некоторые обобщения. Форма роста кристалла из его пара определяется в первую очередь пятью факторами: 1) равновесной формой кристалла, 2) содержанием в паре примесей, 3) скоростью и направлением подачи основного вещества кристалла к разным растущим граням, 4) скоростью отвода скрытой теплоты кристаллизации, 5) анизотропией, отвечающей виду симметрии кристалла.

1) Равновесная форма кристалла определяется согласно закону Вульфа и принципу Гиббса — Кюри минимумом свободной поверхностной энергии кристалла (см. § III.25). При этом быстро растущие грани с большей свободной удельной поверхностной энергией σ_{hkl} исчезают.

2) Влияние примесей. При наличии в паре примесей, если они адсорбируются на гранях, адсорбция часто происходит активнее именно на гранях с большей удельной поверхностной энергией, причем обычно удельная свободная поверхностная энергия таких граней σ_{hkl} значительно падает. Если она станет меньше, чем $\sigma_{h^\circ k^\circ l^\circ}$ граней, отвечающих равновесной форме, то теперь равновесная форма будет образована гранями hkl, а не $h^\circ k^\circ l^\circ$, и форма роста не будет отвечать форме, которая является термодинамически устойчивой в отсутствие примесей. Очевидно, что и в этом случае равновесная форма все же определится требованиями термодинамики.

3) Скорость подачи основного вещества кристалла к разным граням. Если рост кристалла происходит в условиях, когда пар поступает на узкую площадку растущей грани, то кристалл будет стремиться приобрести форму столбика (высота $h \gg d$ — диаметра). В противном случае может быть обусловлен рост в виде пластинки ($h \ll d$).

4) Скорость отвода скрытой теплоты кристаллизации. Если к растущей грани подводятся, помимо пара основного вещества, посторонние (инертные) газы, то создаются принципиально новые условия роста по сравнению со случаем, когда кристалл растет только в присутствии пара основного вещества. Инертный газ часто вводится для ускорения процесса переноса основного вещества. Но при этом меняются условия переноса тепла в системе, что крайне существенно, ибо отвод тепла необходим для осуществления кристаллизации. Отвод тепла от фронта кристаллизации возможен, во-первых, через газовую фазу (излучение, теплопроводность и др.), во-вторых, через твердую фазу — через кристалл и подложку. Принято считать, что по мере увеличения отдачи тепла через газовую фазу кристалл будет стремиться вытянуться в направлении газового объема, т. е. перпендикулярно подложке. Кремхеллером было найдено, что при малой скорости транспортирующего потока гелия сульфид цинка растет в виде стержня ($h \gg D$), при большой — в виде пластинки ($h \ll D$).

5) Влияние вида симметрии кристалла. Наличие одной главной оси, например 6, 4 или 3, часто создает значительную анизотропию теплопроводности. Поэтому независимо от влияния симметрии кристалла на величину удельной свободной поверхностной энергии тех или иных граней (что отражается на термодинамических факторах, определяющих равновесную форму) анизотропия теплопроводности влияет на кинетику роста и создает дополнительные основания для образования форм роста.

Дендритная и нитевидная кристаллизация. В определенных случаях производство бывает заинтересовано в осуществлении дендритной («ветвистой») кристаллизации или в выращивании «усиков», т. е. нитей монокристаллов.

Дендритная и нитевая (усиковая) кристаллизация были осуществлены прежде всего на металлах. Были также выращены усики кремния и германия длиной l в несколько миллиметров и диаметром D в 20 микрон, т. е. $l/D \cong 200$. Усики должны быть очень прочны (см. § IV.17).

Теория дендритной кристаллизации металлов насчитывает не одно десятилетие. Тем не менее вопрос образования дендритов и усиков еще вызывает разногласия.

Механизм образования дендритов и усиков вызвал в литературе большую дискуссию. Из советских монографий по дендритной кристаллизации за последние годы следует назвать книгу Д. Д. Саратовкина [86], учитывающую, в частности, соображения, высказанные в § VI.26. Нам представлялось вероятным, что их происхождение связано с действием названных выше факторов, определяющих форму роста, и прежде всего с влиянием примесей. Стойкое подавление роста всех граней, кроме лежащей в вершине усика, благоприятствует нитевидному росту; толчкообразное подавление в результате спонтанной подачи или накопления примесей вызовет попеременный рост то одних, то других граней, т. е. будет способствовать росту дендритов. Эти факторы, создавая определенные «наклонности», могут быть усилены факторами, способствующими столбчатому росту ($h \gg D$), и тогда образование усиков или дендритов может стать ярко выраженным.

2. **Выращивание монокристаллов фаз и соединений переменного состава из пара того же вещества.** В подавляющем большинстве случаев полупроводники — соединения переменного состава и необходимо управление их составом в процессе синтеза (см. § VI.14, VI.15). Поэтому приходится придирчиво оценивать теоретические основы описанных в литературе путей синтеза полупроводников.

1) *Выращивание монокристаллов фаз и соединений переменного состава в незамкнутой системе с большим градиентом температур.*

К сожалению, описано и осуществляется много экспериментальных схем синтеза монокристаллов из газовой фазы в незамкнутой системе синтеза в условиях большого градиента температур и больших скоростей роста, но с плохим или меняющимся от режима печи «управлением» и воспроизведением состава. Например, в [2, стр. 131] приведена схема получения монокристаллов окиси цинка в печи (рис. VI.50, *а*) как решение проблемы новым способом. При этом стержень (*А*) из ZnO_{1-y} [ ]$_y$ сжат между конусами ZnO_{1-y} [ ]$_y$ (*Б*), которые упираются в железные охлаждаемые электроды (*В*). После предварительного разогрева стержня *А* вспомогательной печью (такие конструкции называются печами короткого замыкания) через него пропускается ток. При температуре 1500° С окись цинка испаряется из *А* и конденсируется на более холодных стенках конусов *Б*, образуя монокристаллы. За 10 *ч* были выращены монокристаллы ZnO_{1-y} [ ]$_y$ размером 10 × 7 × 3 *мм*. Технологическая схема опыта примитивна.

2) *Выращивание монокристаллов из вещества некоторого определенного исходного состава в незамкнутой системе, находящейся почти целиком в зоне постоянной температуры. Контейнерные схемы выращивания кристаллов.* Очень распространены контейнерные схемы выращивания монокристаллов соединений переменного состава (рис. VI.50, *б*). Кристалл «SiC» и т. п. растет внутри камеры, стенки которой состоят из вещества монокристалла. В камеру помещается монокристаллическая затравка или она сама образуется при медленном перемещении паров и несколько менее нагретым точкам. При этом разность температур зоны испарения и зоны роста может составлять всего несколько градусов. Образование холодных точек в таких случаях определяется расположением экранов, конструкцией нагревателей и т. п. Впуском (допустим, при выращивании карбида кремния) газов (например, азота) или паров (например, бора) можно осуществлять легирование монокристаллов одновременно с их ростом. В советских работах по получению карбида кремния этим путем, например в [87], [88], [89], были получены интересные результаты благодаря тщательному установлению точного аппаратурного режима и созданию надежного оборудования, которое, как видно из рис. VI.50, *б*, достаточно сложно; подробное описание см. в оригинальных работах.

Сам этот принцип выращивания, хотя и позволяет получить кристаллы воспроизводимого состава, также не приспособлен к тому, чтобы активно им управлять, изменять его от опыта к опыту, ибо требует для этого перестройки печи, отработки нового режима и т. п., что происходит очень медленно.

3) *Выращивание монокристаллов из вещества некоторого определенного исходного состава в запаянной ампуле, находящейся в однозонной печи постоянной температуры* T_2, причем существует ничтожный градиент температуры к зоне роста T_1 и в ее пределах от T_1' до

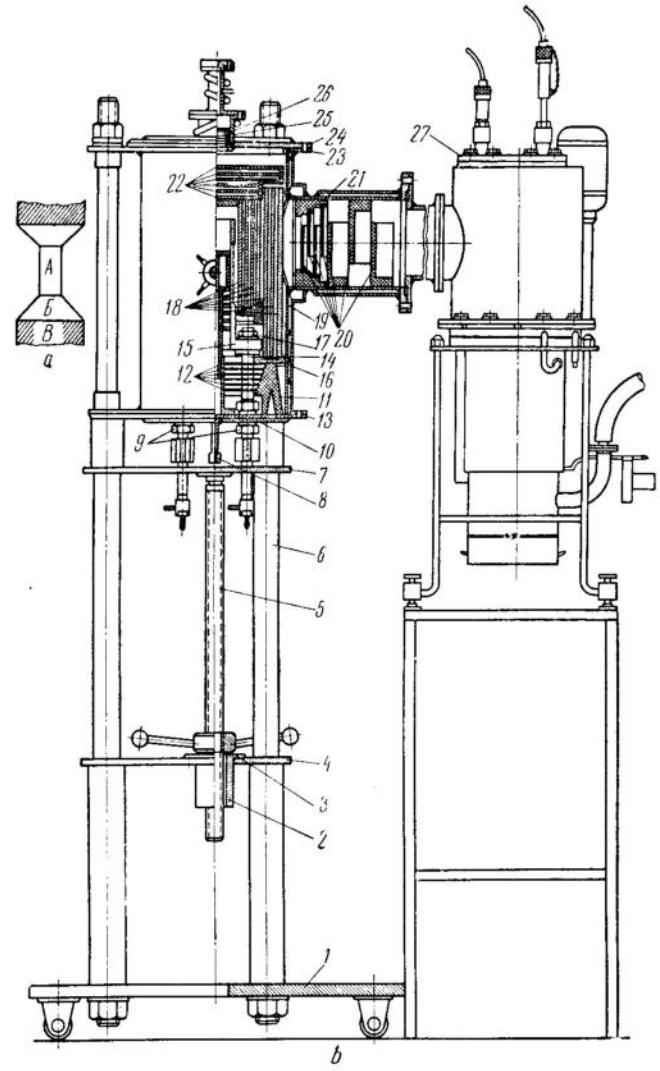


Рис. VI.50. Схемы для выращивания монокристаллов из пара:

а — печь короткого замыкания (см. [2]), *б* — контейнерная печь по [87—89]: *1* — основание, *2* — направляющая втулка, *3* — упорный подшипник, *4* — опорная плита, *5* — грузовой винт, *6* — направляющая стойка, *7* — несущая плита, *8* — трубка для впуска аргона, *9* — уплотняющие гайки, *10* — трубка вакуумного ввода, *11* — подставка для установки горизонтальных экранов, *12* — система нижних горизонтальных экранов, *13* — нижняя крышка печи, *14* — электрод, *15* — нагреватель, *16* — опорное кольцо, *17* — прижимная гайка, *18* — система вертикальных экранов, *19* — водоохлаждаемый корпус, *20* — система защитных графитовых экранов, *21* — водоохлаждаемый откачной патрубок, *22* — система верхних горизонтальных экранов, *23* — центрирующее кольцо, *24* — верхняя крышка печи, *25* — водоохлаждаемый патрубок, *26* — система дополнительных горизонтальных экранов, *27* — вакуумный агрегат

T_1''. Так [2, стр. 134—136], возгонкой порошка сульфида цинка при $T_2 = 1170$—$1200°$ были выращены монокристаллы размером $5 \times 3 \times 3$ *мм*. Скорость роста составляла 5 *мг* в день. Для достижения даже столь ничтожной скорости пришлось понизить T_1 до 1070—1120°.

Между тем, очевидно, желательно, чтобы ΔT было минимальным. Во избежание снижения скорости роста до нуля в некоторых работах были введены в запаянные ампулы активные газы — переносчики вещества. Так [2, стр. 132—136], в запаянной кварцевой ампуле были выращены в течение 2—4 дней монокристаллы сульфида цинка и сульфида кадмия размером $10 \times 2 \times 2$ *мм* при $T_2 = 1150°$. Трубка наполнялась H_2S под давлением 0,42 *атм*. Градиент температуры очень небольшой (не уточнен).

В описанном методе можно добиться получения монокристаллов воспроизводимого состава, если точно соблюдать постоянные условия опыта, но варьирование результатов осуществлять все же трудно, поскольку однозонная печь для этого неудобна.

4) *Выращивание монокристаллов соединений переменного состава AB_{1-y} в запаянной ампуле, находящейся в двухзонной печи, с обеспечением управления составом.* По [2, стр. 132] выращивание сульфида свинца проводилось в запаянной кварцевой трубке в двухзонной печи, похожей на изображенную на рис. VI.39, *d*.

Свинец и сера помещаются в запаянную эвакуированную трубку с заостренным концом и нагреваются до 800° С, причем образуется сульфид. После этого трубка помещается в печь с температурой 1100° С и медленно вводится заостренным концом в холодную зону печи с $T_1 = 950°$ С. Образуется один зародыш, после чего начинается выращивание монокристалла. Скорость очень мала: 10^{-2} *мг/сек* = = 36 *мг/ч*.

5) Выращивание монокристаллов соединений переменного состава AB_{1-y} из пара в равновесных условиях. Исследование равновесных составов полупроводниковых соединений переменного состава легче всего осуществить на поликристаллических образцах, когда отношение величины поверхности к объему достаточно велико, а значит достаточна и скорость реакции выравнивания состава. В случае монокристаллов условия менее благоприятны. Изменение состава готовых монокристаллов путем обработки их паром компонента А или В наталкивается на необходимость весьма продолжительной обработки, что часто нереально. Выращивание монокристаллов в двухзонной печи не дает должных результатов ввиду трудности или невозможности тонкой регулировки условий.

На рис. VI.51 изображены аппаратура и схема трехзонной вакуумной печи, примененной для выращивания селенида свинца в равновесных условиях по [79, стр. 497]. Показаны также температурные градиенты в разных зонах. Температура зоны выращивания монокристалла поддерживалась около 775° С. Температура зоны, в кото-

рой нагревался исходный поликристаллический селенид до образования монокристалла 776° С. Как только зародыш возникал, температуру поликристаллической зоны в целях улучшения кинетики роста резко повышали до 805° С. Температура селена поддерживалась в данном случае около 240° С $\pm$ 0,02°. Растущий при температурном градиенте — между зоной испарения и зоной конденсации — порядка 1° см. [79, стр. 497 и след.] монокристалл был равновесным или

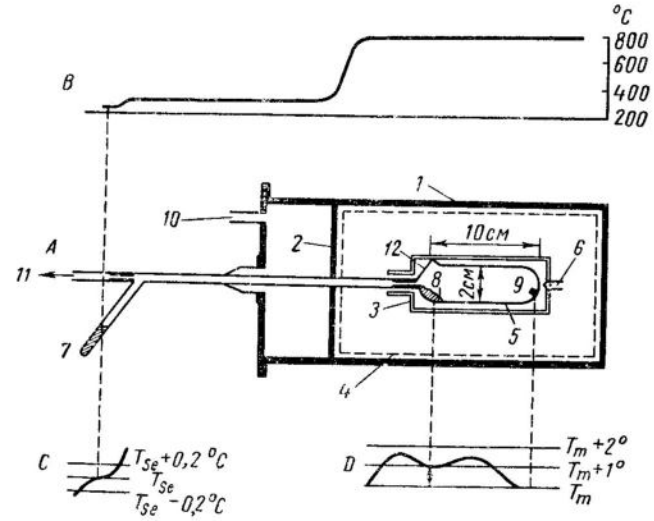


Рис. VI.51. Схема установки для выращивания монокристаллов селенида свинца в равновесных условиях, по Прайеру:

A — Общая схема установки: *1* — кожух печи. Стенки изнутри посеребренные и полированные, охлаждаемые водой; *2* — охлаждаемая перегородка с посеребренными и полированными стенками; *3* — внутренняя интофилитовая печь; *4* — обмотка нагревателя (вдоль печи); *5* — ампула из плавленого кварца; *6* — термопара; *7* — ампула для селена; *8* — исходный селенид свинца; *9* — растущий монокристалл селенида; *10* — к ловушке с жидким кислородом и форвакуумному насосу; *11* — к ловушке с жидким кислородом к диффузионному насосу; *12* — запаянный загрузочный вход. *B* — Примерное распределение температуры вдоль всей печи. *C* — Точный температурный градиент в резервуаре для селена. *D* — Точный температурный градиент в ампуле во время роста кристалла

близким к нему. При попытках получения кристаллов стехиометрического состава достигалась концентрация собственных носителей порядка $2 \cdot 10^{16}$ *см*$^{-3}$. Она была в 50 раз меньше, чем в кристаллах, выращенных из расплава. Близкие к равновесным условия выращивания благоприятствуют уменьшению концентрации дефектов.

Схемы 4) и 5) благоприятствуют получению кристаллов заданного состава с управлением составом путем изменения T_3, T_2 и T_1, а через них — равновесными давлениями. В этих методах, следовательно, конструкция печи остается неизменной, варьируются легко изменяемые параметры, что делает такие схемы прогрессивными.

Б. Выращивание монокристаллов из газов в условиях синтеза вещества кристалла вне объема его роста в одновременно протекающей химической реакции, тип GIII

Выше (§ VI.26) мы обращали внимание на существенные различия в структуре кристаллов, которые могут возникнуть в зависимости от того, получается ли вещество кристалла во всем объеме сосуда (рост монокристалла из множества мелких зародышей, вплоть до дымовой завесы — монокристаллы плохого качества) или на горячей стенке (монокристаллы высокого качества). Поэтому нетрудно предвидеть, что реакции этого рода могут быть осуществлены по самым разным схемам с совершенно различными результатами.

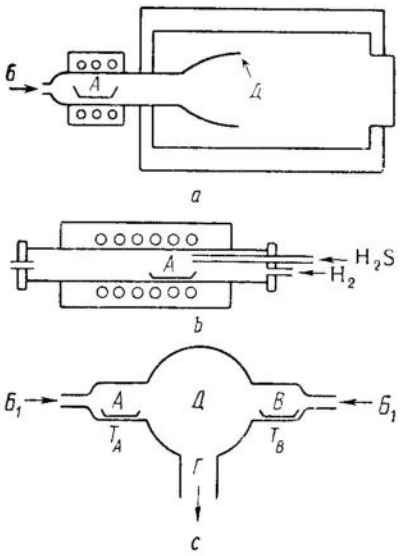


Рис. VI.52. Выращивание монокристаллов из транспортируемых инертным газом паров компонентов реакции по [2]:

а — установка Шаровского для выращивания кристаллов окиси цинка путем реакции цинка с кислородом воздуха в парообразной фазе; *b* — прибор Фрерихса для выращивания сульфида, селенида и теллурида кадмия с транспортировкой паров Cd водородом; *с* — прибор Бижона и Либсона для выращивания кристаллов сульфида кадмия с транспортировкой кадмия аргоном

1. Выращивание монокристаллов соединений переменного состава из паров, содержащих компоненты основного состава монокристалла, образующегося в объеме сосуда, тип GIII 1. Широко известны методы Фрерихса, Бишопа и Либсона, и Шаровского [2, стр. 134—135] выращивания монокристаллов оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов цинка и кадмия (рис. VI.52). В методе Шаровского металлы цинк или кадмий нагреваются в лодочке A до температуры $T = 800—1000°$ С, при которой их упругость пара отвечает условиям реакции переноса металла в токе воздуха (получение ZnO, рис. VI.52, *а*), азота или аргона. На рис. VI.52, *b* показана аппаратура Фрерихса для получения ZnS, CdSe и других в токе водорода. В A помещается Zn или Cd. На рис. VI.52, *с* показана аппаратура Бишопа и Либсона. Инертный газ, впускаемый через $Б_1$, транспортирует пар металла в другую зону печи, где он вступает во взаимодействие с инертным газом, введенным через $Б_2$, содержащим пары селена или теллура, или с сероводородом. Пары селена или теллура генерируются в зоне с температурой T_B, при которой находится лодочка B с халькогеном. Через трубку $Г$ откачиваются отходящие после реакции газы. Реакционная камера D

имеет температуру $\cong 1000°$ С. В таких реакциях, именуемых транспортными, вырастают кристаллы до нескольких сантиметров в поперечнике.

В различных названных и в других методах, построенных на той же схеме, аппаратура имела некоторые отличия от схемы, представленной на рис. VI.52. Однако это не имеет принципиального значения. Важно, что в таких схемах получение удовлетворительных по структуре монокристаллов возможно лишь при достаточно малых упругостях пара компонентов реакции и достаточно медленной кристаллизации. В противном случае неминуемо образование многочисленных зародышей и сам рост последних будет проходить в тяжелых условиях. Вторым серьезным недостатком является невозможность точно регулировать состав полупроводникового соединения переменного состава.

2. Выращивание монокристаллов полупроводников постоянного состава в результате химической реакции на стенке [54]. Эта схема исключительно перспективна, и ее можно всячески рекомендовать. Управляя температурой стенки и концентрацией подаваемого газа, выделяющего вещество монокристалла, можно регулировать рост монокристалла и снижать концентрацию дефектов в нем.

В качестве примера приведем выращивание монокристаллов германия на монокристаллических затравках германия при $T = 350°$ С, причем вещество германия получается за счет разложения диодида $GeI_2 = Ge \downarrow + I_2\uparrow$. Монокристаллические слои германия имели толщину 100 *мкм*. Получался *n*Ge, который отжигом в течение часа переводился в *p*Ge. Кристаллы в данной работе получались средней степени совершенства, что указывает на недостаточный учет и использование физико-химических и кристаллохимических факторов.

§ 32. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Микрорадиоэлектроника развивается в последние годы с такой стремительностью, что если 10 лет назад было возможно посвятить ей параграф, то пять лет назад этот раздел вышел бы за рамки главы. Сегодня необходима монография и притом настолько разносторонняя, что для создания ее может быть потребовался бы коллектив авторов. Поэтому мы не ставим перед собой нереальную задачу дать в этом параграфе даже элементы физической химии пленочных полупроводников и остановимся здесь на нескольких вопросах принципиального порядка.

Перспектива развития. Долгое время считалось, что основным объектом физики полупроводников является массивный монокристалл. Именно свойственный монокристаллу дальний порядок позволял по-

строить теорию поля кристаллической решетки, удовлетворительно объясняющую свойства полупроводников.

В полупроводниковой технике основным направлением было выращивание крупных монокристаллов германия или кремния высокой чистоты, которые затем разрезались на пластинки, ориентированные по отношению к тем или иным граням.

Те отрасли полупроводниковой электроники, которые не требуют монокристаллов и удовлетворяются поликристаллическими полупроводниками (и притом не очень высокой чистоты), как, например, производство термоэлектрогенераторов, выглядели нетипичными.

В [2, стр. 16] нами указано, что тенденция приписывать монокристаллу роль главного объекта изучения в теории полупроводников одностороння. Наука и техника стоят перед необходимостью и практической важностью уменьшения объема активных элементов электронных приборов и самих приборов в целом. А это означает увеличение отношения поверхности полупроводников к объему и, следовательно, увеличение ее роли в формировании свойств полупроводника. Отсюда логически вытекает переход от применения крупных монокристаллов к все более мелким монокристаллам и поликристаллическим зернам, с одной стороны, и к монокристаллическим и поликристаллическим пленкам — с другой.

Дальнейшие изменения в подходе к «монопольному» направлению «массивного монокристалла» внесло открытие советскими учеными стеклообразных полупроводников (А. Р. Регель, Н. А. Горюнова и др., см. также А. Ф. Иоффе [1]): оказалось, что полупроводниковые свойства могут быть связаны прежде всего с ближним, а не с дальним порядком. Это, по-видимому, справедливо. Оговоримся, однако, что тенденции отдельных исследователей приписывать все особенности поведения полупроводников ближнему порядку нам представляются неоправданными. При одинаковом тетраэдрическом ближнем порядке и разном дальнем порядке различные модификации кубического и гексагонального карбида кремния или сульфида кадмия должны иметь и имеют несколько различные свойства [12]. Так или иначе, но стеклообразные пленки представляют собой перспективное направление развития теории и техники полупроводников. Особый интерес представляют диэлектрические пленки на полупроводниках.

Последние годы знаменовали собой бурное развитие направления, весьма общо названного микроминиатюризацией радиоэлектронной аппаратуры. Наиболее, на наш взгляд, трудная ветвь микроминиатюризации связана с пленочными схемами.

Задача технэкономическая ясна: переход от массивных элементов аппаратуры к пленочным влечет за собой огромное уменьшение объема веса и необходимой мощности источников питания. Возможность поместить в чемодан счетно-решающее устройство, аналог которого занимал ранее объем в десятки кубических метров, оказывается

движущей силой прогресса в век космических полетов, глобальных и межконтинентальных ракет.

Задача научно-технологическая, если не вникать в существо дела, также очевидна: заменить в первую очередь пассивные элементы схемы, например металлические проводники, пленками, укрепив их на диэлектрических держателях, пластинах, «платах»; пленочные проводники подсоединить к миниатюрным полупроводниковым навесным активным элементам (диодам, транзисторам и т. п.). В качестве следующего — второго и главного шага — заменить навесные активные элементы пленочными.

В таком оформлении сложнейший полупроводниковый прибор должен состоять из крохотной платы или нескольких плат, стоящих параллельно друг другу. В каждом кубическом сантиметре объема в принципе можно поместить сотни активных элементов. Технология производства электронных приборов в таком оформлении является новой химической техникой. Основой развития радиоэлектроники сегодняшнего дня становится химия.

Эта на первый взгляд простейшая задача в действительности чрезвычайно сложна. Она требует глубокого знания основ современной химической теории; творческой разработки новых глав последней; владения ювелирными химическими процессами в их массовом технологическом оформлении.

Создание пленочных схем. Создание пленочных и твердых схем состоит из двух групп операций:

А. На диэлектрическую плату (пластмасса, керамика, стекло и т. п.) — держатель — необходимо нанести металлическую пленку согласно чертежу прибора в местах, где должны быть проложены провода, роль которых и будет играть пленка.

Б. После этого на диэлектрическую плату нанести в определенных местах пленочные или навесные активные элементы.

Операции А являются вспомогательными, осуществляются более просто и разработаны значительно лучше, тем более что они опираются в большинстве случаев на более известные технологические приемы. Укажем здесь вкратце некоторые применяемые методы выполнения этой операции.

1. Метод штамповки металлической (например, медной) фольги и ее вштамповывания при 110—150°С в пластмассу (например, типа бакелита) с использованием промежуточного клеящего вещества (например, термореактивной смолы) (рис. VI. 53 по Дьюксу [90]).

2. Окрашивание платы, например, серебряной краской. В случае пластмассовой платы серебряный порошок замешивается со смолой и растворителем; в случае керамической — добавками являются легкоплавкие силикатные эмали, которые вжигаются при $T = 500—800$°С. Краска наносится обычно с помощью трафарета. Ширина пленочной полоски — порядка 1 *мм*. Толщина пленки 0,08 *мм*. Серебряную

пленку иногда меднят для ее укрепления. (Таким же образом могут быть нанесены сопротивления подходящей краской.)

Серебро, вожженное в керамические платы, образует очень прочные пленки, сама подложка обеспечивает низкие диэлектрические потери, высокое сопротивление пробою и др.

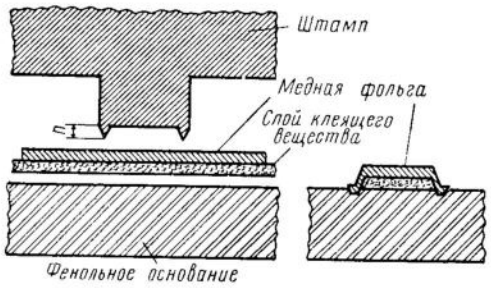


Рис. VI.53. Нанесение металлической части схемы прибора на диэлектрическую плату методом штамповки [90]

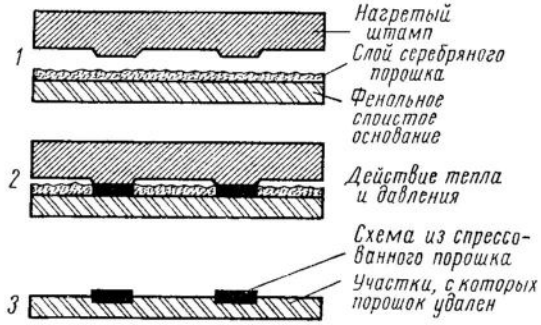


Рис. VI.54. Горячая запрессовка серебряного порошка в бакелитовую подложку (по [90])

3. Горячая запрессовка металлического порошка. Для этого бакелитовая подложка опудривается порошком, который впрессовывается затем в подложку горячим штампом в виде трафарета схемы. Под действием давления и температуры происходит бакелизация смолы с серебряной краской (рис. VI.54). С остальных мест порошок после этого очищается.

4. Напыление жидкого металла (шопирование). На плату накладывается трафарет, и она подвергается шопированию из «пульверизатора». Метод дорогой и широким распространением, видимо, не пользуется.

5. Катодное распыление. Плата с наложенным трафаретом помещается в вакуумную камеру на расстоянии 1—15 *см* от катода, имеющего форму сетки, листа или проволоки из осаждаемого на плату металла. Напряжение — до 20 *квт*. Толщина пленки — несколько микрон.

Этот метод (существенным недостатком которого является высокое напряжение) обычно применяется как подготовительный для последующего электрохимического осаждения. Сцепление с подложкой удовлетворительное только при очень тонких пленках.

6. Электрохимическое осаждение металла. После катодного или химического осаждения тонкой пленки * на плату с помощью трафарета наносится защитное покрытие в местах, где не должно быть проводника, после чего электролизом наносится на металлические линии медь. Затем защитный слой с пленкой серебра под ним удаляют. Это дешевый метод, но по нему получается плохое сцепление пленки с платой и возникает много причин загрязнения платы: миграция серебра и др.

* Химическое осаждение состоит в использовании пульверизатора с двумя соплами: через одно подается раствор соли серебра, через второе — раствор

7. Способ травления фольги. На пластмассу панели напрессовывается медная фольга, которая затем оставляется лишь в местах, защищенных от травителя (где по чертежу прибора должны быть проводники, рис. VI. 55). Травление меди для ее удаления обычно осуществляется по реакции

$$Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + FeCl_2$$

Суть метода понятна из рисунка.

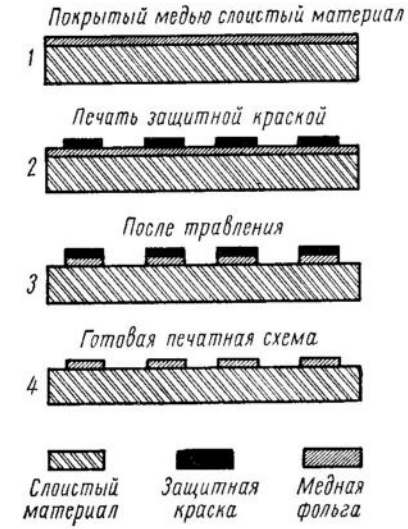


Рис. VI.55. Основные этапы изготовления печатной схемы способом травления фольги (по [90])

Эти и другие методы получения твердых и пленочных схем в операции А мы здесь упоминаем лишь бегло, поскольку они основаны на довольно примитивной научной и технической базе, хотя и имеющей ряд тонкостей. Последний метод — получение пленок путем испарения и конденсации — мы рассмотрим более подробно, поскольку он очень важен как для операции А, так, особенно, для операции В, причем он может быть осуществлен в весьма чистых условиях и дает стабильную продукцию с управляемыми свойствами. Основывается этот метод целиком на законах и методах физической химии.

О получении пленок методом испарения и конденсации. Этот метод позволяет образовать на плате как пассивные, так и активные элементы схем. Его называют иногда методом напыления. Подчеркнем, что широко распространенный термин «напыление» правилен, лишь если речь идет о нанесении пленки путем получения зародышей кристаллизации уже в объеме сосуда (роста поликристаллического вещества в виде дыма в аэродисперсной системе и его осаждения в виде пыли на подложке). Если же пленка образуется путем конденсации пара на подложке, то термин «напыление» недопустим и правилен термин «конденсация».

восстановителя, например формальдегида. Восстановленное серебро образует зеркальный слой.

Некоторые вопросы физико-химического обоснования метода испарения рассматриваются ниже.

1. Давление в системе и характер движения испарившихся атомов или молекул. В соответствии с уравнением Клапейрона — Клаузиуса (III. 90 — III. 91) $\lg p_A$ является линейной функцией обратной температуры в пределах, где скрытая теплота сублимации (соответственно испарения) λ постоянна. Характер движения испарившихся атомов (молекул) с увеличением давления в системе существенно изменяется. Первоначально испарившиеся атомы движутся прямолинейно, но в результате их соударений траектория изменяется. Вероятность же столкновения зависит от давления и от температуры в системе. Чем выше давление, тем выше вероятность соударений. Повышение температуры увеличивает среднюю квадратичную скорость атомов $\bar{v}$, причем

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \qquad \text{(VI.74)}$$

Так, например, для серебра атомный вес $M = 107{,}88$ при 1200° С и

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 1473{,}2}{107{,}88}} = 5{,}86 \cdot 10^4 \text{ см/сек}, \text{ причем}$$

$$R = 8{,}31 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \cdot \text{моль} = 1{,}987 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Экспериментально найдено (Штерн) $\bar{v} = 5{,}6 \cdot 10^4$ *см/сек*.

С повышением температуры вязкость газов растет, у жидкостей она быстро падает.

Введем в сосуд (рис. VI. 56) испаритель, над ним установим трафарет, а над трафаретом подложку в виде круглого диска. Создадим в колбе диаметром, скажем, 3 *см* последовательно три интервала давлений: $P_1 = 10^{-6} - 10^{-5}$ *мм рт. ст.*; $P_2 = 10^{-4} - 10^{-2}$ *мм рт. ст.* и $P_3 = 10^{-1} - 10$ *мм рт. ст.*, меняя каждый раз подложку. Конденсирующийся пар металла, допустим Al, покроет подложки по-разному (рис. VI. 56).

В первом случае (*a*) на подложке возникнет тень (непокрытый металлом силуэт); во втором случае (*b*) — тень с перезкими очертаниями, в третьем случае (*c*) никакого влияния применения трафарета мы не увидим: подложка будет металлизирована равномерно (см. [91]).

В первом случае возможно воспроизведение сложных трафаретов (рис. VI. 57 по С. А. Векшинскому [91]). Вызваны такие различия длиной свободного пробега (от соударения к соударению) атомов, соответственно молекул.

При очень низком давлении, порядка 10^{-6} *мм рт. ст.*, длина свободного пробега измеряется десятками метров. В сосуде практически любого диаметра атом достигнет поверхности сосуда или любого внесенного в него предмета, не испытав ни одного соударения, двигаясь прямолинейно, подобно лучу света, ибо длина свободного пробега L равна

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \delta^2} \text{ см } (T = \text{const}). \qquad \text{(VI.75)}$$

Для приближенных вычислений с учетом температуры принимают:

$$L = \frac{2{,}331 \cdot 10^{-20} T}{P_{мм} \cdot \delta^2} \text{ см}, \qquad \text{(VI.76)}$$

где n — число молекул в 1 $см^3$, δ — эффективный диаметр молекул, T — температура.

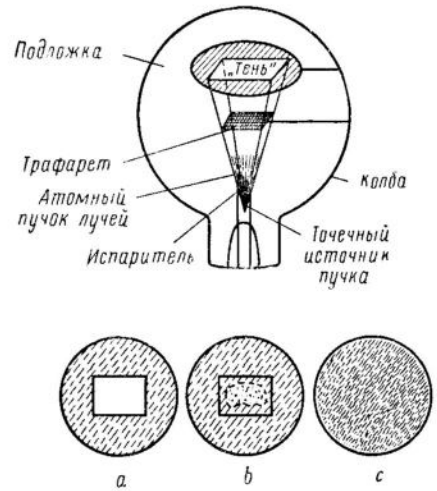


Рис. VI.56. Получение на подложке: *a* — точного изображения «тени» трафарета, *b* — размытого изображения (с «полутенью» трафарета); *c* — равномерная металлизация подложки, как если бы трафарет отсутствовал (в зависимости от степени вакуума в колбе и длины свободного пробега атомов, соответственно молекул, по [91])

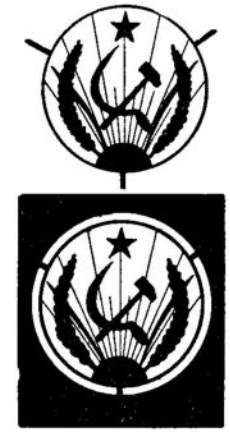


Рис. VI.57. Точное воспроизведение сложных трафаретов [91]

Для ртути по уравнению (VI. 76) получаем при $P = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*, 298° К и $\delta = 5{,}11 \cdot 10^{-8}$ *см*

$$L = \frac{2{,}331 \cdot 10^{-20} \cdot 298}{1{,}8 \cdot 10^{-3} \cdot (5{,}11)^2 \cdot 10^{-16} \text{ см}} = 1{,}47 \text{ см},$$

т. е. при $P \simeq 10^{-3}$ *мм рт. ст.*, как и следовало ожидать, в реальном сосуде с расстоянием от испарителя до трафарета (подложки) порядка 10 *см* влияние соударений на размывание края тени на подложке может оказаться вполне заметным. Очевидно, что существенное зна-

чение имеет также расстояние от трафарета до подложки: с его уменьшением размывание будет проявляться в меньшей мере. Наконец, начало размывания зависит от диаметра сосуда. Если в сосуде с диаметром 3 *см* будет получена картина, отвечающая рис. VI. 56, *b*, то в сосуде с диаметром в 300 *см* при том же давлении будет получена картина, отвечающая рис. VI.56, *c*, ибо с увеличением диаметра сосуда увеличивается вероятность соударений и размывание тени (см. [91]).

И, наконец, следует учитывать основные факторы образования полутени: а) размер испарителя (рис. VI. 58) и б) относительное расположение испарителя, трафарета и подложки. Как следует из рисунка, чем больше диаметр испарителя отличается от точечного и чем больше дробь L_2/L_1, тем шире полутень, как это известно и из геометрической оптики.

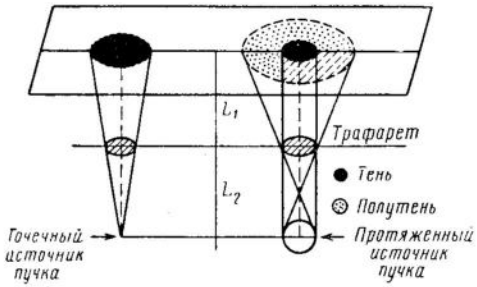


Рис. VI.58. Влияние относительных геометрических размеров испарителя, сосуда и относительного расположения испарителя, трафарета и подложки на возможность размывания точного изображения «тени»

2. Скорость испарения вещества. Для получения равномерной толщины пленки на подложке слишком «высокие» суммарные давления в системе недопустимы (размытость краев!). Для быстроты нанесения пленки на подложку желательны более высокие давления пара P_A, отвечающие более высоким температурам T_2 испарителя. Таким образом, необходимо установление оптимальных давления и температуры испарителя. Зависимость упругости пара от скрытой теплоты испарения нам известны из уравнений (III. 90) — (III. 91). Из него легко находим значение температуры, при которой достигается нужное давление P_A:

$$T = \frac{A}{B - \lg P} \quad \left(\text{где } A = \frac{\lambda}{4{,}575}\right). \qquad \text{(VI.77)}$$

Зависимость скорости испарения от давления пара при заданной температуре определяется уравнением Ленгмюра:

$$\lg w = \bar{5}{,}7660 + 0{,}5 \lg M + \lg P_{мкм} - 0{,}5 \lg T, \qquad \text{(VI.78)}$$

где w — скорость испарения в $г \cdot см^{-2}\ сек^{-1}$; M — молекулярный вес.

Если w определяется экспериментально, то для металлов из него можно вычислить упругость пара, принимая, что пар одноатомный и что коэффициент аккомодации равен 1 *.

* Коэффициентом аккомодации называется отношение числа «сконденсировавшихся» молекул к числу ударившихся о поверхность конденсированной фазы.

На основании (VI.78) (учитывая, что $\bar{5}{,}766 = -4{,}234$) находим

$$\lg P_{мкм} = 4{,}234 + \lg w + 0{,}5 \lg \frac{T}{M}. \qquad \text{(VI.79)}$$

Допустим, поверхность испаряемого Ag ($M = 107{,}88$) составляет 1 $см^2$. При $T = 1000°К$ $P_{Ag} = 7$ *мкм*. На основании (VI. 78) находим потерю веса серебра в 1 *сек*:

$\lg w = \bar{5}{,}766 + 0{,}5 \lg 107{,}88 + \lg 7 - 1{,}5 = \bar{5}{,}766 + 1{,}016 + 0{,}845 - 1{,}5 = \bar{4}{,}127$ и $w = 0{,}134$ *мг/сек*, а за 1000 *сек* $w_{1000} = 134$ *мг*.

Методика осаждения пленок. Прибор для осаждения должен состоять из вакуумной камеры с надежным вакуумным оборудованием, позволяющим поддерживать давление порядка не менее 10^{-6} *мм рт. ст.* в малых (до диаметра порядка 50 *мм*) и порядка не менее 10^{-7} — 10^{-8} *мм рт. ст.* в больших (до диаметра 300 *мм*) испарительных камерах. Расстояние между испарителем, трафаретом (маской) и подложкой должно выбираться в соответствии с вышеизложенным, т. е. трафарет должен быть возможно ближе к подложке. Важнейший вопрос о температуре подложки должен быть проанализирован применительно к конкретной технической задаче с учетом сказанного в этом и предыдущем параграфах.

Испаритель обычно изготовляется в виде нагреваемой током а) проволочной спирали из наносимого металла (образующего на подложке пассивные элементы схем) или б) проволочной металлической воронки из тугоплавкого металла (вольфрам, тантал и др.) или карбида металла и т. п., в которую помещаются полупроводники или диэлектрики, конденсируемые на подложку (для образования активных элементов схемы), если эти вещества относительно легко летучи, или в) камеры испарителя из диэлектрика с металлической обмоткой для нагрева пропускаемым током или индуктором ВЧ.

Огромно значение вопроса о степени разрежения в печи, если иметь в виду не только получение атомного пучка, но и главное, высококачественных по химическому составу пленок. Следы кислорода в случае соединений переменного состава изменяют концентрацию связанных с зарядом вакансий, причем концентрации в 10^{15} — 10^{16} атомов на 1 $см^3$ уже находятся в пределах, подлежащих контролю. Между тем промышленная вакуумная камера для испарения имеет объем в 10 *л* и более. При средней толщине пленки 1 *мкм* из 1 $см^3$ вещества получается пленка поверхностью в 10^4 $см^2 = 1$ $м^2$. В объеме камеры 10 *л* и $T = 298°К$ 10^{15} атомов кислорода будет находиться при парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = \frac{760 \cdot 10^{15} \cdot 24{,}5}{2N_0 \cdot 10} = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$ *мм*. Если при давлении 10^{-5} *мм рт. ст.* в камере будет находиться воздух, то содержание в нем кислорода порядка $2 \cdot 10^{-6}$ может оказаться достаточным, чтобы влиять на свойства 1 $м^2$ пленки, особенно учитывая десорбцию кислорода деталями камеры. Ввиду

этого промывание камеры инертным газом перед откачкой следует в таких случаях считать полезным, как и применение геттеров (химических поглотителей газов, например цирконий, титан и другие).

Положение может стать критическим, если в камере возникает даже ничтожное натекание воздуха извне (возможно не только через шлифы, но даже через нагретые стенки приборов).

Необходимо считать натекание очень серьезным дефектом конструкции или сборки и решительно его устранять.

Строение возникающих пленок. При конденсации пленок приходится считаться с возможностью проявления правила ступеней, поскольку исходным состоянием компонента реакции является пар:

A	=	A	=	A	=	A
пар		аморфная (или стеклообразная)		высокотемпературная (поли- или монокристаллическая)		низкотемпературная (поли- или монокристаллическая)

Помимо аморфных структур, могут возникать высокотемпературные модификации (поликристаллические или монокристаллические), а затем и низкотемпературные и т. п. На холодных подложках преодоление потенциальных барьеров затрудняется и более возможны метастабильные состояния неустойчивых форм.

При наличии затравок, например, монокристаллических поверхностей, на которых осаждаются пленки, часто имеет место «эпитаксическое», катализируемое структурой подложки, образование монокристаллических пленок. Под эпитаксическим понимается такое образование пленки, когда ее структура близка к структуре подложки и ориентация отвечает ориентации последней.

При возникновении пленок данной кристаллической или аморфной модификации слишком низкие температуры подложки и слишком высокие скорости осаждения ведут к возникновению пленок с дефектами. Снижение скорости осаждения и повышение температуры подложки влекут за собой улучшение структур пленок.

Если между температурой кристаллизации и комнатной лежит точка фазового перехода и скорость последнего оказывается достаточной, возможны разрушения пленок.

Пленочный микрометод металлографического исследования сплавов. Физико-химический анализ систем является длительным процессом в его классическом исполнении. Приемы термографического анализа от точки к точке постоянного состава могут быть упрощены, если строить анализ применительно к образцам с переменным составом, непрерывно изменяющимся от точки к точке. В этом случае можно было бы рассматривать каждый образец как целую систему или как ее часть, а не как отдельную фигуративную точку. Интересная попытка создать такой метод была сделана С. А. Векшинским [91], причем в основу предложенного им метода легла пленочная техника.

В работе были исследованы скорость кристаллизации конденсированных металлических пленок, влияние газовых примесей и температуры подложки на скорость кристаллизации и др. Были изучены процессы, связанные с фазовыми переходами (аллотропическими превращениями в пленках). Большой интерес представляет вывод, что аморфные структуры у кубических металлов неустойчивы и легко кристаллизуются при низких температурах. Пар же сурьмы сперва дает стеклообразные пленки, которые постепенно закристаллизовываются,

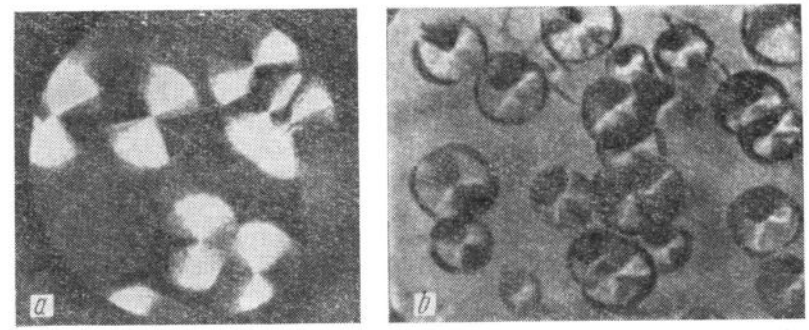


Рис. VI.59. Процессы кристаллизации пленок сурьмы — *a* и стекла — *b* (по [91])

образуя лучистую структуру, характерную для кристаллизации стекол. Начинаясь с центра кристаллизации, кристаллизационная структура представляет собой полусферу, которая сверху выглядит как диск (рис. VI. 59,*a*). По [91] первоначальные структуры сурьмы в этом случае аморфны. Однако нам представляется, что проведенная в [91] параллель с кристаллизацией стекол (рис. VI. 59,*b*) более точно отражает фактическое положение: пленки сурьмы, по-видимому, являются стеклообразными, т. е. переохлажденной жидкостью.

В [91] было отмечено также, что в конденсированных слоях железа, углерода, меди, серебра и кремния неоднократно подмечены факты изменения их свойств со временем, особенно в первые минуты после конденсации.

Нам представляется, что проблема кинетики фазовых превращений в пленках представляет собой очень интересную и своеобразную отрасль химической кинетики, которую можно было бы назвать пленочной кинетикой. Обсуждение этой темы далеко выходит за рамки возможностей этой книги.

Из других результатов [91] следует кратко отметить изучение зависимости состав — свойства на бинарных и более сложных системах, в частности плавления, термоэлектрических свойств и электропроводности, вопросов коррозии, окисления и др. Это направление очень важно для решения современных задач полупроводниковой техники.

О влиянии подложки на структуру и свойства пленок. Это влияние огромно. Отметим, что, например, стекла, особенно неспециальные, образуют очень реакционноспособные подложки; они не только легируют, но могут вызвать и разрушение пленки полупроводника. Их активность зависит от состава и от качества поверхности. Это в принципе относится к любым другим материалам подложки. Поэтому широко распространенный подход к подложке, как к механическому носителю пленки, чреват производственным браком.

О влиянии подложки на структуру и свойства пленок теллурида свинца как соединения переменного состава сообщено в [97].

О применении поликристаллических пленок для изготовления транзисторов и других активных элементов пленочных схем. В последние годы, помимо разработки методов получения монокристаллических пленок и кристаллохимических проблем их эпитаксического и иного выращивания, а также получения активных элементов на их основе, внимание исследователей было привлечено работами по получению транзисторов на основе поликристаллических пленок, например CdS_{1-y} и др.

О физико-химическом механизме дрейфа параметров пленок. В советской литературе имеется ряд публикаций, освещающих механизм изменения параметров пленок. Исследованию процессов старения вакуумных конденсатов посвящена работа [99]. В ней описаны разнообразные процессы, наблюдающиеся в пленках сплавов сульфида кадмия, в конденсатах серы и др., в частности изменения фазового состава, микротвердости, процессы рекристаллизации и т. п.

Об использовании вышеописанного метода С. А. Векшинского — «метода образцов переменного состава» — в металлографическом анализе для получения соединений переменного состава на примере теллурида свинца сообщено в [98]. Эта работа представляет существенный интерес в свете развития физико-химического анализа, каким явилось исследование [91].

Проблемы поверхностных свойств полупроводников. Это — самостоятельная область физической химии. См. [92], [2, гл. VIII, XVI, XVII], [93].

Вопросы и задачи

1. Определяется ли ионное произведение воды и электронно-дырочное произведение в полупроводнике энергией диссоциации в первом случае и шириной запрещенной зоны во втором?
2. Напишите уравнение зависимости ионного произведения воды от температуры. Можно ли написать аналогичное уравнение для электронно-дырочного произведения в полупроводнике?
3. Зная $d\ln K_{пр}/dT$, можно ли определить энергию активации ΔE и абсолютную величину $\ln K_{пр}$?
4. Напишите уравнение зависимости электропроводности полупроводников от температуры.
5. Можно ли охарактеризовать ширину запрещенной зоны полупроводника как функцию энергии атомизации Ω или удельной поверхностной энергии?

6. Можно ли охарактеризовать ширину запрещенной зоны полупроводника (согласно п. 5), не принимая во внимание значения ΣZ суммарного числа электронов двух атомов партнеров AA или AB, образующих полупроводник?
7. До каких значений ΣZ среди простых веществ и химических соединений облегчено образование полупроводников?
8. Что такое электронные и электронно-ядерные аналоги? Кремний и германий являются электронными или электронно-ядерными аналогами? Селенид цинка и германий? Антимонид алюминия и германий?
9. Назовите горизонтальные электронно-ядерные аналоги кремния и германия, их диагональные электронно-ядерные аналоги.
10. Из двух диагональных электронно-ядерных аналогов, например германия типов (/) и (\), в каком случае можно ждать большей ширины запрещенной зоны?
11. В каких случаях возникает неравенство $\Delta E_{терм}$ и $\Delta E_{фотон}$?
12. В каком случае относительное изменение энтропии растворения больше (при прибавлении примеси B к растворителю A), если мольная доля x_B увеличивается на 0,01 : а) от $x_B = 0$ до $x_B = 0{,}01$ или б) от $x_B = 0{,}1$ до $x_B = 0{,}11$?
13. Как влияет на ширину запрещенной зоны растворителя введение примеси электронного аналога?
14. Как влияет на ширину запрещенной зоны и характер примесных уровней введение примеси не электронного аналога в зависимости от концентрации последней?
15. Напишите кристаллохимическую формулу соединений со структурой деления, которым обычно приписывается химическая формула типа Ge_2Se_3 или Ge_2Te_3?
16. При образовании структур замещения и деления образуются ли вакансии, связанные с зарядом?
17. Назовите 4 типа структур вычитания по зависимости электропроводности от равновесного давления неметалла при синтезе и по знаку носителей заряда.
18. Если равновесие при синтезе полупроводника является бивариантным, зависит ли состав только от температуры синтеза или от температуры и давления, и почему?
19. Что такое термодинамический p — n-переход?
20. Как осуществить одновременно регулирование температуры и давления при проведении синтеза в условиях бивариантных равновесий?
21. В чем состоит механизм вхождения в кристаллическую решетку атомов из газовой фазы, если вакансий в твердой фазе нет (состав стехиометрический)?
22. Опишите механизм возникновения донорных и акцепторных уровней за счет повышения или понижения давления пара неметалла или металла (на примере синтеза сульфида свинца). Объясните рис. VI. 13.
23. Точность измерения периода идентичности полупроводника порядка 0,0001—0,001 Å. Синтез при давлениях пара A или B, изменяющихся на 5 порядков, не выявил изменений периода идентичности. Можно ли утверждать, что полупроводник является фазой постоянного состава? Как это проверить?
24. Может ли кислород при синтезе сульфидов вести себя как окислитель? Как восстановитель? Может ли уменьшить концентрацию вакансий в подрешетке неметалла? Может ли ее увеличить?
25. Приведите примеры полупроводниковых структур: а) вычитания и деления; б) вычитания, деления и замещения.
26. Приведите примеры механизмов взаимодействия точечных и протяженных дефектов. Возможно ли стекание вакансий на дислокациях?
27. Имеется ли связь между максимальной концентрацией тепловых вакансий в простых веществах и их упругостью пара?
28. Какие типы диаграмм состояния полупроводниковых систем применяются в случае фаз с очень узкими областями гомогенности?
29. Охарактеризуйте принятые в СССР классы чистоты полупроводников и особочистых веществ для полупроводниковой техники. Можно ли выдать

технические требования на поставку меди чистотой 99,9999%? Обязательно ли надо требовать паспорт на особочистые вещества классов В?

30. Можно ли, высыпав из тары навеску особочистого вещества, всыпать обратно в тару часть навески (избыток)?

31. Особочистое вещество поставляется в таре 500 *г* и 25 *г*. Чем руководствоваться при заказе вещества в крупной или мелкой расфасовке?

32. Представляется ли важным для предприятия полупроводниковой электроники знание исходного сырья, из которого изготовлено особочистое вещество, технологии его производства на химическом или металлургическом заводе, или можно ограничиться во всех случаях приложенным паспортом? Если вещество класса А2? Класса В5? Класса С8?

33. Какие преимущества дает синтез особочистых веществ через скелетные структуры? Возможно ли при этом понижение скорости реакции при повышении температуры вопреки закону Аррениуса? Имеет ли при этом место нарушение существа закона?

34. Как связан коэффициент распределения примеси В между твердой фазой и расплавом А с диаграммой состояния системы А — В? Опишите вид диаграммы состояния, отвечающей малым, средним и близким к единице коэффициентам распределения $\varkappa^* = \frac{x^S_{\text{В тв}}}{x^L_{\text{В распл}}}$.

35. Сформулируйте принцип направленной кристаллизации и зонной плавки.

36. Как выбрать наилучший режим очистки А от примеси В методом испарения, если известны диаграммы $\lg P = \frac{1000}{T}$ для А и В? В какой мере можно воспользоваться выводами из закона Рауля? С какими оговорками?

37. Дайте сравнительную характеристику и опишите приемы выращивания монокристаллов из расплава, раствора и из пара.

38. Нужно ли знание поверхностной энергии полупроводника при его выращивании методом плавающей зоны?

39. Опишите условия получения атомных и молекулярных пучков.

40. Какова роль температуры испарителя и температуры подложки при конденсации пленок и разности этих температур при получении пленок заданного качества? Как эти условия сочетаются со скоростью конденсации пленок?

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд-во АН СССР, 1957.
2. «Полупроводники». Под ред. Н. Хеннея. ИЛ, 1962.
3. Р. Смит. «Полупроводники». ИЛ, 1962.
4. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. ИЛ, т. I, 1962, т. II, 1963.
5. Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **124**, 129, 1959; **106**, 687, 1956.
6. J. P. Suchet. Chimie Physigue des Semiconducteurs, Paris, 1962; Сюше. Физическая химия полупроводников. ИЛ, 1965.
7. Я. А. Угай. Введение в химию полупроводников. Изд-во «Высшая школа», 1965.
8. В. Д. Пфанн. Зонная плавка. Металлургиздат, 1960.
9. «Новое в получении монокристаллов полупроводников». ИЛ, 1962.
10. Н. А. Горюнова. Химия алмазоподобных полупроводников, 1963.

Дополнительная литература к ссылкам

11. G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, V. Roberts. Phys. Rev., **108**, 1377, 1957; **111**, 1245, 1958.
12. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, **4**, 2295, 1959.

369—3

13. В. П. Жузе. ЖТФ, 25, 2079, 1955.
14. Г. А. Меерсон и Я. С. Уманский. Изв. СФХА, **22**, 104, 1953.
15. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, **4**, 2174, 1959.
16. «Полупроводники в науке и технике». Ин-т полупроводников АН СССР, 1957.
17. Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, 5, 255, 1960.
18. R. Juza, A. Rabenau. Z. anorg. Chem., **285**, 212, 1956.
19. Б. Ф. Ормонт. Доклад на 4 Всес. Совещ. по полупроводниковым материалам. Сб. «Вопросы металлургии и физики полупроводников».
20. П. А. Ребиндер и др. Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений. М., 1936, Изв. АН СССР, 369, 1936.
21. Э. Э. Годик и Б. Ф. Ормонт. ФТТ, **2**, 2693, 1960.
22. Э. Э. Годик и Б. Ф. Ормонт. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **1**, 335, 1965.
23. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **96**, 597, 1954; **100**, 127, 1955; ЖФХ, **30**, 1327, 1956.
24. В. С. Куцев и Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **29**, 587, 1955.
25. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **30**, 1896, 1956.
26. F. Kröger. Erg. Ex. Naturwissenschaft, **19**, 61, 1956.
27. H. Hahn, W. Klingler. Z. anorg. Chem., **259**, **4**, 121, 1949.
28. Н. А. Горюнова. «Вопросы теории и исследований полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 29.
29. Н. А. Горюнова, В. С. Григорьева, Б. М. Коноваленко, С. М. Рывкин. ЖТФ, **25**, 10, 1675, 1955.
30. В. П. Жузе, В. М. Сергеева, А. И. Шелех. ФТТ, 2 (11), 2858, 1960.
31. А. И. Заславский, В. М. Сергеева, И. А. Смирнов. ФТТ, **21**, 11, 2884, 1960.
32. И. З. Фишер. ФТТ, **1**, 193, 1959.
33. Д. Н. Наследов, И. А. Фелтынь ш. ФТТ, 2 (5), 823, 1960.
34. G. Harbeke, G. Lautz. Z. Naturforschung, a **139**, 771, 1958.
35. А. С. Борщевский, Н. А. Горюнова, Н. К. Тахтарова. ЖТФ, **27**, 1408, 1957.
36. Д. Н. Наследов, И. А. Фелтынь ш. ФТТ, **1**, 4, 565, 1959.
37. F. Seitz. Modern Theorie of Solids, 1940; Ф. Зейц. Современная теория твердого тела. ИЛ, 1949.
38. J. Bloem, F. Kröger. Z. phys. Ch. Neue Folge, **7**, **1**, 1956.
39. Б. Ф. Ормонт. Радиоэлектроника, вып. 8—9, 1960.
40. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во МГУ 1961.
41. «Полупроводниковые материалы». ИЛ, 1954.
42. Д. Тесс и Б. Ф. Ормонт. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т. **2**, 70, 1966; **3**, 167, 1967.
43. F. A. Kröger, H. J. Vink, van den Boomgard. Z. Phys. Chem., **203**, 1, 1954.
44. W. Schottky, C. Wagner. Z. Phys. Chem., **11**, 163, 1930.
45. J. S. Anderson. Proc. Roy. Soc., **185**, (A), 69, 1946.
46. R. H. Fowler, E. A. Guggenheim. Statistical thermodyn., 1939.
47. Е. И. Смагина, В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, **34**, 2330, 1960; ДАН СССР, **115**, 354, 1957.
48. В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **96**, 1017, 1954.
49. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. Техтеоретиздат, 1950.
50. P. Ehrlich Z. f. Elektrochemie, **45**, 362, 1939.
51. H. E. Straumanis, H. W. Li. Z. f. anorg. Chemie, **305**, **143**, 1960.

52. F. N. Moun. J. Appl. Phys. Supplem., **32**, 2195, 1961; N. F. Mott. Philos. Magazin, **6**, 287, 1961.
53. П. В. Гельд, В. А. Цхай. Доклады на Межинститутском коллоквиуме по твердым фазам переменного состава. Тр. коллоквиума, вып. 32 (2), 1962; вып. 40 (10), 1963.
54. Б. Ф. Ормонт. Усп. физич. наук, **16**, 1001, 1936.
55. С. Д. Герцрикен. Н. Н. Новиков. Физика металлов и металловедение, **9**, 224, 1960.
56. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, C. West. Philos. Mag. **1**, 5, 528, 1956.
57. P. B. Hirsch, R. W. Horne, M. J. Wheulan. Philos. Mag., **1**, 677, 1956.
58. Н. Мотт. Г. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах, 1950.
59. F. J. Brandshaw, S. Pearson. Phil. Mag. **1**, 812, 1956; **2**, 379, 570, 1957.
60. P. Jongenburger. Phys. Rev., **106**, 66, 1957.
61. R. O. Simmons, R. W. Baluffi. Phys. Rev., **117**, 52, 1960.
62. Я. И. Френкель. Статистическая физика, 1947, стр. 465.
63. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов, 1958, стр. 203.
64. Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **153**, 1115, 1963.
65. Gilman. J. Appl. Phys., **31**, 2206, 1960.
66. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, 1962.
67. Б. Ф. Ормонт. ДАН СССР, **166**, 1393, 1966.
68. Справочник под ред. акад. В. Н. Кондратьева «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону». Изд-во АН СССР, 1962.
69. В. С. Смирнова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **2** (7), 1966.
70. Б. Ф. Ормонт. К вопросу о стандартизации характеристик полупроводниковых материалов. «Качество материалов для полупроводниковой техники». Металлургиздат, 1959.
71. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела. Томск, 1937.
72. H. Hahn. Z. anorg. Chemie, **258**, 58, 1949.
73. A. Münster. Z. angew. Chemie, **69**, 28, 1957.
74. H. Stöhr, W. Klemm. Z. anorg. Chem., **244**, 205, 223, 1940; K. Schubert, E. Dörre, E. Günzel. Naturwiss., **41**, 448, 1954.
75. Б. Г. Журкин, В. С. Земсков, Д. А. Петров, А. Д. Сучкова. Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, № 5, 1959.
76. T. R. Briggs, W. S. Benedict. J. Phys. Chem., **34**, 173, 1930; C. D. Thurmond. J. Phus. Chem., **57**, 827, 1953.
77. R. H. Hall. Phys. Rev., **88**, 138, 1952; J. Phys. Chem. of Solids, **3**, 63, 1957.
78. C. D. Thurmond, J. D. Struthers. J. Phys. Chem., **57**, 831, 1953.
79. «Процессы роста и выращивания монокристаллов полупроводников». ИЛ, 1962.
80. С. Дэшман. Научные основы вакуумной техники. ИЛ, 1950, стр. 606.
81. Heywang. Z. Naturforschung, **11 a**, 238, 1956.
82. Theurer H. C. J. Metals., **8**, 1316, 1950.
83. A. C. Menzies, J. Skinner Disc. Far. Soc., **5**, 306, 1949.
84. F. Stober. Z. Kristallogr., **61**, 299, 1925.
85. O. N. Tufte, A. W. Ewald. J. Appl. Phys., **29**, 1007, 1958.
86. Д. Д. Саратовкин. Дендритная кристаллизация. Металлургиздат, 1953.
87. Д. А. Яськов. Рост кристаллов, **6**, 206, 1965.
88. Ю. М. Таиров. Рост кристаллов, **6**, 199, 1965.

89. Ю. М. Ильин, Д. А. Яськов. Рост кристаллов, **6**, 234, 1965.
90. Д. М. Дьюкс. Печатные схемы. ИЛ, 1963.
91. С. А. Векшинский. Новый метод металлографических исследований сплавов. Гостехиздат, 1944.
92. Физика поверхности полупроводников. ИЛ, 1959.
93. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, 1960.
94. И. Годау, Б. Ормонт. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **3**, 1546, 1967; **4**, 182, 1968.
95. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ, М., 1962.
96. Л. С. Палатник, Е. К. Белова, А. А. Козьма. ДАН СССР, **159**, 68, 1964.
97. Л. С. Палатник, В. К. Сорокин, М. В. Лебедева. ФТТ, **7**, 1699, 1965.
98. Л. С. Палатник, В. К. Сорокин. Изв. высш. учебн. завед., Физика, № 3, 1965.
99. Л. С. Палатник, М. Н. Набока и Н. Т. Гладких. Исследование процессов старения вакуумных конденсатов. Кристаллография, **10**, 3, 399, 1965.
100. J. Drowart, G. Exsteen, G. Verhaegen. Trans. Farad. Soc., **60**, 1920, 1964.
101. D. White, P. N. Walsh, H. Goldstein, D. F. Dever. J. Phys. Chem., **65**, 1404, 1961.
102. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, том доп., 58, 1947.
103. Б. Ф. Ормонт. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **4**, (4), 1968.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Активность 227
Аллотропия 21
Аморфное состояние 21, 231
Амплитуда рассеяния 166
Анализ фазовый
— — нейтронографический 164
— — рентгеновский 133, 158
— — термографический 120
— — физико-химический 119
— — электронографический 163
Аналоги
— вертикальные 371
— горизонтальные 371
— диагональные 371
— электронно-ядерные 370, 382
— электронные 370, 377
Анизотропия
— векторных свойств 21
— распределения дефектов 101
— связей 255
— теплопроводности 21, 445, 453
— удельной свободной поверхностной энергии 233, 305, 306, 307, 308
Антиферромагнитные вещества 170, 171

Бертоллид 245
Бипирамида кристаллографическая
— — гексагональная 35
— — дигексагональная 35, 40
— — дитетрагональная 35, 40
— — дитригональная 35, 40
— — ромбическая 40
— — тетрагональная 25, 35
— — тригональная 35
Ближний порядок 85
— — в полупроводниках 460
Брэгговский угол 136

Вакансии
— взаимодействие с дислокациями 402—404, 411
— не связанные с зарядом 381, 383
— определение 102
— расчет концентраций 407—416
— связанные с зарядом 381, 390—394, 397—402, 405—416
— — — влияние на свойства полупроводников 382—402
— термические (тепловые) 102, 380, 406, 411
Вакуумная плавка 440
Валентность
— главная 259
— побочная 259
Валентный угол 263, 269
Вектор Бюргерса 106, 405
Внутренний фотоэффект 375
Водородный показатель 358

Гемиэдрия
— гемиморфная 39
— энантиоморфная 40
Генетическая систематика кристаллов 422
Гетеродиффузия 339
Геттеры 468
Гибридизация связей 269
Гироэдр 35
Графики для индицирования рентгенограмм
— — — — Банна 149
— — — — Дэвея и Хэлла 149
— — — кубических структур 147

Дальний порядок 85, 272
— — в полупроводниках 460
Дальтонидная фаза (дальтонид) 127, 245
Дальтоновская точка 126, 245, 249
Двусторонние фазы 381
Десольватация 449
Дефект массы 193, 243
Диаграмма
— плавкости 120, 428
— состояния системы 120, 429
— — — тройная симметричная 128, 130

— — — несимметричная 131, 132
— — — дистектическая 123, 126, 129, 158
— штриховые (штрихдиаграмма) 151
Дипольный момент
— индуцированный 298, 300
— постоянный 298, 300
Дислокация
— винтовая 107
— краевая 106, 402—405
Диспергирование 231
Дисперсионные
— силы 262, 264, 303
Дисперсия света 300
Дифракция
— нейтронов 165
— рентгеновых лучей 133
— электронов 163
Диффузия
— «в гору» 349
— вне элементарных ячеек 351
— внутри элементарных ячеек 350
Диэдр 35, 37, 44
Длина свободного пробега молекулы 464, 465
Домен 173
Донорно-акцепторная связь 261, 441
Дрейф параметров 15, 353, 470

Единичная грань 58, 59

Закон
— Авогадро 182
— анизотропии 21, 338
— Аррениуса 346, 425
— Больцмана 244
— Вегарда 157
— Вульфа 233, 306, 452
— Гесса 191, 195, 202
— Дебая 187
— действующих масс 200, 201, 329
— Дюлонга—Пти 185, 214
— Кирхгофа 197, 220
— Коновалова—Гиббса 229, 230, 231, 450, 451
— Мозели 109—113
— плоскогранности 22
— постоянства междугранных углов 22
— распределения 207, 427
— Рауля 439, 440, 441
— рациональных отношений 57—60
— термодинамики первый 190—193
— — второй 210, 216
— — третий 219, 220
— Фика (I) 339, 340
— Фика (II) 341—345
— Эйнштейна 193, 243
Зона
— валентная 278
— запрещенная 276
— испарения 450, 457
— конденсации 457
— проводимости 278—282
Зонная плавка 434
Зонное выравнивание концентраций 436

Идеальный газ 183
Индекс грани 59
Индицирование рентгенограмм 145—150
Интеграл ошибок 343
Ионизационный потенциал 258, 282
Ионное произведение 358, 359

Калориметрическая бомба 195
Калория термохимическая 9
Кальцит 61
Карбонильный метод очистки 441
Катализатор(ы) 179
Квантовомеханическая модель атома 265
— — — иона 266
Класс кристаллов 33
Клиноплоскость скольжения 71
Компонент
— химический 17
— — независимый 17, 208
Константа (постоянная)
— Авогадро 10, 182, 376
— Больцмана 10, 187
— Маделунга 287, 303
— Планка 10, 187
— равновесия 201, 202
— Ридберга 110, 111
— скорости реакции 201, 330
— структурная поверхностной энергии 320
— универсальная газовая 10, 182, 185
— условная химическая Нернста 239
Координаты
— линий 74
— точек 74
Координационная сфера 82, 85, 86, 87, 291
Координационное число 84, 85, 86, 89, 92, 104, 262, 263, 294, 295
Коэффициент
— аккомодации 466

— активности 227, 439
— диффузии 339, 346
— молекулярного характера решетки 256
— полезного действия машины 215
— распределения 207, 427, 430, 432, 433, 441
— — «эффективный» 433
k-пространство 275, 276
Куприт 11
Кристаллографические простые формы
— — — гемиэдрические 39
— — — голоэдрические 39
— — — определение 34
— — — тетартоэдрические 39

Легирование полупроводников 14, 378
Летучесть 228
Лиганды 85

Магнетит 173
Магнетон Бора 173
Магнитный момент 173
Междуузлия 84, 90, 104, 105
— октаэдрические 90, 172, 173
— тетраэдрические 90, 172, 173
Метод
— зонной плавки 434
— направленной кристаллизации 433, 436
— определение периода идентичности Брэдли и Джей 151
— получение пленок
— — — конденсацией пара 450—458, 463
— — — напылением 463
Микротвердость 305, 321, 322
Молярная
— (мольная) доля 427
— рефракция 300
— теплоемкость газов 185
Микрокаверна 108, 403, 425
Множитель
— абсорбционный 155
— атомный 154
— повторяемости 155
— структурный 153
— температурный 154
— угловой 153
Мозаика 108
Монокристаллов (кристаллов) выращивание
— — бестигельным методом 446
— — в запаянной ампуле в двухзонной печи 456
— — из газов вне объема роста кристалла 458
— — из пара 422, 450
— — из расплава 422, 442
— — из растворов 422, 448
— — контейнерное 454
— — методом зонной плавки 434
— — методом многократных проходов расплавленной зоны 436
— — методом плавающей зоны 447, 448
— — методом температурного градиента 443
— — синтезом из скелетных структур 426
Монокристаллы 20, 21
Моноэдр 35, 37, 44

Напряжение Пайерлса 403
Нефелин 61

Облака Коттрелла 107, 403
Октант 84, 90, 104
Октаэдр 22, 60
Орбиталь 266
Ориентационный эффект 300
Осциллирующая связь 261, 263

Паразитные линии 148
Парамагнитные вещества 170
Параметры
— грани 59
— термодинамические
— — интенсивные 179
— — экстенсивные 179
Парциальное давление 202
Период
— идентичности 63, 64, 158, 170
— — магнитной ячейки 171
Пинакоид 35, 37, 44
Пирамида кристаллографическая
— гексагональная 35
— дигексагональная 35
— дитетрагональная 35
— дитригональная 35
— тетрагональная 25, 35
— тригональная 35
Пирит 60, 77
Плотнейшая упаковка 82
— — гексагональная 82, 84
— — кубическая 82, 84
Плотность
— пикнометрическая 399, 405, 406, 447
— рентгенографическая 399, 405, 406
— упаковки 92
p — n-переход (см. электронно-дырочный переход)

Поверхностная энергия
— — удельная полная 305, 306, 320, 321
— — удельная свободная 305, 306, 320, 321
Подвижность носителей заряда 13, 363
Поликристаллические тела 20
Полиморфизм 21
Полюс грани 42
Поляризация 262, 299, 300
Поляризуемость 299, 303
Порядок
— оси симметрии 25
— реакции 330
Постулат
— Клаузиуса 218, 243
— Планка 219, 220
Потенциал
— ионизации 110
— термодинамический 221
— химический 222
Правило
— Вант-Гоффа 335
— Гунда 109, 118, 119
— ступеней 334
— Трутона 237
— фаз 208
— Юма—Розери 314
Преципитация 404
Приближение Улиха 240, 408
Призма кристаллографическая
— — гексагональная 35, 36, 61
— — дигексагональная 35, 36
— — дитетрагональная 35, 36
— — дитригональная 35, 36
— — тетрагональная 22, 25, 35, 36
— — тригональная 35, 36
Примитивный параллелограмм 64
Принцип
— Бертло 200, 202, 216, 365
— Больцмана 407
— Гиббса—Кюри 232, 233, 306, 308, 453
— Ле-Шателье 203, 217, 238
— Паули 109, 113, 117, 118
Проекции
— ось 41
— плоскость 41
Пространственная группа 91
Процесс
— адиабатический 180
— изобарический 180
— изотермический 180
— изохорический 180
— круговой 191, 213, 215
— — Борна—Габера 289, 290
— — идеальный (цикл Карно) 215, 216
— — с образованием атомов в газовом состоянии (по Ормонту) 319
— необратимый 181, 182
— обратимый 181, 182

Равновесие
— бивариантное 210, 387
— нивариантное 209
— моновариантное 209
Радиусы
— атомные 309, 310, 311, 312, 313
— ионные 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297
Растворы
— идеальные 227
— неидеальные 227
Реакции
— бимолекулярные 330, 332
— мономолекулярные 330
— псевдомономолекулярные 331, 339
— транспортные 459
— тримолекулярные 332
— экзотермические 193
— эндотермические 193, 194
Реальный газ 183
Реальный кристалл 101—109, 376—416
Рекристаллизация 231
Рефлекс рентгенограммы 144, 145
Решетка
— атомная 85, 309
— ковалентная 85
— координационная 85, 86, 255
— кристаллическая 62
— металлическая 85
— молекулярная 85, 88, 184, 255
— пространственная 62, 64
Ромбоэдр 37, 40, 69

Самодиффузия 339
Свободная
— энергия Гельмгольца 211
— энергия Гиббса (свободная энтальпия) 210, 216, 426
Свойства
— векторные 21
— связечувствительные 365
— скалярные 21
— структурно-чувствительные 365
Связанная энергия 211
Серия линий
— — Бальмера 110
— K-рентгеновские 109—113, 135, 136
— L-рентгеновские 109—113, 135, 136
— — Лаймана 110

— M-рентгеновские 109—113
— — Пашена 110
Символ
— грани 59
— единичной грани 59
— плоскости и межплоскостные расстояния 79, 80
Симметрия
— вид кристаллографический 32, 44
— операция 24, 32
— плоскость 24
— — скользящего отражения 71
— ось
— — поворотная 25
— — — биполярная 25
— — — главная 31
— — — полярная 25
— — — винтовая 73, 74
— — — инверсии 27, 28, 29, 30
— — — зеркально-поворотная 27, 28, 29, 30
— центр 26
— элементы 24
— структуры 23, 24, 60
— физического процесса 23
— формы 23, 24, 33, 62
Сингония
— гексагональная 33, 44, 57
— кубическая 33, 44, 57, 61
— моноклинная 33, 44
— ромбическая 33, 44
— тетрагональная 33, 44
— тригональная 33, 44, 57
— триклинная 33, 44
Система
— гетерогенная 18, 202
— гомогенная 18
— изолированная 179, 180
— лабильная 179, 204
— метастабильная 179
— нестабильная 179
— стабильная 179
— термодинамическая 178, 179
— химическая 17
Скалена 20
Скаленоэдр 35, 39
Скин-эффект 447
Стеклообразные полупроводники 460
Степень
— диссоциации 359
— разрежения 467
— пересыщения 451
— свободы 208
Структура
— алмаза 90
— арсенида никеля 94
— взаимозамещения 105
— внедрения 105, 379, 382
— вольфрама 90
— вычитания 103, 173, 245, 380, 394, 398, 411, 412
— вюрцита 93
— графита 95
— деления 102, 173, 380, 394, 398, 411, 412
— замещения 105, 245, 398, 401
— иодида кадмия 94
— куприта 88, 90
— меди 88, 90
— островная 96
— разрыхления 102, 380, 411
— селена 95, 97
— скелетная 425, 426
— слоистая 96
— смещения 103
— сульфида молибдена 94
— сфалерита 90
— титаната бария 224
— флюорита 90
— цепная 96
— цинковой обманки 91
— шпинели 172, 173
Структурная амплитуда 153
Сфеноэдр 37, 39, 40

Теория
— Гейтлера—Лондона 266—267
— Гунда — Малликена 270
— Слетера — Полинга 268
Тепловой эффект реакции
— — — при постоянном давлении 192
— — — при постоянном объеме 192
Теплоемкость
— грамм-атомная 183, 185
— молярная 183, 185
— при постоянном давлении 184, 189, 190
— — — объеме 183—185, 187
— удельная 183
Теплота образования (см. тепловой эффект реакции) 192
Точечная группа 32—33
Точка
— антисимметричная 26
идентичная 63
— кристаллографическая 23, 34, 62, 85
— Кюри 170, 224
— Нееля 224
— обратно равная 26, 31
— параллельно равная 63
— симметричная 24, 31

— симметрично равная 24, 32
— сингулярная 249
— совместимо равная 31
— эквивалентная 31
Трансляционная группа
— двумерная 63, 66
— трехмерная 64, 66
Трапеца 20
Трапецоэдр 35, 39, 40

Упругость разложения 438, 441
Уравнение
— Аррениуса 336
— Борна 288, 316
— Борна — Майера 301
— Ван-дер-Ваальса 183, 299
— Вант-Гоффа 336
— Вульфа — Брэгга 134, 138, 154
— Гиббса — Гельмгольца 219,232, 306
— Дебая 183, 300
— для расчета энергии атомизации 319
— — — удельной полной поверхностной энергии 307, 320
— — — ширины запрещенной зоны по значению энергии атомизации (по Ормонту) 368
— изотермы химической реакции 226, 227
— Капустинского 297
— Клапейрона—Клаузиуса 234—236, 238, 437, 464
— Клаузиуса — Мосотти 183, 299
— Ленгмюра 466
— Линдемана 185, 187
— Лоре́нтца—Ло́ренца 300
— Нернста 187, 239
— Нернста—Нойеса—Бруннера 341
— Шерера 162
— Шредингера 265
— Эйнштейна 187
Условия
— нормальные 182
— термодинамические стандартные 179, 182

Фазовые переходы
— — I-го рода 22, 214, 223, 225, 229, 233
— — II-го рода 224, 225
— — монотропные 232
— — энантиотропные 232, 247
Ферримагнетизм 172
Ферримагнитные вещества 172
Ферромагнитные вещества 170
Фигура травления 61
Фигуративная точка 121, 123, 124, 128, 376
Флюктуации 204
Фонон 283
Формула
— Линдемана 185
— Нернста 185
Формульный
— вес 108, 248
— объем 108
Фотон 283
Фракционная разгонка 440
Франка—Рида источник 404, 405
Фронт кристаллизации 433, 445, 447, 452
Функции
— Дебая 187
— ошибок erf Z 443, 444
— — erf с Z 343, 344, 345
— состояния 180, 213
— термодинамические 180 и сл.
— — сравнительный расчет 240

Характеристическая
— температура 186, 188
— частота 265
Характеристический спектр 110, 111, 112
Химическая связь 257—264, 266—276
Химическое сродство 200, 202

Шкала твердости Мооса 304
— — термодинамическая 320
Шопирование 462

Эвтектическая
— диаграмма 121, 124
— смесь 122
— точка 121, 124
Эквивалентные квантовые состояния 119
Эквиконцентрационная кривая 132
Экситон 375
Электроотрицательность (x) 283, 371
— разность (Δx) 284, 370, 371
Электронно-дырочное
— произведение 358
— равновесие 358
Электронно-дырочный переход
— — — геометрический 388
— — — термодинамический 387, 389
Электропроводность
— температурный коэффициент 12, 13
— удельная 11, 13

Элементарная ячейка 62, 65, 67, 69, 74
— — гексагональная 69
— — двугранецентрированная 67
— — изоструктурная 370
— — метрика 77
— — объемноцентрированная 67
— — примитивная 68
— — ромбоэдрическая 69
— — тетрагональная 68
— — F-гранецентрированная 67
Элементарная трансляция 73
Элементарный угол 73
Элементы симметрии
— второго рода 24
— первого рода 24
— точечной 31
Энантиоморфизм 26, 40
Энергия
— активации 282, 334, 337, 347, 357
— атомизации 318, 322, 337, 347, 364, 438, 441
— внутренняя 180, 183, 190, 216
— диспергирования 305
— поляризации 412
— сублимации 287
— электролитической диссоциации воды 361
Энтальпия 180, 183, 184
— испарения 437, 438
— плавления 432
— сублимации 428
Энтропийная единица (определение) 211
Энтропия
— растворения 377
— расчет 212, 213
— реакций 214
— стандартная 213
Эпитаксическое образование пленки 468
Эффект
— Киркендала 348
— Франка—Кондона 375
Эффективная масса 273
Эффективный
— диаметр молекул 465
— коэффициент распределения 433

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр

Предисловие 5
Введение 11

Глава I. Элементы теории симметрии 17

§ 1. Химические системы, компоненты и фазы. Агрегатные состояния . . 17
§ 2. О твердом — кристаллическом — состоянии вещества. Закон анизотропии. Закон постоянства углов кристалла 19
§ 3. Симметрия. Операции и элементы симметрии. Плоскость симметрии. Поворотные оси симметрии. Центр инверсии 23
§ 4. Инверсионные и зеркально-поворотные оси 27
§ 5. Виды симметрии. Точечные группы. Сингонии. О классах кристаллов 32
§ 6. Простые формы кристаллов 34
§ 7. О стереографической проекции 41
§ 8. Схема вывода возможных видов симметрии 44
§ 9. Закон рациональных отношений 57
§ 10. Форма кристалла и его вид симметрии 60
§ 11. Пространственная решетка. Трансляция. Трансляционные группы 62
§ 12. Действие трансляции на элементы симметрии. Координаты точек и линий в элементарной ячейке 70
§ 13. Симметрия элементарной ячейки. О расчетах расстояний и объемов в пространственных решетках 77
§ 14. Об основных типах пространственных решеток. О пространственных группах 81
§ 15. Ближний и дальний порядок. Формы координационных сфер в кристаллических решетках 85
§ 16. Основные типы кубических структур 89
§ 17. Координационное число и плотность упаковки. Количество частиц в элементарной ячейке 92
§ 18. Островные, цепные, слоистые структуры и стехиометрический состав координационных сфер 96
Вопросы и задачи 98

Глава II. Реальные кристаллы. Рентгенографические, электронографические, нейтронографические методы фазового анализа 101

§ 1. О дефектах кристаллической решетки 101
§ 2. Точечные дефекты (дефекты 1-го рода) 102

Стр.

§ 3. Протяженные дефекты (дефекты 2-го рода) . . . 106
§ 4. Об атомных спектрах. Закон Мозели. 4 квантовых числа. Принцип Паули. Правило Гунда . . . 109
§ 5. Физико-химический фазовый анализ . . . 119
§ 6. Метод рентгеновского фазового анализа порошков . . . 133
§ 7. О подготовке образцов для фазового анализа . . . 134
§ 8. Источники рентгеновых лучей . . . 135
§ 9. Некоторые детали рентгеносъемки . . . 136
§ 10. Разрешенные рефлексы для различных кубических решеток . . . 140
§ 11. Выбор излучения для исследования числа фаз в образце. Применение фильтров . . . 142
§ 12. Выбор излучения для прецизионного определения периодов идентичности . . . 144
§ 13. Индицирование рентгенограмм . . . 145
§ 14. Некоторые особенности прецизионного анализа . . . 150
§ 15. Штрих-диаграммы . . . 151
§ 16. Об интенсивности рефлексов . . . 151
§ 17. Характер рентгенограмм для разных случаев диаграмм состояния. Закон Вегарда . . . 155
§ 18. Рентгеновский фазовый анализ как метод определения химического состава . . . 158
§ 19. Исследования формы и ширины линий рентгенограммы для суждения о состоянии кристаллической решетки и величине кристаллов . . . 159
§ 20. О некоторых специфических возможностях электронографического метода . . . 163
§ 21. О нейтронографическом анализе строения фаз . . . 164
§ 22. Нейтронографическая характеристика магнитных структур . . . 170
Вопросы и задачи . . . 174

Глава III. Элементы химической термодинамики . . . 177

§ 1. Введение . . . 177
§ 2. Термодинамическая система и ее характеристика . . . 178
§ 3. Термодинамические функции. Внутренняя энергия. Энтальпия . . . 180
§ 4. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Закон Авогадро . . . 182
§ 5. Теплоемкость и ее связь с изменением внутренней энергии и энтальпии . . . 183
§ 6. Первый закон термодинамики . . . 190
§ 7. Законы термохимии как следствие первого закона термодинамики . . . 191
§ 8. Тепловые эффекты реакций . . . 192
§ 9. Первый закон термодинамики и закон Эйнштейна (эквивалентность массы и энергии) . . . 193
§ 10. Термохимия . . . 193
§ 11. Калориметрический метод определения тепловых эффектов реакции . . . 195
§ 12. Закон Кирхгофа . . . 197
§ 13. Энтальпия фазового перехода 1-го рода . . . 199
§ 14. Направление химической реакции. Принцип Бертло. Закон действия масс. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье. О флюктуациях . . . 200
§ 15. Экспериментальные данные о температурной зависимости констант равновесия в реакциях различных типов . . . 205
§ 16. Закон распределения (Нернст, Шилов, Хлопин) . . . 207
§ 17. Правило фаз (Гиббс) . . . 208
§ 18. Свободная энергия реакций. Энтропия. Цикл Карно. Второй закон термодинамики . . . 210
§ 19. Уравнение Гиббса—Гельмгольца. Третий закон термодинамики (теорема Нернста). Зависимость ΔG_T от температуры . . . 218
§ 20. Химические потенциалы. Фазовые переходы 1-го рода . . . 221

Стр.

§ 21. Фазовые переходы 2-го рода . . . 224
§ 22. Константы равновесия и нормальные (стандартные) изменения свободной энергии ΔF^0_T или ΔG^0_T . . . 226
§ 23. Расчет констант равновесия из значений энтальпии и энтропии реакции . . . 228
§ 24. Фазовые переходы первого рода в однокомпонентных системах в свете закона Коновалова—Гиббса . . . 229
§ 25. Твердое и жидкое агрегатные состояния в свете принципа Гиббса — Кюри и закона Вульфа . . . 232
§ 26. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Температурная зависимость упругости пара твердых и жидких фаз . . . 233
§ 27. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изохоры и изобары химической реакции (Вант-Гофф) . . . 238
§ 28. О приближенном расчете констант равновесия и термодинамических функций . . . 239
§ 29. О статистической интерпретации энтропии . . . 240
§ 30. О статистической интерпретации процесса образования дефектов в кристаллах на основе уравнения Больцмана . . . 244
§ 31. Соединения переменного состава в физико-химическом анализе . . . 245
§ 32. Соединения переменного состава в химической термодинамике . . . 250
Вопросы и задачи . . . 252

Глава IV. Энергетическая характеристика кристаллической решетки . . 255

§ 1. Молекулярные и координационные решетки . . . 255
§ 2. О развитии теории химической связи . . . 257
§ 3. Развитие взглядов на природу химической связи в кристаллах . . . 261
§ 4. О новых представлениях, внесенных квантовой механикой в теорию строения атома . . . 265
§ 5. О волномеханических теориях химической связи . . . 266
§ 6. О некоторых представлениях квантовой статистики и зонной теории твердого тела . . . 272
§ 7. Представление о k-пространстве . . . 275
§ 8. Образование металлов, полупроводников, диэлектриков в схеме зонной теории . . . 277
§ 9. Примесные полупроводники . . . 281
§ 10. Электроотрицательность и вес ионного состояния связи . . . 283
§ 11. Расчет энергетической прочности ионной решетки . . . 287
§ 12. Соотношения ионных радиусов и структура кристалла . . . 290
§ 13. Уравнения А. Ф. Капустинского . . . 297
§ 14. Ионизационные потенциалы и граница применимости ионной теории для расчета прочности связей . . . 297
§ 15. Поляризуемость и поляризация . . . 298
§ 16. Поляризация и ограничения ионной связи. Дисперсионные силы . . . 301
§ 17. Элементы физико-химической механики. О связи между энергией решетки, удельной поверхностной энергией, микротвердостью и прочностью ионных кристаллов . . . 304
§ 18. Атомные радиусы . . . 309
§ 19. О попытках интерпретировать типы структур и границы взаимной растворимости элементов при образовании твердых растворов замещения, исходя из размеров и отношений атомных радиусов . . . 309
§ 20. О роли электронной концентрации в образовании γ-фаз с необычным химическим составом . . . 313
§ 21. Зонная теория и структура кристаллов . . . 315
§ 22. О неприменимости значений борновской энергии решетки для интерпретации механических, электрофизических и других свойств соединений с неионной связью . . . 316

Стр.

§ 23. Об отсутствии прямой корреляции между свойствами соединения и тепловым эффектом или свободной энергией его образования из простых веществ . . . 317
§ 24. Энергия атомизации (Ω) твердой фазы простого вещества и химического соединения . . . 318
§ 25. Расчет удельной полной и удельной свободной поверхностной энергии атомных решеток и термодинамический ряд их твердостей . . . 320
§ 26. Удельная полная и удельная свободная поверхностная энергия и микротвердость некоторых полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ и др. . . . 321
§ 27. Расчет тепловых эффектов образования через энергии атомизации 322
Вопросы и задачи . . . 325

Глава V. Химическая кинетика . . . 329

§ 1. Порядок реакции . . . 329
§ 2. Мономолекулярные реакции . . . 330
§ 3. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции . . . 332
§ 4. Правило ступеней. Энергия активации . . . 334
§ 5. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса . . . 335
§ 6. Скорость реакции и химическое сродство . . . 337
§ 7. Кинетика диффузионных процессов . . . 337
§ 8. Законы Фика. Уравнение Нериста—Нойеса—Бруннера . . . 339
§ 9. Решение некоторых практических задач . . . 342
§ 10. Температурная зависимость коэффициентов диффузии . . . 346
§ 11. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации . . . 347
§ 12. Эффект Киркендала . . . 348
§ 13. Диффузия «в гору» . . . 349
§ 14. Механизм процесса диффузии . . . 350
§ 15. Проблемы химической кинетики в решении задачи повышения надежности полупроводниковой аппаратуры . . . 352
Вопросы и задачи . . . 355

Глава VI. Некоторые специальные вопросы физической химии полупроводников и особо чистых веществ . . . 357

§ 1. Электронно-дырочное равновесие в полупроводниках и его аналогия с химическим равновесием (например, в реакции ионной диссоциации воды) . . . 357
§ 2. Температурная зависимость электронно-дырочного произведения полупроводников и ее аналогия с температурной зависимостью ионного произведения воды . . . 359
§ 3. Температурная зависимость электропроводности полупроводников и ее связь с энергией активации . . . 362
§ 4. Связь между энергией атомизации или удельной полной поверхностной энергией и шириной запрещенной зоны полупроводников . . . 364
§ 5. О расчете ширины запрещенной зоны электронно-ядерных аналогов, соединений типа $A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита и соединений, не изученных и даже не выделенных . . . 370
§ 6. Термическая и фотонная (оптическая) зависимость ΔE от давления и температуры . . . 374
§ 7. Образование структур (твердых растворов) замещения и особые свойства фигуративных точек на краях диаграммы состояния . . . 376
§ 8. Образование структур замещения в полупроводниках . . . 377
§ 9. Кристаллохимические формулы реальных твердых фаз и уравнения реакций, написанные с учетом требований физической химии полупроводников . . . 378

Стр.

§ 10. Полупроводники со структурой деления и их свойства . . . 382
§ 11. Полупроводники со структурой замещения и деления . . . 384
§ 12. Полупроводники со структурой вычитания. Зависимость $\lg P = f(\lg \sigma)$ . . . 385
§ 13. $\lg P_B = F\left(\frac{1000}{T}\right)$. Диаграмма устойчивости и свойства сульфида свинца. Термодинамический электронно-дырочный переход . . . 387
§ 14. Методика синтеза полупроводников и диэлектриков в условиях бивариантных равновесий . . . 389
§ 15. Вакансионный механизм изменения свойств полупроводников при изменении термодинамических условий синтеза . . . 390
§ 16. Ширина области гомогенности в структурах вычитания, образуемых полупроводниками, и зависимость их свойств от состава в пределах области гомогенности . . . 394
§ 17. Непзменность прецизионно снятого периода идентичности и суждения об отсутствии области гомогенности фазы . . . 397
§ 18. О влиянии кислорода на свойства сульфидов . . . 398
§ 19. О суперпозиции структур вычитания и внедрения или структур вычитания, замещения и деления и некоторых свойствах полупроводников . . . 398
§ 20. О взаимодействии точечных и протяженных дефектов . . . 402
§ 21. Максимальные концентрации тепловых вакансий по Шоттки и давления насыщенного пара простых веществ в точке плавления . . . 406
§ 22. О максимальных концентрациях тепловых вакансий в бинарных соединениях . . . 411
§ 23. Диаграммы состояния полупроводниковых систем. Классы чистоты полупроводников . . . 416
§ 24. Некоторые требования к производству особочистых полупроводников и материалов для полупроводниковой техники . . . 420
§ 25. Об использовании при получении особочистых полупроводников и других материалов некоторых принципов генетической систематики 422
§ 26. Глубокая очистка полупроводников и других веществ на основе коэффициента распределения . . . 426
§ 27. Методы использования значений коэффициента распределения для глубокой очистки. «Эффективный коэффициент распределения» . . . 433
§ 28. Глубокая очистка полупроводниковых материалов и других твердых фаз через процесс испарения . . . 437
§ 29. Выращивание монокристаллов полупроводников из расплавов . . . 442
§ 30. Выращивание монокристаллов из раствора . . . 448
§ 31. Выращивание монокристаллов из пара . . . 450
§ 32. Некоторые вопросы физической химии пленочных полупроводников 459
Вопросы и задачи . . . 470

Предметный указатель . . . 476

Ормонт Борис Филиппович

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ
И КРИСТАЛЛОХИМИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Редактор *Г. С. Гольденберг*
Художественный редактор *Э. А. Марков*
Технический редактор *С. С. Горохова*
Корректор *Г. И. Кострикова*

Т-14015. Сдано в набор 5/X-1967 г. Подп. к печати 11/IX-1968 г. Формат 60×90¹/₁₆. Объем 30,5 п. л. Уч.-изд. л. 29,72. Изд. № Хим—292. Тираж 18 000 экз. Заказ 1272. Цена 1 руб. 22 коп.

Тематический план издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1967 г. Позиция № 60.

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,
Издательство «Высшая школа».

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 1 «Печатный Двор» имени А. М. Горького Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР, г. Ленинград, Гатчинская ул., 26.