

УДК 548.4 : 541.48

© 1992

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТА ШОТТКИ В ИОННОМ КРИСТАЛЛЕ

М. Н. Магомедов

Предложена методика расчета энтальпии образования дефекта Шоттки h_s в кристалле с кубической структурой состава АВ. Изучена зависимость h_s от температуры и давления в ионном кристалле. Расчеты значения h_s для 35 ионных кристаллов с различной кубической структурой показали хорошее согласие с экспериментальными оценками энтальпии образования дефекта Шоттки.

Существующие методы теоретического определения энтальпии образования анион-катионной вакансии или дефекта Шоттки (ДШ) в ионном кристалле имеют в большинстве своем феноменологический характер [1-3]. Если же некоторые методы и исходят из межионного потенциала взаимодействия, то конкретные расчеты в них возможно реализовать только на ЭВМ [4, 5]. В связи с этим в данной работе будет предложен метод расчета энтальпии образования ДШ для ионного кристалла с кубической структурой состава АВ, ионы которого взаимодействуют посредством парного потенциала типа Ми—Леннарда—Джонса [6]

$$w(r) = (D/(b-a)) (a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a). \quad (1)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума, a и b — степени дальнего действия и жесткости потенциала.

Следуя работам [7, 8], для вероятности того, что анион-катионная пара при температуре T покинет свое место в решетке, можно написать

$$P_s = (2/\pi^{1/2}) \int_0^{\infty} \exp(-t^2) dt, \quad (2)$$

$$(E_s/k_b T)^{1/2}$$

где E_s — энергетический барьер, который должна преодолеть анион-катионная пара, чтобы уйти из решетки кристалла. Очевидно, что E_s равна сумме энергетических барьеров, которые должны преодолеть отдельно анион и катион, уменьшенной на энергию их химической связи в решетке

$$E_s = E_a + E_k + w(c). \quad (3)$$

Здесь E_i — энергия, необходимая для того, чтобы i -й ион флуктуационно отклонился от узла решетки на расстояние, равное c — расстоянию между центрами ближайших ионов противоположного знака. Если каждый ион в решетке окружен k_n — ионами противоположного знака (кубическая решетка состава АВ), то для E_i можно получить [7, 8]

$$E_i = (9m_i/16k_n) (k_b \Theta_i c / \hbar)^2 f_i. \quad (4)$$

Здесь k_b и \hbar — постоянные Больцмана и Планка, m_i — масса i -го иона, Θ_i — «парциальная» температура Дебая i -й ионной подрешетки, k_n — координационное число

$$k_n = \begin{cases} 8 & \text{для решетки типа CsCl,} \\ 6 & \text{для решетки типа NaCl,} \\ 4 & \text{для решетки типа } \alpha\text{-ZnS,} \end{cases}$$

$$f_i = \bar{f}_i^{-1} (1 - \exp(-2j_i)) / (1 + \exp(-2j_i)), \quad j_i = 3\Theta_i/8T. \quad (5)$$

Таким образом, для расчета параметров образования ДШ в бинарном кристалле состава АВ мы используем метод, разработанный и апробированный для аналитического расчета параметров образования моновакансий в структуре одноатомного вещества. При этом, рассматривая кубическую решетку состава АВ, как состоящую из двух ионных подрешеток состава А и состава В, мы определяем энергию, необходимую для ухода иона из своей подрешетки (аналогично, как и для одноатомного кубического кристалла), а потом с помощью (3) определяем энергию, необходимую для образования ДШ.

Энтальпию образования ДШ в объеме кристалла состава АВ определим обычным образом $[^{1-5}]$

$$h_s = 2k_bT (d \ln(P_s) / d \ln(T))_p = 2k_bT (F_T + \alpha_p T E_v), \quad (6)$$

где α_p — коэффициент теплового расширения, P — давление,

$$F_T = (d \ln(P_s) / d \ln(T))_v, \quad F_v = (d \ln(P_s) / d \ln(V))_T. \quad (7)$$

Исходя из (2)—(6), можно получить

$$\begin{aligned} F_T &= (E_s/2\pi k_b T)^{1/2} P_s^{-1} \exp(-E_s/2k_b T) (1 - \sum_i E_i t_i / E_s), \\ F_v &= (E_s/2\pi k_b T)^{1/2} P_s^{-1} \exp(-E_s/2k_b T) E_s^{-1} \times \\ &\times \left(\sum_i E_i (\gamma_i (2 - t_i) - 2/3) - (Dab/3 (b - a)) (X^a - X^b) \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где суммирование производится по значениям параметров для анионной ($i = a$) и катионной ($i = k$) подсистем, γ_i — «парциальный» параметр Грюнайзена,

$$\begin{aligned} X &= r_0/c = (1 + \Delta)^{-1}, \quad \Delta = c/r_0, \\ t_i &= 1 - (4j_i \exp(-2j_i)) / (1 - \exp(-4j_i)). \end{aligned} \quad (9)$$

В случае, когда $E_s \gg 2k_b T$ (это неравенство выполняется для всех ионных кристаллов), выражение (2) можно преобразовать к виду

$$P_s = (2k_b T / \pi E_s)^{1/2} \exp(-E_s/2k_b T). \quad (10)$$

Отметим, что формулы (2)—(20) справедливы для межионного потенциала произвольного вида.

Как было показано в $[^9]$, для одноатомных веществ при использовании потенциала вида (1) и приближения взаимодействия «только ближайших соседей» в кристалле для Θ_i можно получить

$$\Theta_i = A_i (-1 + (1 + 8D/k_b A_i)^{1/2}),$$

где введено

$$A_i = (\hbar^2/k_b r_0^2 m_i) (5k_n/144) (ab(b+1)/(b-a)) X^{b+2}.$$

Если пренебречь энергией «нулевых колебаний» по сравнению с энергией ионной связи (т. е. при $8D \gg k_b A_i$), то эти выражения можно упростить и получить

$$\Theta_i^2 \approx (\hbar^2/k_b r_0^2 m_i) (5k_n D/18) (ab(b+1)/(b-a)) X^{b+2},$$

$$\gamma_i \approx (b+2)/6. \quad (11)$$

При рассмотрении области высоких температур (т. е. при выполнении неравенства $\max(2j_i) \ll 1$) можно принять $f_i \approx 1$, $t_i \approx 0$. Тогда с учетом (10), (11) выражения (8) упрощаются к виду

$$F_T = (D/2(b-a)k_b T)(aK_s X^b - bX^a),$$

$$F_v = (Dab/6(b-a)k_b T)(K_s X^b - X^a),$$

где введено обозначение

$$K_s = 1 + (5b(b+1)/16).$$

После этих упрощений из (3) и (7) можно получить

$$E_s = (D/(b-a))(aK_s X^b - bX^a),$$

$$h_s = E_s + (\alpha_p T Dab/3(b-a))(K_s X^b - X^a). \quad (12)$$

Так как для всех ионных кристаллов величина $\alpha_p T \approx 3\Delta$ не превышает значения $\Delta_m = \alpha_p T_m/3$ ([¹⁰], с. 241), где T_m — температура плавления, то различие между h_s и E_s будет возрастать по мере роста температуры. Эта разница обусловлена тем, что энтальпия образования ДШ будет складываться как из энергии, необходимой для ухода молекулы из решетки, так и из энергии, идущей на увеличение при постоянном давлении объема решетки и обусловленное этим увеличение концентрации ДШ. Очевидно, что $h_s(T=0) = E_s(0)$.

Таким образом, для расчета энтальпии образования ДШ необходимо определить три параметра межионного потенциала взаимодействия (т. е. D , a , b) и функцию $\Delta(P, T)$ или $X = (1 + \Delta)^{-1}$. В случае чисто ионных кристаллов для одного из параметров потенциала (1) в силу кулоновского характера притяжения разноименных ионов можно принять $a=1$. Два других параметра потенциала (1) для кубического ионного кристалла состава АВ можно (при использовании приближения взаимодействия «только ближайших соседей» и малости энергии «нулевых колебаний») определить из выражений [⁶]

$$D = L_0/k_n N_A, \quad (13)$$

где L_0 — энергия, необходимая для разобщения моля кристалла на отдельные ионы (т. е. это так называемая энергия решетки ионного кристалла) при $T=0$ и $P=0$; N_A — число Авогадро,

$$b = 9\nu_0 B_0 N_A / L_0 = 9zr_0^3 B_0 / k_n D, \quad (14)$$

где B_0 и ν_0 — модуль упругости и объем, приходящийся на анион-катионную пару в решетке при $T=0$ и $P=0$,

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений энthalпии образования дефекта Шоттки в кубических ионных ($a = 1$) кристаллах состава АВ. Кристалаллы имеют структуру [11] типа NaCl, типа CsCl (*), типа α -ZnS (**).
Размерность E_S и h_S — эВ

Вещество	$r_0, \text{Å}$ [11]	$V_0, \text{Å}^3$ [12]	$L_0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ [13]	b (14)	$D, \text{эВ}$ (13)	$E_S(0)$ (12)	$h_S(\Delta m)$ (12)	$E_S(\Delta m)$ (12)	h_S (expt)	
									[1]	[2]
LiF	2.015	698.0	1033	6.00	1.786	2.902	2.801	1.927	2.34—2.37	2.66—2.71
LiCl	2.565	315.3	851	6.78	1.471	2.724	2.610	1.752	1.66—1.72	2.12—2.16
LiBr	2.750	256.6	813	7.12	1.405	2.743	2.619	1.739	1.53—1.67	1.80—2.01
LiI	3.000	188.3	755	7.30	1.305	2.617	2.495	1.647	1.06—1.34	
NaF	2.310	485.7	919	7.06	1.589	3.074	2.937	1.954	2.56—2.95	2.98—3.23
NaCl	2.820	257.0	783	7.98	1.353	2.988	2.828	1.829	2.30—2.34	2.44—2.55
NaBr	2.985	210.7	747	8.13	1.291	2.909	2.749	1.769	1.92—2.16	2.23—2.40
NaI	3.235	178.0	699	9.35	1.208	3.167	2.951	1.832	1.90—2.00	2.00—2.14
KF	2.675	318.7	813	8.13	1.405	3.166	2.991	1.926	2.01—2.54	2.52—2.72
KCl	3.145	197.0	713	9.32	1.232	3.219	3.000	1.864	2.12—2.22	2.50—2.57
KBr	3.300	155.0	683	8.84	1.181	2.914	2.731	1.721	2.20—2.33	2.33—2.49
KI	3.535	127.0	643	9.46	1.111	2.950	2.471	1.698	2.04—2.20	2.21—2.34
RbF	2.820	273.3	778	8.54	1.345	3.197	3.007	1.912	1.67—2.50	2.42
RbCl	3.290	162.0	685	9.13	1.184	3.025	2.826	1.766	2.04—2.12	2.44—2.48
RbBr	3.425	138.1	658	9.14	1.137	2.908	2.717	1.697	1.80—1.98	2.37—2.46
RbI	3.670	112.0	622	9.65	1.075	2.916	2.708	1.666	1.78—2.09	2.10—2.30
CsF	3.005	235.3 [13]	741	9.34	1.281	3.355	3.126	1.941	1.65—2.11	1.8—2.1 [3]
CsCl*	3.568	168.7 [13]	669	9.56	0.867	2.328	2.164	1.335	2.00	1.1—1.8 [3]
CsBr*	3.715	180.0	645	11.94	0.836	2.854	2.571	1.480	2.80	1.0—1.6 [3]
CsI*	3.958	124.0	612	10.48	0.793	2.352	2.161	1.298	1.83—2.25	1.1—1.6 [3]
CuCl**	2.338	393.0 [14]	971 [14]	8.63	2.518	6.053	5.687	3.606	2.27 [3]	
CuBr**	2.464	389.0 [14]	954 [14]	10.18	2.474	7.111	6.559	3.973		
CuI**	2.615	355.0 [14]	945 [14]	11.21	2.450	7.814	7.112	4.181		
AgF	2.460	641.0 [15]	943 [6]	10.97	1.630	5.079	4.637	2.745		
AgCl	2.775	441.0	890 [6]	11.48	1.538	5.033	4.564	2.662	1.70—2.00	1.1—2.0 [3]
AgBr	2.885	407.0	877 [6]	12.08	1.516	5.240	4.713	2.702	1.50—1.70	0.9—1.3 [3]
TlCl*	3.317	235.6	715 [16]	10.04	0.927	2.625	2.425	1.475	1.34—1.36	0.79 [3]
TlBr*	3.438	225.0	678 [16]	10.95	0.904	2.811	2.567	1.521	1.10—1.71	0.69 [3]
MgO	2.105	1660.0	3902	4.30	6.745	7.812	7.648	5.573	5.80—7.40	7.50—7.70
										4.0—9.0 [3]
CaO	2.405	1120.0 [13]	3512	4.81	6.071	7.845	7.649	5.473	3.08—4.03	7.86
										5.5—8.0 [3]
SrO	2.580	859.5 [13]	3332	4.80	5.760	7.427	7.243	5.184	3.86—5.99	6.98
										5.0—7.0 [3]
BaO	2.760	613.0 [17]	3124 [17]	4.47	5.400	6.491	6.346	4.596	4.02—4.26	4.78—7.60 [18]
MnO	2.225	1538.0 [17]	3812 [17]	4.82	6.589	8.532	8.319	5.950	4.60	6.68—7.86 [18]
CoO	2.135	1810.0 [18]	4005 [18]	4.77	6.923	8.871	8.653	6.200	4.56—5.10	
NiO	2.085	1730.0 [18]	4079 [18]	4.17	7.051	7.934	7.775	5.695	4.70—7.00	

$$z = \begin{cases} 8/27^{1/2} & \text{для структуры типа CsCl,} \\ 2 & \text{для структуры типа NaCl,} \\ 16/27^{1/2} & \text{для структуры типа } \alpha\text{-ZnS.} \end{cases}$$

Координату минимума потенциала (1) в силу принятых допущений можно рассчитать, зная структуру кристалла и параметр элементарной решетки d_0 при $T=0$ и $P=0$, по формуле

$$r_0 = K_c d_0,$$

$$K_c = \begin{cases} 3^{1/2}/2 & \text{для структуры типа CsCl,} \\ 1/2 & \text{для структуры типа NaCl,} \\ 3^{1/2}/4 & \text{для структуры типа } \alpha\text{-ZnS.} \end{cases}$$

Определенные вышеуказанным методом параметры r_0 , D , b и использованные при этом значения B_0 , L_0 приведены в таблице. Там же приведены величины $E_s(0)$, $E_s(\Delta_m)$, $h_s(\Delta_m)$, рассчитанные по формулам (12) при $\Delta_m = 0.04$. Данное значение $\Delta_m \approx \alpha_p T_m / 3$ было взято из [10], с. 241, где было показано, что для бинарных ионных кристаллов произведение коэффициента теплового расширения на температуру плавления есть величина почти одинаковая: $\alpha_p T_m \approx 0.09-0.12$. Поэтому для оценки области изменения $E_s(\Delta)$ и h_s было взято $\Delta_m = 0.04$. Легко увидеть, что определенные в экспериментах значения энтальпии образования ДШ ($h_s(\text{exgr})$) лежат в интервале $E_s(\Delta_m) < h_s(\text{exgr}) < h_s(\Delta_m)$. Это указывает на корректность предлагаемого метода расчета энтальпии образования ДШ в бинарном ионном кристалле.

Из (12) легко видеть, что функции E_s/D и h_s/D для ионных кристаллов (т. е. при $a=1$) определяются только двумя параметрами: b и Δ и не зависят от структуры кристалла. С ростом Δ функции E_s/D и h_s/D в пределах твердой фазы (т. е. при $\Delta \leq 0.04$) монотонно уменьшаются. Поэтому данные функции должны уменьшаться при изобарическом росте температуры (ибо рост T обуславливает рост Δ) и увеличиваться при изотермическом сжатии кристалла (ибо рост P уменьшает Δ). Легко понять, что $E_s(0)$ является, таким образом, верхней границей для $E_s(\Delta)$ и $h_s(\Delta)$ для области положительных значений Δ (т. е. при низких давлениях).

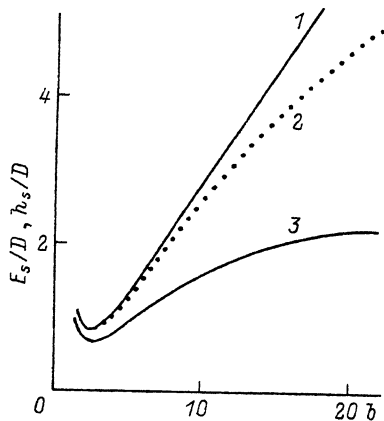
Так как зависимость $h_s(T, P)$ определяется только зависимостью функции $\Delta(T, P)$, то для изменения функции $h_s(T, P)$ можно получить

$$dh_s = (dh_s/dT)_P dT + (dh_s/dP)_T dP = (\Delta/3)(\alpha_p dT - B_T^{-1} dP)(dh_s/d\Delta)_T,$$

где α_p и B_T — коэффициент теплового расширения и модуль изотермического сжатия кристалла. Поэтому для конкретного определения зависимости $h_s(T, P)$ необходимо располагать информацией о функциях $\alpha_p(T, P)$ и $B_T(T, P)$ для конкретного кристалла.

На рисунке показано поведение функций $E_s(0)/D$ (кривая 1), $h_s(\Delta_m)/D$ (кривая 2), $E_s(\Delta_m)/D$ (кривая 3) в зависимости от b — степени жесткости потенциала (1) при $a=1$ и $\Delta_m = 0.04$. Легко видеть, что функция $E_s(0)/D$ при $b > 5$ практически линейна по параметру b и описывается выражением

Поведение функций $E_s(0)/D$ (кривая 1), $h_s(\Delta_m)/D$ (кривая 2), $E_s(\Delta_m)/D$ (кривая 3) в зависимости от b — степени жесткости межионного потенциала (1), рассчитанной из (12) при $a=1$ и $\Delta_m = 0.04$.



$$E_s(0)/D \approx -0.25 + 0.307b \quad (b > 5).$$

Так как все исследованные в данной работе ионные кристаллы имеют значение b , лежащее в интервале $4.17 (\text{NiO}) \leq b \leq 12.08 (\text{AgBr})$, то разница между значениями $E_s(0)/D$ и $h_s(\Delta_m)/D$ будет лежать в относительно узком интервале, сравнимом с точностью экспериментального определения энтальпии образования дефекта Шоттки (см. разброс экспериментальных данных в таблице).

В заключение выражаю глубокую благодарность А. П. Дибировой за всестороннюю помощь в работе.

Список литературы

- [1] Bollmann W., Uvarov N. F., Hairetdinov E. F. // *Crystall. Res. Technol.* 1989. V. 24. N 4. P. 413—435; N 5. P. 543—550.
- [2] Murti Y. V., Popson G. A., Laskar A. L. // *Phys. Stat. Solidi. (a)*. 1990. V. 120. N 2. P. K133—K138.
- [3] Чеботин В. Н. *Физическая химия твердого тела*. М., 1982. 320 с.
- [4] Jacobs P. W. M. // *Crystall. Lattice Defects and Amorph. Mater.* 1989. V. 18. N 1—3. P. 225—245.
- [5] Harding J. H. // *Rep. Progr. Phys.* 1990. V. 53. N 11. P. 1403—1466.
- [6] Мелвин-Хьюз Э. А. *Физическая химия*: Пер. с англ. М., 1962. Т. 1. 520 с.
- [7] Магомедов М. Н. // *ТВТ*. 1989. Т. 27. № 2. С. 279—281.
- [8] Магомедов М. Н. // *Металлофизика*. 1991. Т. 13. № 5. С. 106—114.
- [9] Магомедов М. Н. // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003—1009.
- [10] Воробьев А. А. *Механические и тепловые свойства щелочно-галлоидных монокристаллов*. М., 1968. 272 с.
- [11] Келли А., Гровс Г. *Кристаллография и дефекты в кристаллах*: Пер. с англ. М., 1974. 496 с.
- [12] Андерсон О. *Физическая акустика* / Под ред. У. Мезона: Пер. с англ. М., 1968. Т. 3. Ч. Б. Динамика решетки. С. 62—121.
- [13] Gupta V. P., Agrawal C. P. // *Phys. Stat. Solidi. (b)*. 1982. V. 114. N 1. P. 265—270.
- [14] Singh R. K., Gupta D. C. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. N 16. P. 11278—11283.
- [15] Halleck P. M., Jamieson J. C., Pistorius C. W. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1972. V. 33. N 4. P. 769—773.
- [16] Саркисов Э. С. // *Журн. физ. химии*. 1954. Т. 28. № 4. С. 625—636.
- [17] Mackrodt W. C., Stewart R. F. // *J. Phys. C*. 1979. V. 12. N 3. P. 431—449.
- [18] Massobrio C., Mayer M. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. V. 3. N 3. P. 279—284.

Институт проблем геотермии
Дагестанского научного центра РАН
Махачкала

Поступило в Редакцию
11 марта 1992 г.
В окончательной редакции
18 июня 1992 г.