

А. Н. МЕНЬ, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, В. М. КАМЫШОВ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПО ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВО—ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ ГАЗА

В последние годы, благодаря работам Крегера и Винка⁽¹⁾, начали широко использовать квазихимический подход для расчета концентрации различного типа дефектов в ионных кристаллах. Эти работы являются дальнейшим обобщением классических работ Вагнера и Шоттки⁽²⁾ и позволяют в ряде случаев установить корреляцию между концентрациями дефектов и некоторыми физическими свойствами ионных кристаллов. Так как концентрация дефектов определяется парциальным давлением газа одного из компонентов ионного кристалла, то, измеряя зависимость свойств от парциального давления газа, можно косвенным путем определять концентрацию дефектов.

Наиболее широко в литературе в качестве такого свойства рассматривают электропроводность. Так, например, анализ зависимости электропроводности от дефектности для CoO_{1+x} позволил установить, что преобладающим типом дефектов в нестехиометрической закиси кобальта при высоких температурах будут катионные вакансии, большинство из которых однократно ионизованы в области, где проводимость пропорциональна $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ и дважды ионизована в области, где проводимость пропорциональна $P_{\text{O}_2}^{3/4}$ ⁽³⁾. При этом при определении функциональной зависимости концентрации дефектов от давления газа используется приближенный метод Броувера⁽⁴⁾ решения системы квазихимических уравнений, в котором ограничиваются предельными случаями преимущественной величины концентрации одного или двух типов дефектов.

В настоящей работе рассмотрены некоторые простейшие случаи квазихимических уравнений, которые допускают найти точные решения без использования метода Броувера. Это дает возможность провести критический анализ приближенных решений как в количественном, так и в качественном смысле.

1. Рассмотрим окислы с катионными вакансиями, у которых некоторая часть ионов кислорода ($\text{O} \equiv \text{X}$) заменена другим анионом Y с зарядом -1 . Для рассматриваемого случая получаем систему трех уравнений⁽⁵⁾ для определения концентрации дефектов

$$\begin{aligned} [V_M^{\bullet}] [e^+]^2 &= K_1 P_{\text{X}_2}^{3/2}, & [y] P_{\text{X}_2}^{1/2} &= K_2 P_{\text{Y}_2}^{1/2} [e^+], \\ [Y] + [e^+] &= 2 [V_M^{\bullet}], \end{aligned} \quad (1)$$

где $[y]$ — концентрация растворенного однозначного компонента Y, $[e^+]$ — концентрация электронных дырок, $[V_M^{\bullet}]$ — концентрация дважды ионизованных вакансий в катионной подрешетке, P_{X_2} и P_{Y_2} — парциальные давления газов X и Y соответственно, K_i соответствующие константы равновесия.

Решение этой системы дает

$$\begin{aligned} [Y] &= K_2 P_{X_2}^{1/2} P_{X_1}^{-1/2} (2K_1 P_{XY})^{1/2}, \\ [e^+] &= P_{X_2}^{1/2} (2K_1 P_{XY})^{1/2}, \\ [V_M] &= 1/2 P_{X_2}^{-1/2} (2K_1 P_{XY}^{-2})^{1/2} \\ P_{XY} &= (K_2 P_{X_2}^{1/2} + P_{X_1}^{1/2})^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Из (2) легко получить, обычно используемые (6), приближенные решения для двух предельных случаев

$$\text{а) } [e^+] \approx 2 [V_M] \gg [Y], \quad (3)$$

$$[e^+] \approx 2 [V_M] = (2K_1)^{1/2} P_{X_2}^{1/2}, \quad [Y] = (2K_1)^{1/2} K_2 P_{X_2}^{-1/2} P_{Y_2}^{1/2};$$

$$\text{б) } [Y] \approx 2 [V_M] \gg [e^+], \quad (3a)$$

$$[Y] \approx 2 [V_M] = (2K_1 K_2^2)^{1/2} P_{X_2}^{-1/2} P_{Y_2}^{1/2}, \quad [e^+] = (2K_1 K_2^{-1})^{1/2} P_{X_2}^{1/2} P_{Y_2}^{-1/2}.$$

Точные решения (2) позволяют получить и другое частное решение, когда концентрации всех дефектов одинаковы

$$[V_M] = [Y] = [e^+] = K_1^{1/2} P_{X_2}^{1/2}. \quad (4)$$

Сравнивая (4) и (3a), можно заключить, что из функциональной зависимости дефектности от парциального давления газа ($P_{X_2}^{1/2}$) нельзя однозначно установить преимущественный тип дефектов. Так, в упомянутом слу-

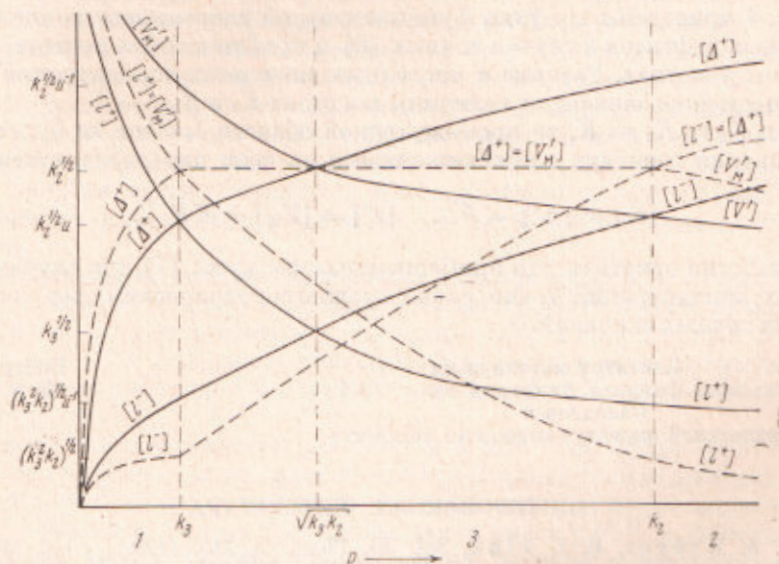


Рис. 1. Качественные графики функциональной зависимости концентраций различных дефектов (при $K_2 > K_3$). Сплошные линии — точные формулы (6), штриховые — приближенные формулы (7)

чае одну и ту же функциональную зависимость дефектности от P_{X_2} , имеет случай равенства концентрации всех типов дефектов (4) и преимущественного количества $[e^+]$ и $[V_M]$ (3a).

Такую ситуацию следует всегда иметь в виду, когда делается попытка из зависимости свойства — парциальное давление газа установить преимущественный тип дефектов в кристалле.

Рассмотрим еще один тип ионного соединения MX, находящегося в равновесии при высокой температуре с паром X (одноатомным). Выпишем, следуя (6), стр. 69, четыре квазихимических уравнения, связывающих концентрации дефектов и определяющих равновесие упругости пара (парци-

альное давление P_x), равновесие Френкеля, собственное равновесие электронов ($[e^-]$) и дырок ($[e^+]$) и условия нейтральности кристалла

$$\begin{aligned} [e^-][\Delta^+] &= K_1 P_x, & [\Delta^+][V'_M] &= K_2, & [e^+][e^-] &= K_3, \\ [e^-] + [V'_M] &= [e^+] + [\Delta^+], \end{aligned} \quad (5)$$

где $[\Delta^+]$ — концентрация катионов M^+ в междоузлиях, $[V'_M]$ — концентрации однократноионизованных вакансий в катионной подрешетке. Решив (5), получаем

$$\begin{aligned} [e^-] &= (PP_{32})^{1/2}, & [\Delta^+] &= (PP_{23})^{1/2}, \\ [e^+] &= K_3(P^{-1}P_{23})^{1/2}, & [V'_M] &= K_2(P^{-1}P_{32})^{1/2}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$P_{ij} \equiv (K_i + P) / (K_j + P),$$

где $P \equiv K_1 P_x$. Выпишем, следуя (6), приближенные решения (6) для трех предельных случаев: 1) $P \rightarrow 0$, 2) $P \rightarrow \infty$, 3) $K_2 \gg K_1 \gg K_3$ (промежуточная область)

- 1) $[e^-] \approx (K_2^{-1}K_3P)^{1/2}, \quad [\Delta^+] \approx (K_2K_3^{-1}P)^{1/2},$
 $[e^+] = [V'_M] \approx (K_2K_3P^{-1})^{1/2};$
- 2) $[e^-] = [\Delta^+] \approx P^{1/2}, \quad [e^+] \approx K_2P^{-1/2}, \quad [V'_M] \approx K_2P^{-1/2};$ (7)
- 3) $[e^-] \approx K_1^{-1/2}P, \quad [\Delta^+] = [V'_M] \approx K_2^{1/2}, \quad [e^+] \approx (K_2K_3^2)^{1/2}P^{-1}.$

На рис. 1 приведены графики функциональной зависимости концентрации различных дефектов в случае точных (6) и приближенных решений (7) на всех трех участках. Разница в численных значениях концентраций дефектов существенно зависит от величин констант K_2 и K_3 .

Если $K_2 = K_3 = K$, то промежуточной области вообще не будет и точные решения совпадут с приближенными на всем интервале изменения P

$$[e^-] = [\Delta^+] = P^{1/2}, \quad [e^+] = [V'_M] = KP^{-1/2}. \quad (8)$$

Интересно отметить, что приближенные формулы (7) для случая совпадающих концентраций точно равно среднегеометрическим для соответствующих точных значений.

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск
Свердловский институт народного хозяйства

Поступило
26 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. A. Kröger, H. J. Vink, Sol. St. Phys., 3, 310 (1956). ² C. Wagner, W. Schottky, Zs. phys. Chem., 11, 163 (1930). ³ B. Fisher, D. S. Tannhauser, J. Chem. Phys., 44, 1663 (1966). ⁴ C. Brouwer, Phil. Res. Rep., 9, 366 (1954). ⁵ В. Н. Кожев, Автореф. докторской диссертации, Свердловск, 1969. ⁶ Ж. П. Сюше, Физическая химия полупроводников, М., 1969.