

- [11] Морозов С.И., Сумин В.В., Белушкин А.В., Натканец И. // ФТТ. 1987. Т 29. № 6. С. 1653-1659.
 [12] Parfenov V.A., Klemyshev P.S., Morozov I.G., Pavlov A.F. // Neutr. Inelast. Scatt. 1977. IAEA. Vienna. 1978. V. 1. P. 81-123.
 [13] Verdán G., Rubin R., Kley W. // Neutr. Inelast. Scatt. Proc. Symp. IAEA, Vienna. 1968. V. 1. P. 223-231.

Физико-энергетический институт
 Обнинск
 Калужская область

Поступило в Редакцию
 1 декабря 1993 г.

УДК 548.0

© Физика твердого тела, том 36, № 7, 1994
 Solid State Physics, vol. 36, N 7, 1994

ВЛИЯНИЕ ДИПОЛОНОВ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД 1-го РОДА В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Г.А.Розман

До сих пор отсутствует количественная теория процесса плавления в ионных кристаллах. Различные модельные подходы к этому процессу нередко приводят к противоположным термодинамическим трактовкам [1]. Автор данного сообщения рассмотрел участие в этом процессе в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) нейтральных пар разноименных дефектов по Шоттки [2], названных им с учетом свойств этих дефектов диполонами [3]. В работе [2] было показано, что учет вклада диполонов в общую концентрацию вакансий в ШГК позволяет теоретически обосновать существование температуры, вблизи которой в ШГК скорость роста концентрации всех вакансий (и одиночных, и ассоциированных в диполоны) становится бесконечно большой и кристалл переходит в состояние механической неустойчивости. Следует подчеркнуть, что при учете лишь одиночных вакансий скорость роста концентрации дефектов не имеет особенности и растет как функция температуры по экспоненциальному закону, что не дает возможности выделить на температурной шкале какую-либо особую точку.

Концентрация всех вакансий определяется по формуле [2]

$$c = A \exp\left(-\frac{h - \gamma c}{2kT}\right), \quad (1)$$

где h — энтальпия образования вакансий,

$$\gamma = 2\alpha h_d \exp\frac{h_d}{kT},$$

h_d — энтальпия связи вакансий в диполоне; α — ориентационный множитель, определяющий различные положения диполона в решетке; множитель A , связанный с изменением колебательной энтропии в силу изменения частоты колебаний соседних с вакансиями ионов, вблизи температуры плавления имеет значение порядка единицы [1].

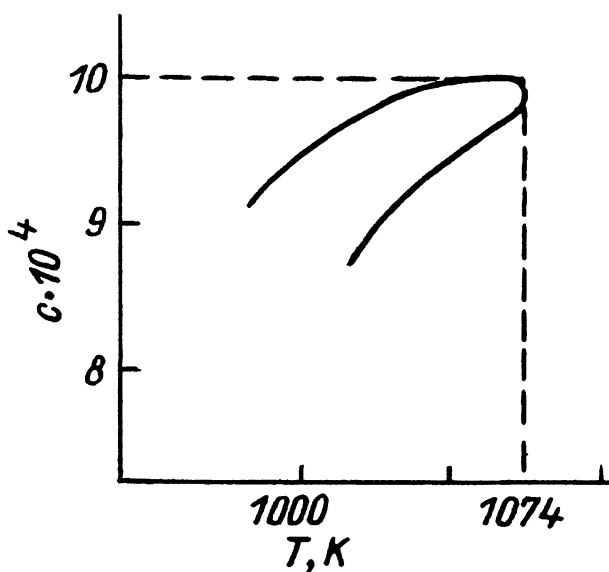


График трансцендентного уравнения (1) для кристалла NaCl. Энтальпия связи вакансий в диполоне $h_d = 0.58$ eV [4].

Из формулы (1) при пренебрежении ассоциацией разноименно заряженных вакансий получается обычная формула для концентрации одиночных вакансий в ШГК

$$c_0 = A \exp\left(-\frac{h}{2kT}\right). \quad (2)$$

На рисунке представлен график трансцендентного уравнения (1) для кристалла NaCl [4].

Данное сообщение продолжает исследования автора вопроса об участии диполонов в физических процессах, происходящих в ШГК. Ниже исследуется зависимость концентрации всех вакансий от внешнего давления. Функциональная зависимость рассматриваемой величины $d \ln c / dp$ представляет определенный и теоретический, и практический интерес, так как позволяет установить направление изменения постоянной решетки (объема кристалла), положение уровня Ферми (и тем самым возможность дополнительного перехода электронов в зону проводимости и в связи с этим изменение характера проводимости ШГК), характер изменения теплоемкости и т.д.

Получим предварительно некоторые соотношения, справедливые при критической температуре T_m , которую мы отождествляем с температурой фазового перехода 1-го рода — температурой плавления. Из формулы (1) следует соотношение

$$\ln c = \left(\alpha c h_d \exp \frac{h_d}{kT} - \frac{h}{2} \right) \frac{1}{kT}, \quad (3)$$

которое справедливо при любой температуре, в том числе и при $T = T_m$. С другой стороны, анализ трансцендентного уравнения (1)

при T_m дает следующее соотношение [2]:

$$\alpha h_d c_m \exp \frac{h_d}{kT_m} = kT_m, \quad (4)$$

которое можно использовать (при известных других величинах, в него входящих) для определения энтальпии связи h_d вакансий в диполоне [5].

Совместное решение (3) и (4) позволяет получить важное соотношение для определения энтальпии образования невзаимодействующих дефектов Шоттки в ШГК

$$\ln c_m = 1 - h/2kT_m. \quad (5)$$

Из соотношения (5) следует неожиданный результат: учет вклада диполонов изменяет концентрацию вакансий лишь в e раз. Но для нас важна не абсолютная величина концентрации, а характер ее изменения при приближении к T_m (см. ход кривой $c(T)$ на рисунке).

Из выражений (4), (5) получим следующее равенство:

$$\ln c_m = 1 - h \left(2\alpha h_d c_m \exp \frac{h_d}{kT_m} \right)^{-1}, \quad (6)$$

которое позволяет нам провести исследование зависимости концентрации всех вакансий в ионном кристалле от давления.

Воспользуемся известными термодинамическими формулами, связывающими энтальпию и энергию образования и взаимодействия вакансий

$$h = E + pV_1, \quad h_d = U + pV_2, \quad (7)$$

где V_1 и V_2 — объемы пар соответственно изолированных и связанных в диполоне разноименных вакансий.

Расчеты, упрощенные затем для идеализированного случая $p = 0$, дают следующую зависимость:

$$\left. \frac{d \ln c}{dp} \right|_{p=0} = -\frac{V_1}{kT} \left\{ 1 - \frac{V_2}{V_1} \left[\left(1 + \frac{kT}{U} \right) \left(\ln c + \frac{E}{2kT} \right) \right] \right\} \left(1 - \ln c - \frac{E}{kT} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Выражение (8) можно существенно упростить, если считать $h_d = 0$ и воспользоваться далее формулой (2) с учетом (7). Тогда

$$\left. \frac{d \ln c}{dp} \right|_{p=0} \approx -\frac{V_1}{kT}. \quad (9)$$

Исходя из экспериментальных данных, это соотношение позволяет рассчитать суммарный объем двух невзаимодействующих вакансий V_1 .

Известно, что при повышении давления может происходить полиморфный переход решетки типа NaCl (с координационным числом 6) к более плотной структуре типа CsCl (с координационным числом 8)

[6,7]. Формула (9) позволяет установить этот факт экспериментально по скачкообразному изменению объема кристалла (в результате скачкообразного изменения объема V_1 изолированных равноименных вакансий)

$$\frac{\ln c'_1 - \ln c_1}{p'_1 - p_1} = -\frac{V'_1 - V_1}{kT}, \quad (10)$$

где штрихованные величины относятся ко второй полиморфной фазе. Эксперимент [7] свидетельствует, что в температурном интервале 20 – 200° С полиморфный переход в ШГК при изменении давления практически не зависит от температуры.

Проделанный выше анализ и полученные результаты могли быть только следствием присутствия в ШГК диполонов, учитываемых аналитически формулой (1).

Список литературы

- [1] Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.
- [2] Розман Г.А. // Деп. ВИНТИ. 1976. № 2325.
- [3] Розман Г.А. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 7. С. 1921.
- [4] Розман Г.А. // Кристаллизация и свойства кристаллов и тонких пленок. Л., ЛГПИ, 1977. С. 29.
- [5] Розман Г.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 9. С. 1840.
- [6] Bridgman P.W. // Z. Krist. 1928. V. 67. P. 363.
- [7] Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. // ДАН СССР. 1957. Т. 113. С. 797.

Псковский государственный педагогический институт

Поступило в Редакцию
15 декабря 1993 г.