

- [1] Шилкина Т. Ю., Горбунова Л. Г., Васильева И. Г. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1987. Т. 23. № 7. С. 1103—1106.
- [2] Тагаев А. Б., Наумов В. Н., Березовский Г. А. и др. // Препринт 89-11. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, 1989. 43 с.
- [3] Соболев Е. В., Колесов Б. А., Васильева И. Г., Федоров Е. В. // Тез. докл. XIX Всес. съезда по спектроскопии. Томск, 1983. Ч. IV. С. 34.
- [4] Janagisawa J., Kume S. // Mat. Res. Bull. 1973. V. 8. N 9. P. 1241—1245.
- [5] Benazeth S., Guittard M., Flahaut J. // J. Sol. St. Chem. 1981. V. 37. N 1. P. 44—48.
- [6] Flahaut J. // Ann. Chim. 1976. V. 1. N 1. P. 27—38.
- [7] Борисов С. В., Подберезовская Н. В., Кожемяк Н. В. и др. // Тез. докл. II Всес. совещ. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л., 1979. С. 69—70.
- [8] Andersen O. K. // The electronic structure of complex systems. N. Y.: Plenum Press, 1984. P. 11.
- [9] Zhukov V. P., Medvedeva N. I., Novikov D. L., Gubanov V. A. // Phys. St. Sol. 1988. V. 149. N 1. P. 175—186.

Институт химии УрО АН СССР
Свердловск
Институт неорганической химии
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
16 апреля 1990 г.

УДК 537.311 : 548.0.53

© Физика твердого тела, том, 32, № 12, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 12, 1990

УЧАСТИЕ ВАКАНСИЙ В ОБРАЗОВАНИИ ФАЗЫ В КРИСТАЛЛАХ KCl

Л. И. Алексеева, Л. П. Смольская

Вопрос о фазообразовании в ЦГК приобретает в последнее время новое осмысление в связи с тем, что с примесными фазами связано существование светорассеивающих центров (СРЦ) в кристаллах, применяющихся в качестве оптических материалов для ИК лазеров [1, 2].

Объектами исследования в данной работе являлись кристаллы KCl с различной концентрацией кислородсодержащих примесей (КСП). Высокое содержание ионов гидроксила в KCl, сопровождающееся ростом концентрации СРЦ, приводит к увеличению коэффициента поглощения при 10.6 мкм излучения CO₂ лазера [2]. Оптические и электрические свойства данных кристаллов подробно изучены в работах [3, 4]. Показано, что введение ионов гидроксила сопровождается понижением ионной проводимости кристаллов KCl в исследуемом интервале температур 300—700 К вследствие образования и выпадения в осадок соединений типа MeO, Me(OH)₂. Здесь эти исследования продолжены.

Наиболее интересный эффект наблюдается на температурной зависимости ионной проводимости кристаллов KCl с высоким содержанием гидроксила (рис. 1, кривая 2), который проявляется в появлении в диапазоне температур 350—450 К почти горизонтального участка с аномально низким значением наклона $\lg \sigma = f(1/T)$, лежащим в пределах 0.1—0.2 эВ. Данный эффект характерен и для другой анионной примеси SO₄²⁻ (рис. 1, кривая 3). Термодинамический анализ зависимости ионной проводимости, представленный ниже, показывает резкое уменьшение концентрации катионных вакансий в этом диапазоне температур.

Чтобы проследить за изменением концентрации сверхравновесных вакансий в структурно-чувствительной области температур, целесообразно использовать в качестве начала отсчета термодинамическую составляющую ионной проводимости, поскольку понятие «чистый кристалл», относительно которого проводятся сравнения, весьма условно. Используя теоретиче-

ские проводимости, обобщенные по многим работам в [3, 4], можно перейти из области собственной σ_0 в область структурно-чувствительной проводимости, оценив ее составляющую σ_{\pm} , обусловленную тепловыми вакансиями $n_{0\pm}$. По соотношению этих величин (или подвижности вакансий μ_{\pm}) и экспериментальным данным $\sigma_{\text{эксп}}$ можно оценить сверхравновесную над тепловыми концентрацию катионных n_+ или анионных n_- вакансий в конкретных образцах и динамику их изменения в различных температурных диапазонах. Результаты вычисления σ по формулам, полученным в [4], представлены на рис. 1 (кривые 4 и 5).

Из сопоставления теоретических и экспериментальных кривых следует, что для «чистого» KCl вкладом как анионных, так и катионных составляющих в величину $\sigma_{\text{эксп}}$ можно пренебречь (рис. 1, кривая 1) и считать, что

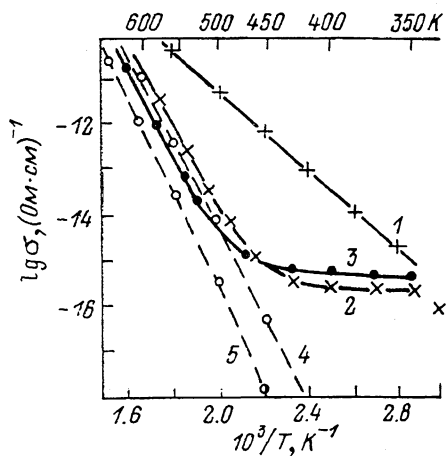


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости кристаллов «чистого» KCl (1), KCl — 0.06 мас.% NaOH в расплаве (2), выращенных по методу Кирпулоса на воздухе, и KCl — 1 мас.% Na_2SO_4 в расплаве (3), выращенного по методу Стокбаргера в вакууме.

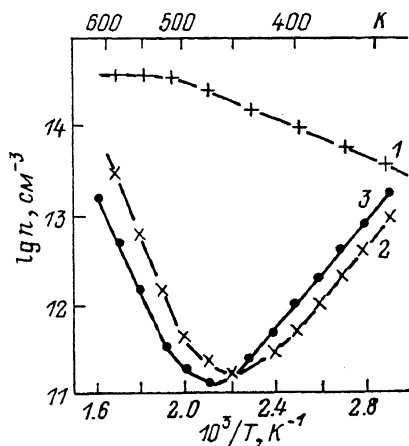


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации вакансий в кристаллах «чистого» KCl (1), KCl — 0.06 мас.% NaOH (2) и KCl — 1 мас.% Na_2SO_4 (3).

проводимость в диапазоне 300—600 К осуществляется за счет катионных вакансий, вносимых в кристалл двухвалентной «фоновой» примесью. Концентрация сверхравновесных катионных вакансий n_+ для чистого KCl при повышении температуры до 520 К нарастает по экспоненциальному закону (рис. 2, кривая 1) с энергией, необходимой для освобождения вакансии из комплекса $\text{Me}^{2+}\text{V}_\text{Cl}^-$, равной 0.2 ± 0.03 эВ.

В кристаллах KCl с KClI (рис. 1, кривые 2, 3) ионная проводимость резко понижена за счет выпадения в осадок фоновых катионных примесей (MeO , $\text{Me}(\text{OH})_2$. . .); кроме того, в области 350—450 К имеется почти горизонтальный («аномальный») участок, а при более высоких температурах рост $\sigma_{\text{эксп}}$ параллелен расчетным кривым σ_{\pm} , обусловленным термодинамическими вакансиями. Зависимости $\lg n = f(1/T)$ (рис. 2, кривые 2, 3) имеют вид убывающей кривой с минимумом, что свидетельствует об исчезновении вакансий в диапазоне 350—450 К. Дальнейший рост n происходит за счет тепловых вакансий. Мы считаем, что в процессе нагревания в области 350—450 К исчезают катионные вакансии. Во-первых, подвижность $\mu_+ > \mu_-$ в 250 раз. Во-вторых, на начальном участке кривой $\lg \sigma = f(1/T)$ (рис. 1, кривая 2) имеется участок с энергией активации, соответствующей свободным катионным вакансиям. Эффект исчезновения вакансий сохраняется при охлаждении кристалла, и при повторном измерении ионная проводимость в «аномальной» области на порядок ниже. Длительный отжиг при 300 К частично восстанавливает первоначальную картину.

Рассмотрим некоторые варианты для объяснения «аномального» поведения ионной проводимости кристаллов KCl с КСП.

В кристаллах с высоким содержанием ионов гидроксила, вводимого в расплав, при температурах выше 373 К возможна диссоциация кристаллической воды с последующей стабилизацией V_c^- продуктами диссоциации [4]. Однако действие этого механизма исключается в случае KCl—SO₄, так как в нем ионы гидроксила и вода отсутствуют.

Можно предположить, что отток катионных вакансий в кристаллах с КСП обусловлен образованием нейтральных пар $V_c^-V_a^+$ вследствие диссоциации в области выше 350 К примесь-вакансионных диполей, включающих в себя анионные вакансии. Центры $SO_4^-V_a^+$ и $O^-V_a^+$ обнаружены в исследуемых кристаллах KCl—SO₄, причем их концентрация достигает 10⁻³ мол.%.¹ В KCl—OH диполи $O^-V_a^+$ отсутствуют, концентрация центров $SO_4^-V_a^+$ менее 10⁻⁵ мол.%, а КСП присутствуют в основном в виде OH⁻ (до 10⁻³ мол.%) и O₂⁻. Процесс распада $SO_4^-V_a^+$, согласно [5], происходит при температуре выше 600 К и является обратимым. А в ЩГК с примесь-вакансионными диполями $O^-V_a^+$ в процессе температурного отжига выше комнатной температуры происходит их агрегатизация, что сопровождается изменением спектров оптического поглощения [6, 7]. Следовательно, с диссоциацией диполей данный эффект не связан.

«Аномальный» ход температурной зависимости ионной проводимости в области 373—473 К наблюдался ранее для кристаллов KCl—F [8] и объяснен захватом и стабилизацией катионных вакансий центрами малого радиуса (гомологами). В работе [9] изучалось образование фазы Сузуки при 473 К с участием диполей $Me^{2+}V_c^-$. В ЩГК с диполями $O^-V_a^+$, $S^-V_a^+$ в процессе ступенчатого отжига в интервале 373—573 К наблюдалось выпадение фазы K₂O или K₂S по цепочке диполи—агрегаты диполей—фаза.

Действительно, отжиг исследуемых кристаллов при 420—550 К уменьшает концентрацию диполей $O^-V_a^+$, что свидетельствует об их агрегатизации, тогда как закалка от более высоких температур вследствие обратного процесса ее увеличивает. Концентрация же центров $SO_4^-V_a^+$, а также OH⁻ при отжиге не изменяется. Нам представляется, что в интервале температур «аномального» поведения ионной проводимости кристаллов KCl с КСП активно протекает процесс фазообразования, при котором захватываются вакансии, а в образовавшихся микропорах располагаются кристаллиты K₂O, K₂S и т. д. В этом процессе участвуют избыточные анионные вакансии, всегда имеющиеся в кристаллах с анионной примесью, и катионные вакансии, «отток» которых наблюдается в области 350—450 К.

Пока остается неясным, почему интенсивное фазообразование протекает в данном температурном интервале. По-видимому, для размещения фазы необходим захват некоторого количества вакансий, а их подвижность при этой температуре оказывается достаточной. Гомологи малого радиуса, ионы водорода, гидроксила, кислорода могут служить центрами для выпадения фазы. Наблюдение динамики исчезновения вакансий в процессе измерения ионной проводимости возможно только в кристаллах, где уменьшена общая концентрация катионных вакансий.

Список литературы

- [1] Plint S. A., Sibley W. A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 42. P. 1378—1384.
- [2] Смольская Л. П., Самбуева А. С., Татарнинова Н. А. и др. // ЖПС. 1988. Т. 48. № 5. С. 867; Деп. в ВИНТИ. 1988. № 667-B88.
- [3] Алексеева Л. И., Смольская Л. П. // Тез. докл. VI Всес. конф. Томск, 1988. Сер. 6. В. 2. С. 31—32.
- [4] Алексеева Л. И., Смольская Л. П., Клевшинская Е. М. // Изв. вузов, физика. 1989. № 11. С. 126; Деп. в ВИНТИ. 1989. № 5162-B89.

¹ Концентрация $O^-V_a^+$ оценивалась по полосе поглощения с максимумом при 430 нм, OH⁻ — при 204 нм, O₂⁻ — при 250 нм, SO₄⁻ — по интенсивности ν_3 полосы колебаний иона в области 1100 см⁻¹.

- [5] Закис Ю. Р., Зайкатс В. П. // Уч. зап. Латв. ГУ. 1973. В. 1. С. 187—196.
 [6] Gummer G. // Z. Phys. 1968. Bd 215. N 1. S. 256—278.
 [7] Hennl P. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 46. P. 147—152.
 [8] Алексеева Л. И., Брюквин В. В., Марчук С. Н. и др. // Тез. докл. Всес. конф. по физике диэлектриков. Секция «Процессы электропереноса». Баку, 1982. С. 49—61.
 [9] Susuki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1961. V. 16. N 1. P. 67—78.

Иркутский государственный университет
 НИИ прикладной физики

Поступило в Редакцию
 22 июня 1990 г.

УДК 548.4 : 535.343.2

© Физика твердого тела, том 32, № 12, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 12, 1990

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ПРИМЕСИ С ДИСЛОКАЦИЕЙ

М. И. Молоцкий

В 1982 г. Сумино с сотрудниками [1] обнаружили длинноволновый сдвиг полос ИК поглощения атомов кислорода в кремнии, возникающий после пластической деформации кристалла, но не дали какого-либо объяснения этого эффекта. В настоящей работе предложен механизм сдвига и показано, что его можно использовать для нахождения важнейшего параметра, определяющего пластичность реальных кристаллов, — энергии связи примеси с дислокацией.

При пластической деформации кристаллов наряду с дислокациями возникает большое число точечных дефектов, способных изменить колебательный спектр примесей. Однако в опытах [1] деформация кремния проводилась при высокой температуре (900 °С), при которой точечные дефекты быстро отжигались. Поэтому в дальнейшем будем учитывать только роль дислокаций. В этом случае можно предложить следующий механизм смещения полос поглощения. Кислород в кремнии является примесью внедрения. Такие примеси затягиваются упругими силами в область недостающей полуплоскости, в которой решетка растянута. Ангармонические эффекты приводят к уменьшению частоты локального колебания в области растяжения, что позволяет объяснить сдвиг частот, наблюдаемый в работе [1].

Определим величину сдвига. В модели Грюнайзена сдвиг частот пропорционален частоте локального колебания примеси ω_0 и дилатации решетки Δ [2]

$$\delta\omega = -\gamma_0\omega_0\Delta, \quad (1)$$

где γ_0 — постоянная Грюнайзена локального колебания. Дилатация решетки вблизи краевой дислокации может быть представлена в виде

$$\Delta(\rho, \varphi) = \Delta_0(b/\rho) \cos \varphi, \quad (2)$$

b — величина вектора Бюргерса; Δ_0 — дилатация решетки вблизи оси дислокации; ρ, φ — полярные координаты. Аналогичный вид имеет энергия упругого взаимодействия примеси с дислокацией

$$U(\rho, \varphi) = -U_0(b/\rho) \cos \varphi. \quad (3)$$

Выражения (2), (3), полученные в рамках континуальной теории упругости, расходятся, как обычно, при $\rho \rightarrow 0$. Для устранения расходимостей их необходимо обрезать при $\rho \simeq b$.

Взаимодействие (3) примесей с дислокацией приводит к их перераспределению. Вблизи дислокации концентрация примесей равна

$$c(\rho, \varphi) = c_0 e^{-U(\rho, \varphi)/kT}, \quad (4)$$