

УДК 548.4 : 541.48

© 1992

ОБЪЕМ И ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТА ШОТТКИ В ИОННОМ КРИСТАЛЛЕ

М. Н. Магомедов

Предложена методика расчета объема (v_s) и энтропии (s_s) образования дефекта Шоттки в кубическом кристалле состава АВ. Изучена зависимость данных функций от параметров межионного потенциала, межионного расстояния и температуры. Расчет v_s и s_s , проведенный для 35 ионных кристаллов, показал хорошее согласие с экспериментальными оценками объема и энтропии образования дефекта Шоттки.

В теории твердого тела расчет объема v_s и энтропии s_s образования анион-катионной вакансии (или дефекта Шоттки — ДШ) в объеме кристалла является одной из сложнейших задач, которая не получила еще своего полного решения. Для оценки v_s и s_s используются либо феноменологические [1, 2], либо численные методы исследования [3], что затрудняет изучение зависимостей v_s и s_s как от температуры T , так и от давления P . Поэтому в данной работе будут предложены аналитические выражения для расчета $v_s(T, P)$ и $s_s(T, P)$, опирающиеся только на потенциал межионного взаимодействия.

В работе [4] была предложена методика расчета вероятности P_s и энтальпии h_s образования ДШ в ионном кристалле кубической структуры состава АВ, ионы которого взаимодействуют посредством парного потенциала Ми—Леннарда—Джонса [5]

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

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

Как показано в [4], вероятность образования ДШ в кубическом кристалле состава АВ при температуре T равна

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

где E_s — энергетический барьер, который должна преодолеть молекула для выхода из решетки кристалла

$$E_s = E_a + E_k + w(c).$$

Здесь E_i — энергия, необходимая для ухода из решетки i -го иона ($i=a$ для аниона, $i=k$ для катиона) [4]

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

где k_b и \hbar — постоянные Больцмана и Планка, m_i — масса i -го иона, k_n — координационное число, Θ_i — «парциальная» температура Дебая для i -й подрешетки, c — расстояние между центрами ближайших ионов противоположного знака,

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

Объем и энтропию образования ДШ определим общепринятым методом [1-3]

$$\begin{aligned} v_s &= -2k_b T (d \ln(P_s)/dP)_T = (2k_b T/B_T) F_v, \\ s_s &= -(dg_s/dT)_p = (h_s - g_s)/T, \end{aligned} \quad (3)$$

где P — давление, B_T — изометрический модуль упругости,

$$F_v = (d \ln(P_s)/d \ln(V))_T,$$

V — объем, g_s и h_s — свободная энергия Гиббса (или термодинамический потенциал) и энтальпия образования ДШ

$$g_s = -2k_b T \ln(P_s), \quad h_s = 2k_b T (d \ln(P_s)/d \ln(T))_p. \quad (4)$$

Очевидно, что формулы (2)–(4) справедливы для межионного потенциала произвольного вида. Если же взять потенциал в виде (1) и использовать приближение взаимодействия только ближайших ионов противоположного знака, то, как показано в [4], формулы для Θ_i , E_s и F_v принимают простой аналитически вычисляемый вид. В [4] были получены выражения для F_v , E_s и h_s при произвольных значениях T и P . В случае высоких температур (т. е. при условии $\max(j_i) \ll 1$ и $f_i \approx 1$) при малости энергии «нулевых колебаний» по сравнению с энергией ионной связи полученные выражения для F_v , E_s и h_s , как было показано в [4], существенно упрощаются. Подставляя их в формулы (3) и (4), можно получить

$$\begin{aligned} v_s &= (Dab/3(b-a)B_T)(K_s X^b - X^a), \\ h_s &= (D/(b-a))(aK_s X^b(1+\Delta b) - bX^a(1+a)), \\ g_s &= E_s + k_b T \ln(\pi E_s/2k_b T), \\ E_s &= (D/(b-a))(aK_s X^b - bX^a), \end{aligned} \quad (5)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} K_s &= (5b(b+1)/16) + 1, \\ X &= r_0/c = (1+\Delta)^{-1}, \quad \Delta = \alpha_p T/3, \end{aligned} \quad (6)$$

где α_p — коэффициент теплового расширения.

Формулы (5) позволяют рассчитать $v_s(T, P)$ и $s_s(T, P)$, если известны три параметра межионного потенциала (т. е. D, a, b) и две функции: $B_T(T, P)$ и $\alpha_p(T, P)$. Используем для $B_T(T)$ формулу Шрамма ([6], с. 127) в виде

$$B_T = B_0 \exp(-2(\gamma - 1/3)\alpha_p T) = B_0 \exp(-b\Delta),$$

где для параметра Грюнайзена было принято [4] $\gamma = (b+2)/6$.

Модуль упругости при $T=0$ (т. е. B_0) найдем из соотношения Борна—Ланде ([5], с. 289), которое в случае малости энергии «нулевых колебаний» имеет вид

$$D/v_0 B_0 = 9/k_p ab,$$

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений объема и энтропии образования дефекта Шоттки в кубических ионных ($a-1$) кристаллах состава АВ. Кристаллы имеют структуру типа NaCl, типа CsCl (*), типа α -ZnS (**)

Вещество	b [Å]	$v_s(0)/v_0$ (7)	$v_s(\Delta m)/v_0$ (7)	$v_s(\text{expt})/v_0$ [$\frac{1}{2}$]	$T_{\text{мб}}, \text{K}$ [$\frac{1}{2}$]	$\frac{E_s(\Delta m)}{k_b T_m}$ (6)	$\frac{h_s(\Delta m)}{k_b T_m}$ (6)	$\frac{g_s(\Delta m)}{k_b T_m}$ (6)	$\frac{s_s(\Delta m)}{k_b}$ (8)	$\frac{s_s(\text{expt})}{k_b}$ [$\frac{1}{2}$]
LiF	6.00	1.313	1.297	1.08—1.30	1122	19.93	28.97	23.37	5.594	8.90—9.60
LiCl	6.78	1.426	1.411		883	23.02	34.30	26.61	7.688	7.80
LiBr	7.12	1.476	1.462		823	24.53	36.93	28.18	8.751	4.56—13.4
LiI	7.30	1.503	1.489		742	25.76	39.02	29.46	9.561	3.42—12.4
NaF	7.06	1.467	1.453		1269	17.87	26.86	21.20	5.654	9.86
NaCl	7.98	1.604	1.591	$\begin{cases} 1.52-2.50 \\ 1.48-2.03 \end{cases}$ [1]	1074	19.76	30.56	23.20	7.358	6.04—8.5
NaBr	8.13	1.627	1.614	1.20—1.86	1020	20.13	31.27	23.58	7.695	5.26
NaI	9.35	1.811	1.801		934	22.76	36.66	26.34	10.326	7.64
KF	8.13	1.627	1.614		1131	19.76	30.69	23.20	7.492	7.98
KCl	9.32	1.806	1.796	$\begin{cases} 1.50-2.00 \\ 1.31-1.45 \end{cases}$ [1]	1044	20.72	33.35	24.20	9.144	7.1—7.54
KBr	8.84	1.734	1.722	0.41—1.87	1007	19.83	31.47	23.27	8.200	8.1—9.0
KI	9.46	1.828	1.818	0.37—1.29	954	20.65	30.06	24.13	5.923	5.57—6.71
RbF	8.54	1.688	1.677		1068	20.77	32.67	24.26	8.412	8.14
RbCl	9.13	1.778	1.767	0.39—1.40	996	20.58	32.93	24.05	8.874	2.47—6.97
RbBr	9.14	1.779	1.769		965	20.41	32.67	23.87	8.798	7.44
RbI	9.65	1.856	1.847		929	20.81	33.83	24.30	9.528	5.80
CsF	9.34	1.809	1.799		976	23.08	37.17	26.67	10.498	5.79
CsCl*	9.56	1.382	1.375	1.90—2.01	918	16.88	27.35	20.15	7.202	7.96—9.52
CsBr*	11.94	1.655	1.652	0.09—1.33	911	18.86	32.75	22.24	10.509	5.60
CsI*	10.48	1.487	1.481	1.21	905	16.64	27.71	19.91	7.802	5.3—8.2
CuCl**	8.63	2.553	2.536		697	60.03	94.68	64.58	30.099	
CuBr**	10.18	2.906	2.893		762	60.50	99.88	65.06	34.826	
CuI**	11.21	3.142	3.133		873	55.57	94.53	60.04	34.490	
AgF	10.97	2.058	2.051		708	44.99	76.00	49.25	26.752	
AgCl	11.48	2.136	2.131	1.31—1.66 [1]	728	42.43	72.75	46.63	26.118	
AgBr	12.08	2.228	2.224	1.10—1.20	697	44.98	78.46	49.24	29.222	
TlCl*	10.04	1.437	1.430	0.90—1.20	704	24.31	39.97	27.96	12.016	6.3—10.3
TlBr*	10.95	1.541	1.536	1.33—1.44 [3]	733	24.08	40.64	27.71	12.926	5.0—5.23
MgO	4.30	1.079	1.062		3098	20.87	28.65	24.37	4.282	4.18—4.93 [3]
CaO	4.81	1.146	1.129		2900	21.90	30.61	25.44	5.169	
SrO	4.80	1.145	1.128		2923	20.58	28.75	24.06	4.698	
BaO	4.47	1.101	1.084		2223	32.29	26.89	32.16	5.268	
MnO	4.82	1.147	1.131		2115	32.65	45.64	36.58	9.060	
CoO	4.77	1.141	1.124		2083	34.54	48.20	38.53	9.672	
NiO	4.17	1.063	1.045		2228	29.66	40.49	33.50	6.992	

где v_0 — объем, приходящийся на анион-катионную пару в кристалле при $T = 0$ и $P = 0$. Тогда для v_s можно получить

$$v_s/v_0 = (3/k_n(b-a))(K_s X^b - X^a) \exp(b\Delta). \quad (7)$$

Таким образом, для расчета функции v_s/v_0 необходимо знать только два параметра потенциала (b и a), функцию $\Delta(T, P)$, а для расчета s_s — три параметра потенциала (D, b и a), функцию $\Delta(T, P)$ и значение температуры T .

Для кристаллов с чисто ионным типом связи один из параметров потенциала (1) в силу кулоновского характера притяжения разноименных ионов можно принять равным $a = 1$. Метод определения других параметров потенциала (1) был описан в работе [4]. Что касается параметра Δ , то для кристаллов при низком давлении он изменяется в довольно узком интервале $0 < \Delta < \Delta_m \approx \approx \alpha_p T_m/3$, где T_m — температура плавления, причем для ионных кристаллов величина Δ_m практически постоянна и равна $\Delta_m = 0.04$ ([7], с. 241). Поэтому для выяснения интервала изменения функции v_s/v_0 в области высоких температур расчет v_s/v_0 по формуле (7) был проведен для двух значений параметра Δ : 0 и 0.04. Расчет же величины s_s для области высоких температур был проведен при значении температуры плавления и соответственно при $\Delta_m = 0.04$ по формуле

$$s_s(\Delta_m)/k_b = (h_s(\Delta_m) - g_s(\Delta_m))/k_b T_m, \quad (8)$$

где функции $h_s(\Delta_m)$ и $g_s(\Delta_m)$ рассчитывались по формулам (5).

В таблице приведены значения b — степени жесткости потенциала (1), определенные в [4] при $a = 1$; рассчитанные по (7) значения $v_s(0)/v_0$ и $v_s(\Delta_m)/v_0$; экспериментальные оценки объема образования ДШ $v_s(\text{expr})/v_0$. В таблице представлены также экспериментальные значения температур плавления T_m из [8] и определенные по результатам работы [4] и из (5) отношения $E_s(\Delta_m)/k_b T_m$, $h_s(\Delta_m)/k_b T_m$, $g_s(\Delta_m)/k_b T_m$. В двух последних столбцах представлены рассчитанные по формуле (8) значения $s_s(\Delta_m)/k_b$ и экспериментальные оценки энтропии образования ДШ $s_s(\text{expr})/k_b$. Легко видеть, что согласие рассчитанных значений с экспериментальными довольно хорошее. При этом необходимо учесть, что функция $s_s(T)$ убывает с уменьшением температуры и поэтому рассчитанная по (8) энтропия образования ДШ несколько превышает экспериментальные оценки, приведенные в таблице.

Из (7) видно, что функция $v_s^* = k_n v_s/v_0$ определяется для ионного кристалла (при $a = 1$) только двумя параметрами b и Δ и не зависит от структуры кристалла. Зависимость v_s^* от Δ очень слабая, ибо уменьшение множителя $(K_s X^b - X^a)$ компенсируется ростом величины $\exp(b\Delta)$ при возрастании Δ . Как видно из (3), это связано с тем, что увеличение P_s с ростом объема системы компенсируется уменьшением V_n , обусловленным тем же ростом объема. Поэтому для температур, больших дебаевской, зависимость $v_s^*(T, P)$ будет очень слабая и величину v_s^* можно считать константой кристалла.

Поведение функции $v_s^*(b)$ показано на рис. 1, причем в масштабе рис. 1 зависимости $v_s^*(0)$ и $v_s^*(\Delta_m)$ при $\Delta_m = 0.04$ практически сливаются. Легко видеть, что при $b > 5$ зависимость $v_s^*(b)$ почти линейная и описывается выражением

$$v_s^* \approx 1.9 + 0.956b. \quad (9)$$

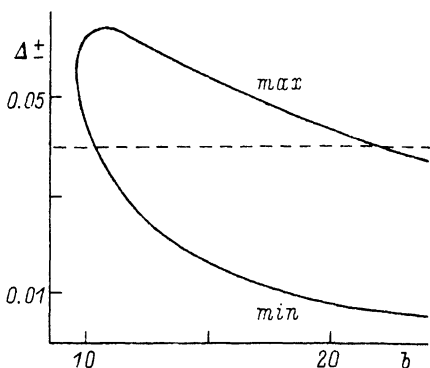
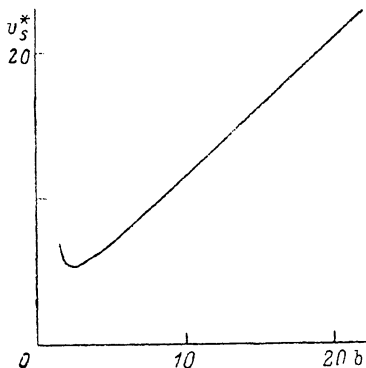


Рис. 1. Зависимость функции $v_s^* = k_n v_s / v_0$ от b — степени жесткости межионного потенциала (1) при $a = 1$ и $b \geq 1.5$.

В данном масштабе зависимости $v_s^*(0)$ и $v_s^*(\Delta_m)$ при $\Delta_m = 0.04$ практически неразличимы.

Рис. 2. Поведение функции Δ_{\pm} из (11) при $a = -1$ в зависимости от b — степени жесткости потенциала (1).

Нижняя ветвь — линия минимумов (Δ_-), а верхняя — линия максимумов (Δ_+) функции $v_s^*(b, \Delta)$. Горизонтальная штриховая линия отмечает значение $\Delta_m = 0.04$, которое является верхней границей для твердой фазы. При $b_m = 9.59$ ветви максимумов и минимумов сливаются.

Аналитическое изучение функции $v_s^*(a, b, \Delta)$ показало, что она может иметь экстремумы, положение которых определяется уравнением

$$X^{b-a} \approx (b - aX) / bK_s (1 - X). \quad (10)$$

Так как $X = (1 + \Delta)^{-1}$ и Δ малы, то можно использовать разложение в виде

$$X^{b-a} \approx 1 - (b - a) \Delta + (b - a)(b - a + 1) \Delta^2 / 2.$$

При $\Delta \sim 0.01$ и $(b - a) \sim 10$ данный ряд быстро убывает. Поэтому, оставляя только линейный член разложения, уравнение (10) можно преобразовать в квадратичное уравнение, решения которого имеют вид

$$\Delta_{\pm} = Q \pm (Q^2 - (bK_s)^{-1})^{1/2}, \quad (11)$$

$$Q = \frac{1 - K_s^{-1}}{2(b - a)},$$

где Δ_+ определяет координату максимума, а Δ_- — координату минимума функции $v_s^*(a, b, \Delta)$.

Поведения функции $\Delta_{\pm}(b)$ при $a = 1$ (т. е. для ионной химической связи) показано на рис. 2, где горизонтальной штриховой линией ограничена сверху область возможных значений Δ для твердой фазы: $\Delta \leq 0.04$. Как видно из рис. 2, при $b_m = 9.59$ ветви Δ_+ и Δ_- сливаются и при $b < b_m$ функция v_s^* не имеет экстремумов, монотонно убывая с ростом Δ . Для ионных кристаллов, у которых $b > 10.4$, может наблюдаться минимум функции $v_s^*(\Delta)$, причем положение минимума, т. е. значение Δ_- , уменьшается с ростом b . Для ионных кристаллов, у которых $b > 22$, функция $v_s^*(\Delta)$ имеет осцилляционное поведение: сначала спадает до минимума Δ_- , потом возрастает до максимума при Δ_+ и далее опять спадает с ростом Δ вплоть до Δ_m . Как явствует из таблицы, значение b для изученных ионных кристаллов лежит в интервале 4.17 (NiO) $\leq b \leq 12.08$ (AgBr).

Поэтому для данных кристаллов функция $v_s^*(b, \Delta)$ может либо слабо уменьшаться с ростом Δ , либо (если $b > 10.4$) уменьшаться до минимума при Δ_- , а потом возрастает с ростом Δ вплоть до Δ_m . Но указанные изменения функции $v_s^*(\Delta)$ столь незначительны, что вряд ли могут быть зарегистрированы современными экспериментальными методами оценки объема образования ДШ (см. различие между $v_s(0)/v_0$ и $v_s(\Delta_m)/v_0$, а также область разброса экспериментальных данных $v_s(\text{expt})/v_0$ в таблице).

Предложенная методика может быть также применена к кубическим кристаллам состава АВ с другими типами химической связи, нежели ионной, если известны параметры потенциала (1) и значение Δ_m .

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

Список литературы

- [1] Мурин А. Н. Химия несовершенных ионных кристаллов. Л., 1975. 270 с.
- [2] Bollmann W., Uvarov N. F., Hairetdinov E. F. // *Crystall. Res. Technol.* 1989. V. 24. N 4. P. 413—435; N 5. P. 543—550.
- [3] Jacobs P. W. M. // *Crystall. Lattice Defects and Amorph. Mater.* 1989. V. 18. N 1—3. P. 225—245.
- [4] Магомедов М. Н. // ФТТ. Наст. вып. С. 2713—2717.
- [5] Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия: Пер. с англ. М., 1962. Т. 1. 520 с.
- [6] Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, 1977. 265 с.
- [7] Воробьев А. А. Механические и тепловые свойства щелочно-галлоидных монокристаллов. М., 1968. 272 с.
- [8] Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М., 1965.

Институт проблем геометрии
Дагестанского научного центра РАН
Махачкала

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