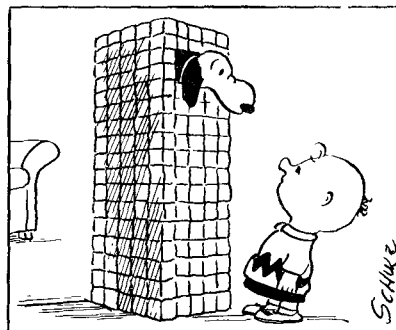
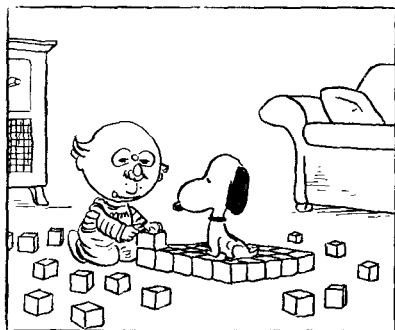


## Глава 19. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Вакансии кристаллической решетки . . . . .	660
Диффузия . . . . .	655
Металлы (669).	
Центры окраски . . . . .	639
<i>F</i> -центры (669). Другие типы центров окраски в штарно-галонидных кристаллах (671).	
Сплавы . . . . .	673
Магнитные сплавы и эффект Кондо (680).	
Процессы упорядочения . . . . .	683
Элементарная теория упорядочения (685).	
Задачи . . . . .	689
Литература . . . . .	789



Любое отклонение от периодической структуры кристалла называется дефектом. К обычным точечным дефектам относятся химически инородные примеси, вакансии (т. е. узлы кристаллической решетки, в которых нет атомов) и атомы внедрения (лишние атомы, не находящиеся в узлах решетки). Точечные дефекты являются весьма локализованными и характеризуются тем, что искажения решетки сосредоточены в окрестности одного узла, в отличие от линейных или плоскостных дефектов. Линейные дефекты рассматриваются в гл. 20. Плоскостные дефекты могут образоваться на первоначальных стадиях возникновения

новой кристаллической структуры внутри существующего кристалла.

Реальные кристаллы в какой-то мере всегда несовершенны. Для ряда из них природа дефектов достаточно хорошо изучена. Большой объем исследований в этом направлении проделан на щелочно-галогидных кристаллах, на кристаллах галогенидов серебра, германия, кремния, меди и на сплавах. Сплавы, как правило, имеют высокую концентрацию точечных дефектов.

Многие важные свойства твердых тел обуславливаются дефектами в такой же степени, как и природой первичного кристалла, который может служить только как носитель, растворитель или матрица для дефектов. Проводимость некоторых полупроводников может целиком зависеть от ничтожных количеств химически инородных примесей. Окраска многих кристаллов также вызвана имеющимися в них дефектами. Люминесценция кристаллов почти всегда связана с присутствием примесей. Процессы диффузии в твердых телах могут быть значительно ускорены при наличии дефектов. Механические и пластические свойства твердых тел обычно обуславливаются дефектами.

#### ВАКАНСИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Простейшим дефектом кристаллической решетки является *вакансия*, которая представляет собой узел решетки, в котором отсутствует атом. Этот дефект называется *дефектом по Шоттки*. Вакансия часто схематически изображается на рисунках и при записи химических реакций квадратом (рис. 19.1). Мы создадим дефект по Шоттки в идеальном кристалле, если перенесем атом из узла кристаллической решетки внутри кристалла в узел на поверхности.

В состоянии теплового равновесия в идеальном кристалле всегда присутствует определенное количество вакансий, так как энтропия возрастает при нарушении упорядоченности в структуре. При определенной температуре условием равновесия для

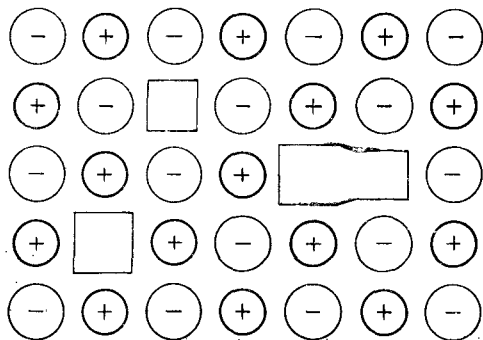


Рис. 19.1. Часть атомной плоскости чистого щелочно-галогидного кристалла. Во втором ряду сверху расположена положительная ионная вакансия, в третьем ряду — связанная пара вакансий противоположного знака, в четвертом ряду — отрицательная ионная вакансия.

кристалла является состояние с минимальной свободной энергией<sup>1)</sup>  $F = E - TS$ . В металлах с плотноупакованными структурами относительное количество свободных узлов решетки (т. е. относительная концентрация вакансий) при температурах, близких к температуре плавления, имеет порядок  $10^{-3} - 10^{-4}$ . Но в некоторых сплавах, в особенности в очень твердых карбидах переходных металлов, таких, например, как TiC, относительное количество вакантных узлов одного компонента может составлять 50%.

В состоянии теплового равновесия при температуре  $T$  вероятность того, что данный узел решетки является вакантным, равна

$$P = \exp(-E_V/k_B T) \quad (19.1)$$

в соответствии с известной формулой Больцмана. Здесь  $E_V$  — энергия, требуемая для перемещения атома из узла кристаллической решетки внутри кристалла в узел на поверхности. Энергия связи атомов, являющихся ближайшими соседями, в твердом теле составляет обычно  $\sim 1$  эВ. Если твердое тело имеет  $N$  атомов, то равновесное число вакансий дается отношением числа вакантных узлов к числу узлов, в которых находятся атомы:

$$\frac{n}{N-n} = \exp(-E_V/k_B T). \quad (19.2)$$

Если  $n \ll N$ , то

$$\frac{n}{N} \approx \exp(-E_V/k_B T). \quad (19.3)$$

Если  $E_V \sim 1$  эВ и  $T \sim 1000$  °К, то  $n/N \sim e^{-12} \sim 10^{-5}$ .

Равновесная концентрация вакансий уменьшается по мере уменьшения температуры. Фактическая концентрация вакансий будет выше равновесной, если кристалл выращивается при повышенной температуре, а затем резко охлаждается (т. е. подвергается закалке), «замораживая» при этом вакансии (см. ниже обсуждение вопросов диффузии). На рис. 19.2 видно, как по мере повышения температуры и генерирования вакансий увеличивается разность между относительным изменением длины и относительным изменением параметра решетки алюминиевого стержня.

В ионных кристаллах обычно энергетически выгодно образовывать приблизительно равное количество вакансий положительных (катионная вакансия) и отрицательных (анионная вакансия) ионов. Образование таких пар вакансий сохраняет электростатическую нейтральность в кристалле в локальном

<sup>1)</sup> Для простоты предполагаем, что объем кристалла не изменяется. Не сложно также рассмотреть систему при постоянном давлении; для этого соответствующий термодинамический потенциал  $G = E - TS + pV$ .

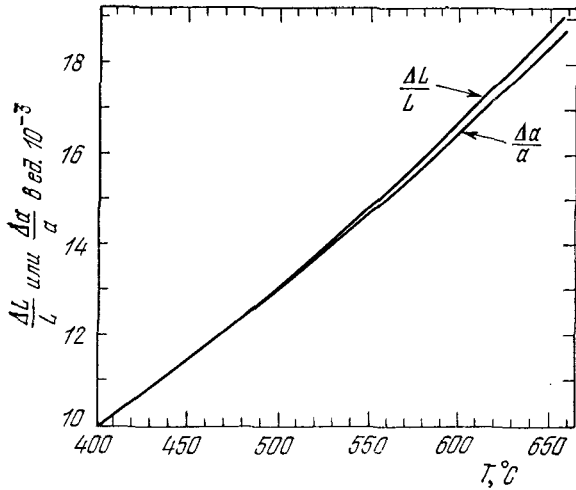


Рис. 19.2. Разность между относительным удлинением образца и относительным изменением параметра решетки при нагревании является мерой концентрации вакансий. (Наличие вакансий не влияет существенно на результаты рентген-дифракционных экспериментов по определению параметра решетки, но длина образца увеличивается, когда атомы перемещаются из узлов решетки внутри образца на поверхность.) На графике представлены данные для алюминия, полученные Симмонсом и Балуффи [1]. Вертикальная шкала нормирована к нулю при 20 °С.

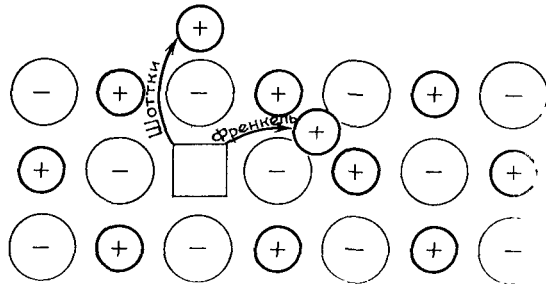


Рис. 19.3. Схема, иллюстрирующая образование дефекта по Шоттки и дефекта по Френкелю в ионном кристалле. Стрелками показано направление смещения ионов. При образовании дефекта по Шоттки ион передвигается к поверхности кристалла; при образовании дефекта по Френкелю ион перемещается в междоузлие.

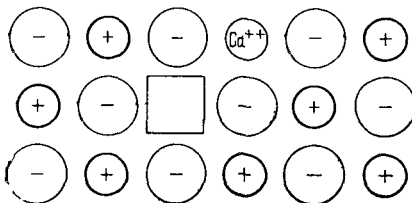
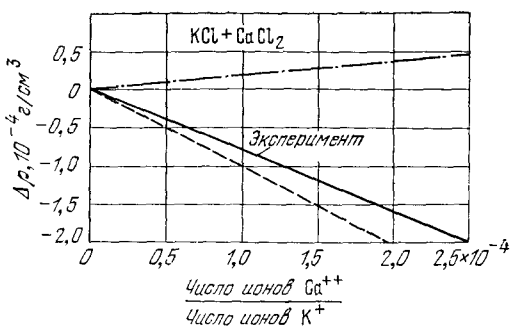


Рис. 19.4. Образование катионной вакансии в кристалле KCl при введении  $\text{CaCl}_2$ . Электрическая нейтральность обеспечивается тем, что на каждую образующуюся вакансию приходится один из введенных ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Два иона хлора молекулы  $\text{CaCl}_2$  занимают два узла нормальной анионной подрешетки в кристалле KCl.

Рис. 19.5. Изменение плотности кристалла KCl в зависимости от числа добавленных ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , введенных в виде  $\text{CaCl}_2$  в точно известных количествах.



Сплошная линия представляет экспериментальные данные. Нижняя (пунктирная) линия описывает ожидаемое изменение плотности в том случае, если бы каждый ион кальция вместе с вакансией занимал тот же объем, что и два иона калия. Верхняя (штрих-пунктирная) линия описывает изменение плотности в том гипотетическом случае, когда плотность смеси аддитивно складывалась бы из плотностей каждой из солей ( $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ ).

масштабе. Проведя определенный статистический расчет, мы получим для числа пар следующее выражение:

$$n \approx N \exp(-E_p/2k_B T), \quad (19.4)$$

где  $E_p$  — энергия образования пары.

Другим типом вакансионного дефекта является дефект по Френкелю (рис. 19.3), который представляет собой атом, перемещенный в *междоузлие*, в положение, которое обычно атом не занимает. Расчет равновесной концентрации дефектов по Френкелю производится путем, аналогичным описанному выше<sup>1)</sup>, и предоставляется читателю в виде задачи 19.1 (в конце главы). Если  $n$  (число дефектов по Френкелю) значительно меньше, чем общее число узлов решетки  $N$  и число междоузельных позиций  $N'$ , то в результате вычислений получим:

$$n \approx (NN')^{1/2} \exp(-E_I/2k_B T), \quad (19.5)$$

где  $E_I$  — энергия, необходимая для перемещения атома из узла решетки в междоузлие.

На основе исследований ионной проводимости и измерений плотности можно заключить, что для чистых щелочно-галогенных кристаллов наиболее типичными являются дефекты по Шоттки, а для чистых кристаллов галогенидов серебра — дефекты по Френкелю. Образование дефектов по Шоттки понижает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе. Образование дефектов по Френкелю не изменяет объема кристалла<sup>2)</sup>, и поэтому плотность остается неизменной.

<sup>1)</sup> Другой метод расчета предложен в работе Киттеля [2].

<sup>2)</sup> Междоузельный атом занимает некоторое пространство, но в районе вакансии решетка сжимается. При определенных условиях теория упругости предсказывает, что результирующее изменение объема равно нулю.

Вакансии кристаллической решетки в управляемых концентрациях присутствуют в щелочно-галогидных кристаллах, содержащих двухвалентные примеси. При выращивании кристаллов  $KCl$  с заданным количеством  $CaCl_2$  плотность изменяется так, как если бы в кристалле образовалось по одной катионной вакансии иона  $K^+$  на каждый ион  $Ca^{2+}$ . Ион  $Ca^{2+}$  располагается в узле нормальной катионной подрешетки, а два иона  $Cl^-$  занимают два узла нормальной анионной подрешетки в кристалле  $KCl$  (рис. 19.4). В результате образуется одна катионная вакансия. Экспериментально показано (рис. 19.5), что добавление примеси  $CaCl_2$  в кристалл  $KCl$  понижает его плотность. Если бы вакансии в кристалле не образовывались, то плотность кристалла должна была бы увеличиваться, так как ион  $Ca^{2+}$  тяжелее и меньше по размерам, чем ион  $K^+$ .

Электропроводность щелочно-галогидных кристаллов и кристаллов галогенидов серебра обычно обусловлена движением ионов, а не электронов. Этот факт был установлен путем сравнения переноса заряда с переносом массы на основании измерения количества вещества, осаждающегося на электродах, находящихся в контакте с кристаллом. Проводимость, осуществляемая за счет движения ионов, называется *ионной проводимостью*.

Исследование ионной проводимости является важным инструментом изучения дефектов кристаллической решетки. Эксперименты на щелочно-галогидных кристаллах и кристаллах галогенидов серебра, содержащих известные добавки ионов двухвалентных металлов  $Cd$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Mg$ , дают основание сделать вывод, что при не слишком высоких температурах ионная проводимость прямо пропорциональна концентрации двухвалентных примесей. Увеличение ионной проводимости в этом случае происходит не по причине высокой подвижности двухвалентных ионов примеси, так как на катоде осаждаются преимущественно одновалентные катионы исходного кристалла, а не

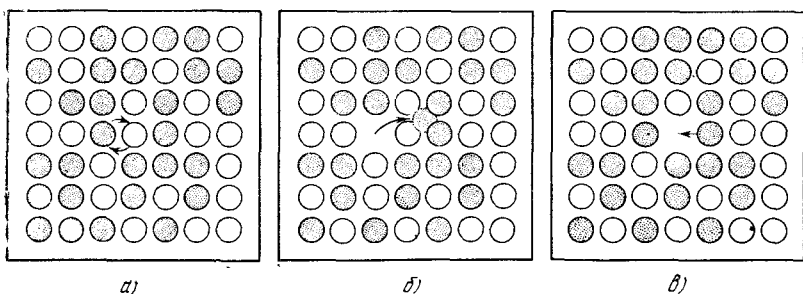


Рис. 19.6. Три основных механизма диффузии. а) Обмен местами соседних атомов в результате поворота вокруг некоторой средней точки. Одновременно могут поворачиваться более чем два атома. б) Перемещение атомов в междоузлия. в) Атомы обмениваются местами с вакансиями. (По Зейтцу.)

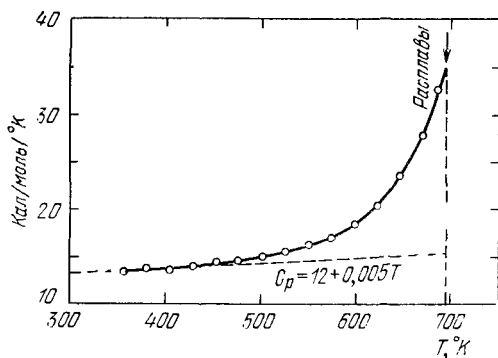


Рис. 19.7. Температурная зависимость теплоемкости кристалла AgBr при постоянном давлении, иллюстрирующая возрастание теплоемкости, обусловленное образованием дефектов [3].

двухвалентные добавки. Следовательно, *увеличение ионной проводимости обусловлено вакансиями, которые образуются при введении в кристалл ионов двухвалентных металлов и ускоряют процессы диффузии* (рис. 19.6, в). Отметим, что диффузия вакансий в одном направлении эквивалентна диффузии атомов в противоположном направлении.

Когда дефекты решетки генерируются термическим путем, то энергия их образования дает дополнительный вклад в теплоемкость кристалла (см. рис. 19.7).

Брекенридж [4] указал, что связанная пара вакансий противоположного знака обладает электрическим дипольным моментом. Он изучал влияние образования пар вакансий на величину диэлектрической проницаемости и на диэлектрические потери в щелочно-галогидных кристаллах на разных частотах. Это влияние он приписывал движению пары вакансий. Время, необходимое для того, чтобы вакансия и атом скачком обменялись местами, определялось по времени диэлектрической релаксации (гл. 13), которое и измерялось. (Дипольный момент может изменяться на низких, но не на высоких частотах.) В кристаллах NaCl частота релаксации при 85 °C составляла 1000 Гц.

## ДИФФУЗИЯ

Если в твердом теле имеется градиент концентрации примесных атомов или вакансий, то их поток будет двигаться через твердое тело. При равновесии примеси или вакансии будут распределены равномерно. Результирующий поток  $J_N$  атомов данного сорта в твердом теле связан с градиентом концентрации  $N$  этих атомов феноменологическим соотношением, известным под названием *закона Фика*:

$$J_N = - D \text{ grad } N. \quad (19.6)$$

Здесь  $J_N$  — число атомов, пересекающих единичную площадку в единицу времени; постоянная пропорциональности  $D$  называется *коэффициентом диффузии* и имеет размерность см<sup>2</sup>/сек.

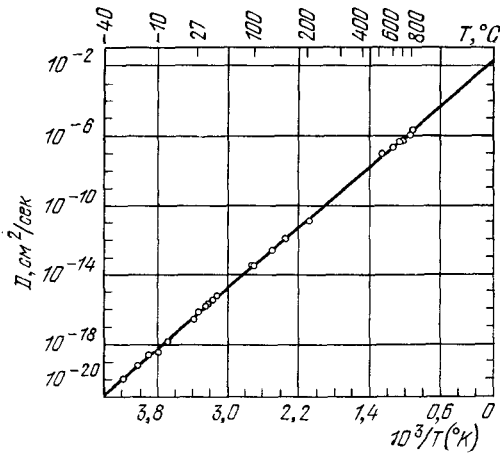


Рис. 19.8. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в  $\alpha$ -железе (по Уэрту). Логарифм  $D$  пропорционален  $1/T$ . Аналогичные данные по диффузии азота в  $\alpha$ -железе приводятся в работе Лорда и Бешерса [6].

Минус перед  $D$  означает, что диффузия происходит из областей с высокой концентрацией примесных атомов или вакансий.

Хотя такое определение закона диффузии часто считается исчерпывающим, следует сделать одно замечание. Термодинамическое рассмотрение диффузии показывает, что причина диффузии — это, строго говоря, наличие градиента химического потенциала, а не только градиента концентрации [5].

Коэффициент диффузии часто оказывается зависящим от температуры по закону

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T); \quad (19.7)$$

здесь  $E$  — энергия активации процесса. На рис. 19.8 показаны экспериментальные результаты по диффузии углерода в  $\alpha$ -железе при  $E = 0,87$  эВ и  $D_0 = 0,020$  см<sup>2</sup>/сек.

Для того чтобы произошла диффузия, атом должен преодолеть потенциальный энергетический барьер, созданный его соседями. Рассмотрим диффузию примесных атомов по междоузельным положениям; полученные результаты будут применимы и для случая диффузии вакансий. Если высота потенциального барьера равна  $E$ , то атом будет иметь достаточную тепловую энергию для того, чтобы преодолеть барьер, лишь в какую-то часть периода, пропорциональную  $\exp(-E/k_B T)$ . Квантовое туннелирование через потенциальный барьер обычно существенно для самых легких ядер, так как для данной энергии длина волны де-Бройля увеличивается с уменьшением массы частицы. Если  $\nu$  — собственная частота колебаний атома в герцах, то для вероятности  $p$  того, что в течение секунды атом будет обладать тепловой энергией, достаточно большой для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, приближенно можно написать:

$$p \approx \nu \exp(-E/k_B T). \quad (19.8)$$



За одну секунду атом  $\nu$  раз «ударяется» о потенциальный барьер, и вероятность того, что он преодолет его при одном из соударений, равна  $\exp(-E/k_B T)$ . Величина  $\rho$  называется также частотой перескоков. Частоты  $\nu$  имеют значения порядка  $10^{14}$  Гц.

Рассмотрим две параллельные плоскости примесных атомов, расположенные в междоузельных положениях. Расстояние между плоскостями равно постоянной решетки  $a$ . В одной плоскости расположено  $S$  примесных атомов, а в другой  $(S + a \frac{dS}{dx})$ . Результирующее число атомов, пересекающих промежуток между плоскостями в одну секунду, равно  $\approx -\rho a \frac{dS}{dx}$ . Если  $N$  — полная концентрация примесных атомов, то  $S = aN$  на  $1 \text{ см}^2$  плоскости. Диффузионный поток теперь можно записать следующим образом:

$$J_N \approx -\rho a^2 \frac{dN}{dx}. \quad (19.9)$$

Приравнявая (19.9) и (19.6) и используя выражение (19.8), получаем для  $D$  выражение в форме

$$\boxed{D = \nu a^2 \exp(-E/k_B T)}, \quad (19.10)$$

аналогичной (19.7), где  $D_0 = \nu a^2$ .

Если атомы примеси заряжены, то, зная коэффициент диффузии и используя соотношение Эйнштейна  $k_B T \mu = qD$ , можно найти ионную подвижность  $\mu$  и проводимость  $\sigma$  по следующим формулам:

$$\mu = (q\nu a^2/k_B T) \exp(-E/k_B T), \quad (19.11)$$

$$\sigma = Nq\mu = (Nq^2\nu a^2/k_B T) \exp(-E/k_B T). \quad (19.12)$$

Здесь  $N$  — концентрация ионов примеси, имеющих заряд  $q$ .

В температурной области, в которой число вакансий определяется числом двухвалентных металлических ионов, относительное количество вакансий не зависит от температуры. В этой области наклон прямой, описывающей зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/k_B T$ , дает нам  $E_+$  — энергию активации, необходимую для того, чтобы вакансии положительных ионов преодолели потенциальный барьер (табл. 19.1). При комнатной температуре частота «перескоков» порядка  $1 \text{ сек}^{-1}$  (прыжок в секунду), а при  $100^\circ \text{K}$  — порядка  $10^{-25} \text{ сек}^{-1}$ . Таким образом, мы видим, что при низких температурах диффузия протекает крайне медленно.

Для относительного количества вакансий в температурной области, в которой концентрация дефектов определяется тепловой генерацией, можно записать следующее выражение:

$$f \approx \exp(-E_i/2k_B T), \quad (19.13)$$

Энергии активации  $E_+$ , необходимые для перемещения положительных ионных вакансий, и энергии образования пар вакансий  $E_f$

Кристалл	$E_+$ , эВ	$E_f$ , эВ	Авторы работ
NaCl	0,86	2,02	Etzel, Maurer
LiF	0,65	2,68	Haven
LiCl	0,41	2,12	Haven
LiBr	0,31	1,80	Haven
LiI	0,38	1,34	Haven
KCl	0,89	2,1—2,4	Wagner; Kelting, Witt
AgCl *)	0,39 (0,10)	1,4 **)	Teltow
AgBr	0,25 (0,11)	1,1 **)	Compton

\*) Значения в скобках для солей серебра относятся к междуузельным понам серебра.

\*\*\*) Для дефектов по Френкелю.

где  $E_f$  — энергия образования пары вакансий, согласно теории дефектов по Шоттки и Френкелю. Здесь наклон прямой, описывающей зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/k_B T$ , должен быть согласно (19.11) и (19.13) равен  $E_+ + E_f/2$ . Из экспериментальных результатов, полученных в различных температурных областях, определяем энергию образования пары вакансий  $E_f$  и энергию активации  $E_+$ .

Прямые измерения коэффициента диффузии можно провести методом радиоактивных индикаторов; для этого надо исследовать ход изменения некоторого исходного распределения радиоактивных ионов во времени и по объему образца. Полученные таким образом коэффициенты диффузии можно сравнить со значениями, найденными из измерений ионных проводимостей. Было установлено, что в пределах точности измерений две эти группы значений не согласуются между собой. Это, возможно, указывает на наличие какого-то механизма диффузии, не связанного с переносом заряда. К таким процессам относится, например, диффузия пар вакансий разного знака, а также диффузия таких связанных комплексов, как, например, двухвалентный ион с вакансией.

При диффузии, обусловленной перемещением вакансии, должно существовать небольшое различие между коэффициентом диффузии, измеренным с помощью радиоактивных атомов, и коэффициентом, вычисленным из измерений ионной проводимости. Джонсон [7] специально исследовал это различие<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Коэффициент диффузии для радиоактивных атомов меньше, чем для вакансий. Предположим, что радиоактивный атом перепрыгнул вперед и обменялся местами с вакансией. Теперь радиоактивный атом уже не случайным образом расположен относительно вакансии, которая находится прямо позади атома. Имеется, следовательно, вероятность того, что радиоактивный атом перепрыгнет назад и займет вакантный узел.

**Металлы.** Самодиффузия в одноатомных металлах осуществляется обычно путем перемещения вакансий. *Самодиффузия* — это диффузия атомов исходного металла, а не атомов примесей. Согласно вычислениям Хантингтона энергия активации, необходимая для осуществления процесса самодиффузии в меди, лежит в интервале от 2,4 до 2,7 эВ для диффузии по вакансиям<sup>1)</sup> и от 5,1 до 6,4 эВ для диффузии по междоузлиям. Наблюдаемые значения составляют 1,7—2,1 эВ.

Энергии активации, необходимые для осуществления процесса самодиффузии в Li и Na, можно определить из измерения температурной зависимости ширины линии ядерного резонанса. Как уже отмечалось в гл. 17, резонансная линия сужается, когда частота «перескоков» атома между узлами становится больше, чем частота, соответствующая статической ширине линии. Таким путем в работе Холкомба и Норберга [9] была получена для Li величина 0,57 эВ, а для Na — величина 0,45 эВ. Измерения самодиффузии дали для Na также 0,45 эВ.

## ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ

Чистые щелочно-галогидные кристаллы прозрачны в видимой области спектра. Окраска кристалла может быть вызвана несколькими способами:

- а) введением химических примесей;
- б) введением избыточного по сравнению со стехиометрическим составом количества ионов металла (можно нагреть кристалл в парах щелочного металла и затем быстро его охладить, — кристалл NaCl, нагреваемый в парах Na, становится желтым; кристалл KCl, нагреваемый в парах K, становится красным);
- в) облучением рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами, бомбардировкой нейтронами и электронами;
- г) электролизом.

*Центром окраски* называется дефект кристаллической решетки, который поглощает видимый свет. Обычная вакансия не приводит к окрашиванию щелочно-галогидного кристалла, хотя и влияет на поглощение в ультрафиолетовой области спектра.

**F-центры.** Простейшим центром окраски является F-центр. Название этого центра происходит от немецкого слова Farbe — цвет. Обычно F-центры создают нагреванием кристалла в избыточных парах щелочного металла или путем облучения рентгеновскими лучами. Основные полосы поглощения (F-полосы), связанные с F-центрами, показаны для некоторых щелочно-галогидных кристаллов на рис. 19.9, а соответствующие энергии

<sup>1)</sup> Образование вакансий в меди было установлено в работе Ломера [8].

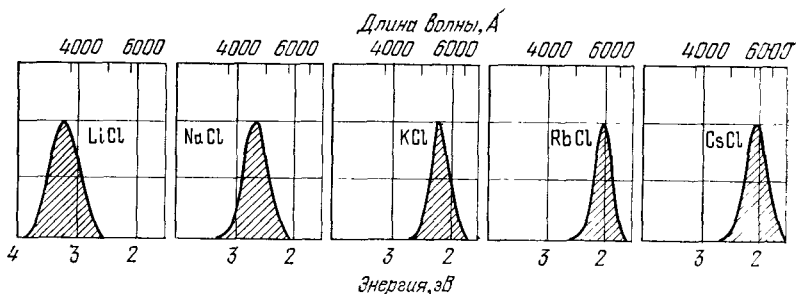


Рис. 19.9. Полосы поглощения некоторых щелочно-галогидных кристаллов, обусловленные  $F$ -центрами (оптическое поглощение как функция длины волны).

поглощения приведены в табл. 19.2. Свойства  $F$ -центров были предметом детальных экспериментальных исследований, причем первоначально их исследовал Поль.

ТАБЛИЦА 19.2

Экспериментальные данные об энергии поглощения  $F$ -центров (в эВ)

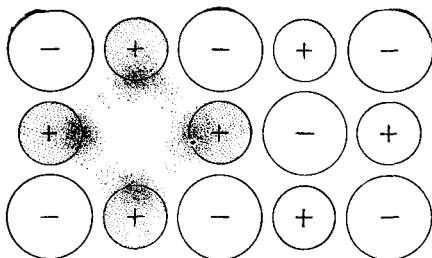
LiCl . . . . .	3,1	CsCl . . . . .	2,0	RbBr . . . . .	1,8
NaCl . . . . .	2,7	LiBr . . . . .	2,7	LiF . . . . .	5,0
KCl . . . . .	2,2	NaBr . . . . .	2,3	NaF . . . . .	3,6
RbCl . . . . .	2,0	KBr . . . . .	2,0	KF . . . . .	2,7

Как уже рассматривалось в гл. 17, с помощью электронного спинового резонанса было установлено, что  $F$ -центр представляет собой образование, состоящее из электрона и удерживающей его анионной вакансии (рис. 19.10). Эта модель  $F$ -центра была предложена де-Буром. При добавлении в щелочно-галогидный кристалл избытка атомов щелочного металла в кристалле возникает соответствующее число анионных вакансий. Валентный электрон атома щелочного металла не связан с атомом; он перемещается по кристаллу и захватывается анионной вакансией. (Анионная вакансия в идеальной периодической решетке ведет себя подобно изолированному положительному заряду<sup>1)</sup>: она притягивает и связывает электрон.) Описанная модель  $F$ -центра подкрепляется следующими экспериментальными фактами:

а) Полосы поглощения, обусловленные наличием  $F$ -центров, характерны для кристаллов и не зависят от того, пары какого щелочного металла используются для образования  $F$ -центров; например,  $F$ -полоса кристалла хлористого калия одна и та же, нагревался ли кристалл в парах калия или натрия. (Назначе-

<sup>1)</sup> Мы можем смоделировать электростатический эффект вакансии отрицательного иона добавлением положительного заряда  $q$  к нормальному заряду  $-q$  в узле, занятом отрицательным ионом.

Рис. 19.10. Схема модели  $F$ -центра.  $F$ -центр представляет собой образование, состоящее из анионной вакансии, захватившей избыточный электрон, который поставляется вакансией одним из ионов металла, главным образом из ближайшего окружения вакансии.



ние паров щелочного металла состоит в образовании  $F$ -центров в исходном кристалле.)

б) Химический анализ показывает, что кристаллы, окрашенные путем нагревания в парах щелочного металла, содержат избыточное по сравнению со стехиометрическим составом количество атомов щелочного металла, обычно порядка  $10^{16} - 10^{19}$  атомов на  $1 \text{ см}^3$ , причем установлено, что полное спектральное поглощение в  $F$ -полосе количественно соответствует ожидаемому теоретическому значению, получаемому именно для того избыточного количества щелочного металла, которое дает химический анализ.

в) Окрашенные кристаллы обычно имеют меньшую плотность, чем неокрашенные. Это согласуется с описанной ранее простой картиной, так как введение вакансий должно снижать плотность кристалла.

**Другие типы центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах.** В щелочно-галогидных кристаллах  $F$ -центр является простейшим из целого ряда других типов центров, для которых, как и для  $F$ -центра, характерно объединение вакантных узлов с захваченными ими электронами. Оптическое поглощение  $F$ -центра обусловлено электрическим дипольным переходом этого центра в предельное возбужденное состояние [10].

Другому центру,  $F_A$ -центру, в отличие от  $F$ -центра, соответствуют две полосы поглощения.  $F_A$ -центр отличается от  $F$ -центра тем, что один из шести ближайших соседей  $F$ -центра заменяется ионом другого [11] щелочного металла (рис. 19.11).

Несколько  $F$ -центров образуют комплексные, захватывающие электрон центры (рис. 19.12 и 19.13). Два соседних  $F$ -центра образуют  $M$ -центр; три  $F$ -центра образуют  $R$ -центр. Эти и другие центры отличаются друг от друга обычно своими оптическими свойствами.

Дырки также могут захватываться вакансиями и образовывать центры окраски. Дырочные центры несколько отличаются от электронных центров: ион галогена, после того как дырка будет захвачена, имеет электронную конфигурацию  $p^5$ , а ион щелочного металла после захвата электрона — конфигурацию  $p^6s$ . Химически эти две конфигурации различны. Антиморфным

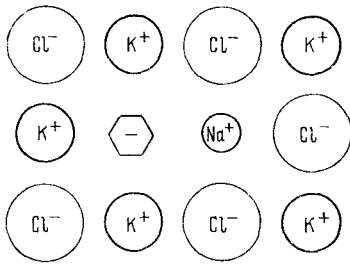


Рис. 19.11. Схема модели  $F_A$ -центра в кристалле KCl. Один из шести ионов  $K^+$ , окружающих  $F$ -центр, заменен ионом другого щелочного металла, в данном случае  $Na^+$ . Шестиугольник означает здесь анионную вакансию, захватившую электрон.

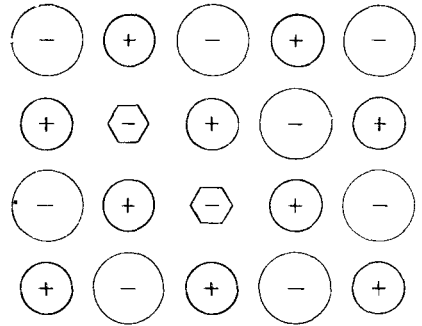


Рис. 19.12. Схема модели  $M$ -центра. Два соседних  $F$ -центра образуют  $M$ -центр.

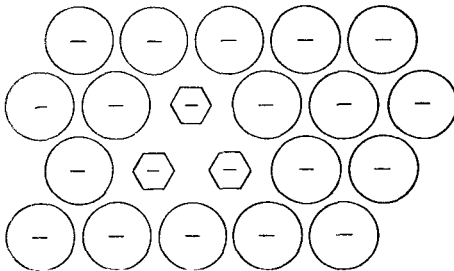


Рис. 19.13. Схема модели  $R$ -центра.  $R$ -центр состоит из трех  $F$ -центров, т.е. представляет собой группу из трех отрицательных ионных вакансий, расположенных в плоскости (111) структуры типа NaCl, и трех электронов, связанных с этой группой. (Плоскость (111), содержащая  $R$ -центр, заключена между плоскостями, состоящими из положительных ионов.)

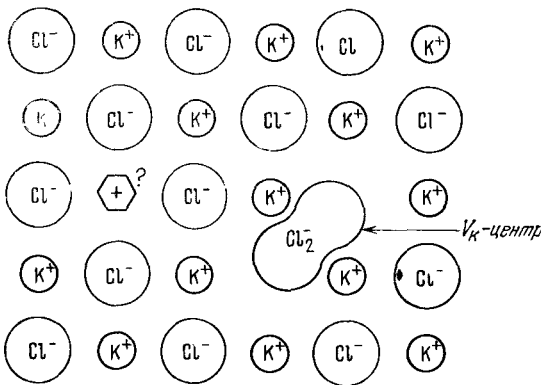


Рис. 19.14. Схема модели  $V_K$ -центра.  $V_K$ -центр образуется парой отрицательных ионов, захватившей дырку, и напоминает, в устойчивом состоянии, отрицательный ион молекулы галогена. В кристалле KCl  $V_K$ -центр подобен иону  $Cl_2^-$ .  $V_K$ -центр не содержит вакансий или избыточных атомов. Центр, изображенный шестиугольником, либо вообще не существует, либо крайне нестабилен. Он состоит

из положительной ионной вакансии, захватившей дырку. Такой центр является антиморфным  $F$ -центру. Дырки скорее будут захвачены  $V_K$ -центром, чем анти- $F$ -центром.

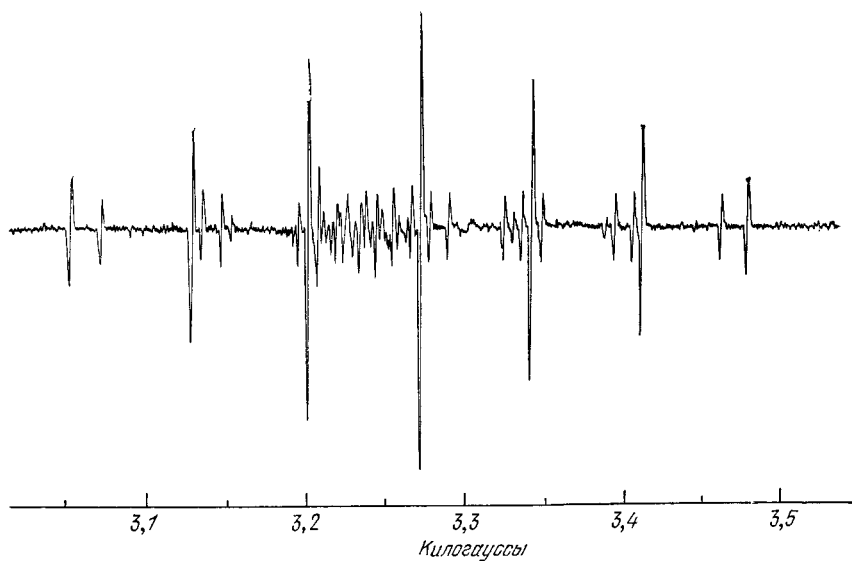


Рис. 19.15. Экспериментальные результаты по электронному спиновому резонансу, обусловленному наличием  $V_K$ -центров в KCl [13]. Семь основных линий, определяющих сверхтонкую структуру спектра, вызваны взаимодействием электронов с магнитными моментами двух ядер  $Cl^{35}$  в молекуле  $Cl_2$ . Спин каждого ядра равен  $3/2$ ; всего имеется семь возможных ориентаций спинов двух ядер. Спектр детально анализируется в разделе 7.4 книги Сликтера [17].

$F$ -центру является центр, состоящий из дырки, захваченной катионной вакансией, но такие центры не наблюдались экспериментально.

Наиболее известным дырочным центром является  $V_K$ -центр (рис. 19.14). Считается, что в идеальном щелочно-галогидном кристалле дырка может быть захвачена любым ионом галогена и таким образом образуется  $V_K$ -центр. Из экспериментов по электронному спиновому резонансу<sup>1)</sup> было установлено, что структура  $V_K$ -центра напоминает отрицательный ион молекулы галогена: в кристалле хлористого калия  $V_K$ -центр подобен иону  $Cl_2^-$ . Результаты эксперимента показаны на рис. 19.15.

## СПЛАВЫ

Зонная теория твердых тел, развитая в гл. 9 и 10, основывалась на предположении, что структура кристалла является периодической относительно переноса примитивной решетки. Как

<sup>1)</sup> См. работы Кенцига [12], Кастнера и Кенцига [13], Коэна [14]. Механизмом, ответственным за захват, является эффект Яна — Теллера (см. Приложение М). Расчеты, касающиеся природы  $V_K$ -центра, были выполнены в работе Дэза и др. [15], Дейли и Михера [16].

изменяется зонная структура, если периодичность кристалла нарушается и кристалл содержит примеси, атомы которых произвольным образом занимают узлы кристаллической решетки, или если кристалл является сплавом двух элементов? Решетка уже не обладает идеальной трансляционной симметрией. Может ли быть, что такие понятия зонной теории, как поверхность Ферми и запрещенные энергетические зоны, больше не пригодны? Будут ли изоляторы становиться проводниками?

Теоретически показано<sup>1)</sup> и экспериментально подтверждено, что последствия нарушения трансляционной симметрии намного слабее, чем это можно ожидать на первый взгляд. Если атомы примеси принадлежат тому же столбцу периодической таблицы, что и атомы исходного кристалла, то происходит их замещение. В этом случае воздействия особенно малы отчасти потому, что среднее число валентных электронов остается постоянным.

Одним из критериев влияния сплавления является остаточное сопротивление. Растворение в серебре меди в количестве 1 ат. % увеличивает остаточное электрическое сопротивление на 0,07 мкОм·см, что соответствует поперечному сечению рассеяния, составляющему приблизительно 0,03 площади сечения примесного атома. Аналогично, подвижность электронов в сплавах Si—Ge намного выше, чем можно было ожидать из того простого геометрического соображения, что атом германия, имеющий 32 электрона, сильно отличается от атома кремния, имеющего 14 электронов, и поэтому атом Si в кристалле Ge или атом Ge в кристалле Si должны действовать как эффективные рассеивающие центры для носителей заряда. Эти примеры показывают, что эффективная рассеивающая способность примеси может быть очень мала.

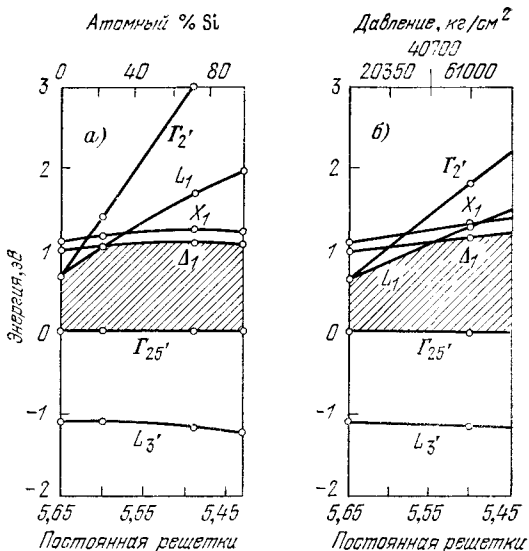
Не имеется никаких экспериментальных свидетельств того, что собственная ширина запрещенной зоны уменьшается из-за каких-либо случайных эффектов, связанных с процессом сплавления. Например, кристаллы кремния и германия образуют твердые растворы в пределах всей области изменения состава, причем энергии, соответствующие границам зон в сплавах, изменяются с составом непрерывно (рис. 19.16). Надо полагать, однако, что функция плотности состояний на границах зон при образовании сплава несколько «размазывается».

---

<sup>1)</sup> Эти вопросы могут рассматриваться, используя метод ортогонализированных плоских волн и эффективных потенциалов, который описан в гл. 10. Низкая концентрация примесных атомов не может сильно повлиять на фурье-компоненты  $U_G$  потенциала  $U(\mathbf{r})$ , который определяет ширину запрещенных зон и поведение энергетических поверхностей вблизи запрещенной зоны: примесь будет давать фурье-компоненты  $U(\mathbf{r})$  при волновых векторах, которые не являются обратными векторами решетки, но такие компоненты никогда не будут велики, если примесные атомы располагаются хаотично. Поэтому неупорядоченные сплавы дают на рентгенограмме четкие дифракционные линии. См. также литературу к гл. 11.



Рис. 19.16. а) Рассчитанное изменение границ энергетических зон в сплавах Ge—Si в зависимости от концентрации кремния. Точка  $\Gamma_{25}'$  в  $k$ -пространстве является границей валентной зоны как в германии, так и в кремнии;  $L_1$  — граница зоны проводимости в Ge (ср. с рис. 11.15). Расчеты приведены в работе Бассани и Браста [18]; там же дана обширная библиография экспериментальных работ. б) Рассчитанное изменение границ энергетических зон в зависимости от давления для чистого германия. Качественно изменения границ главных энергетических зон в случаях а и б схожи. Это видно из сравнения значений энергий в этих двух случаях при одном и том же значении постоянной решетки.



Рассмотрим сейчас твердые растворы типа замещения, когда в данный металл  $B$  добавляется другой металл  $A$  с иной валентностью. Предположим, что атомы металла  $A$  распределяются по узлам решетки  $B$  случайным образом. Особые эффекты, возникающие в том случае, когда атомы  $A$  располагаются в решетке не случайно, а в некотором правильном порядке, будут рассмотрены в конце настоящей главы в разделе, посвященном процессам упорядочения.

Юм-Розери установил ряд общих закономерностей, которым подчиняются известные твердые растворы. Одна из этих закономерностей касается соотношения атомных диаметров компонентов твердого раствора. Образование твердых растворов затруднено, если атомные диаметры<sup>1)</sup> металлов  $A$  и  $B$  отличаются более чем на 15%. Размеры атомов Cu (2,55 Å) и Zn (2,66 Å) благоприятствуют образованию системы твердых растворов Cu—Zn; установлено, что цинк растворяется в меди, образуя твердый раствор с гранцентрированной кубической структурой вплоть до концентрации 38 ат. % Zn. Размерный фактор в системе Cu—Cd не благоприятствует образованию твердых растворов, поскольку атомный диаметр Cu равен 2,55 Å, а у Cd он равен 2,97 Å; в результате растворимость кадмия в меди ограничена:

<sup>1)</sup> Атомный диаметр выбирается как наименьшее расстояние между атомами в кристаллической структуре элемента (табл. 1.5).

только 1,7 ат. % Cd. Отношение атомных диаметров Zn и Cu равно 1,04, а Cd и Cu соответственно 1,165.

Однако даже при благоприятном размерном факторе твердые растворы могут не образоваться, если элементы *A* и *B* проявляют сильную тенденцию к образованию устойчивых интерметаллических соединений в определенных химических пропорциях. Тогда, если металл *A* имеет большую электроотрицательность, а металл *B* имеет большую электроположительность, то образующиеся интерметаллические соединения *AB* и *A<sub>2</sub>B* будут, вероятно, выпадать из раствора. Система As—Cu имеет благоприятный размерный фактор (отношение атомных диаметров равно 1,02), однако растворимость As в Cu достигает лишь 6%. Для раствора Sb в Mg размерный фактор также благоприятен (отношение атомных диаметров равно 1,09), но растворимость Sb в Mg очень мала.

Рассмотрим далее некоторые вопросы, касающиеся электронной структуры сплавов. При этом мы будем пользоваться понятием среднего числа <sup>1)</sup> электронов проводимости на 1 атом, обозначая это число через *n*. Например, в случае сплавов 50% Cu — 50% Zn величина *n* = 1,50; в сплаве 50% Cu — 50% Al имеем *n* = 2,00. Целый ряд важных явлений в сплавах элементов различной валентности обусловлен именно изменением средней концентрации электронов [19]. Юм-Розери первым обратил внимание на важность величины средней концентрации электронов, как характеристики, определяющей структурные изменения в некоторых сплавах.

На рис. 19.17 показана фазовая диаграмма системы Cu—Zn <sup>2)</sup>. Гранецентрированная кубическая структура чистой меди ( $\alpha$ -фаза, *n* = 1) сохраняется при добавлении цинка (*n* = 2) до тех пор, пока величина средней концентрации электронов не достигнет значения 1,38. Минимальная концентрация электронов, при которой возникает объемноцентрированная кубическая структура ( $\beta$ -фаза), равна 1,48;  $\gamma$ -фаза существует в интервале концентраций между 1,58 и 1,66, и, наконец,  $\epsilon$ -фаза (гексагональная с плотной упаковкой) появляется при *n* = 1,75.

Для систем сплавов, промежуточные фазы которых имеют структуры, соответствующие надежно определенным значениям средней концентрации электронов на атом (например,  $\beta$ -фаза сплава Cu — Zn), пользуются термином *электронные соединения*. Это соответствие между эмпирически найденными значениями *n* и типом фазы сплава, известное под названием *правил Юм-Ро-*

<sup>1)</sup> Это число часто называется *концентрацией электронов*.

<sup>2)</sup> Рассматриваемые фазы обозначаются обычно металлургами греческими буквами: в системе Cu—Zn  $\alpha$  — гранецентрированная кубическая структура,  $\beta$  — объемноцентрированная кубическая структура,  $\gamma$  — сложная кубическая ячейка, состоящая из 52 атомов,  $\epsilon$  и  $\eta$  — гексагональные структуры с плотной упаковкой, значительно отличающиеся отношением *c/a*. Значение буквы зависит от системы сплавов.

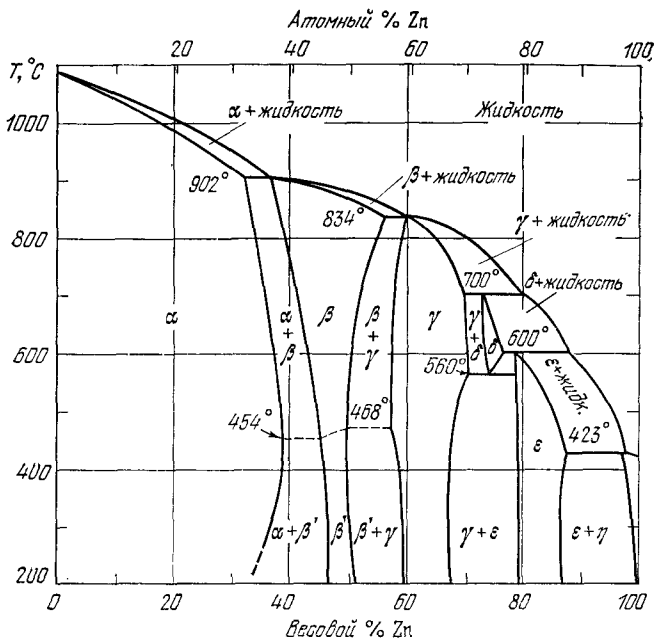


Рис. 19.17. Равновесная фазовая диаграмма сплава Cu—Zn.  $\alpha$ -фаза имеет гранецентрированную кубическую структуру;  $\beta$ - и  $\beta'$ -фазы — объемноцентрированную кубическую структуру;  $\gamma$ -фаза — сложную кубическую структуру;  $\epsilon$ -фаза и  $\eta$ -фаза имеют обе гексагональную структуру с плотной упаковкой, но отношение  $c/a$  для  $\epsilon$ -фазы равно приблизительно 1,56, а для  $\eta$ -фазы (чистый цинк) 1,86. Упорядоченная объемноцентрированная кубическая структура  $\beta'$ -фазы состоит как бы из двух простых кубических подрешеток, вставленных одна в другую. Как мы полагаем, одна из подрешеток состоит в основном из атомов Cu, а другая — из атомов Zn.  $\beta$ -фаза представляет разупорядоченную объемноцентрированную кубическую решетку: любой узел этой решетки с равной вероятностью может занимать либо атом Zn, либо атом Cu, почти вне зависимости от того, какие атомы являются соседними.

зери, состоит конкретно в том, что значению 1,50 отвечает  $\beta$ -фаза, значению 1,62 —  $\gamma$ -фаза и значению 1,75 —  $\epsilon$ -фаза. Характерные экспериментальные данные для таких электронных соединений приведены в табл. 19.3 (при вычислениях использованы обычные приписываемые указанным металлам значения химической валентности: 1 для Cu и Ag; 2 для Zn и Cd; 3 для Al и Ga; 4 для Si, Ge и Sn).

Правила Юм-Розери можно просто объяснить на основе зонной теории, пользуясь приближением почти свободных электронов. Наблюдаемая граница гранецентрированной кубической структуры ( $\alpha$ -фазы) соответствует средней концентрации электронов, весьма близкой к 1,36, при которой вписанная сфера Ферми касается изнутри граничных поверхностей зоны Бриллюэна в случае гранецентрированной кубической решетки.

## Средняя концентрация электронов (на атом) в электронных соединениях

Сплав	Граница для $\alpha$ -фазы	Граница для $\beta$ -фазы	Граница для $\gamma$ -фазы	Граница для $\epsilon$ -фазы
Cu — Zn	1,38	1,48	1,58—1,66	1,78—1,87
Cu — Al	1,41	1,48	1,63—1,77	
Cu — Ga	1,41			
Cu — Si	1,42	1,49		
Cu — Ge	1,36			
Cu — Sn	1,27	1,49	1,60—1,63	1,73—1,75
Ag — Zn	1,38		1,58—1,63	1,67—1,90
Ag — Cd	1,42	1,50	1,59—1,63	1,65—1,82
Ag — Al	1,41			1,55—1,80

Наблюдаемые значения средней концентрации электронов в  $\beta$ -фазе (объемноцентрированная кубическая структура) близки к значению  $n = 1,48$ , при котором сфера Ферми касается изнутри граничных поверхностей зоны Бриллюэна, соответствующей объемноцентрированной кубической решетке. В случае  $\gamma$ -фазы сфера Ферми касается границ зоны при средней концентрации электронов  $n = 1,54$ . Касание в случае  $\epsilon$ -фазы (гексагональная структура с плотной упаковкой) имеет место при  $n = 1,69$ , если отношение  $c/a$  имеет величину, соответствующую идеальной решетке.

Чем же можно объяснить существование тесной связи между средней концентрацией электронов, при которой появляется новая фаза, и средней концентрацией электронов, при которой поверхность Ферми касается граничных поверхностей зоны Бриллюэна? Наиболее общее объяснение этой связи состоит в том, что добавление электронов на уже заполненные уровни вблизи границ зоны энергетически невыгодно. Дополнительные электроны могут размещаться только на тех уровнях, которые расположены выше энергетической щели, характеризующей границу зоны, или же на уровнях с высокой энергией вблизи углов более низкой зоны. При этих условиях часто оказывается, что энергетически наиболее выгодным является изменение самой структуры кристалла, причем конечная структура будет одной из тех, для которых в соответствующей зоне Бриллюэна помещается большая поверхность Ферми. Тогда последовательность чередования фаз  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  имеет вполне правдоподобное объяснение (Н. Jones).

Переход границентрированной кубической структуры в объемноцентрированную кубическую иллюстрируется рисунком 19.18, где приведена энергетическая зависимость числа состояний на единичный энергетический интервал для границентрированной и объемноцентрированной кубических структур. Из графика видно, что при возрастании числа электронов наивысшая

Рис. 19.18. Число состояний на единичный энергетический интервал как функция энергии для первой зоны Бриллюэна границентрированной и объемноцентрированной кубических решеток.

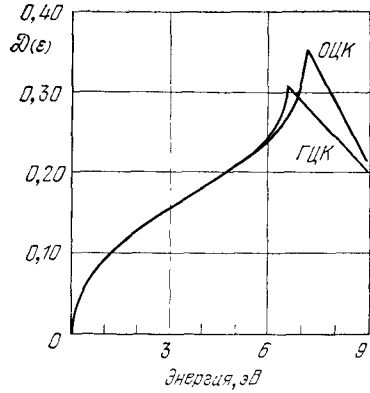


Рис. 19.19. Намагниченность насыщения (среднее число магнетонов Бора на атом) системы сплавов Ni—Cu как функция содержания Cu.

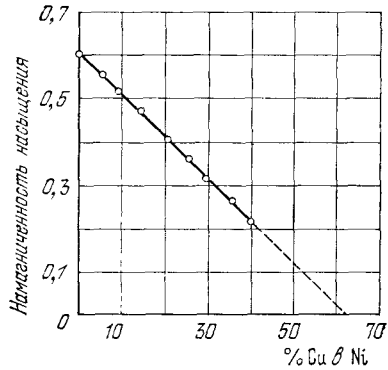
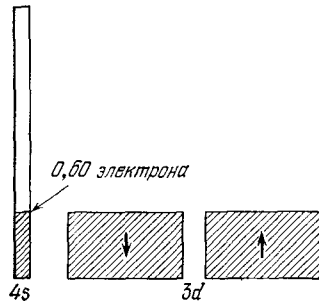


Рис. 19.20. Схема заполнения энергетических зон в сплаве 60% Cu—40% Ni. Избыток электронов, создаваемый медью в количестве 0,6 (на атом), заполняет 3d-зону целиком и немного увеличивает число электронов в s-зоне по сравнению со случаем чистого Ni (рис. 16.7, б).



точка достигается в случае объемноцентрированной кубической структуры, которой, таким образом, легче разместить добавочные электроны в зоне Бриллюэна, чем гранецентрированной кубической структуре. График начерчен для меди.

Рассмотрим связь  $s$ - и  $d$ -зон в чистом никеле при  $0^\circ\text{K}$ , пользуясь рис. 16.7, б. В том, как мы распределили электроны по подзонам в схеме рис. 16.7, б, имеется некоторый произвол, так как мы можем перенести электроны из обеих  $d$ -подзон в  $s$ -зону при условии, что мы берем из одной подзоны на 0,54 электрона больше, чем из другой. Доказательством того, что наша конкретная схема может отвечать реальным условиям, может служить экспериментальная зависимость, приведенная на рис. 19.19, которая показывает, как изменяется число магнетонов Бора при добавлении Cu в Ni. Каждый атом Cu приносит в систему один дополнительный электрон, так как атомный номер Cu на единицу больше атомного номера Ni. Плотность состояний в  $d$ -зоне можно считать примерно в 10 раз большей, чем в  $s$ -зоне, поэтому по крайней мере 90% избыточных электронов попадает в  $d$ -зону и менее 10% в  $s$ -зону. Наблюдаемое число магнетонов Бора согласно рис. 19.19 должно обращаться в нуль примерно при 60 ат. % Cu.

При указанной концентрации мы добавили примерно 0,54 электрона на атом в  $d$ -зону и 0,06 электрона в  $s$ -зону. Но 0,54 электрона, добавленные в  $d$ -зону, согласно схеме рис. 16.7, б как раз заполняют обе  $d$ -подзоны и дадут нулевую намагниченность, в блестящем согласии с экспериментом. Распределение электронов в сплаве 60% Cu — 40% Ni показано на рис. 19.20. Уменьшение числа магнетонов Бора по сравнению с их числом в чистом никеле должно быть линейной функцией содержания меди в согласии с экспериментальными данными, приведенными на рис. 19.19.

Для простоты на приведенных выше схемах плотность состояний изображена как однородная функция энергии. В действительности же плотность состояний может быть далеко не однородной. Это иллюстрируется расчетами, выполненными для меди (рис. 19.21).  $d$ -зона характеризуется большой плотностью состояний. Плотность состояний у поверхности Ферми дает качественное указание на увеличение электронной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули переходных металлов по сравнению с одновалентными.

**Магнитные сплавы и эффект Кондо.** В разбавленных твердых растворах ионов магнитных элементов в немагнитном металлическом кристалле (например, раствор ионов Mn в Cu) существование обменного взаимодействия между этими ионами и электронами проводимости кристалла имеет важные следствия. Свободный электронный газ в окрестности магнитного иона намагничивается, и зависимость намагниченности от расстояния

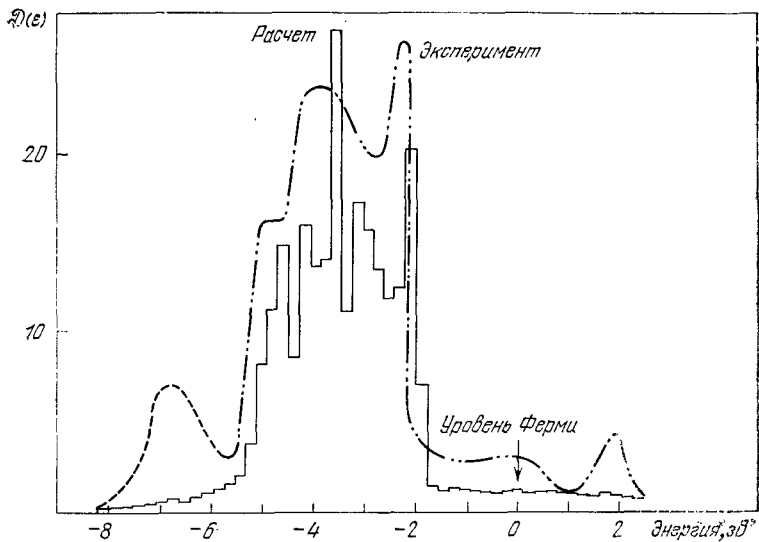


Рис. 19.21. Функция плотности состояний  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  в зонах  $3d$  и  $4s$  в меди. Расчетные данные взяты из неопубликованной работы Фонга и Козна, экспериментальные — из работы Спайсера, опубликованной в [20].

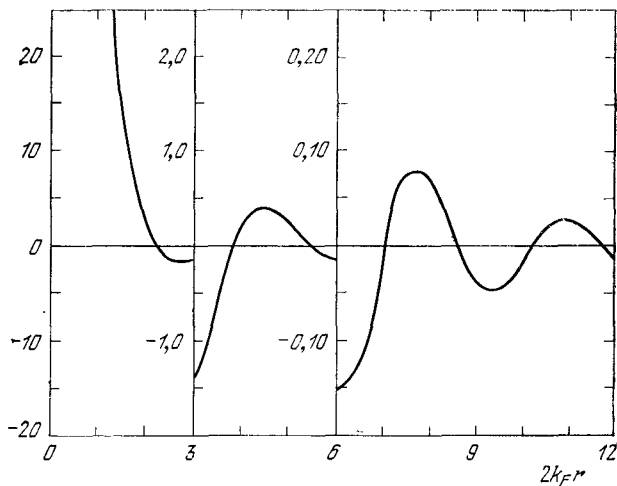


Рис. 19.22. Характер изменения намагнитченности свободного электронного газа в окрестности точечного магнитного момента, расположенного в точке  $r = 0$ , в соответствии с теорией РККУ. По горизонтальной оси отложены значения  $2k_F r$ , где  $k_F$  — радиус сферы Ферми. (De Gennes.)

имеет вид, показанный на рис. 19.22. Эта намагниченность вызывается непрямым обменным взаимодействием<sup>1)</sup> между двумя магнитными ионами, поскольку второй ион реагирует на намагниченность, созданную первым ионом. Взаимодействие, известное как *взаимодействие РККУ* (по начальным буквам фамилий Ruderман — Kittel — Kubo — Yosida), играет роль в упорядоченности спиновых магнитных моментов в редкоземельных металлах, где электронные  $4f$ -подоболочки (с нескомпенсированными спинами) двух соседних атомов взаимодействуют друг с другом за счет намагничивания свободного электронного газа.

Важнейшим следствием взаимодействия магнитного иона с электронами проводимости является так называемый *эффект Кондо*, который заключается в существовании при низких температурах минимума на кривой температурной зависимости удельного сопротивления магнитных сплавов с малой концентрацией магнитных ионов. Этот минимум наблюдался в сплавах Cu, Ag, Au, Mg, Zn с примесями Cr, Mn, Fe, Mo, Re и Os (в кристалле могут присутствовать и другие примеси). Происхождение минимума связывается с обязательным наличием локальных магнитных моментов атомов примеси. Кондо показал, что аномально высокая рассеивающая способность магнитных ионов при низких температурах является особым следствием динамической природы рассеяния и того обстоятельства, что поверхность Ферми имеет при низких температурах четко очерченные границы. Температурная область, в которой эффект Кондо существует, показана на рис. 19.23. Сколько-нибудь несложного физического объяснения этого эффекта пока не существует, однако первая работа [25] по этому вопросу вполне доступна для понимания.

Основным результатом рассмотренного явления является то, что обусловленный спиновым взаимодействием вклад в удельное сопротивление равен

$$\rho_{\text{spin}} = c\rho_M \left( 1 + \frac{3zJ}{\varepsilon_F} \ln T \right), \quad (19.14)$$

где  $J$  — обменная энергия,  $z$  — число ближайших соседей,  $c$  — концентрация магнитной примеси и  $\rho_M$  — мера интенсивности обменного рассеяния. Мы видим, что если  $J < 0$ , то  $\rho_{\text{spin}}$  возрастает с уменьшением температуры. Если удельное сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями решетки, изменяется с температурой пропорционально  $T^5$  в рассматриваемой низкотемпературной области, то выражение для полного удельного сопротивления имеет следующий вид:

$$\rho = aT^5 + c\rho_0 - c\rho_1 \ln T. \quad (19.15)$$

<sup>1)</sup> Обзор по вопросу не прямых обменных взаимодействий в металлах дан Киттелем в [21]; обзор по эффекту Кондо дан в работах Кондо [22] и Хигера [23].



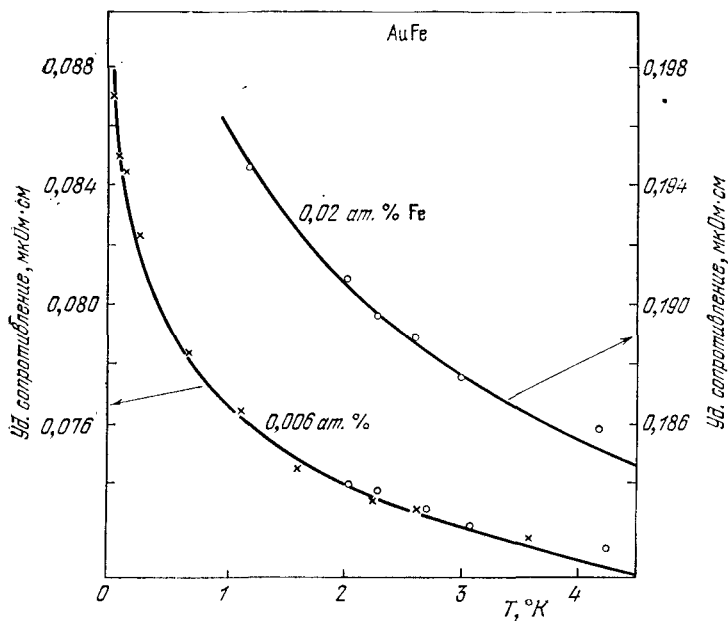


Рис. 19.23. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов для случая увеличения электрического удельного сопротивления при низких температурах в сплавах Au — Fe с очень малой концентрацией Fe. Минимум на кривой удельного сопротивления лежит справа от показанного на рисунке участка кривой, в области, где удельное сопротивление увеличивается при более высоких температурах из-за рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки. Экспериментальные результаты взяты из работы Макдональда и др. [24], теоретические данные — из работы Кондо [25].

Минимум для  $\rho$  находим из условия

$$\frac{d\rho}{dT} = 5aT^4 - \frac{c\rho_1}{T} = 0, \quad (19.16)$$

откуда

$$T_{\min} = (c\rho_1/5a)^{1/5}. \quad (19.17)$$

Таким образом, температура, при которой на температурной кривой удельного сопротивления наблюдается минимум, пропорциональна  $c^{1/5}$ , где  $c$  — концентрация магнитной примеси, что согласуется с экспериментальными результатами.

### ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ

Горизонтальная пунктирная линия в области  $\beta$ -фазы на фазовой диаграмме системы Cu—Zn (рис. 19.17) указывает температуру перехода между упорядоченным и неупорядоченным

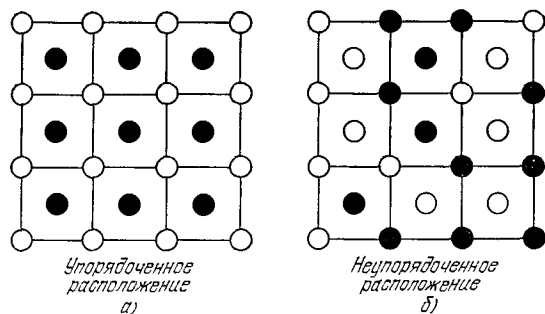


Рис. 19.24. Упорядоченное (а) и неупорядоченное (б) расположение ионов  $A$  и  $B$  в сплаве  $AB$ .

состояниями сплава. Рассмотрим бинарный сплав  $AB$ , состоящий из атомов металлов  $A$  и  $B$  в одинаковом количестве. Сплав называется *упорядоченным*, если атомы  $A$  и  $B$  распределены по узлам решетки в определенном порядке по отношению друг к другу, как показано на рис. 19.24, а. Сплав называется *неупорядоченным*, если атомы  $A$  и  $B$  распределены по узлам случайным образом, как показано на рис. 19.24, б. Многие свойства сплавов чувствительны к степени порядка.

Обычно упорядоченным расположением атомов сплава  $AB$  с объемноцентрированной кубической структурой называют такое, при котором каждый атом, скажем  $B$ , имеет своими ближайшими соседями только атомы  $A$ , и наоборот. Такое расположение имеет место, когда доминирующим видом взаимодействия между атомами является притяжение между атомами  $A$  и  $B$ . (Если доминирующим видом взаимодействия является отталкивание между атомами  $A$  и  $B$ , то образуется двухфазная система, составляющие которой имеют разный химический состав.)

Полное упорядочение сплава достигается лишь при абсолютном нуле. По мере повышения температуры степень упорядоченности сплава уменьшается вплоть до температуры превращения, выше которой устанавливается полностью разупорядоченное состояние. Температурой превращения называют температуру, при которой исчезает *дальний порядок*, т. е. порядок на расстояниях, во много раз превышающих межатомное, но при этом *ближний порядок*, т. е. корреляция в положениях ближайших соседей, может сохраняться и выше температуры перехода. Качественное графическое представление зависимости равновесной степени порядка от температуры для сплавов  $AB$  и  $AB_3$  дано на рис. 19.25. Об экспериментальном исследовании степени порядка см. ниже.

Если сплав быстро охладить (закалить) от высоких температур до температуры перехода, то может возникнуть метаста-

бильное состояние, в котором структура сохранила «замороженную» неравновесную разупорядоченность. Упорядоченная структура в образце может быть сделана разупорядоченной при данной температуре в результате облучения тяжелыми частицами (например, протонами, нейтронами).

Степень порядка можно экспериментально исследовать с помощью рентгеновских лучей. Разупорядоченная структура, показанная на рис. 19.24, б, будет давать дифракционные линии в тех же местах, что и в том случае, когда все узлы решетки заняты атомами одного типа, так как эффективная рассеивающая способность для каждой из плоскостей равна средней рассеивающей способности атомов *A* и *B*. Упорядоченная структура, показанная на рис. 19.24, а, дает дополнительные дифракционные линии, которые не наблюдаются в случае разупорядоченной структуры. Эти дополнительные линии называются *линиями сверхструктуры*.

Упорядоченный сплав *Cu—Zn* имеет структуру типа *CsCl* (рис. 1.26). Пространственной решеткой является простая кубическая решетка с базисом: один атом *Cu* в позиции *000* и один

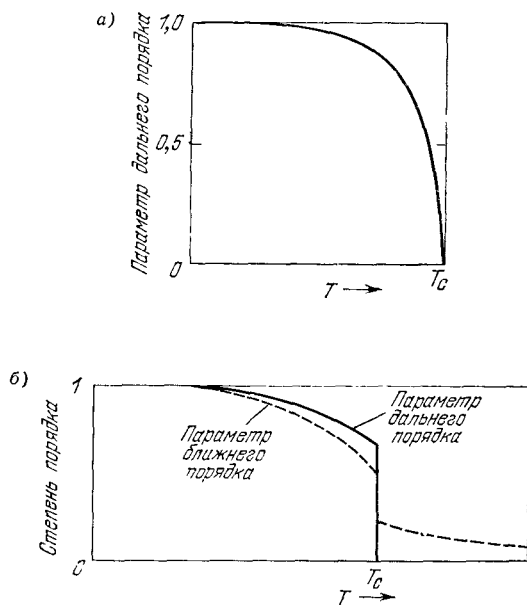


Рис. 19.25. а) Температурная зависимость параметра дальнего порядка для сплава типа *AB*. Наблюдаемый переход является фазовым переходом второго рода в том смысле, как об этом говорится в гл. 14. б) Температурная зависимость параметров дальнего и ближнего порядка для сплава типа *AB<sub>3</sub>* (по Никсу и Шокли). Наблюдаемый переход для этого сплава является фазовым переходом первого рода.

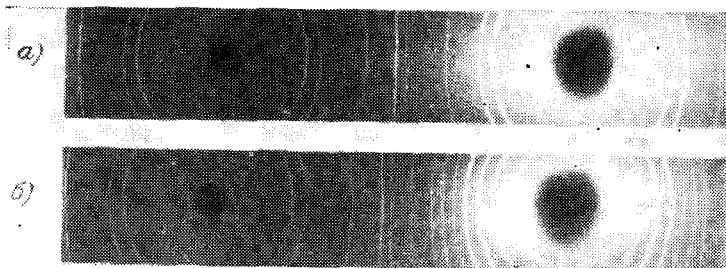


Рис. 19.26. Порошковые рентгенограммы сплава  $\text{AuCu}_3$ . а) Неупорядоченный сплав, закаленный от температуры  $T > T_c$ ; б) упорядоченный сплав, полученный в результате отжига при  $T < T_c$ . (G. M. Gordon.)

атом  $\text{Zn}$  в позиции  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Дифракционный структурный фактор равен

$$\mathcal{F}(hkl) = f_{\text{Cu}} + f_{\text{Zn}} e^{-i\pi(h+k+l)}. \quad (19.18)$$

Этот фактор не может быть равен нулю, так как  $f_{\text{Cu}} \neq f_{\text{Zn}}$ ; поэтому дифракционная картина будет содержать все отражения простой кубической решетки.

В неупорядоченном сплаве базис иной: позиции  $000$  и  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  с равной вероятностью занимают атомы  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$ . В этом случае средний структурный фактор равен

$$\langle \mathcal{F}(hkl) \rangle = \langle f \rangle + \langle f \rangle e^{-i\pi(h+k+l)}, \quad (19.19)$$

где  $\langle f \rangle = \frac{1}{2}(f_{\text{Cu}} + f_{\text{Zn}})$ .

Для объемноцентрированной кубической решетки выражение (19.19) совпадает с (2.66); отражения равны нулю, когда сумма  $h + k + l$  нечетная. Таким образом, мы видим, что упорядоченная структура имеет отражения (линии сверхструктуры), которые не присутствуют в разупорядоченной структуре (рис. 19.26).

**Элементарная теория упорядочения.** Теперь мы изложим простую статистическую трактовку зависимости упорядочения от температуры в случае сплава типа  $AB$  с объемноцентрированной кубической структурой. Сплавы типа  $A_3B$  отличаются от сплавов типа  $AB$ : у первых — фазовый переход первого рода, характеризующийся наличием скрытой теплоты перехода, а у вторых — фазовый переход второго рода, характеризующийся прерывным изменением теплоемкости<sup>1)</sup> (рис. 19.27).

<sup>1)</sup> Связь между составом и порядком фазового перехода обсуждается в работе Стресслера и Киттеля [26].

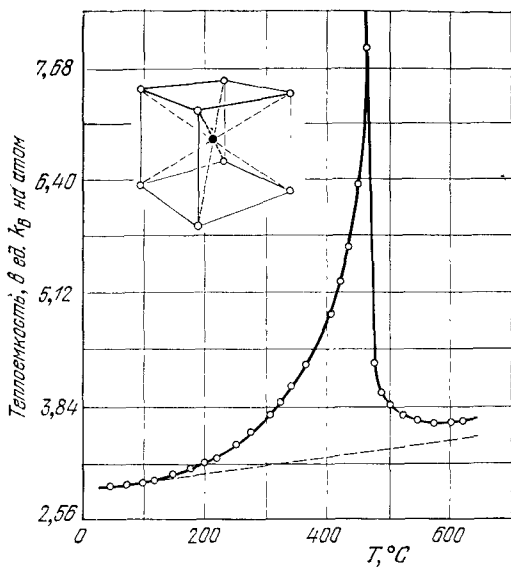


Рис. 19.27. Зависимость теплоемкости сплава Cu — Zn ( $\beta$ -латунь) от температуры. (По Никсу и Шокли [27].)

Прежде всего введем параметр дальнего порядка. Одну из простых кубических решеток будем называть решеткой  $a$ , а другую — решеткой  $b$ : объемноцентрированная кубическая структура представляет собой две вставленные одна в другую простые кубические решетки, а ближайшими соседями атома одной из решеток служат атомы другой. Если в сплаве имеется  $N$  атомов типа  $A$  и  $N$  атомов типа  $B$ , то параметр дальнего порядка  $P$  определяется так, чтобы число атомов типа  $A$ , находящихся в узлах решетки  $a$ , было равно  $\frac{1}{2}(1 + P)N$ , а число атомов типа  $A$ , находящихся в узлах решетки  $b$ , было равно  $\frac{1}{2}(1 - P)N$ . Когда  $P = \pm 1$ , то имеет место полное упорядочение: в каждой из решеток все места заняты атомами только одного типа. Когда  $P = 0$ , каждая из решеток содержит одинаковые количества атомов  $A$  и  $B$  и дальний порядок отсутствует.

Рассмотрим теперь ту часть внутренней энергии, которая обусловлена энергией связи пар атомов  $AA$ ,  $AB$  и  $BB$ , ограничившись приближением ближайших соседей. Представление о выделенных таким образом энергиях связи пар атомов является, несомненно, весьма грубым упрощением. Для всего кристалла эта энергия равна

$$E = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB}, \quad (19.20)$$

где  $N_{ij}$  — число ближайших соседей со связями типа  $ij$ ,  $U_{ij}$  — энергия  $ij$ -связи.

Вероятность того, что атом  $A$  в решетке  $a$  будет иметь связь типа  $AA$ , равна вероятности того, что  $A$  занимает данный ближайший узел в решетке  $b$ , умноженной на число ближайших соседей, которое равно 8 для объемноцентрированной кубической структуры. Предполагаем, что эти вероятности независимы. Таким образом, для числа атомов  $A$  в решетках  $a$  и  $b$  имеем:

$$\begin{aligned} N_{AA} &= 8 \left[ \frac{1}{2}(1+P)N \right] \left[ \frac{1}{2}(1-P)N \right] = 2(1-P^2)N; \\ N_{BB} &= 8 \left[ \frac{1}{2}(1+P)N \right] \left[ \frac{1}{2}(1-P)N \right] = 2(1-P^2)N; \\ N_{AB} &= 8N \left[ \frac{1}{2}(1+P) \right]^2 + 8N \left[ \frac{1}{2}(1-P) \right]^2 = 4(1+P^2)N. \end{aligned} \quad (19.21)$$

Выражение для энергии примет вид

$$E = E_0 + 2NP^2U, \quad (19.22)$$

где

$$E_0 = 2N(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}), \quad U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}. \quad (19.23)$$

Теперь вычислим энтропию  $S$  для этого распределения атомов. В решетке  $a$  имеется  $\frac{1}{2}(1+P)N$  атомов  $A$  и  $\frac{1}{2}(1-P)N$  атомов  $B$ , а в решетке  $b$  имеется  $\frac{1}{2}(1-P)N$  атомов  $A$  и  $\frac{1}{2}(1+P)N$  атомов  $B$ . Для числа расположений этих атомов  $\omega$  имеем:

$$\omega = \left( \frac{N!}{\left[ \frac{1}{2}(1+P)N \right]! \left[ \frac{1}{2}(1-P)N \right]!} \right)^2. \quad (19.24)$$

Согласно больцмановскому определению энтропии  $S = k_B \ln \omega$ ; тогда, пользуясь формулой Стирлинга, получим:

$$S = 2Nk_B \ln 2 - Nk_B [(1+P) \ln(1+P) + (1-P) \ln(1-P)].$$

Для  $P = \pm 1$  энтропия  $S = 0$ ; для  $P = 0$   $S = 2Nk_B \ln 2$ .

Равновесное упорядочение определяется из требования, чтобы свободная энергия  $F = E - TS$  имела минимум относительно параметра  $P$ .

Дифференцируя выражение для  $F$  по  $P$  и приравнявая производную нулю, получим условие минимума:

$$4NPU + Nk_B T \ln \frac{1+P}{1-P} = 0. \quad (19.25)$$

Это трансцендентное относительно  $P$  уравнение можно решить графически; в результате получим плавно снижающуюся кривую, приведенную на рис. 19.25, *a*. Вблизи точки превращения логарифмическую функцию в (19.25) можно разложить в ряд, что дает условие  $4NPU + 2Nk_B TP = 0$ , из которого для

температуры перехода при  $P = 0$  получим:

$$T_c = -2U/k_B. \quad (19.26)$$

Для того чтобы произошло превращение, эффективная энергия взаимодействия должна быть отрицательной (притяжение).

*Параметр ближнего порядка  $r$*  определим как величину, характеризующую долю среднего числа связей между ближайшими соседями  $q$ , относящуюся к разным атомам. Полностью разупорядоченный сплав  $AB$  имеет в среднем приблизительно по четыре связи типа  $AB$  на каждый атом  $A$ . Полное число связей на атом равно восьми. Для  $r$  можно записать<sup>1)</sup>:

$$r = (q - 4)/4; \quad (19.27)$$

$r = 1$  соответствует полностью упорядоченному состоянию, а  $r = 0$  — полностью разупорядоченному состоянию. Таким образом,  $r$  является критерием ближнего порядка (вблизи атома), тогда как параметр дальнего порядка характеризует порядок в расположении целой совокупности атомов данной подрешетки. При достижении температуры перехода  $T_c$  дальний порядок резко исчезает, а ближний порядок после  $T_c$  плавно уменьшается (рис. 19.25, б).

## ЗАДАЧИ

**19.1. Дефекты по Френкелю.** Показать, что в состоянии равновесия в кристалле, имеющем  $N$  узлов и  $N'$  возможных междоузлий, число дефектов по Френкелю  $n$  определяется соотношением

$$E_I = k_B T \ln \frac{(N - n)(N' - n)}{n^2};$$

если же  $n \ll N, N'$ , то

$$n \approx \sqrt{NN'} \exp(-E_I/2k_B T).$$

Здесь  $E_I$  — энергия, необходимая для того, чтобы переместить атом из нормального положения в узле в междоузельную позицию.

**19.2. Вакансии Шоттки.** Пусть энергия, требуемая для перемещения атома натрия из внутренней части кристалла на поверхность, равна 1 эВ. Вычислить концентрацию дефектов по Шоттки при комнатной температуре (300 °K).

**19.3. F-центр.** а) Рассмотреть модель  $F$ -центра как свободного электрона с массой  $m$ , движущегося в поле точечного заряда  $e$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = n^2$ . Вычислить по этой модели разность энергий  $F$ -центра в  $1s$ - и  $2p$ -состояниях в NaCl.

<sup>1)</sup> Подробное обсуждение вопроса о дальнем и ближнем порядке можно найти в работе Бете [28].

б) Сравнить, пользуясь табл. 19.2 энергию возбуждения  $F$ -центра в NaCl с разностью энергий  $3s$ - и  $3p$ -состояний свободного атома натрия.

**19.4. Линии сверхструктуры в  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .** В сплаве  $\text{Cu}_3\text{—Au}$  (75% Cu, 25% Au), который упорядочивается ниже  $400^\circ\text{C}$ , атомы золота занимают позиции 000, а атомы меди — позиции  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  (гранецентрированная кубическая решетка). Написать индексы рентгеновских отражений, которые появятся, когда сплав перейдет из неупорядоченного состояния в упорядоченное. Перечислить все новые отражения с индексами, меньшими и равными 2.

**19.5. Конфигурационная теплоемкость.** Вывести выражение для теплоемкости, связанной с процессами упорядочения и разупорядочения в сплаве типа  $AB$ , через параметр дальнего порядка  $P$ , зависящий от температуры. (Энтропия, связанная с (19.24), называется конфигурационной энтропией.)