

УДК 546.422

## НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*П. В. Ковтуненко, Я. Л. Хариф*

Обобщены и проанализированы с помощью методов термодинамики экспериментальные данные об отклонениях от стехиометрии окислов щелочноземельных металлов (МО). Построены  $p-T-x$ -диаграмма  $\text{BaO}$  и диаграммы равновесия собственных атомных дефектов в  $\text{BaO}$  и  $\text{SrO}$ . Рассмотрена проблема взаимосвязи свойств поверхности кристаллов МО с их способностью к эмиссии электронов.

Библиография — 94 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	448
II. Экспериментальные данные о нарушениях стехиометрии в окислах щелочноземельных металлов	448
III. Некоторые термодинамические свойства кристаллов МО	457
IV. Природа собственных атомных дефектов в МО	467
V. Свойства поверхности и природа эмиссионной способности кристаллов МО	474

## I. ВВЕДЕНИЕ

Окислы щелочноземельных металлов (МО) широко используются в качестве эмиттирующих электроны покрытий термокатодов, и в связи с этим являются объектами многочисленных физико-химических исследований. В настоящее время установлено, что свойства окислов щелочноземельных металлов, такие как способность к эмиссии электронов, электропроводность, фотопроводность, люминесценция и др., весьма чувствительны к изменению состава МО — нарушению их стехиометрии. Этим обстоятельством определяется большая практическая и научная ценность исследований зависимости состава нестехиометрических кристаллов МО от термодинамических параметров состояния системы «кристалл — пар», предпринятых в последние 10 лет как у нас в стране, так и за рубежом.

В настоящем обзоре авторы стремились обобщить накопленный экспериментальный материал по прямому определению отклонений от стехиометрии, сопоставить и проанализировать его с целью создания из отдельных фрагментов по возможности более полной картины состояния кристаллов МО в условиях равновесия их с собственным паром. Обобщение и анализ полученного опытного материала имеет значение как в связи с общими вопросами химии нестехиометрических кристаллов, так и с точки зрения проблем, связанных с выяснением природы высокой эмиссионной способности кристаллов МО.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О НАРУШЕНИЯХ СТЕХИОМЕТРИИ В ОКИСЛАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Из термодинамического анализа явлений, происходящих при распределении компонентов кристалла между паровой и твердой фазами, с необходимостью следует, что некоторое количество М и О должно находи-

диться в кристаллах  $MO$  и на их поверхности в состоянии, отличном от обычного состояния  $M$  и  $O$ , образующих кристалл соединения и занимающих регулярные узлы кристаллической решетки. Это различие проявляется, в частности, в иных химических свойствах таких состояний металла и кислорода: в реакциях с водой, кислотами и т. д. Условимся в дальнейшем такие компоненты  $MO$  называть избыточными, если концентрация одного из них больше концентрации другого, или квазизбыточными, если они равны друг другу,— независимо от локализации этих компонентов в кристалле. Отличия химических и физико-химических свойств избыточных компонентов позволили разработать методы прямого количественного определения последних<sup>1-8</sup>.

### 1. Избыточный металл в $MO$ . Влияние поверхности кристаллов на содержание избыточного металла в нестехиометрическом препарате

Начало исследований явлений, приводящих к возникновению избытка металла в  $MO$ , было связано с попытками выяснения причины высокой эмиссионной способности оксидных катодов. Многочисленные работы советских<sup>1, 9-14</sup> и зарубежных<sup>15-20</sup> исследователей показали, что высокая электронная эмиссия оксидных катодов действительно связана с возникновением избыточного  $M$  в объеме и на поверхности кристаллов окислов. Однако методические трудности, сопутствующие проведению исследований на реальных катодах, не позволили получить надежные количественные данные о зависимости равновесной концентрации избыточного металла в  $MO$  от условий синтеза материала, и прежде всего от давления пара и температуры. Эти данные были получены при изучении физико-химических свойств чистых оксидов вне катода.

Измерения растворимости  $Va$  в объеме кристаллов  $VaO$  впервые предпринял в 1937 г. Шриль<sup>2</sup>, позднее Кейн<sup>3</sup> и Либовитц<sup>4</sup>. Эти авторы с помощью химического анализа определили избыток  $Va$  в  $VaO$ , кристаллы которого были выращены из раствора  $VaO$  в жидком  $Va$ . По данным Шриля, растворимость  $Va$  в  $VaO$  при  $1150^\circ$  составляла  $0,5-1,2$  at. %. По мнению Либовитца<sup>4</sup>, эта величина несколько завышена из-за методических погрешностей анализа на  $Va$ . Кейн<sup>3</sup> и Либовитц<sup>4</sup> нашли, что при  $890-910^\circ$  растворимость составляет  $0,07-0,12$  at. %.

Важное значение для понимания процесса формирования нестехиометрических кристаллов  $MO$  имели работы, выполненные с использованием монокристаллов, выращенных из паровой фазы<sup>3-6, 21, 22</sup>. В работах<sup>5, 21, 22</sup>, в частности, было показано, что избыточный  $Va$  создает в  $VaO$  два типа примесных центров, которым в спектрах поглощения соответствуют два пика: при  $2,0$  эв (голубые кристаллы) и при  $1,2$  эв (красные кристаллы). Красные кристаллы  $VaO$  получались при выдержке бесцветных кристаллов  $VaO$  в жидком  $Va$ , а голубые — в парах  $Va$ . Тиммер<sup>6</sup> нашел, что концентрация центров окрашивания с максимумом поглощения при  $2,0$  эв, рассчитанная по формуле Смакулы<sup>23</sup>, возрастает пропорционально давлению пара  $Va$  в степени  $1/3$ . Проведя химический анализ на содержание избыточного  $Va$  в голубых кристаллах  $VaO$ , авторы<sup>5</sup> показали, что его концентрация приблизительно равна концентрации центров окрашивания. Это дает основание истолковывать результаты, полученные Тиммером, как наличие зависимости растворимости избыточного  $Va$  и  $VaO$  от давления пара  $Va$ . Полученная Тиммером изотерма растворимости при  $1150^\circ$ , скорректированная с учетом новых данных о давлении пара  $Va$ <sup>24, 25</sup>, приведена на рис. 1.

Хенслей с сотр.<sup>8, 26-29</sup> использовали для исследования нестехиометрии МО те же экспериментальные приемы, что и Тиммер. В спектрах поглощения аддитивно окрашенных кристаллов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  были выделены две полосы примесного поглощения, аналогичные наблюдавшимся в<sup>5</sup>. Для наиболее интенсивной из двух полос были рассчитаны концентрации центров окрашивания по формулам Декстера<sup>30</sup> и Смакулы<sup>23</sup>. Оказалось, что в случае  $MgO$ <sup>26</sup>,  $CaO$ <sup>27</sup>,  $SrO$ <sup>28</sup> это были сравнительно более длинноволновые полосы, отвечающие энергии фотонов 5,0; 3,1

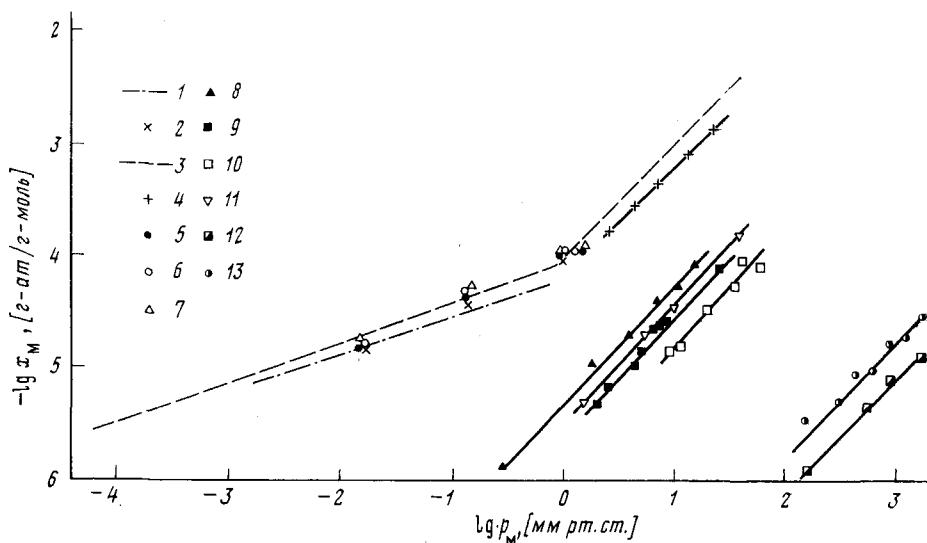


Рис. 1. Растворимость избыточного металла в МО. Изотермы растворимости  $Ba$  в  $BaO$  при  $1150^\circ$ , (1 — по<sup>6</sup>, 2 — по<sup>29</sup>), при  $1200^\circ$  (3 — по<sup>39</sup>, 4 — по<sup>40</sup>), при  $1250^\circ$  (5 — по<sup>29</sup>), при  $1350^\circ$  (6 — по<sup>29</sup>), при  $1450^\circ$  (7 — по<sup>29</sup>). Изотермы растворимости  $Sr$  в  $SrO$ <sup>28</sup> (8 — при  $1143^\circ$ , 9 — при  $1238^\circ$ , 10 — при  $1320^\circ$ ). Изотерма растворимости  $Ca$  в  $CaO$ <sup>29</sup> (11) при  $1700^\circ$ . Изотермы растворимости  $Mg$  в  $MgO$ <sup>29</sup> (12 — при  $1612^\circ$ , 13 — при  $1813^\circ$ )

и 2,5 эв соответственно, а в случае  $BaO$  — более коротковолновая (2,0 эв). Результаты расчетов приведены на рис. 1. Согласно этим данным, для  $MgO$ ,  $CaO$  и  $SrO$  концентрация центров окрашивания изменяется пропорционально  $p_M$  в первой степени, для  $BaO$  — показатель степени лежит между  $1/2$  и  $1/3$ . Исследования  $BaO$ <sup>29</sup>,  $SrO$ <sup>28</sup> и  $MgO$ <sup>26</sup> проводились при нескольких температурах, что позволило судить о виде температурной зависимости концентрации центров окрашивания. В случае  $BaO$  и  $MgO$  концентрация центров окрашивания слабо возрастала с температурой в изученном интервале  $1150$ — $1450^\circ$ ; в случае  $SrO$  — убывала.

При исследовании процессов формирования нестехиометрических кристаллов следует иметь в виду, что термодинамические свойства кристаллов в объеме и на поверхности кристаллов (т. е. на межфазной границе раздела «твердое тело — газ») неодинаковы. Это должно приводить к тому, что концентрация избыточных компонентов на поверхности и в объеме кристаллов окажется неодинаковой. Правда, в случае монокристаллов или вообще крупных кристаллов вклад избыточного компонента, локализованного на поверхности, в суммарную величину отклонения от стехиометрии будет пренебрежимо малым. Однако можно было ожидать его значительного возрастания при переходе к образцам с высокоразвитыми поверхностями, т. е. при работе с порошками. В 1962 г. автор данного обзора<sup>10, 31, 32</sup> действительно обнаружил, что в порошкообраз-

ных препаратах, синтезированных прокаливанием до достижения равновесия в среде кислорода при давлении  $10^{-8}$  мм рт. ст. и  $1150^\circ$ , не менее 90% от общего количества возникающего в кристаллах избыточного Ba оказалось локализованным на поверхности кристаллов, средний размер которых составлял несколько микрон. Позднее в работе<sup>33</sup> также была обнаружена преимущественная локализация Ba на поверхности

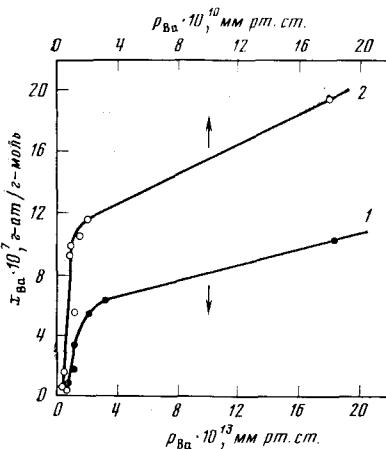


Рис. 2. Зависимость концентрации избыточного Ba в BaO от давления пара Ba<sup>36</sup> при  $1000^\circ$  (1) и  $1150^\circ$  (2)

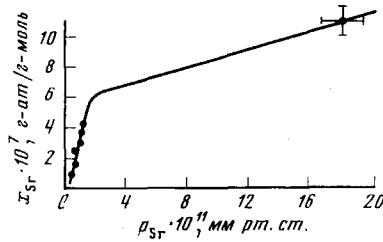


Рис. 3. Зависимость концентрации избыточного Sr в SrO от давления пара Sr<sup>37</sup> при  $1150^\circ$

порошкообразного BaO. Примерно такую же картину наблюдали<sup>34, 35</sup> на оксицинка.

Подробное исследование этого явления для BaO и SrO было предпринято в работах<sup>36, 37</sup>. В опытах использовались порошкообразные препараты окислов, приготовленные так же, как в<sup>10, 31, 32</sup>, с удельной поверхностью  $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Анализ на избыточный металл проводился газоволюметрическим методом, впервые предложенным Берденниковой<sup>1</sup>. Вещество полностью растворяли в воде и определяли количество выделившегося водорода, который образовывался при взаимодействии избыточного металла с водой. Усовершенствованная методика измерений обеспечивала чувствительность анализа до  $2 \cdot 10^{-8}$  ε-ат. Ba/г-моль BaO. Образцы BaO и SrO подвергали длительной прокалке при  $1000-1150^\circ$  и  $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. до достижения равновесия. Анализ полученных препаратов показал наличие в них избыточного металла. Изотермические зависимости концентрации его от  $p_m$  ( $p_m$  рассчитывалось по заданному давлению кислорода и известной константе диссоциации окисла  $K_m$ ) приведены на рис. 2 и 3. Вид полученных изотерм типичен для изотерм адсорбции<sup>38</sup>. Поэтому можно было предположить, что они иллюстрируют процессы, происходящие главным образом на поверхности кристаллов, и в области изгиба изотерм приближающиеся к насыщению. Чтобы раздельно определить количество избыточного металла, локализованного на поверхности кристаллов и растворенного внутри них, нестехиометрические препараты перед анализом на избыточный металл предварительно обрабатывались кислородом при комнатной температуре, что позволяло ликвидировать избыток металла на поверхности, не затрагивая растворенный в объеме. Так же как и в работах<sup>10, 31, 32</sup>, эти опыты показали, что не менее 90% избыточного металла действительно располагается на поверхности кристаллов и лишь около 10% растворяется в объеме.

В условиях более высоких давлений пара  $M$ , когда общее содержание избыточного металла возрастает в основном за счет его растворения в объеме, доля избыточного  $M$ , вносимая адсорбцией его на поверхности, в общую величину концентрации  $M$  в препарате, оказалась незначительной. Это было экспериментально подтверждено в работе<sup>39</sup>, посвященной изучению распределения  $\text{Ba}$  между паровой фазой и порошкообразным  $\text{BaO}$ , которое проводилось при  $1200^\circ$  в интервале давлений пара  $\text{Ba}$  от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $35 \text{ мм рт. ст.}$  Насыщение  $\text{BaO}$  барием производилось потоком паров металла, переносимого над  $\text{BaO}$  гелием. Результаты измерений представлены на рис. 1. В координатах  $\lg x_{\text{Ba}} - \lg p_{\text{Ba}}$  экспериментальные точки описываются двумя прямыми, пересекающимися друг с другом при давлении  $\sim 1 \text{ мм рт. ст.}$  В области давлений пара  $3 \cdot 10^{-5} \div 1 \text{ мм рт. ст.}$  уравнение полученной изотермической зависимости имеет вид:

$$x_{\text{Ba}} = 7,51 \cdot 10^{-5} p_{\text{Ba}}^{0,328}, \quad (1)$$

в области давлений  $1 \div 32 \text{ мм рт. ст.}$ :

$$x_{\text{Ba}} = 1,17 \cdot 10^{-4} p_{\text{Ba}}^{1,075} \quad (2)$$

(здесь и далее приняты следующие размерности: для растворимости —  $\text{г-ат Ba/g-моль BaO}$ , для давления —  $\text{мм рт. ст.}$ ).

В области давлений пара  $10^{-5} \div 1 \text{ мм рт. ст.}$  данные, полученные для порошкообразных препаратов<sup>39</sup>, хорошо согласуются с данными исследований монокристаллов<sup>6, 29</sup>. Это указывает на то, что в исследованном интервале давлений подавляющая часть избыточного  $\text{Ba}$  находится в объеме кристаллов  $\text{BaO}$ , и количество его на поверхности сравнительно мало. Экстраполяция данных<sup>39</sup> о растворимости бария в  $\text{BaO}$  на область более низких давлений — до  $10^{-10} \div 10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$  — показывает, что они удовлетворительно согласуются с данными, полученными для этой области ранее в работах<sup>36, 37</sup>. Действительно, расчет концентрации избыточного бария по формуле (1) дает для давления  $10^{-9} \text{ мм рт. ст.}$  величину  $0,9 \cdot 10^{-7} \text{ г-ат Ba/g-моль BaO}$ , что составляет около 6% от суммарной величины, полученной при этих условиях в работах<sup>36, 37</sup> (см. рис. 2), и приблизительно соответствует тому содержанию избыточного бария в кристаллах  $\text{BaO}$ , которое остается в них в растворенном состоянии после стравливания поверхности кислородом. Данные<sup>39</sup>, относящиеся к области давлений  $> 1 \text{ мм рт. ст.}$ , близки к полученным ранее в работе<sup>40</sup>, но, по-видимому, точнее, так как были получены по более совершенной методике. Характер зависимости растворимости от  $p_{\text{Ba}}$  в этой области такой же, как для  $\text{Sr}$  в  $\text{SrO}$ <sup>28</sup>,  $\text{Ca}$  в  $\text{CaO}$ <sup>27</sup> и  $\text{Mg}$  в  $\text{MgO}$ <sup>26</sup> при высоких давлениях пара металла (см. рис. 1).

## 2. Избыточный кислород в $\text{MO}$

Наиболее значительная из ранних работ по изучению взаимодействия  $\text{BaO}$  с  $\text{O}_2$  — работа Гильдебранда<sup>41</sup>. Исследуя равновесие в системе  $\text{BaO} - \text{O}_2$  в интервале температур  $700 \div 800^\circ$  и давлений кислорода  $10 \div 800 \text{ мм рт. ст.}$ , автор<sup>41</sup> установил существование на изотермах растворимости кислорода в  $\text{BaO}$  двух дивариантных участков с моновариантной областью между ними, соответствовавшей равновесию двух сопряженных твердых растворов: на основе  $\text{BaO}$  и на основе  $\text{BaO}_2$ .

Тщательные исследования растворимости кислорода в  $\text{BaO}$  и  $\text{SrO}$  выполнены в течение последних 10 лет в МХТИ им. Д. И. Менделеева<sup>42-45</sup>. Изучение равновесий проводили в широком интервале температур и давлений кислорода. Использовали статический метод, когда коли-

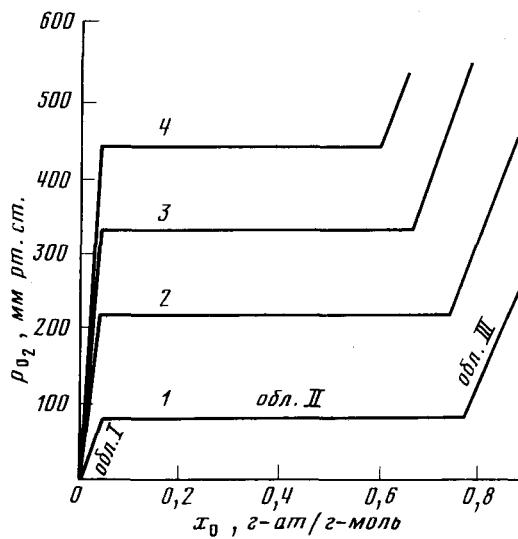


Рис. 4. Изотермы растворимости кислорода в BaO<sup>42</sup> при 683° (1), 748° (2), 773° (3) и 790° (4)

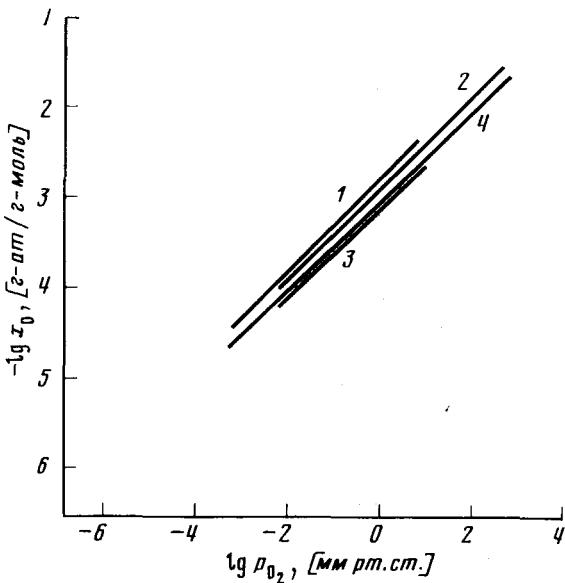


Рис. 5. Изотермы растворимости кислорода в BaO при 950° (1 — по<sup>43</sup>, 2 — по<sup>47</sup>) и при 1150° (3 — по<sup>43</sup>, 4 — по<sup>47</sup>)

чество кислорода, поглощенного веществом, определяли по убыли давления в известном объеме.

В<sup>42</sup> исследована растворимость O<sub>2</sub> в BaO при 683—798° и при высоких давлениях кислорода (10—500 мм рт. ст.). Как и в работе<sup>41</sup>, авторы<sup>42</sup> наблюдали изменение числа термодинамических степеней свободы системы BaO—O<sub>2</sub> при увеличении p<sub>O2</sub> в изотермических условиях (рис. 4). Авторы<sup>42</sup> полагали, что на дивариантных участках равновесия в твердом состоянии присутствует одна фаза, которую они истолковывали либо как

раствор  $\text{BaO}_2$  в  $\text{BaO}$  (первый дивариантный участок), либо как раствор  $\text{BaO}$  в  $\text{BaO}_2$  (второй дивариантный участок). Для выяснения условий формирования нестехиометрических кристаллов  $\text{BaO}$ , обогащенных избыточным кислородом, наибольший интерес представляет первый дивариантный участок, обозначенный на рис. 4 как область I. В этих условиях изотермы растворимости описывались уравнениями вида:

$$x_{\text{O}} = K_{\text{O}} p_{\text{O}_2}^{1/n}; \quad n = 0,88 \div 1,03. \quad (3)$$

Растворимость кислорода в  $\text{BaO}$  изменялась в зависимости от условий опыта от  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-2}$ . Обработка данных<sup>42</sup> о растворимости кислорода в  $\text{BaO}$  в области I (рис. 4) позволяет описать их аналитически уравнением:

$$x_{\text{O}} = 6,6 \cdot 10^{-8} p_{\text{O}_2}^{1,0} \exp (+ 1,61 \cdot 10^4 / RT). \quad (4)$$

Температурный коэффициент уравнения (4) указывает на протекание экзотермической химической реакции при растворении кислорода в  $\text{BaO}$  в указанных выше условиях. Вследствие этого с ростом температуры концентрация растворенного кислорода убывает.

В области моновариантного равновесия (область II, рис. 4) температурная зависимость равновесного давления кислорода над продуктами реакции  $\text{BaO}$  с  $\text{O}_2$  описывается уравнением:

$$\lg p_{\text{O}_2} = -7500/T + 9,705. \quad (5)$$

Рассчитанная по данным о составах сопряженных твердых растворов и давлении кислорода в моновариантной области теплота химической реакции образования  $\text{BaO}_2$



составляла — 18,8 ккал/моль, что согласуется с величиной, полученной позднее: — 19,1 ккал/моль<sup>46</sup>.

В работе<sup>43</sup> по методике, принципиально схожей с описанной выше, при 950 и 1150° получены изотермические зависимости растворимости  $\text{O}_2$  в  $\text{BaO}$  при  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5}$ —5 мм рт. ст. (рис. 5). Для области давлений кислорода  $5 \cdot 10^{-4}$ —5 мм рт. ст., в которой измерения были выполнены с точностью  $\pm 10\%$ , изотермы растворимости описывались следующими уравнениями:

$$x_{\text{O}} = 1,88 \cdot 10^{-3} p_{\text{O}_2}^{1,97} \quad (\text{при } 950^\circ), \quad (7)$$

$$x_{\text{O}} = 9,8 \cdot 10^{-4} p_{\text{O}_2}^{1/2,09} \quad (\text{при } 1150^\circ), \quad (8)$$

Позже аналогичное исследование выполнили авторы работы<sup>47</sup>, которые изучали растворимость кислорода в  $\text{BaO}$  при 850—1420° и  $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ —600 мм рт. ст. Концентрация  $\text{O}_2$ , поглощенного окисью, определялась термогравиметрическим методом (ТГА) и по количеству  $\text{O}_2$ , выделившегося из препарата после полного растворения образца в воде. Результаты, полученные этими двумя методами, не совпадали друг с другом, причем величины растворимости, полученные из термогравиметрических измерений, оказались в 2—2,5 раза выше полученных газо-люметрически. Первые представляются более надежными, так как при определении  $\text{O}_2$  вторым методом была возможной потеря его в результате совместного вымораживания  $\text{O}_2$  и воды на ловушке, охлаждавшейся жидким азотом. Результаты, полученные ТГА, представлены на рис. 6 и

аналитически описываются уравнением:

$$x_0 = 2,71 \cdot 10^{-5} p_{O_2}^{1/2} \exp (+9080/RT). \quad (9)$$

Чтобы отдельно измерить объемное поглощение  $O_2$  и его адсорбцию, в<sup>47</sup> использовались мелкодисперсные и крупнокристаллические порошки  $BaO$ . Результаты измерений в обоих случаях не слишком отличались, что указывало на относительно малый вклад адсорбции в измеряемую величину поглощения в условиях опыта.

Сопоставление данных работ<sup>43</sup> и<sup>47</sup> показывает, что они согласуются между собой (рис. 5). Однако необходимо отметить, что при  $x_0 > 2 \cdot 10^{-2}$  г-ат  $O_2$ /г-моль  $BaO$  ход изотерм, полученный в<sup>47</sup>, становится более крутым (см. рис. 6). По-видимому, это служит признаком того, что с повышением концентрации кислорода, растворенного в  $BaO$ , закон распределения кислорода между газовой фазой и кристаллами  $BaO$  изменяется.

Система  $SrO-O_2$  подробно изучена в<sup>48</sup> при температурах до  $600^\circ$  в интервале давлений кислорода 1—100 атм. Определить область существования дивариантных равновесий, подобных обнаруженным в системе  $BaO-O_2$ , автору<sup>48</sup> не удалось; он отметил значительно меньшую стабильность  $SrO_2$  по сравнению с  $BaO_2$ .

В работах<sup>44, 45</sup> исследована растворимость  $O_2$  в  $SrO$  при  $700-1150^\circ$  и  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \div 5$  мм рт. ст. по той же методике, что и в случае  $BaO$ <sup>42, 43</sup>. В координатах  $\lg x_0 - \lg p_{O_2}$  экспериментальные точки в пределах их разброса аппроксимировались прямыми. Значения коэффициентов  $K_0$  и  $n$  в уравнении (3), описывающем экспериментальные данные, представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Значения коэффициентов  $K_0$  и  $n$  в уравнении (3)<sup>45</sup>

$T, ^\circ C$	700	800	950	1150
$K_0 \cdot 10^4$	2,77	1,71	1,23	0,93
$n$	2,37	2,61	2,63	2,66

Сопоставление растворимости кислорода в  $SrO$  и  $BaO$  показывает, что в  $SrO$  она примерно на порядок ниже. Однако, как и в случае  $BaO$ , с ростом температуры наблюдается уменьшение растворимости кислорода.

Сведения о растворимости кислорода в  $MgO$ <sup>49, 50</sup> и  $CaO$ <sup>50</sup> носят отрывочный, качественный характер и поэтому не дают дополнительной информации о поведении избыточного кислорода в МО.

### 3. Обобщение данных о нестехиометрии для образцов $BaO$ и $SrO$ с высокоразвитой поверхностью

Возникновение избытка М или О в МО как в объеме кристаллов, так и на их поверхности является причиной резкого изменения электрофизических свойств окислов. Поэтому для выбора условий синтеза вещества

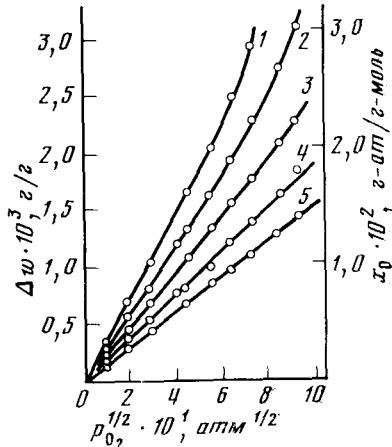


Рис. 6. Изменение веса ( $\Delta w$ ) образцов  $BaO$  в зависимости от давления кислорода при  $857^\circ$  (1),  $927^\circ$  (2),  $1027^\circ$  (3),  $1127^\circ$  (4),  $1227^\circ$  (5)<sup>47</sup>

с заданными свойствами необходимо знать, как величина избытка того или иного компонента соединения зависит от давления пара и температуры. Одним из способов обобщения этой зависимости является построение  $p-T-x$ -диаграмм.

Впервые попытка использовать для построения такой диаграммы результаты прямых определений избытка компонентов в  $\text{BaO}$  сделана в работе<sup>51</sup>. Для этой цели были использованы результаты измерений, полученных на порошкообразных препаратах, которые вызывают особый интерес в связи с использованием их в качестве эмиттирующих электронов покрытий в термокатодах. И так как в формировании эмиссионной способности таких катодов наряду с избыточным металлом, растворенным внутри кристаллов, исключительную роль играет избыточный металл, локализованный на их поверхности, автор<sup>51</sup> при построении  $p-T-x$ -диаграмм включил в отражающую избыток металла координату избыточный металл, как растворенный в объеме кристаллов, так и находящийся на их поверхности. Это позволило сделать указанные диаграммы максимально удобными для их практического использования.

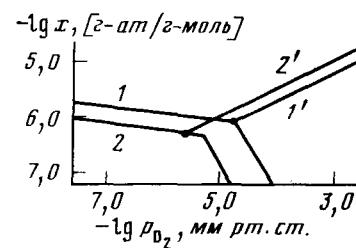


Рис. 7. Зависимость величины избытка компонента в  $\text{BaO}$  от  $p_{\text{O}_2}$ <sup>51</sup>: 1, 2 — содержание избыточного  $\text{Ba}$  при 1150 и 1000° соответственно; 1', 2' — концентрации избыточного кислорода при 1150 и 950° соответственно

На рис. 7 показано, как изменяется величина избытка компонента в  $\text{BaO}$  от  $p_{\text{O}_2}$  при заданной температуре. Линии 1 и 2 показывают величину избытка  $\text{Ba}$  при 1150 и 950°, а линии 1' и 2' — избыток кислорода при

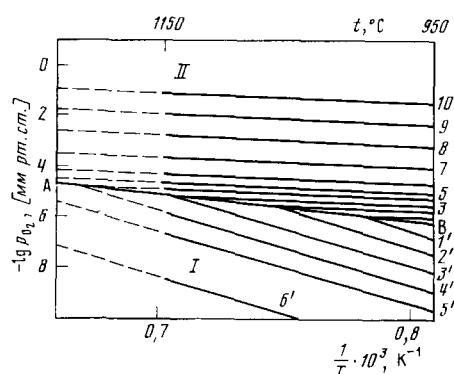


Рис. 8

Рис. 8.  $p-T-x$ -Диаграмма  $\text{BaO}$ <sup>51</sup> (область I — область избытка  $\text{Ba}$ , область II — область избытка кислорода). Концентрации избыточных компонентов: 1 —  $1,8 \cdot 10^{-6}$ ; 2 —  $1,6 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $1,3 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $1,0 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $9,1 \cdot 10^{-7}$ ; 6 —  $7,9 \cdot 10^{-7}$ ; 7 —  $6,3 \cdot 10^{-7}$ ; 8 —  $5,2 \cdot 10^{-7}$ ; 9 —  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; 10 —  $4,0 \cdot 10^{-6}$ ; 11 —  $1,0 \cdot 10^{-5}$

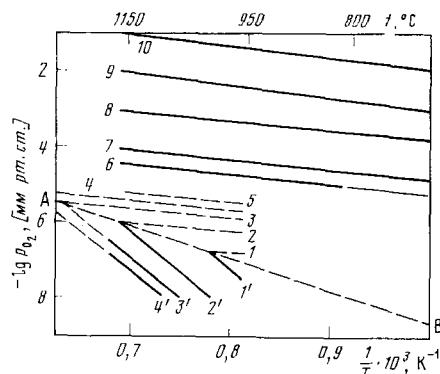


Рис. 9

Рис. 9.  $p-T-x$ -Диаграмма  $\text{SrO}$ <sup>45</sup> (избыток кислорода вверх от линии АВ, избыток стронция — вниз). Концентрации избыточных компонентов: 1 —  $3 \cdot 10^{-7}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 —  $6,5 \cdot 10^{-7}$ ; 4 —  $8 \cdot 10^{-7}$ ; 5 —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 6 —  $2 \cdot 10^{-6}$ ; 7 —  $3 \cdot 10^{-6}$ ; 8 —  $7 \cdot 10^{-6}$ ; 9 —  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ; 10 —  $4,5 \cdot 10^{-5}$

тех же температурах. Взяв сечения на изотермах, представленных на рис. 7, по оси концентраций и перенеся их на график в координатах  $\lg p_{\text{O}_2} - 1/T$ , автор<sup>51</sup> получил часть  $p-T-x$ -диаграммы для области давлений, представляющей наибольший практический интерес (рис. 8).

В работе<sup>45</sup> приведена построенная аналогичным образом  $p$  —  $T$  —  $x$ -диаграмма для окиси стронция (рис. 9) — также для образцов с высокоразвитой поверхностью и для области небольших отклонений от стехиометрии.

### III. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ МО

Для уяснения природы нестехиометрии кристаллов МО полезно привлечь опыт, накопленный в области термодинамики растворов. Термодинамика позволяет рассматривать нестехиометрические кристаллы как твердые растворы, в которых в качестве растворителя выступает основное вещество — МО, а в качестве растворенных — избыточные компоненты, продукты диссоциации основного вещества.

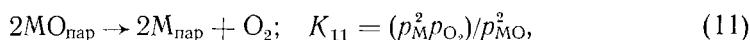
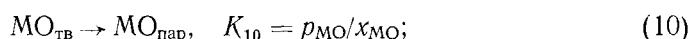
При термодинамическом анализе свойств нестехиометрической фазы следует иметь в виду, что в литературных данных об отклонениях от стехиометрии не всегда содержится необходимая информация о поверхности изучаемых образцов. Это затрудняет обработку таких данных, поскольку в образцах с высокоразвитой поверхностью величина отклонения от стехиометрии определяется не только давлением и температурой, но является также функцией дисперсности образца. Поэтому авторы настоящего обзора отобрали из имеющихся экспериментальных данных те, которые характеризуют избыток компонентов только в объеме кристаллов МО, и, используя методы термодинамики растворов, попытались проанализировать некоторые термодинамические свойства нестехиометрических кристаллов и обобщить сведения о них в виде  $p$  —  $T$  —  $x$ -диаграмм.

#### 1. Анализ равновесия кристалл — пар

Представляет интерес определение условий фазового равновесия кристалл — пар, при которых: 1) валовые составы паровой фазы и кристалла совпадают, 2) состав кристалла отвечает стехиометрическому.

При изотермическом равновесном изменении состава кристалла МО давление пара над образцом проходит через экстремальное значение. В точке экстремума валовые составы равновесных паровой и твердой фаз одинаковы, благодаря чему испарение кристаллов МО при данной температуре может происходить без изменения состава образца. Рассмотрим, как связаны между собой концентрации избыточных компонентов в кристаллах МО и состав пара в точке экстремума.

В паровой фазе МО частично диссоциирует. Процесс испарения и диссоциации окисла может быть описан следующим образом:



где  $x_{\text{МО}}$  — мольная доля МО в твердой фазе;  $K_{10}$ ,  $K_{11}$  — константы равновесия соответствующих реакций.

Общее давление пара над кристаллами МО определяется суммой

$$p = p_{\text{МО}} + p_{\text{M}} + p_{\text{O}_2}. \quad (12)$$

Для нахождения экстремума давления пара продифференцируем правую часть уравнения (12) по  $p_{\text{M}}$ , предварительно заменив  $p_{\text{МО}}$  и  $p_{\text{O}_2}$  в (12) через  $p_{\text{M}}$ ,  $K_{10}$  и  $K_{11}$ . Полученное выражение приравняем нулю и после со-

ответствующих преобразований получим:

$$2p_{O_2}/p_M = 1 + (K_{10} + 2p_{O_2}/x_{MO}) \frac{\partial x_{MO}}{\partial p_M}. \quad (13)$$

При растворении избыточных компонентов в МО протекают процессы, приводящие к возникновению различного рода дефектов в кристалле. В общем виде эти процессы могут быть представлены следующим образом:

$$A_{\text{пар}} \rightleftharpoons (iC + jD + \dots + rE)_{\text{кр}}, \quad (14)$$

где  $A$  — металл или кислород ( $O_2$ ) в паровой фазе;  $C, D, \dots, E$  — новые компоненты кристалла, образующиеся в результате его взаимодействия с паром  $A$ .

При сравнительно небольших отклонениях от стехиометрии, наблюдающихся в окислах щелочноземельных металлов, их фазы можно рассматривать как очень разбавленные растворы. В этом случае константа равновесия реакции (14) имеет вид:

$$K = \frac{[C]^i [D]^j \dots [E]^r}{p_A}. \quad (15)$$

Так как

$$[C] = \frac{i}{j} [D] = \dots = \frac{i}{r} [E], \quad (16)$$

то уравнение (15) можно решить относительно  $[C]$ :

$$[C] = K' p_A^{1/(i+j+\dots+r)}, \quad (17)$$

где

$$K' = \left[ K \left( \frac{i}{j} \right)^j \dots \left( \frac{i}{r} \right)^r \right]^{1/(i+j+\dots+r)}$$

Таким образом, распределение избыточных компонентов между паровой фазой и кристаллами МО в общем виде описывается уравнениями:

$$x_M = K_M p_M^{1/m}, \quad (18)$$

$$x_O = K_O p_{O_2}^{1/n}, \quad (19)$$

где  $m$  или  $n$  равны сумме стехиометрических коэффициентов в правой части (14) или, иначе, равны числу частиц и квазичастиц, образующихся в твердой фазе из одного атома металла или молекулы кислорода при переходе из паровой фазы в твердую. Рассматривая образовавшиеся частицы и квазичастицы как самостоятельные химические компоненты, на основании уравнений (14) и (15) приходим к следующему равенству, всегда справедливому для твердого раствора избыточных компонентов в МО \*:

$$x_{MO} + mx_M + \frac{n}{2} x_O = 1. \quad (20)$$

\* В общем случае коэффициенты при  $x_M$  и  $x_O$  равны  $\left( \frac{i + i + \dots + r}{i} \right)$ , где  $i = 1$  или 2 при растворении атома металла или молекулы кислорода соответственно.

Выразим в (13)  $x_{\text{MO}}$  через  $x_{\text{M}}$  и  $x_{\text{O}}$ , используя уравнение (20). Далее подставим вместо  $x_{\text{M}}$  и  $x_{\text{O}}$  их значения из (18) и (19). Учитывая, что  $x_{\text{M}}$  и  $x_{\text{O}}$  многое меньше 1, получаем приближенное равенство:

$$2p_{\text{O}_2} = p_{\text{M}} - K_{10}\delta, \quad (21)$$

где  $\delta = x_{\text{M}} - x_{\text{O}}$ . В случае, когда область гомогенности соединения чрезвычайно узка, т. е.  $\delta = 0$ , в точке минимума давления пара

$$2p_{\text{O}_2} = p_{\text{M}}. \quad (22)$$

Используя справочные данные о константе диссоциации МО

$$K_{\text{MO}} = K_{10}^2 K_{11} = p_{\text{M}}^2 p_{\text{O}_2} / x_{\text{MO}}, \quad (23)$$

где  $x_{\text{MO}} \approx 1$ , можно рассчитать  $p_{\text{M}}$  в точке экстремума давления пара, учитывая равенство (22). При минимуме общего давления пара

$$p_{\text{M}} = (2K_{\text{MO}})^{1/3}. \quad (24)$$

Из уравнений (18), (19) и (22) можно найти давление пара  $\text{M}$  над кристаллами МО стехиометрического состава при  $\delta = 0$ , а также концентрации квазиизбыточных М и О в этой точке. Для этого приравняем уравнения (18) и (19) и выразим в уравнении (19)  $p_{\text{O}_2}$  через  $p_{\text{M}}$ , используя (23). Получаем:

$$p_{\text{M}} = \left( \frac{K_{\text{O}} K_{\text{MO}}^{1/n}}{K_{\text{M}}} \right)^{mn/(n+2m)}. \quad (25)$$

Подставляем значения  $p_{\text{M}}$  при  $\delta = 0$  в (18) и находим концентрации квазиизбыточных компонентов:

$$x_{\text{M}} = x_{\text{O}} = (K_{\text{MO}} K_{\text{O}}^n K_{\text{M}}^{2m})^{1/(n+2m)}. \quad (26)$$

Очевидно, что суммарная концентрация обоих квазиизбыточных компонентов в стехиометрическом кристалле равна  $2x_{\text{M}}$ .

Рассчитаем  $p_{\text{M}}$  при минимуме общего давления пара, а также  $p_{\text{M}}$  и  $x_{\text{M}}$  при  $\delta = 0$  для  $\text{BaO}$ . Величина константы диссоциации  $\text{BaO}$  известна<sup>52</sup>:

$$\lg K_{\text{BaO}} = - \frac{352,1 \cdot 10^3}{4,57T} + 40,54 - 3,6 \lg T, \text{ (мм рт. см)}^3. \quad (27)$$

Используя уравнения (24) и (27), находим  $p_{\text{Ba}}$  при минимуме общего давления пара:

$$\lg p_{\text{Ba}} = \lg (2p_{\text{O}_2}) = - \frac{117,4 \cdot 10^3}{4,57T} + 13,82 - 1,20 \lg T. \quad (28)$$

Для расчета  $p_{\text{Ba}}$  и  $x_{\text{Ba}}$  при  $\delta = 0$  необходимо кроме  $K_{\text{BaO}}$  знать  $K_{\text{O}}$ ,  $K_{\text{Ba}}$ ,  $m$  и  $n$ . Величины  $K_{\text{O}}$  и  $n$  известны из уравнения (9). Растворимость избыточного  $\text{Ba}$  в  $\text{BaO}$  в случае бесконечно разбавленного раствора в общем виде определяется уравнением:

$$x_{\text{Ba}} = C p_{\text{Ba}}^{1/m} \exp(-A/RT), \quad (29)$$

где  $A$ ,  $C$ , и  $m$  — постоянные величины. Параметр  $m = 3$ , если ориентироваться на данные работ<sup>9, 14, 22</sup>. По данным<sup>29</sup>,  $A = 5 \div 10 \text{ ккал/моль}$ ; примем  $A = 7,0 \text{ ккал/моль}$  и, используя данные<sup>14</sup>, представляющиеся наибо-

лее надежными, получим:

$$x_{\text{Ba}} = 8 \cdot 10^{-4} p_{\text{Ba}}^{1/3} \exp(-7 \cdot 10^3/RT). \quad (30)$$

Теперь найдем  $p_{\text{Ba}}$  и  $x_{\text{Ba}}$  при  $\delta=0$ :

$$\lg p_{\text{Ba}} = -\frac{120,0 \cdot 10^3}{4,57T} + 14,10 - 1,35 \lg T; \quad (31)$$

$$\lg x_{\text{Ba}} = \lg x_{\text{O}} = -\frac{47,0 \cdot 10^3}{4,57T} + 1,61 - 0,45 \lg T. \quad (32)$$

Из сравнения уравнений (28) и (31) видно, что в случае BaO состав кристалла при экстремальном давлении пара будет лишь незначительно отличаться от стехиометрического, особенно при температурах  $> 1000^\circ$ . Рассчитываем величину  $x_{\text{Ba}}$  в предположении, что  $\delta=0$  при  $p_{\text{Ba}}=2p_{\text{O}_2}$ . Для этого подставим в (25) значение  $p_{\text{M}}$  из уравнения (24):

$$K_{\text{M}} = 2^{-1/3} K_{\text{O}} (K_{\text{MO}}/4)^{1/18}. \quad (33)$$

Отсюда

$$x_{\text{Ba}} = 1,0 \cdot 10^{-3} p_{\text{Ba}}^{1/3} \exp(-10,5 \cdot 10^3/RT). \quad (34)$$

При высоких температурах уравнение (34) дает значения  $x_{\text{Ba}}$ , близкие к получаемым по (30).

Проведем аналогичные расчеты для окиси стронция. Выражение для константы диссоциации SrO имеет вид<sup>52</sup>:

$$\lg K_{\text{SrO}} = -\frac{362,0 \cdot 10^3}{4,57T} + 40,40 - 3,27 \lg T \text{ (мм рт. см)}^3. \quad (35)$$

Экстремум давления пара SrO соответствует следующему значению  $p_{\text{Sr}}$ , рассчитанному по уравнениям (24) и (35):

$$\lg p_{\text{Sr}} = \lg (2p_{\text{O}_2}) = -\frac{120,1 \cdot 10^3}{4,57T} + 13,75 - 1,09 \lg T. \quad (36)$$

Для расчета  $p_{\text{Sr}}$  и  $x_{\text{Sr}}$  при  $\delta=0$  проанализируем вначале экспериментальную зависимость  $x_{\text{O}}$  от  $p_{\text{O}_2}$ , которая имеет более сложный характер, чем для BaO. Параметр  $n$  в уравнении (19) является дробным (см. табл. 1), что, по-видимому, указывает на распределение кислорода по двум конкурирующим механизмам<sup>45</sup>. Так как значение  $n$  близко к 2, то естественным кажется предположить, что один из механизмов, вероятно основной, описывается законом распределения, подобным найденному для BaO и имеющим параметр  $n=2$ . Исходя из этого, представим зависимость концентрации избыточного кислорода в SrO от давления кислорода в виде суммы:

$$x_{\text{O}} = K_1 p_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 p_{\text{O}_2}^{1/f}, \quad (37)$$

где первый член правой части уравнения соответствует основному закону распределения.

Уравнение (37) описывает экспериментальные данные наилучшим образом (практически в пределах их разброса), если принять, что  $f=4$  (при  $f=3, 5$  или  $6$  получаются более значительные отклонения от интерполяционной линии). Расчетные коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  приведены в табл. 2. Второй механизм дает практически постоянный вклад в величи-

ТАБЛИЦА 2

Значения коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  в уравнении (34)

$T, ^\circ\text{C}$	700	800	950	1150
$K_1 \cdot 10^4$	2,6	1,9	1,2	0,64
$K_2 \cdot 10^5$	2,4	3,1	2,3	2,7

ну  $x_O$  при фиксированном  $p_{O_2}$  независимо от температуры в области 700—1150° С. Это возможно, если предположить, что дополнительное поглощение является фоновым. Температурная зависимость растворимости кислорода в SrO по основному механизму описывается уравнением:

$$x_O = 4,0 \cdot 10^{-6} p_{O_2}^{1/2} \exp (+ 9,0 \cdot 10^3 / RT). \quad (38)$$

Зная  $K_O$  и  $K_{SrO}$ , находим  $x_{Sr}$  по уравнению (33):

$$x_{Sr} = 1,4 \cdot 10^{-4} p_{Sr}^{1/2} \exp (- 11 \cdot 10^3 / RT), \quad (39)$$

приняв, что, как и в случае BaO,  $m=3$ .

В точке  $\delta=0$  концентрация квазизбыточного Sr составляет:

$$\lg x_{Sr} = \lg x_O = - \frac{52,2 \cdot 10^3}{4,57T} + 1,08 - 0,41 \lg T. \quad (40)$$

На рис. 10 приведены расчетные изотермы растворимости избыточных Sr и кислорода в SrO при 1150°, а также экспериментальные данные<sup>45</sup>

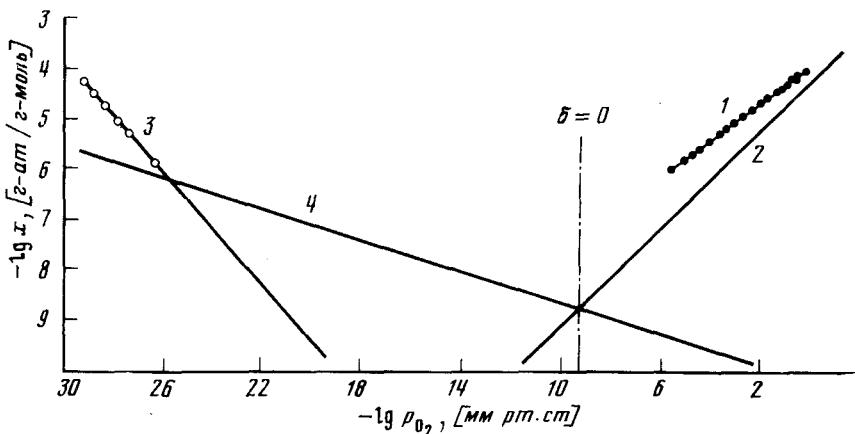


Рис. 10. Изотермы растворимости избыточного кислорода и стронция в SrO при 1150°: 1 — изотерма растворимости кислорода по<sup>45</sup>; 2 — изотерма растворимости кислорода в виде комплексов  $(O_2^{2-})_{\text{тв}}$ , рассчитанная по уравнению (35); 3 — изотерма растворимости Sr по<sup>28</sup>, соответствующая образованию  $V_O^2$ ; 4 — изотерма растворимости Sr в SrO, рассчитанная по уравнению (36) и соответствующая образованию в SrO дефектов типа  $V_O$

о растворимости кислорода в SrO и данные<sup>28</sup> о растворимости Sr в SrO при высоких давлениях пара металла. Как видно, расчетные изотермы удовлетворительно согласуются с экспериментальными, полученными для других областей давлений пара.

## 2. Свойства твердого раствора М в МО вблизи линии солидуса

При высоких давлениях пара металла вблизи линии солидуса концентрация избыточного М в МО изменяется пропорционально  $p_M$  (см. рис. 1), т. е. распределение М между паровой и твердой фазами описывается законом Генри:  $x_M \sim p_M$ . Рассмотрим влияние температуры на растворимость М в МО в этой области значений  $p_M$ . Для качественного обсуждения этого вопроса воспользуемся приближением регулярных растворов. В этом случае коэффициент активности ( $\gamma_M$ ) определяется уравнением<sup>53</sup>:

$$\lg \gamma_M = \alpha/RT, \quad (41)$$

где  $\alpha$  — постоянный параметр, имеющий смысл дифференциальной мольной теплоты растворения. Активность М в твердом растворе определяется следующим выражением:

$$a_M = \gamma_M x_M = p_M/(p_M^0)_{TB}, \quad (42)$$

где  $p_M$  — давление пара М над раствором М в МО,  $(p_M^0)_{TB}$  — давление пара твердого чистого металла.

Подставляя (41) в (42), находим:

$$\ln x_M = -\alpha/RT + \ln [p_M/(p_M^0)_{TB}]. \quad (43)$$

Для расчета величины  $\alpha$  воспользуемся данными о растворимости М в МО, приведенными на рис. 1, и сведениями о давлении насыщенного пара твердых щелочноземельных металлов<sup>7, 25, 54</sup>. Для BaO, SrO, CaO и MgO параметр  $\alpha$ , согласно расчету, составляет 14,1; 18; 19 и 33 ккал/моль соответственно. Анализ уравнения (43) показывает, что если теплота сублимации М выше, чем  $\alpha$ , то растворимость М в МО при заданном давлении пара уменьшается с ростом температуры. Сопоставление значений  $\alpha$  с теплотами сублимации, составляющими для Ba<sup>7</sup>, Sr, Ca и Mg<sup>54</sup> 42, 36, 41 и 34 ккал/моль соответственно, показывает, что растворимость должна убывать с повышением температуры для BaO, SrO и CaO. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, имеющимися для SrO<sup>28</sup> (см. рис. 1). Кстати, подобным же образом зависит от температуры растворимость атомов щелочных металлов в кристаллах их галогенидов<sup>55</sup>. Для раствора Mg в MgO значения теплоты сублимации и  $\alpha$  совпадают. Температурная зависимость растворимости в данном случае определяется отклонениями свойств реального раствора от свойств регулярного. По данным<sup>28</sup>, растворимость Mg в MgO растет с температурой (см. рис. 1), в отличие от окислов других щелочноземельных металлов.

На рис. 11 приведены изотермы растворимости Ba в BaO, рассчитанные по уравнению (30) в области низких давлений пара Ba и по уравнению (43) — в области высоких давлений. В уравнении (43) давление пара над твердым Ba рассчитывалось по формуле<sup>7</sup>:

$$\lg (p_{Ba}^0)_{TB} = 8,34 - (9,2 \cdot 10^3/T). \quad (44)$$

Как видно из рис. 11, изотермы пересекаются. Однако в точках пересечения составы твердых растворов, находящихся при разных температурах, неодинаковы. При более высокой температуре в растворе преобладает избыточный Ba в форме, соответствующей закону распределения:

$x_{\text{Ba}} \sim p_{\text{Ba}}^{1/3}$ . Очевидно, в точках пересечения совпадают валовые концентрации избыточного Ba, находящегося, однако, в различных состояниях в BaO. Аналогичное явление должно наблюдаться в случае растворов избыточных металлов в SrO и CaO.

Выше рассматривалось только изменение свойств растворенного вещества — избыточного металла — при изменении давления пара M. Несомненный интерес представляет и анализ поведения растворителя при

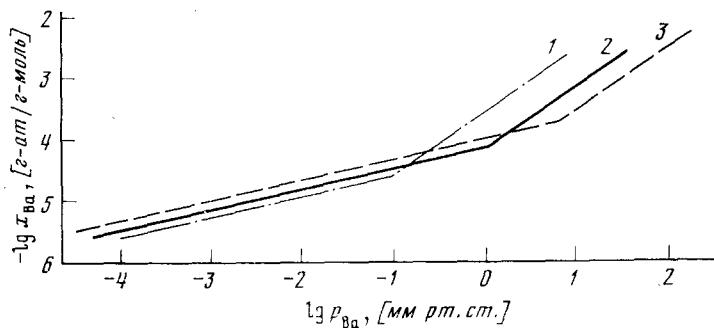


Рис. 11. Изотермы растворимости Ba в BaO, рассчитанные по уравнениям (27) и (40) для 1000° (1), 1200° (2) и 1400° (3)

увеличении в растворе концентрации избыточного металла. Используем уравнение Гиббса — Дюгема, приняв предварительно, что при высоких давлениях пара M система может рассматриваться как двухкомпонентная, состоящая из M и MO. При постоянной температуре уравнение Гиббса — Дюгема имеет вид

$$dp = c_M d\mu_M + c_{MO} d\mu_{MO}, \quad (45)$$

где  $p$  — общее давление над фазой;  $c_i = n_i/V$ ,  $n_i$  — число молей компонента в фазе,  $V$  — объем фазы;  $\mu_i$  — химический потенциал компонента. В области давлений пара, в которой растворимость M в MO подчиняется закону Генри, давление пара MO на много порядков ниже  $p_M$ <sup>26-29, 39, 52</sup>. Поэтому можно принять, что  $p = p_M$ . Поскольку химические потенциалы одного и того же компонента в равновесных фазах одинаковы, то  $\mu_M = \mu_M^{\text{пар}}$  ( $\mu_M^{\text{пар}}$  — химический потенциал M в паровой фазе). Так как паровая фаза является идеальной, то

$$d\mu_M^{\text{пар}} = RT d\ln p_M = d\ln p_M / c_M^{\text{пар}}, \quad (46)$$

где  $c_M^{\text{пар}} = n_M^{\text{пар}}/V^{\text{пар}}$  — молярная концентрация M в паровой фазе. Подставляя уравнение (46) в (45), получаем:

$$d\mu_{MO} = \left( \frac{1-\beta}{c_{MO}} \right) p_M, \quad (47)$$

где  $\beta = c_M/c_M^{\text{пар}}$  является функцией только температуры, как это следует из закона Генри.

Интегрируя (47), находим изменение химического потенциала растворителя с ростом  $p_M$ :

$$\Delta\mu_{MO} = \left( \frac{1-\beta}{c_{MO}} \right) \Delta p_M. \quad (48)$$

Это уравнение (относительно изменения величины  $p_M$ ) впервые было выведено Гиббсом<sup>56</sup>. Из него следует, что при  $\beta < 1$  химический потенци-

ал  $MO$  и, следовательно,  $p_{MO}$  растет с увеличением  $p_M$  и содержанием избыточного  $M$  в  $MO$ ; при  $\beta=1$  химический потенциал остается в тех же условиях неизменным; наконец, он убывает при  $\beta>1$ . Из данных о растворимости  $M$  в  $MO$  следует, что для растворов  $Ba$  в  $BaO$ ,  $Sr$  в  $SrO$  и  $Ca$  в  $CaO$  параметр  $\beta>1$  и, следовательно, химический потенциал  $MO$  уменьшается при увеличении содержания в кристалле избыточного  $M$ . Наоборот, в случае раствора  $Mg$  в  $MgO$  параметр  $\beta<1$ , и химический потенциал  $MgO$  возрастает.

Таким образом, термодинамические свойства раствора избыточного  $Mg$  в  $MgO$  отличаются от свойств растворов избыточного металла в окислах других щелочноземельных металлов. Это представляется закономерным, поскольку и другие физико-химические свойства окиси магния заметно отличаются от свойств других окислов данного гомологического ряда<sup>57</sup>.

### 3. Область существования $BaO$ на $T-x$ -диаграмме

Измерения растворимости кислорода в  $BaO$ , выполненные при низких температурах<sup>42</sup> (рис. 4), дают положение линии солидус, ограничивающей область существования  $BaO$  со стороны  $BaO_2$ . Как видно из рис. 12, область существования  $BaO$  увеличивается с температурой, по-видимому, вплоть до температуры эвтектики (составляющей, по данным<sup>58</sup>,  $\sim 800^\circ$ ). Эта часть линии солидус аналитически описывается уравнением<sup>42</sup>:

$$\lg x_0 = -4333/T + 2,863. \quad (49)$$

При повышении температуры выше температуры эвтектики можно ожидать уменьшения растворимости из-за падения активности  $BaO_2$  в расплаве, находящемся в равновесии с фазой  $BaO$ .

Несколько точек линии солидус, ограничивающей область существования фазы  $BaO$  со стороны  $Ba$ , были получены Шрилем<sup>2</sup>, Кейном<sup>3</sup> и Либовитцем<sup>4</sup>, а также в работах<sup>24, 35, 39, 40</sup>. Эти данные приведены на рис. 12. Температура эвтектики в системе  $BaO-Ba$  по<sup>2</sup> составляет  $\sim 710^\circ$ . Из рис. 12 видно, что растворимость  $Ba$  в  $BaO$  имеет ретроградный характер. Для проверки степени согласованности результатов работ<sup>2-4, 24, 25, 39, 40</sup> рассчитаем положение линии солидус, используя уравнение (43), в котором  $\alpha=14,1$  ккал/моль, а  $(p_{Ba}^0)_{tb}$  определяется уравнением (44). Давление пара  $Ba$  над кристаллами  $BaO$ , находящимися в равновесии с расплавом  $Ba$ , по данным<sup>2</sup> должно быть заметно ниже, чем давление насыщенного пара чистого жидкого  $Ba$ , так как  $BaO$  заметно растворим в жидком  $Ba$ . Для расчета  $p_{Ba}$  допустим, что раствор  $BaO$  в  $Ba$  является идеальным. Растворимость  $BaO$  в жидком  $Ba$  известна из работы<sup>2</sup>. Результаты расчета приведены в табл. 3. Для температуры

ТАБЛИЦА 3

Растворимость  $Ba$  в  $BaO$ , находящейся в равновесии с расплавом  $Ba$ 

$T, ^\circ C$	$(p_{Ba}^0)_{tb}^{25}$ мм рт. ст.	Содержание $BaO$ в расплаве, моль. % <sup>2</sup>	$p_{Ba}$ по линии ликвидус, мм рт. ст.	$(p_{Ba}^0)_{tb}^{24}$ мм рт. ст.	Растворимость $Ba$ в $BaO$ , ат. %		
					расчет	эксперимент	ссылки
900	2,4	30	1,7	2,8	0,17	0,07—0,12	3, 4
1150	38,1	42	22,0	51,3	0,34	0,5—1,2	2
1200	59,0	48	31,0	81,3	0,39	0,24 0,53	40 39

1200° расчетное значение давления пара Ва, равное 31 *мм рт. ст.*, близко к измеренному в работах<sup>39, 40</sup> (35 *мм рт. ст.*). Солидус, рассчитанный по уравнению (43), как видно из табл. 3 и рис. 12, проходит достаточно близко к экспериментальным точкам.

К сожалению, для окислов других щелочноземельных металлов сведения об области гомогенности еще более отрывочны, чем для BaO. Сравнение изотерм растворимости *M* в MO, приведенных на рис. 1, по-

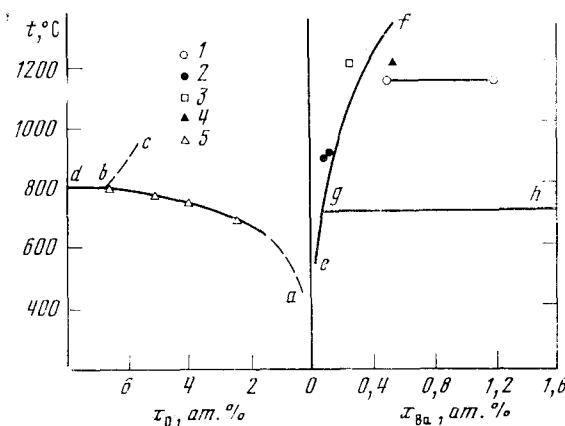


Рис. 12. Область существования BaO (правее линии *abc*, левее линии *efg*): 1 — по<sup>2</sup>, 2 — по<sup>3</sup>, 3 — по<sup>24</sup>, 4 — по<sup>39</sup>, 5 — по<sup>42</sup>; линии *bd* и *gh* отмечают температуры эвтектических реакций

зволяет лишь указать на существование тенденции к уменьшению растворимости *M* в MO в ряду BaO, SrO, CaO и MgO. То же наблюдается и в отношении растворимости кислорода в MO, как это видно из сопоставления растворимости его в BaO и SrO (см. гл. I). Таким образом, область существования MO на *T* — *x*-диаграмме сужается в направлении от BaO к MgO.

#### 4. *p* — *T* — *x*-Диаграмма BaO

Экспериментальные и расчетные данные о растворимости избыточных компонентов в BaO удобно обобщить в виде *p* — *T* — *x*-диаграммы, построенной в координатах  $\lg p_{\text{Ba}}$  —  $1/T$ . Такая диаграмма приведена на рис. 13. В указанных координатах линия солидус со стороны Ва при низких температурах, когда растворимость BaO в Ва мала, практически совпадает с линией, определяющей зависимость давления насыщенного пара чистого Ва от температуры. На рис. 13 она приводится по данным<sup>24, 25</sup>. При более высоких температурах, когда растворимость BaO в расплаве Ва становится значительной, давление пара Ва, соответствующее линии солидус, становится ниже давления пара над чистым Ва. В этой области линия солидус построена по расчетным данным, приведенным в табл. 3. Часть линии солидус (линия *aa*), определяющей давление пара Ва в области равновесия фаз BaO и BaO<sub>2</sub>, построена с использованием уравнения (5), которое определяет величину  $p_{\text{O}_2}$  в этой области. Значение  $p_{\text{Ba}}$  рассчитано по известной величине  $p_{\text{O}_2}$  и константе диссоциации BaO<sup>52</sup> по уравнению:

$$p_{\text{Ba}} = (K_{\text{BaO}}/p_{\text{O}_2})^{1/2}. \quad (50)$$

Для построения изоконцентрат (рис. 13) в координатах  $\lg p_{\text{Ba}} - 1/T$  использовались уравнения (4), (9), (30) и (43), описывающие растворимость избыточных компонентов в  $\text{BaO}$  в различных областях диаграммы. Линия  $bb$  на диаграмме описывается уравнением (28) и соответствует минимуму давления пара над кристаллами  $\text{BaO}$ . Линия  $dd$  описывается уравнением (31) и определяет условия существования кристаллов  $\text{BaO}$  стехиометрического состава. Линия  $cc$  отмечает изменение закона рас-

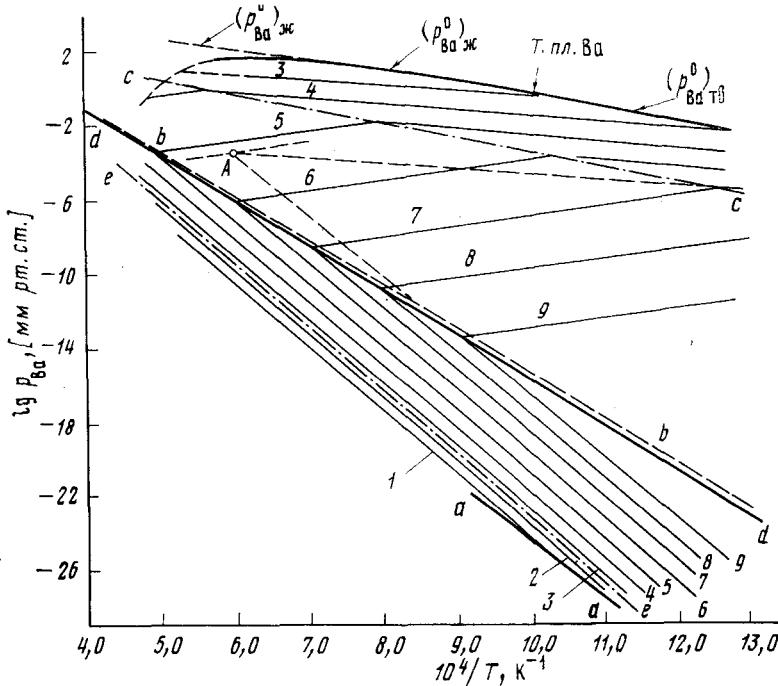


Рис. 13.  $p-T-x$ -диаграмма  $\text{BaO}$ , содержащего избыточный Ва и кислород в объеме кристаллов. Цифры у изоконцентрат — показатели степени числа  $10^{-n}$ , равного концентрации растворенного компонента

пределения избыточного Ва: ниже этой линии  $x_{\text{Ba}} \sim p_{\text{Ba}}^{1/2}$ , а выше —  $x_{\text{Ba}} \sim p_{\text{Ba}}^{-1}$ . Ее положение рассчитывалось по точкам пересечения изоконцентрат, определяемых уравнениями (29) и (43).

Ниже линии  $dd$  приведены изоконцентраты избыточного кислорода. При концентрации его в  $\text{BaO}$  выше  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  характер распределения кислорода между  $\text{BaO}$  и паровой фазой изменяется: при более высоких концентрациях растворимость описывается уравнением (4), при более низких — уравнением (9). В координатах  $\lg p_{\text{Ba}} - 1/T$  изоконцентраты, описываемые этими уравнениями, параллельны друг другу. Поэтому изменение закона распределения происходит довольно плавно в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ , примерно по линии  $ee$ .

Очевидно, что изоконцентраты, приведенные на  $p-T-x$ -диаграмме (рис. 13), могут быть распространены за пределы линий, отвечающих изменению доминирующего закона распределения:  $dd$ ,  $cc$  и  $ee$ . Например, кристалл  $\text{BaO}$  в условиях, соответствующих точке  $A$  на диаграмме, содержит:  $8 \cdot 10^{-6}$  избыточного Ва в форме, которой отвечает закон распределения (29);  $1 \cdot 10^{-7}$  избыточного Ва в форме, которой соответствует закон распределения (43);  $1 \cdot 10^{-9}$  избыточного кислорода в форме, которой

соответствует закон распределения (9); наконец,  $\sim 10^{-15}$  избыточного кислорода в форме, которой соответствует закон распределения (4).

Используя  $p - T - x$ -диаграмму рис. 13, можно найти условия приготовления кристаллов  $\text{BaO}$  с тем или иным содержанием избыточных компонентов в той или иной форме.  $p - T - x$ -Диаграмма иллюстрирует взаимооднозначное соответствие между составом нестехиометрических кристаллов в равновесных условиях и условиями их приготовления, полностью определяемыми давлением пара  $\text{Ba}$  (или  $\text{O}_2$ ) и температурой. Из диаграммы, в частности, следует, что равенство концентраций избыточного компонента, определенного в кристаллах химическими методами, еще не может служить критерием идентичности свойств кристаллов, так как одинаковый по величине избыток может быть создан избыточным компонентом, находящимся в различных состояниях. Из диаграммы следует также вывод о возможности изменения формы существования избыточных компонентов в процессе охлаждения кристаллов от температуры их синтеза, когда распада твердого раствора еще не происходит.

Необходимо отметить, что  $p - T - x$ -диаграмма, приведенная на рис. 13, в значительной мере является расчетной и поэтому должна рассматриваться как полукачественная. Для ее уточнения необходима постановка дополнительных опытов по прямому определению концентрации избыточных компонентов и исследование коэффициентов самодиффузии и электрических свойств кристаллов в условиях равновесия их с паровой фазой. Судя по данным работы <sup>59</sup>, где исследована диффузия бария в  $\text{BaO}$  при температуре  $> 1400^\circ$ , возможно изменение закона распределения кислорода между паром и кристаллами  $\text{BaO}$ . Коэффициент диффузии бария в этих условиях, как оказалось, становился пропорциональным  $p_{\text{O}_2}^{1/6}$ . Нельзя исключить и возможность изменения характера распределения  $\text{Ba}$  и  $\text{O}_2$  при низких температурах.

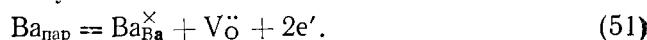
#### IV. ПРИРОДА СОБСТВЕННЫХ АТОМНЫХ ДЕФЕКТОВ В МО

Обзор электрофизических и оптических свойств МО по работам, выполненным вплоть до последнего времени, содержится в монографиях Крегера <sup>60</sup>, Кофстада <sup>61</sup> и Третьякова <sup>62</sup>. Крегер на основании этих работ дал (в виде диаграмм) два возможных варианта равновесия дефектов в  $\text{BaO}$ ; в последующих работах <sup>61, 62</sup> каких-либо уточнений в них внесено не было. Эти диаграммы приводятся на рис. 14 и 15.

Последние работы по прямому количественному определению растворимости М и О в МО дают новый материал, на основании которого могут быть высказаны определенные предположения о природе собственных атомных дефектов в МО и уточнена картина равновесия дефектов, предложенная Крегером <sup>60</sup>.

##### 1. Дефекты в $\text{BaO}$

Из изотерм растворимости  $\text{Ba}$  в  $\text{BaO}$  (рис. 1) следует, что атомы  $\text{Ba}$ , растворенные в  $\text{BaO}$  при низких давлениях пара  $\text{Ba}$  (при  $1200^\circ$  — ниже  $1 \text{ mm rt. st.}$ ), диссоциируют на несколько частиц. В этих условиях, согласно данным <sup>4, 5</sup>, образуются центры окрашивания, скорость диффузии которых мала, что указывает на вакансационную природу возникающих дефектов. Это подтверждается данными <sup>63</sup> о сжатии решетки  $\text{BaO}$  и отмеченным в <sup>21</sup> отсутствием зависимости спектров поглощения кристаллов  $\text{BaO}$  от природы растворяющего в них щелочноземельного металла. Согласно Тиммеру <sup>6</sup> и Крегеру <sup>60</sup>, растворение  $\text{Ba}$  вероятнее всего протекает по следующему механизму:



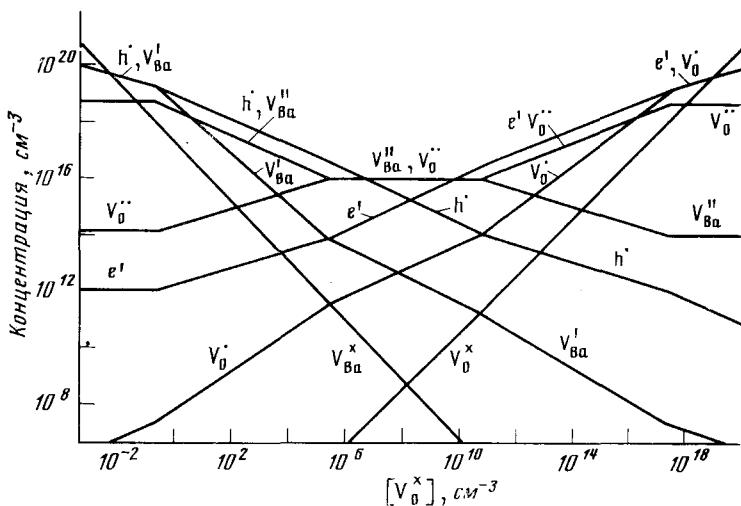


Рис. 14. Концентрация точечных дефектов в  $\text{BaO}$  в зависимости от  $p_{\text{Ba}}$  при  $1200^\circ$  по  $^{60}\text{Fe}$  для случая, когда  $K_s'' > K_i > K_s'$ , где  $K_s$  — константа равновесия реакции образования пары дважды ионизированных вакансий  $\text{Ba}$  и  $\text{O}$ ,  $K_s'$  — то же для однократно ионизированных вакансий,  $K_i$  — константа равновесия реакции образования пары «электрон — дырка»

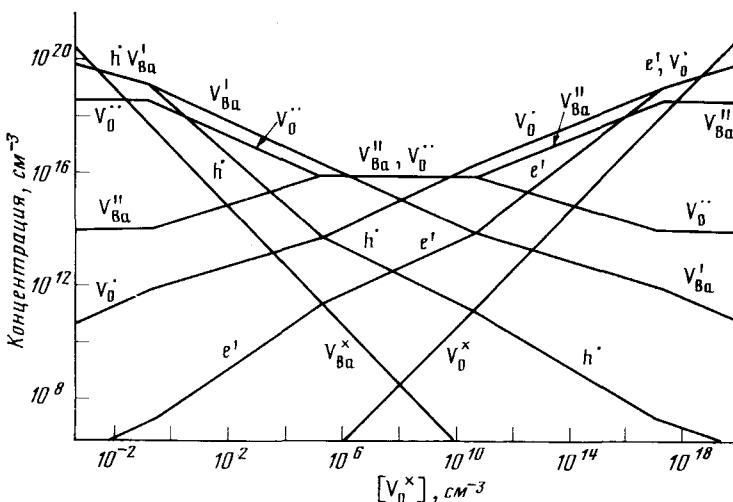


Рис. 15. Концентрация точечных дефектов в  $\text{BaO}$  в зависимости от  $p_{\text{Ba}}$  при  $1200^\circ$  по  $^{60}$  для случая, когда  $K_s'' > K_s' > K_i$  (обозначения — см. подпись к рис. 14)

Если условие электронейтральности кристалла имеет вид:

$$2[V_O] = [e'], \quad (52)$$

TO

$$[V_O] \sim p_{Ba}^{1/3}, \quad (53)$$

что и наблюдалось экспериментально<sup>6, 39</sup>.

При более высоких давлениях пара Ва (при 1200°—более 1 *мм рт. ст.*) внедрение Ва в BaO происходит без диссоциации. По мнению авторов

работ<sup>9, 24</sup>, избыточный Ba располагается в междуузлиях:

$$\text{Ba}_{\text{нап}} = \text{Ba}_i^X, \quad K_{54} = [\text{Ba}_i^X]/p_{\text{Ba}}, \quad (54)$$

или образуется раствор «молекул»  $\text{Ba}_2\text{O}$  в  $\text{BaO}$ :

$$\text{Ba}_{\text{нап}} + \text{BaO} = \text{Ba}_2\text{O}, \quad K_{55} = [\text{Ba}_2\text{O}]/p_{\text{Ba}}. \quad (55)$$

В обоих случаях закон распределения имеет один и тот же вид. Легко видеть, что этот же характер закона распределения сохраняется, если предположить, что растворение избыточного Ba приведет к возникновению нейтральных кислородных вакансий, являющихся, подобно  $F$ -центрам в щелочно-галоидных кристаллах<sup>69</sup>, центрами окрашивания в красных кристаллах  $\text{BaO}$ :

$$\text{Ba}_{\text{нап}} = \text{Ba}_{\text{Ba}}^X + \text{V}_O^X, \quad K_{56} = [\text{V}_O^X]/p_{\text{Ba}}. \quad (56)$$

Для того чтобы отдать предпочтение какому-либо из этих механизмов, нужна дополнительная информация.

Как и при растворении Ba, при растворении кислорода в  $\text{BaO}$  наблюдаются несколько механизмов внедрения. При сравнительно низких давлениях кислорода и, следовательно, небольшом содержании растворенного в  $\text{BaO}$  избыточного кислорода, его концентрация оказывается пропорциональной корню квадратному из давления кислорода (см. гл. II). Такой закон должен соблюдаться как в случае, когда избыточный кислород образует атомарный твердый раствор, так и тогда, когда он растворяется в  $\text{BaO}$  в виде перекиси. В первом случае в принципе возможны следующие квазихимические реакции растворения<sup>47</sup>:

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{O}_O^X + \text{V}_{\text{Ba}}^X, \quad K_{57} = [\text{V}_{\text{Ba}}^X]/p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}, \quad (57)$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{O}_i^X, \quad K_{58} = [\text{O}_i^X]/p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}. \quad (58)$$

Поскольку, однако, теплота диссоциации молекул кислорода на атомы велика, следует ожидать, что суммарный тепловой эффект реакции (57) или (58) будет эндотермическим, а не экзотермическим, как это было обнаружено экспериментально в<sup>43, 47</sup>. Поэтому в<sup>43</sup> было высказано предположение, что при растворении кислорода преимущественно протекает процесс образования перекиси бария:

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{BaO} = \text{BaO}_2, \quad K_{59} = x_{\text{BaO}_2} \gamma_{\text{BaO}_2} / a_{\text{BaO}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}, \quad (59)$$

где  $a_{\text{BaO}}$  — активность  $\text{BaO}$ , равная  $\sim 1$ ;  $\gamma_{\text{BaO}_2}$  — коэффициент активности  $\text{BaO}_2$ , растворенного в  $\text{BaO}$  (так как раствор  $\text{BaO}_2$  в  $\text{BaO}$  является разбавленным, то значение  $\gamma_{\text{BaO}_2}$  постоянно при данной температуре). Несколько позже к такому же выводу пришли авторы<sup>47</sup>.

В связи с принципиальным значением этого вопроса рассчитаем энталпии различных процессов, происходящих при растворении кислорода в  $\text{BaO}$  с образованием твердого раствора  $\text{BaO}_2$  в  $\text{BaO}$ . Продифференцировав полученное из (59) выражение для  $\ln K_{59}$  по температуре при  $p_{\text{O}_2} = \text{const}$ , получим следующую зависимость:

$$\partial \ln K_{59} / \partial T = \partial \ln \gamma_{\text{BaO}_2} / \partial T + \partial \ln x_{\text{BaO}_2} / \partial T. \quad (60)$$

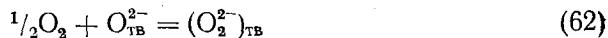
Если умножить обе части уравнения (60) на  $RT^2$ , то член уравнения (60), находящийся в левой части, приобретает смысл энталпии реакции

$(\Delta H_p)$  образования  $\text{BaO}_2$ , а член  $(-RT^2\partial \ln \gamma_{\text{BaO}_2}/\partial T)$  есть дифференциальная мольная теплота растворения  $\text{BaO}_2$  в  $\text{BaO}$  ( $\Delta \bar{H}_{\text{BaO}_2}$ ). Таким образом, из уравнения (60) находим

$$\Delta H_p = -\Delta \bar{H}_{\text{BaO}_2} + RT^2\partial \ln x_{\text{BaO}_2}/\partial T. \quad (61)$$

Из уравнения (9)  $RT^2\partial \ln x_{\text{BaO}_2}/\partial T = -9,1 \text{ ккал/моль}$ , согласно работе<sup>42</sup> энталпия реакции (59) составляет  $-18,8 \text{ ккал/моль}$ . Отсюда  $\Delta \bar{H}_{\text{BaO}_2} = -9,7 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, сам процесс растворения  $\text{BaO}_2$  в  $\text{BaO}$  является эндотермическим, что и следовало ожидать, учитывая большие положительные отклонения от идеальности раствора  $\text{BaO}_2$  в  $\text{BaO}$ . Однако суммарный тепловой эффект растворения кислорода в  $\text{BaO}$  является экзотермическим из-за большой величины экзотермического теплового эффекта реакции (59).

Согласно<sup>47</sup>, процесс (58) означает образование в решетке  $\text{BaO}$  связанных пар атомов кислорода:



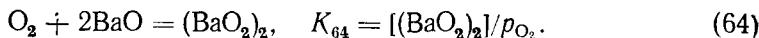
( $\text{O}_{\text{тв}}^{2-}$  — анион в узле кристаллической решетки  $\text{BaO}$ ), которые должны располагаться вдоль направления (100) в кристаллической решетке  $\text{BaO}$ . По мнению авторов<sup>47</sup>, в результате образования указанных комплексов должно происходить расширение кристаллической решетки  $\text{BaO}$ . Рассчитанное ими расширение практически совпало с найденным экспериментально рентгенографическим методом. Комплексы  $(\text{O}_2^{2-})_{\text{тв}}$  аналогичны, по-видимому, связанным парам ионов кислорода в кристаллической решетке  $\text{BaO}_2$ <sup>64</sup>. Оба иона  $\text{O}^{2-}$ , входящие в комплекс, идентичны благодаря некоторому смещению находящегося в узле иона  $\text{O}^{2-}$  при образовании комплекса.

Константа равновесия реакции (62) имеет вид:

$$K_{62} = [(\text{O}_2^{2-})_{\text{тв}}]/p_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (63)$$

Таким образом,  $[(\text{O}_2^{2-})_{\text{тв}}] \sim p_{\text{O}_2}^{1/2}$ , что соответствует экспериментально найденной зависимости растворимости кислорода от  $p_{\text{O}_2}$ . Выполненные недавно измерения<sup>59</sup> коэффициента самодиффузии  $\text{Ba}$  в  $\text{BaO}$  при сравнительно высоких давлениях кислорода подтверждают механизм (62). Авторы<sup>59</sup> нашли, что при  $900-1400^\circ$  коэффициент самодиффузии  $\text{Ba}$  не зависит от  $p_{\text{O}_2}$  в изученном интервале давлений от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 1 атм.

При высоких концентрациях кислорода в  $\text{BaO}$  (непосредственно вблизи линии солидуса) закон распределения кислорода между  $\text{BaO}$  и паровой фазой меняется (см. рис. 13). По-видимому, это связано с укрупнением комплексов  $(\text{O}_2^{2-})_{\text{тв}}$  и образованием в растворе «молекул» типа  $(\text{BaO}_2)_2$ :



Из выражения для  $K_{64}$  следует, что в случае реакции (64) концентрация избыточного кислорода будет меняться пропорционально  $p_{\text{O}_2}$ , что согласуется с экспериментальными данными<sup>42</sup>. Следует, однако, заметить, что хотя экспериментальные данные и термодинамические расчеты приводят к выводу, что при взаимодействии кислорода с МО протекают в основном процессы, приводящие к образованию электронейтральных дефектов в виде комплексов  $(\text{O}_2^{2-})_{\text{тв}}$  и  $2(\text{O}_2^{2-})_{\text{тв}}$  или, что то же,  $\text{BaO}_2$  и  $(\text{BaO}_2)_2$ , это отнюдь не может служить доказательством полного отсут-

ствия процессов (57) и (58), приводящих к образованию «атомарного» раствора кислорода в MO, или процессов образования ионизированных дефектов<sup>65, 66</sup>. Эксперимент указывает лишь на преимущественное протекание процессов (62) и (64).

На рис. 16 представлены зависимости растворимости дефектов различных типов в BaO при 1200°. Подобный же вид имеет диаграмма равновесия дефектов в SrO, приведенная на рис. 10, что представляется за-

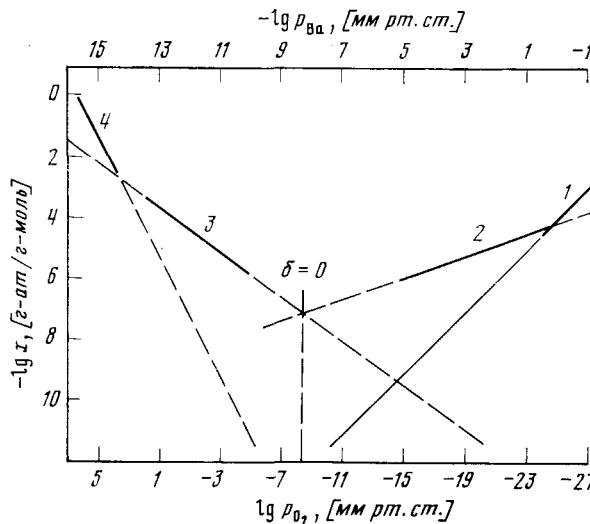


Рис. 16. Изотермы растворимости избыточных Ba и кислорода в BaO при 1200°: 1 —  $V_O^X$ , 2 —  $V_O$ , 3 — комплексы  $(O_2^{2-})_{TB}$ , 4 — комплексы  $(2O_2^{2-})_{TB}$

кономерным, поскольку BaO и SrO в физико-химическом отношении являются близкими аналогами. Это подтверждается данными прямых измерений зависимости концентрации избыточных компонентов от давления пара металла или кислорода и температуры, а также результатами исследования диффузии Sr в SrO<sup>67</sup> и Ba в BaO<sup>59</sup>, измерения спектров поглощения аддитивно окрашенных кристаллов SrO<sup>28</sup> и BaO<sup>29</sup>. Изложенное выше, а также данные исследований кристаллов галогенидов щелочных металлов<sup>60</sup> позволяют сделать заключение о подобии типов собственных точечных дефектов в кристаллах веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду.

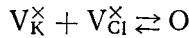
Диаграммы равновесия дефектов в MO, приведенные на рис. 16 и 10, заметно отличаются от предложенных Крегером (см. рис. 14, 15). По нашему мнению, особенно важное значение среди прочих имеют два отличия: первое касается природы дефектов в кристалле MO стехиометрического состава, другое связано с фактом преобладания в MO электронейтральных дефектов. Обсудим замеченные отличия более подробно.

## 2. О дефектах в кристаллах соединений стехиометрического состава

В соответствии с гипотетической картиной равновесия дефектов в BaO, предложенной Крегером<sup>60</sup>, стехиометрия BaO обусловлена равенством концентраций  $V_{Ba}$  и  $V_O$  или  $V_{Ba}'$  и  $V_O'$ , образующихся в результате теплового разупорядочения кристалла BaO. Из диаграммы рис. 14 и 15

видно, что в координатах  $\lg x_i - \lg kp_m$  (где  $kp_m = [V_O^X]$ ) изотермы растворимости  $V_m''$  и  $V_O$  (или  $V_m'$  и  $V_O$ ) зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси абсцисс через точку пересечения указанных изотерм (в которой  $\delta = 0$ ). Симметрия изотерм характерна для всех диаграмм, предложенных Крегером<sup>60</sup> для иллюстрации зависимости концентраций дефектов от давления пара компонентов в соединениях типа МО. Это с неизбежностью приводит к тому, что в условиях, когда состав кристалла отвечает стехиометрии, соотношение между концентрациями дефектов «противоположного» сорта, обеспечивающее указанную симметрию, должно сохраняться таким же, каким оно получается при рассмотрении так называемой «внутренней тепловой неупорядоченности» в том случае, если ее возникновение не связывают с взаимодействием компонентов кристалла с внешней средой<sup>61</sup>. При таком подходе (например, в случае френкелевского беспорядка) соотношение концентраций вакансий и междуузельных атомов должно быть 1 : 1.

Однако такая идеализированная картина далека от реальности. Как справедливо отмечает Сведин<sup>94</sup>, в действительности такое соотношение не обязательно, и концентрация вакансий может совершенно не коррелироваться с концентрацией междуузельных атомов. Независимым источником вакансий может являться поверхность кристалла, а междуузельных атомов — окружающая среда. Эти соображения справедливы и в отношении кристаллов галогенидов щелочных металлов, которые рассматриваются обычно как модельные объекты. Несмотря на то, что в кристаллах стехиометрического состава постулируется разупорядоченность по Шоттки, например вида<sup>60</sup>:



в условиях термодинамического равновесия кристаллов галогенидов щелочных металлов с собственным паром экспериментально обнаружены<sup>60</sup>  $V_{Cl}^X$  и  $(V_K^X)_2$ , тогда как  $V_K^X$  не найдены.

Подобным же образом, как следует из приведенных выше экспериментальных данных, стехиометрия BaO обусловлена равенством концентраций «несимметричных» дефектов, предположительно  $V_O$  и  $(O_2^{2-})$ <sup>7, 43, 47, 60</sup>. Исследования механизма образования дефектов в кристаллах окислов щелочноземельных металлов<sup>11-14</sup> показали, что источником существующих в объеме кристаллов дефектов является их поверхность.

Из изложенного выше следует, что существование пар «симметричных» дефектов типа дефектов по Шоттки<sup>69</sup>, Френкелю<sup>68</sup> или антиструктурных<sup>60</sup>, которые, как полагают, обеспечивают стехиометрию кристаллов, не обязательно. Как однокомпонентные, так и многокомпонентные кристаллы не должны рассматриваться как закрытые термодинамические системы. Так же как это обычно делают при анализе явления отклонения от стехиометрии, для любых кристаллов реакции образования дефектов должны рассматриваться как гетерогенные, учитывающие обмен веществом между объемом кристалла, его поверхностью и сосуществующей фазой (например, паровой). В условиях термодинамического равновесия как состав объема кристалла, так и состав его поверхностного слоя однозначно задаются температурой и составом равновесной паровой фазы.

### 3. Электронейтральные дефекты в МО

Результаты исследований МО показали, что в широком интервале давлений и температур состав соединений определяется в основном концентрацией присутствующих в них электронейтральных дефектов, которые эквивалентны атомам и молекулам веществ, обнаруживаемых в сопряженных с МО фазах. Последнее указывает на то, что химическая индивидуальность компонентов при переходе из сопряженной фазы в разбавленный раствор на основе МО может сохраняться, что позволяет сделать некоторые выводы о природе электронейтральных дефектов в кристаллах химических соединений. По-видимому, можно утверждать, что в твердой фазе соединения АВ должны присутствовать, пусть в ничтожно малом количестве, все сопряженные с ним в исходной системе фаз компоненты<sup>70</sup>. Будучи растворены в АВ, эти компоненты представляют собой электронейтральные дефекты, причем некоторые из них при определенных условиях могут присутствовать в АВ в заметных концентрациях (например, Ba, BaO<sub>2</sub> в BaO). В общем случае число типов таких электронейтральных дефектов (*S*) должно равняться числу индивидуальных веществ, содержащихся в сопряженных с АВ фазах (плюс собственно АВ):

$$S = K + r,$$

где *K* — число независимых компонентов системы, *r* — число независимых химических реакций.

Таким образом, зная, какие вещества присутствуют в равновесных с МО фазах, можно предсказать типы возможных электронейтральных дефектов в МО. Используя данные об энталпии и энтропии реакций образования указанных веществ, можно в ряде случаев узнать, в каких условиях возможно появление соответствующих этим веществам электронейтральных дефектов в заметных количествах. Рассмотрим, например, два возможных механизма внедрения кислорода в МО: в виде MO<sub>2</sub> (см. уравнение (59)) и в атомарном виде (см. уравнения (57), (58)). Как было показано выше (см. (61)):

$$\frac{\partial \ln x_{\text{MO}_2}}{\partial T} = (\Delta H_p + \Delta \bar{H}_{\text{MO}_2})/RT^2.$$

Аналогично, для реакции растворения кислорода в атомарном виде имеем:

$$\frac{\partial \ln x_O}{\partial T} = (\Delta H_{\text{дисс}} + \Delta \bar{H}_O)/RT^2,$$

где  $\Delta H_{\text{дисс}}$  — теплота реакции диссоциации молекул O<sub>2</sub> на атомы,  $\Delta H_O$  — дифференциальная мольная теплота растворения атомарного кислорода в МО.

Как правило, теплоты растворения продуктов химической реакции друг в друге малы сравнительно с теплотой химической реакции. Поэтому зависимость растворимости избыточного кислорода от температуры определяется знаком теплового эффекта соответствующей химической реакции. При растворении избыточного кислорода в МО в виде MO<sub>2</sub> имеем  $(\partial \ln x_{\text{MO}_2} / \partial T) < 0$ , так как  $\Delta H_p \ll 0$ . Для раствора атомарного кислорода можно ожидать, что  $(\partial \ln x_O / \partial T) > 0$ , так как  $\Delta H_{\text{дисс}} \gg 0$ . Таким образом, при повышении температуры следует ожидать увеличения в твердом растворе концентрации атомарного кислорода и уменьшения концентрации MO<sub>2</sub>. При высоких температурах первый может стать преобладающим; в этом случае изобара растворимости, построенная в координатах  $\ln x_O - 1/T$ , может проходить через минимум.

Анализ констант равновесия реакций образований электронейтральных дефектов показывает, что концентрация всех типов электронейтральных дефектов, образующихся при внедрении избыточного кислорода, увеличивается с ростом  $p_{O_2}$ ; аналогично, концентрация электронейтральных дефектов, соответствующих избыточному Ba, возрастает с увеличением  $p_{Ba}$ . Вблизи линии солидус состав соединения определяется в основном концентрацией электронейтральных дефектов. Действительно, выделению новой фазы должно, вероятно, предшествовать образование ее зародышей внутри исходной фазы в виде электронейтральных дефектов (одночастичных или комплексных), соответствующих атомам и молекулам выделяющегося вещества.

## V. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ И ПРИРОДА ЭМИССИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КРИСТАЛЛОВ МО

Исследования, посвященные выяснению физико-химической природы эмиссионной способности оксидного катода, имеют многолетнюю историю. Однако единая точка зрения по этому вопросу до настоящего времени не выработана. Одной из наиболее принципиальных остается проблема роли объемных и поверхностных свойств кристаллов МО в явлении формирования эмиссионной способности катода. Широко известна и отражена в ряде монографий и обзорных статей<sup>71-73</sup> точка зрения на оксидный катод как на полупроводник, работа выхода которого определяется концентрацией и энергетическим состоянием донорных центров в объеме кристалла. Менее распространенным является представление об определяющей роли поверхности в явлении эмиссии электронов из оксидного катода<sup>11, 12, 74-76</sup>. Появление новых данных о составе поверхности кристаллов МО<sup>36, 37</sup> и о влиянии паров щелочно-земельных металлов на эмиссию и электропроводность оксидного катода<sup>13, 14, 77-79</sup> дает основания для более детального рассмотрения проблемы взаимосвязи эмиссионных свойств катода и свойств поверхности его оксидного покрытия.

### 1. Нестехиометрия поверхности кристаллов МО

Экспериментальные доказательства преимущественной локализации избыточного М на поверхности кристаллов МО в условиях работы оксидного катода впервые получены авторами данного обзора<sup>31, 32</sup>, позднее — в работах<sup>11, 33</sup>. В работах<sup>36, 37</sup> проведено систематическое исследование изотерм адсорбции Ba на поверхности BaO и Sr на поверхности SrO<sup>36, 37</sup> при 1000 и 1150° в условиях, когда давление кислорода над МО на 4—6 порядков превышало давление пара М (расчет по уравнению (50)) (результаты описаны выше и приведены на рис. 2 и 3). Несмотря на это, сколько-нибудь заметной адсорбции кислорода на поверхности окислов не наблюдалось<sup>36, 37, 47</sup>. Поэтому при анализе изотерм адсорбции М на МО можно было пренебречь присутствием кислорода.

Рассмотрение различных уравнений изотерм адсорбции показало, что экспериментальные данные можно описать уравнением Темкина для изотерм адсорбции в случае неоднородной поверхности<sup>38</sup>:

$$\Gamma_M = A \lg p_M + B, \quad (65)$$

где  $\Gamma_M$  — количество адсорбированного вещества,  $\text{г-ат}/\text{см}^2$ ;  $A, B$  — постоянные при данной температуре параметры. Уравнения изотерм адсорб-

ции, приведенных на рис. 17 в координатах  $\Gamma_M - \lg p_M$ , имеют вид:

$$\Gamma_{\text{Ba}} = 7,7 \cdot 10^{-13} \lg p_{\text{Ba}} + 3,8 \cdot 10^{-12}; \quad (\text{при } 1000^\circ \text{ для Ba на BaO}); \quad (66)$$

$$\Gamma_{\text{Ba}} = 9,4 \cdot 10^{-13} \lg p_{\text{Ba}} + 10,0 \cdot 10^{-12} \quad (\text{при } 1150^\circ \text{ для Ba на BaO}); \quad (67)$$

$$\Gamma_{\text{Sr}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \lg p_{\text{Sr}} + 8,7 \cdot 10^{-12} \quad (\text{при } 1150^\circ \text{ для Sr на SrO}). \quad (68)$$

Изостерическая теплота адсорбции<sup>38</sup> Ba на BaO, ориентировочно оцененная по двум изотермам, определяется уравнением:

$$q_{\text{st}} = 1,5 \cdot 10^2 (1 - 3 \cdot 10^{15} \Gamma_{\text{Ba}}) \text{ ккал/моль}. \quad (69)$$

Как показано в<sup>38</sup>, уравнение изотермы Темкина применимо только в том случае, если экспериментальные данные в координатах  $\Gamma_M - \lg p_M$  аппроксимируются прямой и если тангенсы углов наклона изотерм про-

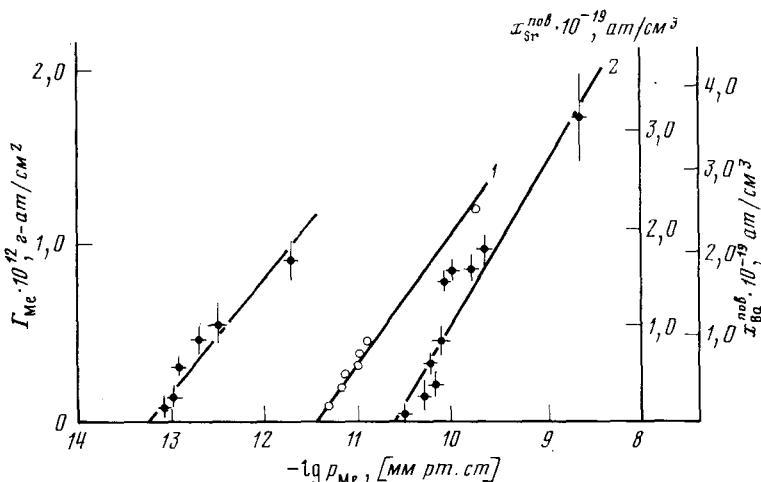


Рис. 17. Изотермы адсорбции M на MO: 1 — Ba на BaO при 1000° по<sup>36</sup>; 2 — Ba на BaO при 1150° по<sup>36</sup>; 3 — Sr на SrO при 1150° по<sup>37</sup>

порциональны абсолютной температуре, а зависимость от  $\Gamma_M$  линейна. Указанные требования приближенно выполняются для изотерм адсорбции M на MO.

Адсорбцию M на поверхности MO можно рассматривать как растворение избыточного металла в поверхностном слое MO толщиной в 1—3 молекулярных слоя (это является обычным приемом при анализе состава поверхности растворов<sup>80</sup>). При этом концентрация M на поверхности в расчете на монослой MO ( $x_M^{\text{пov}}$ ) имеет порядок  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  (см. рис. 17). В этих же условиях концентрация избыточного M в объеме кристаллов BaO и SrO составляет всего  $10^{14}$ — $10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Для понимания электронных процессов, протекающих в образцах MO с высокоразвитой поверхностью, представляется важным сравнить, как изменяются составы поверхности и объема кристаллов MO в зависимости от условий их равновесия с паром собственных компонентов. Заранее можно предполагать, что поверхность кристалла содержит в адсорбированном виде как избыточный металл, так и кислород. Это обстоятельство позволяет применить к описанию состава поверхности понятие отклонения от стехиометрии. Из изотерм адсорбции рис. 17 следует, что концентрации избыточных адсорбированных металла и кисло-

рода могут стать близкими по величине при таких значениях давления пара  $M$ , когда  $\Gamma_M \approx 0$ . Примем в первом приближении, что в этой точке концентрации квазизбыточных компонентов ( $M$  и  $O$ ) на поверхности одинаковы, т. е. поверхность имеет стехиометрический состав. По-видимому, при больших значениях  $p_M$  поверхность обогащена избыточным металлом, при меньших — кислородом.

Из сравнения рис. 13 и 17 видно, что не только величина, но при некоторых давлениях пара и знак отклонения от стехиометрии кристаллов  $MO$  в объеме и на поверхности могут быть различными. Точка, соответствующая стехиометрическому соотношению между концентрациями растворенных в объеме кристалла квазизбыточных  $M$  и  $O$ , находится при существенно меньших давлениях кислорода, чем аналогичная точка для локализованных на поверхности квазизбыточных компонентов. Отсюда, в частности, следует, что в некотором интервале значений  $p_{O_2}$  проводимость кристалла вблизи поверхности может иметь иную природу, чем в объеме: в то время как поверхность обогащена донорами, объем может быть обогащен акцепторами.

Это явление, носящее название инверсии проводимости<sup>81</sup>, экспериментально наблюдалось для ряда полупроводников. Измерения электропроводности ( $\sigma$ ) поликристаллических образцов окислов щелочноземельных металлов<sup>82, 83</sup> и их твердых растворов<sup>84</sup> показали, что на изотермах зависимости  $\sigma$  от  $p_{O_2}$  (рис. 18) наблюдается минимум, который соответствует точке изменения знака проводимости окисла (если предположить, что подвижности дырок и электронов одинаковы). Поскольку концентрация донорных центров в объеме кристаллов  $MO$  в условиях измерений была чрезвычайно мала, большая величина проводимости  $n$ -типа могла быть обусловлена только поверхностными донорными центрами. Поэтому точка минимума на графике зависимости  $\sigma$  от  $p_{O_2}$  должна была находиться в области давлений кислорода, соответствующей резкому уменьшению адсорбции  $M$ . Сравнение экспериментальной зависимости электропроводности  $BaO$  от  $p_{O_2}$ <sup>82</sup> (рис. 18), с  $p-T-x$ -диаграммой  $BaO$  для препаратов с высокоразвитой поверхностью (рис. 8), свидетельствует в пользу этого предположения. Сравнительно небольшое различие в 1,5—2 порядка между значениями  $p_{O_2}$ , соответствующими стехиометрической точке на диаграмме рис. 8 и минимуму электропроводности на рис. 18, может быть связано с различиями в степени ионизации доноров и акцепторов, а также в различии подвижностей электронов и дырок.

Рис. 18. Зависимость проводимости  $BaO$  от  $p_{O_2}$  по данным работы<sup>82</sup>:

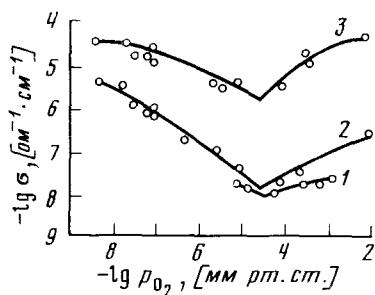
1 — при  $617^\circ$ , 2 — при  $637^\circ$ ,

3 — при  $757^\circ$

Измерения электропроводности ( $\sigma$ ) поликристаллических образцов окислов щелочноземельных металлов<sup>82, 83</sup> и их твердых растворов<sup>84</sup> показали, что на изотермах зависимости  $\sigma$  от  $p_{O_2}$  (рис. 18) наблюдается минимум, который соответствует точке изменения знака проводимости окисла (если предположить, что подвижности дырок и электронов одинаковы). Поскольку концентрация донорных центров в объеме кристаллов  $MO$  в условиях измерений была чрезвычайно мала, большая величина проводимости  $n$ -типа могла быть обусловлена только поверхностными донорными центрами. Поэтому точка минимума на графике зависимости  $\sigma$  от  $p_{O_2}$  должна была находиться в области давлений кислорода, соответствующей резкому уменьшению адсорбции  $M$ . Сравнение экспериментальной зависимости электропроводности  $BaO$  от  $p_{O_2}$ <sup>82</sup> (рис. 18), с  $p-T-x$ -диаграммой  $BaO$  для препаратов с высокоразвитой поверхностью (рис. 8), свидетельствует в пользу этого предположения. Сравнительно небольшое различие в 1,5—2 порядка между значениями  $p_{O_2}$ , соответствующими стехиометрической точке на диаграмме рис. 8 и минимуму электропроводности на рис. 18, может быть связано с различиями в степени ионизации доноров и акцепторов, а также в различии подвижностей электронов и дырок.

## 2. Природа высокой эмиссионной способности кристаллов $MO$

Адсорбция  $M$  на поверхности кристаллов  $MO$  характеризуется большой изостерической теплотой адсорбции и ее заметной зависимостью от степени заполнения поверхности. Это характерно для процессов хемосорбции на полупроводниках<sup>81</sup>, когда места адсорбции на поверхности адсорбента неравноценны в энергетическом отношении. В результате адсорбции  $M$  на  $MO$  можно ожидать образования на поверхности нескольких типов донорных центров, положение уровней энергии которых



относительно уровня энергии электронов в вакууме неодинаково<sup>75</sup>. Согласно Волькенштейну<sup>81</sup>, высокая концентрация доноров ( $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) на поверхности кристаллов МО позволяет рассматривать ее с точки зрения электронных свойств как «квазизолированную» от объема. Существование таких поверхностей впервые теоретически предсказано Бардиным<sup>82</sup>; оно также обнаружено экспериментально для ряда полупроводников: найдено<sup>81</sup>, что работа выхода электронов из полупроводника не зависит от положения уровня Ферми в объеме.

Вывод об определяющей роли поверхности кристаллов МО в формировании эмиссионной способности оксидного катода, который следует из результатов измерений адсорбции, согласуется с выводами работ<sup>13, 14</sup>.

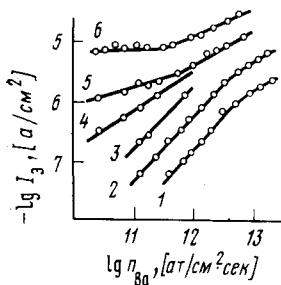


Рис. 19. Изменение тока термоэлектронной эмиссии ( $I_3$ ) SrO в зависимости от величины потока пара Ва при температуре катода: 317° (1), 347° (2), 422° (3), 482° (4), 537° (5), 607° (6) по данным работы<sup>13</sup>

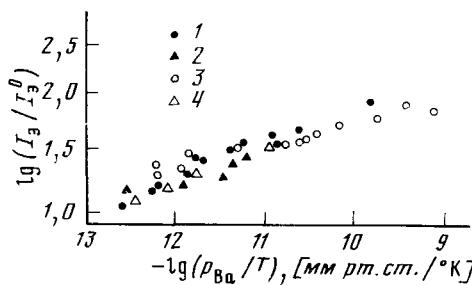


Рис. 20. Относительное увеличение эмиссии (BaSr)<sub>2</sub>O в зависимости от  $p_{\text{Ba}}$  при 800° по данным работы<sup>79</sup> для четырех серий опытов (1-4)

<sup>77-79, 86-90</sup>, посвященных исследованию влияния пара щелочноземельного металла или кислорода на эмиссию катода и на высокотемпературную электропроводность оксидного покрытия катода.

Подробное изучение эмиссии оксидных катодов в парах Ва проведено Никоновым и Бейнар<sup>13, 14, 78</sup>. В работе<sup>13</sup> изучали влияние потока Ва интенсивностью  $1,2 \cdot 10^{11}$ — $1,6 \cdot 10^{12} \text{ ат/см}^2 \cdot \text{сек}$  на ток эмиссии оксидных катодов при 560—1350 К. При низких температурах, когда скорость напыления Ва на поверхность окислов различных щелочноземельных металлов была выше скорости его десорбции и степень заполнения поверхности атомами Ва существенно возрастала в сравнении с таковой в отсутствие потока Ва, наблюдалось очень сильное увеличение тока эмиссии ( $I_3$ ). При высоких температурах, когда соотношение между прямым и обратным потоками Ва изменялось, влияние его на эмиссию резко уменьшалось и, наконец, при самых высоких температурах прекращалось полностью. Измерения<sup>14</sup> в условиях малых потоков Ва показали, что  $I_3$  находится в прямой зависимости от концентрации атомов Ва на поверхности оксидного покрытия (рис. 19). Аналогичные результаты получены при измерении  $I_3$  оксидных катодов в потоке Ва<sup>86-90</sup>.

В отличие от описанных выше измерений эмиссии, которые проводились в явно неравновесных условиях, в работах<sup>79</sup> и<sup>77</sup> изучено влияние пара Ва на свойства оксидного катода в условиях, близких к равновесным. Исследования зависимости тока эмиссии оксидного катода от  $p_{\text{Ba}}$  показали<sup>79</sup>, что  $I_3$  весьма слабо меняется с изменением  $p_{\text{Ba}}$  (рис. 20). Схожие результаты получены в<sup>77</sup> при исследовании электропроводности и термо-э. д. с. оксидного покрытия из BaO. Авторы работы<sup>77</sup> исходили из положения<sup>81, 82</sup>, согласно которому при высоких температурах

( $>800$  К) электропроводность пористого покрытия оксидного катода определяется свободными электронами, эмиттированными зернами в поры покрытия; поэтому между электропроводностью покрытия и эмиссионной способностью катода должна существовать корреляция. Измерения показали, что при температурах  $>700$ ° электропроводность (как и  $I_o$ , см. <sup>73</sup>) очень слабо увеличивается при изменении  $p_{Ba}$  от  $8 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Термо-э. д. с. оксидного покрытия в тех же условиях составляла всего 150—200 мкв/град. Эта величина характерна для полупроводников, у которых уровень Ферми лежит у самого дна зоны проводимости, что, как указывают авторы <sup>77</sup>, соответствует высокой концентрации электронов в кристалле ( $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>). Поскольку концентрация донорных центров в объеме BaO на несколько порядков ниже, авторы <sup>77</sup> высказывали предположение о значительной концентрации дефектов у поверхности кристаллов BaO. Действительно, указанная концентрация электронов в кристаллах BaO совпадает с экспериментально найденной из адсорбционных измерений концентрацией избыточного Ba на поверхности BaO (см. рис. 17). Изотермическая зависимость концентрации атомов Ba от  $p_{Ba}$  является слабой, логарифмической (см. уравнения (66)—(68)), чем и объясняется столь слабая зависимость  $I_o$  и  $\sigma$  от  $p_{Ba}$  в условиях, близких к равновесным.

Изменением состояния поверхности кристаллов МО может быть качественно объяснено и явление «отравления» оксидных катодов кислородом. Рассчитаем давление кислорода над кристаллами BaO, при котором начинается резкое уменьшение количества атомов Ba. При 1150°  $\Gamma_{Ba}=0$  при  $p_{Ba}=2 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст., при 1000°  $\Gamma_{Ba}=0$  при  $p_{Ba}=2 \cdot 10^{-12}$  мм рт. ст. (см. рис. 17). Используя константу диссоциации BaO (уравнение (27)), рассчитаем соответствующие этим значениям  $p_{Ba}$  значения давления кислорода: при 1150°  $p_{O_2}=7 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., при 1000°  $p_{O_2}=2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Этот результат объясняет хорошо известный экспериментальный факт <sup>72</sup>, что «отравление» оксидного катода с повышением температуры происходит при больших давлениях кислорода.

Учитывая приведенные выше результаты экспериментальных исследований свойств поверхности и их взаимосвязи с эмиссионной способностью оксидного катода, видимо, следует признать, что именно состояние поверхности оказывает определяющее влияние на эмиссионные свойства окислов щелочноземельных металлов. В последние годы теория оксидного катода с поверхностными донорными центрами активно развивается Никоновым <sup>75, 76</sup> и Залмом <sup>83</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Берденникова. Количествоносное определение щелочно-земельного металла в оксидном катоде. Техника завода «Светлана», ГЭП, 3, 2, 6 (1932).
2. W. Schriek, Z. anorg. allgem. Chem., 231, 313 (1937).
3. E. O. Kane, J. Appl. Phys., 22, 1214 (1953).
4. G. Libowitz, J. Am. Chem. Soc., 75, 1501 (1953).
5. R. Sproul, R. Bever, G. Libowitz, Phys. Rev., 92, 77 (1953).
6. C. Timmer, J. Appl. Phys., 28, 495 (1957).
7. П. В. Ковтуненко, Докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1973.
8. E. B. Hensley, W. C. Ward, B. P. Johnson, R. L. Kroes, Phys. Rev., 175, 1227 (1968).
9. П. В. Ковтуненко, Б. М. Царев, Радиотехника и электроника, 4, 866 (1959).
10. Б. В. Кондаков, П. В. Ковтуненко, А. А. Бундель, Ж. физ. химии, 38, 190 (1964).
11. Г. Я. Пикус, В. Ф. Шнюков, Физика тв. тела, 10, 125 (1968).
12. Б. П. Никонов, П. В. Ковтуненко, Радиотехника и электроника, 10, 1300 (1965).
13. К. С. Бейнар, Б. П. Никонов, Там же, 10, 476 (1965).
14. К. С. Бейнар, Б. П. Никонов, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 286 (1971).
15. L. Koller, Phys. Rev., 25, 671 (1925).
16. E. Lowry, Phys. Rev., 35, 1367 (1930).
17. A. Reiman, R. Murgoci, Phil. Mag., 9, 44 (1931).

18. A. Reiman, S. Treloar, *Phil. Mag.*, **12**, 1703 (1931).
19. W. Schottky, *Naturwissenschaften*, **23**, 115 (1935).
20. W. Heinze, S. Wagner, *Z. Phys.*, **110**, 164 (1938).
21. W. Dash, *Phys. Rev.*, **92**, 62 (1953).
22. R. Doloff, *J. Appl. Phys.*, **27**, 1418 (1956).
23. A. Smakula, *Z. Phys.*, **59**, 603 (1930).
24. С. Н. Филиппов, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1971.
25. М. П. Паршина, П. В. Ковтуненко, *Ж. физ. химии*, **48**, 481 (1974).
26. L. A. Kappers, R. L. Kroes, E. B. Hensley, *Phys. Rev.*, **B1**, 4151 (1970).
27. W. C. Ward, E. B. Hensley, Там же, **175**, 1230 (1968).
28. B. P. Johnson, E. B. Hensley, Там же, **100**, 931 (1969).
29. J. D. Foster, E. B. Hensley, Там же, **B11**, 3966 (1975).
30. O. L. Dexter, Там же, **101**, 48 (1956).
31. Б. В. Кондаков, П. В. Ковтуненко, А. А. Бундель, Труды МХТИ, **39**, 82 (1962).
32. Б. В. Кондаков, П. В. Ковтуненко, А. А. Бундель, *Ж. физ. химии*, **39**, 2445 (1965).
33. В. П. Помазков, П. В. Васильев, Изв. АН СССР, сер. физ., **28**, 1354 (1964).
34. А. А. Громов, В. А. Осипов, *Ж. физ. химии*, **40**, 1457 (1966).
35. А. А. Громов, В. А. Осипов, Там же, **42**, 1779 (1968).
36. И. Л. Нестерова, П. В. Ковтуненко, Там же, **44**, 506 (1970).
37. И. Л. Нестерова, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1971.
38. Б. Треппел, Хемосорбция, ИЛ, М., 1958.
39. П. В. Ковтуненко, М. П. Паршина, *Ж. физ. химии*, **48**, 36 (1974).
40. А. А. Бундель, П. В. Ковтуненко, С. Н. Филиппов, Там же, **43**, 1503 (1969).
41. J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 250 (1912).
42. О. В. Кедровский, П. В. Ковтуненко, Е. В. Киселева, А. А. Бундель, *Ж. физ. химии*, **41**, 414 (1967).
43. Т. А. Козленко, П. В. Ковтуненко, Е. В. Киселева, А. А. Бундель, Там же, **41**, 1118 (1967).
44. Т. А. Козленко, П. В. Ковтуненко, Е. В. Киселева, А. А. Бундель, Там же, **41**, 1369 (1967).
45. П. В. Ковтуненко, Т. А. Козленко, *Неорган. материалы*, **9**, 1514 (1973).
46. L. Till, *J. Therm. Anal.*, **3**, 177 (1971).
47. R. B. Elo, S. P. Wurarka, R. A. Swalin, *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**, 97 (1973).
48. C. Holtermann, *Ann. Chim.*, **11**, 121 (1940).
49. H. Weber, *Z. Phys.*, **130**, 392 (1951).
50. Г. Д. Кротова, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1968.
51. П. В. Ковтуненко, *Неорган. материалы*, **8**, 385 (1972).
52. Термодинамические свойства неорганических веществ, ред. А. П. Зефиров, Атомиздат, М., 1965.
53. C. D. Thurmond, C. D. Struthers, *J. Phys. Chem.*, **5**, 831 (1953).
54. А. Н. Несмиянов, Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, М., 1961.
55. H. Rögener, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **29**, 386 (1937).
56. Дж. В. Гиббс. Термодинамические работы, Гостехтеориздат, М.—Л., 1950, стр. 212.
57. Г. Реми, Курс неорганической химии, «Мир», т. I, М., 1972.
58. О. В. Кедровский, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1964.
59. S. P. Murarka, R. A. Swalin, *J. Phys. Chem. Sol.*, **32**, 2015 (1971).
60. Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, М., «Мир», 1969.
61. Н. Кофстад, Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов, «Мир», М., 1975.
62. Ю. Д. Третьяков, Химия нестехиометрических окислов, Изд. МГУ, 1974.
63. R. J. Zollweg, *Phys. Rev.*, **100**, 671 (1955).
64. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехиздат, М.—Л., 1954.
65. J. Rudolf, *Z. Naturforsch.*, **13a**, 757 (1958).
66. W. D. Copeland, R. A. Swalin, *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 313 (1968).
67. S. P. Murarka, R. A. Swalin, Там же, **32**, 1277 (1971).
68. Y. Frenkel, *Z. Phys.*, **35**, 652 (1926).
69. W. Schottky, *Z. phys. Chem.*, **B29**, 335 (1935).
70. Я. Л. Хариф, А. В. Вишняков, *Неорган. материалы*, **11**, 1206 (1975).
71. Г. Герман, С. Вагнер, Оксидный катод, ГТИ, М., 1949.
72. Б. Я. Мойжес, Физические процессы в оксидном катоде, «Наука», М., 1968.
73. A. S. Eisenstein, *Adv. Electron. Electron. Phys.*, **1**, 1 (1948).
74. P. Zalm, *Advances in Electronics and Electron Physics*, v. 25, Acad. Press, N. Y.—London, 1968.
75. Б. П. Никонов, Изв. АН СССР, сер. физ., **35**, 270 (1971).
76. Б. П. Никонов, Физика тв. тела, **15**, 1481 (1973).
77. И. Н. Петров, Т. А. Дубова, Г. М. Младенов, Б. Я. Мойжес, О. В. Сорокин, Э. М. Шер, Физика и техника полупроводников, **2**, 83 (1968).
78. Б. П. Никонов, К. С. Бейнар, Радиотехника и электроника, **15**, 1272 (1970).

79. D. E. Anderson, *Advances in Electron Tube Techniques*, Pergamon Press, N. Y., 1961.
80. А. И. Русанов, *Фазовые равновесия и поверхностные явления*, «Химия», Л., 1967.
81. Ф. Ф. Волькенштейн, *Физико-химия поверхности полупроводников*, «Наука», М., 1973.
82. А. Б. Киселев, Б. П. Никонов, *Радиотехника и электроника*, 11, 1886 (1966).
83. K. Häuffe, C. Tränkler, *Z. Phys.*, 136, 166 (1953).
84. J. Ichikawa, T. Sato, K. Chumura, T. Sasaki, *Phys. Rev.*, 84, 771 (1951).
85. J. Bardeen, *Там же*, 71, 717 (1947).
86. T. Imai, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 831 (1957).
87. H. J. Lemmens, P. Zalm, *Philips Techn. Rev.*, 1961/1962, № 23, 19.
88. R. M. Matheson, L. S. Nergaard, R. H. Plumlee, *RSA Rev.*, 18, 385 (1957).
89. В. А. Смирнов, Б. П. Никонов, *Радиотехника и электроника*, 9, 308 (1964).
90. R. H. Springer, D. E. Anderson, *J. Appl. Phys.*, 37, 4330 (1966).
91. R. Loosjes, H. J. Vink, *Philips Res. Repts.*, 4, 449 (1949).
92. R. Loosjes, H. J. Vink, *J. Appl. Phys.*, 20, 884 (1949).
93. P. Zalm, *Ann. Phys. Electron. Conf. M. T. I.*, Cambridge, Massachusetts, 1961, M. T. I., Reports, p. 62.
94. Р. Сведин. *Термодинамика твердого состояния*, «Металлургия», М., 1967, стр. 205.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

---