

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 BaO и диаграммы равновесия собственных атомных дефектов в BaO и 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 нахо-

диться в кристаллах МО и на их поверхности в состоянии, отличном от обычного состояния М и О, 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 МО называть избыточными, если концентрация одного из них больше концентрации другого, или квазиизбыточными, 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 последних¹⁻⁸.

1. Избыточный металл в МО. Влияние поверхности кристаллов на содержание избыточного металла в нестехиометрическом препарате

Начало исследований явлений, приводящих к возникновению избытка металла в МО, было связано с попытками выяснения причины высокой эмиссионной способности оксидных катодов. Многочисленные работы советских^{1, 9-14} и зарубежных¹⁵⁻²⁰ исследователей показали, что высокая электронная эмиссия оксидных катодов действительно связана с возникновением избыточного М 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 МО 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 Ва в объеме кристаллов ВаО впервые предпринял в 1937 г. Шриль², позднее Кейн³ и Либовитц⁴. Эти авторы с помощью химического анализа определили избыток Ва в ВаО, кристаллы которого были выращены из раствора ВаО в жидком Ва. По данным Шриля, растворимость Ва в ВаО при 1150° составляла 0,5—1,2 ат.%. По мнению Либовитца⁴, эта величина несколько завышена из-за методических погрешностей анализа на Ва. Кейн³ и Либовитц⁴ нашли, что при 890—910° растворимость составляет 0,07—0,12 ат.%.

Важное значение для понимания процесса формирования нестехиометрических кристаллов МО имели работы, выполненные с использованием монокристаллов, выращенных из паровой фазы^{3-6, 21, 22}. В работах^{5, 21, 22}, в частности, было показано, что избыточный Ва создает в ВаО 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 ВаО получались при выдержке бесцветных кристаллов ВаО в жидком Ва, а голубые — в парах Ва. Тиммер⁶ нашел, что концентрация центров окрашивания с максимумом поглощения при 2,0 эв, рассчитанная по формуле Смакулы²³, возрастает пропорционально давлению пара Ва в степени 1/3. Проведя химический анализ на содержание избыточного Ва в голубых кристаллах ВаО, авторы⁵ показали, что его концентрация приблизительно равна концентрации центров окрашивания. Это дает основание истолковывать результаты, полученные Тиммером, как наличие зависимости растворимости избыточного Ва и ВаО от давления пара Ва. Полученная Тиммером изотерма растворимости при 1150°, скорректированная с учетом новых данных о давлении пара Ва^{24, 25}, приведена на рис. 1.

Хенслей с сотр.^{8, 26–29} 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 в⁵. Для наиболее интенсивной из двух полос были рассчитаны концентрации центров окрашивания по формулам Декстера³⁰ и Смакулы²³. Оказалось, что в случае MgO ²⁶, CaO ²⁷, SrO ²⁸ это были сравнительно более длинноволновые полосы, отвечающие энергии фотонов 5,0; 3,1

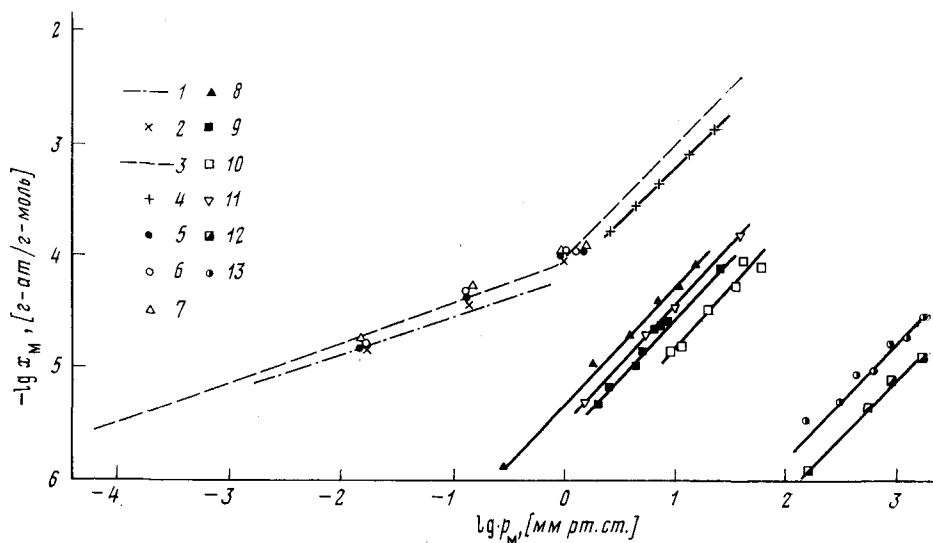


Рис. 1. Растворимость избыточного металла в МО. Изотермы растворимости Ba в BaO при 1150°, (1 — по⁶, 2 — по²⁹), при 1200° (3 — по³⁹, 4 — по⁴⁰), при 1250° (5 — по²⁹), при 1350° (6 — по²⁹), при 1450° (7 — по²⁹). Изотермы растворимости Sr в SrO²⁸ (8 — при 1143°, 9 — при 1238°, 10 — при 1320°). Изотерма растворимости Ca в CaO²⁹ (11) при 1700°. Изотермы растворимости Mg в MgO²⁹ (12 — при 1612°, 13 — при 1813°)

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 BaO²⁹, SrO²⁸ и MgO²⁶ 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°; 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^{10, 31, 32} действительно обнаружил, что в порошкообраз-

ных препаратах, синтезированных прокаливанием до достижения равновесия в среде кислорода при давлении 10^{-8} мм рт. ст. и 1150° , не менее 90% от общего количества возникающего в кристаллах избыточного Ва оказалось локализованным на поверхности кристалликов, средний размер которых составлял несколько микрон. Позднее в работе³³ также была обнаружена преимущественная локализация Ва на поверхности

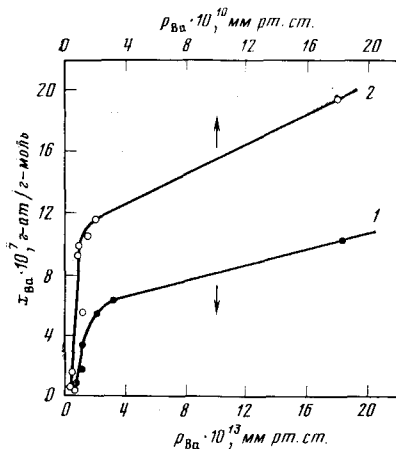


Рис. 2. Зависимость концентрации избыточного Ва в ВаО от давления пара Ва³⁶ при 1000° (1) и 1150° (2)

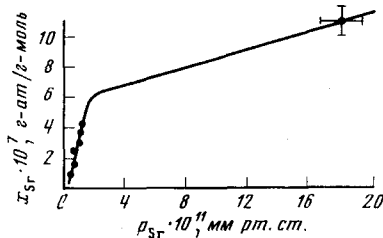


Рис. 3. Зависимость концентрации избыточного Sr в SrO от давления пара Sr³⁷ при 1150°

порошкообразного ВаО. Примерно такую же картину наблюдали^{34, 35} на окиси цинка.

Подробное исследование этого явления для ВаО и SrO было предпринято в работах^{36, 37}. В опытах использовались порошкообразные препараты окислов, приготовленные так же, как в^{10, 31, 32}, с удельной поверхностью $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Анализ на избыточный металл проводился газовольметрическим методом, впервые предложенным Берденниковой¹. 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 $2 \cdot 10^{-8}$ г-ат. Ва/г-моль ВаО. Образцы ВаО и SrO подвергали длительной прокатке при $1000\text{--}1150^\circ$ и $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-5}$ 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_{MO}) приведены на рис. 2 и 3. Вид полученных изотерм типичен для изотерм адсорбции³⁸. Поэтому можно было предположить, что они иллюстрируют процессы, происходящие главным образом на поверхности кристаллов, и в области изгиба изотерм приближающиеся к насыщению. Чтобы отдельно 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^{10, 31, 32}, 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 М, когда общее содержание избыточного металла возрастает в основном за счет его растворения в объеме, доля избыточного М, вносимая адсорбцией его на поверхности, в общую величину концентрации М в препарате, оказалась незначительной. Это было экспериментально подтверждено в работе³⁹, посвященной изучению распределения Ва между паровой фазой и порошкообразным ВаО, которое проводилось при 1200° в интервале давлений пара Ва от $3 \cdot 10^{-5}$ до 35 мм рт. ст. Насыщение ВаО барием производилось потоком паров металла, переносимого над ВаО гелием. Результаты измерений представлены на рис. 1. В координатах $\lg x_{\text{Ва}} - \lg p_{\text{Ва}}$ экспериментальные точки описываются двумя прямыми, пересекающимися друг с другом при давлении ~ 1 мм рт. ст. В области давлений пара $3 \cdot 10^{-5} \div 1$ мм рт. ст. уравнение полученной изотермической зависимости имеет вид:

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

в области давлений 1—32 мм рт. ст.:

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

(здесь и далее приняты следующие размерности: для растворимости — г-ат Ва/г-моль ВаО, для давления — мм рт. ст.).

В области давлений пара 10^{-5} —1 мм рт. ст. данные, полученные для порошкообразных препаратов³⁹, хорошо согласуются с данными исследований монокристаллов^{6, 29}. Это указывает на то, что в исследованном интервале давлений подавляющая часть избыточного Ва находится в объеме кристаллов ВаО, и количество его на поверхности сравнительно мало. Экстраполяция данных³⁹ о растворимости бария в ВаО на область более низких давлений — до $10^{-10} \div 10^{-8}$ мм рт. ст. — показывает, что они удовлетворительно согласуются с данными, полученными для этой области ранее в работах^{36, 37}. Действительно, расчет концентрации избыточного бария по формуле (1) дает для давления 10^{-9} мм рт. ст. величину $0,9 \cdot 10^{-7}$ г-ат Ва/г-моль ВаО, что составляет около 6% от суммарной величины, полученной при этих условиях в работах^{36, 37} (см. рис. 2), и приблизительно соответствует тому содержанию избыточного бария в кристаллах ВаО, которое остается в них в растворенном состоянии после травливания поверхности кислородом. Данные³⁹, относящиеся к области давлений > 1 мм рт. ст., близки к полученным ранее в работе⁴⁰, но, по-видимому, точнее, так как были получены по более совершенной методике. Характер зависимости растворимости от $p_{\text{Ва}}$ в этой области такой же, как для Sr в SrO²⁸, Са в СаО²⁷ и Mg в MgO²⁶ при высоких давлениях пара металла (см. рис. 1).

2. Избыточный кислород в МО

Наиболее значительная из ранних работ по изучению взаимодействия ВаО с О₂ — работа Гильдебранда⁴¹. Исследуя равновесие в системе ВаО — О₂ в интервале температур 700—800° и давлений кислорода 10—800 мм рт. ст., автор⁴¹ установил существование на изотермах растворимости кислорода в ВаО двух дивариантных участков с моновариантной областью между ними, соответствовавшей равновесию двух сопряженных твердых растворов: на основе ВаО и на основе ВаО₂.

Тщательные исследования растворимости кислорода в ВаО и SrO выполнены в течение последних 10 лет в МХТИ им. Д. И. Менделеева^{42—45}. Изучение равновесий проводили в широком интервале температур и давлений кислорода. Использовали статический метод, когда коли-

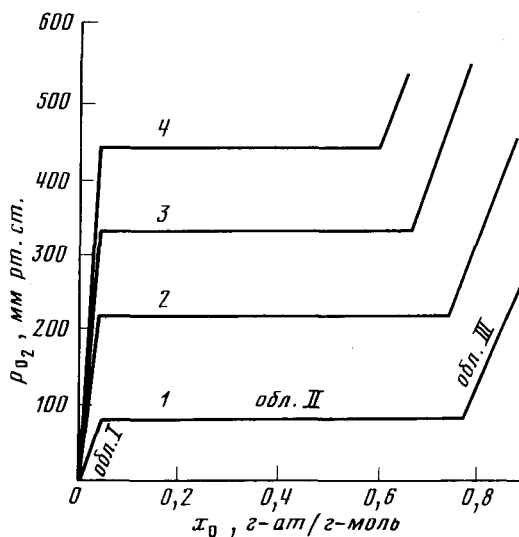


Рис. 4. Изотермы растворимости кислорода в BaO⁴² при 683° (1), 748° (2), 773° (3) и 790° (4)

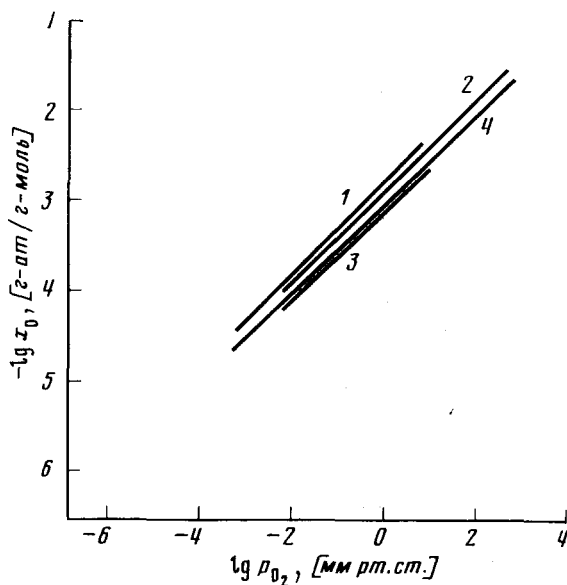


Рис. 5. Изотермы растворимости кислорода в BaO при 950° (1 — по⁴³, 2 — по⁴⁷) и при 1150° (3 — по⁴³, 4 — по⁴⁷)

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

В⁴² исследована растворимость O₂ в BaO при 683—798° и при высоких давлениях кислорода (10—500 мм рт. ст.). Как и в работе⁴¹, авторы⁴² наблюдали изменение числа термодинамических степеней свободы системы BaO—O₂ при увеличении p_{O₂} в изотермических условиях (рис. 4). Авторы⁴² полагали, что на дивариантных участках равновесия в твердом состоянии присутствует одна фаза, которую они истолковывали либо как

раствор BaO_2 в BaO (первый дивариантный участок), либо как раствор BaO в BaO_2 (второй дивариантный участок). Для выяснения условий формирования нестехиометрических кристаллов 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 BaO изменялась в зависимости от условий опыта от $4 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}$. Обработка данных⁴² о растворимости кислорода в 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 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 BaO с 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 BaO_2



составляла —18,8 ккал/моль, что согласуется с величиной, полученной позднее: —19,1 ккал/моль⁴⁶.

В работе⁴³ по методике, принципиально схожей с описанной выше, при 950 и 1150° получены изотермические зависимости растворимости O_2 в 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:

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

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

Позже аналогичное исследование выполнили авторы работы⁴⁷, которые изучали растворимость кислорода в BaO при 850—1420° и $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3} - 600$ мм рт. ст. Концентрация O_2 , поглощенного окисью, определялась термогравиметрическим методом (ТГА) и по количеству 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 газовойметрически. Первые представляются более надежными, так как при определении O_2 вторым методом была возможной потеря его в результате совместного вымораживания 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, в⁴⁷ использовались мелкодисперсные и крупнокристаллические порошки ВаО. Результаты измерений в обоих случаях не слишком отличались, что указывало на относительно малый вклад адсорбции в измеряемую величину поглощения в условиях опыта.

Сопоставление данных работ⁴³ и⁴⁷ показывает, что они согласуются между собой (рис. 5). Однако необходимо отметить, что при $x_0 > 2 \cdot 10^{-2}$ г-ат О/г-моль ВаО ход изотерм, полученный в⁴⁷, становится более крутым (см. рис. 6). По-видимому, это служит признаком того, что с повышением концентрации кислорода, растворенного в ВаО, закон распределения кислорода между газовой фазой и кристаллами ВаО изменяется.

Система SrO— O_2 подробно изучена в⁴⁸ при температурах до 600° в интервале давлений кислорода 1—100 атм. Определить область существования дивариантных равновесий, подобных обнаруженным в системе ВаО— O_2 , автору⁴⁸ не удалось; он отметил значительно меньшую стабильность SrO₂ по сравнению с ВаО₂.

В работах^{44, 45} исследована растворимость O_2 в SrO при 700—1150° и $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \div 5$ мм рт. ст. по той же методике, что и в случае ВаО^{42, 43}. 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.

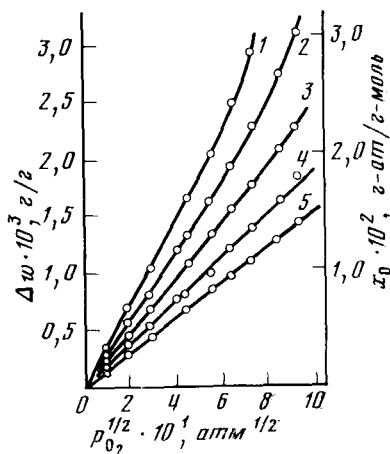


Рис. 6. Изменение веса (Δw) образцов ВаО в зависимости от давления кислорода при 857° (1), 927° (2), 1027° (3), 1127° (4), 1227° (5)⁴⁷

ТАБЛИЦА 1

Значения коэффициентов K_0 и n в уравнении (3)⁴⁵

| | | | | |
|------------------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ C$ | 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 ВаО показывает, что в SrO она примерно на порядок ниже. Однако, как и в случае ВаО, с ростом температуры наблюдается уменьшение растворимости кислорода.

Сведения о растворимости кислорода в MgO^{49, 50} и CaO⁵⁰ носят отрывочный, качественный характер и поэтому не дают дополнительной информации о поведении избыточного кислорода в МО.

3. Обобщение данных о нестехиометрии для образцов ВаО 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

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 ВаО сделана в работе⁵¹. Для этой цели были использованы

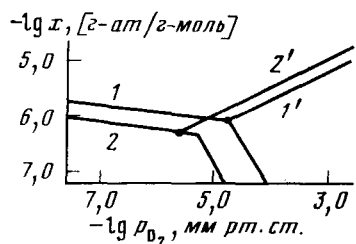


Рис. 7. Зависимость величины избытка компонента в ВаО от p_{O_2} ⁵¹: 1, 2 — содержание избыточного Ва при 1150 и 1000° соответственно; 1', 2' — концентрации избыточного кислорода при 1150 и 950° соответственно

результаты измерений, полученных на порошкообразных препаратах, которые вызывают особый интерес в связи с использованием их в качестве эмиттирующих электроны 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, автор⁵¹ 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.

На рис. 7 показано, как изменяется величина избытка компонента в ВаО от p_{O_2} при заданной температуре. Линии 1 и 2 показывают величину избытка Ва при 1150 и 950°, а линии 1' и 2' — избыток кислорода при

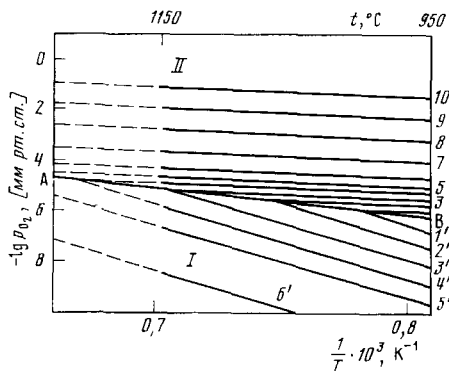


Рис. 8

Рис. 8. $p-T-x$ -диаграмма ВаО⁵¹ (область I — область избытка Ва, 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 — $1,0 \cdot 10^{-5}$

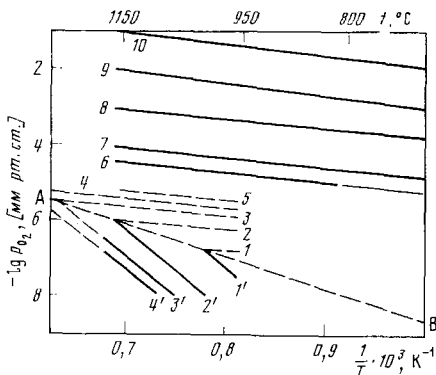


Рис. 9

Рис. 9. $p-T-x$ -диаграмма SrO⁴⁵ (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 $\lg p_{O_2} - 1/T$, автор⁵¹ получил часть $p-T-x$ -диаграммы для области давлений, представляющей наибольший практический интерес (рис. 8).

В работе⁴⁵ приведена построенная аналогичным образом $p-T-x$ -диаграмма для окиси стронция (рис. 9) — также для образцов с высоко-развитой 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.

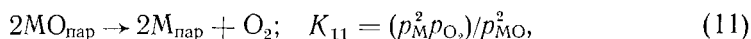
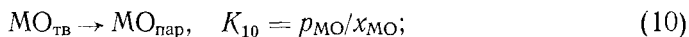
При термодинамическом анализе свойств нестехиометрической фазы следует иметь в виду, что в литературных данных об отклонениях от стехиометрии не всегда содержится необходимая информация о поверхности изучаемых образцов. Это затрудняет обработку таких данных, поскольку в образцах с высокоразвитой поверхностью 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

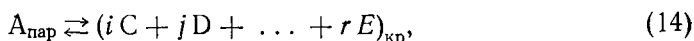
$$p = p_{\text{МО}} + p_{\text{М}} + p_{\text{О}_2}. \quad (12)$$

Для нахождения экстремума давления пара продифференцируем правую часть уравнения (12) по $p_{\text{М}}$, предварительно заменив $p_{\text{МО}}$ и $p_{\text{О}_2}$ в (12) через $p_{\text{М}}$, 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:



где А — металл или кислород (O_2) в паровой фазе; С, D, ... Е — новые компоненты кристалла, образующиеся в результате его взаимодействия с паром А.

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 [С]:

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

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 $\left(\frac{i+j+\dots+r}{i} \right)$, где $i=1$ или 2 при растворении атома металла или молекулы кислорода соответственно.

Выразим в (13) x_{MO} через x_{M} и x_{O} , используя уравнение (20). Далее подставим вместо x_{M} и x_{O} их значения из (18) и (19). Учитывая, что x_{M} и x_{O} много 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_{M} в точке экстремума давления пара, учитывая равенство (22). При минимуме общего давления пара

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

Из уравнений (18), (19) и (22) можно найти давление пара М 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_{O_2} через p_{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_{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_{M} при минимуме общего давления пара, а также p_{M} и x_{M} при $\delta = 0$ для ВаО. Величина константы диссоциации ВаО известна⁵²:

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

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

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

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

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

где A , C , и m — постоянные величины. Параметр $m=3$, если ориентироваться на данные работ^{9, 14, 22}. По данным²⁹, $A=5 \div 10$ ккал/моль; примем $A=7,0$ ккал/моль и, используя данные¹⁴, 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_{Ba} и x_{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_{Ba} в предположении, что $\delta=0$ при $p_{\text{Ba}}=2p_{\text{O}_2}$. Для этого подставим в (25) значение p_{M} из уравнения (24):

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

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_{Ba} , близкие к получаемым по (30).

Проведем аналогичные расчеты для окиси стронция. Выражение для константы диссоциации SrO имеет вид⁵²:

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

Экстремум давления пара SrO соответствует следующему значению p_{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_{Sr} и x_{Sr} при $\delta=0$ проанализируем вначале экспериментальную зависимость x_{O} от p_{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 механизмам⁴⁵. 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 величину

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_0 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:

$$x_{\text{O}} = 4,0 \cdot 10^{-6} p_{\text{O}_2}^{1/2} \exp(+9,0 \cdot 10^3/RT). \quad (38)$$

Зная K_0 и K_{SrO} , находим x_{Sr} по уравнению (33):

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

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

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

$$\lg x_{\text{Sr}} = \lg x_0 = -\frac{52,2 \cdot 10^3}{4,57T} + 1,08 - 0,41 \lg T. \quad (40)$$

На рис. 10 приведены расчетные изотермы растворимости избыточных Sr и кислорода в SrO при 1150°, а также экспериментальные данные⁴⁵

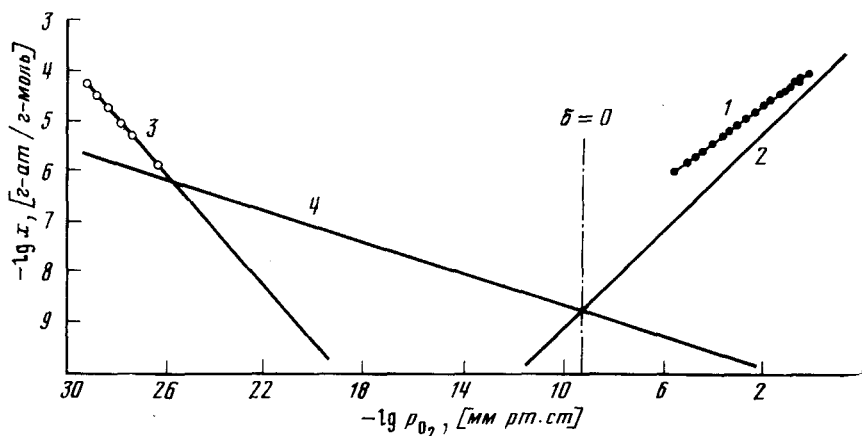


Рис. 10. Изотермы растворимости избыточного кислорода и стронция в SrO при 1150°: 1 — изотерма растворимости кислорода по⁴⁵; 2 — изотерма растворимости кислорода в виде комплексов $(\text{O}_2^{2-})_{\text{TB}}$, рассчитанная по уравнению (35); 3 — изотерма растворимости Sr по²⁸, соответствующая образованию $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$; 4 — изотерма растворимости Sr в SrO, рассчитанная по уравнению (36) и соответствующая образованию в SrO дефектов типа $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$

о растворимости кислорода в SrO и данные²⁸ 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 (γ_M) определяется уравнением⁵³:

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

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

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

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

Подставляя (41) в (42), находим:

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

Для расчета величины α воспользуемся данными о растворимости М в МО, приведенными на рис. 1, и сведениями о давлении насыщенного пара твердых щелочноземельных металлов^{7, 25, 54}. Для BaO, SrO, CaO и MgO параметр α , согласно расчету, составляет 14,1; 18; 19 и 33 ккал/моль соответственно. Анализ уравнения (43) показывает, что если теплота сублимации М выше, чем α , то растворимость М в МО при заданном давлении пара уменьшается с ростом температуры. Сопоставление значений α с теплотами сублимации, составляющими для Ba⁷, Sr, Ca и Mg⁵⁴ 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 SrO²⁸ (см. рис. 1). Кстати, подобным же образом зависит от температуры растворимость атомов щелочных металлов в кристаллах их галогенидов⁵⁵. Для раствора Mg в MgO значения теплоты сублимации и α совпадают. Температурная зависимость растворимости в данном случае определяется отклонениями свойств реального раствора от свойств регулярного. По данным²⁶, 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 формуле⁷:

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

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 М. Несомненный интерес представляет и анализ поведения растворителя при

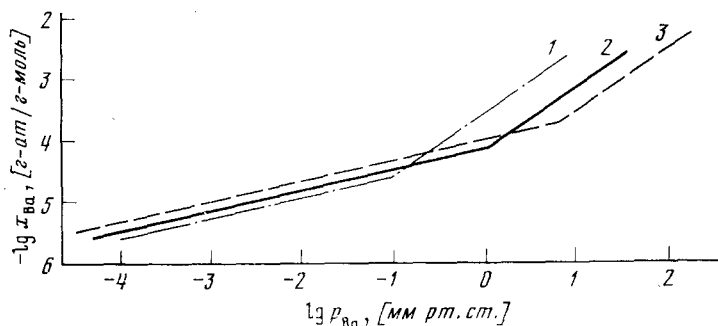


Рис. 11. Изотермы растворимости Ba в BaO, рассчитанные по уравнениям (27) и (40) для 1000° (1), 1200° (2) и 1400° (3)

увеличению в растворе концентрации избыточного металла. Используем уравнение Гиббса — Дюгема, приняв предварительно, что при высоких давлениях пара М система может рассматриваться как двухкомпонентная, состоящая из М и МО. 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; μ_i — химический потенциал компонента. В области давлений пара, в которой растворимость М в МО подчиняется закону Генри, давление пара МО на много порядков ниже $p_M^{26-29, 39, 52}$. 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 М в паровой фазе). Так как паровая фаза является идеальной, то

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

где $c_M^{\text{пар}} = n_M^{\text{пар}}/V^{\text{пар}}$ — молярная концентрация М 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_{MO}) впервые было выведено Гиббсом⁵⁶. Из него следует, что при $\beta < 1$ химический потенци-

ал МО и, следовательно, $p_{\text{МО}}$ растет с увеличением $p_{\text{М}}$ и содержанием избыточного М в МО; при $\beta=1$ химический потенциал остается в тех же условиях неизменным; наконец, он убывает при $\beta>1$. Из данных о растворимости М в МО следует, что для растворов Ва в ВаО, Sr в SrО и Са в СаО параметр $\beta>1$ и, следовательно, химический потенциал МО уменьшается при увеличении содержания в кристалле избыточного М. 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 ряда⁵⁷.

3. Область существования ВаО на $T-x$ -диаграмме

Измерения растворимости кислорода в ВаО, выполненные при низких температурах⁴² (рис. 4), дают положение линии солидус, ограничивающей область существования ВаО со стороны ВаО₂. Как видно из рис. 12, область существования ВаО увеличивается с температурой, по-видимому, вплоть до температуры эвтектики (составляющей, по данным⁵⁸, $\sim 800^\circ$). Эта часть линии солидус аналитически описывается уравнением⁴²:

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

При повышении температуры выше температуры эвтектики можно ожидать уменьшения растворимости из-за падения активности ВаО₂ в расплаве, находящемся в равновесии с фазой ВаО.

Несколько точек линии солидус, ограничивающей область существования фазы ВаО со стороны Ва, были получены Шрилем², Кейном³ и Либовитцем⁴, а также в работах^{24, 35, 39, 40}. Эти данные приведены на рис. 12. Температура эвтектики в системе ВаО—Ва по² составляет $\sim 710^\circ$. Из рис. 12 видно, что растворимость Ва в ВаО имеет ретроградный характер. Для проверки степени согласованности результатов работ^{2-4, 24, 25, 39, 40} рассчитаем положение линии солидус, используя уравнение (43), в котором $\alpha=14,1$ ккал/моль, а $(p_{\text{Ва}}^0)_{\text{тв}}$ определяется уравнением (44). Давление пара Ва над кристаллами ВаО, находящимися в равновесии с расплавом Ва, по данным² должно быть заметно ниже, чем давление насыщенного пара чистого жидкого Ва, так как ВаО заметно растворим в жидком Ва. Для расчета $p_{\text{Ва}}$ допустим, что раствор ВаО в Ва является идеальным. Растворимость ВаО в жидком Ва известна из работы². Результаты расчета приведены в табл. 3. Для температуры

ТАБЛИЦА 3

Растворимость Ва в ВаО, находящейся в равновесии с расплавом Ва

| T, °C | $(p_{\text{Ва}}^0)_{\text{ж}}^{25}$ мм рт. ст. | Содержание ВаО в расплаве Ва, мол. % ² | $p_{\text{Ва}}$ по линии ликвидус, мм рт. ст. | $(p_{\text{Ва}}^0)_{\text{тв}}^{24}$ мм рт. ст. | Растворимость Ва в ВаО, 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 ^{39, 40} (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 ВаО. Сравнение изотерм растворимости М в МО, приведенных на рис. 1, по-

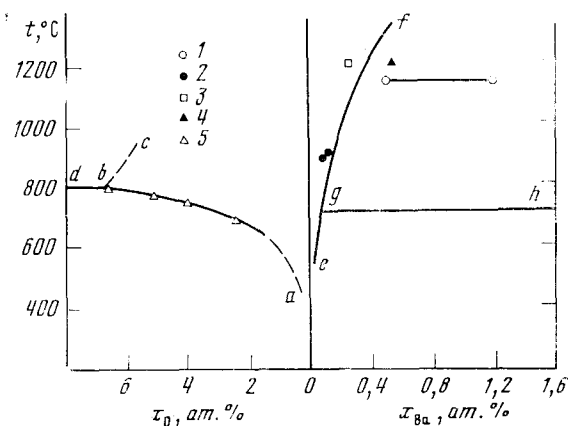


Рис. 12. Область существования ВаО (правее линии *abc*, левее линии *ef*): 1 — по ², 2 — по ³, 4, 3 — по ²⁴, 4 — по ³⁹, 5 — по ⁴²; линии *bd* и *gh* отмечают температуры эвтектических реакций

зволяет лишь указать на существование тенденции к уменьшению растворимости М в МО в ряду ВаО, SrО, СаО и MgО. То же наблюдается и в отношении растворимости кислорода в МО, как это видно из сопоставления растворимости его в ВаО и SrО (см. гл. I). Таким образом, область существования МО на $T - x$ -диаграмме сужается в направлении от ВаО к MgО.

4. $p - T - x$ -Диаграмма ВаО

Экспериментальные и расчетные данные о растворимости избыточных компонентов в ВаО удобно обобщить в виде $p - T - x$ -диаграммы, построенной в координатах $\lg p_{\text{Ва}} - 1/T$. Такая диаграмма приведена на рис. 13. В указанных координатах линия солидус со стороны Ва при низких температурах, когда растворимость ВаО в Ва мала, практически совпадает с линией, определяющей зависимость давления насыщенного пара чистого Ва от температуры. На рис. 13 она приводится по данным ^{24, 25}. При более высоких температурах, когда растворимость ВаО 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 ВаО и ВаО₂, построена с использованием уравнения (5), которое определяет величину p_{O_2} в этой области. Значение $p_{\text{Ва}}$ рассчитано по известной величине p_{O_2} и константе диссоциации ВаО ⁵² по уравнению:

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

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 BaO в различных областях диаграммы. Линия bb на диаграмме описывается уравнением (28) и соответствует минимуму давления пара над кристаллами BaO. Линия dd описывается уравнением (31) и определяет условия существования кристаллов BaO стехиометрического состава. Линия cc отмечает изменение закона рас-

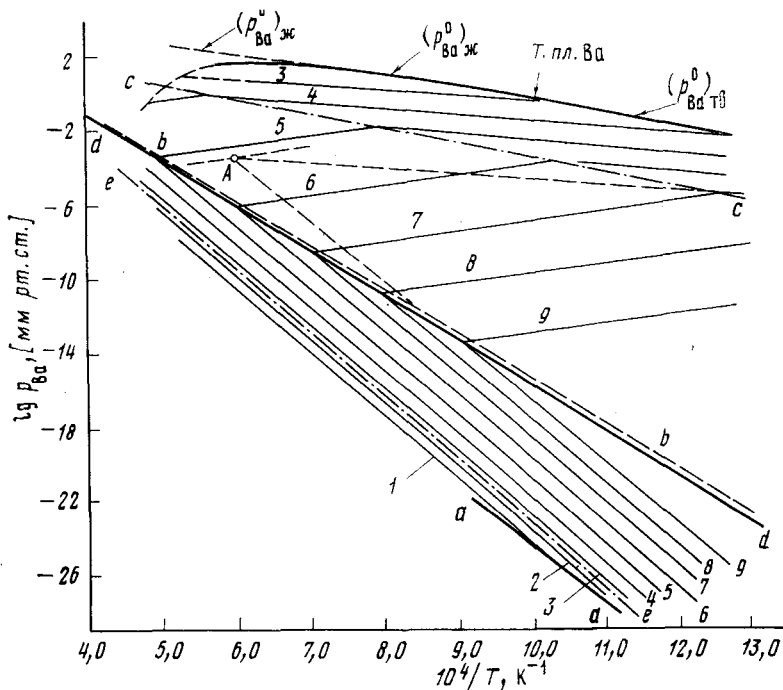


Рис. 13. p — T — x -Диаграмма BaO, содержащего избыточный Ba и кислород в объеме кристаллов. Цифры у изоконцентрат — показатели степени числа 10^{-n} , равного концентрации растворенного компонента

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

Ниже линии dd приведены изоконцентраты избыточного кислорода. При концентрации его в BaO выше $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ характер распределения кислорода между 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 BaO в условиях, соответствующих точке A на диаграмме, содержит: $8 \cdot 10^{-6}$ избыточного Ba в форме, которой отвечает закон распределения (29); $1 \cdot 10^{-7}$ избыточного Ba 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 ВаО с тем или иным содержанием избыточных компонентов в той или иной форме. $p-T-x$ -Диаграмма иллюстрирует взаимнооднозначное соответствие между составом нестехиометрических кристаллов в равновесных условиях и условиями их приготовления, полностью определяемыми давлением пара Ва (или 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 полуколичественная. 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 работы⁵⁹, где исследована диффузия бария в ВаО при температуре $>1400^\circ$, возможно изменение закона распределения кислорода между паром и кристаллами ВаО. Коэффициент диффузии бария в этих условиях, как оказалось, становился пропорциональным $p_{O_2}^{1/6}$. Нельзя исключить и возможность изменения характера распределения Ва и O_2 при низких температурах.

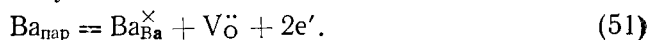
IV. ПРИРОДА СОБСТВЕННЫХ АТОМНЫХ ДЕФЕКТОВ В МО

Обзор электрофизических и оптических свойств МО по работам, выполненным вплоть до последнего времени, содержится в монографиях Крегера⁶⁰, Кофстада⁶¹ и Третьякова⁶². Крегер на основании этих работ дал (в виде диаграмм) два возможных варианта равновесия дефектов в ВаО; в последующих работах^{61, 62} 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 Крегером⁶⁰.

1. Дефекты в ВаО

Из изотерм растворимости Ва в ВаО (рис. 1) следует, что атомы Ва, растворенные в ВаО при низких давлениях пара Ва (при 1200° — ниже 1 мм рт. ст.), диссоциируют на несколько частиц. В этих условиях, согласно данным^{4, 5}, образуются центры окрашивания, скорость диффузии которых мала, что указывает на вакансионную природу возникающих дефектов. Это подтверждается данными⁶³ о сжатии решетки ВаО и отмеченным в²¹ отсутствием зависимости спектров поглощения кристаллов ВаО от природы растворяемого в них щелочноземельного металла. Согласно Тиммеру⁶ и Крегеру⁶⁰, растворение Ва вероятнее всего протекает по следующему механизму:



работ^{9, 24}, избыточный Ва располагается в междузлиях:

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

или образуется раствор «молекул» Ba_2O в BaO :

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

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 Ва приведет к возникновению нейтральных кислородных вакансий, являющихся, подобно F -центрам в щелочно-галогидных кристаллах⁶⁰, центрами окрашивания в красных кристаллах BaO :

$$\text{Ba}_{\text{пар}} = \text{Ba}_{\text{Ba}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\times}, \quad K_{56} = [\text{V}_{\text{O}}^{\times}]/p_{\text{Ba}}. \quad (56)$$

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

Как и при растворении Ва, при растворении кислорода в BaO наблюдается несколько механизмов внедрения. При сравнительно низких давлениях кислорода и, следовательно, небольшом содержании растворенного в 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 BaO в виде перекиси. В первом случае в принципе возможны следующие квазихимические реакции растворения⁴⁷:

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

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

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^{43, 47}. Поэтому в⁴³ было высказано предположение, что при растворении кислорода преимущественно протекает процесс образования перекиси бария:

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

где a_{BaO} — активность BaO , равная ~ 1 ; γ_{BaO_2} — коэффициент активности BaO_2 , растворенного в BaO (так как раствор BaO_2 в BaO является разбавленным, то значение γ_{BaO_2} постоянно при данной температуре). Несколько позже к такому же выводу пришли авторы⁴⁷.

В связи с принципиальным значением этого вопроса рассчитаем энthalпии различных процессов, происходящих при растворении кислорода в BaO с образованием твердого раствора BaO_2 в 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 энthalпии реакции

(ΔH_p) образования BaO_2 , а член $(-RT^2 \partial \ln \gamma_{\text{BaO}_2} / \partial T)$ есть дифференциальная молярная теплота растворения BaO_2 в 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) $RT^2 \partial \ln x_{\text{BaO}_2} / \partial T = -9,1$ ккал/моль, согласно работе⁴² энтальпия реакции (59) составляет $-18,8$ ккал/моль. Отсюда $\Delta \bar{H}_{\text{BaO}_2} = 9,7$ ккал/моль. Таким образом, сам процесс растворения BaO_2 в BaO является эндотермическим, что и следовало ожидать, учитывая большие положительные отклонения от идеальности раствора BaO_2 в BaO . Однако суммарный тепловой эффект растворения кислорода в BaO является экзотермическим из-за большой величины экзотермического теплового эффекта реакции (59).

Согласно⁴⁷, процесс (58) означает образование в решетке BaO связанных пар атомов кислорода:



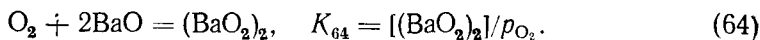
($\text{O}_{\text{тв}}^{2-}$ — анион в узле кристаллической решетки BaO), которые должны располагаться вдоль направления (100) в кристаллической решетке BaO . По мнению авторов⁴⁷, в результате образования указанных комплексов должно происходить расширение кристаллической решетки BaO . Рассчитанное ими 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 BaO_2 ⁶⁴. Оба иона O^{2-} , входящие в комплекс, идентичны благодаря некоторому смещению находящегося в узле иона 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_{O_2} . Выполненные недавно измерения⁵⁹ коэффициента самодиффузии Ba в BaO при сравнительно высоких давлениях кислорода подтверждают механизм (62). Авторы⁵⁹ нашли, что при $900-1400^\circ$ коэффициент самодиффузии Ba не зависит от p_{O_2} в изученном интервале давлений от $1 \cdot 10^{-5}$ до 1 атм.

При высоких концентрациях кислорода в BaO (непосредственно вблизи линии солидуса) закон распределения кислорода между 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_{O_2} , что согласуется с экспериментальными данными⁴². Следует, однако, заметить, что хотя экспериментальные данные и термодинамические расчеты приводят к выводу, что при взаимодействии кислорода с MO 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, 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 МО, или процессов образования ионизированных дефектов^{65, 66}. 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-

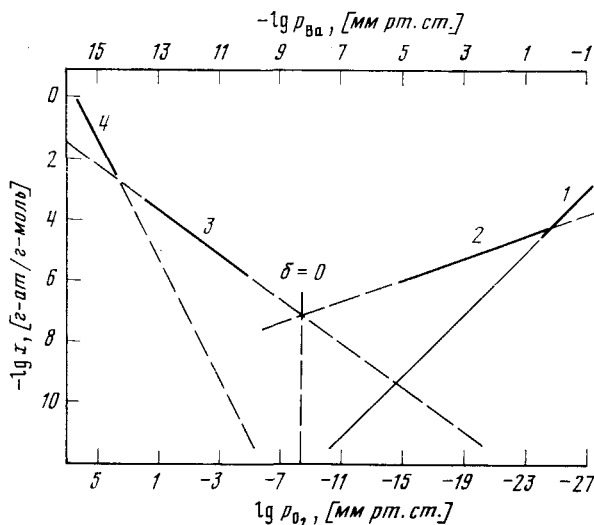


Рис. 16. Изотермы растворимости избыточных Ba и кислорода в BaO при 1200°: 1 — V_O^x , 2 — V_O^\bullet , 3 — комплексы $(O_2^{2-})_{TB}$, 4 — комплексы $(2O_2^{2-})_{TB}$

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 SrO⁶⁷ и Ba в BaO⁵⁸, измерения спектров поглощения аддитивно окрашенных кристаллов SrO²⁸ и BaO²⁹. Изложенное выше, а также данные исследований кристаллов галогенидов щелочных металлов⁶⁰ позволяют сделать заключение о подобии типов собственных точечных дефектов в кристаллах веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду.

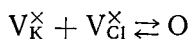
Диаграммы равновесия дефектов в МО, приведенные на рис. 16 и 10, заметно отличаются от предложенных Крегером (см. рис. 14, 15). По нашему мнению, особенно важное значение среди прочих имеют два отличия: первое касается природы дефектов в кристалле МО стехиометрического состава, другое связано с фактом преобладания в МО 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 Крегером⁶⁰, стехиометрия BaO обусловлена равенством концентраций V_{Ba}'' и $V_O^{\bullet\bullet}$ или V_{Ba}' и V_O^\bullet , образующихся в результате теплового разупорядочения кристалла BaO. Из диаграммы рис. 14 и 15

видно, что в координатах $\lg x_i - \lg kp_M$ (где $kp_M = [V_O^\times]$) изотермы растворимости V_M'' и V_O^\bullet (или V_M' и V_O^\bullet) зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси абсцисс через точку пересечения указанных изотерм (в которой $\delta=0$). Симметрия изотерм характерна для всех диаграмм, предложенных Крегером⁶⁰ 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 средой⁶¹. При таком подходе (например, в случае френкелевского беспорядка) соотношение концентраций вакансий и междузельных атомов должно быть 1:1.

Однако такая идеализированная картина далека от реальности. Как справедливо отмечает Свелин⁹⁴, в действительности такое соотношение не обязательно, и концентрация вакансий может совершенно не коррелироваться с концентрацией междузельных атомов. Независимым источником вакансий может являться поверхность кристалла, а междузельных 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 вида⁶⁰:



в условиях термодинамического равновесия кристаллов галогенидов щелочных металлов с собственным паром экспериментально обнаружены⁶⁰ V_{Cl}^\times и $(V_K^\times)_2$, тогда как V_K^\times не найдены.

Подобным же образом, как следует из приведенных выше экспериментальных данных, стехиометрия BaO обусловлена равенством концентраций «несимметричных» дефектов, предположительно V_O^\bullet и $(O_2^{2-})^{1, 43, 47, 60}$. Исследования механизма образования дефектов в кристаллах окислов щелочноземельных металлов¹¹⁻¹⁴ показали, что источником существующих в объеме кристаллов дефектов является их поверхность.

Из изложенного выше следует, что существование пар «симметричных» дефектов типа дефектов по Шоттки⁶⁹, Френкелю⁶⁸ или антиструктурных⁶⁰, 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 компоненты⁷⁰. 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, Ва, ВаО₂ в ВаО). 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 энтальпии 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 МО₂ (см. уравнение (59)) и в атомарном виде (см. уравнения (57), (58)). Как было показано выше (см. (61)):

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

Аналогично, для реакции растворения кислорода в атомарном виде имеем:

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

где $\Delta H_{\text{дисс}}$ — теплота реакции диссоциации молекул О₂ на атомы, $\Delta \bar{H}_{\text{O}}$ — 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 МО₂ имеем $(\partial \ln x_{\text{МО}_2}/\partial T) < 0$, так как $\Delta H_p \ll 0$. Для раствора атомарного кислорода можно ожидать, что $(\partial \ln x_{\text{O}}/\partial T) > 0$, 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 МО₂. При высоких температурах первый может стать преобладающим; в этом случае изобара растворимости, построенная в координатах $\ln x_{\text{O}} - 1/T$, 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 Ва, 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.

У. 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 статей⁷¹⁻⁷³ 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^{11, 12, 74-76}. Появление новых данных о составе поверхности кристаллов МО^{36, 37} и о влиянии паров щелочно-земельных металлов на эмиссию и электропроводность оксидного катода^{13, 14, 77-79} 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^{31, 32}, позднее — в работах^{11, 33}. В работах^{36, 37} проведено систематическое исследование изотерм адсорбции Ва на поверхности ВаО и Sr на поверхности SrO^{36, 37} 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^{36, 37, 47}. 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 поверхности³⁸:

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

где Γ_M — количество адсорбированного вещества, г-ат/см²; A, B — постоянные при данной температуре параметры. Уравнения изотерм адсорб-

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

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

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

$$\Gamma_{Sr} = 6,6 \cdot 10^{-13} \lg p_{Sr} + 8,7 \cdot 10^{-12} \quad (\text{при } 1150^\circ \text{ для Sr на SrO}). \quad (68)$$

Изостерическая теплота адсорбции³⁸ Ba на BaO, ориентировочно оцененная по двум изотермам, определяется уравнением:

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

Как показано в³⁸, 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-

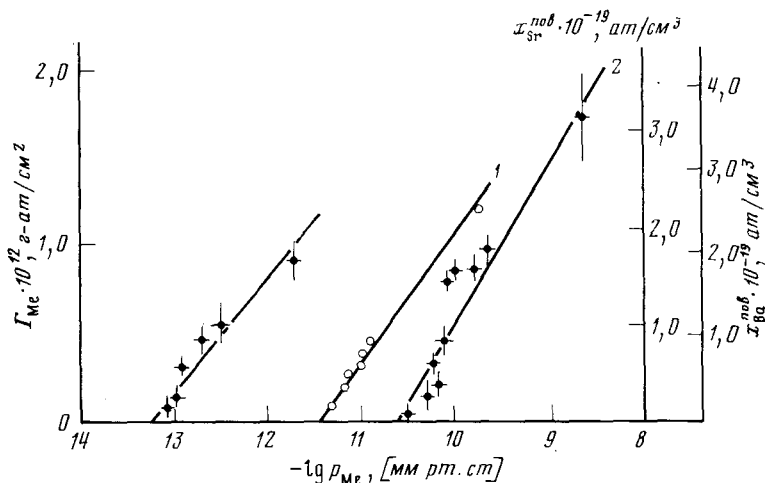


Рис. 17. Изотермы адсорбции М на МО: 1 — Ba на BaO при 1000° по³⁶; 2 — Ba на BaO при 1150° по³⁶; 3 — Sr на SrO при 1150° по³⁷

порциональны абсолютной температуре, а зависимость от Γ_M линейна. Указанные требования приблизительно выполняются для изотерм адсорбции М на МО.

Адсорбцию М на поверхности МО можно рассматривать как растворение избыточного металла в поверхностном слое МО толщиной в 1—3 молекулярных слоя (это является обычным приемом при анализе состава поверхности растворов⁸⁰). При этом концентрация М на поверхности в расчете на монослой МО (x_M^{nob}) имеет порядок 10^{19} см^{-3} (см. рис. 17). В этих же условиях концентрация избыточного М в объеме кристаллов BaO и SrO составляет всего $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Для понимания электронных процессов, протекающих в образцах МО с высокоразвитой поверхностью, представляется важным сравнить, как изменяются составы поверхности и объема кристаллов МО 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 квазиизбыточных 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 квазиизбыточных M и O , находится при существенно меньших давлениях кислорода, чем аналогичная точка для локализованных на поверхности квазиизбыточных 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.

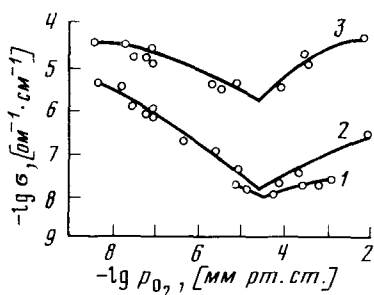


Рис. 18. Зависимость проводимости BaO от p_{O_2} по данным работы⁸²: 1 — при 617°, 2 — при 637°, 3 — при 757°

Измерения электропроводности (σ) поликристаллических образцов окислов щелочноземельных металлов^{82, 83} и их твердых растворов⁸⁴ показали, что на изотермах зависимости σ 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 σ 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} ⁸² (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 полупроводниках⁸¹, 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 неодинаково⁷⁵. Согласно Волькенштейну⁸¹, высокая концентрация доноров ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$) на поверхности кристаллов МО позволяет рассматривать ее с точки зрения электронных свойств как «квазиизолированную» от объема. Существование таких поверхностей впервые теоретически предсказано Бардиным⁸⁵; оно также обнаружено экспериментально для ряда полупроводников: найдено⁸¹, 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^{13, 14}.

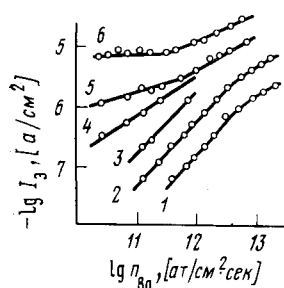


Рис. 19. Изменение тока термоэлектронной эмиссии (I_0) SrO в зависимости от величины потока пара Ва при температуре катода: 317° (1), 347° (2), 422° (3), 482° (4), 537° (5), 607° (6) по данным работы¹³.

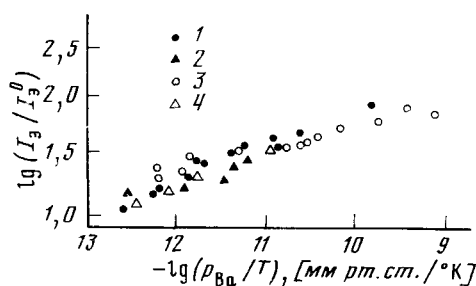


Рис. 20. Относительное увеличение эмиссии (BaSr)O в зависимости от p_{Ba} при 800° по данным работы⁷⁹ для четырех серий опытов (1—4)

77—79, 86—90, 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^{13, 14, 78}. В работе¹³ 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_0). 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. Измерения¹⁴ в условиях малых потоков Ва показали, что I_0 находится в прямой зависимости от концентрации атомов Ва на поверхности оксидного покрытия (рис. 19). Аналогичные результаты получены при измерении I_0 оксидных катодов в потоке Ва^{86—90}.

В отличие от описанных выше измерений эмиссии, которые проводились в явно неравновесных условиях, в работах⁷⁹ и⁷⁷ изучено влияние пара Ва на свойства оксидного катода в условиях, близких к равновесным. Исследования зависимости тока эмиссии оксидного катода от p_{Ba} показали⁷⁹, что I_0 весьма слабо меняется с изменением p_{Ba} (рис. 20). Схожие результаты получены в⁷⁷ при исследовании электропроводности и термо-э. д. с. оксидного покрытия из ВаО. Авторы работы⁷⁷ исходили из положения^{91, 92}, согласно которому при высоких температурах

(>800 K) 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 $>700^\circ$ электропроводность (как и I_0 , см. ⁷⁹) 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 ⁷⁷, соответствует высокой концентрации электронов в кристалле ($\sim 10^{19}$ см⁻³). Поскольку концентрация донорных центров в объеме BaO на несколько порядков ниже, авторы ⁷⁷ 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_0 и σ 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° $\Gamma_{\text{Ba}}=0$ при $p_{\text{Ba}}=2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., при 1000° $\Gamma_{\text{Ba}}=0$ при $p_{\text{Ba}}=2 \cdot 10^{-12}$ мм рт. ст. (см. рис. 17). Используя константу диссоциации BaO (уравнение (27)), рассчитаем соответствующие этим значениям p_{Ba} значения давления кислорода: при 1150° $p_{\text{O}_2}=7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., при 1000° $p_{\text{O}_2}=2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Этот результат объясняет хорошо известный экспериментальный факт ⁷², 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 ^{75, 76} и Залом ⁹³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Берденникова. Количественное определение щелочно-земельного металла в оксидном катоде. Техника завода «Светлана», ГЭП, 3, 2, 6 (1932).
2. W. Schriel, 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. Пукс, 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. Holterman, 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. Зефиоров, Атомиздат, М., 1965.
53. C. D. Thurmond, C. D. Struthers, J. Phys. Chem., 5, 831 (1953).
54. Ан. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, М., 1961.
55. H. Rögner, 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. Креггер, Химия несовершенных кристаллов, М., «Мир», 1969.
61. П. Кофстад, Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах 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. Хариш, А. В. Вишняков, Неорган. материалы, 11, 1206 (1975).
71. Г. Герман, С. Вагенер, Оксидный катод, ГТИ, М., 1949.
72. Б. Я. Мойжес, Физические процессы в оксидном катоде, «Наука», М., 1968.
73. A. S. Eisenstein, Adv. Electron., 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. Häufte, 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. Свеллин*, Термодинамика твердого состояния, «Металлургия», М., 1967, стр. 205.

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