

Монохроматизация и снижение расходимости рентгеновского излучения

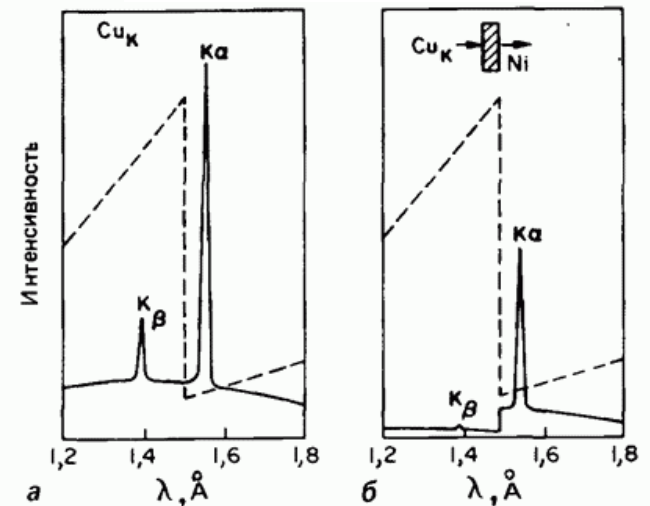
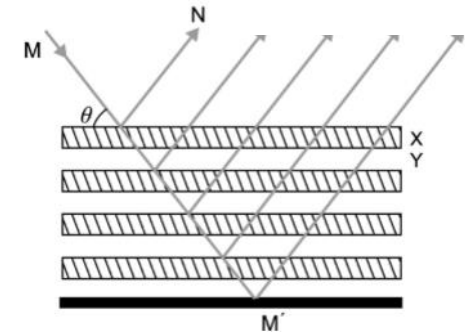
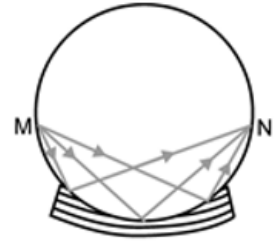
Способы получения монохроматического излучения ($\lambda = \text{const}$)

1. Монохроматоры - большие монокристаллы, изгиб монохроматоров способствует фокусировке лучей.

2. Многослойные тонкоплёночные структуры – состоят из тонких слоёв веществ, которые имеют различные коэффициенты поглощения. Разность хода лучей, отраженных от пары слоёв равна целому числу длин волн.

3. Рентгеновские фильтры – фильтр избирательно поглощает основную часть спектра и пропускает только $K\alpha$ составляющую. Вещество фильтра имеет К-скачок поглощения между $K\alpha$ и $K\beta$ линиями спектра. Фильтры изготавливаются из элементов, имеющих порядковый номер (Z) на единицу меньше Z металла анода рентгеновской трубки. **Fe** анод ($Z=26$) – фильтр Mn ($Z=25$), **Cu** (29) – Ni(28), **Mo**(42) – Zr(41).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$



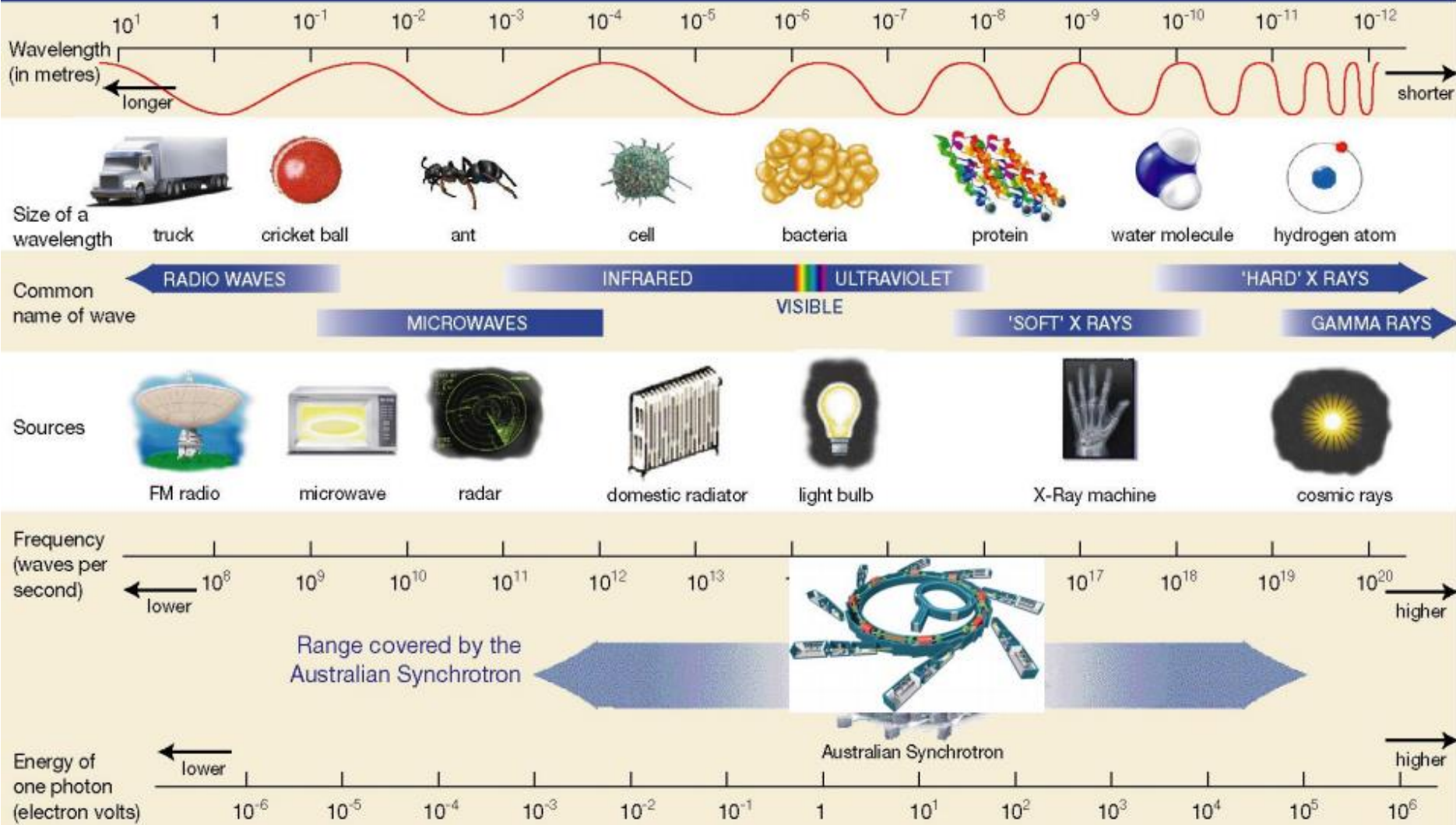
Сравнение спектров $Cu_{K\alpha}$ излучения до и после прохождения через никелевый фильтр.

Использование синхротронного излучения



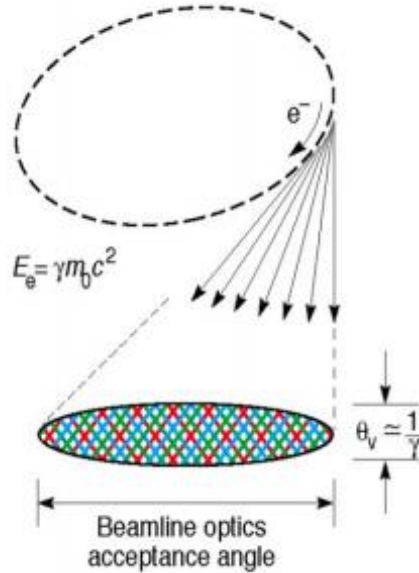
- **Синхротронное излучение (СИ)** – это электромагнитное излучение, испускаемое релятивистскими заряженными частицами (электронами, позитронами) при их движении по круговой орбите под действием постоянного магнитного поля. Экспериментально это излучение впервые было обнаружено на синхротронах, поэтому и получило название синхротронного. Широкий непрерывный спектр СИ гораздо шире, чем спектр рентгеновской трубки, и его яркость выше излучения рентгеновской трубки в $10^{12} - 10^{16}$ раз. Высокая интенсивность СИ позволяет значительно увеличить интенсивность дифракционных рефлексов, сократить время дифракционного эксперимента и изучать быстро протекающие процессы.

The Electromagnetic Spectrum

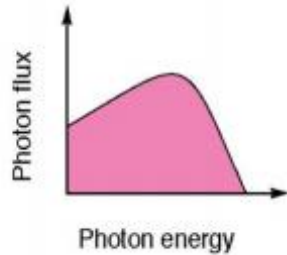


Источники синхротронного излучения

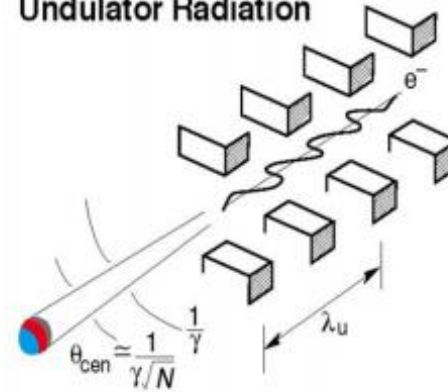
Bend-Magnet Radiation



BM



Undulator Radiation

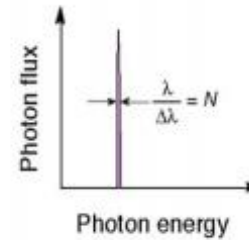


$$\lambda_x = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right)$$

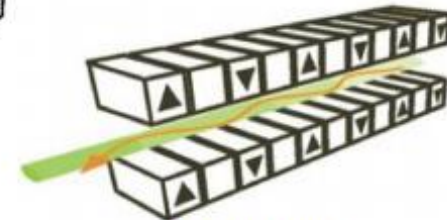
In the central radiation cone:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx \frac{1}{N}$$

$$\theta_{cen} \approx \frac{1}{\gamma/N}$$

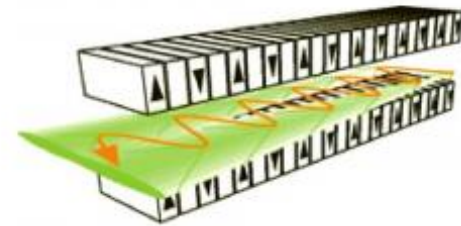


Insertion Devices



Undulator

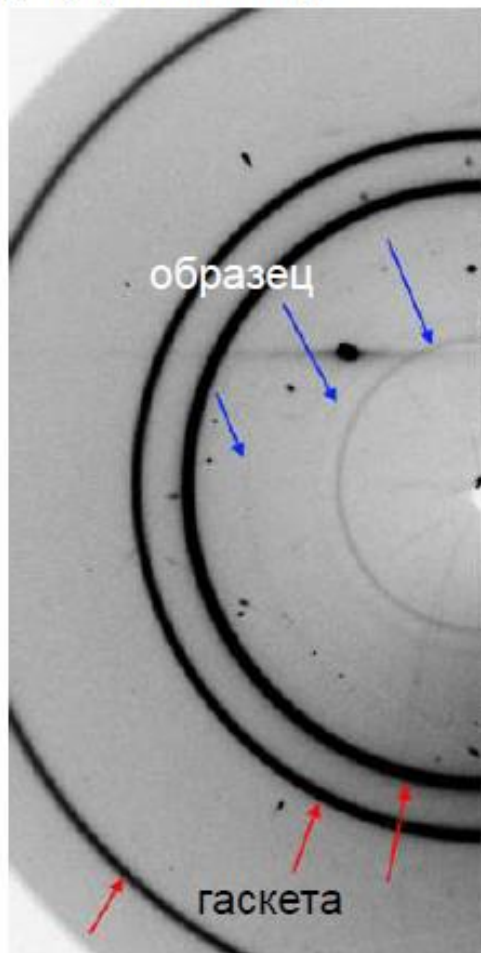
ID



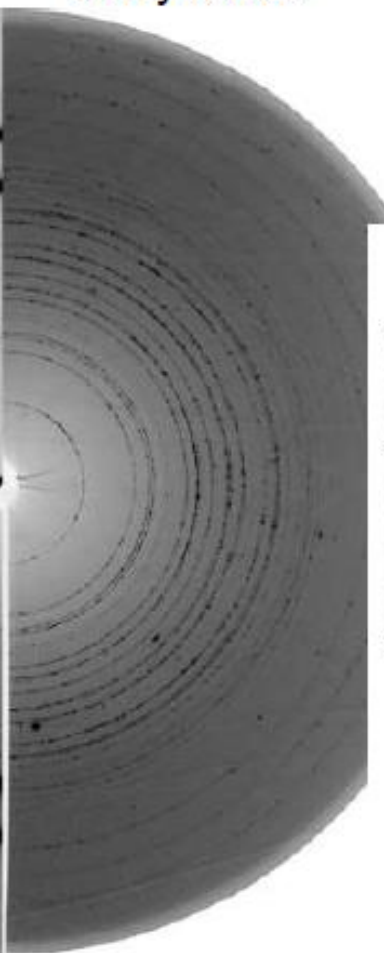
Wiggler

Роль синхротронного излучения

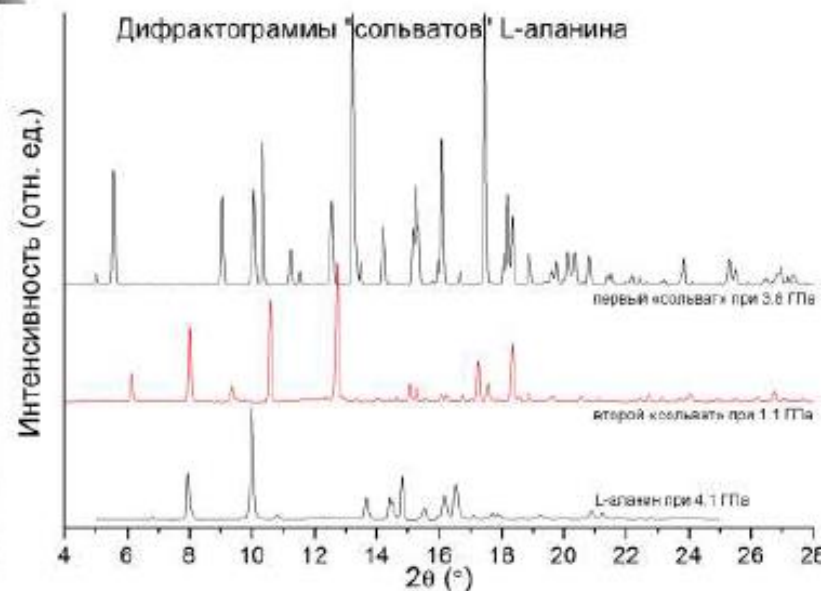
Лабораторный дифрактометр



Синхротронное излучение



- высокая яркость пучка
- узкий и коллимированный пучок
- выбор длины волны



Н. Туманов и др., 2010

Сравнительные характеристики дифракционных методов структурного анализа

| Характеристика | Рентгенография | Нейтроннография | Электроннография |
|--|--|--|--|
| Центры рассеяния | Электроны | Ядра атомов, спиновая плотность | Электростатическое поле кристалла |
| Порядок длин волн, Å | $10^{-1}-1$ | 1-10 | $10^{-2}-1$ |
| Амплитуды атомного рассеяния, Å | $10^{-4}-10^{-3}$ | 10^{-4} | 1 |
| Размеры (толщина) образца, мм | $10^{-2}-10^{-1}$ | 1-10 | $10^{-6}-10^{-3}$ (пленка) |
| Зависимость фактора от атомного номера | $f(0) \sim Z$ | $b(\sin\theta/\lambda) = b(0)$ (ядерный), нет зависимости от Z | $f(0) \sim Z^{1/3}$ |
| Достоинства метода | Удобство, доступность, практическая универсальность | Фиксация легких атомов (ядер) на фоне тяжелых, различение атомов с близкими Z и изотопов, изучение магнитной структуры | Малые размеры образца, возможность исследования структуры поверхности, фиксация легких атомов на фоне тяжелых |
| Недостатки метода | Относительно большой объем образца, практическая неразличимость атомов с близкими Z , трудность фиксации легких атомов на фоне тяжелых | Большой объем образца, малая доступность и высокая стоимость | Сильное взаимодействие электронов с веществом, специальные приемы приготовления образцов, недостаточные удобство и доступность |

Основные задачи дифракционных исследований

- Рентгенофазовый анализ
- Рентгеноструктурный анализ
- Исследование процессов (что происходит, с какой скоростью, какова морфология продуктов, механизмы превращений)
- Исследование размера частиц
- Исследование дефектов
- Исследование преимущественной ориентации
- Исследование свойств (тензоры термического расширения, упругого сжатия, др.)

Лекция 10

Дефекты в кристаллах

Тепловые точечные дефекты

План

- Классификация дефектов.
- Виды точечных дефектов. Тепловые точечные дефекты: механизмы образования, энергетика, примеры.

Дефект (от лат. defectus – недостаток, изъян) – это нарушение идеальной структуры кристалла.

Идеальных кристаллов не существует. Большинство свойств материалов определяется дефектами.

«Кристаллы как люди: именно несовершенства делают их интересными». Collin Humphreys

Дефект (от лат. defectus – недостаток, изъян) – это нарушение идеальной структуры кристалла.

Классификация дефектов (по Ван-Бюрену).

Нульмерные (точечные) дефекты – вакансии, межузельные атомы, примесные атомы, антиструктурные дефекты и т.д.

Одномерные (линейные) дефекты – цепочки точечных дефектов, дислокации, дисклинации.

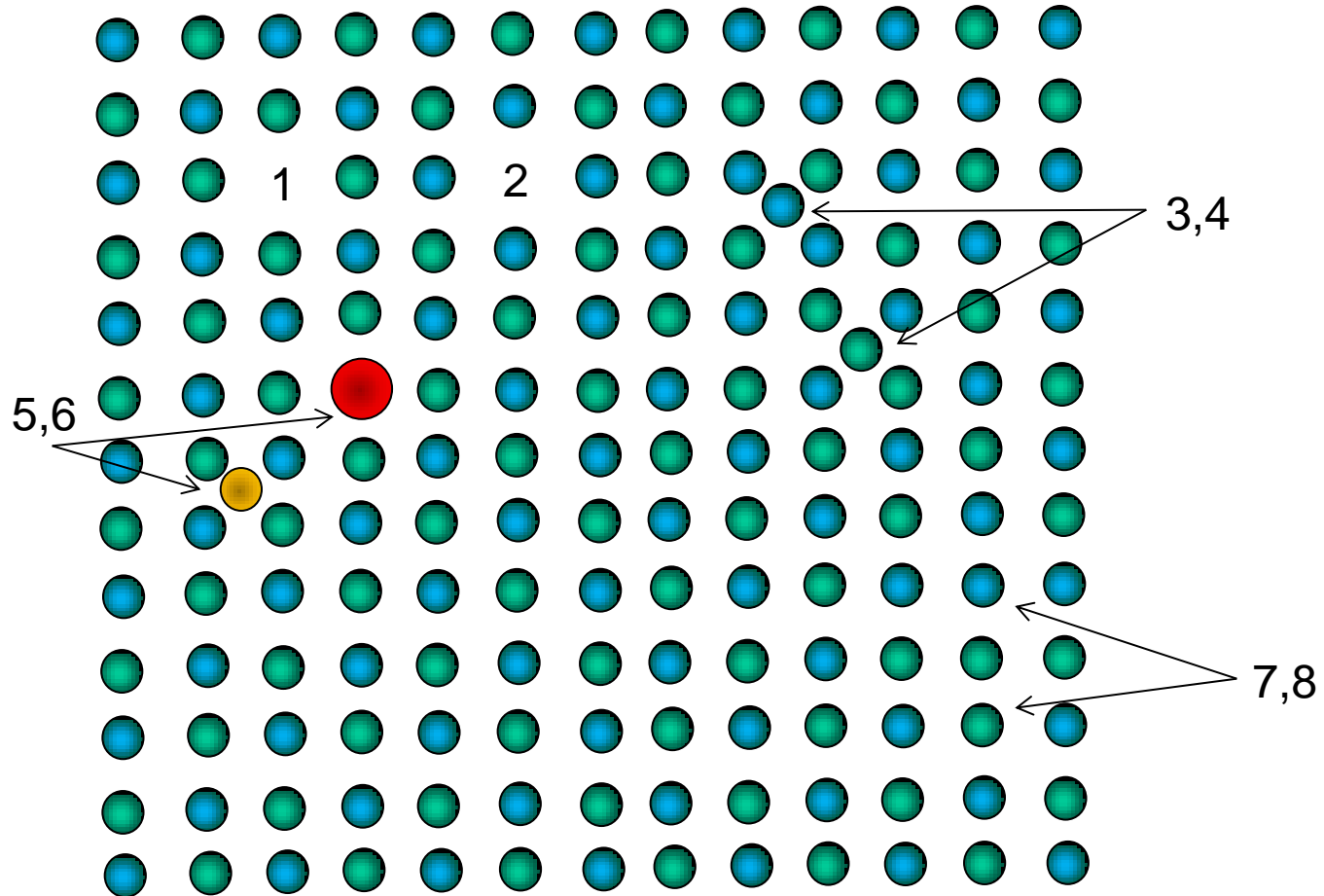
Двумерные (поверхностные) дефекты – дефекты упаковки, границы блоков мозаики, двойников, зерен, межфазные границы, поверхность кристалла.

Трёхмерные (объёмные) дефекты – поры, включения второй фазы.

Точечные дефекты

- *Вакансия* - отсутствие атома (иона, молекулы) в узле решётки.
- *Межузельный атом* – атом, смещенный из своего положения в межузельную позицию, которая в бездефектном состоянии незанята.
- *Примесный атом* – размещение атома примеси в узле (раствор замещения) или в межузельной позиции (раствор внедрения).
- *Антиструктурный дефект* – нахождение одного из атомов (молекул) кристалла в узлах «чужой» подрешётки.

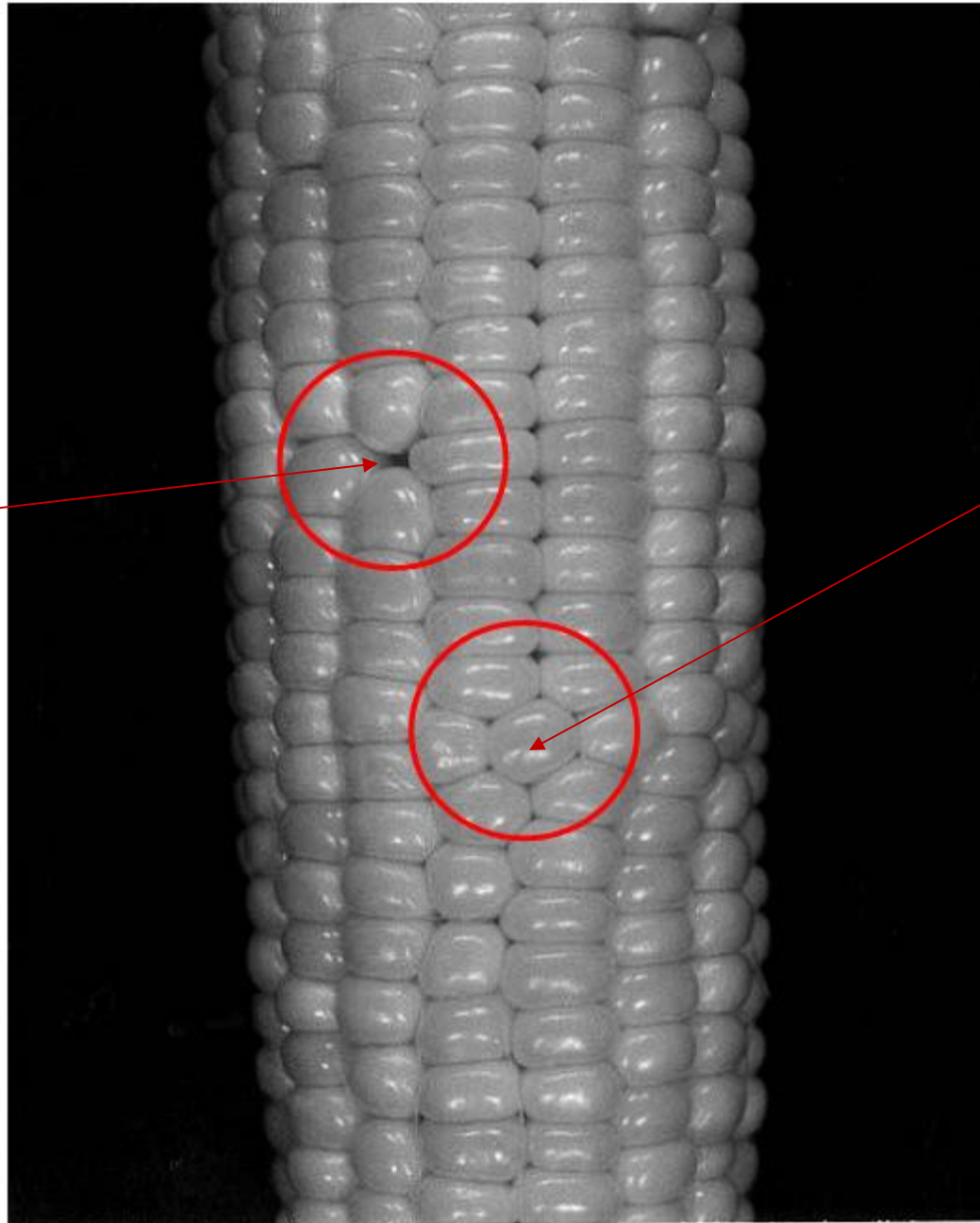
Точечные дефекты



Соединение АВ

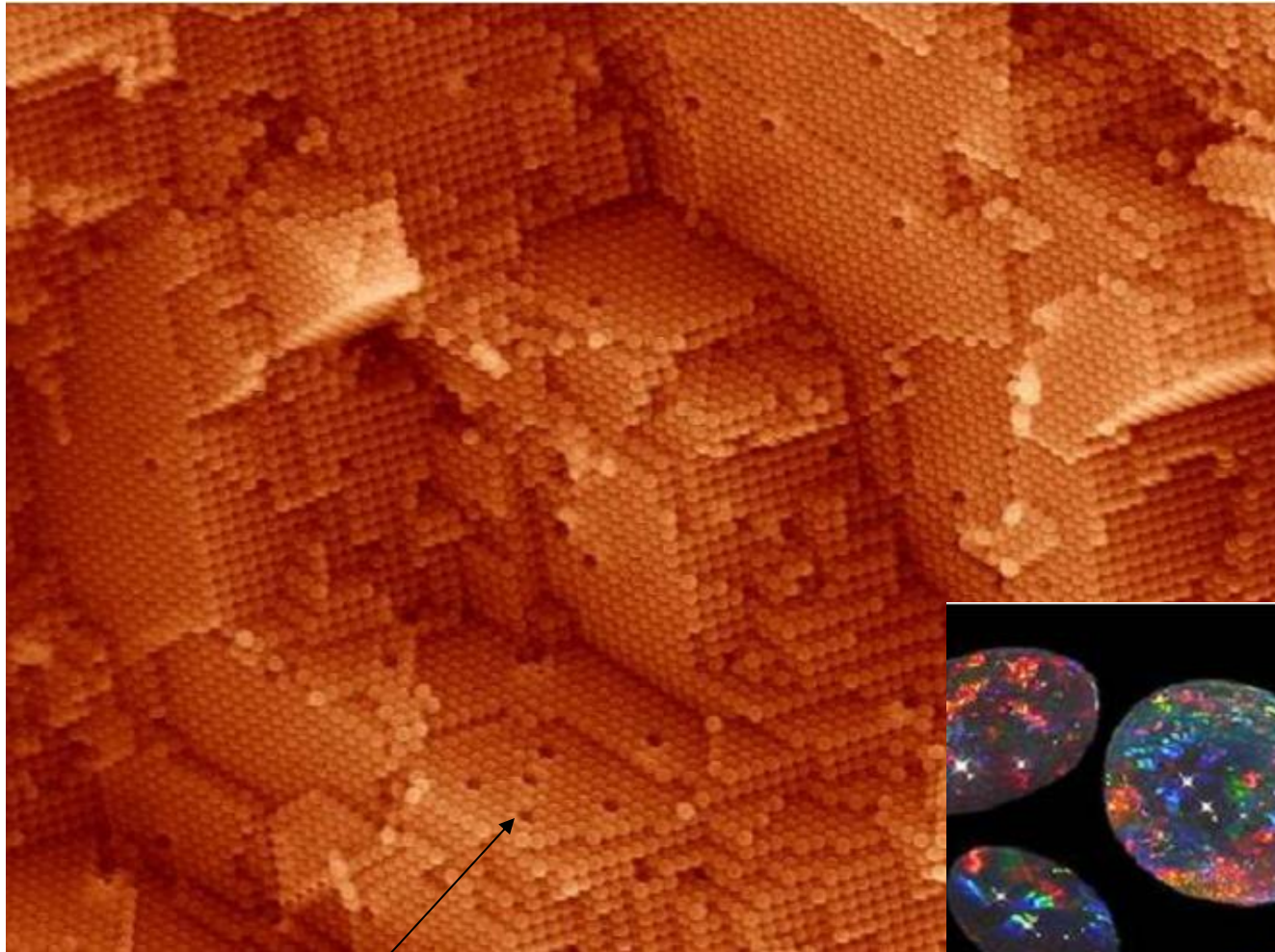
1- вакансия в подрешётке А; 2 - вакансия в подрешётке В; 3 - межузельный атом А; 4 - межузельный атом В; 5 - примесный атом замещения; 6 - примесный атом внедрения; 7,8 – антиструктурные дефекты

вакансия

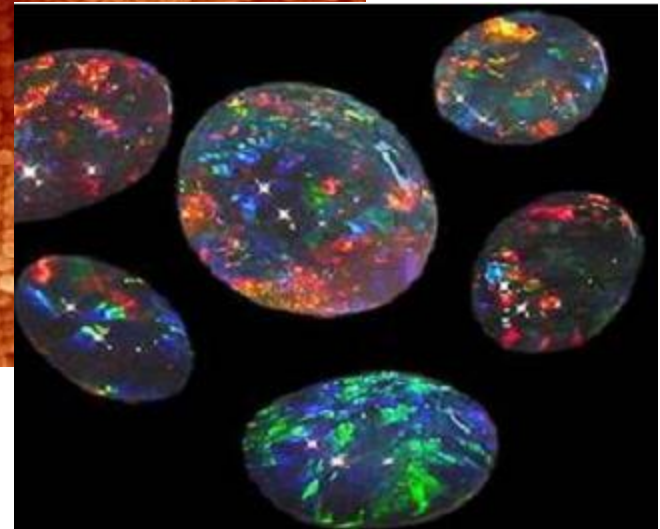
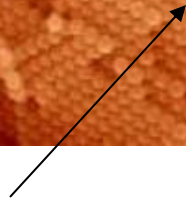


межузельный
атом

Фотонный кристалл.

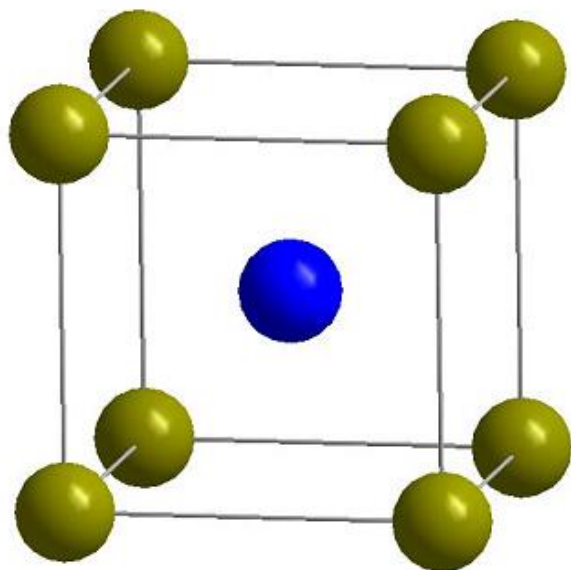


вакансия



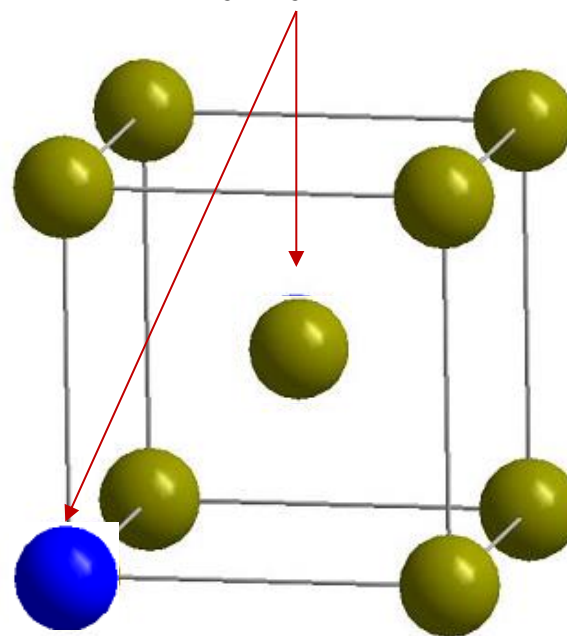
Антиструктурные дефекты

Исходная структура



β' -CuZn

Антиструктурный дефект



Собственные точечные дефекты

Собственные точечные дефекты – вакансии и межузельные атомы.

Причины образования

Тепловые дефекты

Обмен кристалла теплом с внешней средой приводит к образованию вакансий и межузельных атомов в результате тепловых флуктуаций. При $T=0$ К тепловых дефектов нет. Максимальная концентрация тепловых дефектов вблизи температуры плавления ($C \sim 10^{-5} - 10^{-4}$).

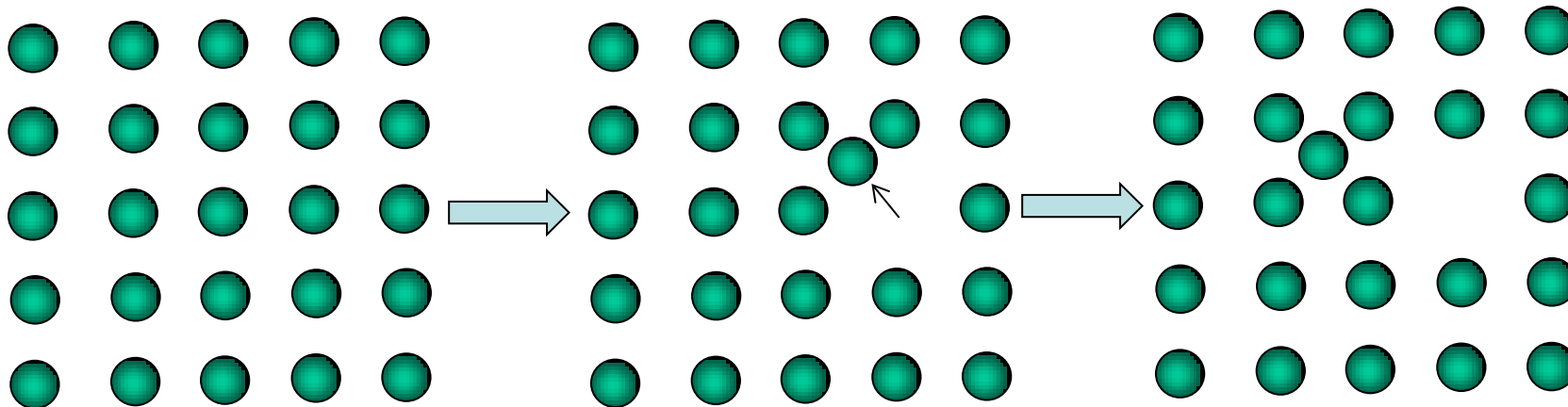
Дефекты нестехиометрии и дефекты, обусловленные присутствием примесных атомов.

Обмен кристалла веществом с внешней средой приводит к изменению химического состава кристалла. Отклонение химического состава от стехиометрического приводит к образованию вакансий и межузельных атомов - дефектов нестехиометрии. Присутствие в кристалле примесных атомов также может вызывать образование вакансий и межузельных атомов.

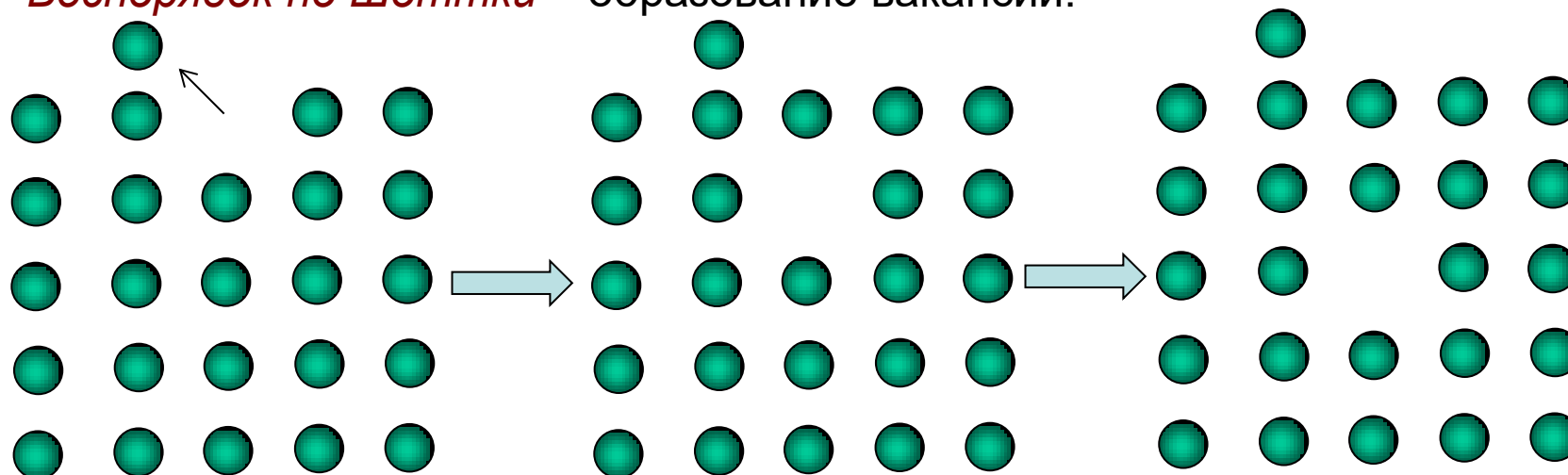
Тепловые точечные дефекты

Механизмы образования тепловых точечных дефектов

Беспорядок по Френкелю – образование вакансии и межузельного атома.

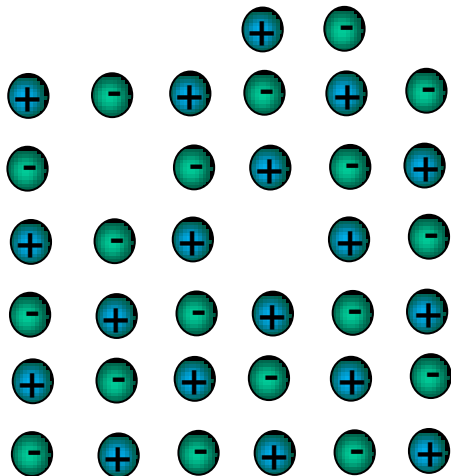


Беспорядок по Шоттки – образование вакансий.



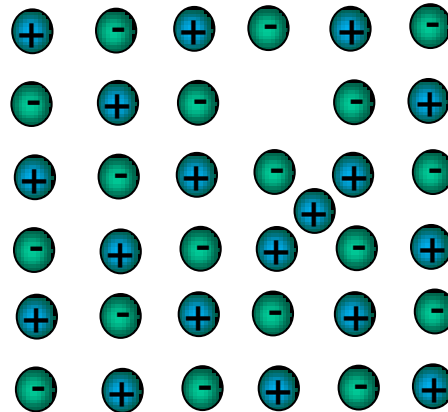
Ионные соединения

По Шоттки

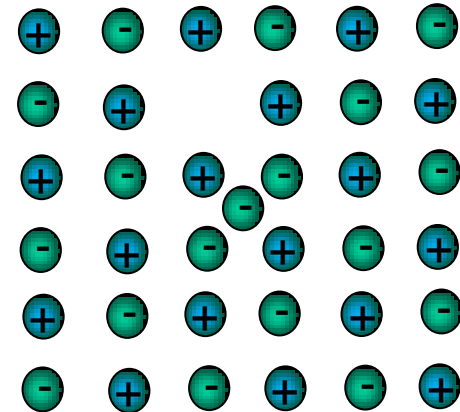


По Френкелю

в катионной подрешётке



в анионной подрешётке



Эффективный заряд – заряд дефекта по отношению к заряду структурного элемента бездефектного кристалла на месте которого этот дефект локализован. В идеальном кристалле каждый узел и междоузлие имеют нулевой заряд.

Эффективный заряд вакансии равен по величине и противоположен по знаку заряду покинувшего узел иона.

Эффективный заряд междоузельного иона совпадает по знаку и по величине с зарядом вошедшего в междоузлие иона.

Концентрация тепловых точечных дефектов

N - число атомов, n – число вакансий, $N+n$ – число кристаллографических узлов. Изменение энергии Гиббса при образовании n вакансий равно:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta H = n \cdot \Delta H_{ш}$$

$$\Delta S = n \cdot \Delta S_{кол} + \Delta S_{конф}$$

$\Delta S_{кол}$ – изменение колебательной энтропии, $\Delta S_{конф}$ – изменение конфигурационной энтропии.

$$\Delta S_{кол} = k \cdot Z \cdot \ln \frac{\nu_0}{\nu_1}$$

k – постоянная Больцмана; Z – координационное число;
 ν_0 – частота колебаний в идеальной решётке;

$$\Delta S_{конф} = k \cdot \ln W,$$

ν_1 – частота колебаний вблизи вакансии.

$$W = \frac{(N+n)!}{N! \cdot n!}$$

- число вариантов размещения N атомов и n вакансий по $N+n$ узлам

$$\ln N! = N \cdot \ln N - N$$

- формула Стирлинга

Концентрация тепловых точечных дефектов

$$\ln W = (N + n) \ln(N + n) - N \ln N - n \ln n$$

$$\Delta G = n \cdot \Delta H_{III} - T \cdot (n \cdot \Delta S_{кол} + k \cdot ((N + n) \ln(N + n) - N \ln N - n \ln n))$$

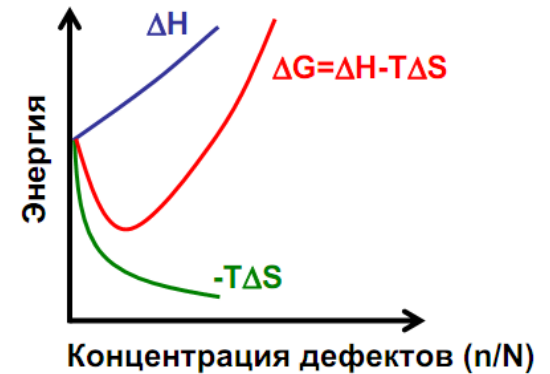
$$\left(\frac{d\Delta G}{dn}\right)_{T,N} = 0 = \Delta H_{III} - T \cdot \left(\Delta S_{кол} + k \ln\left(\frac{N+n}{n}\right)\right)$$

$$C_V = \frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta S_{кол}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{k \cdot T}\right)$$

$$\frac{\Delta S_{кол}}{k} \approx 1-2$$

$$\exp\left(\frac{\Delta S_{кол}}{k}\right) < 10$$

$$C_V \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{k \cdot T}\right) \quad - \quad \text{для оценки концентрации вакансий часто используют эту формулу}$$

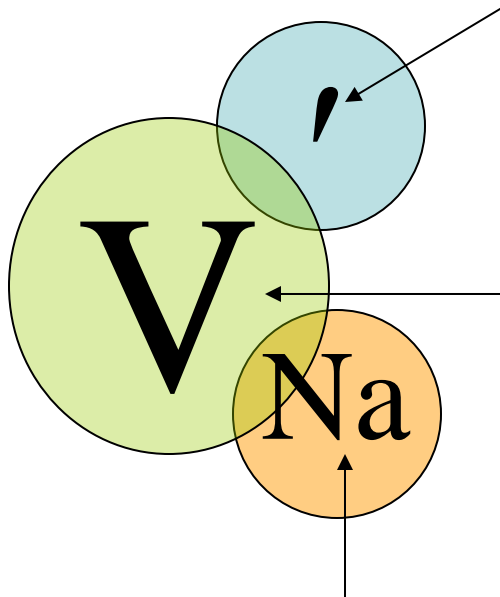


Образование тепловых дефектов уменьшает энергию кристалла и обусловлено увеличением конфигурационной энтропии .

При каждой температуре существует равновесная концентрация дефектов. Равновесная концентрация тепловых дефектов увеличивается с повышением температуры. При $T=0$ К тепловых дефектов нет. Максимальная концентрация тепловых дефектов вблизи температуры плавления ($C \sim 10^{-5} - 10^{-4}$).

Обозначения точечных дефектов по Креггеру-Винку

Верхний индекс – эффективный заряд. x – нейтральный, • – положительный, ' – отрицательный.



Прописная буква - тип дефекта: А, В,.....- атомы, V – вакансия (h – дырка, e – электрон).

Нижний индекс – в какой позиции находится дефект: A_A – атом в регулярном узле, A_B – атом в «чужой подрешётке, A_i – атом в междоузлии, V_i – свободное междоузлие.

Обозначения точечных дефектов по Креггеру-Винку

| Обозначение | Дефект | Примечания |
|------------------------------------|---------------------|---|
| «О» | - | Идеальный, неразупорядоченный кристалл. |
| A^x_A, X^x_X | - | Атомы в собственных позициях ионного соединения A^+X^- . |
| V'_A V''_A V^\bullet_X | вакансии | Отрицательно заряженная вакансия в подрешётке металла А. Двухкратно отрицательно заряженная вакансия в подрешётке металла А. Положительно заряженная вакансия в подрешётке неметалла Х. |
| A^\bullet_i X'_i | атомы в междоузлиях | Положительно заряженный атом металла А в междоузлии. Отрицательно заряженный атом неметалла Х в междоузлии |
| $V'_A + V^\bullet_X$ | Дефект Шоттки | Стехиометрический ионный кристалл: парные вакансии в металлической и неметаллической подрешётках. |

Обозначения точечных дефектов по Креггеру-Винку

| | | |
|--|---|--|
| $A_i^\bullet + V'_A$ $X'_i + V^\bullet_X$ | Дефекты по Френкелю: в катионной подрешётке; в анионной подрешётке (по анти-Френкелю) | Атом, смещенный из своего положения в межузельную позицию, которая в бездефектном состоянии незанята + вакансия. |
| B^x_A | Дефекты замещения | Замещение атомов решётки примесными атомами в узлах. |
| $A_B + B_A$ | Антиструктурные дефекты | Обмен атомов (ионов) между подрешётками. |
| h^\bullet | Дырочные носители заряда | Недостаток электронной плотности, локализованный в решётке. |
| e' | электроны | Избыток электронной плотности, или свободные электроны. |

Квазихимический подход

Дефекты рассматриваются как квазичастицы, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества окружающих данную позицию «противо»узлов (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешётке и наоборот).

Принципы написания квазихимических уравнений:

- *Принцип постоянства отношения количества узлов разного сорта кристаллической решётки* : отношение числа кристаллографических узлов разного сорта в кристаллической решётке данного соединения всегда постоянно независимо от действительного состава вещества.
- *Принцип электронейтральности кристалла.*

Примеры написания квазихимических уравнений:

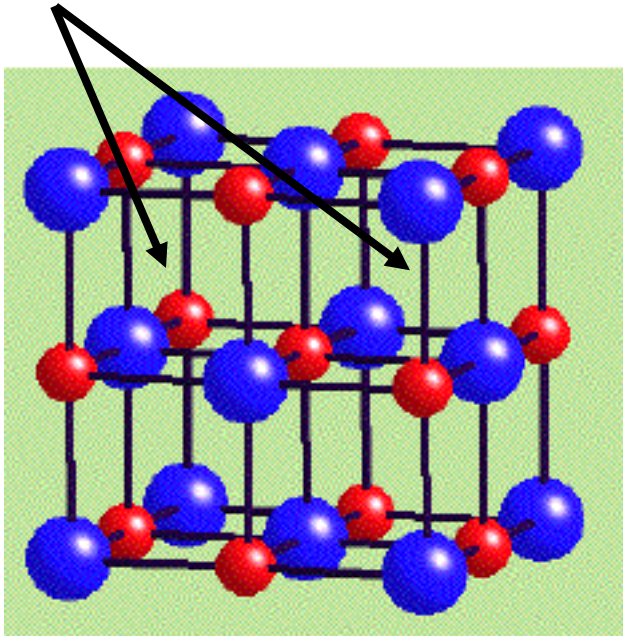
- Дефектность по Шоттки в кристалле A^+X^- :
$$\langle\langle O \rangle\rangle \leftrightarrow V'_A + V^\bullet_X$$
- Дефектность по Френкелю в катионной подрешётке в кристалле A^+X^- :
$$\langle\langle O \rangle\rangle \leftrightarrow A^\bullet_i + V'_A$$
- Дефектность по Френкелю в анионной подрешётке (по анти-Френкелю) в кристалле A^+X^- :
$$\langle\langle O \rangle\rangle \leftrightarrow X'_i + V^\bullet_X$$

Примеры веществ дефектных по Шоттки, Френкелю в катионной и анионной подрешётках.

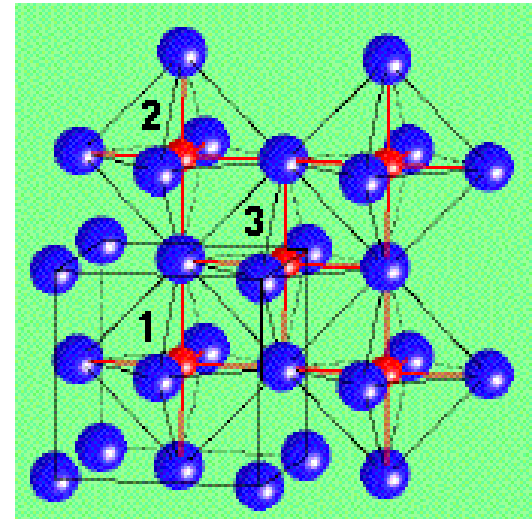
- Дефектность по Шоттки (преобладание вакансий). Самый распространенный тип дефектности. Все простые вещества (состоящие из одного типа атомов), сплавы металлов, интерметаллиды, большинство оксидов и солей металлов.
- Дефектность по Френкелю в катионной подрешётке (межузельный катион и катионная вакансия). Галогениды (кроме фторида) серебра, оксиды и халькогениды цинка, кадмия, хлорид меди (I).
- Дефектность по Френкелю в анионной подрешётке (межузельный анион и анионная вакансия). Вещества, относящиеся к структурному типу флюорита: фториды щелочноземельных металлов и оксиды циркония, церия, урана, тория.

Структура AgCl

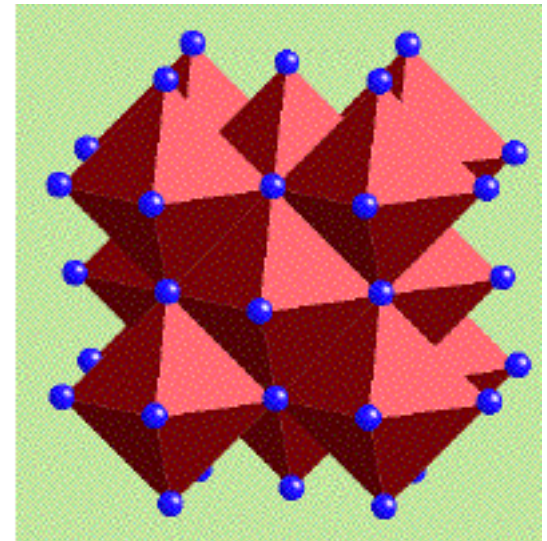
Тетраэдрические пустоты – место размещения Ag^+_i



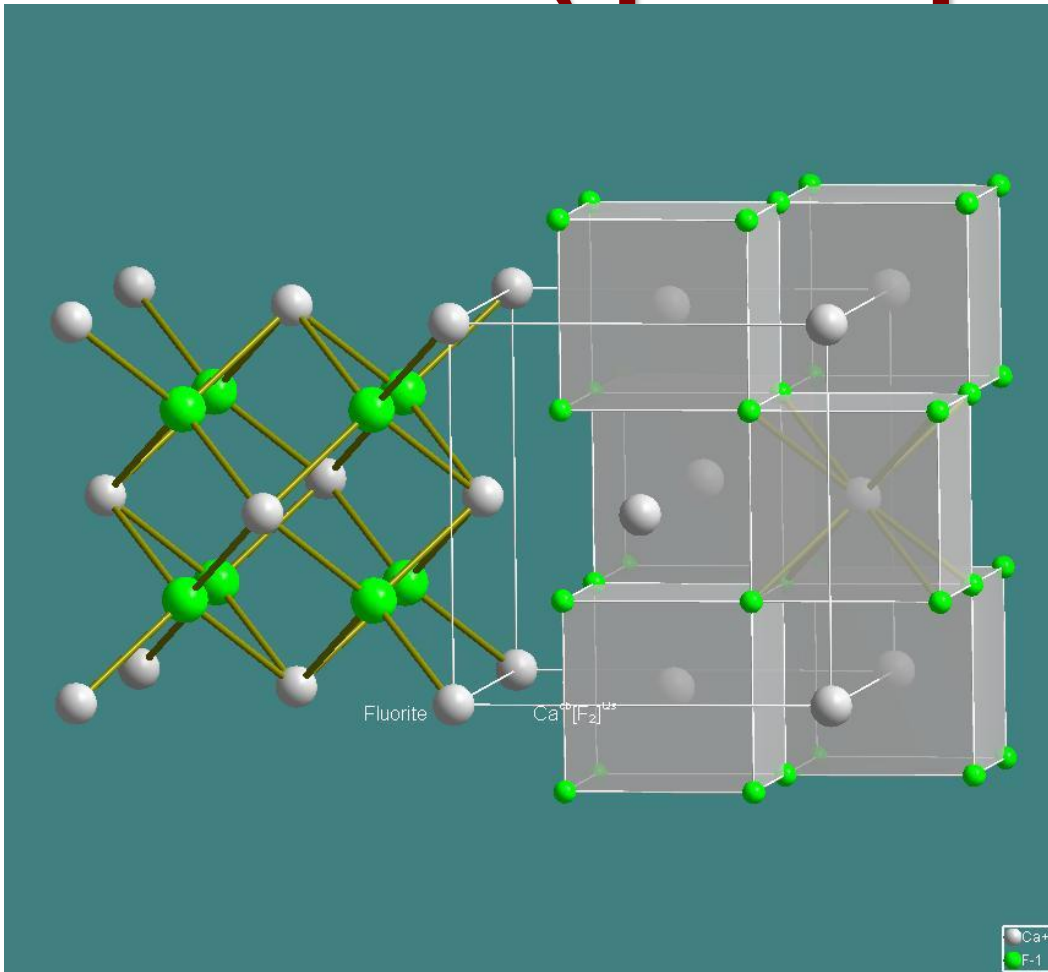
КПУ



Заняты все октаэдрические пустоты



Структурный тип CaF_2 (флюорит)



КПУ по Ca

Ca :

КЧ=8,

КП - куб

F :

КЧ=4,

КП - тетраэдр

Заняты все тетраэдрические пустоты

Концентрация тепловых точечных дефектов

Металлы:

дефектность по Шоттки

$$[V_M^X] = \exp(\Delta S / k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{k \cdot T}\right)$$

дефектность по Френкелю

$$[M_i^X] = [V_M^X] = \exp(\Delta S / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\Phi}}{2k \cdot T}\right)$$

Ионные соединения A^+X^- :

Дефектность по Шоттки

$$[V'_A] = [V^{\bullet}_X] = \exp(\Delta S / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{2k \cdot T}\right)$$

Дефектность по Френкелю:

в катионной подрешётке

$$[A^{\bullet}_i] = [V'_A] = \exp(\Delta S / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\Phi}}{2k \cdot T}\right)$$

в анионной подрешётке
(по анти-Френкелю)

$$[X'_i] = [V^{\bullet}_X] = \exp(\Delta S / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{A\Phi}}{2k \cdot T}\right)$$

Концентрация тепловых точечных дефектов

- Концентрация тепловых точечных дефектов в кристаллах определяется температурой и энергией образования дефекта.
- Доминирующими являются дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии.
- В стехиометрических бинарных соединениях всегда доминирует не один, а минимум два сорта дефектов.

Энергия образования тепловых точечных дефектов

Металлы

по Шоттки

$$\Delta H_{\text{ш}} \sim \alpha \cdot k \cdot T_{\text{пл}}, \quad \alpha = 9 - 11$$

| металл | Na | Pb | Al | Au | Cu | V | Ta |
|----------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $\Delta H_{\text{ш}}, \text{эВ}$ | 0,4 | 0,5 | 0,73 | 0,9 | 1,1 | 2,1 | 2,8 |
| $T_{\text{пл}}, \text{К}$ | 371 | 600 | 933 | 1336 | 1356 | 2173 | 3273 |

по Френкелю

3,3

При 800 °C $[V_{\text{Cu}}]/[Cu_i] = 10^{10}$

Ионные кристаллы

по Шоттки

| | $\Delta H_{\text{ш}}, \text{эВ}$ | $\Delta H_{\text{ф}}, \text{эВ}$ | $\Delta H_{\text{Аф}}, \text{эВ}$ |
|------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| NaCl | 2,2 | 2,8 | 4,6 |
| NaBr | 2,1 | 2,6 | 4,8 |
| NaI | 1,8 | 2,0 | 5,1 |
| KCl | 2,3 | 3,46 | 3,7 |

$$\Delta H_{\text{ш}} \sim \alpha \cdot k \cdot T_{\text{пл}}, \quad \alpha \sim 20$$

Вблизи температуры плавления концентрация тепловых дефектов в различных веществах близка и равна $10^{-4} - 10^{-5}$.

Энергия образования тепловых точечных дефектов

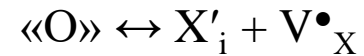
Ионные кристаллы

по Френкелю в катионной подрешётке



| | | | | |
|----------------------------|------|------|------|----------------|
| вещество | AgCl | AgBr | CdTe | γ -CuCl |
| $\Delta H_{\text{ф}}$, эВ | 1,13 | 0,9 | 1,04 | 1,05 |
| $\Delta H_{\text{ш}}$, эВ | | | | 2,3 |

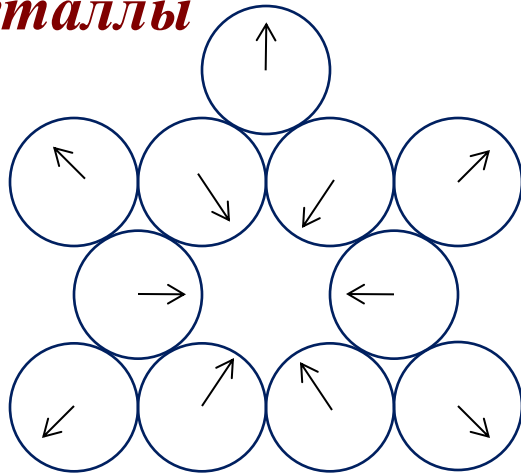
по Френкелю в анионной подрешётке



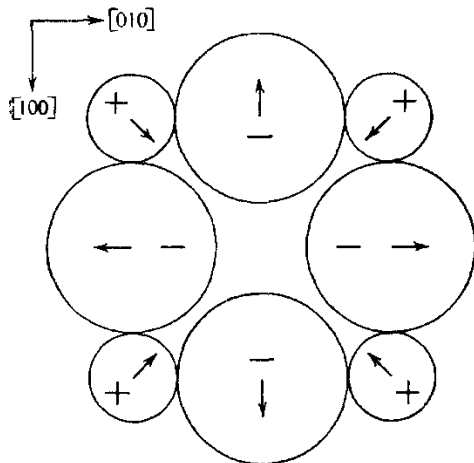
| | | | |
|-----------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| вещество | CaF ₂ | SrF ₂ | UO ₂ |
| $\Delta H_{\text{Аф}}$, эВ | 2,8 | 2 | 3,44 |
| $\Delta H_{\text{ш}}$, эВ | 6 | 7 | |

Релаксация структуры вблизи точечных дефектов

Металлы



Ионные соединения



Релаксационные смещения вокруг вакансии, выраженные в процентах нормального расстояния от вакантного узла [2] ¹⁾

| Металл | Координационная сфера | | Металл | Координационная сфера | |
|--------|-----------------------|-------|--------|-----------------------|-------|
| | 1 | 2 | | 1 | 2 |
| Pb | 1,42 | -0,43 | Fe | 6,07 | -2,12 |
| Ni | 2,14 | -0,39 | Ba | 7,85 | -2,70 |
| Cu | 2,24 | -0,40 | Na | 10,80 | -3,14 |
| Ca | 2,73 | -0,41 | | | |

¹⁾ Знак плюс означает смещение по направлению к вакансии.

Плоскость (100) NaCl. Стрелками показаны направления смещения ионов вокруг катионной вакансии.

Контрольные вопросы

1. Перечислите типы точечных дефектов. Являются ли синонимами следующие понятия: межузельный атом (ион) и дефект Френкеля?
2. Назовите причины образования точечных дефектов в кристаллах.
3. Что такое эффективный заряд точечного дефекта?
4. Как зависит от температуры концентрация точечных дефектов? Запишите соответствующие выражения для металла, бинарного ионного кристалла.
5. Могут ли существовать в природе бездефектные кристаллы?
6. Приведите примеры соединений, разупорядоченных : а) по Шоттки; по Френкелю.
7. Какова по порядку величины максимальная концентрация тепловых точечных дефектов в кристалле?