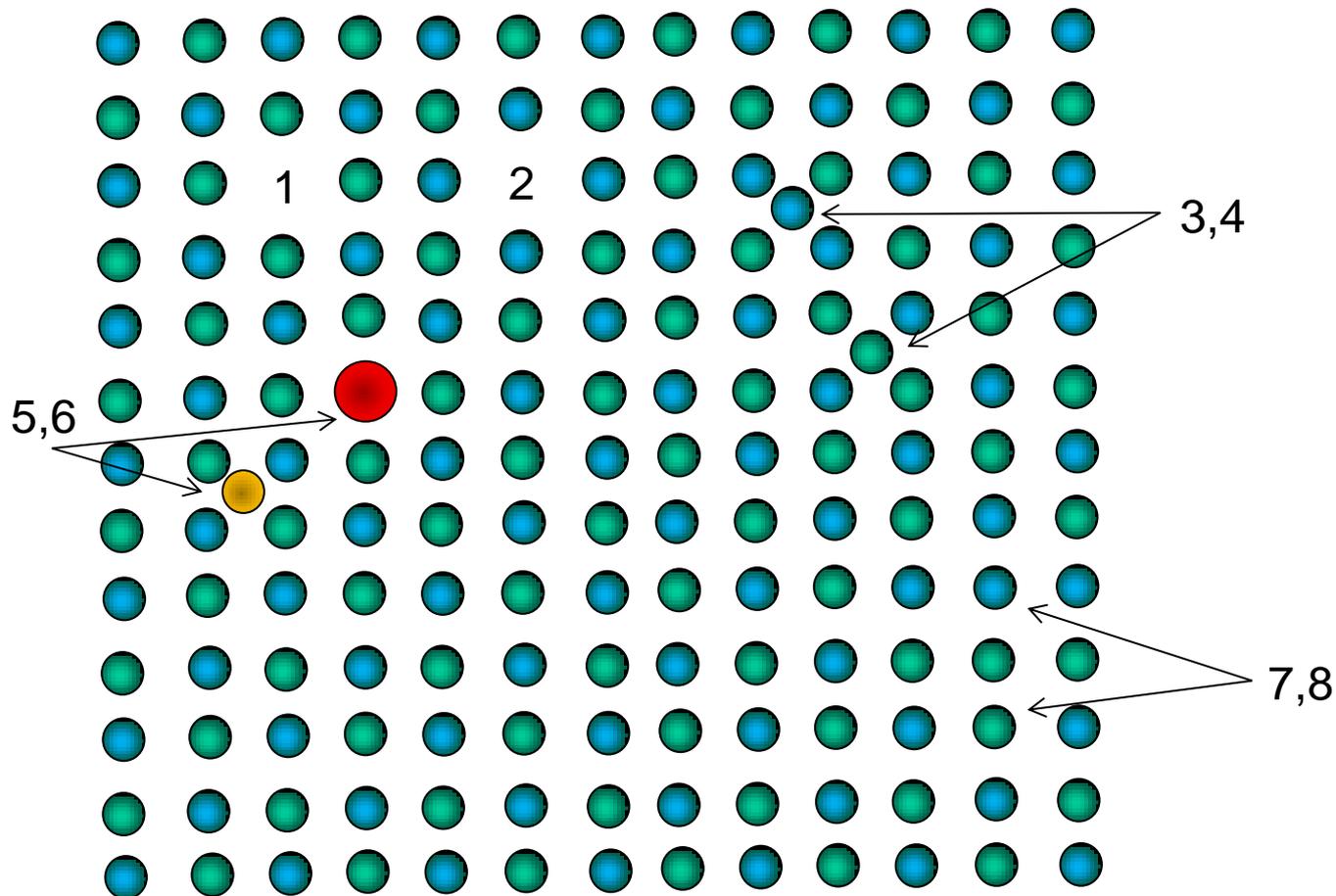


# Точечные дефекты



## 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

# 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 ( $C \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ ).

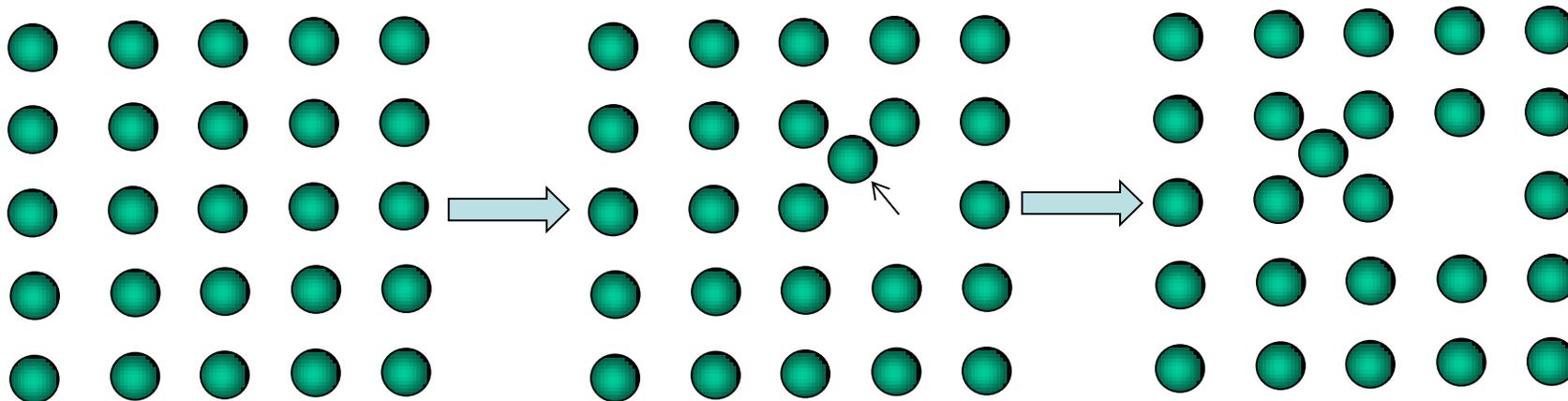
### *Дефекты нестехиометрии и дефекты, обусловленные присутствием примесных атомов.*

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.

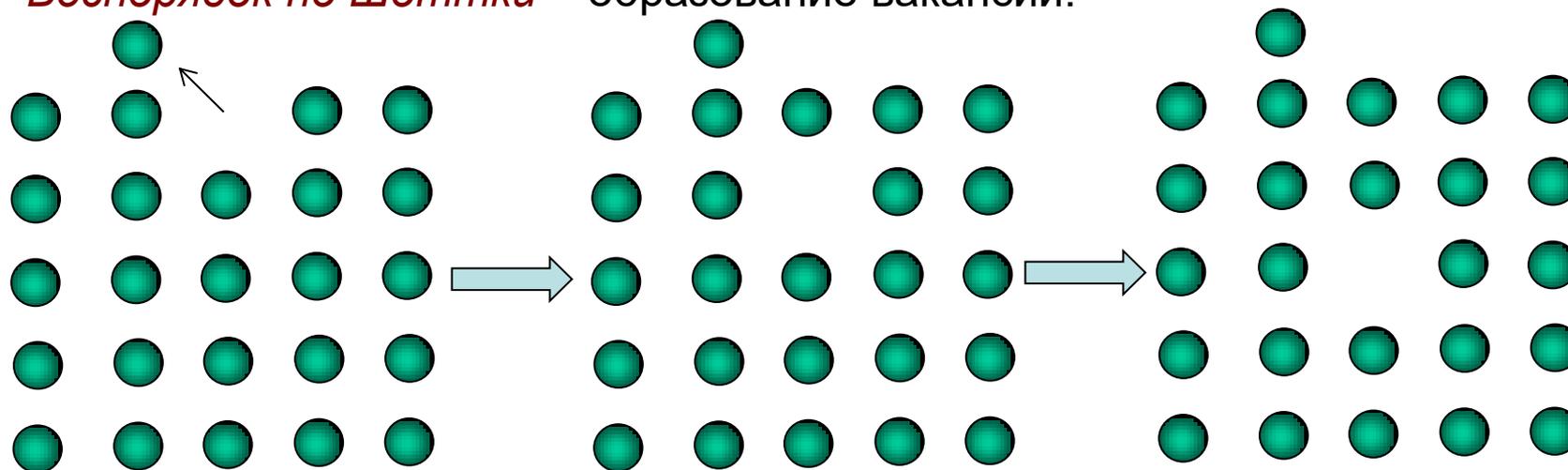
# Тепловые точечные дефекты

## Механизмы образования тепловых точечных дефектов

*Беспорядок по Френкелю* – образование вакансии и межузельного атома.

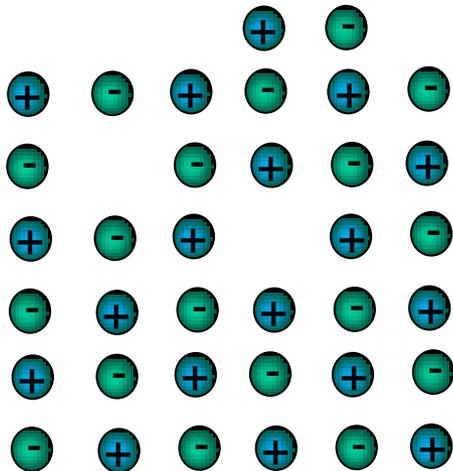


*Беспорядок по Шоттки* – образование вакансий.



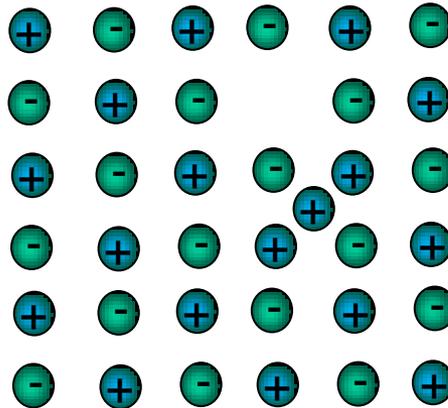
# Ионные соединения

По Шоттки

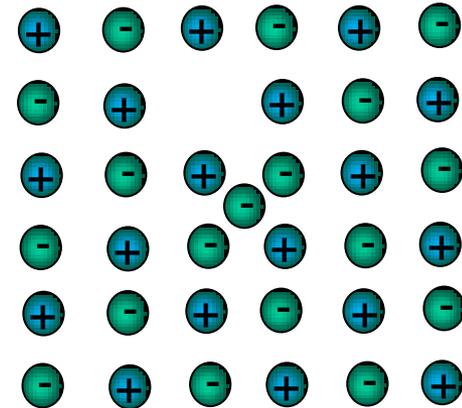


По Френкелю

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.

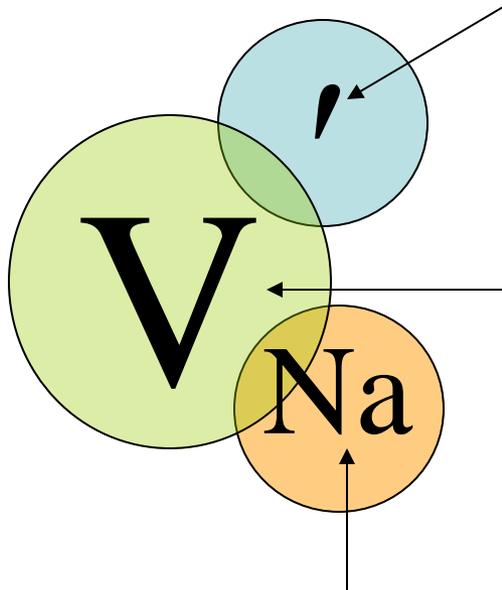
*Эффективный заряд междоузельного иона* совпадает по знаку и по величине с зарядом вошедшего в междоузлие иона.

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.*

# 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.

# 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.

# Наблюдение и измерение точечных дефектов

## 1) Автоионная микроскопия (АИМ) (Миллер, 1952).

Схема конструкции автоионного микроскопа.

1—вводы для нагрева и охлаждения образца;

2—охлаждающая жидкость;

3—образец;

4—вакуумирование и напуск газа (He или Ne);

5—траектории ионов;

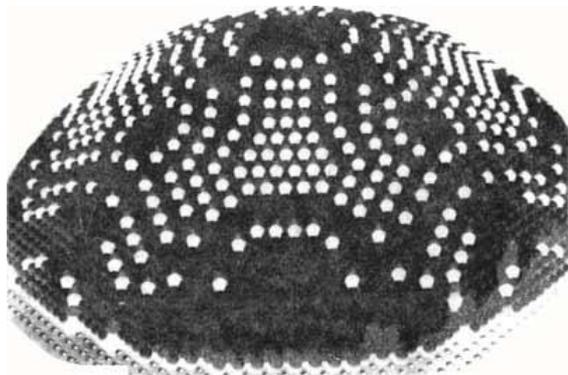
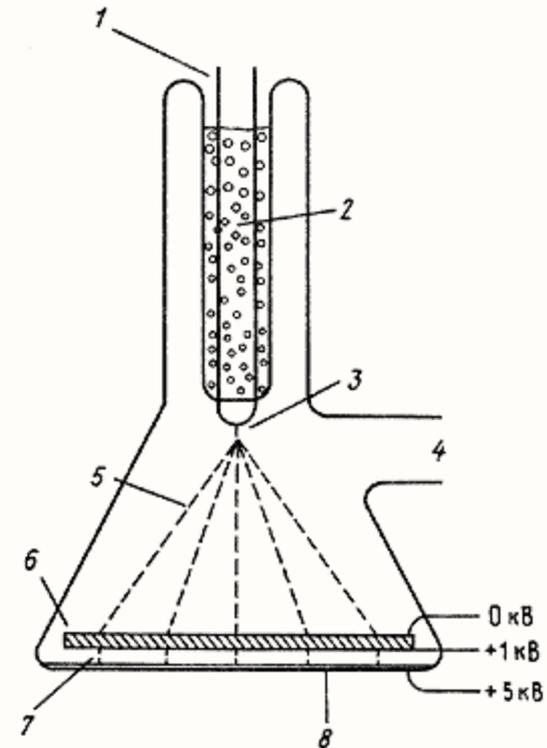
6—усилитель яркости изображения на основе микроканальной пластины;

7—траектории электронов;

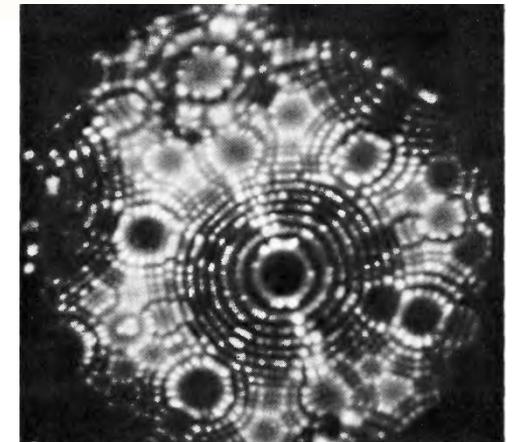
8—люминесцентный экран.

Условия:  $U \sim 5-30$  кВ,  $i \sim 100-1000$  А,  $T \sim 4-20$  К,  $P \sim 10$  мПа.

Металлы: W, Ta, Re, Zr, Nb, Mo, Pt, (Be, Pd, Fe, Co, Ni).



Остриё вольфрамовой иглы



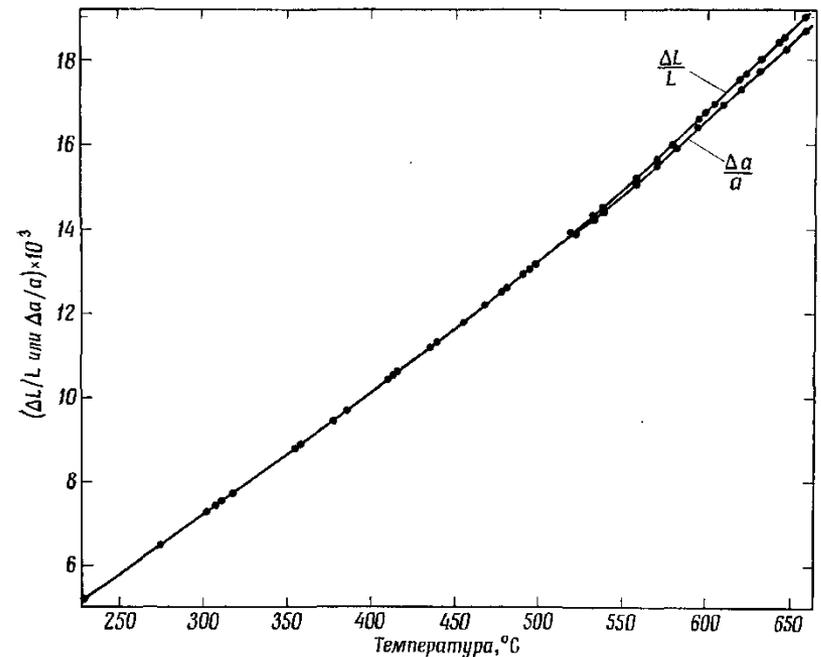
# Наблюдение и измерение точечных дефектов

2) Измерение концентрации вакансий по разности теплового расширения кристалла и сопутствующего изменения параметра решётки (Симмонс и Баллуффи, 1963).

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta L}{L} = 3 \cdot \frac{\Delta a}{a} + \frac{n}{N}$$

$$C_v = \frac{n}{N} = 3 \cdot \left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right)$$

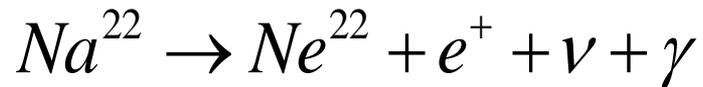
$\Delta V/V$  – изменение объёма образца;  $\Delta a/a$   
– изменение параметра решётки;  $n$  –  
число вакансий. Условия:  $L > 0.5$  м,  
 $\Delta T < 0.05$  К, чистота образца - 99.999%.



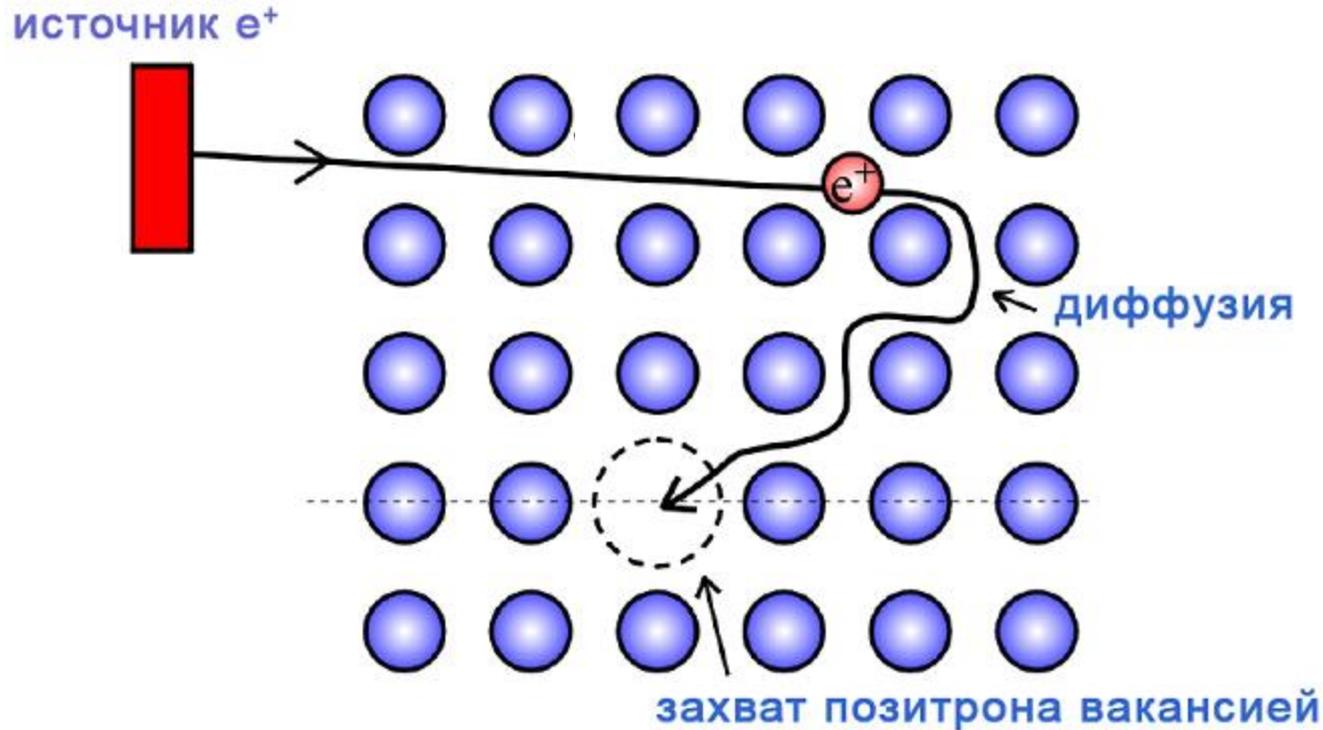
Ф и г. 9.9. Экспериментальные данные Симмонса и Баллуффи [8] по температурной зависимости изменений параметров решетки и линейных размеров кристаллов серебра (чистота 99,999%).

# Наблюдение и измерение точечных дефектов

3) Метод аннигиляции позитронов.

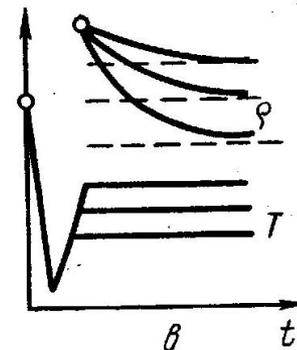
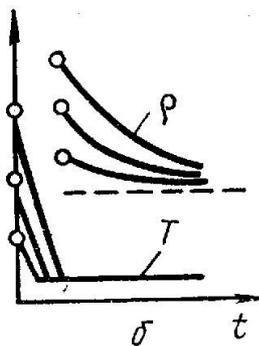
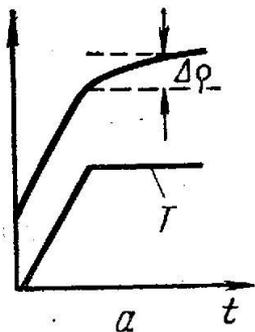


Время жизни позитрона в вакансии на 20-65 пс ( $10^{-12}$  с) больше, чем в междоузлии.



# Наблюдение и измерение точечных дефектов

4) Изменение электросопротивления (или тепловыделения) при быстром изменении температуры.



$$\Delta\rho = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k \cdot T}\right)$$

$$\frac{\rho_{T_i}}{\rho_T} = \exp\left(-\frac{\Delta H (T_i - T)}{k \cdot T_i \cdot T}\right)$$

5) Измерение ионной проводимости в ионных кристаллах.

## Лекция 11

### Дефекты в кристаллах

*Дефекты нестехиометрии.*

*Влияние примесных атомов на  
дефектность кристаллов.*

*Ассоциаты точечных дефектов.*

- *Нестехиометрия* – это нарушение численных соотношений между компонентами химического соединения, определяемых законами стехиометрии.
- К законам стехиометрии относятся законы постоянства химического состава и кратных соотношений между компонентами вещества.
- *Закон постоянства состава* открыт французским химиком Жозефом Луи Прустом (1754-1826) и утверждает, что состав химического соединения не зависит от способа получения и остаётся постоянным.
- *Закон кратных отношений*, открытый английским учёным Джоном Дальтоном (1766-1844), гласит: если два элемента образуют между собой различные соединения, то массовые количества атомов одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовое количество другого элемента, относятся между собой как простые целые числа.
- У большинства кристаллических веществ реальный состав отличается от стехиометрического. Стехиометрия – это скорее исключение для твёрдых веществ и выполняется только при строго определенных условиях (температура и давления паров компонентов).

# Бертоллиды.

## Как контролировать свойства?



Академик Ю.Д.Третьяков:

- **Нестехиометрическими** называются кристаллы, у которых отношение числа разнородных атомов не равно отношению кристаллографических узлов, которые эти атомы должны занимать.

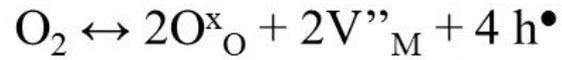
Пределы отношения компонентов кристалла, внутри которых сохраняется кристаллическая структура данного соединения, называется **областью гомогенности**.

*Области гомогенности некоторых нестехиометрических веществ (рекордные значения).*

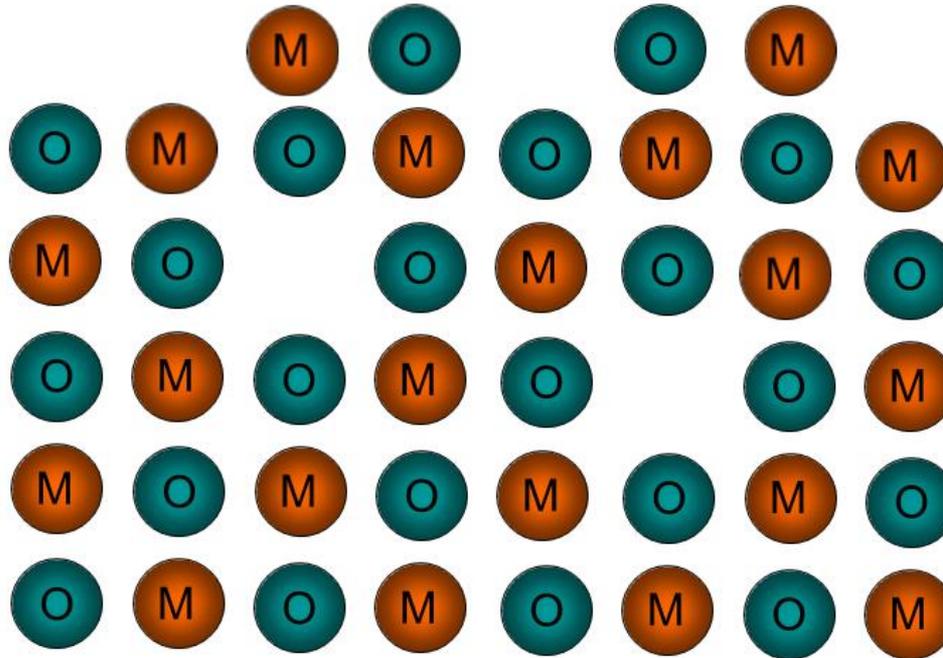
<b>В-во</b>	<b>TiO</b>	<b>VO</b>	<b>NbO</b>	<b>ZrS</b>	<b>ZnSe</b>	<b>FeS</b>	<b>Cu<sub>2</sub>S</b>
[M]/[O]	0.7-1.25	0.9-1.2	0.9-1.04	0.9-1	1-1.4	0.85-1	1.73-2

- При отклонении состава ионного кристалла от стехиометрического, помимо образования точечных дефектов, происходит восстановление или окисление кристалла: образуются избыточные электроны или дырки. В нестехиометрических соединениях обычно доминирует один тип дефектов.
- Увеличение содержания неметалла приводит к образованию катионных вакансий или междоузельных анионов, а при увеличении содержания металла образуются анионные вакансии или межузельные катионы. Доминирующими являются те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии.

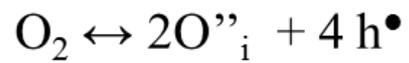
## Образование катионных вакансий



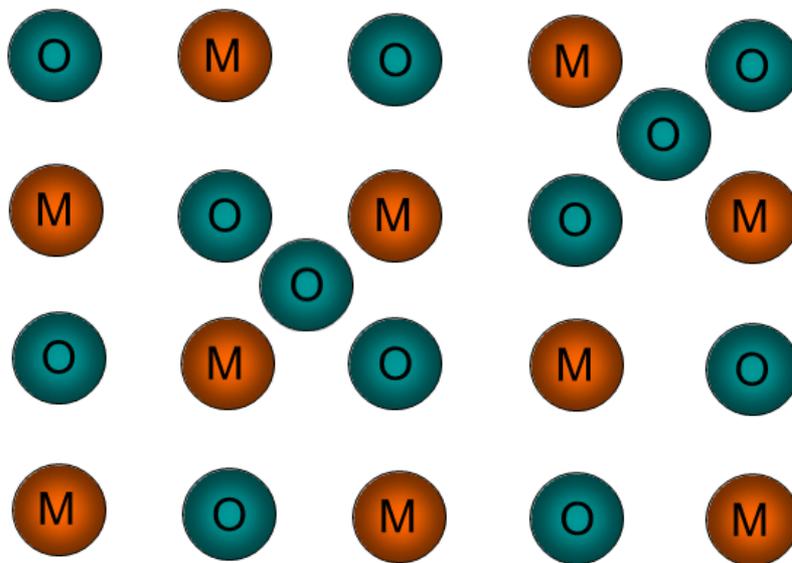
Примеры оксидов: CoO, NiO, TiO, NbO.



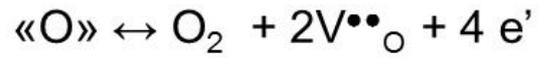
## Образование межзельного кислорода



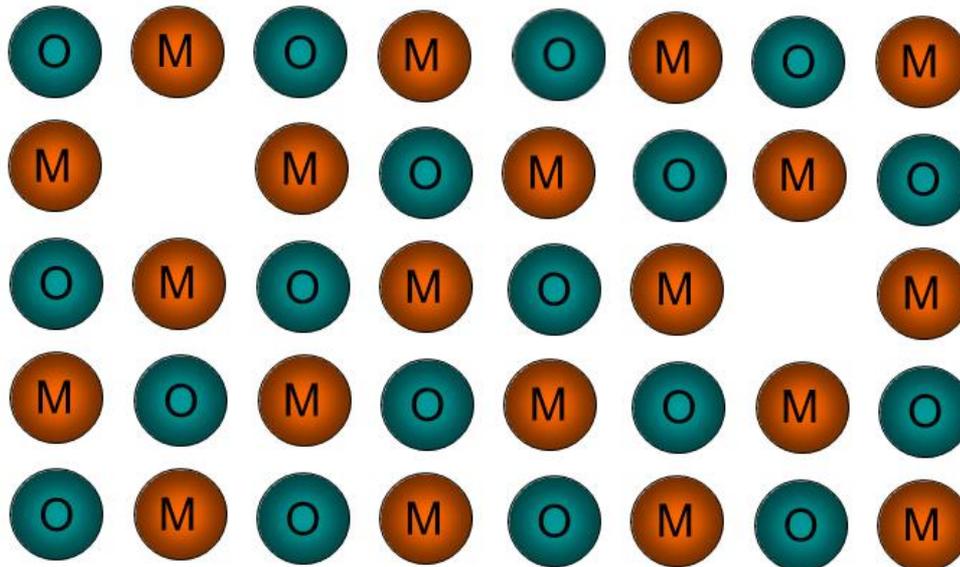
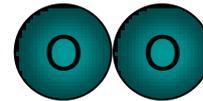
Примеры оксидов:  $\text{UO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



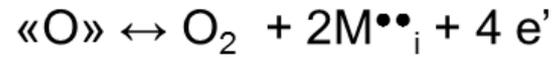
## Образование анионных вакансий



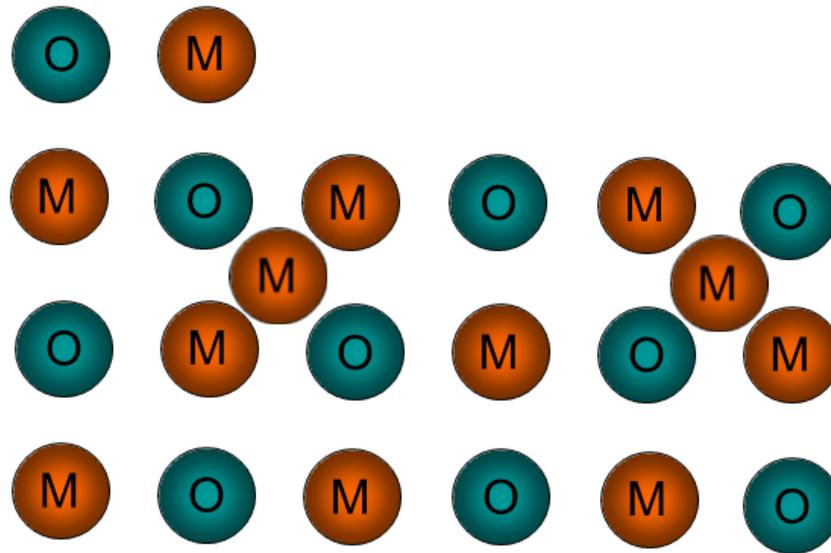
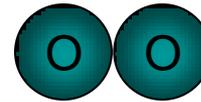
Примеры оксидов:  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



## Образование межузельного катиона



Примеры оксидов: CdO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



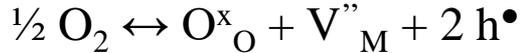
# Различные варианты нестехиометрии (на примере оксидов металлов)

---

## *Недостаток металла – внедрение кислорода.*



Образование катионных вакансий



Примеры оксидов: Cu<sub>2</sub>O, CoO, NiO, TiO, NbO.



Образование межузельного кислорода

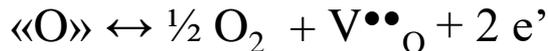


Примеры оксидов: UO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

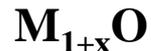
## *Избыток металла – выделение кислорода.*



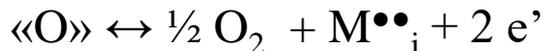
Образование анионных вакансий



Примеры оксидов: TiO, TiO<sub>2</sub>, CuO, NbO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Образование межузельного металла



Примеры оксидов: CdO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# Зависимость концентрации дефектов от давления кислорода

---

*В качестве примера рассмотрим оксид MO, разупорядоченный по Шоттки.*

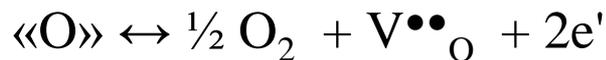
1) Тепловое равновесие.



$$K_{III} = [V''_M] \cdot [V^{\bullet\bullet}_O]$$

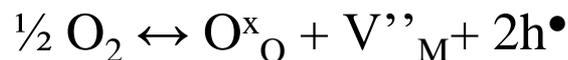
2) Равновесие твёрдое тело – газ.

•2.1 Выделение кислорода



$$K_{V_O} = [V^{\bullet\bullet}_O] \cdot [e']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}$$

2.2 Внедрение кислорода

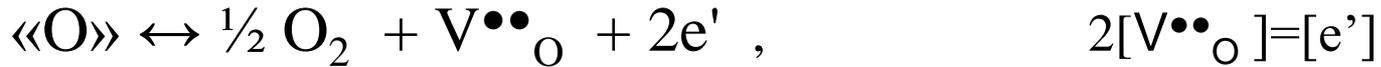


$$K_{V_M} = \frac{[V''_M] \cdot [h^\bullet]^2}{p_{O_2}^{1/2}}$$

Низкое давление кислорода  $P_{O_2} \ll P_{O_2}^*$

$P_{O_2}^*$  - давление кислорода при котором оксид имеет стехиометрический состав

Доминирующей является реакция выделения кислорода с образованием анионных вакансий и электронов.



$$K_{V_o} = [V_{O}^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}$$

$$K_{V_o} = [V_{O}^{\bullet\bullet}] \cdot 4[V_{O}^{\bullet\bullet}]^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}$$

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} \cdot [e'] = \sqrt[3]{\frac{K_{V_o}}{4}} \cdot p_{O_2}^{-1/6}$$

$$[V_{M}^{\prime\prime}] = \frac{K_{III}}{[V_{O}^{\bullet\bullet}]} = \frac{K_{III}}{\sqrt[3]{\frac{K_{V_o}}{4}}} \cdot p_{O_2}^{1/6}$$

Доминирующей является реакция внедрения кислорода с образованием катионных вакансий и дырок.



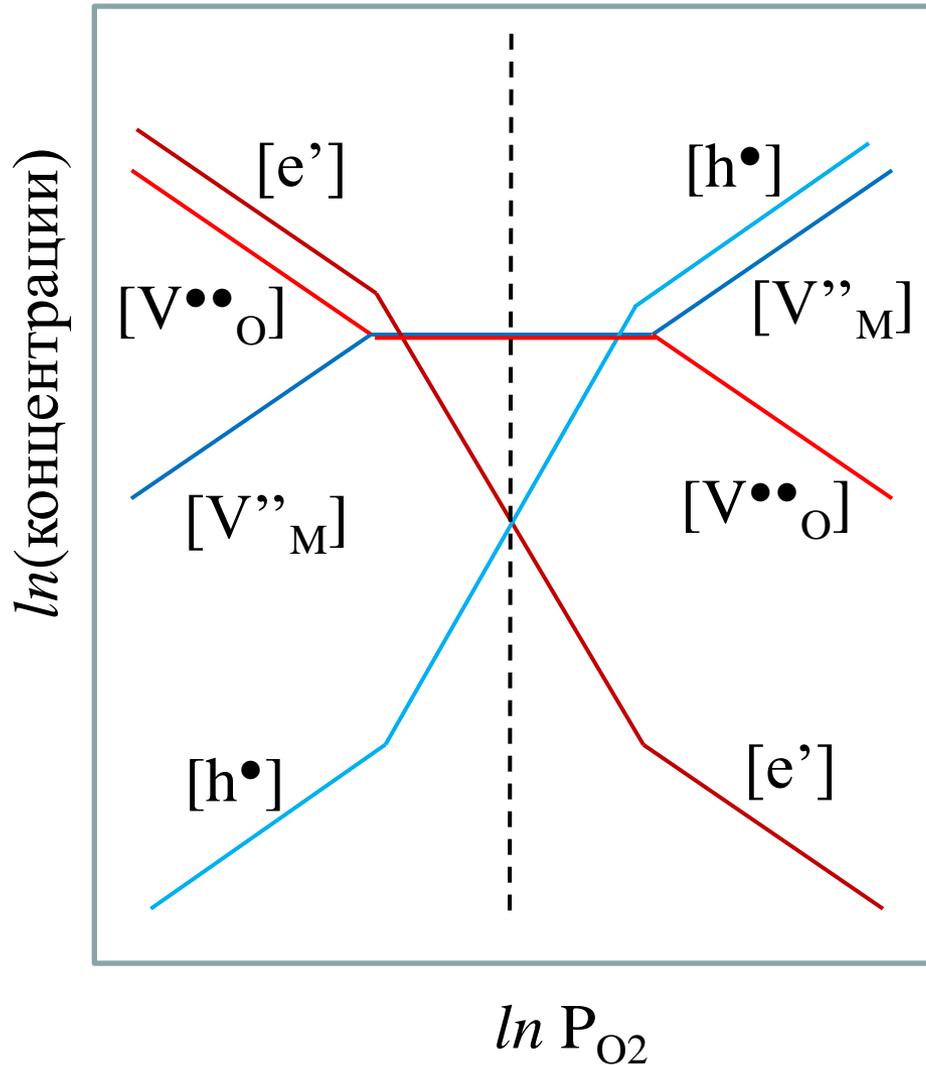
$$K_{V_M} = \frac{[V''_M] \cdot [h^\bullet]^2}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$K_{V_M} = \frac{[V''_M] \cdot 4[V''_M]^2}{P_{O_2}^{1/2}}$$

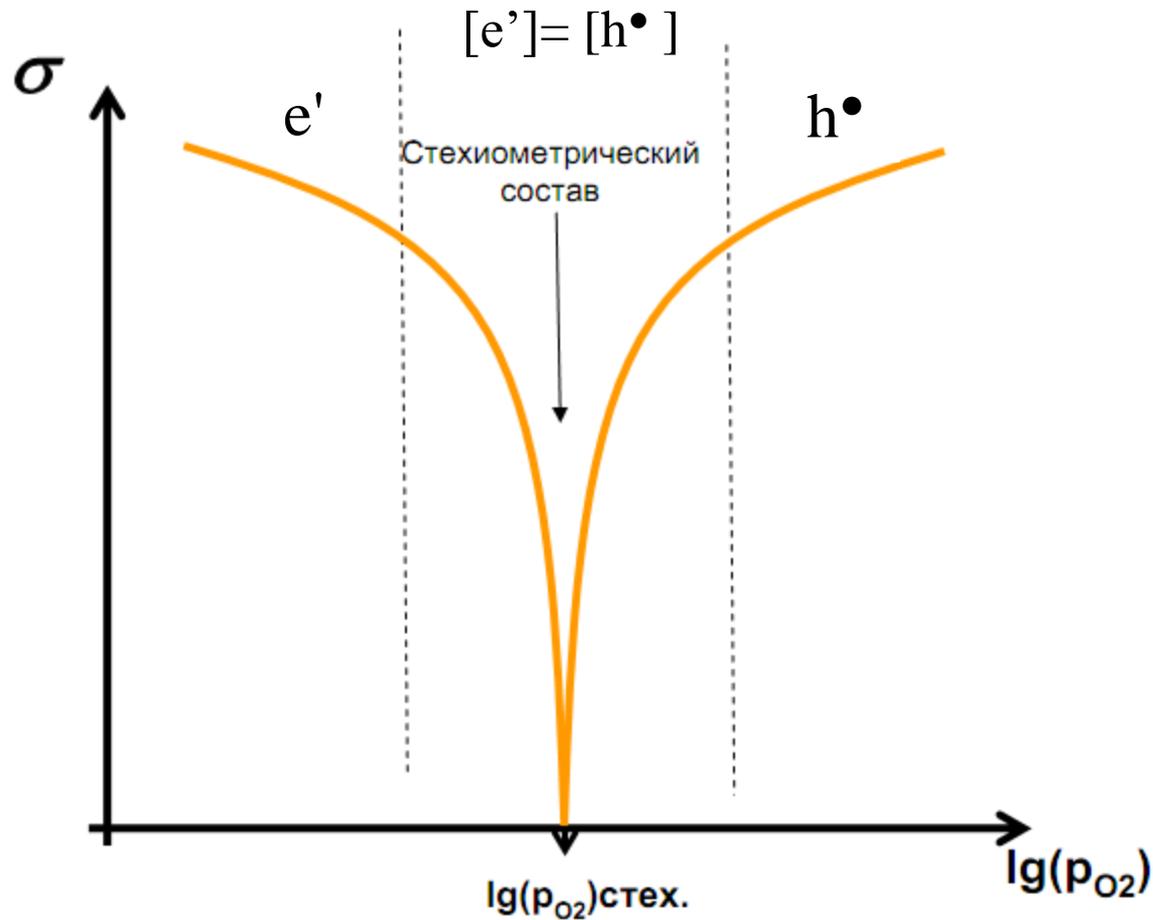
$$[V''_M] = \frac{1}{2}[h^\bullet] = \sqrt[3]{\frac{K_{V_M}}{4}} \cdot P_{O_2}^{1/6}$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{III}}{[V''_M]} = \frac{K_{III}}{\sqrt[3]{\frac{K_{V_M}}{4}}} \cdot P_{O_2}^{-1/6}$$

# Зависимость концентрации дефектов от давления кислорода



# Влияние газовой фазы на равновесия дефектов твердых тел



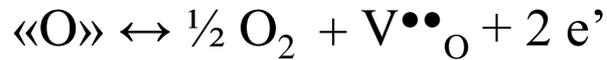
Зависимость проводимости оксида  $MO_{1\pm\delta}$  от концентрации дефектов

Проводимость (электронная) прямо пропорциональна концентрации электронов или дырок.

$$P_{O_2}^* = \frac{K_{V_O}}{K_{V_M}}$$

- давление кислорода, при котором оксид имеет стехиометрический состав, определяется соотношением констант реакций выделения и поглощения кислорода оксидом.

Реакции:



Количество дефектов нестехиометрии будет определяться способностью кристалла окисляться или восстанавливаться. Если преобладает только одна из этих реакций, то  $P^*_{O_2}$  будет сдвинуто в область или малых, или больших давлений (пример: для  $Cu_2O$   $P^*_{O_2}$  имеет низкое значения, а для  $CuO$  - высокое).

Величина области гомогенности – отклонения от стехиометрического состава определяется двумя факторами:

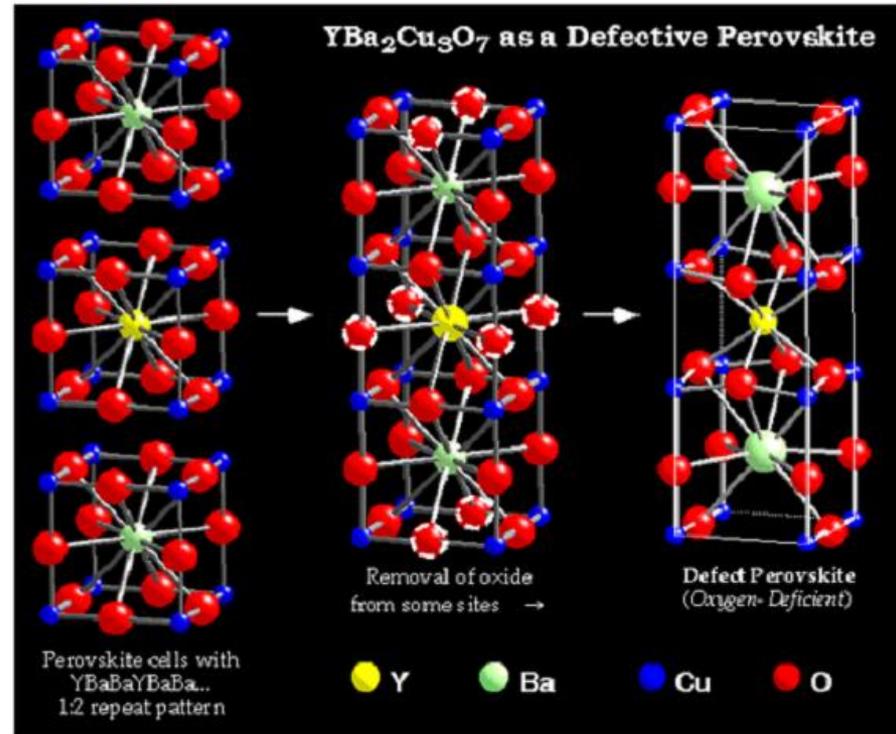
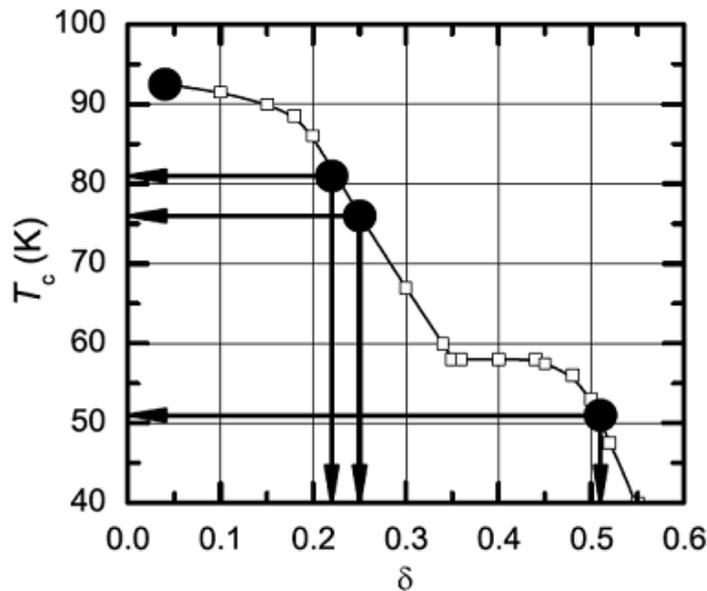
- 1) Наличием в кристалле иона способного менять степень окисления;
- 2) Устойчивостью кристаллической решётки к накоплению структурных дефектов.

Оксиды с малым отклонением от стехиометрии –  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$

Оксиды с значительным отклонением от стехиометрии –  $VO$ ,  $NbO$ ,  $CoO$ ,  $TiO$

# Влияние нестехиометрии на свойства функциональных материалов

ВТСП



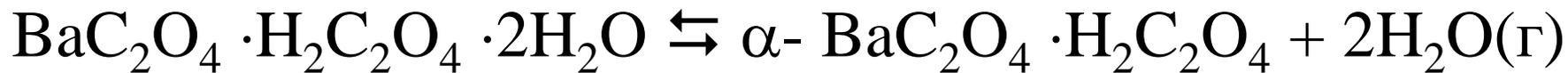
В  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается с увеличением концентрации вакансий кислорода.

# Соединения «ГОСТЬ-ХОЗЯИН»

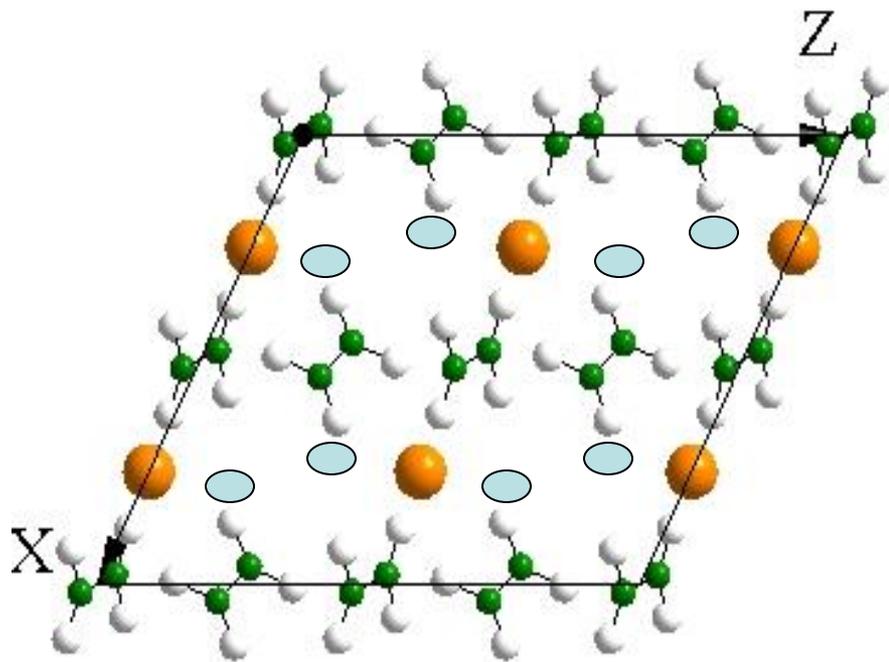
- **Клатраты** (структура хозяина не может быть сохранена при извлечении гостя и нередко не существует без гостя вообще)
- **Интеркаляты** (структура хозяина может быть сохранена при неоднократном обратимом извлечении гостя и может существовать без гостя вообще)

Нестехиометрические соединений в которых образуются только структурные дефекты (вакансии и междоузельные молекулы).

- соединения включения: клатраты (например: газовые клатраты (вода +  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, Xe,  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SF_6$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $CHCl_3$  и др.), гидрохинон+метанол ( $3C_6H_6O_2 \cdot CH_3OH$ )), интеркаляты.
- кристаллогидраты, сольваты.



вакуум ( $P \sim 10^{-2}$  Па),  $T < 323$  К



Кислый оксалат бария дигидрат  
C2/c,  $a=14.45$  А,  $b=5.4$  А,  
 $c=12.45$  А,  $\beta=116^\circ$

Безводная вакансионная  
структура  
C2/c,  $a=15.39$  А,  $b=4.88$  А,  
 $c=12.36$  А,  $\beta=118.8^\circ$

# Дефекты в кристаллах

## *Влияние примесных атомов на дефектность кристаллов.*

### План

- Влияние примесных атомов на образование дефектов в стехиометрических кристаллах.
- Влияние примесных атомов на нестехиометрию кристаллов.

- Собственные точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) образуются в ионных кристаллах при введении примесного атома, имеющего ***эффективный заряд***.
- ***Эффективный заряд примесного атома*** равен разности между зарядом примесного атома и зарядом атома кристалла, который примесный атом заместил в узле кристаллической решётки.
- Тип и количество образующихся дефектов определяется ***эффективным зарядом примесного атома и собственной дефектностью кристалла***.
- ***Принцип компенсации***: в кристалле всегда возникают процессы, приводящие к компенсации эффективного заряда примесного атома. Кристалл всегда остаётся электронейтральным.

## Стехиометрические кристаллы

Примесь с **отрицательным** эффективным зарядом приводит к образованию точечных дефектов с **положительным** эффективным зарядом – **анионных вакансий** или **междоузельных катионов**, примесь с **положительным** эффективным зарядом вызывает образование **катионных вакансий** или **междоузельных анионов** .

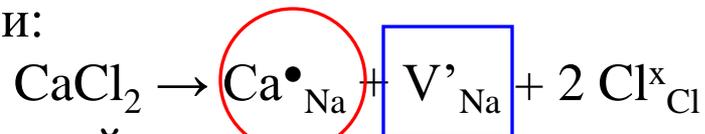
### *Кристалл дефектен по Шоттки*

**NaCl допированный CaCl<sub>2</sub>.**

1) Собственная дефектность:



2) Введение примеси:



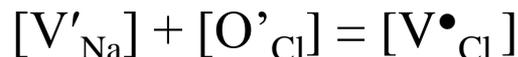
3) Уравнение электронейтральности:



**NaCl допированный Na<sub>2</sub>O.**



Уравнение электронейтральности:



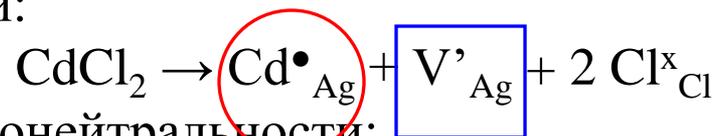
## Стехиометрические кристаллы

### Кристалл дефектен по Френкелю в катионной подрешётке AgCl допированный CdCl<sub>2</sub>

- Собственная дефектность:



- Введение примеси:



- Уравнение электронейтральности:

$$[V'_{Ag}] = [Ag^{\bullet}_i] + [Cd^{\bullet}_{Ag}]$$

### AgCl допированный Ag<sub>2</sub>S



Уравнение электронейтральности:

$$[S'_{Cl}] + [V'_{Ag}] = [Ag^{\bullet}_i]$$

## Стехиометрические кристаллы

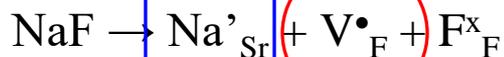
### Кристалл дефектен по Френкелю в анионной подрешётке

#### **SrF<sub>2</sub> допированный NaF**

Собственная дефектность:



Введение примеси:



Уравнение электронейтральности:



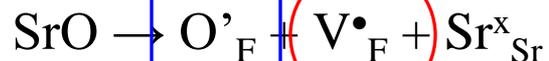
#### **SrF<sub>2</sub> допированный LaF<sub>3</sub>**



Уравнение электронейтральности:



#### **SrF<sub>2</sub> допированный SrO**



Уравнение электронейтральности:

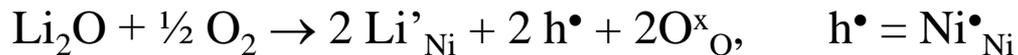


# Влияние примесных атомов на нестехиометрию

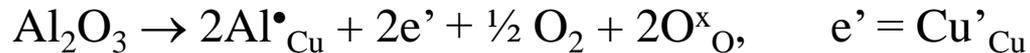
---

Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к окислению кристалла и увеличению содержания кислорода, а примесь с положительным эффективным зарядом способствует восстановлению оксида и уменьшению содержания кислорода.

## 1. NiO допированный Li<sub>2</sub>O



## 2. CuO допированный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Принцип контролируемой валентности:** добавление определенного количества иновалентной примеси приводит к изменению валентности заданного количества ионов в кристалле ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ).

**Вводя примесные атомы можно управлять дефектностью кристалла и его электро-физическими свойствами.**

# Дефекты в кристаллах

## *Ассоциация точечных дефектов.*

### План

- Природа взаимодействия точечных дефектов и различные типы ассоциатов.
- Центры окраски
- Образование сверхструктур.
- Упорядочение и аннигиляция дефектов путём перегруппировки координационных полиэдров.

# Ассоциация точечных дефектов

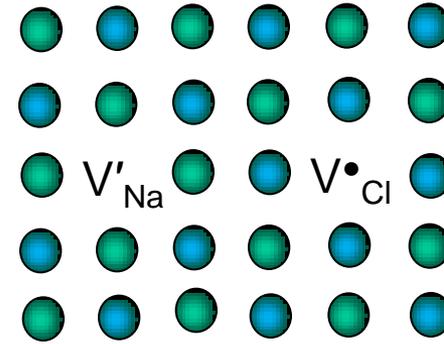
Взаимодействие точечных дефектов приводит к образованию ассоциатов точечных дефектов. Образование ассоциатов является экзотермической реакцией т.е. при образовании ассоциатов всегда выделяется тепло.

*Природа взаимодействия и различные типы ассоциатов.*

## 1) Электростатическое взаимодействие.

### 1.1 Ассоциат = катионная вакансия.....анионная вакансия

Пример: NaCl



$$\left[ V'_{Na} \dots V^{\bullet}_{Cl} \right] = \left[ V'_{Na} \right] \cdot \left[ V^{\bullet}_{Cl} \right] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{acc}}{k \cdot T}\right) = K_{III} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{acc}}{k \cdot T}\right)$$

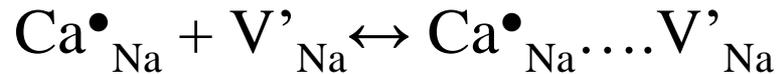
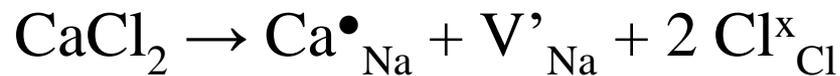
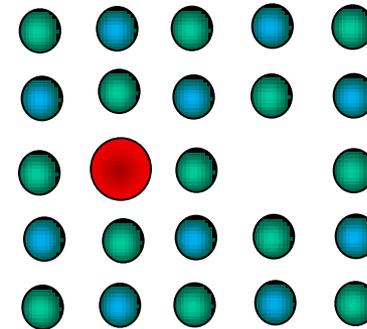
Энтальпия образования ассоциата ( $V'_{Na} \dots\dots V^{\bullet}_{Cl}$ ) в NaCl равна

$$\Delta H_{acc} = -0.53 \text{ эВ.}$$

# Ассоциация точечных дефектов

*Ассоциат = примесный атом.....вакансия*

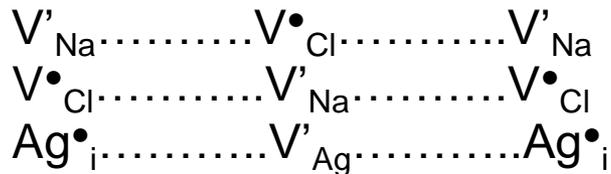
Пример: NaCl допированный CaCl<sub>2</sub>.



$$\left[ \text{Ca}^{\bullet}_{\text{Na}} \cdots \text{V}'_{\text{Na}} \right] = \left[ \text{V}'_{\text{Na}} \right] \cdot \left[ \text{Ca}^{\bullet}_{\text{Na}} \right] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{acc}}}{k \cdot T}\right)$$

Энтальпия образования ассоциата ( $\text{Ca}^{\bullet}_{\text{Na}} \cdots \text{V}'_{\text{Na}}$ ) равна  $\Delta H_{\text{acc}} = -0.6$  эВ.

Возможно образование тройных ассоциатов:



# Ассоциация точечных дефектов

---

## 2) Упругое взаимодействие.

В металлах образование ассоциатов определяется упругим взаимодействием между точечными дефектами. Образование ассоциатов уменьшает число разорванных связей и приводит к уменьшению упругих искажений.

Пример: Образование бивакансии в меди:



Образование ассоциата «примесный атом.....вакансия» в алюминии:



## 3) Химическое взаимодействие.

Пример: Образование бивакансии в SnS



Значение энтальпии образования близко к энтальпии образования молекулы S<sub>2</sub>.

## Контрольные вопросы

1. Методы исследования точечных дефектов.
2. Как влияет состав газовой атмосферы над твёрдым телом на концентрацию в нём дефектов?
3. Какие дефекты могут образовываться в кристалле оксида металла при удалении из него кислорода?
4. Какие дефекты могут образовываться в кристалле оксида металла, если в нём обнаружен избыток кислорода?
5. Охарактеризуйте связь между проводимостью кристалла и отклонением от стехиометрического состава.
6. Какие факторы определяют область гомогенности нестехиометрического кристалла?
7. Назовите примеры нестехиометрических соединений в которых образуются только структурные дефекты?
8. Дайте определение эффективного заряда примесного атома. Какие структурные дефекты образуются при введении примесных атомов имеющих отрицательный или положительный эффективный заряд?

9. Приведите примеры образования структурных дефектов при введении примесных атомов в вещества, в которых преобладают дефекты: а) по Шоттки; б) по Френкелю в катионной подрешётке; в) по Френкелю в анионной подрешётке.

10. Как влияют примесные атомы на нестехиометрию кристаллов? Что такое принцип контролируемой валентности?

11. Каковы причины образования ассоциатов точечных дефектов?