

# Ассоциация точечных дефектов

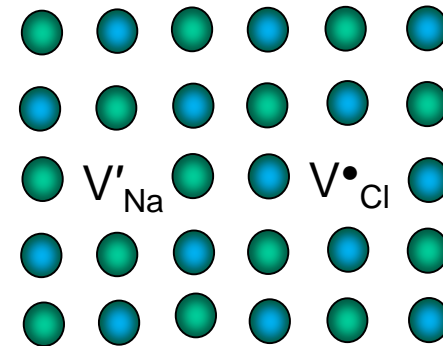
Взаимодействие точечных дефектов приводит к образованию ассоциатов точечных дефектов. Образование ассоциатов является экзотермической реакцией т.е. при образовании ассоциатов всегда выделяется тепло.

*Природа взаимодействия и различные типы ассоциатов.*

## 1) Электростатическое взаимодействие.

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

Пример: NaCl



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

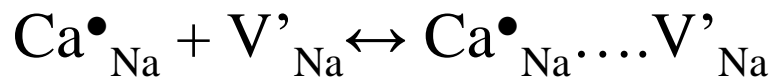
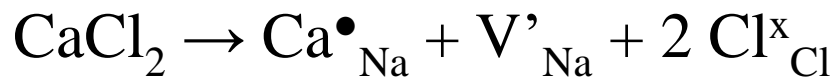
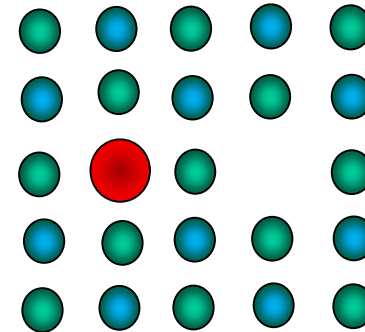
Энтальпия образования ассоциата ( $V'_{Na} \dots\dots V^{\bullet}_{Cl}$ ) в NaCl равна

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

# Ассоциация точечных дефектов

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

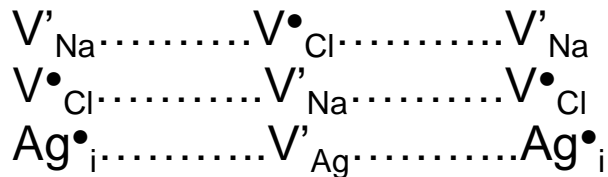
Пример: NaCl допированный CaCl<sub>2</sub>.



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

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:

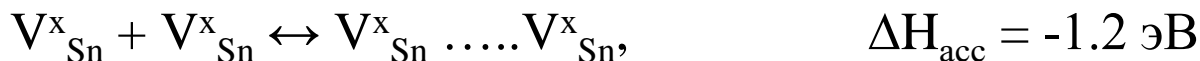


Образование ассоциата «примесный атом.....вакансия» в алюминии:



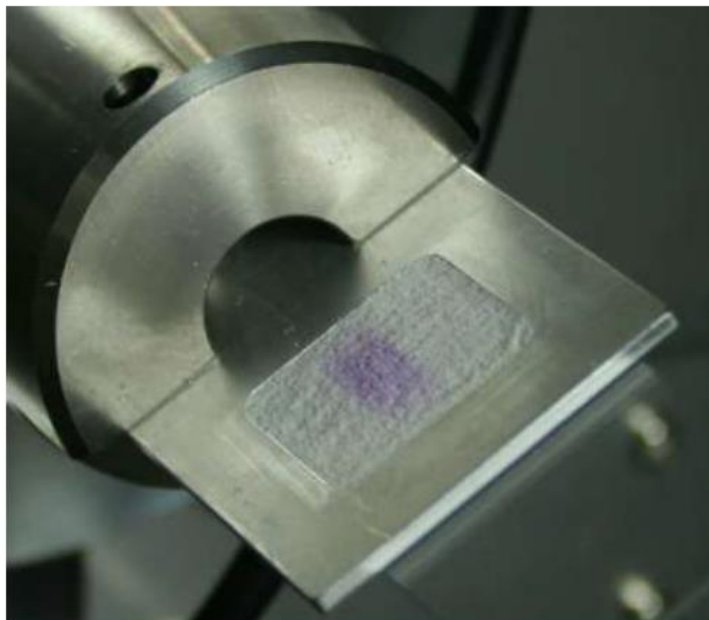
## 3) Химическое взаимодействие.

Пример: Образование бивакансии в SnS



Значение энтальпии образования близко к энтальпии образования молекулы  $S_2$ .

# Центры окраски



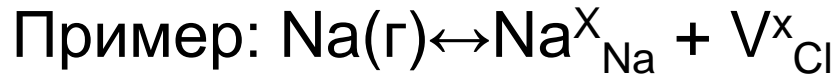
KCl



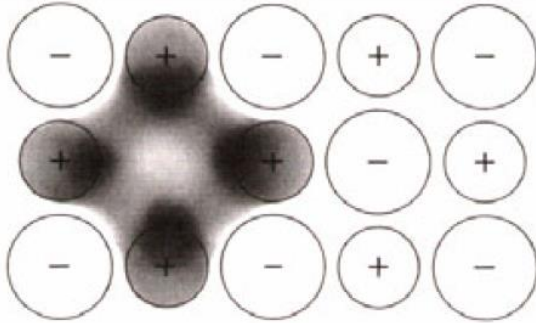
NaCl

В парах щелочного металла или при облучении рентгеновским излучением галогениды щелочных металлов приобретают окраску.

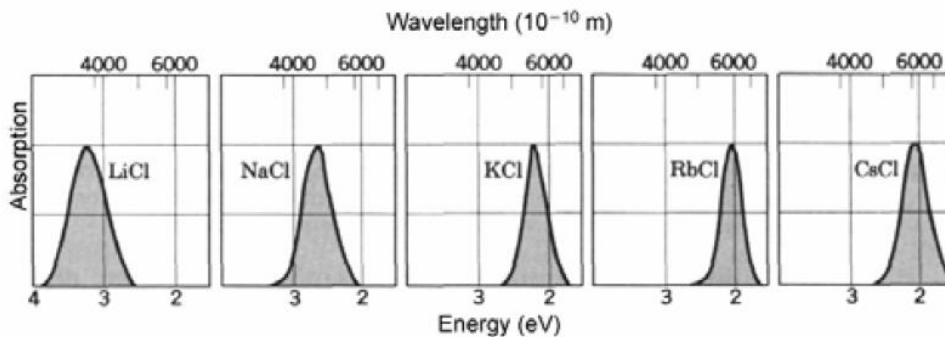
F-центр = анионная вакансия + электрон



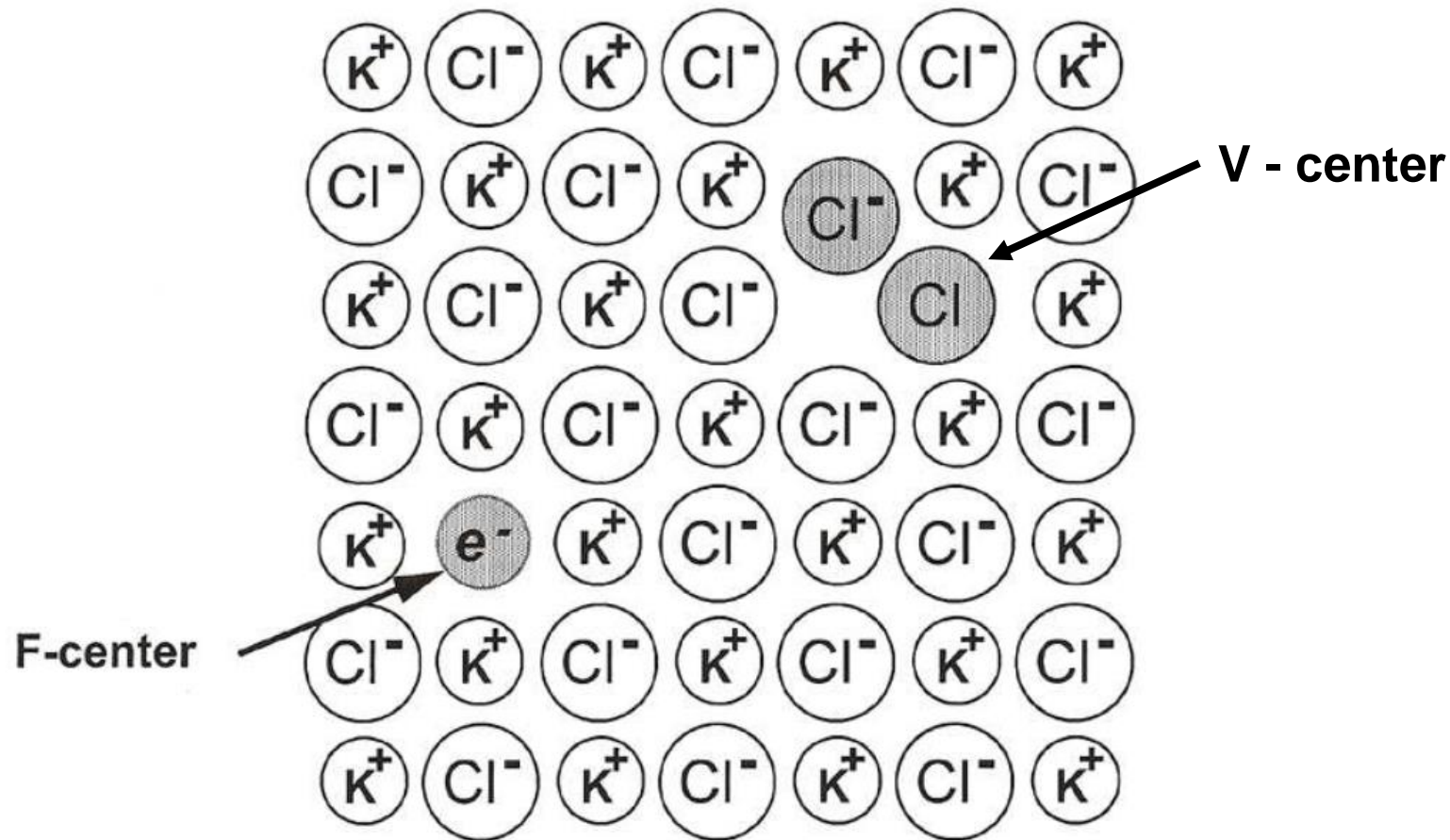
## F (Faber) - центры



$$W_n = \frac{\pi^2 \cdot h^2}{2mL^2} \cdot n^2$$

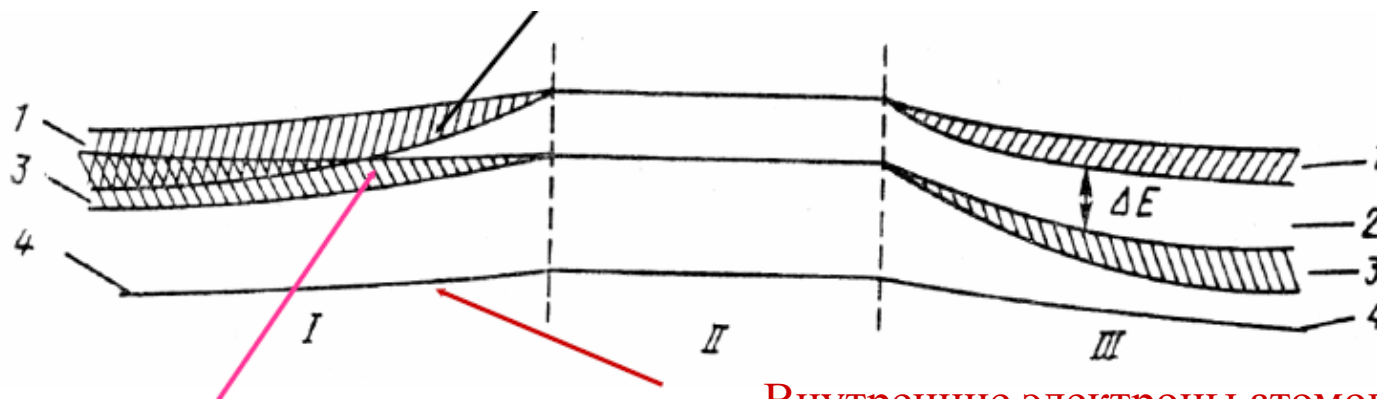


Энергия электрона вблизи анионной вакансии имеет дискретный набор уровней, аналогично электрону в потенциальном ящике. Окраска кристалла связана с поглощением света при переходе электрона между этими уровнями. При увеличении размера анионной вакансии (от LiCl до CsCl) длина волны поглощенного света увеличивается.



# ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

Над валентной зоной находится зона, которая может быть потенциально занята электронами и образуется из совокупности несвязывающих орбиталей, - зона проводимости



Валентные электроны, сильно взаимодействуют, и соответствующие энергетические уровни занимают широкую полосу - валентную зону

Внутренние электроны атомов почти не взаимодействуют, их остовы мало перекрываются, и соответствующая зона слабо расщепляется

I - металл, III – полупроводник (диэлектрик); II – изолированный атом,  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны (2).

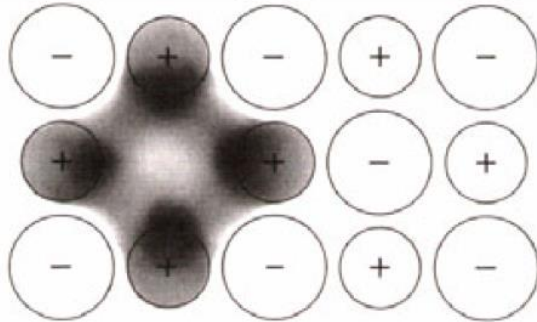
1 - зона проводимости, 2 - запрещенная зона, 3 - валентная зона, 4 - внутренний уровень.

## ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

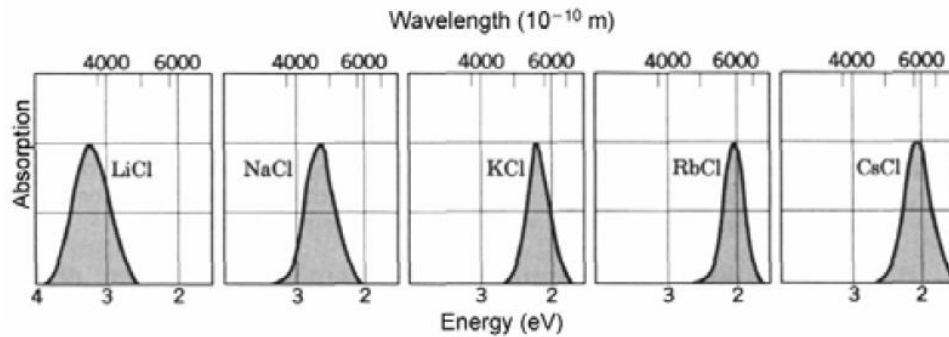
- Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, когда величина  $\Delta E$  существенно больше тепловой энергии (при комнатной температуре  $\approx 0,1$  эВ).
- Этому случаю отвечает образование *диэлектриков* и *полупроводников*. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF<sub>2</sub> (12 эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз (5,3 эВ).
- Типичные полупроводники - кристаллы со структурами типа алмаза-сфалерита: Ge (0,75), Si (1,12), AlSb (1,60), CdS (2,3 эВ).
- На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC (3 эВ).



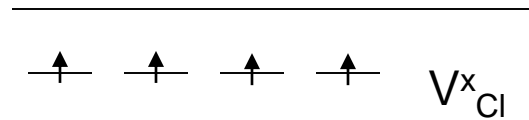
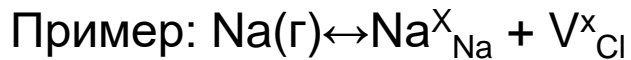
# F (Faber) - центры



$$W_n = \frac{\pi^2 \cdot h^2}{2mL^2} \cdot n^2$$

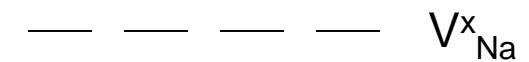
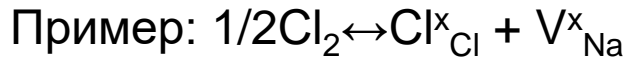


F-центр = анионная вакансия + электрон



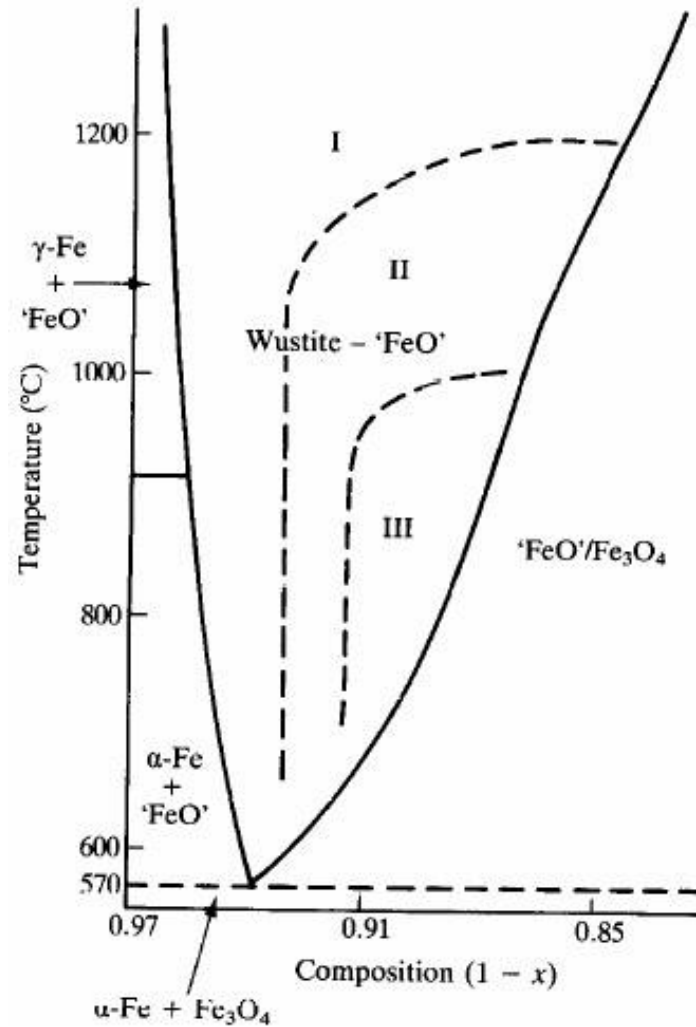
*Донорные уровни*

V-центр = катионная вакансия + дырка

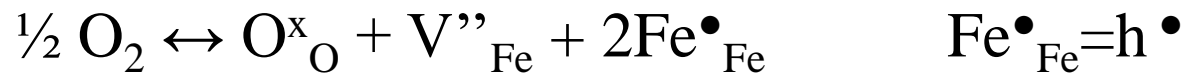


*Акцепторные уровни*

# Фазовая диаграмма Fe-O и область стабильности фазы вюстита $\text{FeO}_{1-x}$

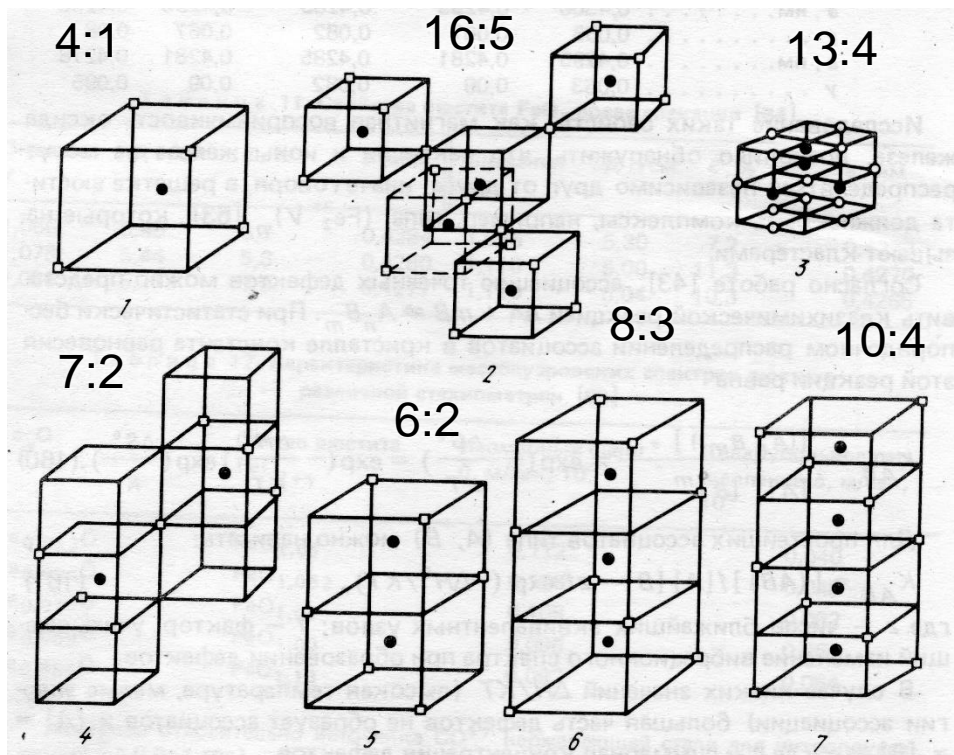


# Образование кластеров в вюстите (FeO)



$\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{Fe}}''$  - выход  $\text{Fe}^{3+}$  в межузельную позицию с образованием вакансии.

Кластер = вакансии железа + межузельные ионы железа



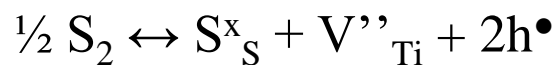
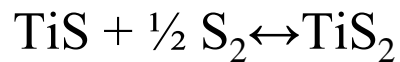
Кластер	$\Delta\text{Насс, эВ}$
4:1	-2
16:5	-2.4
13:4	-2.1
6:2	-2.4
8:3	-2.5
13:4	-1.9

# Образование сверхструктур и ПКС

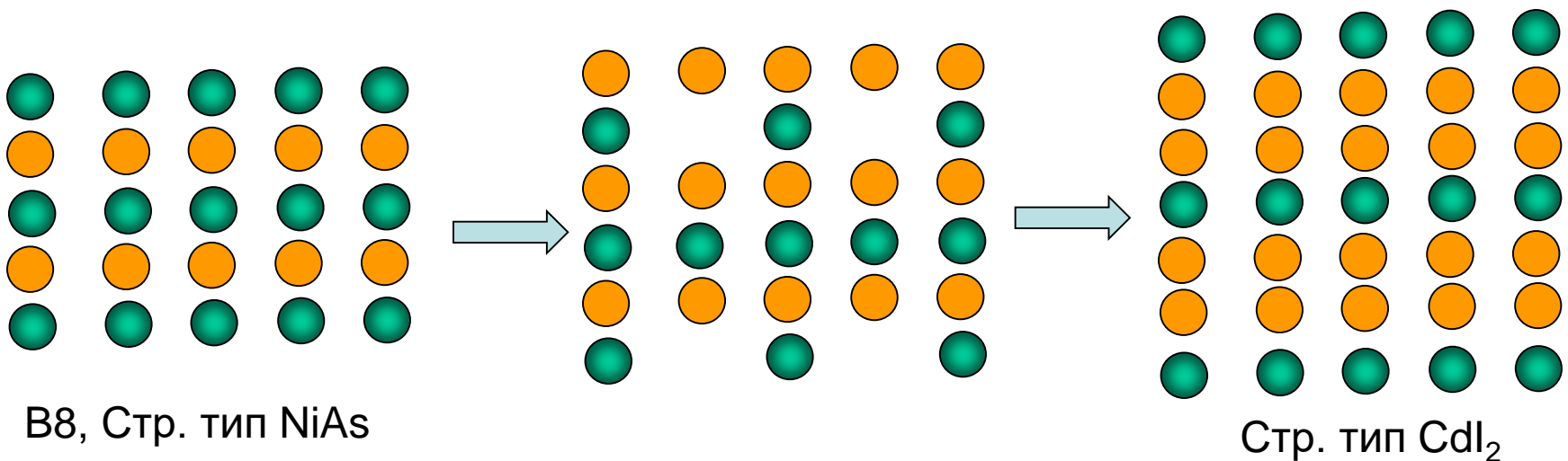
Точечные дефекты могут образовывать упорядоченные структуры – сверхструктуры. Увеличение температуры приводит к разупорядочению.

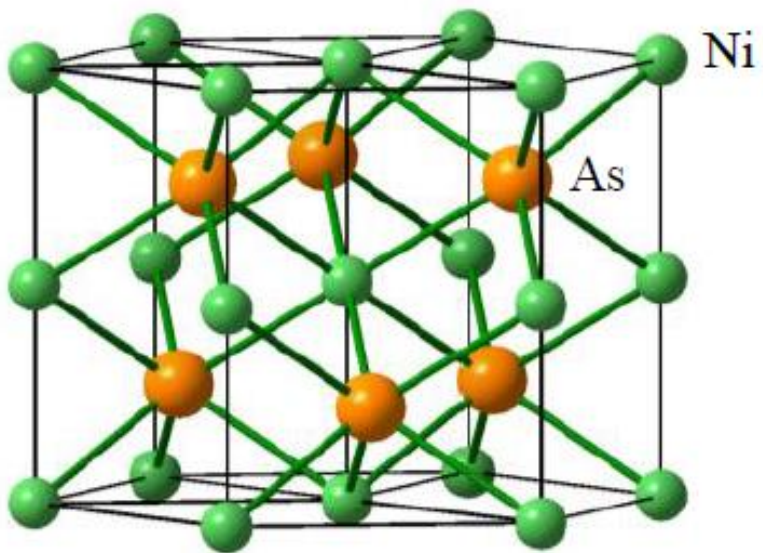
В некоторых случаях образование структуры продукта реакции можно описать через введение в исходную структуру вакансий (или межузельных атомов). В данном случае вакансия из дефекта превращается в полноценный элемент новой структуры.

Пример:

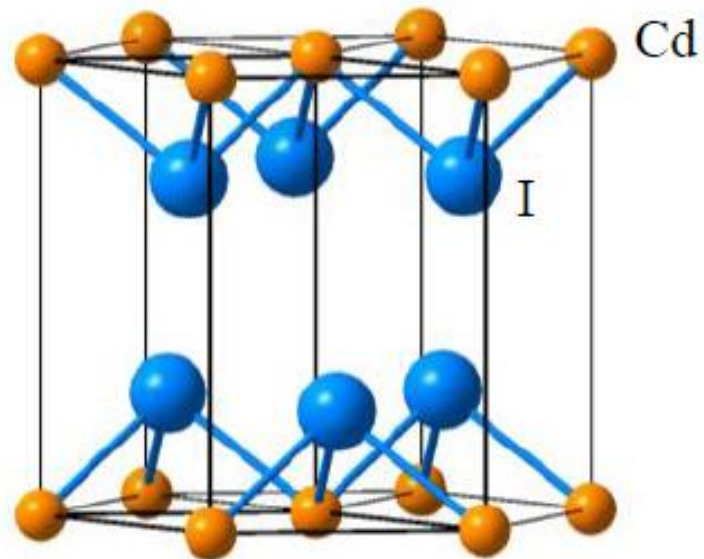


*При сульфидировании TiS образуется ряд соединений, которые различаются количеством и взаимным расположением вакансий титана.*



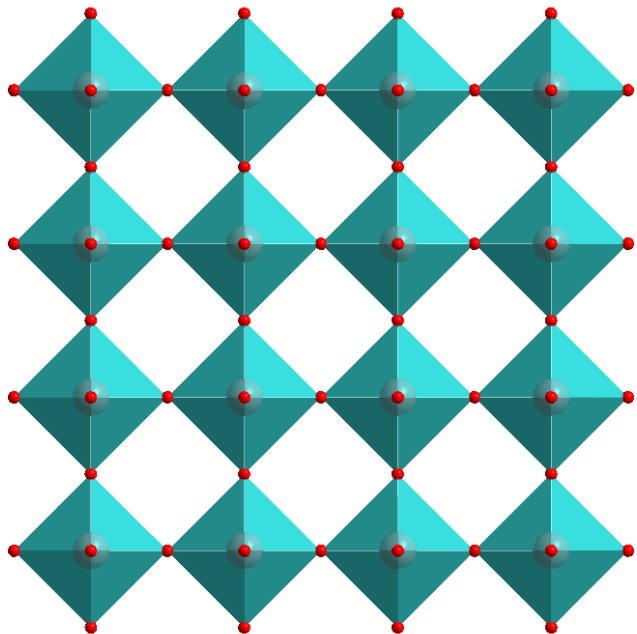


B8, Стр. тип NiAs

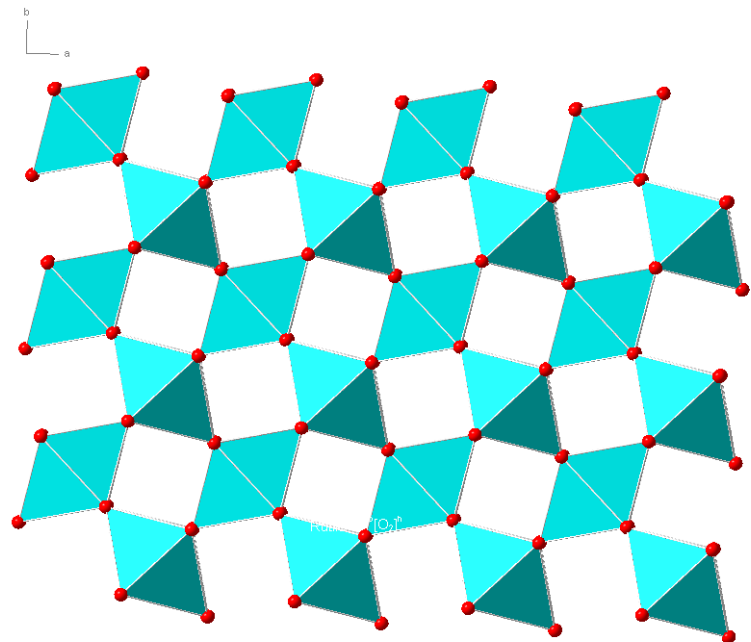


Стр. тип CdI<sub>2</sub>

# Упорядочение и аннигиляция дефектов путём перегруппировки координационных полиэдров.



*Структурный тип  $ReO_3$*



*Структурный тип рутила  $TiO_2$*



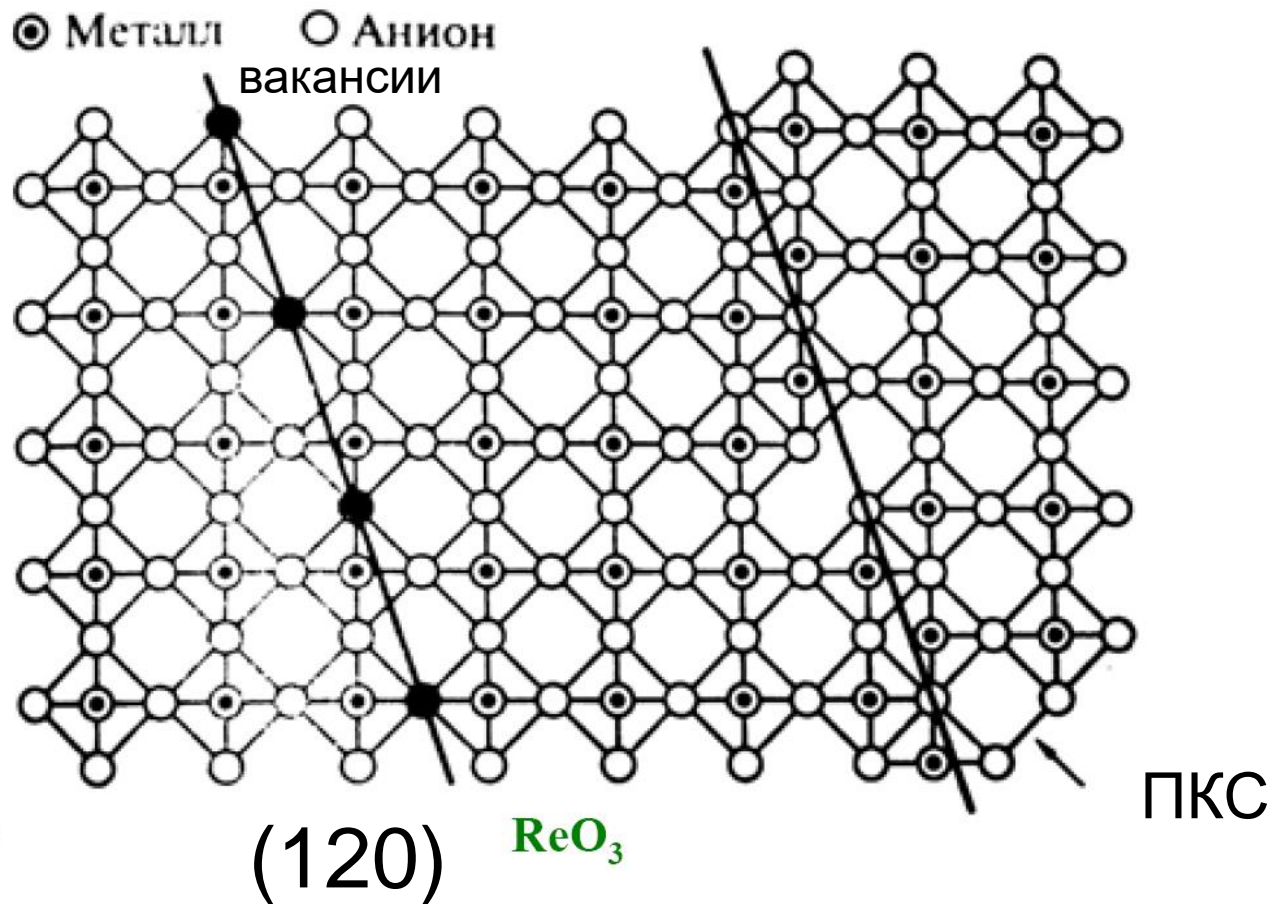
## Образование плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС).

При удалении кислорода из оксидов со структурой  $\text{ReO}_3$  и рутила образуется ряд близких по структуре фаз, в которых области исходного оксида разделены плоскостями кристаллографического сдвига (ПКС), которые представляют собой тонкие, пластинчатые области с иной структурой и составом. Образующиеся промежуточные фазы имеют состав  $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ ,  $n=8,9,\dots$  и отличаются количеством и взаимным расположением ПКС.

На первом этапе реакции образуются вакансии кислорода, которые располагаются не хаотически, а локализуются в определенных плоскостях. После накопления значительного количества вакансий происходит перегруппировка координационных полиэдров, приводящая к исчезновению вакансий. Так в  $\text{WO}_3$  в ПКС октаэдры вокруг атомов металла имеют общие ребра, тогда как в исходной структуре у них лишь общие вершины.



# Плоскости кристаллографического сдвига



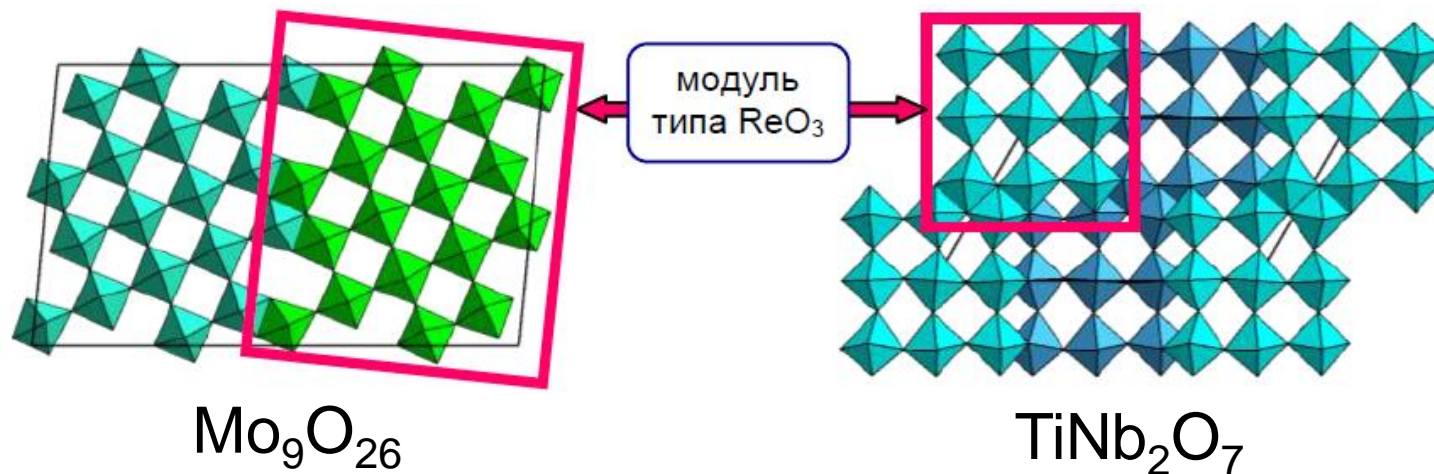
Соединения:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  -  $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ ,  $n=8,9,\dots$   
 $\text{TiO}_2$  -  $\text{M}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $n=4,5,\dots$



# Плоскости кристаллографического сдвига.



## Образование блочных структур.



# Лекция 12

## *Диффузия в кристаллах*

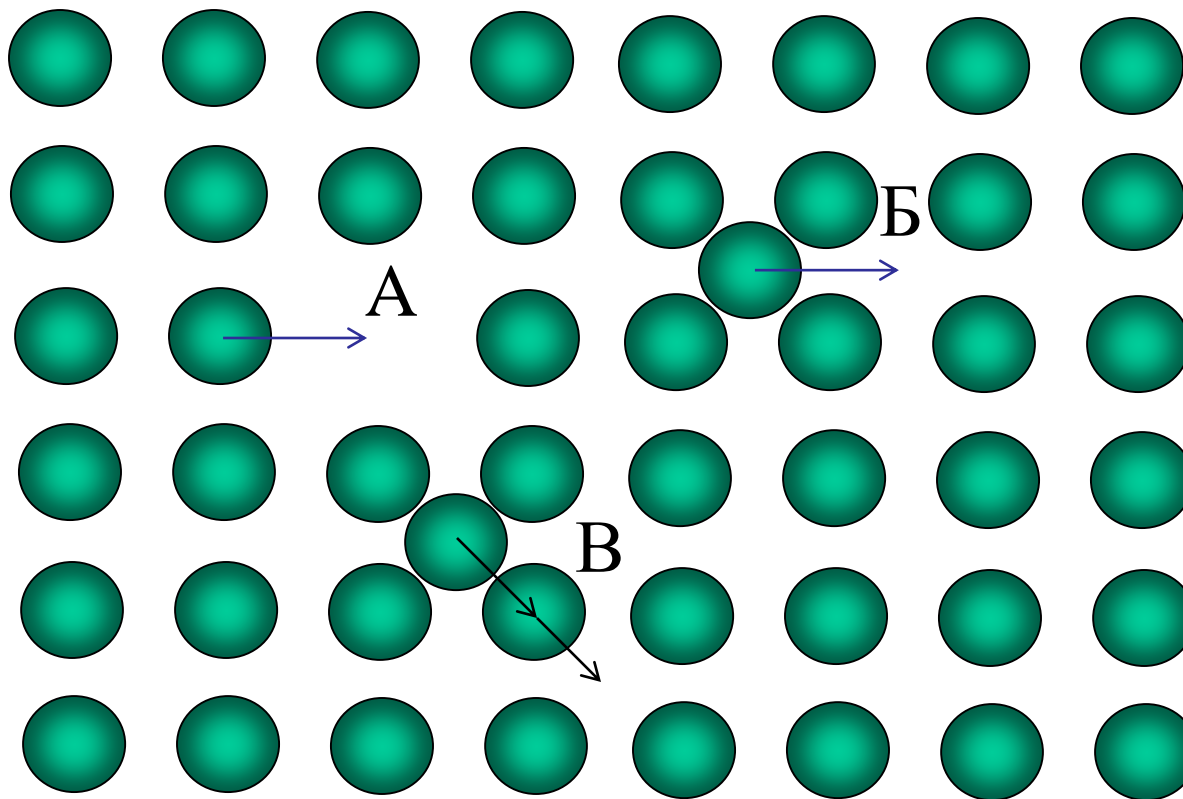
### План

- Основные механизмы диффузии в кристаллах.
- Хаотическая диффузия.
- Направленная диффузия.
- Ионная проводимость.



В идеальном кристалле атомы неподвижны. Появление вакансии способствует подвижности атомов.

## Основные механизмы диффузии в кристаллах



A – вакансионный (наиболее распространенный )

Б – прямой межузельный ( пример: С в Fe)

В – не прямой межузельный или эстафетный ( пример:  $\text{Ag}_i^\bullet$  в AgBr)

*Diffusio (лат.) – распространение.*

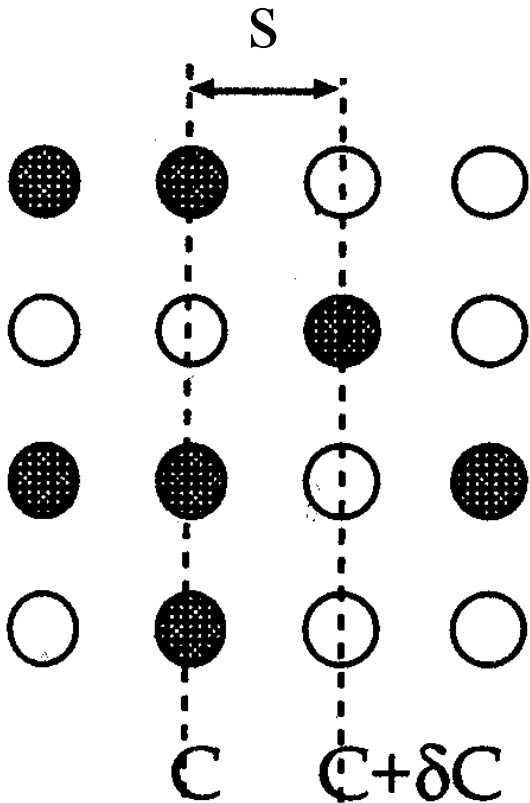
*1855 – А. Фик получил закон, связывающий поток частиц с градиентом концентрации при исследовании растворов соли в воде.*

$$j = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

- D – коэффициент диффузии; C – концентрация.
- Характерные величины, см<sup>2</sup>/с:
- Газы - 10<sup>-1</sup>
- Жидкости - 10<sup>-5</sup>
- Твёрдые вещества < 10<sup>-8</sup>

Первое сообщение о диффузии в твёрдом теле –

1896 Р. Аустен, диффузионная пара Pb+Au, 200 °С, 10 дней.



Поток черных атомов вправо

$$J_{\rightarrow} = \frac{1}{6} \cdot v \cdot C \cdot s$$

Поток черных атомов влево

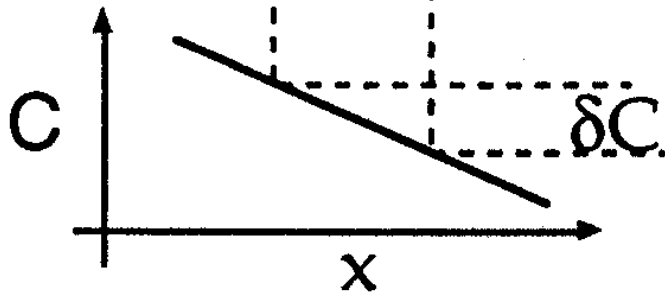
$$J_{\leftarrow} = \frac{1}{6} \cdot v \cdot (C + \delta C) \cdot s = \frac{1}{6} \cdot v \cdot s \cdot \left( C + s \cdot \frac{dC}{dx} \right)$$

Суммарный поток черных атомов

$$J = J_{\rightarrow} - J_{\leftarrow} = -\frac{1}{6} \cdot v \cdot s^2 \cdot \frac{dC}{dx} = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

$$D = \frac{1}{6} \cdot v \cdot s^2$$

- коэффициент  
диффузии



Зависимость концентрации черных атомов от расстояния

# Хаотическая диффузия – равновероятное движение атомов во всех направлениях.

Рассмотрим одномерный случай - равная вероятность прыжка вправо и влево. Пусть  $s$  - длина прыжка.

Позиция после первого прыжка  $x_1 = 0 \pm s$ .

Средняя позиция  $\bar{x}_1 = 0$

Средняя квадратичная позиция  $\bar{x}_1^2 = \overline{(0 \pm s)^2} = s^2$

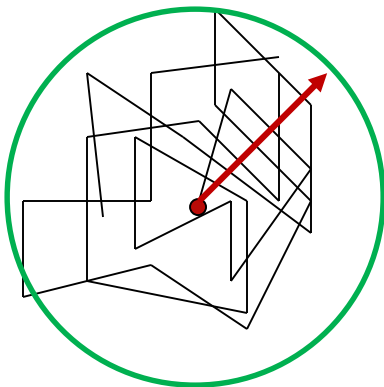
Позиция после второго прыжка  $x_2 = x_1 \pm s$ .

Средняя квадратичная позиция  $\bar{x}_2^2 = \overline{(x_1 + s)^2} = \overline{(x_1^2 + 2x_1 \cdot s + s^2)} = \bar{x}_1^2 + s^2 = 2s^2$

Средняя квадратичная позиция после  $N$  прыжков

$$\bar{x}_N^2 = N \cdot s^2 = v \cdot t \cdot s^2 = 6D \cdot t$$

Физический смысл коэффициента диффузии – среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы в единицу времени.



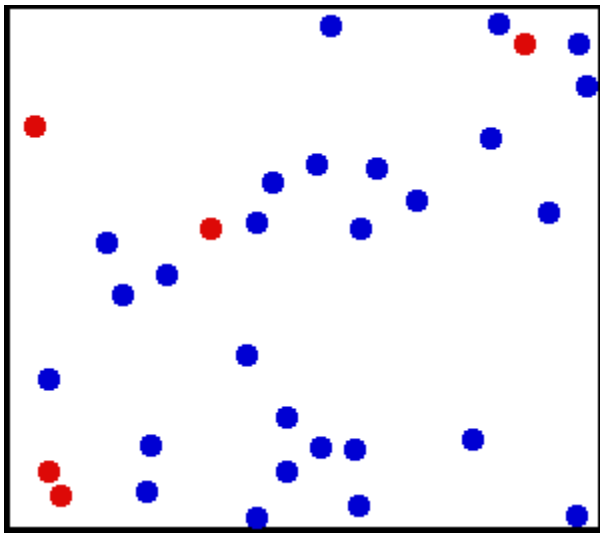
*Диффузионный путь:*

$$\bar{x} = \sqrt{\bar{x}^2} = s \cdot \sqrt{N} = s \cdot \sqrt{v \cdot t} = \sqrt{6D \cdot t}$$

# Броуновское движение

Соотношение Эйнштейна - Смолуховского

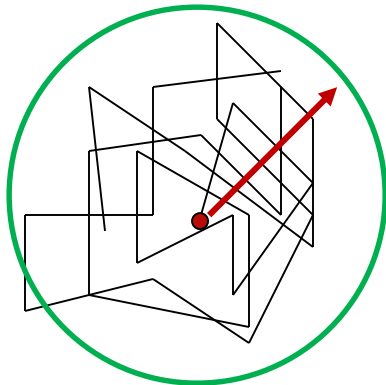
Броун, 1827



$$\bar{x}^2 = \frac{R \cdot T}{3\pi \cdot \sigma \cdot r \cdot N_a} \cdot t = 6D \cdot t$$

$\sigma$  – вязкость среды;  $r$  – радиус частицы;  $N_a$  – число Авогадро. А. Эйнштейн «О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты»  
Annalen der Physik, 1905

Физический смысл коэффициента диффузии – среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы в единицу времени.

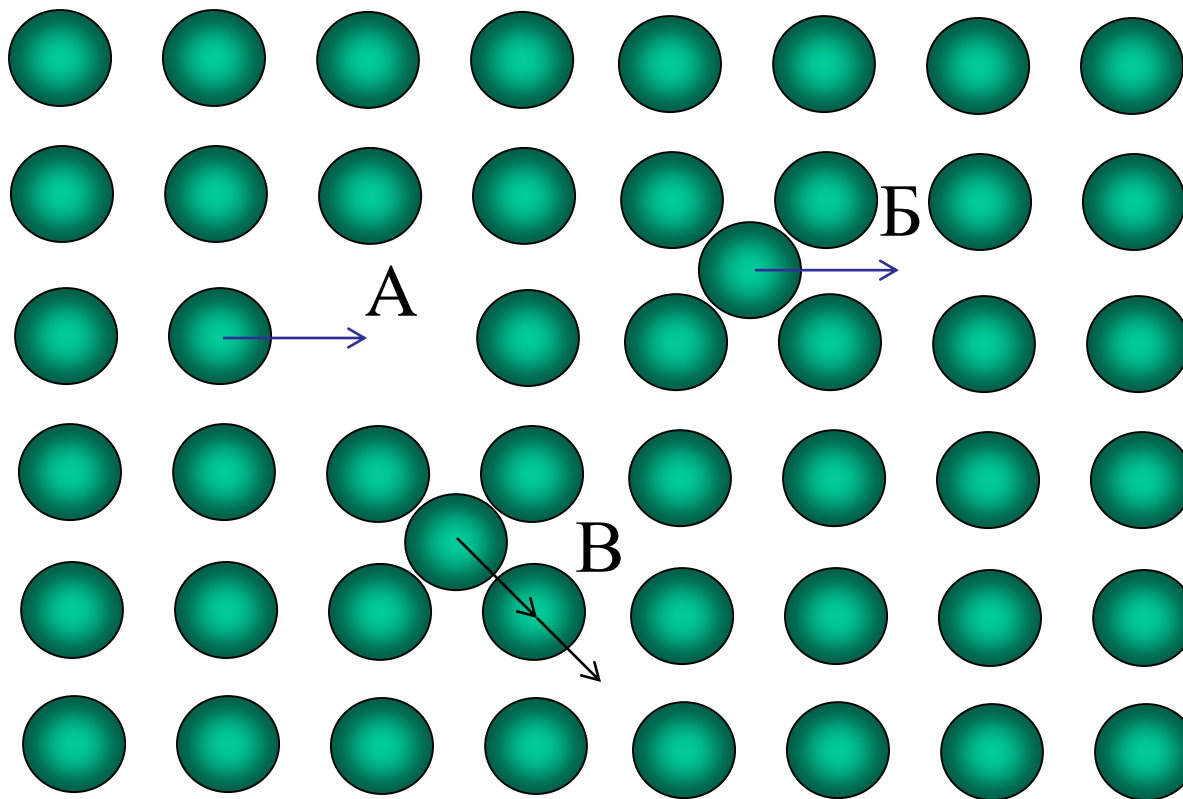


Диффузионный путь

$$\bar{x} = \sqrt{\bar{x}^2} = s \cdot \sqrt{N} = s \cdot \sqrt{\nu \cdot t} = \sqrt{6D \cdot t}$$



## Основные механизмы диффузии в кристаллах



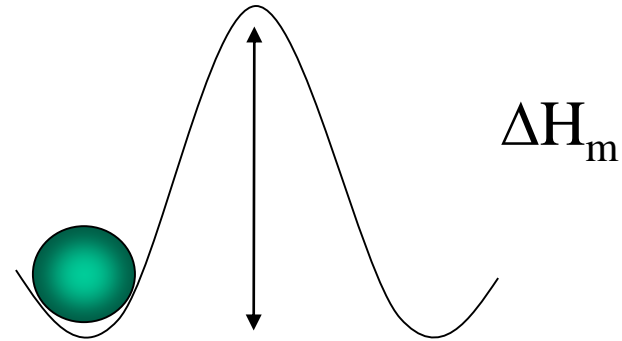
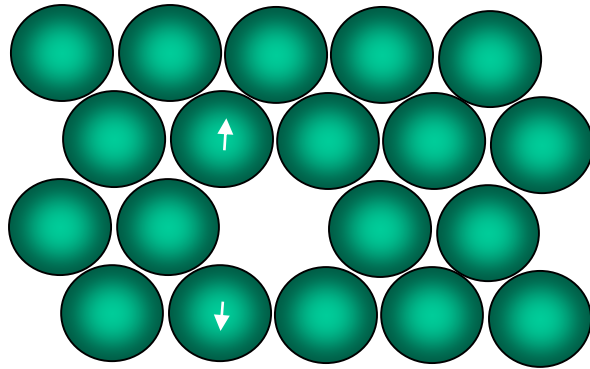
A – вакансионный (наиболее распространенный )

Б – прямой межузельный ( пример: C в Fe)

В – не прямой межузельный ( пример:  $Ag_i^\bullet$  в AgBr)

# Выражения для коэффициента диффузии.

## Вакансионный механизм



## Коэффициент диффузии вакансии

$$D_V = \frac{1}{6} \cdot \nu \cdot s^2 = \frac{1}{6} \cdot s^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right) =$$

$$D_o^V \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right)$$

$\nu_0$  - частота колебаний атомов ( $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$  выше температуры Дебая);  $s$  - длина прыжка (например,  $s = a / \sqrt{2}$  для ГЦК решётки, где  $a$  - параметр ячейки).

## Коэффициент диффузии атома

$$D_a = D_V \cdot [V] \cdot f = D_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{k \cdot T}\right)$$

[V] – концентрация вакансий;  $f$  – корреляционный фактор (определяет неравноценность позиций в решётке для прыжков атома).  $f = 1 - 1/Z$ , где  $Z$  – координационное число.

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

### 1) Металлы

$$D_V = \frac{1}{6} \cdot s^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_{III}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_{III}}{k \cdot T}\right) = D_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{k \cdot T}\right)$$

$$\Delta H_D = \Delta H_m + \Delta H_{III}$$

### 2) Ионные кристаллы AX

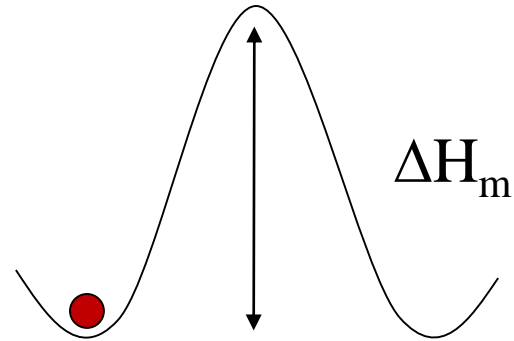
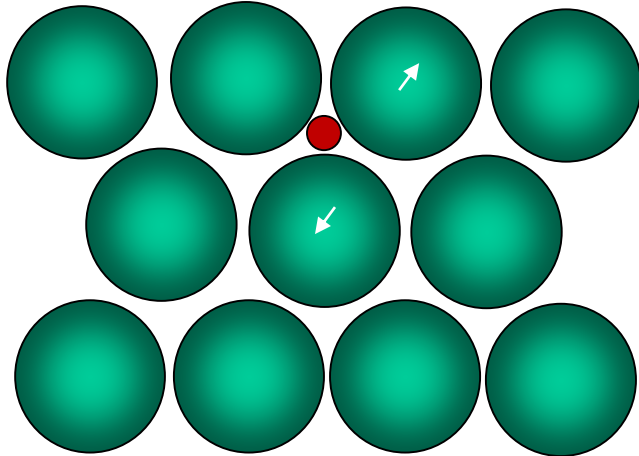
$$[V'_A] = [V^\bullet_X] = \exp(\Delta S / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{2k \cdot T}\right)$$

$$D_V = \frac{1}{6} \cdot s^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{2\Delta S_m + \Delta S_{III}}{2k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2\Delta H_m + \Delta H_{III}}{2k \cdot T}\right) = D_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{k \cdot T}\right)$$

$$\Delta H_D = \Delta H_m + \frac{\Delta H_{III}}{2}$$

# Выражения для коэффициента диффузии.

## Межузельный механизм



$$D_i = \frac{1}{6} \cdot s^2 \cdot \nu_0 \cdot [V_i] \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right)$$

$[V_i]$  – концентрация незанятых междоузлий.

Пример: атомы внедрения в металлах (H, C, B в Ta, Mo, V, Fe).



## Энтальпия активации диффузии

металл	$\Delta H_m$ , кДж/моль	$\Delta H_D$ , кДж/моль	$T_{пл}$ , К
Al	60	130	933
Ag	90	180	1233
Cu	100	210	1356
W	330	660	3653

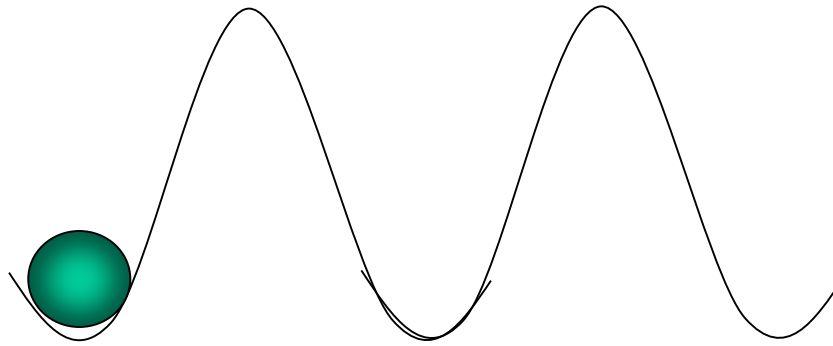
$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{k \cdot T}\right)$$

ОЦК, ГЦК, ГПУ металлы, галогениды щелочных металлов, оксиды со структурой NaCl (CaO, MgO, CoO, FeO, NiO и т.д.), карбиды и бориды металлов

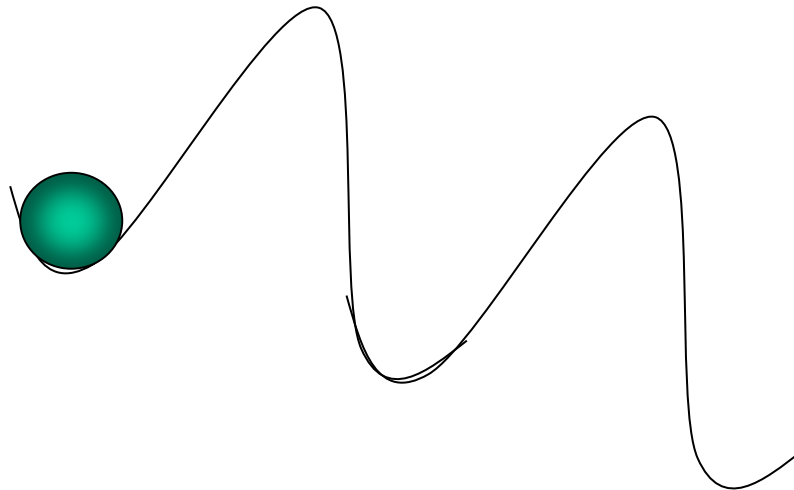
$$D_0 \approx 10^{-2} - 1 \text{ см}^2/\text{с}, \Delta H_D = 15-20 RT_{пл}, D(T_{пл}) = 10^{-10} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$$

Вещества со структурой алмаза

$$D_0 \approx 10^4 \text{ см}^2/\text{с}, \Delta H_D = 35 RT_{пл}, D(T_{пл}) = 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$$



*Хаотическая диффузия* – диффузия атомов в кристалле в отсутствии градиента концентрации и внешних сил.



*Направленная диффузия* – направленное движение атомов в градиенте химического потенциала или внешних сил.

## Направленная диффузия

$$j = -C \cdot \frac{D}{k \cdot T} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

$$\eta = \mu + q \cdot \varphi = \mu_0 + k \cdot T \cdot \ln C + q \cdot \varphi$$

- электрохимический потенциал,  $\mu_0$  – независимая от концентрации часть хим. потенциала,  $C$  – концентрация,  $q$  – заряд,  $\varphi$  – электростатический потенциал

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial \mu_0}{\partial x} + k \cdot T \cdot \frac{1}{C} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + q \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$j = -C \cdot \frac{D}{kT} \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial x} - D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + C \cdot \frac{D}{kT} \cdot q \cdot E$$

- суммарный поток, где  $E$  – напряженность электрического поля.

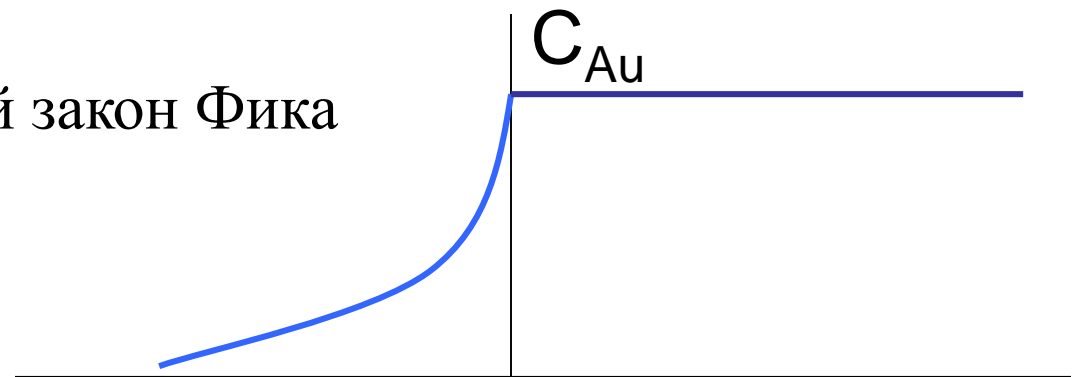
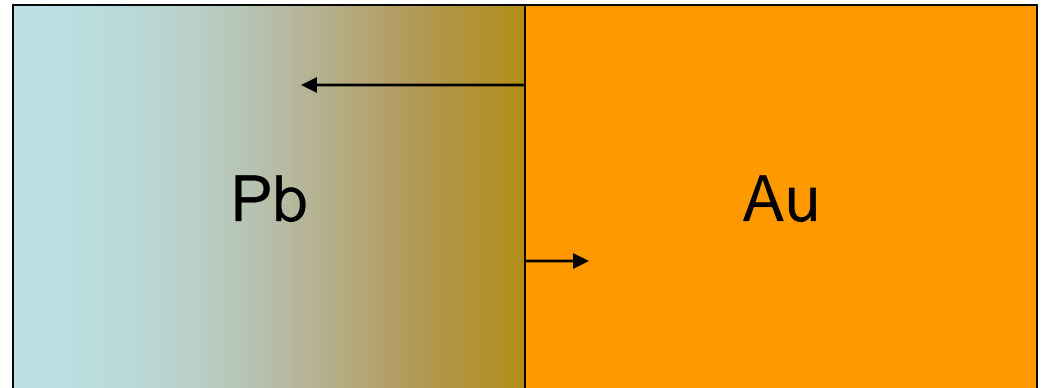


# Диффузия в градиенте концентрации – первый закон Фика

$$\frac{\partial \mu_o}{\partial x} = 0, E = 0$$

$$j = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

- 1-ый закон Фика

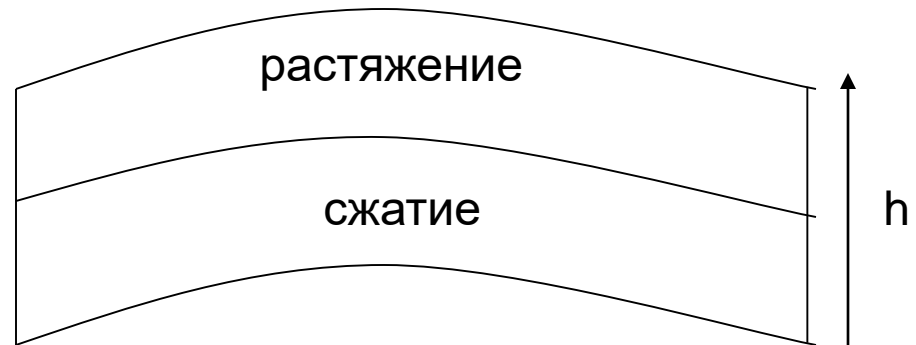


Зависимость концентрации золота от расстояния.

1896 Р. Аустен, диффузионная пара Pb+Au, 200 °С, 10 дней.

# Диффузия в градиенте давления – эффект Горского

В изогнутой стальной (сплав железа с углеродом) пластине происходит обогащение углеродом растянутой области и обеднение сжатой.



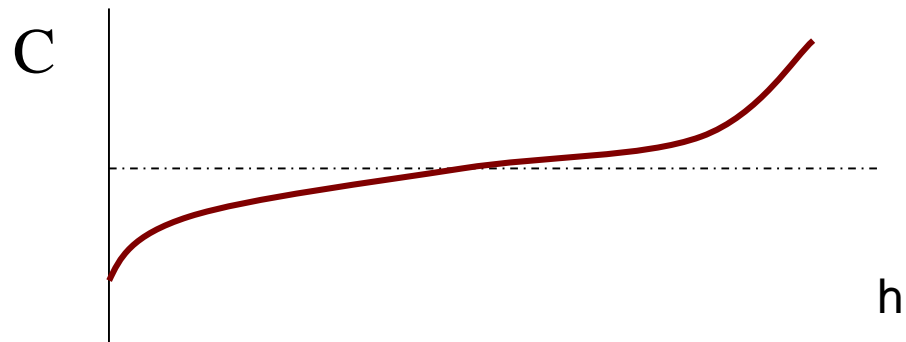
$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, E = 0$$

$$j = -C \cdot \frac{D}{kT} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \cdot \Omega$$

- поток в градиенте давления,

$\Omega$  – атомный объём

Зависимость концентрации углерода от толщины пластины



# Диффузия в электрическом поле – ионная проводимость

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \frac{\partial \mu_o}{\partial x} = 0$$

$$j = C \cdot \frac{D}{kT} \cdot q \cdot E$$

- поток в электрическом поле

$$i = q \cdot j = \sigma \cdot E \quad \text{- закон Ома, } \sigma \text{ – удельная электропроводность} \\ (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м})$$

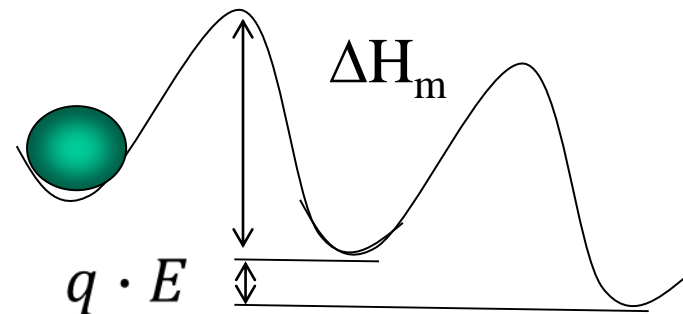
$$\sigma = C \cdot \frac{D}{kT} \cdot q^2 = C \cdot q \cdot \chi$$

$$\chi = \frac{D}{kT} \cdot q \quad \text{- подвижность частицы- соотношение} \\ \text{Нерста-Энштейна}$$

$$\sigma = \sum_i^N \sigma_i$$

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i^N \sigma_i}$$

число переноса - это  
вклад проводимости по  
данному типу носителей  
в общую проводимость



В нестехиометрических соединениях преобладает электронная проводимость (по  $e'$  или  $h^\bullet$ ), а в стехиометрических – ионная проводимость (вакансии или междоузельные атомы).

*Температурная зависимость ионной удельной электропроводности имеет вид:*

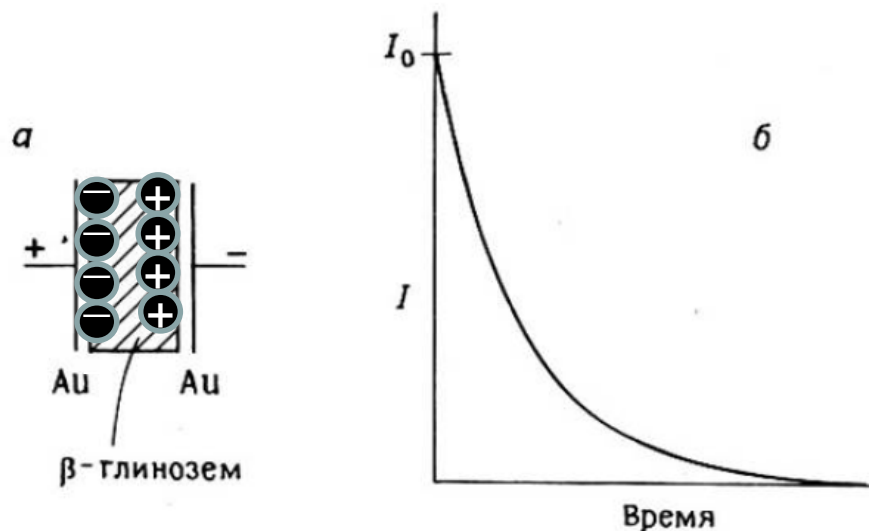
$$\sigma = C \cdot \frac{D}{k \cdot T} \cdot q^2 = C \cdot q^2 \cdot \frac{D_o}{k \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right)$$

$$\sigma \cdot T = \sigma_o \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right)$$

$$\ln \sigma \cdot T = \ln \sigma_o + \ln C - \frac{\Delta H_m}{k \cdot T}$$

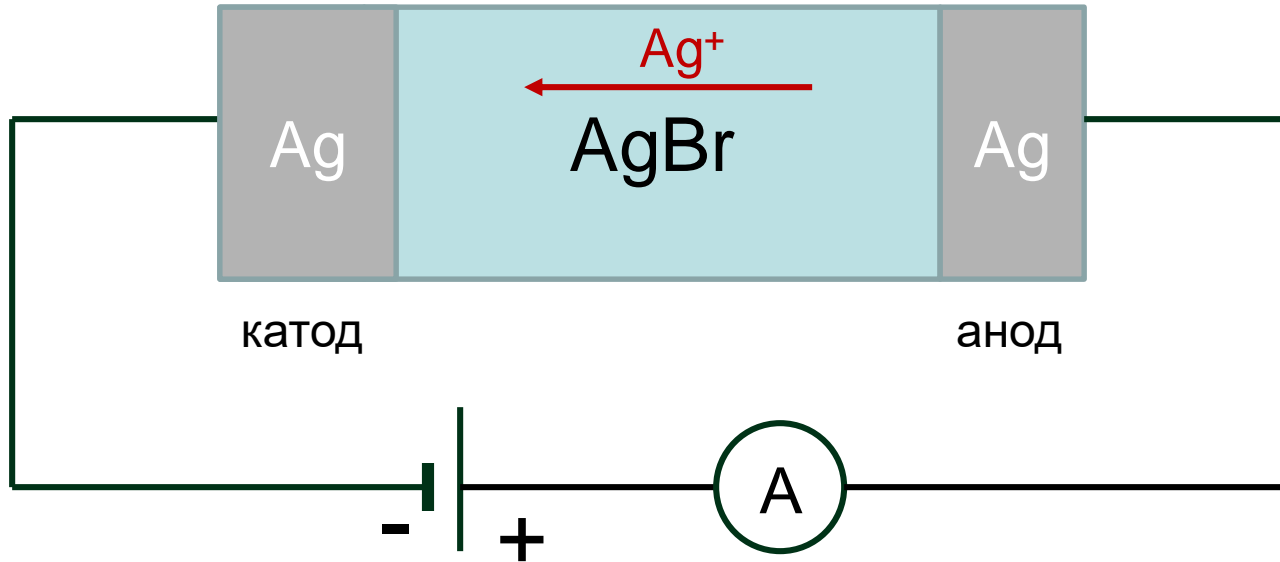
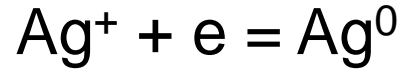
Из измерений ионной проводимости, можно получить информацию о концентрации дефектов и их подвижности.

## Измерение свойств (постоянный ток)



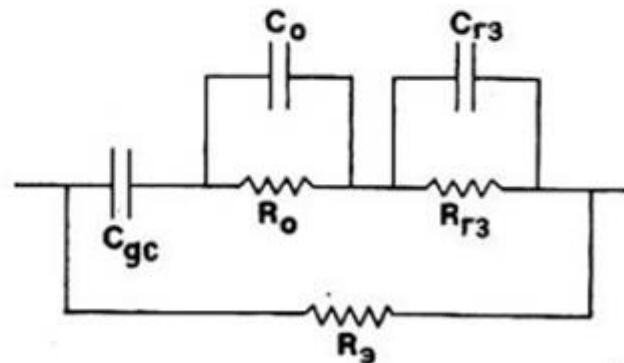
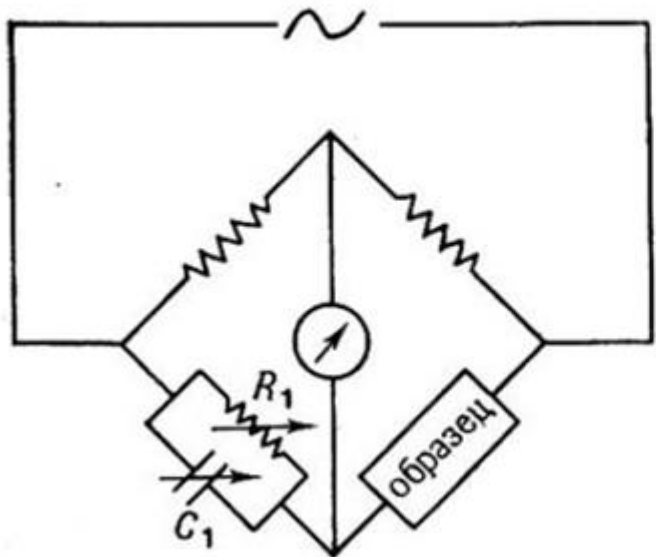
Измерения при постоянном токе приводят к поляризации. Чтобы это не происходило, необходим выбор совместимых электродов, обладающих электрон-ионной проводимостью по подвижным ионам в образце.

# Метод Тубанта



Измерения при постоянном токе с совместимыми электродами, обладающими электрон-ионной проводимостью по подвижным ионам в образце.

# Измерение свойств (переменный ток)



Измерения при переменном токе в широком диапазоне частот позволяют определить сопротивление образца, электродную ёмкость, ёмкости и сопротивления границ зёрен и вклад электронной проводимости.

# Контрольные вопросы

1. Что такое центры окраски? При каких условиях они образуются? Как изменится спектр поглощения F-центра в серии галогенидов щелочных металлов при переходе от LiCl к RbCl? Почему?
2. Изменится ли спектр поглощения F-центра NaCl, если выдержать NaCl в парах: Na, K, Rb? Почему?
3. Какие кластеры образуются в вюстите (FeO) при его окислении?
4. Приведите примеры веществ в которых образуются сверхструктуры точечных дефектов и плоскости кристаллографического сдвига.
- 5. Диффузия в твердых телах. Основные механизмы диффузии.
- 6. Вакансионный механизм диффузии. Выражения для коэффициента диффузии вакансии и атома.
- 7. Межузельный механизм диффузии. Выражение для коэффициента диффузии межузельного атома. Примеры.
- 8. Хаотическая и направленная диффузия.
- 9. Диффузия в градиенте концентрации. 1-й закон Фика.
- 10. Диффузия в поле механических напряжений – эффект Горского.
- 11. Ионная проводимость. Соотношение Нерста-Энштейна. Число переноса.
- 12. Параметры, которые можно получить из температурной зависимости ионной проводимости.