

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА

Матвиенко А.А.

ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ ПО ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА. ДЕФЕКТЫ В
КРИСТАЛЛАХ.

Учебно-методическое пособие.

Новосибирск, 2011

Учебно-методическое пособие разработано в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ и проекта №2.1.1/729 по программе «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки Российской Федерации.

.

Данное учебно-методическое пособие адресовано студентам, изучающим химию твёрдого тела. В пособии представлен справочный материал и собраны задачи, предлагаемые студентам при изучении раздела курса, посвященного дефектам в кристаллах. Пособие предназначено, прежде всего, для самостоятельного изучения, для чего некоторые типовые задачи подробно разобраны. В пособие включены также вопросы для изучения теоретического материала.

Оглавление

1.	Введение	4
2.	Справочный материал	4
3.	Тепловые точечные дефекты	7
4.	Нестехиометрические кристаллы	10
5.	Влияние примесных атомов на дефектность кристаллов	17
6.	Диффузия в кристаллах	22
7.	Дислокации	32
8.	Вопросы	40

Введение

Данное учебно-методическое пособие составлено на основе опыта преподавания курса «Химия твёрдого тела» на химическом отделении факультета естественных наук НГУ и освещает один из его разделов «Дефекты в кристаллах». Его цель помочь студентам в самостоятельной работе над материалом раздела. Для этого в пособие включены справочный материал, типовые задачи и вопросы. Большинство задач в разное время предлагались студентам на семинарах, в контрольных работах или в экзаменационных билетах. Материал разделён на несколько разделов. Каждый раздел содержит справочный материал, одну или две типовые задачи с подробным решением и дополнительные задачи для самостоятельного решения. Чтобы помочь в освоении лекционного материала, в пособие включены также и теоретические вопросы.

Справочный материал

Дефект – 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 своей кристаллографической позиции в межузельную позицию, которая в исходной структуре 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.

Собственные точечные дефекты – вакансии и межузельные атомы. Собственные точечные дефекты в кристаллах образуются при обмене кристалла с внешней средой теплом и веществом.

Тепловые точечные 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 достигается вблизи температуры плавления кристалла и имеет величину $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$.

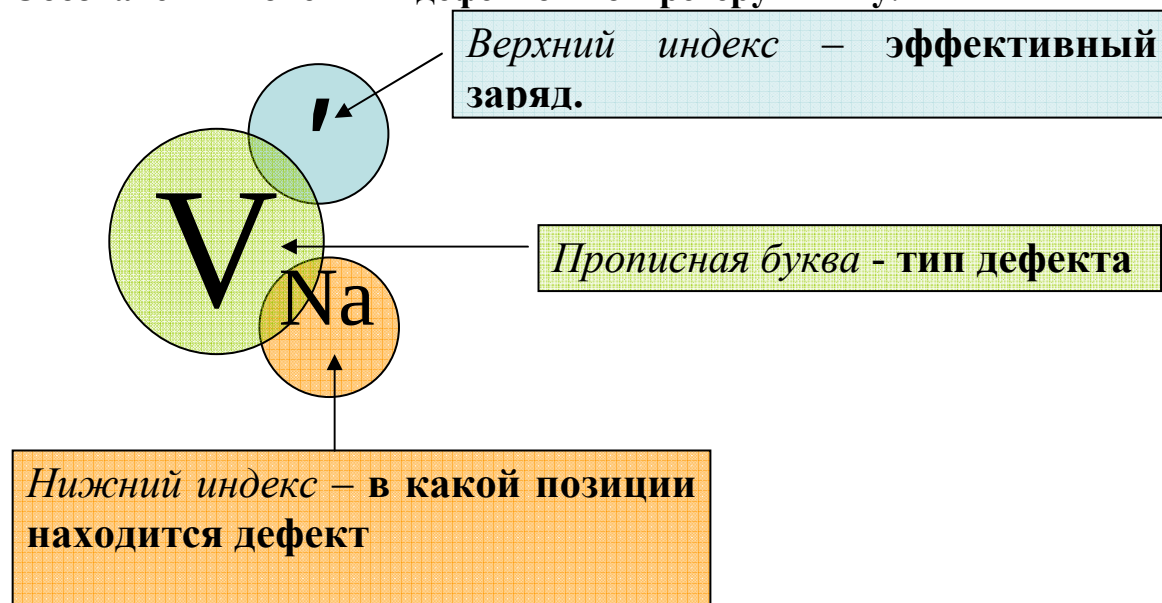
Дефекты нестехиометрии и дефекты, обусловленные присутствием примесных атомов. Обмен кристалла веществом с внешней средой приводит к изменению химического состава кристалла. Отклонение химического состава от стехиометрического приводит к образованию вакансий и межузельных атомов - дефектов нестехиометрии.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

В ионных соединениях вакансии и межузельные атомы имеют эффективный заряд. *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 межузельного иона совпадает по знаку и по величине с зарядом вошедшего в междоузлие иона.

Обозначения точечных дефектов по Креггеру-Винку.



Прописная буква - тип дефекта:

A, B,....- 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.

Верхний индекс – эффективный заряд – заряд атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решётки:

^x – нейтральный, [•] – положительный, ['] – отрицательный

(количество надстрочных индексов соответствует величине заряда).

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.
$A^\bullet_I + V'_A$ $X'_I + V^\bullet_X$	Дефекты по Френкелю: в катионной подрешётке; в анионной подрешётке (по анти-Френкелю)	Атом, смещенный из своего положения в междоузельную позицию, которая в бездефектном состоянии незанята.
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:

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

Примеры написания квазихимических уравнений:

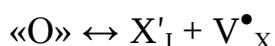
Дефектность по Шоттки в кристалле A^+X^- :



Дефектность по Френкелю в катионной подрешётке в кристалле A^+X^- :



Дефектность по Френкелю в анионной подрешётке (по анти-Френкелю) в кристалле A^+X^- :



1. Тепловые точечные дефекты.

Концентрация тепловых точечных дефектов:

металлы:

дефектность по Шоттки

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

где ΔS_{III} , ΔH_{III} – энтропия и энтальпия образования дефектов, соответственно; k – постоянная Больцмана; T – температура.

дефектность по Френкелю

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

Ионные соединения A^+X^- :

дефектность по Шоттки

$$[V_A'] = [V_X^\bullet] = \exp(\Delta S_{III} / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{2k \cdot T}\right)$$

Дефектность по Френкелю:

в катионной подрешётке

$$[A_i^\bullet] = [V_A'] = \exp(\Delta S_\phi / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_\phi}{2k \cdot T}\right)$$

В анионной подрешётке (по анти-Френкелю)

$$[X_i'] = [V_X^\bullet] = \exp(\Delta S_{A\phi} / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{A\phi}}{2k \cdot T}\right)$$

Концентрация тепловых точечных дефектов в кристаллах определяется температурой и энергией образования дефекта. Доминирующими являются те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии.

В стехиометрических бинарных соединениях всегда доминирует не один, а минимум два сорта дефектов.

Пример решения задачи.

Задача 1.

Симмонс и Баллуфи наблюдали, что если стержень из серебра нагревается до температуры плавления, то относительное увеличение длины стержня превышает относительное увеличение параметра решётки на $5.6 \cdot 10^{-5}$. Предполагая, что единственными имеющимися дефектами являются изолированные вакансии, и принимая энтропию образования вакансии равной $1.5 R$ Дж/моль*К, вычислите энтальпию образования вакансии. Температура плавления серебра равна 1233.5 К.

Решение

Одним из способов определения концентрации тепловых точечных дефектов является измерение разности теплового расширения кристалла и сопутствующего изменения периода решётки. При образовании вакансии объём кристалла увеличивается. Увеличение

объёма, приходящееся на одну вакансию, близко к объёму атома решётки (Ω). Кубический кристалл из N атомов при нагревании увеличивает свой объём на $3 \cdot N \cdot \Omega \cdot \Delta a/a$ за счёт увеличения межатомных расстояний (тепловое расширение) и на $n \cdot \Omega$ – за счёт рождения n вакансий. Поэтому макроскопически наблюдаемое относительное изменение объёма будет равно:

$$\Delta V/V = 3 \cdot \Delta L/L = (3 \cdot N \cdot \Omega \cdot \Delta a/a + n \cdot \Omega)/(N \cdot \Omega) = (3 \cdot \Delta a/a + \Delta[V_{Ag}^x]),$$

где $\Delta[V_{Ag}^x] = n/N$ - изменение концентрации вакансий. Отсюда можно легко определить изменение концентрации вакансий при нагревании кристалла от T_0 до T :

$$\Delta[V_{Ag}^x] = 3 \cdot (\Delta L/L - \Delta a/a)$$

Если измерения проводить в широком интервале температур, то $[V_{Ag}^x](T_0) \ll [V_{Ag}^x](T)$ и $\Delta[V_{Ag}^x] = [V_{Ag}^x](T)$ т.е. изменение концентрации вакансий при нагревании кристалла от T_0 до T будет равно концентрации вакансий при более высокой температуре T .

Из условия задачи нам известно, что относительное увеличение длины стержня превышает относительное увеличение параметра решётки на $5.6 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, мы можем легко найти концентрацию вакансий в серебре при температуре плавления.

$$[V_{Ag}^x](T_{пл}) = 3 \cdot (\Delta L/L - \Delta a/a) = 3 \cdot 5,6 \cdot 10^{-5} = 1.68 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку концентрация вакансий в серебре определяется выражением

$$[V_{Ag}^x] = \exp(\Delta S / R) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{R \cdot T}\right),$$

то энтальпия образования вакансии будет равна

$$\Delta H_{III} = T_{пл} \cdot (\Delta S - R \cdot \ln[V_{Ag}^x])$$

Подставив в эту формулу значения $T_{пл} = 1233.5$ К, $\Delta S = 1.5$ R Дж/моль*К получим значение энтальпии образования вакансий в серебре $\Delta H_{III} = 104.5$ кДж/моль.

Задачи:

1) Рассчитать концентрацию вакансий в меди при комнатной температуре и вблизи температуры плавления, если $\Delta H_{\text{ш}} = 100$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{ш}} = 1.5 R$ Дж/моль*К.

2) Рассчитать концентрацию атомных дефектов в NaCl при $T=800$ К, если известны энтальпии образования дефектов по Шоттки $\Delta H_{\text{ш}} = 210$ кДж/моль, по Френкелю в катионной подрешётке $\Delta H_{\text{ф}} = 290$ кДж/моль и по Френкелю в анионной подрешётке $\Delta H_{\text{Аф}} = 440$ кДж/моль. Оцените во сколько раз концентрации вакансий больше концентрации межузельных атомов.

3) Как меняется объём кристалла вследствие образования дефектов:
а) по Шоттки?
б) по Френкелю?

4) При $T=0$ К моноатомный кристалл имеет плотность ρ_0 . Найти относительное изменение плотности при увеличении температуры на ΔT , если известно, что кристалл дефектен по Шоттки, энтальпия образования дефекта равна ΔH , а величина относительного изменения объёма элементарной ячейки вследствие теплового расширения равна $\Delta V/V$.

5) Экспериментальные определения относительной концентрации вакансий в меди дали значения $8 \cdot 10^{-5}$ при 980°C и $16 \cdot 10^{-5}$ при 1060°C . По этим данным рассчитайте энтальпию и энтропию образования вакансии в меди.

6) Стержень из золота нагревается до температуры плавления, при которой концентрация вакансий составляет $7.2 \cdot 10^{-4}$ от числа узлов решётки. Затем стержень закалывают так, что все вакансии, образовавшиеся при температуре плавления, оказываются захваченными в металле. Если отжигать этот стержень при постоянной, чуть более высокой температуре, то наблюдается сокращение его размеров по мере уменьшения концентрации вакансий до её равновесного, очень низкого значения. Если величина всего сжатия равна $1.1 \cdot 10^{-4}$, то какова будет величина изменения параметра решётки в процессе этого отжига.

7) Кристалл имеет форму кубика с размером $L=100$ мкм и содержит избыток вакансий $\Delta c = 1 \cdot 10^{-4}$. Как изменится размер кристалла ΔL , если все вакансии стекут на поверхность. Кристалл имеет кубическую решётку.

2. Нестехиометрические кристаллы

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. 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).

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

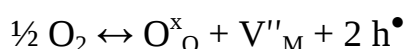
При отклонении состава ионного кристалла от стехиометрического, помимо образования точечных дефектов, происходит восстановление или окисление кристалла: образуются электроны или дырки. В нестехиометрических соединениях обычно доминирует один тип дефектов. Увеличение содержания неметалла приводит к образованию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

Различные варианты нестехиометрии (на примере оксидов металлов)

1. Недостаток металла – внедрение кислорода.

1.1 $M_{1-x}O$

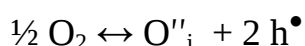
Образование катионных вакансий



Примеры оксидов: Cu_2O , CoO , NiO , TiO , NbO .

1.2 MO_{1+x}

Образование межузельного кислорода

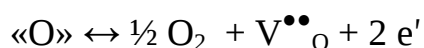


Примеры оксидов: UO_2 , CeO_2 , ThO_2 , La_2O_3 .

2. Недостаток кислорода – выделение кислорода.

2.1 MO_{1-x}

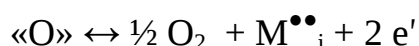
Образование анионных вакансий



Примеры оксидов: TiO, TiO₂, CuO, NbO, Nb₂O₅.

2.2 M_{1+x}O

Образование межузельного металла



Примеры оксидов: CdO, ZnO, Fe₂O₃.

Пример решения задачи.

Задача 2.

Электронная проводимость нестехиометрического оксида β-Mn₂O₃ увеличивается с повышением давления кислорода по закону $\sigma \sim P^{3/16}$.

а) Какой вид дефекта является преобладающим? Напишите квазихимическое уравнение, объясняющее наблюдаемую зависимость проводимости от давления кислорода.

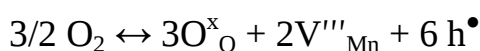
б) Определите концентрацию дефектов в оксиде, имеющем плотность 4.7 г/см³, если β-Mn₂O₃ кристаллизуется в пространственной группе симметрии Ia3, a=9.4 Å, число формульных единиц в элементарной ячейке равно 16, M_{Mn}=55.

Решение

а) Показатель степени в зависимости электронной проводимости от давления кислорода имеет положительное значение т.е. с увеличением давления кислорода увеличивается число электронных носителей заряда, которые переносят электрический ток. Это свидетельствует о том, что кислород входит в решётку оксида и у нас имеется недостаток металла в оксиде. Проводимость осуществляется за счёт движения дырок.

Недостаток металла в оксиде может компенсироваться либо за счёт образования катионных вакансий, либо за счёт внедрения ионов кислорода в междоузлия. Запишем квазихимические уравнения для каждого случая.

1) Образование катионных вакансий.



Константа равновесия данной реакции имеет вид

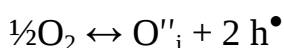
$$K = \frac{[V'''_{Mn}]^2 \cdot [h^\bullet]^6}{P_{O_2}^{3/2}}$$

Из уравнения реакции следует, что $[h^\bullet] = 3[V'''_{Mn}]$. Подставляя это соотношение в выражение для константы реакции, получим зависимость концентрации дырок от давления кислорода.

$$[h^\bullet] = K^{1/8} \cdot P_{O_2}^{3/16}$$

Поскольку проводимость прямо пропорциональна концентрации носителей, то $\sigma \sim [h^\bullet] \sim P_{O_2}^{3/16}$. Таким образом, данное квазихимическое уравнение объясняет наблюдаемую экспериментальную зависимость.

2) Образование межузельного кислорода.



Константа равновесия данной реакции имеет вид

$$K = \frac{[O''_i] \cdot [h^\bullet]^2}{P_{O_2}^{1/2}}$$

Из уравнения реакции следует, что $[h^\bullet] = 2[O''_i]$. Подставляя это соотношение в выражение для константы реакции, получим зависимость концентрации дырок от давления кислорода.

$$[h^\bullet] = K^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6}$$

Если бы эта реакция была доминирующей, то проводимость зависела бы от давления кислорода по закону $\sigma \sim P_{O_2}^{1/6}$, что не согласуется с экспериментом.

Следовательно, анализ показал, что наблюдаемая в эксперименте зависимость проводимости от давления кислорода объясняется первым квазихимическим уравнением. Преобладающим дефектом являются катионные вакансии.

б) Образование катионных вакансий приводит к уменьшению плотности оксида. Запишем выражение для плотности

$$\rho = \frac{N \cdot M}{a^3 \cdot N_a},$$

где N – число формульных единиц в элементарной ячейке; M – масса формульной единицы; a – параметр элементарной ячейки (объём ячейки равен a^3 , т.к. элементарная ячейка имеет форму куба); N_a – число Авагадро.

Поскольку в оксиде имеется недостаток металла, то выражение для расчёта массы формульной единицы будет иметь вид

$M = 2(1-x) \cdot M_{Mn} + 3 \cdot M_O$, где x – концентрация катионных вакансий; M_{Mn} – вес атома марганца; M_O – вес атома кислорода.

Подставив это выражение в формулу для плотности, можно найти выражение для концентрации катионных вакансий

$$x = 1 - \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N_a - 3M_O \cdot N}{2 \cdot M_{Mn} \cdot N}$$

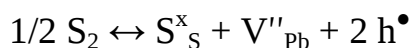
Подставив в это выражение численные значения, получим значение концентрации катионных вакансий в β - Mn_2O_3 $x=0.1$.

Задача 3.

Выдержка PbS в парах серы приводит к появлению электронной проводимости и уменьшению плотности вещества. Проводимость образца при высокой температуре зависит от давления серы в степени $1/6$ ($\sigma \sim p^{1/6}$). Понижение температуры приводит к увеличению показателя степени зависимости проводимости от давления серы до значения $1/4$. Объясните наблюдаемые зависимости электронной проводимости от давления серы, напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

Решение.

а) Как и в предыдущей задаче, положительный показатель степени в зависимости электронной проводимости от давления серы свидетельствует о вхождении серы в решётку сульфида и о том, что имеется недостаток металла в сульфиде. Согласно условию задачи, этот процесс сопровождается уменьшением плотности вещества. Уменьшение плотности вещества может происходить при образовании катионных вакансий. Напротив, внедрение серы в междоузлия должно было бы привести к увеличению плотности вещества. Отсюда мы можем сделать вывод о том, что в сульфиде свинца в результате поглощения серы образуются катионные вакансии. Запишем квазихимическое уравнение для этого случая.



Константа равновесия данной реакции имеет вид

$$K = \frac{[V''_{Pb}] \cdot [h^\bullet]^2}{P_{S_2}^{1/2}}$$

Из уравнения реакции следует, что $[h^\bullet] = 2[V''_{Pb}]$. Подставляя это соотношение в выражение для константы реакции, получим зависимость концентрации дырок от давления серы.

$$[h^\bullet] = K^{1/3} \cdot P_{S_2}^{1/6}$$

Величина электронной проводимости прямо пропорциональна концентрации дырок. Следовательно, эта реакция объясняет наблюдаемую при высокой температуре экспериментальную зависимость проводимости от давления серы.

Что же происходит при понижении температуры? Ранее мы предполагали, что эффективный заряд вакансии свинца равен -2 т.е. вакансия полностью ионизована. При понижении температуры положительно заряженная дырка может локализоваться вблизи отрицательно заряженной вакансии. Это приводит к уменьшению эффективного заряда вакансии. Квазихимическое уравнение для этого случая имеет вид:



Константа равновесия данной реакции описывается уравнением:

$$K = \frac{[V'_{Pb}] \cdot [h^\bullet]}{P_{S_2}^{1/2}}$$

Из уравнения реакции следует, что $[h^\bullet] = [V'_{Pb}]$. Подставляя это соотношение в выражение для константы реакции, получим зависимость концентрации дырок от давления серы.

$$[h^\bullet] = K^{1/2} \cdot P_{S_2}^{1/4}$$

Согласно этому выражению, при понижении температуры зависимость электронной проводимости сульфида цинка от давления серы должна увеличиться до значения $1/4$, что соответствует экспериментальному значению.

Дальнейшее понижение температуры может привести к захвату катионной вакансией второй дырки. Эффективный заряд вакансии в этом случае будет равен нулю. Проводимость образца должна сильно уменьшиться.

Задачи:

1) Электронная проводимость оксида AO_2 увеличивается при повышении давления кислорода по закону $\sigma \sim P^{1/5}$, а проводимость другого оксида MO_2 увеличивается по закону $\sigma \sim P^{1/6}$. Напишите квазихимические уравнения процессов, определяющих наблюдаемые зависимости. Какой тип дефектности в каждом из оксидов?

2) Электронная проводимость нестехиометрического оксида Cu_2O увеличивается с повышением давления кислорода по закону $\sigma \sim P^{1/8}$. Какой вид дефекта является преобладающим? Напишите квазихимическое уравнение, объясняющее наблюдаемую зависимость проводимости от давления кислорода.

3) При увеличении давления кислорода электронная проводимость в оксиде меди(I) растёт, а плотность образца снижается. Определите концентрацию дефектов в оксиде меди, имеющем плотность 5.61 г/см^3 , если Cu_2O кристаллизуется в пространственной группе симметрии $\text{Pn}3\text{m}$, $a=4.26 \text{ \AA}$, число формульных единиц в элементарной ячейке равно 2, $M_{\text{Cu}}=63.5$.

4) Электронная проводимость нестехиометрического оксида ReO_3 увеличивается с понижением давления кислорода по закону $\sigma \sim P^{-1/6}$.

а) Какой вид дефекта является преобладающим? Напишите квазихимическое уравнение объясняющее наблюдаемую зависимость проводимости от давления кислорода.

б) Определите концентрацию дефектов в оксиде имеющем плотность 7.3 г/см^3 , если ReO_3 кристаллизуется в пространственной группе симметрии $\text{Pm}3\text{m}$, $a=3.74 \text{ \AA}$, число формульных единиц в элементарной ячейке равно 1, $M_{\text{Re}}=186.2$.

5) Электронная проводимость нестехиометрического оксида HfO_2 увеличивается с понижением давления кислорода по закону $\sigma \sim P^{-1/6}$.

а) Какой вид дефекта является преобладающим? Напишите квазихимическое уравнение объясняющее наблюдаемую зависимость проводимости от давления кислорода.

б) Определите концентрацию дефектов в оксиде имеющем плотность 10.27 г/см^3 , если HfO_2 кристаллизуется в структуре флюорита ($\text{Fm}3\text{m}$), $a=5.125 \text{ \AA}$, число формульных единиц в элементарной ячейке равно 4, $M_{\text{Hf}}=178.5$.

6) По данным дифракции нейтронов в вюстите Fe_{1-x}O концентрация вакансий в 2 раза больше недостатка металла. Объясните это явление, напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

7) Определить долю катионных узлов, занятых вакансиями в образце CoO нестехиометрического состава с соотношением $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ равным 0.1. Во сколько раз по сравнению с образцом стехиометрического состава изменится плотность (принять, что постоянная решётки не изменяется).

8) При прогревании KCl в парах калия кристалл окрашивается в синий цвет. Чем вызвано появление окраски? Какого типа электронная проводимость будет наблюдаться в этом случае? Запишите протекающие при этом процессы с помощью квазихимических уравнений. Что произойдёт при прогревании KCl в парах хлора?

9) Объясните сдвиг максимума полос поглощения F-центров в ряду хлоридов щелочных металлов:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
λ , нм	385	465	563	624
Параметр решётки a , Å	2.57	2.81	3.14	3.29

В качестве модели F-центра принять, что электрон захвачен потенциалом вакансии, имеющим вид потенциальной ямы с бесконечными стенками.

10) Почему увеличение давления кислорода над CuO уменьшает проводимость, а в Cu_2O производит обратный эффект?

11) У кристалла закиси железа Fe_xO постоянная решётки $a=4,3$ Å, а плотность равна $5,72 \text{ г/см}^3$. Каков состав кристалла (т.е. значение x в формуле Fe_xO)?

3. Влияние примесных атомов на дефектность кристаллов

Собственные точечные дефекты (вакансии и межузельные 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.

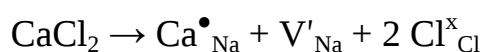
Принцип компенсации: в кристалле всегда возникают процессы, приводящие к компенсации эффективного заряда примесного атома. Кристалл всегда остаётся электронейтральным.

Примеры:

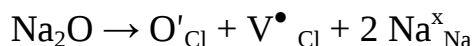
Стехиометрические кристаллы

1. Кристалл дефектен по Шоттки

1.1 NaCl допированный CaCl₂.

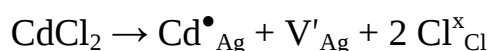


1.2 NaCl допированный Na₂O.

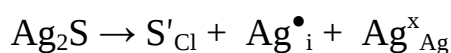


2. Кристалл дефектен по Френкелю в катионной подрешётке

1) AgCl допированный CdCl₂

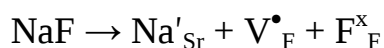


2) AgCl допированный Ag₂S

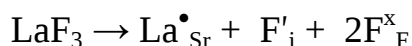


3. Кристалл дефектен по Френкелю в анионной подрешётке

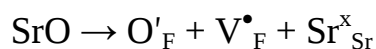
1) SrF₂ допированный NaF



2) SrF₂ допированный LaF₃



3) SrF₂ допированный SrO

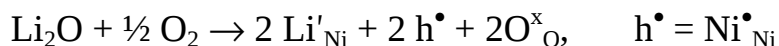


Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к образованию точечных дефектов с положительным эффективным

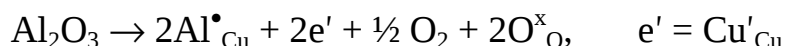
зарядом – анионных вакансий или межузельных катионов, примесь с положительным эффективным зарядом вызывает образование катионных вакансий или межузельных анионов.

Нестехиометрические кристаллы

1. NiO допированный Li₂O



2. CuO допированный Al₂O₃



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.

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

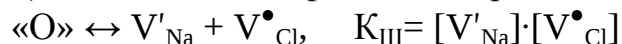
Пример решения задачи.

Задача 4.

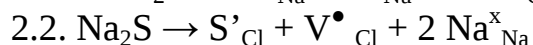
Хлорид натрия NaCl продопирован одновременно примесями CaCl₂ и Na₂S. Катион Ca²⁺ замещает Na⁺ в катионной подрешетке, а анион S²⁻ замещает Cl⁻ в анионной подрешетке и их концентрации соответственно равны C₁ и C₂. Приведите выражения для зависимости концентрации дефектов от концентрации внесенных примесей, если известно, что NaCl дефектен по Шоттки.

Решение

1) Собственная дефектность кристалла:



2) Образование дефектов при введении примесных атомов:



3) Уравнение электронейтральности:

$$[\text{V}'_{\text{Na}}] + [\text{S}'_{\text{Cl}}] = [\text{V}^\bullet_{\text{Cl}}] + [\text{Ca}^\bullet_{\text{Na}}]$$

Пусть $[\text{V}'_{\text{Na}}] = x$, $[\text{Ca}^\bullet_{\text{Na}}] = C_1$, $[\text{S}'_{\text{Cl}}] = C_2$, $[\text{V}^\bullet_{\text{Cl}}] = K_{\text{Ш}}/x$, тогда

$$x + C_2 = C_1 + K_{III}/x$$

Умножив правую и левую часть уравнения на x получим квадратное уравнение

$$x^2 + (C_2 - C_1)x - K_{III} = 0$$

Физический смысл имеет только положительный корень данного уравнения

$$[V'_{Na}] = x = 1/2(C_1 - C_2) + 1/2((C_1 - C_2)^2 + 4K_{III})^{1/2}$$

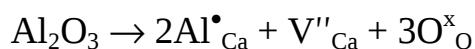
$$[V^{\bullet}_{Cl}] = (C_2 - C_1) + x = 1/2(C_2 - C_1) + 1/2((C_1 - C_2)^2 + 4K_{III})^{1/2}$$

Задача 5.

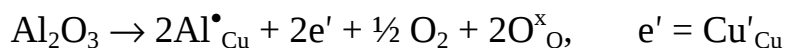
Равные навески оксидов металлов CaO и CuO смешали с одинаковым количеством Al_2O_3 . После прогрева произошло изоморфное растворение Al_2O_3 в оксидах. При этом в CaO повысилась ионная проводимость, а в CuO – электронная. Как при помощи точного взвешивания определить в каком оксиде, какой тип проводимости? Следует отметить, что до введения примеси исходные оксиды имели стехиометрический состав. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

Решение.

CaO является оксидом, в котором преобладают катионные и анионные вакансии (дефекты Шоттки). Кроме того, CaO относится к стехиометрическим оксидам т.е. независимо от внешних условий химический состав оксида слабо отличается от стехиометрического. Повышение ионной проводимости в CaO при допировании Al_2O_3 свидетельствует об увеличении концентрации вакансий. Ион алюминия в решётке CaO имеет положительный эффективный заряд. Поэтому растворение Al_2O_3 в CaO должно сопровождаться образованием отрицательно заряженных вакансий кальция.



CuO относится к кислород-дефицитным оксидам т.е. содержание меди обычно больше содержания кислорода. Замещение меди алюминием способствует удалению кислорода из оксида и ещё большему отклонению от стехиометрического состава.



Образующиеся при этом электроны увеличивают электронную проводимость оксида.

При растворении Al_2O_3 в CuO будет происходить удаление кислорода и уменьшение веса образца. При растворении Al_2O_3 в CaO вес образца меняться не будет.

Задачи:

1) Известно, что скорость реакции гидрирования магния с образованием MgH_2 при степени окисления свыше 30% определяется диффузией аниона через слой образовавшегося гидрида. Предложите катион какого металла необходимо ввести в гидрид чтобы а) увеличить скорость гидрирования; б) уменьшить скорость гидрирования. Напишите соответствующие квазихимические уравнения. Гидрид магния MgH_2 дефектен по Шоттке.

2) Известно, что скорость реакции окисления никеля до оксида NiO определяется диффузией катиона через слой образовавшегося оксида. Предложите катион какого металла необходимо ввести в оксид чтобы а) уменьшить скорость окисления; б) увеличить скорость окисления. Напишите соответствующие квазихимические уравнения. Оксид никеля дефектен по Шоттке.

3) Оксид кальция CaO продопирован одновременно примесями Na_2O и In_2O_3 . Катионы Na^+ и In^{3+} изоморфно замещают Ca^{2+} в катионной подрешетке, а их концентрации соответственно равны C_1 и C_2 . Приведите выражения для зависимости концентрации дефектов от концентрации внесенных примесей, если известно, что CaO является стехиометрическим оксидом и дефектен по Шоттке.

4) Оксид церия CeO_2 разупорядочен по анти-Френкелю. При допировании его BaO весь барий изоморфно замещает церий. Степени окисления церия, бария и кислорода при этом не меняются. Число переноса катиона в CeO_2 равно нулю. Схематически изобразите, как будет меняться ионная проводимость CeO_2 в зависимости от концентрации BaO . Рассмотреть два случая, когда подвижность межузельного кислорода а) больше б) меньше подвижности кислородной вакансии.

5) Галогенид металла AX продопирован примесью BX_2 . Катионы B^{2+} изоморфно замещают A^+ в катионной подрешетке. Приведите выражения для зависимости концентрации дефектов от концентрации введенной примеси, если AX дефектен одновременно по Шоттки и Френкелю.

- 6) Известно, что скорость реакции бромирования серебра определяется диффузией катиона через слой продукта реакции AgBr. Предложите способы увеличения и уменьшения скорости бромирования.
- 7) Хлорид натрия NaCl продопирован CaCl_2 . Катионы Ca^{2+} замещают Na^+ в катионной подрешетке. Приведите выражения для зависимости концентрации атомных дефектов от концентрации внесенной примеси, если известно, что NaCl дефектен по Шоттки.
- 8) Бромид серебра AgBr продопирован CdBr_2 . Катионы Cd^{2+} замещают Ag^+ в катионной подрешетке. Приведите выражения для зависимости концентрации атомных дефектов от концентрации внесенной примеси, если известно, что AgBr дефектен по Френкелю.
- 9) Фторид стронция SrF_2 продопировали $\text{NaF}(\text{YF}_3)$. Катионы $\text{Na}^+(\text{Y}^{3+})$ замещают Ag^+ в катионной подрешетке. Приведите выражения для зависимости концентрации атомных дефектов от концентрации внесенной примеси, если известно, что SrF_2 дефектен по Френкелю в анионной подрешетке (анти-Френкелю).
- 10) Известно, что скорость термического разложения $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ прямо пропорциональна концентрации междоузельных ионов серебра. Как будут влиять на скорость разложения добавки Cu^{2+} ? Для $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ характерна дефектность по Френкелю в катионной подрешетке.
- 11) Как ввести катионные вакансии в AgCl? Как можно экспериментально подтвердить, что в кристалл введены вакансии?
- 12) В каком случае удастся ввести больше Ag^+ в CdS:
а) если вводить Ag^+ в виде AgCl?
б) если вводить Ag^+ в виде Ag_2S ?
- 13) Чистая окись никеля NiO – диэлектрик. Введение в NiO 10 ат. % Li^+ приводит к появлению p- проводимости, которая в 10^8 раз больше проводимости нелегированного материала. Напишите квазихимические уравнения, объясняющие данный экспериментальный факт.
- 14) Как изменится концентрация вакансий в алюминии, если его продопировать:
а) магнием;
б) титаном?

15) Оксид алюминия Al_2O_3 был продопирован небольшим количеством оксида магния MgO . Какие дефекты образовались в кристалле, если:

- а) катионы Mg^{2+} заменили катионы Al^{3+} в узлах решётки;
- б) катионы Mg^{2+} разместились в междоузлиях решётки.

4. Диффузия в кристаллах

Основные механизмы диффузии в кристаллах представлены на рис.1.

А – вакансионный механизм диффузии. При вакансионном механизме диффузии происходит обмен места атома и соседней вакансии. Это самый распространенный механизм диффузии.

Б – междоузельный механизм диффузии. При этом механизме диффузии междоузельный атом перемещается в соседнее свободное междоузлие. Этот механизм характерен для диффузии атомов внедрения (углерод, водород) в ОЦК металлах.

В – не прямой междоузельный механизм диффузии. При этом механизме диффузии междоузельный атом вытесняет атом из узла в соседнее междоузлие. Этот механизм диффузии наблюдается в галогенидах серебра.

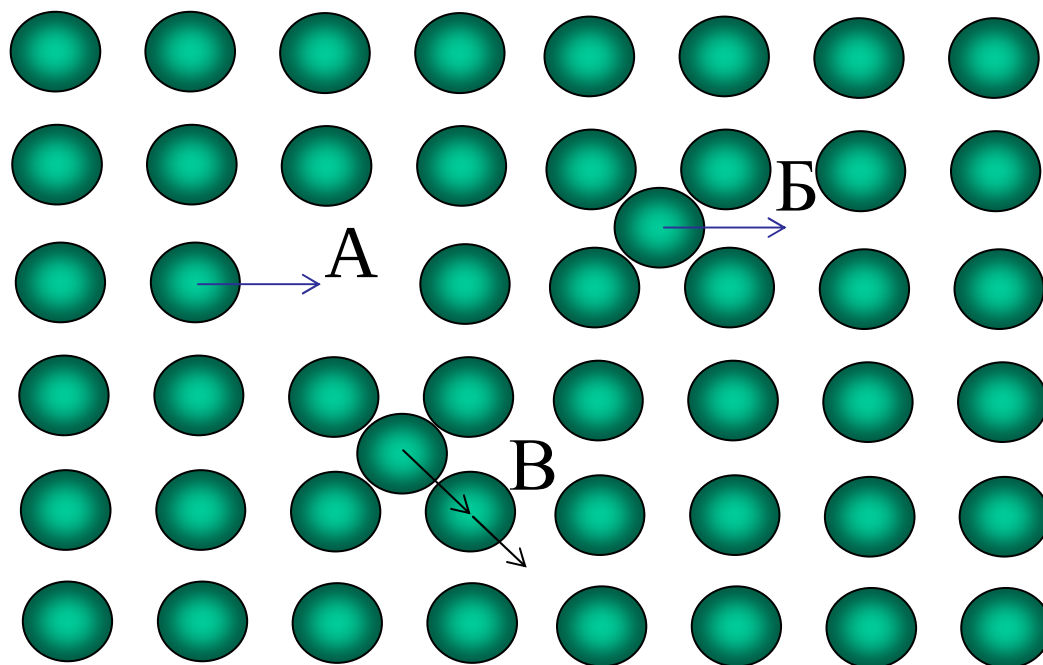


Рис.1 Основные механизмы диффузии в кристаллах.

Уравнение А. Энштейна для коэффициента диффузии

$$D = \gamma \cdot \nu \cdot s^2$$

γ – геометрический фактор (для изотропной решётки равен 1/6); ν – частота прыжков диффундирующей частицы; s – длина прыжка.

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

Диффузионный путь за время t

$$\langle x \rangle = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$$

Вакансионный механизм диффузии

1) Коэффициент диффузии вакансии

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

ν_0 – частота колебаний атомов ($\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ выше температуры Дебая); s – длина прыжка (например, для ГЦК решётки $s = a / \sqrt{2}$, где a – параметр ячейки), ΔS_m , ΔH_m – энтропия и энтальпия миграции вакансии.

2) 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).

Межузельный механизм диффузии

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

$[V_i]$ – концентрация незанятых междоузлий.

Хаотическая диффузия – диффузия атомов в кристалле в отсутствии градиента химического потенциала.

Направленная диффузия – направленное движение атомов в градиенте химического потенциала.

1. Диффузия в градиенте концентрации

Наличие в кристалле градиента концентрации dC/dx приводит к возникновению потока атомов

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

Это выражение называется первым законом Фика. Знак минус показывает, что атомы будут двигаться в направлении уменьшения концентрации.

2. Диффузия в электрическом поле

Под действием электрического поля напряженностью E , все заряженные частицы в кристалле, начинают двигаться. Выражение для потока одного сорта частиц имеет вид

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

C – концентрация диффундирующих частиц (количество частиц в единице объёма); q – заряд частицы; D - коэффициент диффузии частицы. Умножив данное выражение на заряд частицы, получим закон Ома

$$i = q \cdot j = C \cdot \frac{D}{k \cdot T} \cdot q^2 \cdot E = \sigma \cdot E$$

σ - удельная электропроводность. Удельная электропроводность определяется выражением

$$\sigma = q \cdot C \cdot \mu$$

где μ - подвижность частицы. Из этого и предыдущего выражений легко получить две записи знаменитого соотношения Нерста-Энштейна

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{k \cdot T}$$

$$\frac{\sigma}{[n] \cdot D} = \frac{q^2 \cdot N}{k \cdot T}$$

где $[n]$ – концентрация диффундирующих частиц, выраженная в атомных долях; N – число всех частиц вещества в единице объёма.

Поскольку проводимость в кристалле осуществляется за счёт движения различных частиц, то вводится понятие числа переноса t , которое определяет вклад проводимости по данному виду частиц в общую проводимость.

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

В нестехиометрических соединениях преобладает электронная проводимость (по e^- или h^+), а в стехиометрических – ионная проводимость (вакансии или междоузельные атомы).

Температурная зависимость ионной удельной электропроводности имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot [n] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right)$$

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

Эффект Коха – Вагнера.

В AgBr ионный перенос происходит за счёт диффузии катионов. Катионы могут диффундировать как по вакансионному, так междоузельному механизму. Каждый из этих диффузионных процессов вносит свой вклад в проводимость кристалла.

$$\sigma = q \cdot ([Ag_i^+] \cdot \mu_i + [V_{Ag}'] \cdot \mu_v)$$

На рис.2 представлена зависимость относительной ионной проводимости в кристаллах AgBr от концентрации введенной примеси CdBr₂ при постоянной температуре. С увеличением концентрации примеси проводимость сначала убывает, достигает минимума, а затем начинает увеличиваться. Такая необычная зависимость ионной проводимости от концентрации примесных атомов называется эффектом Коха-Вагнера. Попробуем объяснить наблюдаемую зависимость. Подвижность междоузельного серебра выше подвижности катионной вакансии ($\mu_i > \mu_v$). Поэтому в чистом веществе больший вклад в проводимость вносит диффузия междоузельного серебра. Замещение ионов серебра ионами кадмия приводит к образованию вакансий серебра. При этом концентрация междоузельного серебра уменьшается. Начальное падение проводимости связано с тем, что увеличение вклада в проводимость, связанное с повышением концентрации катионных вакансий, не может компенсировать уменьшение проводимости, связанное с уменьшением концентрации междоузельного серебра. Падение будет происходить до тех пор, пока вклад вакансионного потока в общую проводимость не станет

доминирующим. Дальнейшее повышение концентрации примеси приводит к увеличению потока вакансий и общему росту проводимости.



Рис.2. Зависимость относительной ионной проводимости в кристаллах AgBr от концентрации введенной примеси CdBr_2 при постоянной температуре.

Пример решения задачи.

Задача 6.

В ГЦК металле с параметром решётки $a=4 \text{ \AA}$, энергии образования и миграции вакансии имеют одинаковое значение 100 кДж/моль . Найти при $T = 1000 \text{ К}$:

- Скорость вакансии и атома.
- Путь, пройденный вакансией и атомом, за 1 час.
- Диффузионный путь, пройденный вакансией и атомом, за 1 час.

Решение.

а) Скорость вакансии или атома находим умножив длину прыжка на частоту прыжков. В ГЦК решетке длина прыжка атома и вакансии равна кратчайшему расстоянию между атомами т.е. $a/\sqrt{2}$. Для вакансии частота прыжков равна произведению частоты колебаний атомов, которая обычно имеет значение 10^{13} с^{-1} , на вероятность преодоления активационного барьера.

$$V_v = s \cdot \nu_v = s \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R \cdot T}\right) = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2}} \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{100000}{8.31 \cdot 1000}\right) = 1.68 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$$

Атом может совершить прыжок, только если рядом с ним окажется вакансия. Вероятность расположения вакансии рядом с атомом равна концентрации вакансии. Поэтому для нахождения скорости атома скорость вакансии умножаем на концентрацию вакансий.

$$V_a = V_v \cdot [V] = s \cdot \nu_o \cdot [V] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R \cdot T}\right) = s \cdot \nu_o \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_m + \Delta G_{III})}{R \cdot T}\right) =$$

$$\frac{4 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2}} \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{200000}{8.31 \cdot 1000}\right) = 10^{-7} \text{ м/с}$$

Б) Для нахождения пути, пройденного вакансией и атомом, необходимо скорость умножить на время (1ч=3600 с).

$$L_v = V_v \cdot t = 1.68 \cdot 10^{-2} \cdot 3600 = 60.48 \text{ м}$$

$$L_a = V_a \cdot t = 10^{-7} \cdot 3600 = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

Вакансии гораздо более подвижны, чем атомы. В то время, как вакансии за 1 час пробегают шестидесятиметровую дистанцию, атомы перемещаются только на расстояние в несколько сотен микрометров.

В) Диффузионный путь вакансии определяется выражением

$$\langle x \rangle_v = \sqrt{2 \cdot D_v \cdot t} = \sqrt{2 \cdot \frac{1}{6} \cdot s^2 \cdot \nu_o \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right) \cdot t} = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot s \cdot V_v \cdot t} =$$

$$\sqrt{\frac{1}{3} \cdot s \cdot L_v} = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2}} \cdot 60.48} = 7.55 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

Аналогично находим диффузионный путь атома

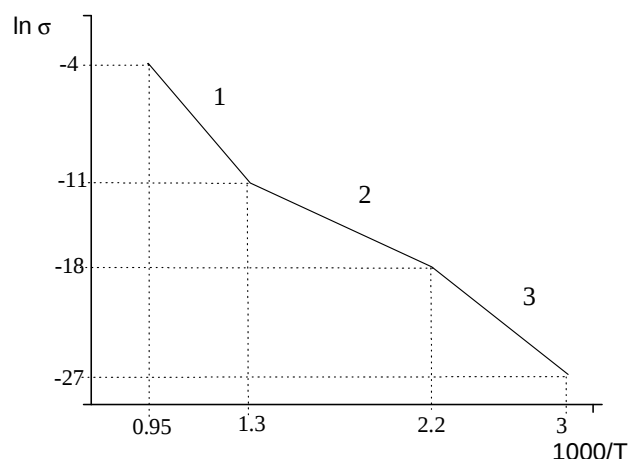
$$\langle x \rangle_v = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot s \cdot L_v} = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2}} \cdot 3.6 \cdot 10^{-4}} = 1.84 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Диффузионный путь характеризует размер области кристалла в которой частица побывала при своём движении в течение определенного промежутка времени т.е. размер «ареала обитания» частицы. Результаты, полученные в этой задаче, прекрасно демонстрируют хаотический характер диффузии атомов и вакансий. Вакансии, пробежав за 1 час общую дистанцию порядка шестидесяти метров, смещаются от стартовой позиции на расстояние менее ста микрометров.

Задача 7.

Экспериментальная температурная зависимость ионной проводимости NaCl, допированного CaCl₂, имеет три характерных участка. Используя приведенные данные, определите:

- а) энтальпию образования собственных точечных дефектов в NaCl;
 б) энтальпию активации диффузии катиона;
 в) энтальпию образования ассоциатов точечных дефектов.
 с) концентрацию введенной примеси CaCl₂.



Решение

В NaCl ионная проводимость осуществляется за счёт движения катионов. Катионы могут диффундировать только по катионным вакансиям. На температурной зависимости ионной проводимости кристалла NaCl с небольшим количеством CaCl₂ наблюдаются три характерных участка:

1. Участок 1 - собственная проводимость.

При температурах близких к температуре плавления в кристалле преобладают тепловые дефекты. В этом случае концентрация носителей заряда – катионных вакансий определяется выражением

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

и проводимость равна:

$$\sigma = \sigma_o \cdot [V'_{Na}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right) = \sigma'_o \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta H_m + \Delta H_{III} / 2)}{k \cdot T}\right)$$

Тангенс угла наклона первого участка будет равен

$$-(\Delta H_m + \Delta H_{III}/2)/R = -7000/(1.3-0.95) = -20000$$

2. Участок 2 - примесная проводимость.

При понижении температуры количество вакансий, образовавшихся в результате введения примесных атомов, может превысить концентрацию собственных тепловых точечных дефектов. В этом случае $[n] = [Ca^{2+}]$ и

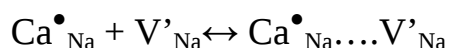
$$\sigma = \sigma_o \cdot [Ca'_{Na}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right)$$

Тангенс угла наклона второго участка будет равен

$-\Delta H_m / R = -7000/(2.2-1.3) = -7777.8$. Следовательно энтальпия миграции катионных вакансий равна $\Delta H_m = 63$ кДж/моль. Из тангенса угла наклона первого участка легко найти энтальпию образования дефектов по Шоттки в NaCl $\Delta H_{III} = 2 \cdot (20000 \cdot 8.31 - 63000) = 198$ кДж/моль.

3. Участок 3 - образование ассоциатов.

Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению концентрации ассоциатов $\text{Ca}^{\bullet}_{\text{Na}} \dots \text{V}'_{\text{Na}}$:



Концентрация ассоциатов определяется выражением:

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

Катионная вакансия, связанная в ассоциат, исключается из диффузионного процесса, поэтому увеличение концентрации ассоциатов приводит к уменьшению проводимости. Если предполагать, что при низких температурах концентрация ассоциатов близка к концентрации введенной примеси С, можно легко получить выражение для концентрации «свободных», несвязанных в ассоциаты вакансий

$$[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx \sqrt{C} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{acc}}}{2k \cdot T}\right)$$

В этом случае температурная зависимость проводимости будет определяться выражением

$$\sigma = \sigma_o \cdot [\text{V}'_{\text{Na}}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right) = \sigma''_o \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta H_m - \Delta H_{\text{acc}} / 2)}{k \cdot T}\right)$$

Тангенс угла наклона первого участка будет равен

$$-(\Delta H_m - \Delta H_{\text{acc}}/2)/R = -9000/(3-2.2) = -11250.$$

Энтальпия образования ассоциатов равна

$$\Delta H_{\text{acc}} = 2 \cdot (63000 - 11250 \cdot 8.31) = -60.98 \text{ кДж/моль}.$$

В точке перехода от участка 1 к участку 2 концентрация собственных дефектов равна концентрации катионных вакансий, образовавшихся при введении примесных атомов. Таким образом, мы можем легко оценить концентрацию примесных атомов

$$[\text{Ca}^{\bullet}_{\text{Na}}] \approx \exp(-198000 \cdot 1.3 / (2 \cdot (8.31 \cdot 1000))) = 1.9 \cdot 10^{-7}$$

Задачи:

1) Цементация. Какое время необходимо выдержать стальную деталь в метане при 900° С, чтобы образовался упрочненный слой толщиной 100 мкм. Коэффициент диффузии углерода в железе $D = 0.1 \cdot \exp(-137000/RT)$ см²/с.

2) Коэффициент диффузии натрия в NaCl был измерен с помощью двух методов: изотопного и по электропроводности. Одинаковые ли

значения были получены? Если нет, то какое из значений больше и почему?

3) Ионная проводимость Na_2SO_4 выше, чем у K_2SO_4 . Тип и параметры кристаллической решётки этих веществ приблизительно одинаковы. Определите наиболее вероятный тип носителя и указать способы регулирования проводимости этих веществ.

4) Как изменится ионная проводимость чистого и допированного двухвалентными катионами кристалла AgBr в результате длительной обработки его парами металлического серебра?

5) Определить зависимость проводимости CdBr_2 от температуры и концентрации добавки AgBr , если известно, что в проводимость дают вклад два механизма – вакансионный и междоузельный. Энергии образования дефектов по Шоттки и Френкелю соответственно равны E_s и E_f . Отношение подвижностей междоузельного катиона Cd^{2+} и катионной вакансии $\mu_i/\mu_v=10$. Катионы примеси замещают Cd^{2+} в узлах решётки.

6) Кристалл AgBr допирован Cd^{2+} . Проводимость чистого кристалла равна σ_0 , а допированного σ . Как будет меняться отношение σ/σ_0 в зависимости от концентрации введенной примеси? Примесь Cd^{2+} замещает Ag^+ в узлах.

7) Латунный диск, содержащий 1 вес. % цинка и имеющий толщину 10 см и радиус 4 см, помещается в вакуумную камеру при 800 °С. При такой высокой температуре происходит испарение цинка из диска. Боковые стороны цилиндра покрыты тонким слоем хрома, поэтому испарение происходит только с торцов цилиндра. Найти сколько граммов цинка испарится за 100 часов? Коэффициент диффузии цинка в меди при этой температуре равен $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Плотность образца равна 8.9 г/см^3 .

8) Археологи обнаружили наскальный рисунок, выполненный охрой на скальной породе. Оцените примерный возраст наскального рисунка, если известно, что охра проникла в скальную породу на глубину 10 мм, а коэффициент диффузии охры в минералах такого типа примерно равен $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

9) Единственным продуктом реакции окисления меди при 500°C и давлении кислорода до 60 мм.рт.ст. является оксид меди (I) Cu_2O .

Известно, что скорость реакции определяется диффузией катиона через слой оксида по вакансионному механизму. Вопросы:

1. Какова зависимость толщины образующегося оксида от времени?
2. Как влияет на скорость окисления присутствие в образующемся оксиде катионов кадмия Cd^{2+} , изоморфно замещающих катионы меди?
3. Как зависит скорость окисления от давления кислорода?
4. Возможно ли появление пор (эффект Френкеля) в меди при реакции? Объясните причину этого явления.

10) Оксид ниобия NbO_x является соединением с широкой областью нестехиометрии ($0.9 < x < 1.15$). Эксперименты показали, что повышение давления кислорода в 16 раз приводит к увеличению электронной проводимости в 2 раза при температуре 500°C . При этом плотность вещества уменьшается с 6.7 до 6.4 г/см^3 .

1. Какой вид дефекта является преобладающим? Напишите квазихимическое уравнение объясняющее наблюдаемую зависимость электронной проводимости от давления кислорода.
2. Определите концентрацию дефектов до и после повышения давления кислорода если известно, что NbO имеет структуру NaCl с $a = 4.7 \text{ \AA}$ (500°C). Атомная масса ниобия равна 92.9.
3. Во сколько раз изменится значение коэффициента диффузии катионов ниобия после повышения давления кислорода?

5. Дислокации.

Дислокация – линейное несовершенство решётки, являющееся границей зоны сдвига.

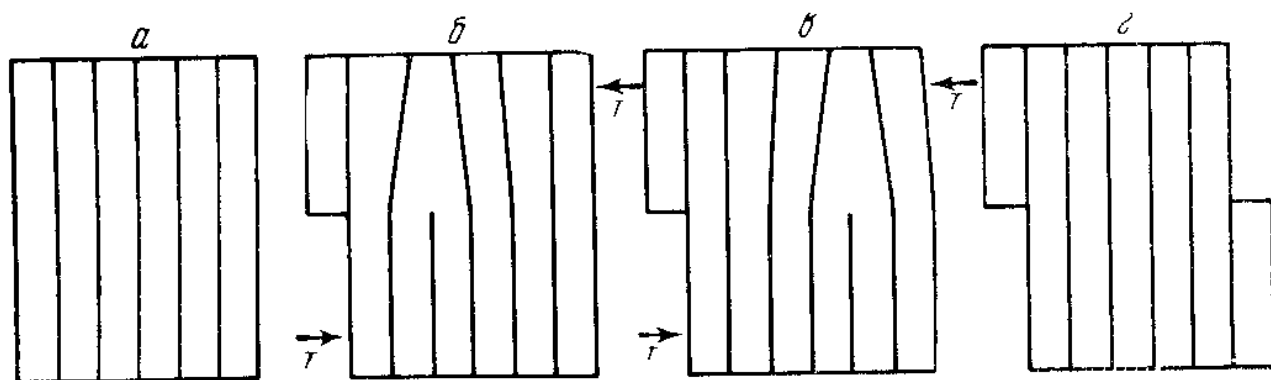


Рис.3. Схема, иллюстрирующая деформацию сдвига посредством движения дислокации.

В зависимости от ориентации линии дислокации относительно направления сдвига выделяют два вида дислокаций: *краевые* и *винтовые*.

Линия *краевой дислокации* перпендикулярна направлению сдвига.

Краевая дислокация

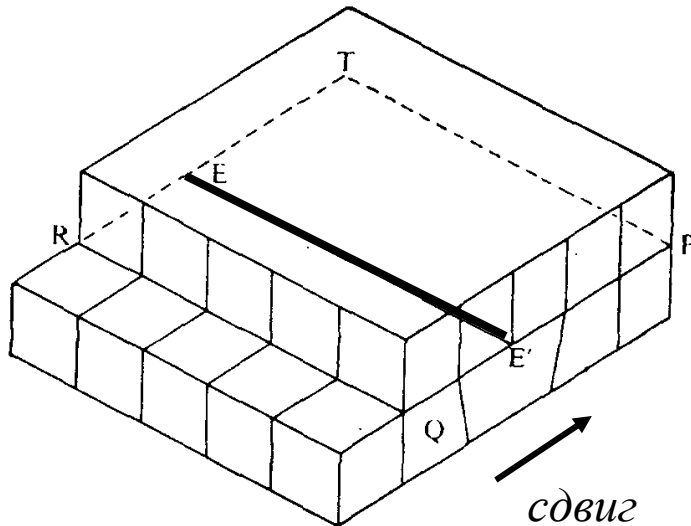


Рис.4. Модель краевой дислокации.

Линия *винтовой дислокации* параллельна направлению сдвига.

Винтовая дислокация

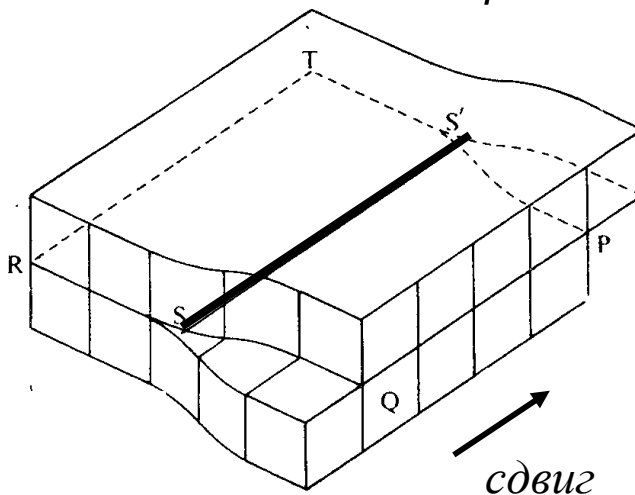


Рис.5. Модель винтовой дислокации.

На рис. 6 представлено расположение плоскостей решётки вблизи краевой и винтовой дислокаций.

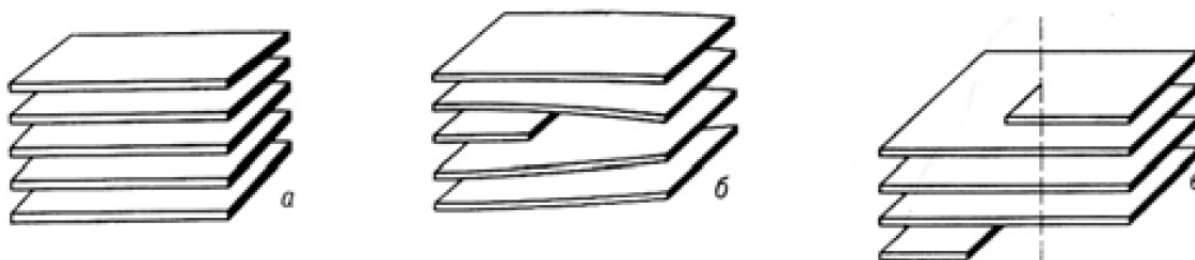


Рис. 6 Расположение атомных плоскостей в идеальном кристалле (а) и вблизи краевой (б) и винтовой дислокаций (в).

Существует и другое определение дислокации.

Дислокация – несовершенство кристаллической решётки, разрывающее контур Бюргерса.

Контур Бюргерса – контур, построенный в реальном кристалле путём последовательного обхода дефекта от атома к атому в совершенной области кристалла. В идеальном кристалле контур Бюргерса всегда замкнут. Вектор Бюргерса – вектор, соединяющий конечную и начальную точки контура Бюргерса.

Вектор Бюргерса определяет меру искаженности кристаллической решётки, обусловленную присутствием в кристалле дислокации.

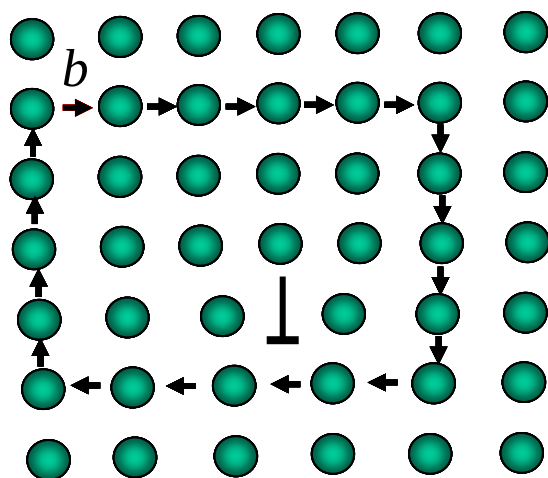


Рис.7. Контур Бюргерса, построенный вокруг краевой дислокации. $\mathbf{b}$ – вектор Бюргерса.

Свойства вектора Бюргерса.

1. Вектор Бюргерса – вектор трансляции кристаллической структуры (решётки Бравэ).
2. Вектор Бюргерса краевой дислокации перпендикулярен вектору линии дислокации. Вектор Бюргерса винтовой дислокации параллелен вектору линии дислокации.

3. Вектор Бюргерса любой дислокации можно представить как сумму краевой и винтовой компонент.
4. Вектор Бюргерса имеет постоянное значение и не меняется вдоль линии дислокации. Дислокация не может оборваться внутри кристалла, она должна либо замкнуться в петлю, либо выйти на поверхность.
5. При разветвлении дислокационной линии величина вектора Бюргерса не меняется.

Энергия дислокации.

Энергия дислокации складывается из энергии дальнедействующих упругих искажений и энергии ядра дислокации. Ниже представлены выражения для энергии винтовой и краевой дислокации.

$$E_{\text{винтовой}} = L \cdot \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot \ln \frac{R}{r_o}$$

$$E_{\text{краевой}} = L \cdot \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln \frac{R}{r_o}$$

$$E = \alpha \cdot Gb^2, \alpha \approx 0.5$$

где G - модуль сдвига, b - вектор Бюргерса, ν - коэффициент Пуассона, R – радиус зоны для которой рассчитывается энергия дислокации (как правило, при расчётах используют значение R равное расстоянию между дислокациями), r_o – радиус ядра дислокации ($r_o \sim 3b$).

Таким образом, энергия дислокации определяется величиной вектора Бюргерса.

Движение дислокаций.

Существует два вида движения дислокаций: скольжение и переползание.

Скольжение дислокаций.

Скольжение дислокаций – процесс периодического ослабления и восстановления связей в ядре дислокации. Плоскость скольжения должна содержать линию дислокации и вектор Бюргерса. **Краевая дислокация** может скользить только в одной плоскости скольжения. Любая плоскость, содержащая линию дислокации, является плоскостью скольжения для **винтовой дислокации**.

Система скольжения = плоскость скольжения + направление скольжения.

Таблица 1. Системы скольжения некоторых кристаллических веществ.

Тип структуры и примеры	Пространственная группа симметрии	Направление скольжения	Плоскость скольжения
ГЦК металлы (Al, Cu, Ni, Au, Pt и т.д.) и твёрдые растворы на их основе	Fm3m	<110>	{111}
ОЦК металлы (α -Fe, W, Ta, Nb и т.д.) и твёрдые растворы на их основе.	Im3m	<111>	{110}
Структура алмаза: C, Si, Ge	Fd3m	<110>	{111}
Структура каменной соли: NaCl, NaF, NaBr, NaI, LiF, MgO, AgBr, KBr, KI, NH ₄ I, UN, CaO и т.д.	Fm3m	<110>	{110}
TiC, UC	Fm3m	<110>	{111}
Структурный тип CsCl: NH ₄ Cl, CsBr, LiTl, AuZn и т.д.	Pm3m	<100>	{110}
Структурный тип флюорита:	Fm3m	<110>	{110}, {100}

Для металлов и ковалентных соединений выполняется правило: плоскость скольжения – плоскость, содержащая минимальный вектор трансляции и имеющая максимальное межплоскостное расстояние.

Переползание дислокаций

Переползание дислокаций – это движение *краевой* дислокации в направлении перпендикулярном как линии дислокации, так и вектору Бюргерса. В результате переползания дислокации происходит образование или исчезновение точечных дефектов (вакансий или межузельных атомов).

Плотность дислокаций.

Количественной мерой содержания дислокаций в кристалле является плотность дислокаций, определяемая как общая длина дислокационных линий в единице объёма. Единица измерения – 1/м².

$$\rho = \frac{\Sigma L}{V}$$

В таблице 2 приведены характерные значения плотности дислокаций.

Таблица 2. Характерные значения плотности дислокаций.

Характеристика кристалла	Плотность дислокаций, $1/\text{м}^2$
Бережно выращенный монокристалл высокой чистоты	$< 10^7$
Оттоженный монокристалл	$10^8 - 10^{10}$
Оттоженный поликристалл	$10^{11} - 10^{12}$
Металл после холодной деформации	$10^{15} - 10^{16}$

Задача 8.

Оптические наблюдения показали, что в результате сдвиговой деформации кристалла на его поверхности образовались ступеньки высотой 10 мкм, расстояние между ступеньками равно 100 мкм. Определите величину деформации сдвига, если сдвиг осуществлялся перпендикулярно поверхности кристалла. Предполагая, что ступенька образуется в результате движения дислокаций в одной плоскости скольжения, определите число дислокаций вышедших на поверхность, необходимых для образования одной ступеньки, если вектор Бюргерса дислокации перпендикулярен поверхности и равен $5 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение:

В результате образования и движения дислокаций в кристалле происходит его деформация. Ступеньки на поверхности кристалла образуются в результате выхода дислокаций. Выход каждой дислокации увеличивает высоту ступеньки на величину вектора Бюргерса дислокации. Таким образом, зная высоту образовавшихся в результате деформации ступенек, мы можем легко найти количество дислокаций, вышедших на поверхность в результате деформации кристалла.

$$N = \frac{l}{b} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-10}} = 20000$$

Такое огромное количество дислокаций образуется в одной плоскости скольжения в результате работы дислокационного источника, например источника Франка-Рида. Источником Франка-Рида может являться любой сегмент дислокационной линии, имеющий прочные точки закрепления на концах. Источник Франка-Рида может генерировать бесконечное число дислокационных петель, которые расширяясь, выходят на поверхность кристалла. Величину деформации сдвига находим, поделив высоту ступеньки и расстояние между ступеньками:

$$\gamma = \frac{l}{L} = \frac{10}{100} = 0.1$$

Локализация пластической деформации в определенной плоскости скольжения связано с действием источника Франка-Рида.

Задачи:

- 1) Какой вектор Бюргерса будут иметь полные дислокации в кристаллах, имеющих структуру: Cu, α -Fe, CsCl, NaCl.
- 2) В решётках с неплотной упаковкой скольжение часто происходит по плоскостям нескольких семейств. Известно, что в α -Fe скольжение дислокаций происходит по первым двум семействам наиболее упакованных плоскостей, содержащих вектор Бюргерса. Перечислить семейства скольжения в α -Fe. Указать число систем скольжения (система скольжения = вектор Бюргерса (направление скольжения) + плоскость скольжения) в каждом семействе.
- 3) Краевая дислокация в решётке ОЦК лежит в плоскости (110). Указать возможные направления оси дислокации. Изобразить положение оси в решётке.
- 4) Является ли дислокацией цепочка вакансий замкнутая в петлю. Ответ обоснуйте.
- 5) В кристалле с плотностью дислокаций $\rho = 10^9 \text{ см}^{-2}$ есть избыток вакансий $\Delta c = 1 \cdot 10^{-4}$. Каково среднее перемещение дислокаций x при их стоке на дислокации, если считать все дислокации краевыми?
- 6) В результате облучения бездислокационного кристалла меди быстрыми нейтронами в нём образовались призматические

дислокационные петли с $\rho=10^9 \text{ см}^{-2}$ и имеющие радиус 0.1 мкм. Призматические петли образовались в результате поглощения избыточных вакансий. Определите число образовавшихся в результате облучения вакансий, предполагая, что все призматические петли имеют одинаковый размер. Кристалл имеет форму куба с ребром 1 мм.

7) Определите угол разориентировки двух областей кристалла разделенных малоугловой границей, являющейся стенкой краевых дислокаций с вектором Бюргерса $b=3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, если расстояние между дислокациями равно $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

8) На базальной грани пластинчатого кристалла (размеры $1 \cdot 1 \cdot 0.1 \text{ мм}$) после травления обнаружили 100 ограненных ямок. Предполагая, что ямки образовались в местах выхода дислокаций, определите плотность дислокаций в кристалле, если грань имеет форму квадрата со стороной 1 мм. Сделайте оценку избыточной энергии, связанной с дислокациями в данном кристалле, если модуль сдвига кристалла равен 10^{11} Па , а величина вектора Бюргерса дислокаций имеет значение $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

9) В металлах после холодной деформации плотность дислокаций достигает значения 10^{16} м^{-2} . Оцените величину избыточной энергии, которая запасается в одном кубическом сантиметре металла, если модуль сдвига металла равен $5 \cdot 10^{10} \text{ Па}$, а величина вектора Бюргерса дислокаций имеет значение $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Предложите способ, как можно измерить величину этой избыточной энергии.

10) Источник Франка-Рида – это участок дислокационной линии, закрепленный стопорами, который под действием внешних напряжений способен создавать серию дислокационных петель. Какое минимальное расстояние между стопорами должно быть, чтобы участок дислокационной линии работал в качестве источника Франка-Рида, если величина внешнего напряжения, приложенного к кристаллу в плоскости скольжения равна 10^8 Па . Модуль сдвига кристалла равен $5 \cdot 10^{10} \text{ Па}$, а величина вектора Бюргерса дислокаций и параметр ячейки равны $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Вопросы:

1. Перечислите типы точечных дефектов. Являются ли синонимами следующие понятия: междоузельный атом (ион) и дефект Френкеля?
2. Назовите причины образования точечных дефектов в кристаллах.
3. Что такое эффективный заряд точечного дефекта? Влияет ли температура на величину эффективного заряда?
4. Назовите методы измерения концентрации точечных дефектов.
5. Как зависит от температуры концентрация точечных дефектов? Запишите соответствующие выражения для металла, бинарного ионного кристалла.
6. Могут ли существовать в природе бездефектные кристаллы?
7. Можно ли в кристалле превысить равновесную концентрацию точечных дефектов? Если можно, то предложите способы создания неравновесных точечных дефектов.
8. Приведите примеры соединений, разупорядоченных : а) по Шоттки; б) по Френкелю.
9. Сравните возможность образования дефектов по Френкелю в металлах, молекулярных кристаллах, ионных соединениях.
10. Какова по порядку величины максимальная концентрация тепловых точечных дефектов в кристалле?
11. Могут ли в кристалле KCl существовать только катионные вакансии? Если да, то при каких условиях?
12. Какие дефекты возникают в кристалле NaCl при замещении катиона в узле на Ca^{2+} , K^{+} ? Аниона в узле на S^{2-} , F^{-} ?
13. Какие дефекты возникают в кристалле AgCl при замещении серебра в узле на Cd^{2+} , Cu^{+} ? Аниона хлора в узле на S^{2-} , F^{-} ?
14. Назовите способы введения примесей в кристалл.
15. Какие дефекты возникают в кристалле MgO при замещении катиона в узле на Ca^{2+} , Al^{3+} , Li^{+} ? Аниона в узле на F^{-} ?
16. Какие дефекты возникают в кристалле NiO при замещении катиона в узле на Li^{+} ? Почему введение Li^{+} в MgO и NiO приводит к разным последствиям?
17. Какую максимальную концентрацию: а) точечных дефектов; б) дислокаций можно создать в кристалле?
18. Объясните противоречие между известным из школьного курса химии законом кратных отношений Дальтона и наличием в природе нестехиометрических соединений.
19. Как влияет состав газовой атмосферы над твёрдым телом на концентрацию в нём дефектов?
20. Какие дефекты могут образовываться в кристалле оксида металла при удалении из него кислорода?

21. Какие дефекты могут образовываться в кристалле оксида металла, если в нём обнаружен избыток кислорода?
22. Как можно регулировать число дефектов, обусловленных нестехиометричностью состава?
23. За счёт чего обеспечивается: а) избыток кислорода в FeO (Fe_{1-x}O); б) недостаток меди в Cu_2O (Cu_{2-x}O); в) избыток кадмия в ZnO (Zn_{1+x}O)?
24. Как изменится плотность кристалла (относительно идеального) при образовании дефектов по Шоттки, по Френкелю, при внедрении примесных атомов в междоузлия, при размещении примесных атомов в узлах решётки, при образовании дислокаций?
25. Назовите причины, приводящие к образованию ассоциатов точечных дефектов в кристалле?
26. Как влияет повышение температуры на концентрацию ассоциатов точечных дефектов?
27. Что такое F-центр? Назовите примеры образования F-центров?
28. Что такое V-центр? Назовите примеры образования V-центров?
29. Являются ли равновесными дефектами: а) вакансии; б) краевая дислокация; в) винтовая дислокация; г) поверхность кристалла; д) межзеренная граница?
30. Что такое коэффициент диффузии? Какова его размерность?
31. Синонимы ли понятия «диффузия» и «массоперенос»?
32. Сравните механизмы диффузии в газе, жидкости, аморфном теле и в кристалле.
33. Возможна ли самодиффузия в идеальном кристалле при $T=0\text{ K}$?
34. Перечислите механизмы диффузии в реальном кристалле.
35. Температуры плавления Al, Cu и W соответственно равны 933, 1356 и 3653 K. Какой из металлов имеет наибольший коэффициент самодиффузии при комнатной температуре?
36. Как зависит коэффициент самодиффузии от температуры?
37. Как влияет наличие в кристаллах дефектов (вакансий, дислокаций) на коэффициент диффузии?
38. Как можно сделать рисунок на алмазе не используя режущих инструментов?
39. Как связаны между собой коэффициент диффузии D и подвижность μ ?
40. Как можно экспериментально измерить коэффициент диффузии в кристалле?
41. Предложите способ регулирования ионной проводимости кристаллов.
42. Чем отличаются температурные зависимости ионной проводимости в случае собственной и примесной проводимости?
43. Что такое эффект Коха-Вагнера? Приведите пример системы в которой он наблюдается.

44. Какие вы знаете суперионные проводники? Каковы причины высокой подвижности ионов в суперионниках?
45. Что такое эффект Киркендала? Приведите пример системы в которой он наблюдается.
46. Объясните причину образования пор (эффект Френкеля) в диффузионной зоне.
47. В каких единицах измеряется концентрация вакансий, междоузельных атомов, дислокаций?
48. Зависит ли упругая энергия дислокации от величины вектора Бюргерса?
49. Как направлен вектор Бюргерса по отношению к оси и плоскости скольжения дислокации?
50. Перечислите основные виды движения дислокаций. Опишите их.
51. Как зависит концентрация дислокаций от температуры?
52. Что такое аннигиляция дислокаций?
53. Как можно изменить подвижность дислокаций?
54. Какие кристаллы прочнее на сдвиг: бездислокационные или содержащие дислокации?
55. Как могут взаимодействовать дислокации и точечные дефекты?
56. Почему медь пластична, а кремний хрупок?

Рекомендуемая литература:

Основной учебник

1. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и практика. В 2-х ч. М.: Мир, 1988.

Дополнительная литература:

1. Келли А., Гробс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974.
2. П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975.
3. Чеботин В.Н. Физическая химия твёрдого тела. М.: Химия, 1982.
4. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
5. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967.
6. Штремель М.А. Прочность сплавов. Дефекты решётки. Ч.1. М.: Металлургия, 1982.
7. Современная кристаллография / Ред. Б. Вайнштейн. Т. 2, 4. М.: Наука, 1981.
8. Бутягин П.Ю. Химическая физика твёрдого тела. М.: Изд-во МГУ, 2006.