

Лекція . ДЕФЕКТИ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ СУЧАСНИХ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета. Ознайомитися із впливом дефектів на основні фізико-хімічні властивості сучасних неорганічних матеріалів

Вступ

Нестехіометричні сполуки - хімічно індивідуальні речовини змінного складу, що не відповідає стехіометричним співвідношенням. Нестехіометричними сполуками є внаслідок особливостей своєї структури деякі кристалічні речовини (гідриди, оксиди, сульфід, металіди й ін.). До нестехіометричних сполук відносяться польові шпати, шпінелі й інші мінерали.

В часи Менделєєва хімічні сполуки вважались визначеними, тобто такими, які мають сталий та незмінний склад. В якості невизначених сполук зі змінним хімічним складом Менделєєв наводив розчини та сплави. В металевих сплавах найважливіші структурні складові – сполуки металів між собою (металіди). Характерною особливістю металідів виявилась змінність їх складу в певних межах. Таким чином металіди є типовим прикладом сполук змінного складу.

Існування сполук, склад яких не підкоряється законам стехіометрії, передбачав на початку 19 ст. К.Л.Бертолле. На початку 20 ст. Н.С.Курнаков довів, що в деяких подвійних металевих сплавах утворюються нестехіометричні сполуки. Новітні фізичні методи дослідження дозволили встановити широке розповсюдження нестехіометричних сполук серед таких важливих класів неорганічних сполук, як гідриди, оксиди, сульфід, нітриди, карбіди, комплексні сполуки. У природі до числа нестехіометричних сполук ставляться польові шпати, цеоліти, шпінелі й ін. Нестехіометричні сполуки позначають тількию перед стехіометричною формулою або рискою над формулою, наприклад, $\sim \text{FeS}$ или $\overline{\text{FeS}}$.

Таким чином, існують сполуки постійного і змінного складу. Академіком Курнаковим запропоновано перші назвати **дальтонідами** (в пам'ять англійського хіміка Дальтона), а другі – **бертолідами** (на честь французького хіміка Бертолле, який передбачив такі сполуки). Склад дальтонідів виражається простими формулами з цілочисельними стехіометричними індексами, наприклад H_2O , HCl , C_6H_6 . Склад бертолідів змінюється і не відповідає стехіометричним відношенням; у бертолідів – дробові стехіометричні індекси.

На сьогоднішній день встановлено, що до сполук змінного складу відносяться не тільки металіди, а взагалі більшість немалекулярних сполук. Так, багато чисельні оксиди, сульфід, селенід, телуриди, нітриди, фосфід, карбіди, силіциди і ін., як правило, відносяться до сполук змінного складу. Більше того, галогенід металів в твердому стані також є сполуками змінного складу (наприклад, NaCl), хоча для доведення цього потрібні більш тонкі методи.

1.2. Область гомогенності

Склад природного (піротин) і штучно отриманого ферум сульфід FeS характеризується «надлишковим» вмістом сульфуру відносно стехіометрії. Відповідно до стехіометричного складу, в FeS на один атом феруму припадає один атом сульфуру, тобто атомний вміст 50% Fe і 50% S. В дійсності виявилось, що FeS містить не надлишок сульфуру, а в ньому не вистачає атомів феруму порівняно зі стехіометричним складом. В синтетичних зразках FeS його вміст змінюється від 45 до 50 %. Таким чином формулу ферум (II) сульфід слід писати у вигляді Fe_{1-x}S , де x змінює значення від нуля (50 % феруму) до 0,05 (45 % феруму). Для природніх кристалів ферум сульфід x коливається в межах 0,1 – 0,2, тобто спостерігається нестача від 10 до 20 % атомів феруму відносно формульного складу. Це означає, що умови формування піротину в земній корі були істотно інші

порівняно з синтетичним ферум сульфідом. В той же час природний сульфід феруму являє собою приклад істинної нестехіометричної сполуки, для якої склад FeS (1 : 1) є ідеальним, а не реальним ($x = 0,1 \div 0,2$).

Добре вивченою сполукою змінного складу є ферум оксид FeO . Як і в моно сульфіді, у ферум (II) оксиді спостерігається нестача атомів феруму порівняно зі стехіометричним складом. Тому формулу ферум оксиду слід зображати так Fe_{1-x}O . Нестехіометричність оксиду феруму в сторону нестачі феруму зрозуміла, якщо врахувати хімічну аналогію оксигену та сульфур. Ферум (II) оксид, як сполука еквіатомарна (1 атом Fe на 1 атом O) просто не існує.

Для титан(II) оксиду, який кристалізується в структурі NaCl , порушення стехіометричного складу спостерігається відносно обох сортів атомів. В TiO в залежності від умов отримання (температури, тиску кисню) стехіометричний індекс оксигену може змінюватись від 0,58 до 1,33. Це означає, що всі склади оксиду титану від 0,58 до 1,00 будуть характеризуватись нестачею атомів оксигену (відповідно надлишок атомів Ti) відносно стехіометрії. А склади від 1,00 до 1,33 будуть мати надлишок атомів оксигену (чи нестачу атомів титану) порівняно зі стехіометричним складом. Таким чином формула титан (II) оксиду з врахуванням порушення стехіометричного складу може бути представлена, як $\text{TiO}_{0,53-1,33}$, тобто на сто атомів титану може припадати від 53 до 133 атомів оксигену.

Склади, які знаходяться всередині граничних значень порушення стехіометричного складу, називають **областю нестехіометрії чи областю гомогенності**. Такі сполуки, стехіометричний склад яких лежить всередині області гомогенності, називаються **двосторонніми фазами**. А ферум(II) сульфід та оксид є прикладами **односторонніх фаз**, оскільки область гомогенності для них спостерігається по один бік від стехіометричного складу. Проте сполуки змінного складу не обов'язково повинні мати дуже широкі області гомогенності, як це було в наведених прикладах.

Ширина області гомогенності перш за все залежить від фізико-хімічної природи самої сполуки. Прикладом двосторонньої фази з вузькою областю гомогенності може служити плюмбум сульфід $\text{PbS}_{0,9995-1,0005}$. Ще меншу область гомогенності має сульфід кадмію CdS , який являє обою односторонню фазу з нестачею сульфур порівняно зі стехіометричним складом.

Величину області гомогенності характеризують **відхиленням від стехіометрії**. *Стехіометричним* називають такий склад твердої хімічної сполуки, наприклад, A_nB_m , де n і m – прості цілі числа, який підпорядковується закону кратних відношень. **Відхилення від стехіометрії** (Δ) визначають як різницю між відношенням числа неметалічних атомів B до числа металічних атомів A в реальному $\text{A}_n\text{B}_{m+\delta}$ ($\delta \neq 0$) і стехіометричному A_nB_m кристалах:

$$\Delta = \frac{m+\delta}{n} - \frac{m}{n} = \frac{\delta}{n}.$$

Величина області гомогенності сильно змінюється від системи до системи і зв'язана з багатьох факторів, включаючи розмір атомів, природу хімічного зв'язку між ними.

В сполуках з переважно ковалентним зв'язком, наприклад $\text{Ga}_{1-\delta}\text{As}_{1+\delta}$ та $\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}_{1+\delta}$ область гомогенності (δ) не перевищує величини $\delta = 0,001 - 0,01$ ат. %.

В речовинах з іонним типом зв'язку, наприклад NaCl , область гомогенності теж невелика ($\delta = 0,01 - 0,1$ ат. %), що обумовлено електростатичною взаємодією катіонів і аніонів.

В найбільшій степені нестехіометричність характерна для металічних сполук, в яких домінуючим є металічний зв'язок. Для них звичайні методи класичного хімічного аналізу, як правило більш ніж достатні для встановлення області порушення стехіометричного складу.

В більшості хімічних сполук здійснюється змішаний тип хімічного зв'язку, тобто електронна густина лише частково зміщується до одного з атомів. Прикладом сполук зі

змішаним типом зв'язку можуть бути оксиди, сульфіді, селеніди, телуриди різних металів. Проте, не дивлячись на це, загальна тенденція розширення області гомогенності зі збільшенням металічності зберігається. Наприклад, при переході від $\text{CdS}_{1+\delta_1}$ до $\text{CdTe}_{1+\delta_2}$ вона збільшується від $\delta_1 = 0,0005$ до $\delta_2 = 0,005$.

1.3. Обмежений характер і межі застосування стехіометричних законів хімії

При утворенні переважної більшості неорганічних сполук їх склад може біти змінним в межах області гомогенності. Сталий і незмінний хімічний склад спостерігається тільки для молекул (наприклад NH_3 , SO_2), а також кристалів з молекулярною структурою. А останніх серед твердих неорганічних речовин дуже мало і вони є винятками (менше 5 %). Таким чином молекули є однією із форм існування хімічних сполук, але не єдиною. Для типових простих неорганічних речовин і сполук характерна немoleкулярна форма існування речовини.

Стехіометричні закони хімії – сталості складу, еквівалентів, кратних відношень – були у свій час сформульовані стосовно до молекул, і тому справедливі для молекулярної форми речовини. Для не молекулярних структур сталість складу і впливаючі з нього наслідки вже не є критерієм утворення хімічних сполук. Тому на даний час стехіометричні закони хімії формулюються із врахуванням єдності молекулярної та немoleкулярної форм існування речовини.

Закон сталості складу. *Склад молекулярної сполуки залишається сталим незалежно від способу його отримання. При відсутності молекулярної структури його склад залежить від умов отримання і попередньої обробки.* Візьмемо наприклад аміак.

- прямий синтез з простих речовин
- розклад амонійних солей: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- дія кислот на нітриди активних металів: $\text{Na}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaOH} + \text{NH}_3$

Незалежно від способів отримання склад молекули аміаку завжди постійний та незмінний: на атом азоту припадає три атоми гідрогену.

А для титан(ІІ) оксиду склад сполуки залежить від умов отримання і попередньої обробки. Він являє собою фазу, яка складається з величезного числа атомів (порядку сталої Авогадро), яка і визначає властивості цієї сполуки.

Закон кратних відношень. *Якщо два елементи утворюють між собою кілька молекулярних сполук, то масові кількості одного елемента, які припадають на одну і ту ж масову кількість іншого, відносяться між собою як невеликі цілі числа. Для сполук, які не володіють молекулярною структурою, масові кількості одного з них, які припадають на одну і ту ж кількість другого, можуть відноситись між собою, як дробні числа.*

Неважко підрахувати, що в оксидах карбону CO , CO_2 , C_3O_2 масові частини карбону, які припадають на одну і ту ж масову частину кисню, наприклад на 16, відносяться між собою як невеликі цілі числа 1:2:3. Відношення масових частин кисню, які припадають на одну і ту ж масову частину титану в оксидах змінного складу $\text{Ti}_{0,58-1,33}\text{O}$, $\text{Ti}_{0,45-1,56}\text{O}$, і $\text{Ti}_{0,9-2,0}\text{O}$ виражаються дробними числами. Тільки у оксидів стехіометричного складу TiO , Ti_2O_3 і TiO_2 масові кількості кисню на сталу масову частину титану відносяться між собою як 2:3:4.

Чи завжди можна синтезувати нестехіометричну сполуку? В дійсності дуже точний стехіометричний склад є швидше винятком, ніж правилом. Він може бути отриманий при певному поєднанні температури та парціальних тисків компонентів, якщо цей склад знаходиться всередині області гомогенності. Наприклад, у випадку $\text{PbS}_{1+\delta}$ стехіометричний склад ($\delta = 0$) знаходиться в області гомогенності. Це означає, що в залежності від умов можна синтезувати як стехіометричний, так і нестехіометричний сульфід плумбуму, який містить надлишок атомів S чи Pb. Для ферум сульфідів $\text{Fe}_{1+\delta}\text{S}$ стехіометричний склад $\delta = 0$ знаходиться за межами області гомогенності. Це означає, що стехіометричний FeS синтезувати в звичайних умовах неможливо.

Для сполук змінного складу, які не мають молекулярної структури, замість молекулярної маси доцільно ввести поняття **формульної маси**. Формульна маса дорівнює сумі атомних мас елементів, які входять в дану сполуку, помножених на фактичні стехіометричні індекси в хімічній формулі сполуки. До прикладу, формульна маса титан(II) оксиду складу $TiO_{0,82}$ рівна $47,9 + 16,00 \cdot 0,82 = 61,02$. Для молекулярних структур формульна маса речовини співпадає з його молекулярною масою.

2. БУДОВА РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛУ

2.1. Термодинаміка дефектоутворення

Упорядкованість структури кристалічної решітки, в якій реалізуються як ближній так і дальній порядок, є тільки певною ідеальною схемою, необхідною для розуміння закономірностей кристалічного стану речовини. У кристалічній решітці ідеального кристала атоми, іони, молекули розташовуються у просторі впорядковано й закономірно, а електрони містяться на рівнях з мінімальною енергією. Існування ідеального кристала, в якому всі атоми знаходяться тільки у вузлах кристалічної решітки, можна лише уявити за певних умов, зокрема при температурі абсолютного нуля. При всіх інших температурах ($T > 0$ К) внутрішня будова будь-якого реального кристала суттєво відрізняється від будови ідеального кристала.

У реальному кристалі є деякі недосконалості внутрішньої структури, які виявляються в тому чи іншому відхиленні положення атомів від рівноважного ідеального стану у вузлах кристалічної решітки. Такі недосконалості структури називаються дефектами кристалічної решітки. Дефекти можуть порушувати як, ближній так і дальній порядок кристалічної решітки. Поява дефектів у реальному кристалі при $T > 0$ К пояснюється термодинамічними факторами.

Розглянемо з позиції термодинаміки утворення в ідеальному кристалі найпростішого типу дефектів – відсутності атома у вузлі кристалічної решітки (вакансії).

Як відомо, стабільному стану будь-якої системи відповідає мінімум енергії Гіббса:

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

Виникнення поодинокі вакансії в досконалому бездефектному кристалі потребує затрати певної кількості енергії (ΔH) на збудження атома з вузла кристалічної решітки і вивід його за межі кристалу. При цьому енергія Гіббса кристала збільшується, тобто ентальпійний фактор не сприяє утворенню дефектів у кристалі. З іншого боку, виникнення поодинокі вакансії призводить до значного збільшення ентропії кристала ΔS , і це зростання пов'язане з наявністю значної кількості вузлів кристалічної решітки ($\approx 10^{23}$ на 1 моль речовини), можуть виникати вакансії даного типу. Зокрема, виграв ентропії, що пов'язаний з можливістю вибору позицій у кристалі, визначається рівнянням $S = K \ln W$, де W – вірогідність утворення поодинокі вакансії, пропорційна числу вузлів кристалічної решітки даного типу ($\approx 10^{23}$). Тобто ентропійний фактор ($T\Delta S$) при $T > 0$ призводить до зменшення енергії Гіббса кристала і сприяє утворенню дефектів. Враховуючи, що ентропійний фактор набагато перевищує ентальпійний, у цілому затрата енергії, необхідна для утворення поодинокі вакансії, компенсується збільшенням ентропії кристала. Тобто енергія Гіббса кристала при утворенні вакансії зменшується в порівнянні з ідеальним кристалом.

При цьому очевидно, що енергія, яка необхідна для утворення певної кількості дефектів (ΔH), а також збільшення ентропії (ΔS), залежить від концентрації дефектів. Найменшому значенню вільної енергії кристала (ΔG) буде відповідати певна конкретна концентрація дефектів (рис.2.1).

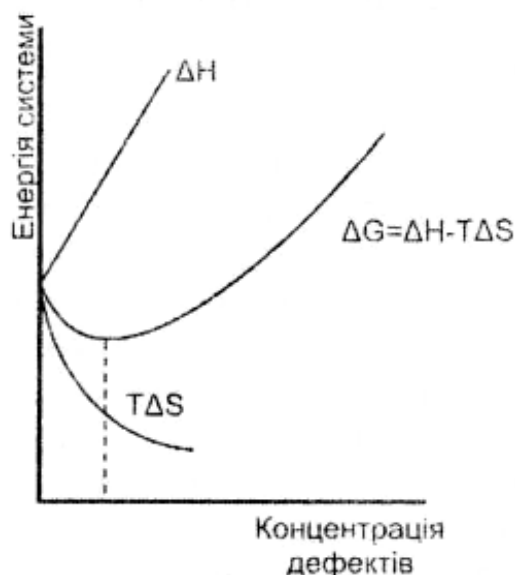


Рис.2.1. Зміна вільної енергії (ΔG), ентальпії ΔH та ентропії ΔS при утворенні дефектів у реальному кристалі

Ця концентрація дефектів за певної температури буде знаходитись в стані рівноваги з кристалом. При збільшенні кількості дефектів, що перевищує рівноважну, ентропійний внесок уже не буде компенсувати витрати енергії на їх утворення. Тобто дефекти кристалічної решітки можуть бути двох типів: рівноважні та нерівноважні.

Рівноважні дефекти термодинамічно зумовлені, а кількість їх за тих чи інших умов залежить лише від температури та природи твердого тіла. Нерівноважні дефекти виникають у процесі росту кристалів за рахунок кінетичних факторів.

Крім недосконалостей, пов'язаних з відхиленням положення атомів відносно вузлів кристалічної решітки, неупорядкованість структури кристалічної може бути зумовлена також елементарним збудженням основного енергетичного стану кристалів (електронного або фотонного), які слід розглядати як енергетичні недосконалості кристалічної решітки.

Таким чином, будь-який кристал при $T > 0$ К обов'язково має недосконалості атомної структури (атомні дефекти), а також характеризується наявністю тих чи інших елементарних збуджень основного енергетичного стану (енергетичні дефекти), тобто є дефектним кристалом. Особливе значення, яке надається вченню про дефектність кристалічної решітки в хімії твердого тіла, зумовлюється великим впливом дефектів на властивості та стехіометрію кристалічних речовин.

2.2. Класифікація дефектів

Дефекти з точки зору наявності недосконалостей у тій чи іншій підсистемі кристалічної решітки підрозділяються на атомні, електронні та енергетичні.

Атомні дефекти зумовлюються відхиленням положення атомів, іонів, молекул від ідеального стану в системі вузлів кристалічної решітки. Вони характеризують недосконалість атомної структури кристала, їх можна розглядати як елементарні збудження атомної підсистеми кристала.

Електронні дефекти пов'язані з відхиленням стану електронів порівняно з їхнім основним станом, або з відхиленням валентного стану атомів від їхнього основного стану в кристалі. Електронні дефекти - це елементарні збудження в електронній підсистемі кристалів. До таких відносять *надлишкові електрони* в системі та дірки (нестача електрона або незаповнений валентний зв'язок чи вакантна орбіталь). До електронних дефектів

належать також *полярони та екситони*.

Енергетичні (фононні) дефекти кристалічної решітки - це елементарні збудження енергетичного стану кристалів. Найпоширеніший тип енергетичних дефектів - фонони. Тому ці дефекти ще називають фононними. До енергетичних дефектів відносять також тимчасові елементарні збудження кристалічної решітки, що зумовлені дією світла, γ -квантів, потоку нейтронів, радіації тощо. Найважливіше значення для хімії твердого тіла мають атомні дефекти.

До **класифікації атомних дефектів** існує декілька підходів. За ознакою стехіометрії атомні дефекти поділяють на *стехіометричні та нестехіометричні*.

При утворенні *стехіометричних* дефектів зміна складу хімічних сполук не відбувається. *Нестехіометричні дефекти* пов'язані зі зміною складу кристалічних речовин. З точки зору хімічної однорідності кристалічної решітки атомні дефекти можна поділити на *власні та домішкові*.

Домішкові дефекти зумовлені наявністю в структурі кристалічної решітки неосновних, домішкових атомів у тих чи інших її позиціях. Домішкові атомні дефекти одночасно є й нестехіометричними дефектами.

Найдоцільніше проводити класифікацію атомних дефектів за геометричною ознакою або за вимірністю дефекту, тобто за числом вимірів, в яких спостерігається відхилення в періодичному, закономірному розташуванні атомів від ідеального їх розміщення в кристалічній решітці.

Згідно з вимірністю дефекти кристалічної решітки поділяються на точкові (нульвимірні), лінійні (одновимірні), поверхневі (двовимірні), та об'ємні (тривимірні).

До *точкових дефектів* належать вакансії або вільні вузли кристалічної решітки, атоми між вузлами та домішкові атоми в тій чи іншій позиції кристалічної решітки.

До *лінійних дефектів* можна віднести дислокації та ланцюги звичайних точкових дефектів. Дислокації у свою чергу поділяються на *крайові та гвинтові*.

Поверхневі дефекти — це грані кристалів, границі блоків, доменів, зерен чи домішкових фаз у кристалах.

Об'ємні дефекти - це пустоти, включення домішкових фаз та інші макроскопічні утворення в кристалах.

Особливістю кристалічного стану при $T > 0$ К є той факт, що дефектна кристалічна решітка є рівноважною. Ступінь рівноваги її дефектності залежить від таких факторів, як температура, параметри навколишнього газового середовища та властивостей самої речовини. Залежно від величини енергії утворення атомні дефекти поділяються на рівноважні і нерівноважні. До рівноважних атомних дефектів належать точкові дефекти. Енергія утворення атомних дефектів невелика. До нерівноважних дефектів належать дислокації, поверхневі та об'ємні дефекти. Енергії їх утворення мають високі значення. Утворення нерівноважних дефектів пов'язане з умовами синтезу кристалів; виникають вони з кінетичних причин або є наслідком введення домішок у кристал.

2.3. Номенклатура дефектів

Для позначення недосконалостей кристалів існує декілька варіантів. Найпоширенішою є система позначення дефектів за Креггером. Відповідно до неї загальна велика літера позначає тип дефекту (атом хімічного елементу, вакансія тощо), а індекс біля літери – кристалографічне положення дефекту (вузол кристалічної решітки, міжвузля тощо). У відповідності до цього для кристала простої речовини, що складається з атомів елементу А, дефекти мають таке позначення:

V_A – вакансія у вузлі А;

A_i – атом у положенні між вузлами (у міжвузлі);

F_A – домішковий атом F у вузлі A;

V_i – міжвузля;

A_A – атом A в регулярному вузлі A.

Відповідно позначаються і регулярні позиції кристалічної решітки для складних речовин, наприклад для кристала бінарної сполуки типу АВ, дефекти позначаються таким чином:

A_i, B_i – атоми A і B у міжвузлях ;

V_A, V_B – вакансії в підрешітці A і B відповідно;

A_B – атом A у вузлі підрешітки B (антиструктурний дефект);

$F_A (F_B, F_i)$ – домішковий атом F у вузлі підрешітки A, B або в міжвузлі.

Для позначення заряду дефектів використовують поняття відносного заряду. Його позначають наступним чином:

• – позитивний;

/ – негативний;

× – нуль-заряд.

Відповідно до наведеного у кристалі NaCl символом $Na^{\times}$ і $Cl^{\times}$ позначають нормальний стан йонів Na^{+} і Cl^{-} у кристалічній ґратці. Аналогічним символом $Si^{\times}$ позначають нормальний стан атома Si в кристалі силіцію. Як видно, позначення відносно заряду як для катіона Na^{+} , так і для атома Силіцію має однаковий вигляд, хоча в першому випадку кристалічна ґратка NaCl складається із заряджених йонів (Na^{+} і Cl^{-}), а в другому – з нейтральних атомів Si. Фактичний заряд йонів у кристалах можна позначити звичайним шляхом за допомогою «+» або «-». Електрони та дірки позначаються як e^{-} та h^{+} . Нижче наведено приклади позначень деяких заряджених дефектів:

$V_A^{\prime}, V_A^{\prime\prime}$ – негативно заряджені вакансії (приєднання вакансією одного або двох електронів);

$V_B^{\bullet}, V_B^{\bullet\bullet}$ – позитивно заряджені вакансії (відрив від вакансії одного або двох електронів);

$A_A^{\prime}$ – електрон на атомі;

$B_B^{\bullet}$ – дірка на атомі;

$V_B^{\times}$ – нейтральна вакансія в підрешітці типу B.

Зрозуміло, що вакансії $V_A^{\times}, V_A^{\prime}, V_A^{\prime\prime}$ виникають при вилученні нейтрального атома A, йону A^{+} або йону A^{2+} з вузла A відповідної підґратки. Аналогічно утворення нейтральної вакансії $V_B^{\times}$ або позитивно заряджених вакансій $V_B^{\bullet}, V_B^{\bullet\bullet}$ – можна уявити як наслідок вилучення нейтрального атома B чи йону B^{-} або B^{2-} з вузла підґратки типу B.

Наведена вище система позначень відносних зарядів дефектів у кристалах є зручною, оскільки вона дозволяє досить просто описувати заряджені дефекти в будь-яких кристалах незалежно від типу хімічного зв'язку і фактичного заряду атомів та йонів у кристалі.

Враховуючи, що дійсний заряд атомів кристалічної решітки в більшості випадків визначити неможливо, система відносних зарядів атомів у кристалічній решітці стає єдиною можливою для опису реальних кристалів.

Проте використання звичайної форми позначення зарядів, яка застосовується в хімії, особливо для фактичного заряду йонів типу Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , F^{-} , Cl^{-} , O^{2-} , S^{2-} , які містяться у звичайних вузлах у нормальному валентному стані, іноді доцільно зберігати.

2.4. Точкові дефекти

Точкові дефекти кристалічної решітки належать до рівноважних, а їх кількість у стані термодинамічної рівноваги залежить лише від температури. Найбільше значення для опису властивостей реальних кристалів мають атомні точкові дефекти. Крім останніх до точкових належать також електронні та фотонні (енергетичні) дефекти. До атомних дефектів відносять вакансії та атоми в міжвузлях, які належать до власних дефектів кристалічної решітки. Невласні атомні дефекти – це домішкові атоми.

2.4.1. Вакансії

Найпростішим типом атомних дефектів є вакансії. Вакансії в кристалах простих речовин є наслідком процесу переходу атомів з регулярних вузлів кристалічної решітки на поверхню кристала $A_A + V_S = V_A + A_S$ або в міжвузля $A_A + V_i = V_A + A_i$. У першому випадку в кристалі утворюється поодинокі вакансія V_A , а в другому - парний дефект типу $V_A + A_i$. Можливість утворення вакансії в окремих вузлах кристалічної решітки за певних умов, зокрема при кімнатній температурі, пов'язана з тим, що дійсна реальна енергія якогось конкретного атому не дорівнює середній енергії всіх атомів системи. При температурі $T > 0$ К у кристалі існують атоми, енергія яких набагато більша від енергії решти атомів, а для деяких - її величина достатня для того, щоб атом міг покинути регулярний вузол решітки.

Утворення вакансій в одному з вузлів кристалічної решітки викликає відповідне зміщення і сусідніх атомів з їхніх ідеальних положень у кристалічній решітці (рис. 2.2) Викривлення решітки при цьому може досягати до десяти міжатомних відстаней у кристалі. Існуючий вакантний вузол кристалічної решітки може бути зайнятий сусіднім атомом з утворенням при цьому вакансії на новому місці.

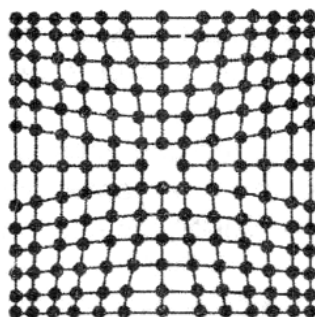


Рис. 2.2. Вакансія в кристалічній решітці простої речовини і зміщення сусідніх атомів

Тобто вакансії здатні стрибкоподібно переміщуватися в кристалі. Унаслідок переміщення в кристалі вакансії можуть об'єднуватися в більші недосконалості або зникати за умови виходу їх на поверхню кристала.

Число вакансій (n), що утворюються в простому кристалі за певної температури (T) за рахунок переходу атомів на поверхню кристала буде:

$$n_v = \alpha N e^{\frac{-\Delta E_v}{kT}}$$

де N - загальна кількість атомів у кристалі;

ΔE_v - енергія утворення однієї вакансії;

α - коефіцієнт, що враховує фактор ентропії, $\alpha = e^{\Delta S/k}$;

k - стала Больцмана.

2.4.2. Дефекти вкорінення

Атоми у міжвузлях або атоми вкорінення утворюються за рахунок локальних теплових збуджень атомної структури кристала. Механізм їх утворення полягає в переході атома з поверхні кристала в пустоти між вузлами (рис.2.3, а) або за рахунок переходу в пустоти між вузлами атомів, що містяться в регулярних вузлах кристалічної решітки (рис.2.3, б). У другому випадку утворюється подвійний дефект типу $V_A + A_i$. У кристалічних решітках з великими атомними відстанями, що мають значні за розміром пустоти між вузлами, дефекти типу атомів у міжвузлях утворюються набагато легше, ніж у решітках з невеликими міжатомними відстанями.

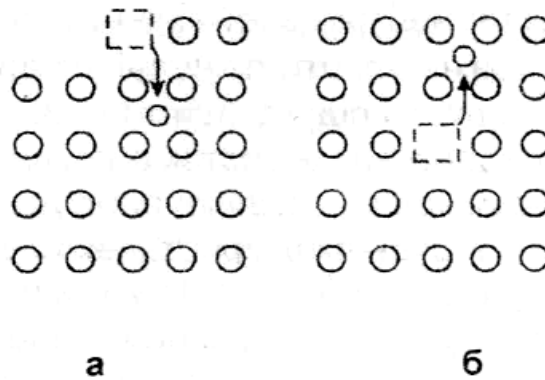


Рис. 2.3. Схема утворення дефектів типу атомів у міжвузлі: а - за рахунок переходу атома з поверхні в пустоти між вузлами; б - з регулярного вузла решітки.

Атоми в міжвузлях, як і вакансії, утворюють навколо себе ділянку викривлення кристалічної решітки (рис. 2.4).

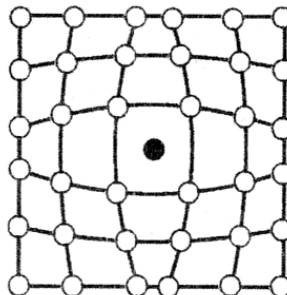


Рис 2.4. Атом у міжвузлі кристалічної решітки простої речовини та зміщення при цьому сусідніх атомів.

Тобто вакансії та атоми в міжвузлях можна лише умовно відносити до точкових атомних дефектів, оскільки вони деформують кристалічну решітку навколо себе на досить значній відстані. За рахунок теплових збуджень атоми в міжвузлях здатні переміщуватись у сусідні пустоти між вузлами. Якщо в процесі переміщення атом у кристалі зустрічається з вакансією, то відбувається їхнє зникнення.

Отже, обидва типи точкових дефектів весь час знаходяться у русі. Одночасно відбувається постійне їх зникнення та зародження. Тобто точкові атомні дефекти перебувають у стані термодинамічної рівноваги з кристалічною решіткою.

Число атомів у міжвузлях, що виникають за схемою "перехід атому з поверхні в пустоти між вузлами" (рис. 2.3, а) дорівнює

$$\eta_i = \alpha N e^{\frac{-\Delta E_i}{kT}}$$

де ΔE_i - енергія вкорінення одного атома в пустоту між вузлами.

2.5. Дефекти в іонних кристалах

Уявлення про точкові дефекти в іонних кристалах були розвинені в 30-их роках у роботах В.Шотткі, А.І.Френкеля, К.Вагнера та ін. Слід відмітити, що саме ці роботи започаткували вчення про дефектність реальних кристалів.

Якщо існування точкових дефектів у кристалах простих речовин не призводить до порушення балансу електричних зарядів, то утворення точкових дефектів в іонних кристалах можливе лише за умови збереження електронейтральності в цілому. Збереження електронейтральності іонних кристалів, які мають точкові дефекти типу вакансій або іонів у міжвузлях, досягається за рахунок компенсації їхніх зарядів, зокрема в іонних кристалах компенсація зарядів дефектів може здійснюватись за такими схемами:

- одночасна наявність еквівалентної кількості катіонних та аніонних вакансій у кристалічній решітці(дефекти за Шотткі);
- одночасне існування однакової кількості вакансій іонів та іонів того самого знаку у міжвузлях (дефекти за Френкелем).

2.5.1. Дефекти за Шотткі

У 1930-1935 рр. К. Вагнер та В. Шотткі пропонують такі можливі моделі неупорядкованості в іонних кристалах:

- катіон та аніон у міжвузлях;
- вакансії в катіонній та аніонній решітці.

У подальшому перша з наведених моделей неупорядкованості отримала назву *дефектів за Анти-Шотткі*, а друга - *дефектів за Шотткі*. Пряме експериментальне підтвердження другої моделі дефектів за Шотткі було отримано через декілька десятиліть. Жодного випадку неупорядкованості в іонних кристалах за схемою "катіон і аніон" у міжвузлях до цього часу не виявлено.

Отже, дефекти за Шотткі є основним реально існуючим типом точкових атомних дефектів в іонних кристалах. Дефекти за Шотткі, що є комбінацією однакової кількості катіонних та аніонних вакансій ($V_{A^+}' + V_{B^-}^\bullet$), не порушують співвідношення компонентів у складі кристала, тобто вони належать до стехіометричних дефектів, а присутність їх у реальному кристалі обов'язкова з термодинамічних причин.

Схему утворення дефектів в іонних кристалах бінарного типу АВ можна зобразити як переміщення еквівалентної кількості катіонів A^+ та аніонів B^- з рівноважних положень у вузлах кристалічної решітки на поверхню кристала, у кристалічній решітці при цьому виникає відповідна кількість катіонних і аніонних вакансій V_{A^+}' і $V_{B^-}^\bullet$ (рис. 2.5).

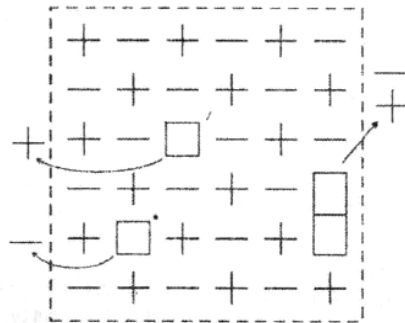


Рис. 2.5. Дефекти за Шотткі кристала NaCl: $\square$ - катіонні та аніонні вакансії; $\square\square$ - вакансійна пара.

Вакансії, які утворюються в іонних кристалах типу АВ, несуть певний електричний

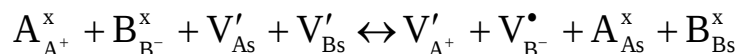
заряд. Так, катіонна вакансія, за рахунок наявності некомпенсованих негативних зарядів на аніонах B^- , що її оточують, несе ефективний негативний заряд V_{A^+}' . Відповідно аніонна вакансія має ефективний позитивний заряд $V_B^\bullet$. Взаємодія вакансій з протилежними зарядами призводить до утворення в кристалі асоціатів вакансій. До асоціатів вакансій найменшого розміру належать вакансійні пари, утворені катіонною та аніонною вакансіями: $[V_{A^+}' + V_B^\bullet]$ (рис. 2.5) або пари типу домішковий іон більшого заряду - катіонна вакансія: $[M_{A^+}^{2+}] + V_{A^+}'$. Такі нейтральні пари - це диполі, взаємодія яких може призводити до утворення асоціатів більшого розміру.

Вакансії в іонних кристалах можуть розподілятися в кристалічній решітці хаотично або утворювати асоціати. Оскільки вакансії за Шотткі заряджені, їх обмін з сусідніми іонами в процесі переміщення може здійснюватись тільки певним чином: катіонна вакансія може заміщуватись тільки катіоном, а аніонна - тільки аніоном.

Дефекти за Шотткі є основним типом дефектів у кристалах галогенідів лужних металів (NaCl, KBr, NaBr, KCl тощо), оксидів лужноземельних металів (CaO, SrO) зі структурою NaCl, галогенідів цезію і талію (CsCl, TlBr), зі структурою CsCl. В інших кристалах іонного типу ці дефекти співіснують з дефектами іншого типу, зокрема з дефектами за Френкелем, хоча утворення дефектів за Шотткі для них більш характерно.

Дефекти за Шотткі, унаслідок відсутності іонів у частині вузлів кристалічної решітки, знижують густину кристалічних речовин.

Для опису цих дефектів в іонних кристалах можна застосувати закон діючих мас. Якщо допустити, що при утворенні дефектів за Шотткі в іонному кристалі АВ катіон та аніон у вузлах кристалічної решітки реагують з відповідними вакансіями на його поверхні, з утворенням двох іонів на поверхні кристала та двох вакансій у кристалічній решітці відповідного типу, то сам процес утворення дефектів за Шотткі буде виражатись таким рівнянням:



де $A_{A^+}^x$ - іони в нормальних вузлах кристалічної решітки;

$A_{A_s}^x, B_{B_s}^x$ - іони на поверхні кристалічної решітки;

$V_{A^+}', V_{B^-}^\bullet$ - катіонні та аніонні вакансії;

V_{A_s}', V_{B_s}' - поверхневі катіонні та аніонні вакансії.

Константа рівноваги процесу утворення дефектів за Шотткі буде:

$$K = \frac{[V_{A^+}'] [V_{B^-}^\bullet] [A_{A_s}^x] [B_{B_s}^x]}{[A_{A^+}^x] [B_{B^-}^x] [V_{A_s}'] [V_{B_s}']}$$

Реальна концентрація дефектів за Шотткі в іонних кристалах за звичайних умов невелика. Наприклад, у кристалах NaCl при кімнатній температурі атомна частка дефектів за Шотткі дорівнює $n/N = 10^{-15}$. Це означає, що на кожні 10^{15} іонних позицій (катіона чи аніона) тільки одна вакантна. Незважаючи на дуже малу концентрацію вакансій у кристалі NaCl, їх загальна кількість велика. Так, на 1 г кристалів NaCl, який містить $\approx 10^{21}$ іонів, припадає 10^7 дефектів за Шотткі, що аж ніяк не можна вважати малою величиною, якою можна нехтувати. Енергія утворення дефектів за Шотткі в NaCl становить: $\Delta E_{\text{ш}} = 220$ кДж/моль (2,3 еВ).

2.5.2. Дефекти за Френкелем

У 1926 р. І. Френкель пропонує модель неупорядкованості іонних кристалів, яка передбачала можливість зміщення іонів з вузлів кристалічної решітки в порожнечу між вузлами. При цьому передбачалось існування двох типів неупорядкованості:

- катіон у міжвузлі та вакансія в катіонній підрешітці;
- аніон у міжвузлі та вакансія в аніонній підрешітці.

Перший тип неупорядкованості називається дефектами за Френкелем, а другий - дефектами за Анти-Френкелем.

В іонних кристалах реалізуються дефекти за Френкелем. Це пов'язано з тим, що розміри катіонів, як правило, значно менші від розмірів аніонів. Дефекти за Анти-Френкелем відомі лише в поодиноких випадках.

Схема утворення цих дефектів полягає в зміщенні катіона з вузла кристалічної решітки в позицію між вузлами, яка в ідеальному кристалі вважається вакантною:

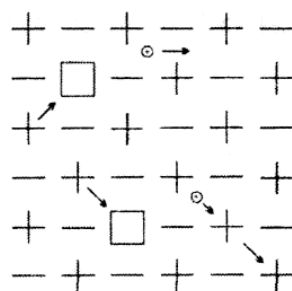
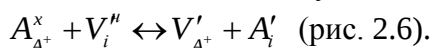


Рис. 2.6. Дефекти за Френкелем в іонних кристалах типу АВ, де + катіон, - аніон у вузлах кристалічної решітки; A_i' - катіонна вакансія, $\oplus$ - катіон у міжвузлі

Наведена схема ідентична схемі утворення атома вкорінення і вакансії в кристалах простих речовин (рис. 2.3, б). Дефекти за Френкелем характерні для речовин, в яких розмір катіона значно менше, ніж у аніона, і, по-друге, коли катіон здатний до поляризації. Зокрема, дефекти за Френкелем домінують у галогенідах срібла (AgCl , AgBr). В срібному хлориді, що має структуру типу NaCl , іон срібла в міжвузлі займає позицію в центрі куба (рис. 2.7). У координаційній сфері міжвузлового іона Ag^+ (к.ч. = 8) містяться чотири іона Cl^- , які розміщені по вершинах тетраедра, та чотири іона Ag^+ . Між іонами Ag^+ у міжвузлі та 4 іонами Cl^- виникає додаткова ковалентна взаємодія, що збільшує енергію хімічного зв'язку в кристалі AgCl . Саме цей факт робить дефект за Френкелем у кристалі AgCl більш вірогідним порівняно з дефектом за Шотткі.

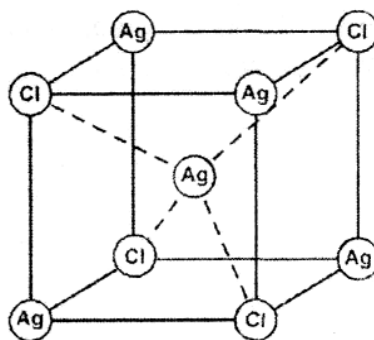


Рис. 2.7. Дефект за Френкелем у кристалі AgCl з тетраедричним оточенням іона Ag^+ у міжвузлі іонами Cl^- .

Дефекти за Френкелем здатні до міграції в кристалі. При цьому, крім переміщення катіона з однієї позиції між вузлами в іншу (міграція дефектів по міжвузлях) можливе також витіснення катіоном у міжвузлі катіону з вузла кристалічної решітки в позицію між вузлами (стрибоподібне естафетне переміщення дефекту) (рис. 2.6). Катіонна вакансія дефекту за Френкелем, як і за Шотткі, має негативний заряд. Завдяки наявності протилежного знаку остання реагує з катіоном у міжвузлі з позитивним зарядом, з утворенням пар Френкеля ($\text{Ag}_i^{\bullet} + \text{V}_{\text{A}^+}'$). Пари Френкеля, як і вакансійні пари Шотткі, є квазідиполями і тому вони здатні стягуватись одна до одної з утворенням великих асоціатів, які можуть бути зародками макроскопічних дефектів типу пустот, домішкових фаз тощо.

Рівновагу дефектів за Френкелем в іонних кристалах типу АВ описують рівнянням $\text{A}_{\text{A}^-}^{\text{x}} + \text{V}_i' \leftrightarrow \text{A}_i + \text{V}_{\text{A}^-}'$, а константа цього процесу

$$K = \frac{[\text{A}_i^{\text{x}}][\text{V}_{\text{A}^-}']}{[\text{A}_{\text{A}^-}^{\text{x}}][\text{V}_i']}$$

Концентрація дефектів за Френкелем з ростом температури збільшується (експоненційна залежність). Наприклад, у кристалах AgCl при 500 К атомна частка дефектів за Френкелем становить $n_i / N = 10^{-5}$. Оцінка рівноважної концентрації дефектів за Френкелем в AgCl при $T = 723$ К, близької до температури плавлення ($T_{\text{плавл}} = 739$ К), дає величину $n_i / N = 6 \cdot 10^{-3}$. А частка вакансій - 0,6%. Це означає, що один іон Ag^+ з 170 переміщується з вузла кристалічної решітки в позицію між вузлами. Енергія утворення дефектів за Френкелем в AgCl становить $\Delta E_i = 130$ кДж/моль (1,35 еВ).

Крім галогенідів аргентуму дефекти за Френкелем переважають у фторидах лужноземельних металів CaF_2 , SrF_2 , проте в позиціях між вузлами містяться аніони F. Аналогічні дефекти за Анти-Френкелем присутні також в оксидах ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 тощо зі структурою флюориту.

2.6. Домішкові атоми

Абсолютно чистих речовин у природі не існує. Кожний реальний кристал містить ту чи іншу кількість домішок. Наявність домішкових атомів викликає відповідні порушення впорядкованості кристалічної решітки, які об'єднують загальним поняттям – невласні дефекти, що співіснують у кристалах поряд з власними дефектами. Кількість домішкових атомів, навіть у чистих речовинах, не нижча $10^{-6} - 10^{-8}$ атомної частки від атомів основної частини.

Домішкові атоми в кристалах основної речовини, за умови збереження її однофазності, можуть розміщуватись у вузлах кристалічної решітки, заміщуючи атоми основної речовини або знаходитись у позиціях між вузлами. У першому випадку утворюються тверді розчини заміщення, а в другому - тверді розчини вкорінення. При цьому слід мати на увазі, що утворення твердих розчинів заміщення відбувається набагато легше, оскільки вкорінення домішкових атомів можливе за умови значних міжатомних відстаней у кристалі основної речовини і невеликих розмірів домішкових атомів.

Входження домішкових атомів у структуру кристалічної решітки може мати принципово різні наслідки щодо власних дефектів кристала залежно від того, чи йдеться про гомовалентний або гетеровалентний домішковий атом.

Гомовалентні домішкові атоми, тобто атоми, валентність яких збігається з валентністю атомів основної речовини, викликають лише викривлення кристалічної решітки, яке полягає в зміщенні сусідніх атомів матриці з вузлів відносно домішкового дефекту. Схему такого викривлення гомовалентними домішковими атомами, що заміщують атоми основної речовини, показано на рис. 2.8. У випадку домішкових атомів укорінення

викривлення кристалічної решітки має аналогічний характер.

Гетеровалентні домішкові атоми, тобто атоми, валентність яких відрізняється від валентності атомів матриці, крім утворення домішкових дефектів, викликають також появу вакансій або іншого типу дефектів у кристалічній решітці матриці. Зокрема, атоми, ступінь окиснення яких більший, ніж ступінь окиснення атомів основної речовини, викликають появу в кристалічній решітці катіонних вакансій.

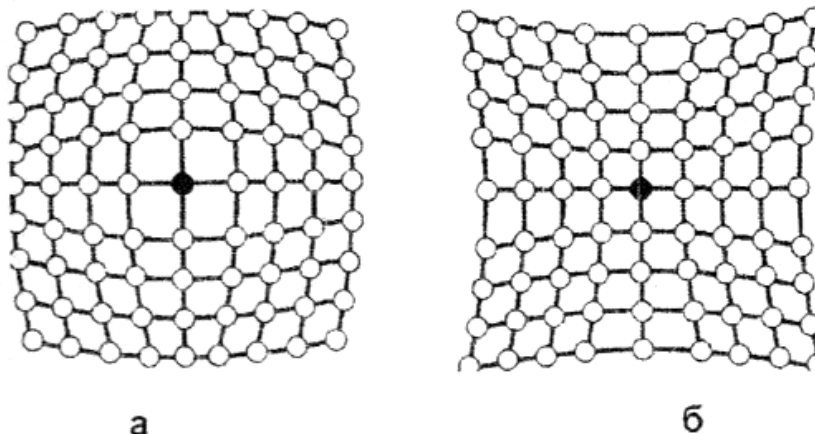


Рис. 2.8. Викривлення кристалічної решітки при заміщенні одного, з атомів домішковими атомами: а - більшого розміру; б - меншого розміру

Наприклад, при введенні в кристал NaCl домішок CaCl_2 при утворенні твердого розчину складу $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{V}_x\text{Cl}$ (рис. 2.9), поряд із заміщенням двох іонів натрію на один Ca^{2+} (умова електронейтральності), відбувається також утворення однієї *катіонної вакансії* за схемою: $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{V}_{\text{Na}}^+$. Як видно, введення домішкових атомів, валентність яких вища від валентності атомів матриці, дозволяє точно регулювати кількість катіонних вакансій у кристалі.

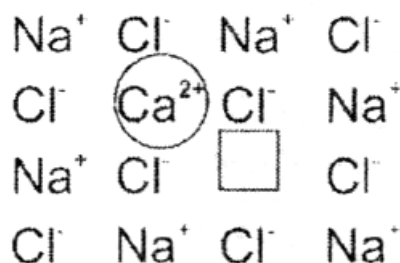


Рис 2.9. Утворення домішкових дефектів і катіонної вакансії в кристалічній решітці NaCl при введенні домішки CaCl_2

Вакансії, що з'являються в легованому іонами Ca^{2+} кристалі NaCl , називаються *домішковими*, на відміну від *власних* вакансій, які виникають унаслідок термічного збудження кристалічної решітки.

Домішкові атоми, ступінь окиснення яких менший, ніж ступінь окиснення атомів основної речовини, у кристалічній решітці матриці крім домішкових дефектів викликають появу відповідної кількості *аніонних вакансій*.

Розглянемо, як приклад, кристал CuO , легований оксидом Li_2O . Утворення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-x/2}\text{V}_{\text{Ox}/2}$ при заміщенні іонами Li^+ в катіонних вузлах іонів Cu^{2+} для збереження електронейтральності кристала в цілому потребує, щоб на кожні два домішкові іони Li^+ в кристалічній решітці CuO утворювалась одна аніонна вакансія V_{O}^{2-} . Схема

заміщення при цьому має такий вигляд: $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-} = 2\text{Li}^{+} + \text{O}^{2-} + \text{Vo}^{2-}$.

У випадку оксиду CuO , як і у випадку інших сполук d-елементів, для яких відомі декілька валентних форм, можлива й інша схема досягнення електронейтральності при легуванні домішковими гетеровалентними атомами. Так, компенсація заряду в CuO , при введенні домішки Li_2O , може відбуватись за рахунок збільшення ступеня окиснення іонів Cu^{2+} . При цьому на кожний уведений іон Li^{+} один іон Cu^{++} збільшує свій ступінь окиснення до Cu^{3+} за такою схемою: $2\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{3+} + \text{Li}^{+}$ (рис. 2.10)

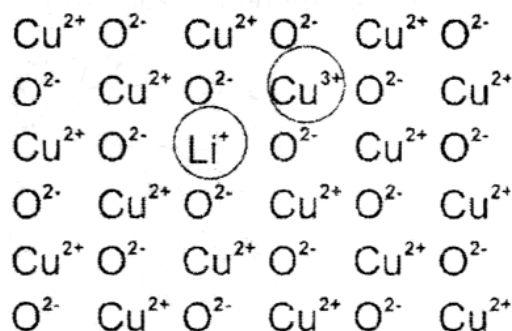


Рис. 2.10. Утворення домішкових дефектів у кристалі CuO легованого Li_2O

Як видно, введення домішкових атомів, валентність яких нижча від валентності атомів основної речовини, у випадку сполук на основі d-елементів дозволяє регулювати концентрацію атомів зі ступенем окиснення, яка відрізняється від ступеня окиснення атомів в основному кристалі. Такий метод регулювання співвідношення валентних форм одного і того самого елемента отримав назву *методу контрольованої валентності*.

2.7. Електрони та дірки

При $T=0$ К в ідеальному кристалі всі електрони містяться на енергетичних рівнях з найнижчою енергією, а всі рівні, які вище рівня Фермівільні. Таке розміщення електронів відповідає основному стану електронної підсистеми кристала. З підвищенням температури ($T>0$ К) локальні елементарні збудження електронної підсистеми викликають появу як у ковалентних так і в іонних кристалах дефектів: електронів і дірок. Природу таких дефектів доцільніше спочатку розглянути в ковалентних кристалах, зокрема на прикладі кристала силіцію.

У кристалічній решітці силіцію всі атоми займають тетраедричні позиції і зв'язані чотирма σ -зв'язками із сусідніми атомами силіцію ($KЧ = 4$). Тобто всі чотири валентні електрони силіцію ($3s^2 3p^2$) у вигляді sp^3 -гібридизованого стану беруть участь в утворенні чотирьох парних ковалентних зв'язків, в яких беруть участь також по одному електрону сусідніх атомів (рис. 2.11), і не можуть переміщуватись у кристалі. З підвищенням температури частина валентних електронів збуджується і якщо локальна енергія збудження перевищує енергію хімічного зв'язку, то частина електронів, звільнившись від ковалентного зв'язку, потрапляє в міжатомний простір кристала (рис. 2.11) Такі квазівільні електрони здатні під дією зовнішніх факторів, зокрема електричного поля, переміщуватись у кристалі. Вони отримали назву *електронів провідності*.

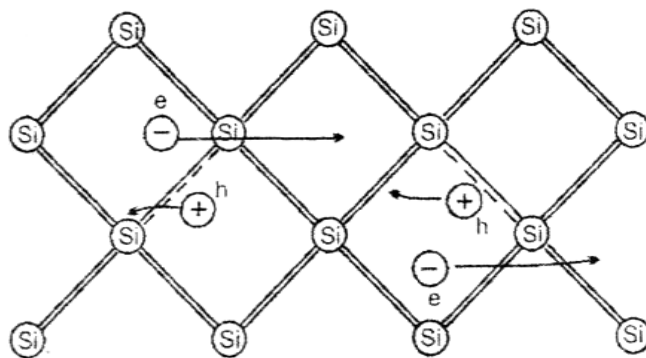


Рис. 2.11. Утворення електронів e' та дірок h у ковалентному кристалі силіцію.

Вакантне місце, що утворилося в системі ковалентних зв'язків після відриву електрона, називається *діркою*, її можна також розглядати як вакантну атомну орбіталь. Як правило, дірки локалізовані, головним чином, біля атомів силіцію. Вакантна атомна орбіталь може заповнюватись електронами із-сусідніх атомів. Подальший стрибкоподібний перехід електронів на вакантні орбіталі від атому до атому зумовлює переміщення дірок. Напрямок переміщення дірок в електричному полі протилежний напрямку переміщення електронів. Електрони і дірки в кристалах позначаються відповідно e' та h , а їхні концентрації - відповідно n і p .

В іонних кристалах можливість появи електронних дефектів (надлишкових електронів або дірок) потребує спеціального розгляду. Дійсно, в іонних кристалах стехіометричного складу всі валентні електрони локалізовані на певних іонах і тому можливості їх термічного збудження не існує, навіть за температур, що перевищують температуру електронних дефектів можлива. Особливо це стосується сполук на основі полівалентних d-елементів.

Розглянемо, наприклад, схему утворення електронних дефектів у купрум (II) оксиді. У стехіометричному кристалі CuO , у вузлах кристалічної решітки розміщуються тільки іони Cu^{2+} , електронні дефекти відсутні. Коли ж провести окиснення CuO , то частина катіонів Cu^{2+} у вузлах кристалічної решітки буде окиснена до Cu^{3+} . Наявність у кристалі CuO іонів Cu^{3+} означає, що на одному з іонів купруму одна атомна орбіталь вакантна, що еквівалентно введенню в кристал CuO дірки. Кількість дірок у легovanому кристалі CuO буде дорівнювати кількості іонів Cu^{3+} . Наявність вакантної орбітали на іоні Cu^{3+} створює можливість перескакування на цей іон електрона із сусіднього іона Cu^{2+} , що призводить до стрибкоподібного переміщення дірки в об'ємі кристала CuO .

Проте переміщення дірок в іонних кристалах CuO відбувається таким чином, що переважну частину часу дірка локалізована біля іона Cu^{3+} .

Аналогічно можна показати, що іонні кристали, легovanі домішковими іонами, заряд яких менший заряду власних іонів, містять надлишкові електрони. Наприклад, такий тип електронних дефектів характерний для кристалів ферум (III) оксиду Fe_2O_3 , що містять іони Fe^{2+} . Наявність в Fe_2O_3 іона Fe^{2+} означає, що цей іон має на один електрон більше, ніж решта іонів Fe^{3+} . Унаслідок цього електрон з більш негативно зарядженого іона Fe^{2+} має здатність переходити на іон Fe^{3+} . Тобто стрибкоподібному переміщенню електрона в Fe_2O_3 відповідає стрибкоподібна зміна ступенів окиснення атомів феруму.

Оскільки для переносу електрона, так само як і дірки в іонних кристалах, потрібна певна енергія збудження, то їхня рухомість з ростом температури збільшується.

2.8. Дислокації

Дислокації - це стехіометричні нерівноважні лінійні дефекти кристалів, що порушують закономірне періодичне чергування атомних площин кристалічної решітки.

Дислокації порушують не тільки ближній, але й дальній порядок у кристалічній решітці, на відміну від точкових атомних дефектів, які порушують тільки ближній порядок. Ділянка неупорядкованості кристалічної решітки, що пов'язана з дислокацією, розміщується вздовж певної лінії в кристалі (лінія дислокації). Як нерівноважні дефекти, дислокації виникають за рахунок особливих умов росту кристалів або внаслідок механічної обробки кристалу. Поняття про дислокації було введено в науку в 1930р. Тейлером і Орована, набагато раніше, ніж їх існування було виявлено експериментально. Найпростішими типами дислокацій є *крайова та гвинтова*. Існують також дислокації, що займають проміжне положення між цими граничними типами лінійних дефектів.

2.8.1. Крайові дислокації. Будову кристала з ідеальною кристалічною решіткою можна уявити у вигляді родини паралельних одна одній атомних площин (рис.2.12, а). Якщо одна з таких площин обривається в межах кристала, то місце її обриву утворює крайову дислокацію (рис.2.12, б). Тобто крайова дислокація – це неповна атомна площина, що розміщується в кристалічній решітці серед звичайних площин. На рис. 2.13. крайову дислокацію показано на прикладі двовимірного кристала, де атомні площини мають вигляд прямих паралельних ліній, серед яких одна з площин *AB* обривається в точці *B*. Місце обриву атомної площини або вихід крайової дислокації позначають знаком $\perp$ (рис. 2.13). Наявність зайвої напівплощини викликає викривленість кристалічної решітки вздовж лінії дислокації через весь кристал. На рис. 2.13 лінія дислокації проходить через точку *B* перпендикулярно площині рисунка.

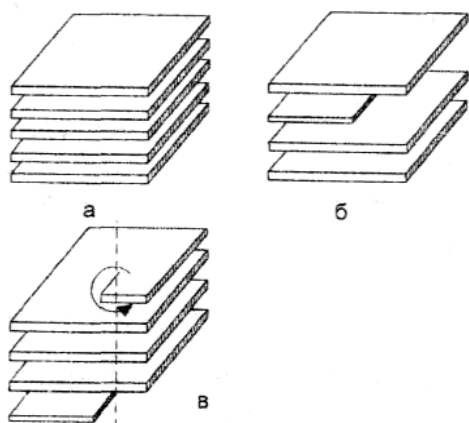


Рис. 2.12. Схема розміщення площин в ідеальному кристалі (а), у кристалі з крайовою (б) та гвинтовою (в) дислокаціями.

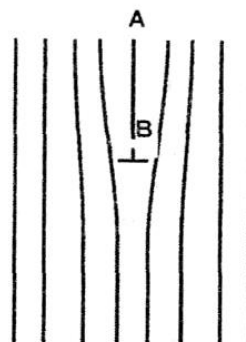


Рис. 2.13. Крайова дислокація (проекція у двовимірному кристалі)

У ділянці крайової дислокації, яка знаходиться після обриву площини атоми розміщені на відстанях значно більших, ніж звичайні міжатомні відстані в кристалі. Завдяки цьому виникають умови для переходу атомів із сусідніх вузлів кристалічної решітки, а особливо з позицій між вузлами або домішкових атомів у ділянку кристалічної решітки, де відсутня напівплощина. Якщо ця ділянка буде повністю заповнена атомами, то дислокація зникає.

Крайові дислокації як і інші атомні дефекти, можуть переміщуватися в кристалі. На рис. 2.14 показано схему виникнення та переміщення крайової дислокації під дією зовнішніх сил, які викликають пластичну деформацію кристала типу зсуву. При цьому зміщення однієї частини кристала відносно іншої можна зобразити як поступове переміщення атомних площин, які знаходяться по один бік площини зсуву, відносно атомних площин, розміщених з іншого боку площини зсуву.

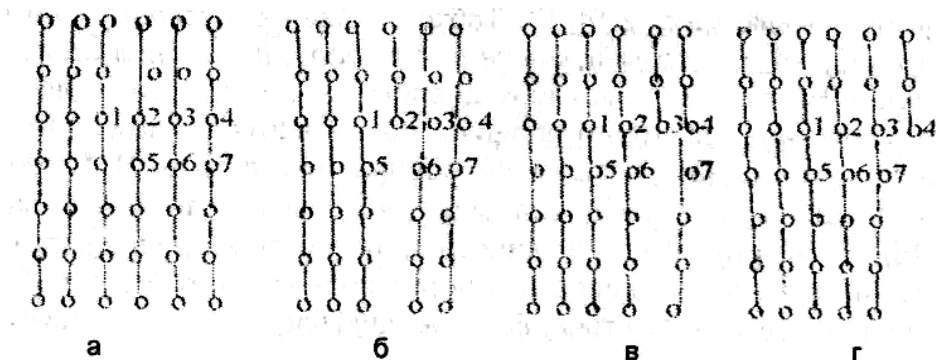


Рис. 1.14. Виникнення та переміщення дислокації в кристалі в процесі пластичної деформації зсуву: а - вихідний стан; б - виникнення крайової дислокації; в - переміщення дислокації; г - вихід дислокації на поверхню кристала

Механізм переміщення дислокації полягає в розриві хімічного зв'язку між атомами в одній із площин, що межує з лінією дислокації (рис. 2.14, б), і по-дальшому виникненні нового хімічного зв'язку між атомами в місці розриву площини атомами напівплощини (рис. 2.14, в). акінчується переміщення дислокації її виходом на поверхню кристала (рис. 2.14, г).

Результатом виникнення і переміщення крайової дислокації в процесі пластичної деформації є зміщення однієї частини кристала щодо іншої на одну міжплощинну відстань кристалічної решітки. Утворення дислокацій при пластичній деформації кристала не єдиний шлях їх виникнення. Частіше вони утворюються в процесах росту кристалів, зокрема крайові дислокації виникають при зрощуванні окремих блоків кристалів, які дещо розорієнтовані один відносно одного (рис. 2.15).

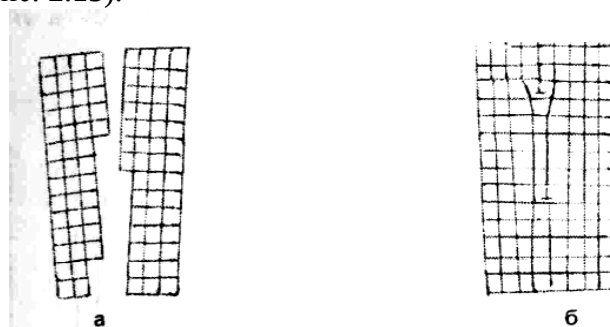


Рис. 2.15. Утворення ряду крайових дислокацій при зрощуванні двох блоків у кристалі: а - вихідний стан блоків; б - поява дислокації на межі зрощування блоків.

2.8.2. Гвинтові дислокації. Поняття про гвинтові дислокації в кристалі було введено Бюргесом у 1939 р. Гвинтова дислокація - це така недосконалість кристалічної решітки, коли закономірне чергування площин у кристалі порушено так, що жодна з них не закінчується в ньому, а самі площини з'єднуються між собою, утворюючи в кристалі одну гвинтоподібну викривлену атомну площину (рис. 2.12, в).

Утворення гвинтової дислокації в кристалі можна уявити як наслідок зміщення частини кристала на один параметр кристалічної ґратки зверху вниз паралельно площині уявного надрізу $ABCD$ у кристалі (рис. 2.16).

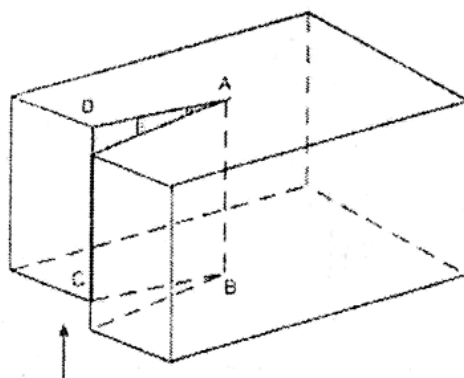


Рис. 2.16. Схема утворення гвинтової дислокації в кристалі.

Вісь дислокації AB у цьому випадку паралельна напрямку зсуву (рис. 2.16), а не перпендикулярна, як у разі крайової дислокації. При кожному переміщенні навколо осі дислокації через 180° розміщується практично непорушена ділянка кристалічної решітки (рис. 2.13, в), а через 360° здійснюється положення на один крок гвинта, якій дорівнює міжплощинній відстані в кристалі (рис. 2.12, в). Навколо осі гвинтової дислокації розміщується ділянка найбільшого викривлення кристалічної ґратки, яка досягає декількох міжатомних відстаней і називається *ядром дислокації*. Тобто і крайова, і гвинтова дислокації викривляють навколо себе певний об'єм кристалічної решітки й тому належність до лінійних дефектів дещо умовна.

При переміщенні дислокацій в об'ємі кристала вони можуть взаємодіяти одна з одною і якщо в цьому випадку знаки дислокацій протилежні, то відбувається анігіляція їх з утворенням ряду точкових дефектів типу вакансій атомів між вузлами (рис. 2.17).

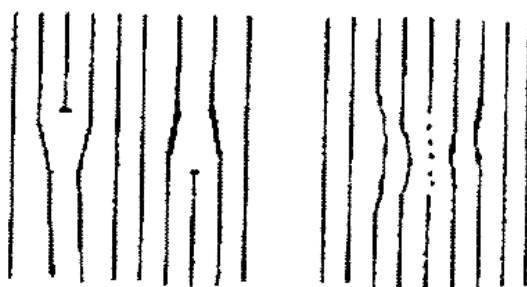


Рис. 2.17. Взаємодія двох крайових дислокацій при їх русі в кристалі (а) з утворенням точкових дефектів (б).

Крім взаємодії одна з одною, дислокації також взаємодіють з точковими дефектами. Взаємодія дислокацій з вакансіями призводить до утворення в кристалі об'ємних дефектів типу мікропорожнин, а з домішковим атомом до гальмування переміщення в кристалі.

Інші типи дислокацій, наявні у кристалах, можуть бути уявлені як певна сукупність крайової та гвинтової дислокацій.

2.9. Інші типи дефектів

Крім атомних дефектів, причиною викривлення кристалічної решітки можуть бути й інші типи дефектів, які суттєво відрізняються за своєю природою від атомних. Серед останніх у першу чергу слід назвати фононні та електронні елементарні збудження, які взаємодіючи з кристалічною решіткою викликають її викривлення.

Фонон, котрий належить до енергетичних дефектів, є квантом енергії пружних коливань кристалічної решітки, якому відповідає хвиля зміщення атомів з положення

рівноваги. Енергія фонона становить:

$$E = h \omega ,$$

де ω - частота коливання атомів.

Фонон можна розглядати як квазічастинку, здатну взаємодіяти одна з одною, а також з атомами та дефектами кристалічної решітки (вакансіями, дислокаціями, границями кристала) або з електронами провідності. Викривлення атомної структури кристала викликають також елементарні збудження електронного типу - *екситони і полярони*.

Екситон - це нейтральне електронне збудження в кристалах діелектриків чи напівпровідників, при якому електрон збуджується до рівня, енергія якого нижча від енергії іонізації речовини. Екситон можна розглядати як квазічастинку, що складається із збудженого електрона провідності та дірки, з'єднаних між собою кулонівськими силами. Міграція екситону в кристалі за рахунок переміщення пари електрон-дірка не супроводжується перенесенням заряду і маси. Тобто екситон переміщується у вигляді хвилі.

Полярон утворюється при взаємодії електрона провідності, що рухається в потенціальній ямі з фононом. Полярон у кристалі рухається як єдина квазічастинка і є носієм заряду. Маса полярону більша за масу електрона. Очевидно, що електронні дефекти типу поляронів та екситонів викликають викривлення атомної структури кристалічної решітки. Особливістю такого викривлення є його динамічність, тобто переміщення в кристалічній решітці у вигляді хвилі. Слід також мати на увазі, що атомні дефекти кристалічної решітки у свою чергу обов'язково викривляють фотонну та електронну підсистеми кристала. Це виявляється в тім, що зміщуються основні енергетичні рівні фотонного та електронного спектра й виникають нові рівні.

Автори Воробйов і Карбань на основі експериментальних результатів по росту кристалів і дослідження дефектів склали класифікацію, яка включає такі типи дефектів, як радіаційні, антиструктурні, дефекти елементарної комірки і ін.

Радіаційні дефекти в кристалах

Одним з дуже сильних впливів на матеріали є радіаційне. Ведеться інтенсивний пошук металів, сплавів, інтерметалідів, неорганічних сполук, які придатні для роботи в термоядерних реакторах. Опромінення швидкими електронами, гамма-променями, рентгенівськими променями, нейтронами або високоенергетичними потоками іонів характеризується граничним значенням енергії, при якому порушується рівновага в кристалі і утворюються кристали різного типу.

Так, при впливі ультрафіолетового, рентгенівського або γ -випромінювання, а також електронів в оксидах лужноземельних металів (ЛЗМ) утворюються діркові центри при локалізації дірок на дефектах структури, які мають від'ємний ефективний заряд відносно кристалічної решітки, яка їх оточує. В оксидах ЛЗМ такими дефектами являються вакансії катіонів і домішкові іони лужних металів (Li^+ , Na^+ , K^+).

Діркові центри в оксидах ЛЗМ позначаються буквою V. Щоб вказати їх валентність введені наступні позначення[4]: V^{2-} - катіонна вакансія; V^- - катіонна вакансія з однією локалізованою діркою; V^0 - катіонна вакансія з двома локалізованими дірками. (рис.2.18.)

Локалізація дірки на катіонній вакансії означає, що із заповненої електронної оболонки ($1s^2 2s^2 2p^6$) іону кисню, який розташований поряд з катіонною вакансією (рис.) видалений електрон. При наявності домішок в оксидах ЛЗМ має місце ще декілька діркових центрів: V_F , V_{Cl} , V_{OH} , V_{OD} (рис.2.18). Якщо дірковий центр локалізований поблизу катіона, який заміщений іонами Al^{+3} або Si^{+4} , то він позначається як V_{Al} або V_{Si} відповідно (рис.2.18). Домішкові іони Li^+ , Na^+ , K^+ , які ізоморфно заміщують катіони в оксидах ЛЗМ, також можуть захоплювати дірку. Діркові центри, які виникають на домішкових іонах Li^+ , Na^+ , K^+ , позначаються як Li^0 , Na^0 , K^0 відповідно (рис.2.18).

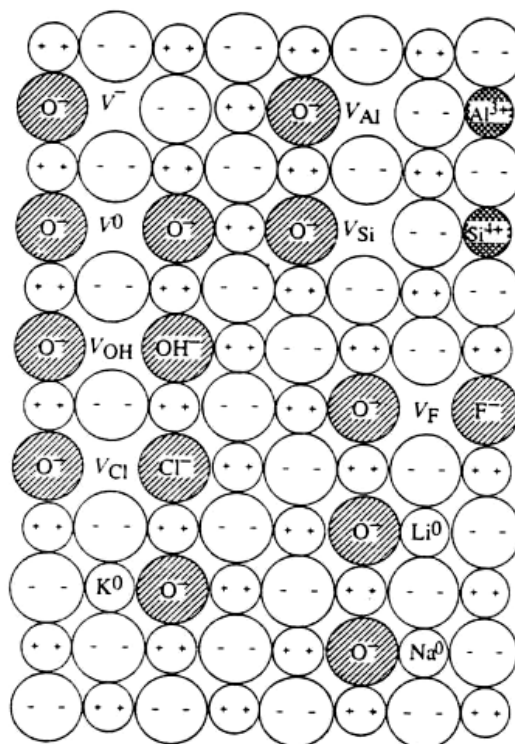


Рис.2.18. Моделі діркових центрів в оксидах лужноземельних металів

Під дією іонізуючого випромінювання в оксидах ЛЗМ спостерігаються наступні зміни валентного стану іонів металів групи заліза: $Ti^{+4} \rightarrow Ti^{+3}$,

$V^{+3} \rightarrow V^{+2}$, $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+2} \rightarrow Cr^{+}$, $Fe^{+3} \leftarrow Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+}$. Деякі електронні конфігурації іонів перехідних металів, які виникають в результаті дії іонізуючого випромінювання, нестійкі, тому такі іони, наприклад Cr^{+} , можуть існувати тільки при низьких температурах.

З усього вище сказаного можна зробити висновок, що при опроміненні катіони вищих валентностей “відновлюються” під дією радіаційного опромінення. Отже, оксиди змінюють свої первісні фізичні властивості: розміри елементарної комірки, електропровідність, магнітні та оптичні характеристики.

Антиструктурні дефекти

Дефекти називаються антиструктурними, в тому випадку, коли іон (атом) під дією теплових або інших енергетичних збурень переходить зі свого законного місця знаходження, яке передбачено ідеальною симетрією, в другу підрешітку (вузол). До них можна віднести і інверсійні дефекти, тобто зайняття катіонами аніонних положень, і навпаки. В оксидах “інверсії” практично не відбувається.

Антиструктурні дефекти в оксидах будуть спостерігатися тільки в багатопідрешіткових кристалах (шпінелі, гранати, пірохлори, магнетоплюмбіти і т.д.). Вони обумовлені нестехіометричним співвідношенням компонентів розплаву.

Дефекти елементарної комірки

Дефектами елементарної комірки (ДЕК) називають дефекти, які присутні періодично в кожній елементарній комірці даного оксиду і, тому впливають на величину параметра a (довжина ребра елементарної комірки) кристалічної решітки, а також являються самими поширеними і тому вносять визначальний вклад (при зміні їх природи і кількості) в усі фізичні і хімічні властивості оксиду. Саме різна природа ДЕК і не однакова їх кількість у зразках, синтезованих різними методами або із неідентичної вихідної сировини, являються головними причинами неспівпадання величин a одного і того ж оксиду.

3. ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

Підвищений інтерес до вивчення дефектності кристалічної решітки твердих тіл обумовлений суттєвим впливом дефектів на найважливіші фізико-хімічні властивості матеріалів і процеси, що протікають в них.

Об'єктивно всі фізичні властивості кристалів тим чи іншим шляхом зумовлені їх атомною та електронною структурами і, як наслідок, значною мірою залежать від наявності дефектів, їхніх типів та концентрацій. Незважаючи на те, що кількість дефектів у кристалах дуже мала, їхній вплив на переважну більшість фізичних властивостей є вирішальним. Значну залежність від наявності дефектів виявляють структурно-чутливі властивості, зокрема всі такі, які зумовлені переміщенням атомів або електронів у кристалі. До таких властивостей насамперед слід віднести дифузію, масоперенос, електронну та іонну електропровідність, теплопровідність, діелектричні втрати, пластичність та плинність металів тощо. До структурно-чутливих властивостей належать також невласне оптичне поглинання та магнітні властивості кристалів. Властивості кристалів, які слабо- або нечутливі до структурних змін, меншою мірою залежать і від дефектності кристалів. До таких належать густина речовини, параметри елементарної комірки, теплоємність, власне оптичне поглинання тощо.

Найбільший вплив на властивості кристалів здійснюють нестехіометричні дефекти. Якщо останні не викликають зміну стехіометрії, то їхня дія на властивості кристалів є менш вираженою.

Як уже відмічалось, особливу чутливість до наявності дефектів, їх типу та концентрації виявляють властивості, пов'язані з переміщенням атомів або електронів. Проте слід пам'ятати, що в ідеальному кристалі, де всі атоми, іони, молекули займають рівноважні місця у вузлах кристалічної решітки і коли вакантні позиції в решітці відсутні, їх переміщення в кристалі можливе тільки внаслідок обміну атомів, іонів, молекул своїми місцями. Імовірність такого процесу надзвичайно мала. Міграція атомів у кристалах може здійснюватись лише за умови наявності дефектів типу власних(вакансії або атоми в міжвузлях) або нестехіометричних дефектів(гетеровалентні атоми чи іони).

Переміщення атомів, іонів, молекул у кристалі може зумовлюватись двома причинами: градієнтом концентрації або тза рахунок зовнішніх факторів. Міграція атомів, іонів, молекул за рахунок наявності градієнта концентрації лежить в основі таких важливих процесів, як масоперенос і дифузія в кристалах. Дифузія можлива за наявності в кристалах нейтральних або заряджених дефектів. Прикладом міграції атомів у кристалах під дією зовнішніх сил може бути переміщення заряджених атомів(іонів) під впливом зовнішнього електричного поля. Переміщення заряджених частин у кристалі лежить в основі іонної провідності. Іонна провідність у кристалах можлива тільки за наявності заряджених дефектів.

Отже, атомні дефекти в реальних кристалах зумовлюють такі важливі властивості твердого тіла, як масоперенос, дифузію та іонну провідність. Аналогічно, електронна провідність кристалів (діелектриків і напівпровідників) неможлива без наявності електронних дефектів.

3.1. Електронна провідність та дефектність кристалів

За здатністю проводити електричний струм усі речовини поділяються на три групи: діелектрики, напівпровідники і метали. Для бездефектних кристалів діелектричних речовин у найнижчому енергетичному стані ($T = 0 \text{ K}$) електронна провідність узагалі неможлива, оскільки у них відсутні вільні електрони.

В іонних кристалах усі валентні електрони сконцентровані біля електронегативних атомів, а нижчі електронні рівні заповнені повністю. Тому в обох типах ідеальних кристалів при $T = 0 \text{ K}$ переміщення електронів під дією зовнішнього електричного поля неможливе.

Електронна провідність у ковалентних кристалах може з'явитись лише при збудженні електронної підсистеми кристала за рахунок розриву деяких парних ковалентних зв'язків. Носіями електропровідності в таких кристалах будуть електрони і дірки, концентрації яких дорівнюють одна одній ($n = m$).

Електронна провідність у ковалентних кристалах (діелектриках, напівпровідниках) може зумовлюватись також наявністю в них домішкових атомів. Донорні домішкові атоми генерують електрони провідності, акцепторні – дірки. У першому випадку кристал має електропровідність n -типу, а в другому – m -типу. За одночасної присутності в кристалах як донорних, так і акцепторних домішкових атомів (найпоширеніший варіант) характер електропровідності залежить від концентрації донорів і акцепторів. При $n > p$ кристал має електропровідність n -типу, а якщо $n < p$ – p -типу.

З підвищенням температури, за рахунок подальшого збудження власних електронів та іонізації дефектів як власних, так і домішкових, електропровідність ковалентних кристалів зростає.

Метали у звичайних умовах мають певну власну електропровідність, яка зумовлюється наявністю вільних електронів, кількість яких визначається тільки природою металу. Переміщення електронів провідності в металах під дією зовнішнього електричного поля обмежується в основному тепловими коливаннями кристалічної решітки, які визначають середню величину вільного пробігу електрона. Завдяки значній концентрації електронів провідності електропровідність металів достатньо велика. Незважаючи на значну власну електропровідність металів, будь-які порушення структури кристалічної решітки (точкові дефекти, дислокації, домішкові атоми, у т.ч. невпорядковане розміщення атомів у твердих розчинах) викликають значне зниження електропровідності металів. Це пов'язано зі зменшенням довжини вільного пробігу електронів за рахунок розсіювання на дефектах і домішкових атомах. Саме тому електропровідність металів, що містять домішки, і твердих розчинів на їх основі (сталі, сплави тощо) набагато менша, ніж чистих металів. Підвищення температури призводить до зростання концентрації дефектів та енергетичного збудження кристалічної решітки, що викликає зниження електропровідності металів.

3.2. Оптичні властивості. F-центри

Оптичні властивості кристалів, а саме світлопоглинання, люмінісценція, фотопровідність, тощо зумовлюються електронною структурою кристалів або їхніх складових частин та їхнім енергетичним станом. Зокрема, власне поглинання світла ідеальним кристалом зумовлюється характеристичними збудженнями складових частин кристалу, утворенням вільних носіїв струму. Збудження основного електронного стану можливе лише для кристалів, до складу яких входять атоми з частково заповненими електронними оболонками, а саме перехідних металів та рідкоземельних елементів.

Крім власного світлопоглинання за наявності дефектів у кристалі може виникати й невластиве поглинання. Останнє зумовлюється тими самими факторами, що і власне, тобто можливістю збудження чи іонізації дефектів поглинанням вільними носіями струму. Так, світлопоглинання дефектних кристалів, що містять домішкові атоми перехідних d -елементів або атоми рідкоземельних металів, має особливий характер, специфічний для даного типу атомів. Так, специфічний характер поглинання мають дефектні іонні кристали, зокрема галогеніди лужних металів, які в нормальному стані не поглинають світла (прозорі у видимій ділянці спектра).

Нагрівання цих кристалів, у парах лужних металів призводить до появи певного забарвлення. Центрами забарвлення в нестехіометричних кристалах галогенідів лужних

металів з надміром аніонних вакансій є **F-центри**, які являють собою аніонну вакансію, що захопила електрон провідності. Крім F-центрів в іонних кристалах відомі також оптично активні V-центри (катіонна вакансія, що захопила дірку) тощо.

3.3. Механічні властивості

Міцність ідеального кристалу, зокрема до пластичної деформації зсуву або злому, визначається силою, яка необхідна для відриву всіх атомів один від одного в площині зсуву або злому, тобто повинна дорівнювати добутку сил міжатомного зв'язку на кількість атомів на відповідній поверхні кристалу. Враховуючи, що енергія міжатомних зв'язків має дуже великі значення, міцність кристалу до пластичної деформації зсуву та злому повинна бути надзвичайно великою. Проте, як показує практика, міцність реальних кристалів на декілька порядків менша очікуваної (у середньому в 10000 разів менша можливої).

Відомо також, що в деяких випадках кристали з великою кількістю дефектів мають більш високі механічні показники, ніж кристали з меншою кількістю дефектів. Так, залізо з домішками карбону (сталь) або леговане іншими металами, наприклад нікелем, хромом, вольфрамом (леговані сталі, сплави), має набагато вищі механічні показники, ніж чисте залізо.

Отже, дефекти в кристалах, з одного боку, зменшують їхню міцність, з іншого ж боку, за певних умов, підвищують механічні властивості. Такий подвійний вплив дефектів на їхню міцність став зрозумілим лише на основі теорії пластичної деформації кристалів. За цією теорією пластична деформація, як і інші механічні властивості кристалів, залежить від можливості переміщення дислокацій.

Незважаючи на те, що існування бездефектних кристалів неможливе, зазначені положення експериментально підтвердилися після отримання зразків бездислокаційних ниткоподібних кристалів металів, які одержали назву “вусів”. Так, “вуси” стануму, купрум мають механічну міцність, що наближається до теоретично можливої. Проте з появою в таких “вусах” дислокацій їхня міцність різко зменшується. Згідно з дислокаційною теорією пластичної деформації міцність кристалів підвищується за наявності перешкод для переміщення дислокацій. Тобто для збільшення міцності кристалів слід обмежити вільне переміщення дислокацій. Перешкодами для вільного переміщення дислокацій у кристалах можуть бути домікові атоми, мікрровключення інших фаз тощо. Взаємодія дислокацій з домішковими атомами, влученнями, пустотами або іншою дислокацією призводить до її фіксації в певному місці кристалічної решітки, що відповідає збільшенню міцності кристалу. Обмеження вільного переміщення дислокації у присутності домішкових атомів, наприклад атомів карбону або атомів нікелю, хрому, вольфраму в залізі, пояснює високу міцність сталі, легованої сталі та сплавів.

Значну роль відіграють дислокації при виникненні наклепу в металах. У процесі кування, прокату, розтягування металевих виробів за рахунок значних механічних зусиль відбувається утворення великої кількості дислокацій різної орієнтації. Переміщення таких дислокацій призводить до їх переплетення і зчеплення, що зупиняє їх рух. Саме це і пояснює явище локального зміцнення металів типу наклепу при холодній обробці.

Таким чином, пластичну деформацію і твердість кристалів можна як збільшувати, так і зменшувати за рахунок регулювання кількості дислокацій, особливо за рахунок обмеження руху в кристалах.