

Оценка концентрации тепловых дефектов

для расчета концентрации тепловых дефектов в кристалле необходимо знать:

- Механизм дефектообразования
- Теплоту образования дефектов
- Колебательную энтропию дефектообразования

$$\frac{n}{N+n} = \left[\frac{v}{v_1} \right]^p \exp \left[-\frac{\Delta H_s}{kT} \right]$$

$$\frac{n}{(N-n)} \frac{n}{(N_i-n)} = \frac{v}{v_1} \left[\frac{v}{v_2} \right]^p \left[\frac{v}{v_3} \right]^q \exp \left[-\frac{\Delta H_F}{kT} \right]$$



Квазихимические реакции образования дефектов

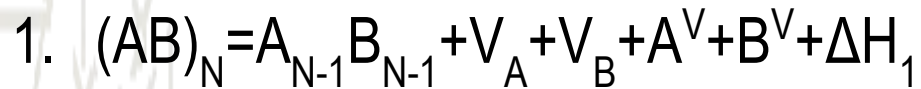
Образование тепловых дефектов по Шоттки можно представить в виде двух последовательных процессов

1. Разрыв связей частицы в объеме кристалла и ее удаление в бесконечность
2. Конденсация удаленных частиц на поверхности кристалла



Квазихимические реакции образования дефектов

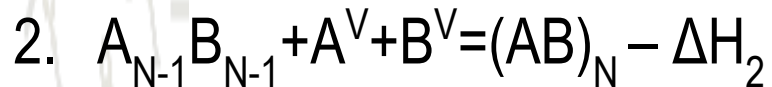
Запишем эти процессы в виде гетерофазных реакций



N – общее число частиц в каждой подрешетке кристалла

V_A и V_B – вакансии в катионной и анионной подрешетках

ΔH_1 – энтальпия процесса

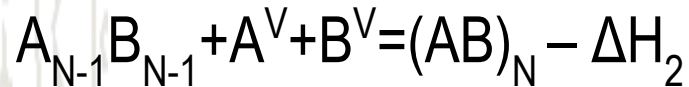
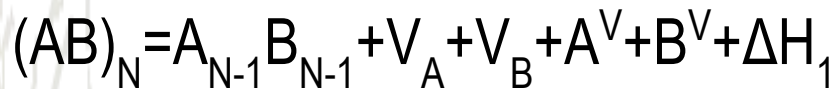


ΔH_2 – энтальпия конденсации обеих частиц на поверхности кристалла



Квазихимические реакции образования дефектов

Суммируем эти две реакции по правилам суммирования химических реакции



После приведения подобных членов имеет

$$0 = V_A + V_B + \Delta H_1 - \Delta H_2$$

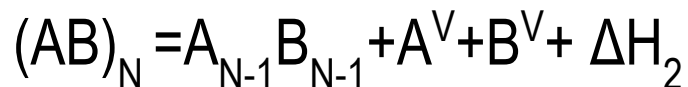
Т.е. энтальпия образования пары тепловых дефектов

$$\Delta H_{\text{деф.}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$$



Энтальпия реакции образования дефектов

Запишем уравнение для конденсации в обратном порядке



В этом случае описывается процесс испарения с поверхности без образования вакансий в кристаллах. У поверхностных частиц оборвано приблизительно половина связей по сравнению с частицами в объеме

$$\Delta H_2 \approx 0,5 \Delta H_1$$

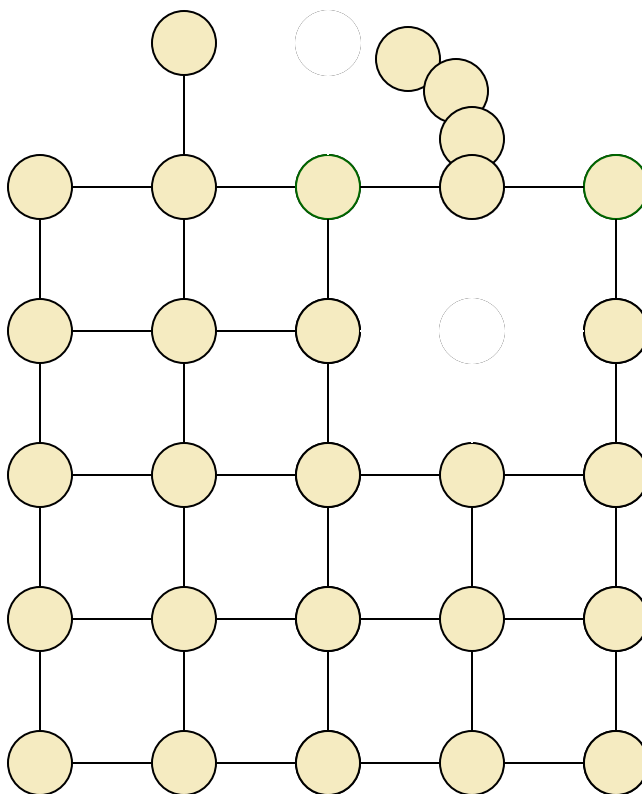
Т.е. энтальпия образования пары тепловых дефектов

$$\Delta H_{\text{деф.}} = 2\Delta H_2 - \Delta H_2 = \Delta H_2$$

Экспериментальные методы оценки концентрации тепловых дефектов

- Прямые методы – для двух и более компонентных кристаллов определяется с высокой точностью количество каждого компонента и рассчитывают состав кристалла
- Косвенные методы – основаны на измерении какого-либо свойства, зависящего от типа и концентрации дефектов – модели дефектообразования

Дилатометрический метод оценки концентрации тепловых дефектов



Механизм увеличения объема кристалла при образовании вакансий

Дилатометрический метод оценки концентрации тепловых дефектов

Увеличение объема кристалла при нагреве идеального кубического кристалла определяется выражением

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta l}{l} = 3 \frac{\Delta a}{a}$$

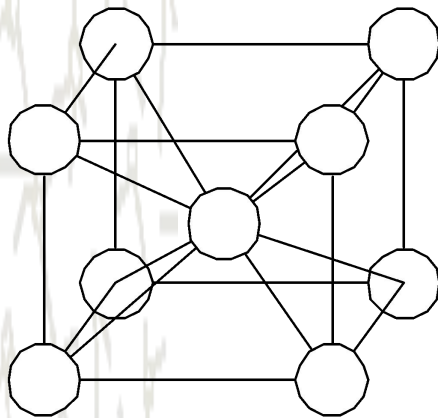
l – длина кристалла; a – параметр решетки

При образовании в кристалле тепловых вакансий

$$\frac{\Delta l}{l} > \frac{\Delta a}{a}$$

Дилатометрический метод оценки концентрации тепловых дефектов

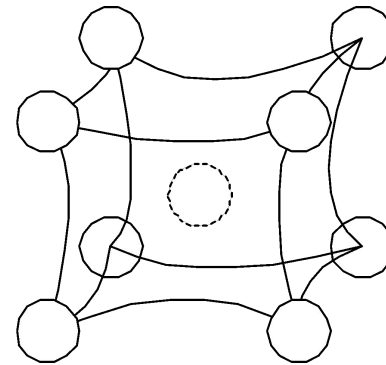
Допустим, что мы имеем дело с объемно-центрированным кубическим кристаллом



идеальная ячейка

$$V = a^3$$

в результате шоттковского разупорядочения в центральном узле ячейки образовалась вакансия



ячейка с вакансией

$$V = fa^3$$

f – поправочный коэффициент, учитывающий сжатие кристалла

Дилатометрический метод оценки концентрации тепловых дефектов

Относительное уменьшение объема кристалла за счет сжатия при образовании вакансии определяется выражением

$$-\frac{\Delta V}{V} = \frac{nfa^3}{Na^3} = \frac{n}{N} f = -3 \frac{\Delta l}{l} = -3 \frac{\Delta a}{a}$$

n – число вакансий в кристалле;

N – число частиц в кристалле

$$f = -3 \frac{\Delta a}{a} \frac{N}{n}$$

Дилатометрический метод оценки концентрации тепловых дефектов

Относительное увеличение объема кристалла за счет достраивания поверхности частицами из вакантных узлов определяется выражением

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{a^3 n - fa^3 n}{Na^3} = \frac{n}{N} (1 - f) = 3 \frac{\Delta l}{l}$$

n – число вакансий в кристалле;

N – число частиц в кристалле

Дилатометрический метод оценки концентрации тепловых дефектов

Подставим в уравнение для относительное увеличение объема кристалла выражение для коэффициента сжатия f

$$\frac{n}{N}(1 - f) = 3 \frac{\Delta l}{l} \quad f = -3 \frac{\Delta a}{a} \frac{N}{n}$$

$$\frac{n}{N} \left(1 + 3 \frac{\Delta a}{a} \frac{N}{n} \right) = 3 \frac{\Delta l}{l}$$

Из полученного выражения выразим мольную долю вакансий в кристалле n/N

$$\frac{n}{N} = 3 \left[\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right]$$

● Сравнение гидростатической и рентгенографической плотностей

В кристалле с *вакансиями*

$$\rho_{\text{реал}} < \rho_{\text{идеал}}$$

В кристалле с *междоузельными частицами*

$$\rho_{\text{реал}} > \rho_{\text{идеал}}$$

Преобладающий тип дефектов для кубического кристалла можно определить по уравнению

$$\Delta N = \left(\rho a^3 N_A - N_i \sum c_j M_j \right) / \left(M^* a^3 \right)$$

N_A – число Авогадро, ρ – гидростатическая плотность,
 a – параметр решетки, N_i – число атомов в элементарной ячейке,
 c_j – атомная доля j -ого компонента с атомной массой M_j ,
 M^* – эффективная масса преобладающего типа дефектов