Vakanciakoncentráció kísérleti meghatározása

1) C_p - mérés

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$H = H_0 + c_v \Delta H_v$$

H_0: hibátlan anyag

c_v: vakanciakonc. (eddig N_v)

$$C_p = C_{p0} + c_v \left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T}\right)_p + \Delta H_v \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = C_{p0} + c_v \left\{ \underbrace{\left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T}\right)_p}_{\approx 0} + \frac{(\Delta H_v)^2}{RT^2} \right\}$$

$$\Delta C_p \cong \frac{c_{v0} (\Delta H_v)^2}{RT^2} \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right)$$

Fig. 10.8. Beispiel AgBr. Leider werden bei höheren T auch anharmonische Effekte sichtbar, s.d. (10.20) nicht zuverlässig ist.

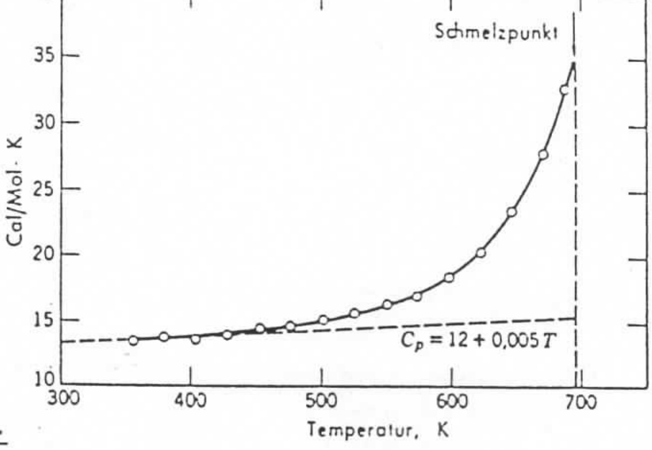


Fig. 10.8.

Molwärme von Silberbromid bei konstantem Druck. Es zeigt sich ein zusätzlicher Beitrag zur spezifischen Wärme, der von der Bildung von Gitterfehlstellen herrührt. [Nach R. W. Christy und A. W. Lawson, J. Chem. Phys. 19, 517 (1951).]

2. Differenciál - dilatometria

(Simmons - Balluffi 1960)

Melegítéskor V - l kapcsolat (I. rend)

$$\frac{\Delta V}{V} \doteq 3\,\frac{\Delta l}{l}$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\, c_V \,\frac{V_{1F}}{\Omega} + \text{Hőtágulás}$$

atomtérfogat

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3}\, c_V \,\frac{V_{VF} - \Omega}{\Omega} + \text{Hőtágulás}$$

$$\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} = \frac{c_V}{3}$$

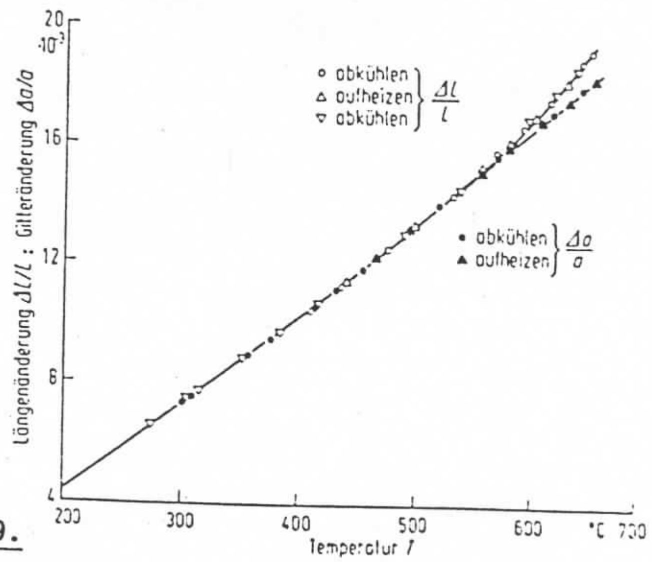


Fig. 10.9.

Makroskopische Längenänderung (gestrichelt) und Gitterparameteränderung (strichpunktiert) ergeben im Zusammenwirken Information nur über die *Zahl* von Leerstellen oder Zwischengitteratomen (ausgezogen). Im Falle der Frenkelpaare ist die Resultante Null; b) Meßergebnisse von R. O. Simmons und R. W. Balluffi für die Probenlänge und Gitterkonstante von Aluminium als Funktion der Temperatur.

Fig.10.9.: Ergebnisse für Al (siehe auch Fig.10.7.). Bei hohen Temperaturen ist aber der Einfluss von Doppelleerstellen nicht vernachlässigbar.

3. Térion mikroszkópia

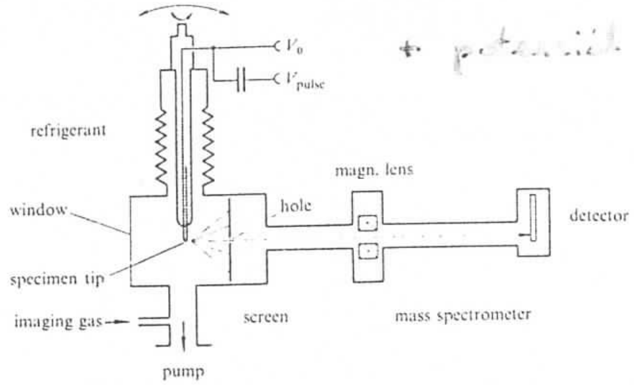


Fig. 2.16. Field ion microscope with moveable tip and mass spectrometer attachment [2.15].

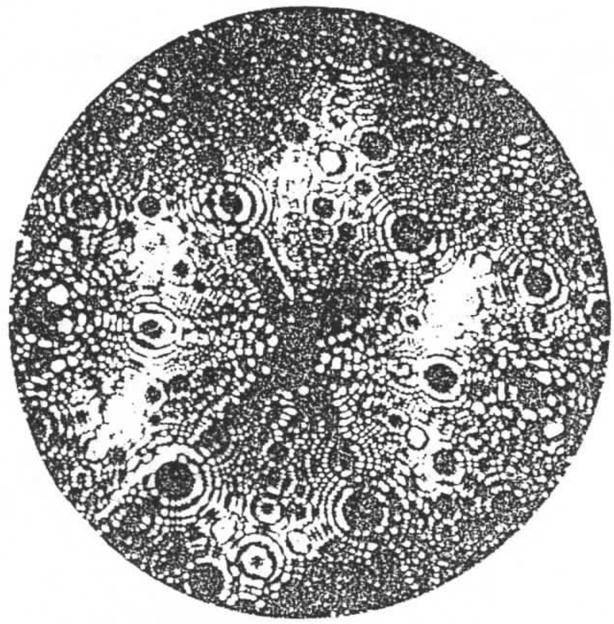
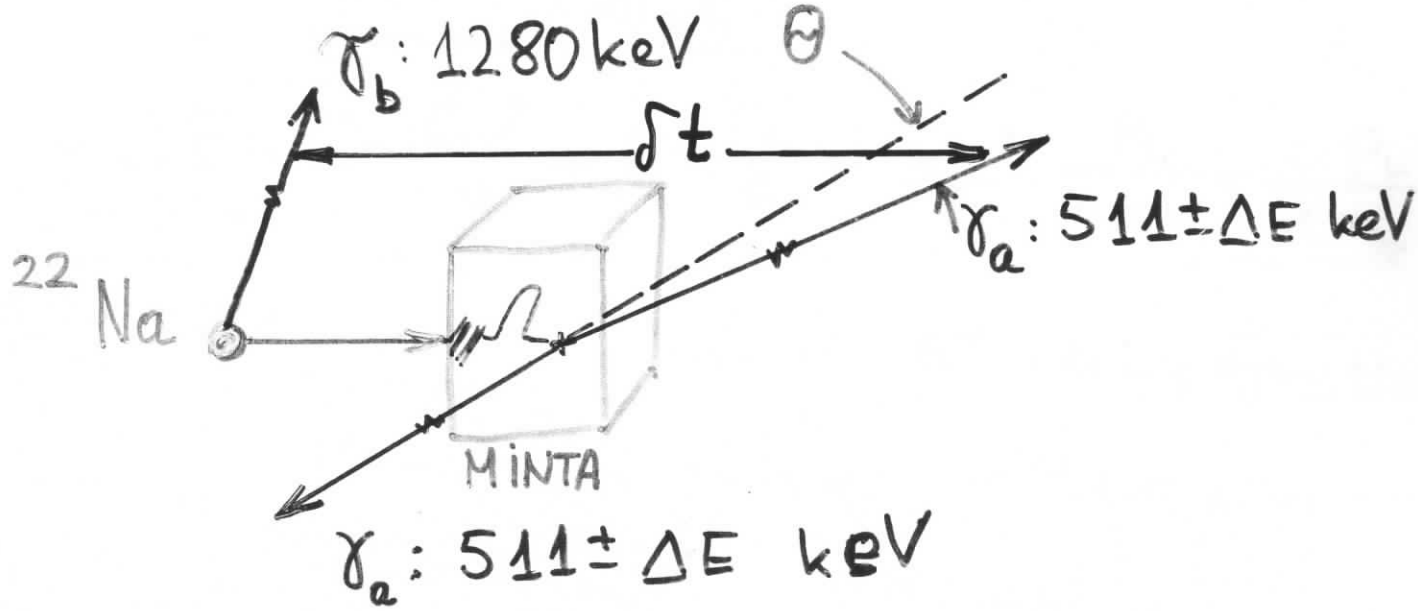


Fig. 2.18. Field ion micrograph of a tungsten tip [2.15].

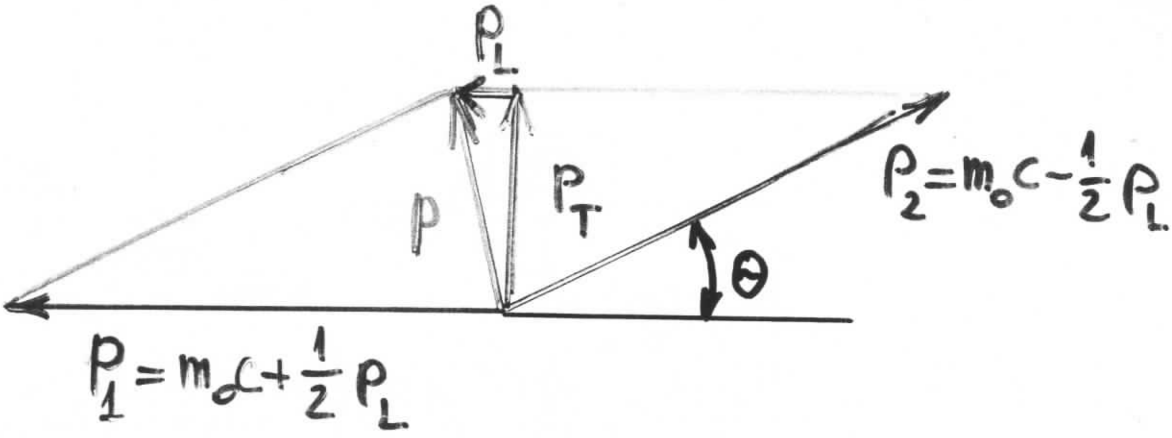
POZITRON ANNIHILÁCIÓS SPEKTROSZKÓPIA (PAS)

$^{22}Na \rightarrow {}^{22}Ne + e^+ + \gamma$ $\qquad T_{1/2} = 2.7$ év



PAS módszerek:

- életttartam : δt eloszlás
- Doppler-eltolódás : ΔE
- szögkorreláció : Θ



$$\underline{\Theta \simeq p_T / m_0 c}$$

$$\Delta E = E \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu} = E \cdot \frac{v_L}{c} = m_0 c^2 \cdot \frac{p_L}{2 m_0 c} = \underline{\frac{c \cdot p_L}{2 \cancel{m_0}}}$$

<u>Élettartam:</u> bejövő e^+ energiája $\lesssim 1$ MeV

behatolási mélység $\sim 100\ \mu m$

Termalizáció $\sim$ ps

τ : elektronsűrűség határozza meg.

<u>Fémekben:</u> $\tau_f \sim 100-250$ ps

$\tau_{hiba} \sim 150-600$ ps

<u>Pl.: Al</u>

$\tau_f = 166 \pm 2$ ps

$\tau_{1v} = 246 \pm 10$ ps

$\tau_{ü} = 450 \pm 20$ ps

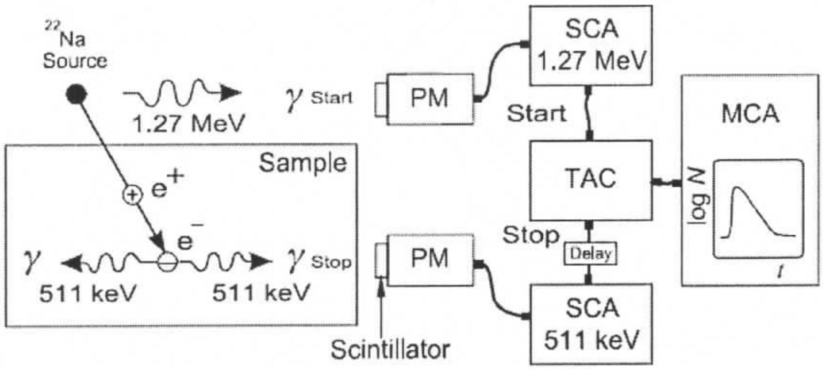


Fig. 1. Scheme of the positron lifetime experiment in fast–fast coincidence. The lifetime is measured as the time difference between the appearance of the start and stop γ-quanta (PM—photomultiplier, SCA—single-channel analyzer). The amplitude of the time-to-amplitude converter (TAC) analog output pulse is proportional to this time difference. The whole lifetime spectrum $N(t)$ is stored in a multi-channel analyzer (MCA).

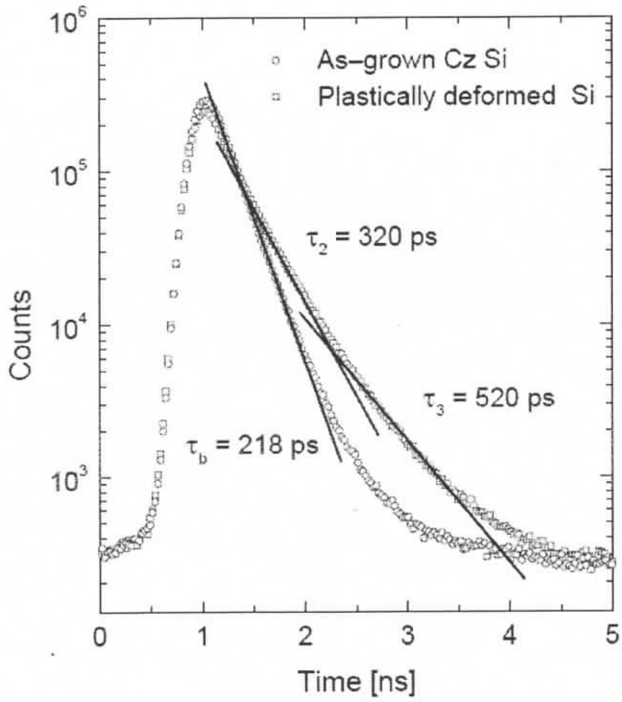


Fig. 2. Experimental positron lifetime spectra obtained in as-grown and in plastically deformed Czochralski-grown (Cz) silicon (Hübner et al. 1997b). The curve of the deformed sample (3 % strain, deformation temperature 775 °C), is located significantly higher, indicating the occurrence of long-lived lifetime components. After the decomposition of the upper spectrum, the obtained lifetime components τ_2 and τ_3 are added as straight lines in the semi-logarithmic plot for illustration. The τ_1 component is not indicated as a straight line ($\tau_1 = 120$ ps). Only one lifetime component corresponding to the positron bulk lifetime τ_b is found in the as-grown sample. The deviations from the straight line at higher times are due to annihilations in the source and the background contribution. The Gaussian-like shape of the left part of the curve is mainly caused by the resolution function.

5.) Befagyasztási kísérletek

Hirtelen lehűtés : befagyasztás   quench

edzés

$T_Q \searrow T_A$ $10^3 - 10^4$ K/s

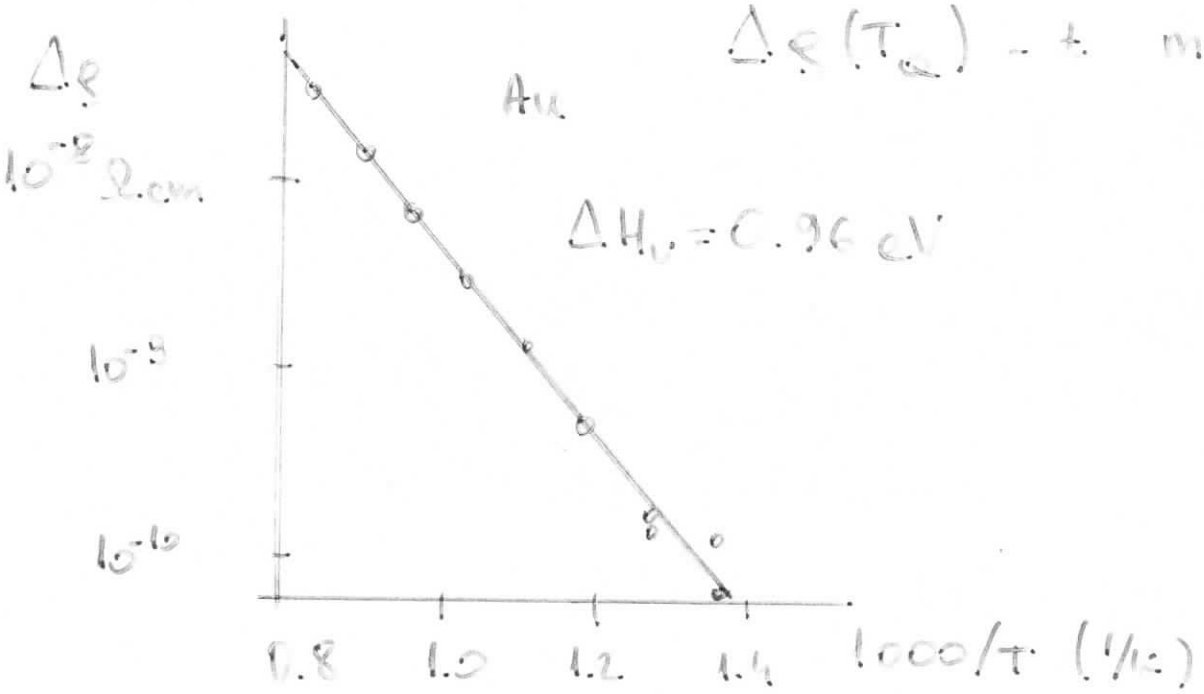
Δ(paraméter) $\sim c_v$

pl.: $\Delta\varrho$; ΔV

fajl. elláll   térfogat

Feltéve: T_A-n nem változik a c_v

$\Delta\varrho(T_Q)$-t mérik



Kísérleti eredmények és módszerek áttekintése

c_v mérés
- magas T in situ – technikailag nehéz
- alacsony T – befagyasztás, V-veszteségek

Nem csak monovakanciák vannak!

$$c_v = c_{1v} + 2c_{2v} + \ldots = \sum n c_{nv}$$

$n > 2$ lényegtelen általában

$$c_v = c_{1v} + 2c_{2v} = \exp\left(\frac{\Delta S_v^f}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT}\right) +$$

$$+ 2 g_{2v} \exp\left[\frac{2\Delta S_v^f - \Delta S_{2v}^b}{k}\right]\exp\left(-\frac{\overbrace{2\Delta H_v - \Delta H_{2v}^b}^{\Delta H_{2v}}}{kT}\right)$$

g_{2v}: geom. tényező (fcc-ben $=6$)

Div. képződési entalpia:

$$\Delta H_{2v} = 2\Delta H_v - \Delta H_{2v}^b$$

kötési ent., ok: 2 elszakított kötést megtakarít

Pl. Al-ra:
$$\left.\begin{array}{l}\Delta H_v = 0.65\ \text{eV} \\ \Delta H_{2v} = 1.05\ \text{eV}\end{array}\right\} \Delta H_{2v}^b = 0.25\ \text{eV}$$

$C_{2V} \ll C_V$ de C_{2V}/C_V nő T növelésé-vel..

Olv. p.-n. 0.25 körüli érték

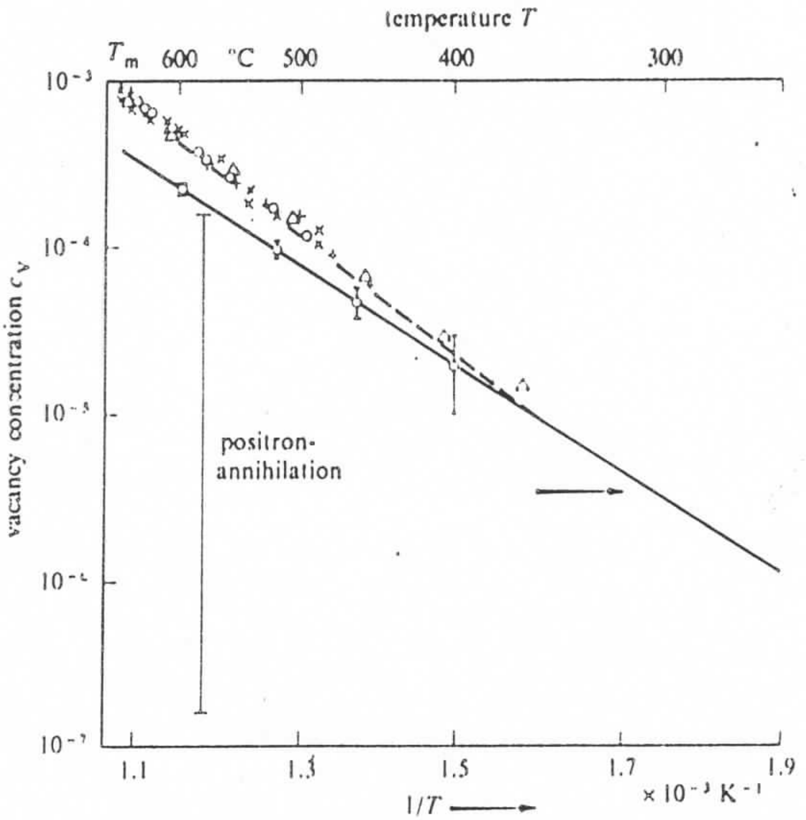


Fig. 10.2. Experimental results of various authors for the T-dependence of $c_V = 3(\Delta l/l - \Delta a/a)$ in aluminium. The experimental errors give rise to an uncertainty $\Delta c_V = \pm 10^{-5}$ shown as four error bars. Measurements of the positron lifetime at vacancies give the slope of the full line in the range shown accurate to $\pm 10^{-7}$. The maximum sensitivity of this method is at $c_V \approx 5 \times 10^{-6}$ (arrow). The open triangles are derived from measurements of the specific heat. After A. Seeger [10.1].

Nincs megbízható módszer C_{1V} és C_{2V} szétválasztására.

$$\Delta H_V^{eff} = -\frac{d \ln c_V(T)}{d\,(1/kT)} = \Delta H_V - 2 g_{2V} \frac{\Delta H_V - \Delta H_{2V}^b}{- - - -}$$

bonyolult T-függő

ΔH_V^{eff} T-függő!

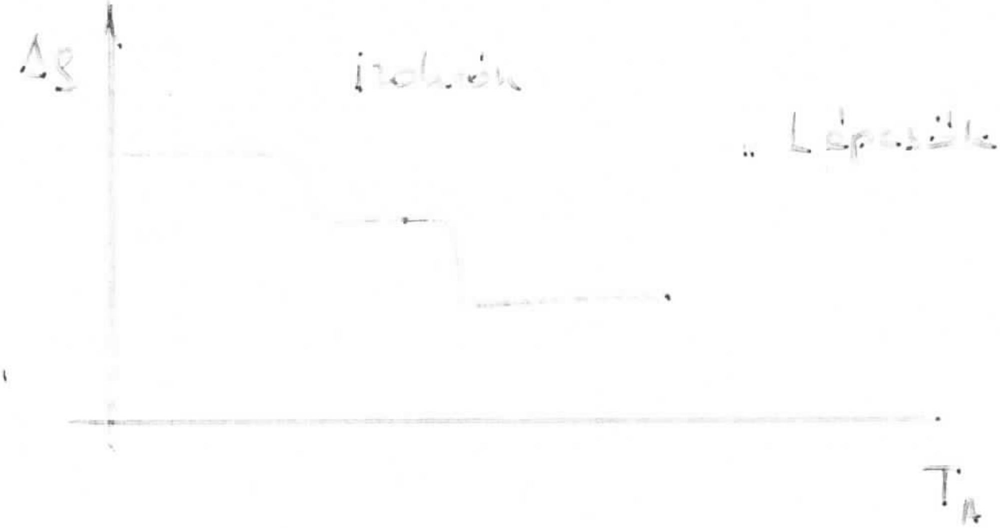
FIM: felület és tér hatása nehezen kompillálható!

Befagyasztási + kitemperálási kísérletek

T_A rögz.; $\Delta\rho_{T_A}(t)$ izoterm

$\Delta\rho_t(T_A)$ izokron

} mérés alacsony hőm.-en (LN_2 vagy $L\,He$): $T_{meas} \ll T_A$



Izoterm kitemperálás

$$c_V(T_A) \ll c_V(T_Q)$$

$\Delta\rho_{T_A}(t)$ csökken amíg $c_V = c_V(T_A)$ be nem áll.

Hogyan mozog a V a kristályban?

$$\nu_V = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{VM}}{kT}\right)$$

$$\Delta G_{VM} = \Delta H_{VM} - T\Delta S_{VM}$$

mozgási

$$\nu_V = \underbrace{\nu_0 e^{\Delta S_{VM}/k}}_{\nu_0'} e^{-\frac{\Delta H_{VM}}{kT}}$$

Kiegyenlítődési folyamatok

$$V + V \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} D \qquad V \xrightarrow{K_3} \text{nyelő} \qquad D \xrightarrow{K_4} \text{nyelő}$$

Időfüggés :

$$\frac{d c_{1V}}{dt} = 2 K_2 c_{2V} - 2 K_1 c_{1V}^2 - K_3 c_{1V} \quad \ldots a)$$

$$\frac{d c_{2V}}{dt} = K_1 c_{1V}^2 - K_2 c_{2V} - K_4 c_{2V} \quad \ldots b)$$

Csak NN kh.-okat és fcc rácsot vizsgálva:

$$K_1 = 42 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{VM}}{kT}\right) \equiv 42 \nu_V$$

$$K_2 = 7 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{VM} + \Delta H_{2V}^b}{kT}\right) = 7 \nu_V \exp\left(-\frac{\Delta H_{2V}^b}{kT}\right)$$

$$K_3 = N a^2 \nu_V$$

N: diszlokációsűrűség, nyelők diszl.-k, amelyek minden belépő V-t elnyelnek.

$$K_4 = N a^2 \nu_{2V} = N a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{2VM}}{kT}\right)$$

7 : egy 2V-beli V 12 első szomszédjából 5 első szomszédja a másik V-nak is, ezekkel hiába cserél helyet.

a) és b) reakcióegyenletek nem megoldhatók zárt alakban, csak spec. esetekre.

Pl.: c_{2V} nem változik (din. egyensúly)

$$\frac{d c_{2V}}{dt} = 0 \qquad b) \rightarrow \quad c_{2V} = \frac{K_1 c_{1V}^2}{K_2 + K_4}$$

(ha továbbá $K_4 << K_2$

$$\frac{d c_{2V}}{dt} = 0 = K_1 c_{1V}^2 - K_2 c_{2V}$$

$$c_{2V} = \frac{K_1}{K_2} c_{1V}^2 = 6 \exp \frac{\Delta H_{2V}^b}{k_B T} c_{1V}^2$$

6 kül. 2V irány fcc-ben, ezért (is) jó K_1-ben a 12)

$c_{2V} \rightarrow$ a) és $c_{1V}(t=0) = c_{1V0}$ jelöléssel

$$\frac{1}{c_{1V}} = \left[\left(\beta + \frac{1}{c_{1V0}} \right) \exp(K_3 t) - \beta \right],$$

ahol $$\beta = \frac{2K_1}{K_3} \left(1 - \frac{K_2}{K_2 + K_4} \right)$$

$K_3 t << 1$-re sorfejtéssel:

$$\frac{1}{c_{1V}} - \frac{1}{c_{1V0}} = \left(\beta + \frac{1}{c_{1V0}} \right) K_3 t$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_{1V}} \right) \sim t \qquad \frac{d c_{1V}}{dt} \sim \left(- c_{1V}^2 \right)$$

2. rendű folyamat

Ha $K_3 t \gg 1$:

$$-\frac{dc_{1V}}{dt} \sim c_{1V}$$

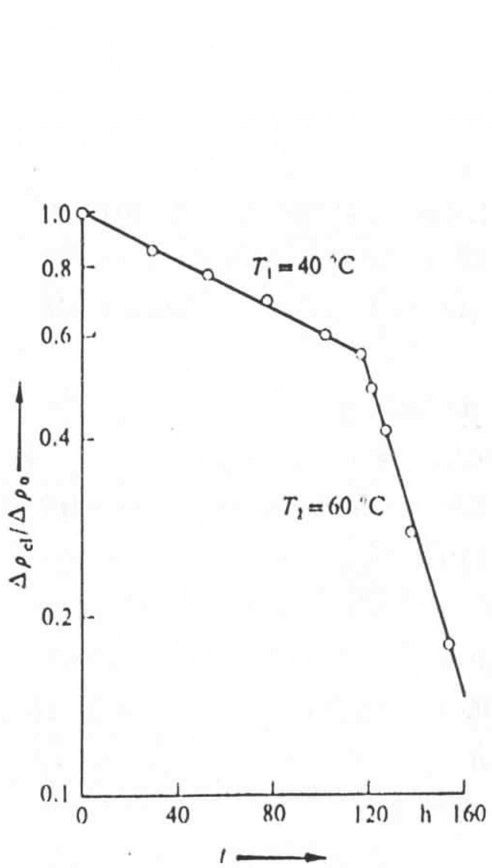
$$\frac{c_{1V}}{c_{1V0}} = \frac{1}{1+\beta c_{1V0}} \exp(-K_3 t)$$

Kísérletekből : $-\Delta\left[\ln\left(\frac{dc_V}{dt}\right)\right] / \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \to \Delta H_{VM}^{eff}$

$\Delta H_{VM}^{eff} \neq \Delta H_{1VM}$; ΔH_{2VM} de ezek nem nagyon eltérőek.

Pl. Au : $\Delta H_{VM}^{eff} \approx 0.83$ eV

$\Delta H_{2VM} \lesssim 0.79$ eV



$$\ln\left(\frac{\Delta\dot{\varrho}(T_2)}{\Delta\dot{\varrho}(T_1)}\right) \sim \frac{(-\Delta H_{VM}/kT_1)}{(-\Delta H_{VM}/kT_2)}$$

Au: $\Delta H_{VM} = 0.83$ eV

Fig. 10.4. The fraction $\Delta\rho_{ci}/\Delta\rho_0$ of the change in residual resistance remaining in gold wires quenched from 700 °C after tempering for t hours at 40 °C or 60 °C.

Quench közben lezajló folyamatok

Hűtési seb.: $\dot{T}$

H.f.: Hogy nézne ki $c_{1v}(T)$ és $c_{2v}(T)$ Au-ban? $\dot{T} = 3 \times 10^4\ K s^{-1}$; $T_Q = 800°C$

$N = 5 \times 10^7 / cm^2$

$\Delta H_{1vm} = 0.89\ eV$

$\Delta H_{2vm} = 0.71\ eV$

$\Delta H_{2v}^{b} = 0.35\ eV$

További problémák: - V-csoportok is képződnek
- idegen atomok

V-csoportok FIM-mel TEM-mel megfigyelhetők

síkbeli (→ diszlokációhurok) →

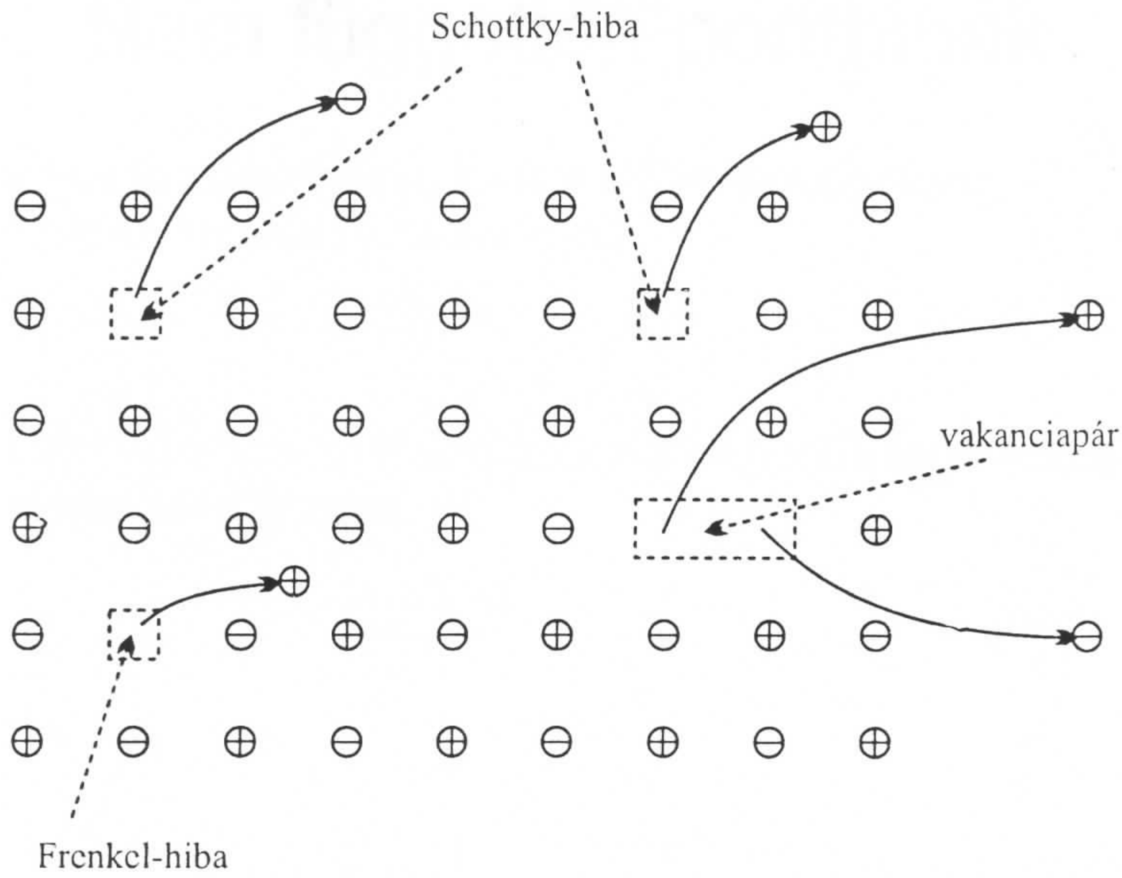
→ 3D (prizmatikus)

Idegen atomok: atomméret és eltérő töltés

gyakran vonzó kh. V-val ≈ 0.1 eV

Hatás diffúzióra, kiválási folyamatokra

Kristályhibák ionos rácsban



Szennyező ionnal keltett vakancia

Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Ca^{++}	Cl^-	Na^+	Cl^-
Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-
Na^+	Cl^-		Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-
Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Ca^{++}	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-
Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-		Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-
Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-

Nem független ponthibák

Ionos kristályoknál a lokális töltéssemlegesség megkövetelése is szükséges.

$$\sum_j q_j n_j = 0$$

Ezt Lagrange-multiplikátorokkal vehetjük figyelembe a szabadenergiában.

$$G + \lambda \sum_j q_j n_j$$

$$n_j = N_j e^{-\frac{\varepsilon_j + \lambda q_j}{k_B T}}$$

Legegyszerűbb eset:

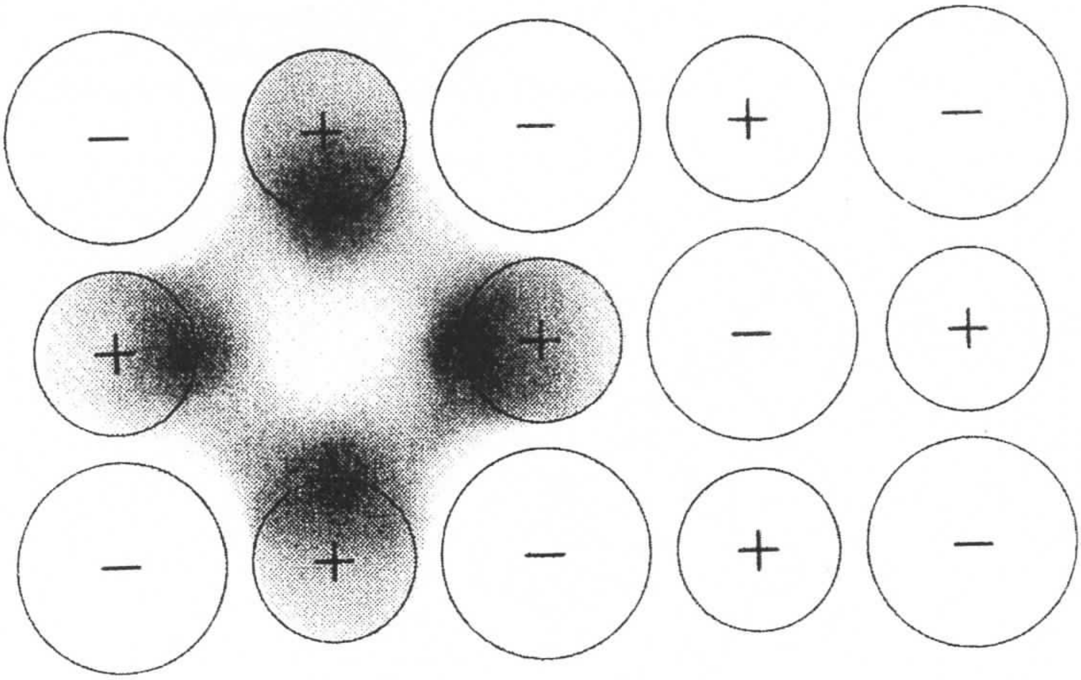
q és -*q* töltésű ionokból álló rács. Vakanciák keltési energiája ε- és ε+, számuk *n*- és *n*+.

$$n_+ = N e^{-\frac{\varepsilon_+ + \lambda q}{k_B T}} \qquad n_- = N e^{-\frac{\varepsilon_- - \lambda q}{k_B T}}$$

Töltéssemlegesség feltétele: $n_+ = n_-$ $\qquad \lambda q = \frac{\varepsilon_- - \varepsilon_+}{2}$

$$n_+ = n_- = N e^{-\frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2 k_B T}}$$

Színcentrumok



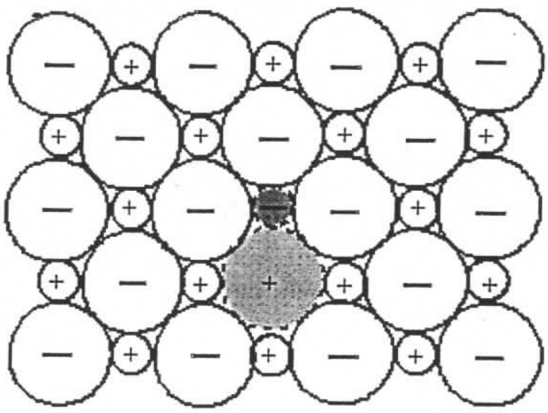
F-centrum

Point Defects in Ionic Solids

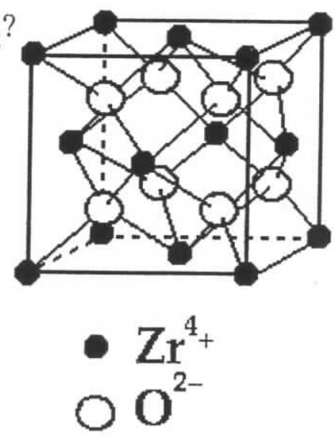
- Vacancies are required in ionic solids, just like they are for other types, BUT
- The vacancies must be formed in such a way that the solid remains **charge neutral.**
- Single vacancies cannot be formed because they leave behind a **charge center.**
- Two main ways to create point defects in ionic solids without causing charge imbalance:
    - Correlated vacancies: **Schottky** defects
    - Correlated vacancy-interstitial groups: **Frenkel** defects

---

Schottky Defects: [100] NaCl

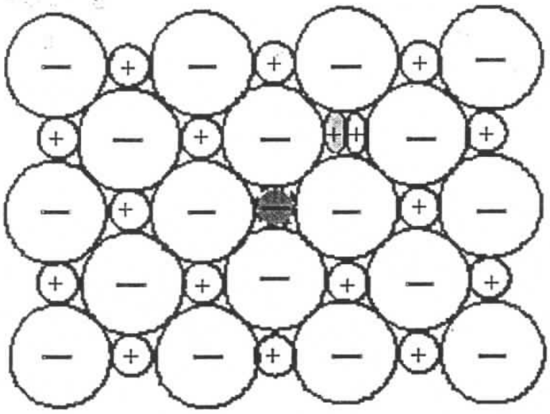


Exercise: What is the most likely Schottky defect structure in ZrO_2?



Point Defects in Ionic Solids

Frenkel Defects: [100] MgO



Exercise: What is the most likely Frenkel defect in ZrO_2?