

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
хімічний факультет

**К.В. ТЕРЕБІЛЕНКО
І.О. ГУРАЛЬСЬКИЙ**

ХІМІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Київ
Видавництво Ліра-К
2022

УДК 621.002.3(075.8)

Т 35

*Рекомендовано до друку
науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 9-21 від 29.10.2021 р.)*

Рецензенти:

С.В. Колотілов, док. хім. наук, зав.відділом пористих речовин та матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

О.В. Петренко, канд. хім. наук, доцент, доц. кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Т35 Терєбіленко К.В., Гуральський І.О. Хімія функціональних матеріалів: навч. посіб. Київ : Видавництво Ліра-К, 2022. 110 с.
ISBN 978-617-520-345-3

У навчальному посібнику викладено закономірності впливу дефектів на будову та властивості неорганічних функціональних матеріалів; показано взаємозв'язок комплексу фізико-механічних властивостей матеріалів зі структурою; обґрунтовано забезпечення провідності, люмінесцентних та магнітних властивостей матеріалів завдяки контрольованому легуванню, ізо- та гетеровалентному заміщенню матеріалів з урахуванням вимог до сучасної техніки. Наводиться класифікація матеріалів і описуються їх електричні, фізико-хімічні та люмінесцентні властивості. В посібник включені відомості про нові матеріали: максени, мультиферроїки та матеріали зі спіновим переходом.

Розраховано на студентів, аспірантів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів

УДК 621.002.3(075.8)

ISBN 978-617-520-345-3

©Терєбіленко К.В., Гуральський І.О., 2022

©Видавництво Ліра-К, 2022

Зміст

Передмова	3
1. Сучасна парадигма дизайну нових матеріалів. Класифікація матеріалів.....	4
2. Дефекти та їх вплив на функціональні властивості матеріалів.....	15
3. Кероване заміщення в кристалічній ґратці: від легування до твердих розчинів.....	35
4. Ізо- та гетеровалентне заміщення як інструмент кристалохімічного дизайну сучасних матеріалів.....	49
5. Максени: двовимірні напівпровідникові матеріали.....	63
6. Хімія скла як сучасного неорганічного матеріалу.....	69
7. Мультифероїки: полі функціональні матеріали майбутнього.....	77
8. Матеріали зі спіновим переходом.....	86

Передмова

Хімія функціональних матеріалів належить до найважливішої складової теорії і практики твердого тіла та матеріалознавства. Вона вивчає всі аспекти створення, дослідження та застосування матеріалів з різною структурою та властивостями. Положення цієї науки слугують теоретичним фундаментом для успішного розвитку сучасних технологій і дизайну нових матеріалів, необхідних для вдосконалення відомих і розробки нових технологій.

Основні задачі, що стоять перед студентом під час вивчення навчальної дисципліни "Хімія функціональних матеріалів" такі:

- ознайомитися з класифікацією та фізико-хімічними аспектами створення функціональних матеріалів, законами, за якими змінюються їх будова й властивості в залежності від складу, а також хімічного, механічного та інших видів впливу;

- засвоїти взаємозв'язок між хімічним складом, внутрішньою будовою та фізико-хімічними властивостями основних функціональних матеріалів, що застосовуються у хімічній промисловості на прикладі мультифероїків, матеріалів зі спіновим переходом та максенів.

- навчитися обирати функціональні матеріали для певних виробничих цілей, базуючись на їх фізичних, хімічних, механічних та технологічних властивостях;

- навчитися передбачати типи дефектів, властивих для певного класу матеріалів та прогнозувати їх вплив на фізико-хімічні властивості.

Цей посібник ставить за мету допомогти студентам магістратури хімічних спеціальностей, які вивчають дисципліну за вибором «Хімія функціональних властивостей». Структура цього посібника орієнтована на зміст навчальної програми і передбачену нею тривалість вивчення сучасних тенденцій в хімії функціональних матеріалів одним навчальним семестром.

У зв'язку з цим в короткому курсі висвітлено далеко не всі можливі аспекти сучасної хімії твердого тіла. Для більш глибокого засвоєння матеріалу в списку використаних джерел після кожного розділу наведено ряд корисних робіт і сучасних оглядів, які допоможуть повноцінно орієнтуватися в сучасних тенденціях, передових технологіях та потребах матеріалознавства, які успішно вирішуються завдяки застосуванню взаємозв'язку «синтез – будова – властивості – функції» в хімії функціональних матеріалів.

1. Сучасна парадигма дизайну нових матеріалів. Класифікація матеріалів

Одним із найважливіших наукових пріоритетів завжди є розробка нових та вдосконалення існуючих функціональних та конструкційних матеріалів. Спроби фундаментального підходу до хімічного дизайну матеріалів сформували ряд принципів, які стали в основи ефективного впровадження теорії магнітних діелектриків, напівпровідників, йонних провідників. Однак, в конструюванні функціональних матеріалів досі переважають інтуїтивні підходи або «метод проб і помилок», використання якого потребує значних ресурсів як і трудомістких та складних експериментів [1]. Такі підходи до створення нових матеріалів можна розділити на дві групи:

- метод підбору оптимального складу багатокомпонентної системи;
- метод підбору умов одержання певної речовини або умов її експлуатації.

За останні два десятиліття відкрилася можливість до систематичного пошуку нових матеріалів завдяки комбінаторним або розрахунковим підходам, в першу чергу завдяки розвитку методів прогнозування кристалічної структури та передбаченню можливих властивостей. В цьому аспекті шлях прокладається завдяки взаємодоповнюючим напрямкам: аналіз та систематизація баз даних відомих кристалічних структур та розробка алгоритмів прогнозування структури та властивостей невідомих сполук на основі комп'ютерного моделювання [1].

Потреба у контрольованому складі та властивостях матеріалів для сучасної техніки постійно зростає. Тому встановлення надійного взаємозв'язку між будовою речовин та їх поведінкою в різних умовах стає не тільки проблемою пізнавального характеру, а радше фундаментальною і першочерговою для практичного застосування.

Якщо на основі структурних закономірностей передбачати властивості, функції та застосування матеріалів, то стає можливим і зворотне завдання: виходячи із певних властивостей, які необхідно отримати, перейти до контрольованого синтезу речовин з певною архітектурою, що забезпечує ці властивості. В першу чергу це відноситься до однофазних матеріалів, характеристики яких напряму пов'язані з їх каркасом.

Поставлені завдання вирішуються як на основі експериментальних досліджень, так і теоретичних. Для прогнозування властивостей ще не синтезованих речовин, необхідним є вмінням передбачити їх структуру, що досі вважалося недосяжним завданням. Сучасні теоретичні підходи дозволяють частково вирішити цю задачу, і найбільш ефективними та популярними є різні еволюційні алгоритми та метод випадкового пошуку. Теоретичні розрахунки є чи не єдиним способом визначення структури метастабільних фаз: при критично високих значення тиску та температури, кластерів та нанокластерів,

метастабільних фаз та кристалічних включень в стеклах та полімерах. З точки зору прогнозування властивостей матеріалів найбільш відома **теорія функціоналу електронної густини** (анг. Density functional theory (DFT) methods), на основі якої здійснюється прогнозування не тільки структурних особливостей кристалічних матеріалів, але й розраховуються тонкі електронні взаємодії та вклад дефектів у властивості.

Для ефективного використання розрахункових ресурсів створюються бази даних, в тому числі електронних структур, визначених за допомогою функціоналу електронної густини. Наприклад, інтернет-ресурс Materials Project пропонує надефективні обчислювальні кластери Науково-обчислювального центру NERSC Національної лабораторії Лоуренса Берклі та забезпечують інфраструктуру [2], яка дозволяє проводити обчислення, систематизацію даних та алгоритмів з надвисокою швидкістю.

Можливості обчислювальної складової матеріалознавства набула настільки потужного значення, що шляхом масштабування обчислень матеріалів за суперкомп'ютерними кластерами, вже передбачили кілька нових матеріалів для акумуляторів, виявлені нові прозорі провідні оксиди та термоелектричні матеріали (Таблиця 1).

Таблиця 1. Приклади матеріалів, виявлених або структурно охарактеризованих за допомогою теоретичних розрахунків

Рік	Склад матеріалу	Опис
2014	Zr ₂ Co ₁₁	Теоретично розрахована структура відомого магнітного матеріалу
2011	δ-Mg(BH ₄) ₂	Розрахована структура матеріалу з акумулюючими властивостями щодо водню при високому тиску газу.
2017	Sr ₅ P ₃	Передбачено структуру відомого електродного матеріалу
2009	γ-B	Розраховано структуру надтвердого матеріалу при високому тиску
2015	β-Li ₁₅ Si ₄	Анодний матеріал для літій-йонних акумуляторів.
2019	LaH ₁₀	Передбачено рекордно високі значення надпровідності при високому тиску

Теоретичні розрахунки стали в основі піонерських досліджень щодо надтвердих матеріалів на основі Карбону, а саме при стисненні графіту при кімнатній температурі та тиску ~ 17 ГПа визначено область існування метастабільної фази, яка називається М-вуглець і має найвищу твердість серед відомих алотропних модифікацій Карбону.

Завдяки використанню розрахунків на суперкомп'ютері також визначено області стабілізації малих кластерів на основі субоксидів Силіцію (Рис.1.1). Як правило, такі розрахунки базуються на певних обмеженнях при умові оптимізації одного з трьох параметрів. Перший параметр – це мінімізація термодинамічного потенціалу для визначення стійких структур. В такому випадку до уваги беруться мінімізовані значення внутрішньої енергія E або зміна ентальпії H при умові нерівноважності процесу. Другий параметр для мінімізації – фізичний параметр, що є центральним для певної властивості (твердість, густина, ширина забороненої зони, термоелектричний показник, діелектрична проникність, тощо). Третій підхід до оптимізації – це мультиоб'єктна оптимізація (Pareto), при якій два і більше параметра розглядаються одночасно[1].

Розглянуті підходи мають вирішальне значення у випадку систем, експериментальне дослідження яких обмежується екстремальними умовами проведення або складністю взаємодії складових систем і вартістю вихідних речовин.

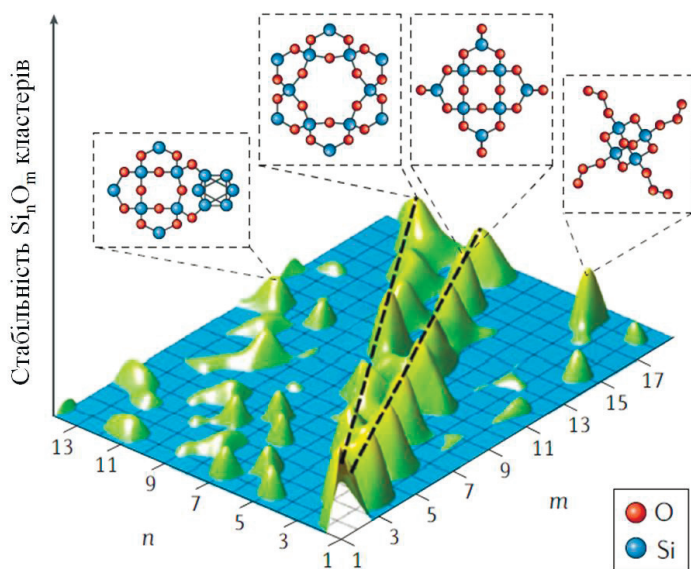


Рис. 1.1 Розраховані області стабільності кластерів Si_nO_m

Прийнято вважати, що фундамент для сучасного матеріалознавства є хімія та фізика твердого тіла. Термін «хімія твердого тіла» був введений в наукову літературу у 1902 році Флавіаном Флавицьким, а потужний вклад у розвиток нової науки зробив Іван Володимирович Тананаєв. Саме він і запропонував при створенні матеріалів вивчати закономірності «склад – будова – дисперсність – властивості» (Рис.1.2). Центральними завданнями хімії твердого тіла є вивчення різноманітності і складності структурних типів кристалічних твердих тіл; з'ясування особливостей структури та властивостей складнооксидних матеріалів; виявлення особливостей їх формування як фундаментальних основ для розробки матеріалів з незвичайним поєднанням властивостей, розвитку інженерії кристалів, створення матеріалів із спеціальною структурою і властивостями.

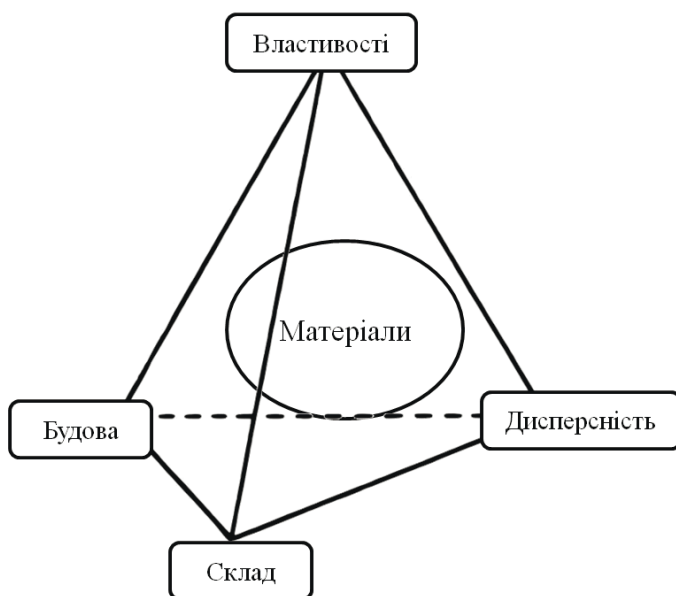


Рис. 1.2 Основна парадигма сучасного матеріалознавства

У 1909 році Вільгельм Оствальд став Нобелівським лауреатом і вперше показав науковій спільноті «світ загублених величин», що спочатку привело до формування нової науки - колоїдної хімії, а згодом і нанохімії. Саме нанокompозити як типові представники нанохімії є основою для створення нових матеріалів з заданими електронними, каталітичними та оптичними властивостями, що визначаються розміром, формою та ступенем упорядкування їх складових наночастинок.

На початку XIX століття до запропонованої Тананаєвим закономірності була додана ще одна (Рис. 1.3) важлива сходинка – функція матеріалу, тобто умова, при якій оптимальний склад, контрольована будова та визначена дисперсність й

властивості призводять до синергізму складових з визначеною функцією для застосування.

Загальна кількість матеріалів, які використовуються суспільством постійно зростає. Для опису властивостей функціональних матеріалів, виявлення спектру їх застосування та успішного створення нових матеріалів необхідно розробити сучасну класифікацію матеріалів. Основним принципом з погляду хімії є їх об'єднання в групи за спільними ознаками. Для цього можуть бути використані різні підходи, однак найбільш доцільними вважаються такі ознаки: 1) склад; 2) властивості; 3) галузь застосування; 4) спосіб одержання; 5) агрегатний стан; 6) мікроструктура та кристалічність.

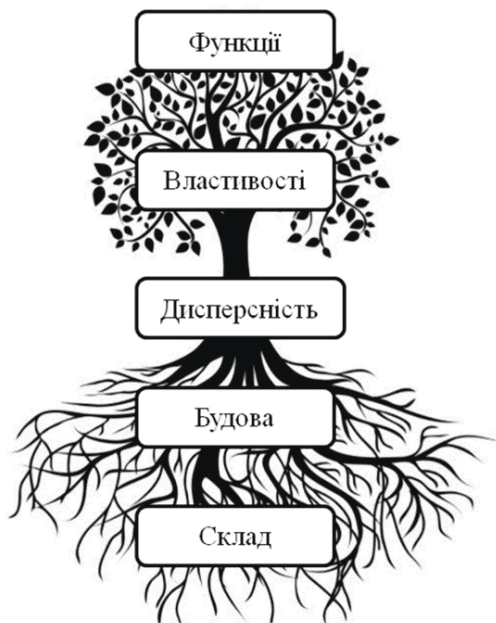


Рис.1.3 Взаємовплив факторів у розробці нового матеріалу

За напрямком застосування усі матеріали поділяють на **конструкційні** та **функціональні** (Рис.1.4). До конструкційних відносяться матеріали, які мають достатньо високу механічну міцність і пластичність і які використовуються у різних спорудах, конструкціях, каркасах приладів, тощо. З точки зору хімії сполука одного складу може входити до складу як конструкційного, так і ряду функціональних матеріалів. Так, гідроксиапатит кальцію, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, є основою конструкційного матеріалу, що містить також колаген і використовується для відновлення та заміщення пошкодженої кісткової тканини [3]. Та ж сполука, що містить домішку Європію(II) є основою люмінесцентних покриттів для світлодіодів [4].

Функціональні матеріали характеризуються наявністю певної властивості, як правило, фізичної чи біологічної. В основі класифікації за складом лежить природа хімічних зв'язків, які лежать в основі їх структури. Виділяють такі групи матеріалів: метали (металічний блиск, теплопровідність, електропровідність, ковкість), неметалічні матеріали (крихкі), полімери (пластичні).

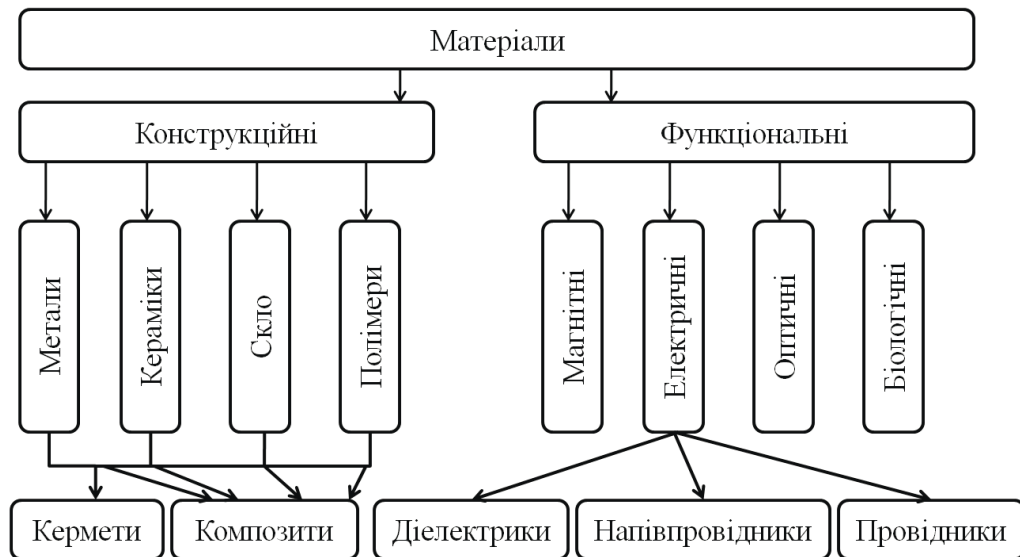


Рис.1.4 Класифікація матеріалів за застосуванням

За агрегатним станом матеріали поділяють на ті, властивості яких наближені до плазми (рис.1.5), газів, рідин та найбільш поширений клас – тверде тіло. До твердих тіл відносяться, перш за все, кристали, а також полікристали і кераміка, стекла, композити, аморфні речовини та нові речовини, компактовані з нанокристалічних структур. Кристали характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої будови. Тому кристали можна описувати тривимірною (3D) періодичною просторовою систематикою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування – елементарна комірка з кількох атомів нібито «нескінченно» транлюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну ґратку. Полікристали складаються з великої кількості невеликих кристаліків (кристалітів, рис. 1.5). Макроскопічна структура полікристалів зовні здається невпорядкованою, але мікроскопічні складові цієї структури (кристаліти або блоки) є малими кристалами з вираженою регулярною структурою і такими ж властивостями, що й великий монокристал.

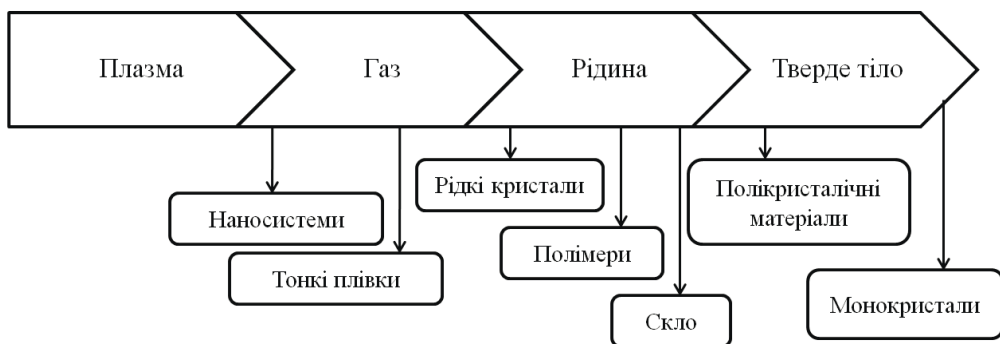


Рис.1.5. Класифікація матеріалів за агрегатним станом

Склоподібний та аморфний стани твердих тіл характеризуються відсутністю дальньої (трансляційної) симетрії (Рис.1.6). Ці тіла характеризуються вже не далеким порядком у розміщенні атомів (як кристали) а лише ближнім впорядкуванням. Поблизу декількох сусідніх атомів структура скла здається впорядкованою і можна визначити певне координаційне число, що характеризує локальне оточення, однак для віддалених атомів скла взаємна кореляція в їх розташуванні порушується. Тим не менш, для склоподібного стану впорядкованість дещо більша, ніж у аморфному стані, тобто координаційне число для деяких структуроутворюючих фрагментів має більший сенс, ніж для аморфного стану.

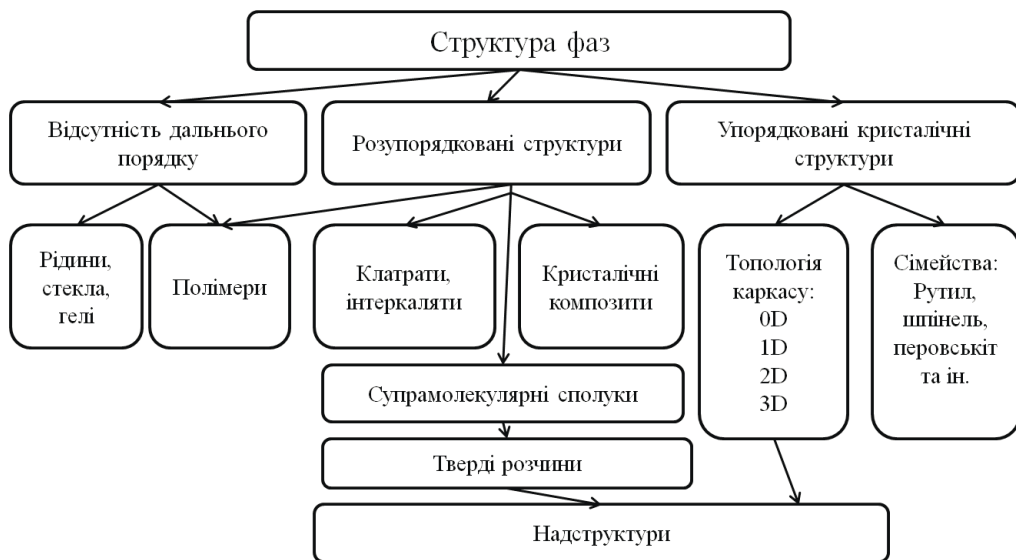


Рис.1.6 Класифікація матеріалів за ступенем упорядкування складових

Тверді тіла – напівпровідники, метали, діелектрики, магнетики, наноматеріали – служать основними матеріалами електроніки [5]. Очевидно, що для електроніки найважливішими властивостями твердих тіл є їх електричні характеристики, а серед них – питома електропровідність σ . Важливо, що саме цей параметр є зручним і для класифікації твердих тіл. Електропровідність вимірюється в одиницях [См/м] і визначає густину струму j , що виникає у речовині під дією електричної напруженості E [В/м] – згідно закону Ома: $j = \sigma E$. У різних твердих тілах температурна залежність провідності $\sigma(T)$ суттєво відрізняється. Для діелектриків і металів залежності $\sigma(T)$ протилежні: у той час, як у діелектриках величина σ зростає з температурою за експоненціальним законом (оскільки тепловий рух генерує нові носії заряду), у металах σ змінюється приблизно як T^{-1} через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної решітки. Тому за низьких температур електропровідність металів значно зростає, прямуючи до нескінченності (у випадку надпровідності $\sigma = \infty$). У діелектриках, навпаки, за низьких температур значення σ наближається до нуля, тому що за відсутності теплового руху і радіаційних впливів вільні носії заряду не генеруються. Завдяки дуже малій електропровідності (за нормальної температури $T \approx 300$ К зазвичай $\sigma < 10^{-10}$ См/м) діелектрики часто називають електричними ізоляторами. У відношенні до залежності $\sigma(T)$ якісно різняться лише метали і діелектрики, рис. 1.7; напівпровідники поведуться подібно до діелектриків, але відрізняються від них значно більшою електропровідністю. Якщо температура підвищена, то розподіл кристалів на напівпровідники і ізолятори стає менш чітким (і в тих, і в інших легко активуються вільні носії заряду – електрони).

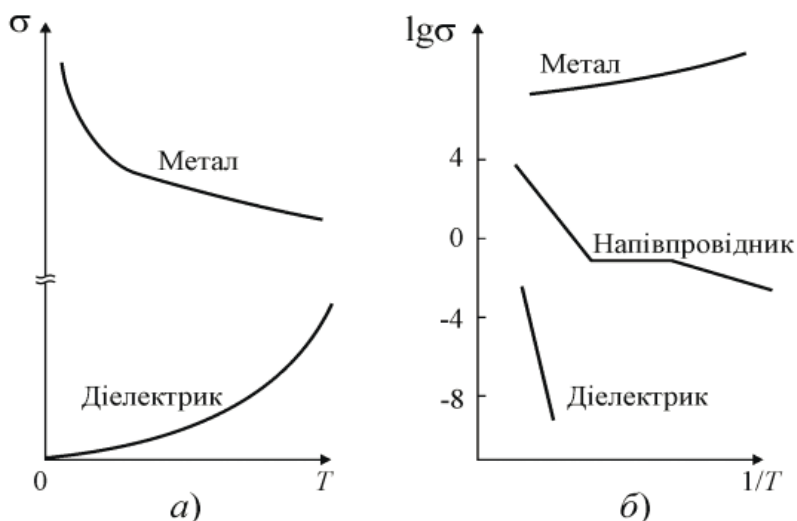


Рис.1.7 Температурна залежність провідності твердих тіл: а) звичайний масштаб; б) – логарифмічний масштаб для σ і обернена температура

Різноманітні властивості твердих тіл пов'язані як із природою хімічного зв'язку в них, так і з енергетичним спектром їх електронів. Вивчення атомної будови та енергетичних спектрів кристалічних та некристалічних тіл є фундаментальними проблемами фізики і хімії твердого тіла, оскільки їх розв'язання забезпечує свідомий пошук матеріалів із керованими (наперед заданими) властивостями. Як уже зазначалося, відмінною ознакою твердих тіл є впорядкованість структури, тобто чітка кореляція у розміщенні атомів. Цей порядок може бути обмежений ближнім порядком, який поширюється на більше або менше оточення певного атома. В аморфних тілах ближній порядок значно зменшується зі збільшенням відстані, іноді він може обмежуватися мікрокристалітами, що неупорядковано примикають один до одного. Однак переважна більшість твердих тіл має дальній порядок, тобто має кристалічну решітку, яка поширюється операціями симетрії на значні відстані. Велика різноманітність кристалічних структур і можливих хімічних зв'язків у ґратках призводить до великого числа різних явищ у твердих тілах.

Явища, що становлять першочерговий інтерес, визначаються існуючими можливостями впливу на них. Можливості ці наступні:

1) Електричні поля. Досліджується перенос зарядів, тобто електричні струми. Саме ці дослідження й зумовлюють феноменологічний поділ твердих тіл на метали, напівпровідники і діелектрики. Механізм переносу електричного заряду в електричному полі (електропровідності) дозволяє розділити електронні й йонні типи електропровідності. В електричних полях у твердих тілах досліджується також механізм поділу електричного заряду – поляризація, яка може бути електронною, йонною та дипольною.

2) Магнітні поля. Результати впливу магнітного поля на тверді тіла, у залежності від їх хімічного складу і структури, призводять до явищ діамagnetизму, парамагнетизму, феромагнетизму і антиферомагнетизму (а також їх комбінації). Широко використовуваним методом дослідження є додаткове включення магнітного поля під час вивчення явищ переносу в електричних полях. Цей додатковий параметр багаторазово збільшує число виникаючих ефектів і дозволяє отримати значну інформацію про властивості твердого тіла.

3) Температурний градієнт, під дією якого теплова енергія переноситься від гарячих до холодніших ділянок твердого тіла. Разом із теплотою можливий також і перенос електричних зарядів. Перенос енергії описується різними механізмами, так само як і перенос заряду.

4) Опромінення світлом. Поглинання, відбиття і розсіювання світла дають важливу інформацію про взаємодію електромагнітних хвиль із твердими тілами.

5) Опромінення електронами, позитронами, нейтронами й іншими корпускулярними частинками використовуються як зонди для дослідження властивостей твердих тіл.

З точки зору хімії одним із основних методів дослідження стійкості та можливостей кристалічного каркасу є легування або контрольоване заміщення. Дозоване внесення порушень у кристалічну решітку, що дає можливість отримати важливу інформацію про кристал завдяки включенню у нього сторонніх атомів, утворенню у кристалі вакансій, атомних заміщень у решітках і т.д. Теоретичний опис усіх зазначених явищ за допомогою єдиної моделі на сьогодні є неможливим у зв'язку зі складністю таких систем і відсутністю встановлених кореляцій для споріднених структур. Метою різних теорій хімії твердого тіла повинне бути приведення різноманітних сторін теоретичного опису явищ до єдиної концепції, яка відкрис перспективу цілеспрямованого дизайну нових матеріалів з необхідними та наперед заданими структурою та властивостями.

Література до розділу 1.

1. Oganov A. R. et al. Structure prediction drives materials discovery/ A. R. Oganov, C. J. Pickard,; Q. Zhu,; R. J. Needs //Nature Reviews Materials. – 2019. – Vol. 4. – №. 5. – P. 331-348.
2. <https://materialsproject.org/about>
3. Kołodziejska B. Biologically Inspired Collagen/Apatite Composite Biomaterials for Potential Use in Bone Tissue Regeneration—A Review / B. Kołodziejska, A. Kaflak, J. Kolmas //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 7. – С. 1748.
4. Zhang X. et al. Synthesis and luminescence of Eu²⁺-doped alkaline-earth apatites for application in white LED/ Zhang, X., Zhang, J., Huang, J., Tang, X., & Gong, M.//Journal of luminescence. – 2010. – Vol. 130. – №. 4. – P. 554-559. (2010).
5. Meetham G. W. High-temperature materials—a general review //journal of Materials Science. – 1991. – Т. 26. – №. 4. – С. 853-860.

Запитання та завдання для самоконтролю:

1. Як можна розрізнити цілі та завдання хімії та фізики твердого тіла?
2. Яким чином структурні дефекти впливають на фізико-хімічні властивості твердих тіл?
3. Поясніть, які фізико-хімічні властивості твердих тіл будуть залежати від ступеня кристалічності матеріалу?
4. Які науки є суміжними до хімії функціональних матеріалів?
5. Проаналізуйте зміст останнього номеру журналу:
 - а) Фізика і Хімія твердого тіла, <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss>
 - б) Functional Materials : <http://functmaterials.org.ua/>
 - б) Chemistry of Materials, <https://pubs.acs.org/>

Які типи матеріалів і які властивості вивчаються?

Отримані дані з останнього випуску використайте для заповнення таблиці:

Таблиця Аналіз сучасної літератури щодо хімії функціональних матеріалів

Склад матеріалу	Структура	Властивості	Посилання
Cu_2SnS_3	Cc , $a = 6.653(1)$, $b = 11.537(2)$, $c = 6.665(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.39(3)^\circ$, $Z = 4$,	Фотоелектрохімічна активність	<i>Chem. Mater.</i> 2021, 33, 6, P.1983–1993

6. Проаналізуйте літературу щодо історії оптимізації складу та властивостей відомих матеріалів: а) кубічного циркону; б) прямої шпінелі; в) кристалів калій дигідрогенфосфату.

2. Дефекти та їх вплив на функціональні властивості матеріалів

Упорядкованість структури кристалічної ґратки, в якій реалізуються як ближній так і дальній порядок, є ідеалізованою системою, необхідною для розуміння закономірностей кристалічного стану речовини. У кристалічному каркасі ідеального кристала атоми, йони або молекули розташовуються у просторі впорядковано й закономірно, а електрони містяться на рівнях з мінімальною енергією. Існування ідеального кристала, в якому всі атоми/ йони знаходяться тільки у вузлах кристалічної ґратки, можна лише уявити за певних умов, зокрема при температурі абсолютного нуля. При всіх інших температурах ($T > 0\text{K}$) 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 ґратки. Такі відхилення структури, які можуть порушувати як, ближній так і дальній порядок, називаються **дефектами кристалічної ґратки**. Поява дефектів у реальному кристалі при $T > 0\text{K}$ 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 досконалomu бездефектному кристалі потребує затрати певної кількості енергії (ΔH) на збудження атома з вузла кристалічної ґратки 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 ґратки ($\approx 10^{23}$ на 1 моль речовини), в яких можуть виникати вакансії такого типу. Зокрема, виграв ентропії, що пов'язаний з можливістю вибору позицій у кристалі, визначається рівнянням $S = K \ln W$, де W – імовірність утворення поодинокі вакансії, пропорційна числу вузлів кристалічної ґратки ($\approx 10^{23}$). 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 кристалу. Таким чином, енергія Гіббса реального 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 рівноважна концентрація дефектів (рис. 2.1). При збільшенні кількості дефектів, що перевищує рівноважну, ентропійний внесок уже не буде компенсувати витрати енергії на їх утворення. Таким чином, дефекти кристалічної ґратки можуть бути двох типів: рівноважні та нерівноважні.

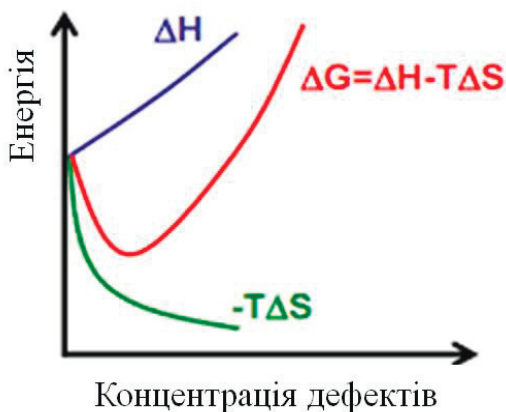


Рис. 2.1 Зміна вільної енергії (ΔG), ентальпії ΔH та ентропії ΔS при утворенні дефектів у реальному кристалі

Рівноважні дефекти термодинамічно зумовлені, а їх кількість 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 ґратки, невпорядкованість структури 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 ґратки в хімії твердого тіла, зумовлюється великим впливом дефектів на властивості та стехіометрію кристалічних речовин.

Неперіодично змінена відстань атомів (йонів) до найближчих сусідів, відсутність атома (або йона) у вузлі ґратки, зміщення атома (або йона) з вузла у

міжвузловий простір, обірвані зв'язки на поверхні просторово обмеженого кристала – все це дефекти структури. Невелика рухливість і великий час життя дефектів структури дають змогу їх класифікувати, виходячи із геометричних ознак порушення періодичності ґратки. Дефекти у кристалах виникають у процесі їх вирощування під впливом теплових, механічних і електричних полів, а також у разі опромінення кристалів нейтронами, електронами, рентгенівськими променями та ультрафіолетовим випромінюванням (радіаційні дефекти).

Завдяки термічним флуктуаціям частина атомів кристала може покинути свої ідеальні позиції у кристалічній ґратці, що створює дефекти структури. Енергія термічної флуктуації може бути достатньою для зміщення атома з його регулярної позиції у каркасі. За такого механізму утворення дефектів деяка невелика частина власних атомів кристалу залишає свої вузли (вони стають вакансіями), або «втискаються» між іншими регулярними атомами (створюючи міжвузлові атоми) і тим самим локально порушують «ідеальну» структуру кристалу.

Необхідність керування дефектами структури зумовлена тим, що дефекти суттєво впливають на такі параметри, як електропровідність, діелектричні і магнітні втрати енергії, електрична міцність та й на інші властивості напівпровідників, магнетиків та діелектриків, а також впливають на механічні параметри (міцність) металів. Тому деякі властивості твердих тіл є **структурно-чутливими**. Однак інші властивості (такі як густина, теплоємність, пружні характеристики) незначно залежать від наявності дефектів. Їх називають структурно-нечутливими властивостями, тому що вони визначаються, в першу чергу, природою хімічного зв'язку, структурою та хімічним складом кристала.

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

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

Електронні дефекти пов'язані з відхиленням стану електронів порівняно з їх 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 незаповнена вакантна орбіталь, полярони та екситони).

Енергетичні (фононні) дефекти кристалічної ґратки – це елементарні збудження енергетичного стану кристалів. Найпоширеніший тип енергетичних дефектів – фонони. Тому ці дефекти ще називають фононними.

За ознакою стехіометрії атомні дефекти поділяють на **стехіометричні** та **нестехіометричні**. З точки зору хімічної однорідності кристалічної ґратки атомні