

как в двух других измерениях они не превышают нескольких параметров.

Линейными дефектами являются *дислокации, микротрещины*. Возможно также образование неустойчивых линейных дефектов из цепочек точечных дефектов.

Поверхностные (двухмерные) дефекты в двух измерениях имеют размеры, во много раз превышающие параметр решетки, а в третьем — несколько параметров.

Границы зерен и двойников, дефекты упаковки, межфазные границы, стенки доменов, а также поверхность кристалла представляют собой двухмерные дефекты.

Объемные (трехмерные) дефекты — это микропустоты и включения другой фазы. Они возникают обычно при выращивании кристаллов или в результате некоторых воздействий на кристалл. Так, например, наличие большого количества примесей в расплаве, из которого ведется кристаллизация, может привести к выпадению крупных частиц второй фазы.

Двухмерные дефекты также могут быть следствием наличия примесей в расплаве.

Дислокации возникают в результате пластической деформации кристалла в процессе роста или при последующих обработках.

Точечные дефекты могут появиться в твердых телах вследствие нагревания (*тепловые дефекты*), облучения быстрыми частицами (*радиационные дефекты*), отклонения состава химических соединений от стехиометрии (*стехиометрические дефекты*), пластической деформации.

3.2. ТЕПЛОВЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Механизм возникновения термодинамически равновесных точечных дефектов впервые был предложен Я. И. Френкелем. Введенные им представления просты и наглядны.

В физике хорошо известно явление сублимации — испарения твердых тел. Над поверхностью твердых тел, так же как и над поверхностью жидкости, всегда существует «пар», состоящий из атомов данного вещества. Атомы, образующие поверхностный слой кристалла, могут вследствие нагревания приобретать кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы оторваться от поверхности и перейти в окружающее пространство. Я. И. Френкель предположил, что такой отрыв может иметь место не только для поверхностных атомов, но и для атомов внутри кристалла. Действительно, согласно основным принципам статистической физики, даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов очень мала, в кристалле всегда найдется некоторое количество атомов, кинетическая энергия которых может быть очень велика; при этом в соответ-

ствии с вероятностным характером этого явления любой атом кристалла в тот или иной момент времени может приобрести энергию, значительно большую, чем средняя кинетическая энергия атомов кристалла. Такой атом может выйти из своего равновесного положения, т. е. из узла решетки. Перемещаясь по кристаллу и передавая энергию остальным атомам, он занимает новое равновесное положение. Если все ближайшие узлы решетки заняты, то он может разместиться только в междоузлии. Оставшийся пустым узел решетки получил название вакансии. Точечные дефекты в виде совокупности атомов в междоузлиях и вакансий называют *дефектами по Френкелю* (рис. 3.1).

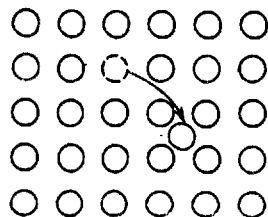


Рис. 3.1. Дефект по Френкелю

Парные дефекты Френкеля возникают легче в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки, чем в плотноупакованных. В последних для междоузельных атомов, попросту говоря, нет места. Примером кристаллов первого типа являются кристаллы со структурой алмаза и каменной соли, а кристаллов второго типа — металлы с плотной упаковкой. Так, например, маловероятно встретить при обычных условиях междоузельные атомы в гранцентрированных (ГЦК) металлах. Единственным типом междоузельных атомов здесь являются лишь малые примесные атомы, такие, как атомы бора, углерода, азота.

В ГЦК-решетке они занимают весьма тесные тетраэдрические междоузлия типа $(1/4, 1/4, 1/4)$ или несколько более просторные октаэдрические типа $(1/2, 1/2, 1/2)$ (рис. (3.2).

В объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетке имеются междоузлия с тетраэдрической симметрией типа $(1/2, 1/4, 0)$, а также несколько менее просторные междоузлия типа $(1/2, 1/2, 0)$ и эквивалентные им междоузлия типа $(1/2, 0, 0)$ (рис. 3.3).

Полупроводники со структурой алмаза, вюрцита, цинковой обманки и близких к ним являются относительно рыхлыми. Они содержат большие межатомные пустоты, в которых могут легко размещаться междоузельные атомы. Междоузлия в структуре алмаза имеют тетраэдрическое окружение. Их расположение иллюстрируется рис. 3.4.

По возможности размещения междоузельных атомов структуры с ионной связью занимают промежуточное положение между плотноупакованными металлами и полупроводниками с ковалентной связью. Несмотря на то, что геометрия решетки оставляет для них некоторое пространство, ионы часто сильно различаются по объему и в результате упаковка получается

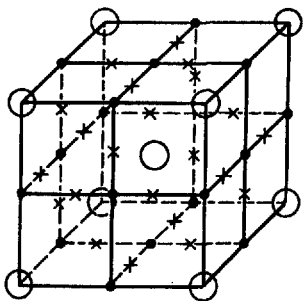


Рис. 3.2. Расположение междоузлий в ГЦК-решетке: х — тетраэдрические; о — октаэдрические

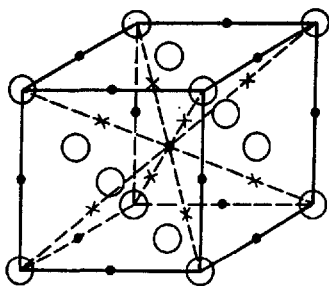


Рис. 3.3. Расположение междоузлий в ОЦК-решетке: х — тетраэдрические; о — октаэдрические

довольно-таки плотной. Поэтому вероятность появления междоузельных атомов в ионных соединениях сильно изменяется от одного вещества к другому.

Кроме парных дефектов, по Френкелю, в кристаллах имеются и одиночные точечные дефекты — вакансии, впервые рассмотренные В. Шоттки (рис. 3.5).

Дефекты по Шоттки обычно встречаются в кристаллах с плотной упаковкой атомов, где образование междоузельных атомов затруднено и энергетически не выгодно. Процесс образования дефектов в таком кристалле может происходить следующим образом. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут оказаться в состоянии «частичной» диссоциации, т. е. они могут выйти из кристалла на поверхность (рис. 3.5). Образовавшаяся вакансия мигрирует затем в объем кристалла.

Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе.

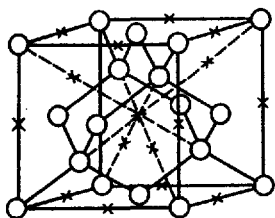


Рис. 3.4. Расположение тетраэдрических междоузлий в структуре алмаза: х — междоузлие; о — атом

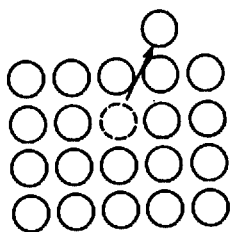


Рис. 3.5. Дефект по Шоттки

При образовании дефектов по Френкелю плотность остается неизменной, так как объем кристалла не изменяется. Измерения плотности свидетельствуют о том, что, например, для чистых щелочно-галогидных кристаллов доминирующими дефектами являются дефекты по Шоттки, а для чистых кристаллов галогенидов серебра — дефекты по Френкелю.

3.3. РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Образование точечных дефектов требует значительных затрат энергии. Эта энергия находится в прямой зависимости от прочности химических связей и пропорциональна энергии связи в кристалле. Так, чтобы создать вакансию в кристалле германия или кремния, надо разорвать четыре ковалентные связи. Вычисления показывают, что энергия образования вакансии в германии равна примерно $3,2 \cdot 10^{-19}$ Дж (2 эВ), а в кремнии — $3,7 \cdot 10^{-19}$ Дж (2,3 эВ). Однако, несмотря на это, при относительно высоких температурах существование дефектов является энергетически выгодным. Дело в том, что введение дефектов не только увеличивает внутреннюю энергию кристалла, но и увеличивает его энтропию. Таким образом, для заданной термодинамической температуры T свободная энергия $F = E - TS$ минимальна при некоторой концентрации дефектов. Последняя определяется балансом энергетической и энтропийной составляющих F .

В общем случае кристалл содержит и дефекты по Френкелю, и дефекты по Шоттки. Однако преобладают те нарушения, для образования которых требуется меньшая энергия.

Предположим, что имеется лишь один тип дефектов, например, дефекты по Френкелю. Кроме того, будем считать, что: 1) объем кристалла не зависит от температуры; 2) дефекты не зависят друг от друга; 3) частоты колебаний атомов в решетке не зависят от наличия вакансий или междоузельных атомов.

Обозначим E_F — энергию образования пары Френкеля, а N и N' — числа атомов и междоузлий в кристалле.

Пусть при определенной термодинамической температуре T из узлов в междоузлия перешло n атомов и, следовательно, возникло столько же вакансий. Образование дефектов сопровождается разупорядочением расположения атомов в кристалле и приводит к увеличению энтропии кристалла S :

$$S = \kappa_B \ln W, \quad (3.1)$$

где κ_B — постоянная Больцмана, W — термодинамическая вероятность, представляющая собой число способов, которыми может быть осуществлено данное состояние системы. В теории точечных дефектов эту энтропию часто называют конфигурационной, так как она связана с перераспределением атомов в