

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

твердом теле. Число способов, которыми n вакансий может быть распределено по N узлам, определяется выражением

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.2)$$

Аналогично запишем число способов, которыми n атомов могут быть размещены по N' междоузлиям:

$$W' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \quad (3.3)$$

Увеличение конфигурационной энтропии в результате образования дефектов Френкеля определяется следующим выражением:

$$S = \kappa_B [\ln W + \ln W'] = \kappa_B \left[\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \right] \quad (3.4)$$

Используя приближенную формулу Стирлинга, которая при больших значениях x может быть записана в виде

$$\ln x! \approx x(\ln x - 1),$$

вместо (3.4) получим

$$S = \kappa_B [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] + \kappa_B [N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n]. \quad (3.5)$$

Если на образование одного дефекта по Френкелю затрачивается энергия E_F , то увеличение внутренней энергии кристалла при образовании n дефектов составит

$$E = n E_F. \quad (3.6)$$

Запишем теперь выражение для свободной энергии

$$F = n E_F - \kappa_B T \{ [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] + [N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n] \}. \quad (3.7)$$

В состоянии теплового равновесия свободная энергия должна быть минимальна по отношению к изменению n , т. е. должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0. \quad (3.8)$$

После минимизации свободной энергии, определяемой выражением (3.7), и соответствующих преобразований получим

$$E_F = \kappa_B T \ln \left(\frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \right) \quad (3.9)$$

или

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp\left(-\frac{E_F}{\kappa_B T}\right). \quad (3.10)$$

Отсюда находим число пар Френкеля:

$$n = \sqrt{(N-n)(N'-n)} \exp\left(-\frac{E_F}{2\kappa_B T}\right). \quad (3.11)$$

Если учесть, что $n \ll N$ и $n \ll N'$, то

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_F}{2\kappa_B T}\right). \quad (3.12)$$

Если за N и N' принять соответственно число узлов и междоузлий, приходящихся на единичный объем, например, на 1 см^3 , то n в (3.11) и (3.12) представляет собой концентрацию пар Френкеля. Очевидно, что концентрация пар Френкеля равна нулю при $T=0 \text{ К}$ и экспоненциально растет с температурой.

Аналогичный термодинамический расчет может быть проведен и для вычисления концентрации дефектов по Шоттки. Изменение свободной энергии кристалла, содержащего N атомов и n вакансий, в этом случае составит

$$F = nE_V - \kappa_B T \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.13)$$

где E_V — энергия образования вакансии. Используя формулу Стирлинга и условие (3.8), получим

$$E_V = \kappa_B T \ln \frac{N-n}{n}. \quad (3.14)$$

Отсюда при $n \ll N$ находим

$$n = N \exp\left(-\frac{E_V}{\kappa_B T}\right). \quad (3.15)$$

В отличие от соотношения (3.12) здесь в энергии активации нет множителя $1/2$. При вычислении концентрации пар Френкеля он появляется из-за учета одновременного образования дефектов двух типов в равных количествах.

Оценим относительную долю вакансий $V = \frac{n}{N}$, например, для меди при термодинамической температуре 1000 К . Энергия образования вакансии в меди составляет $\sim 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Из (3.15) следует, что

$$V = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_V}{\kappa_B T}\right) \approx 10^{-5}.$$

Это означает, что при данных условиях одна вакансия приходится примерно на 10^5 узлов решетки.

При выводе выражений (3.12) и (3.15) предполагалось, что колебания атомов в решетке не зависят от наличия вакансий или междоузельных атомов. Однако ясно, что вблизи вакансии или междоузельного атома происходит некоторое искажение структуры. Вследствие этого частоты колебаний атомов в искаженных областях могут отличаться от частот колебаний в ненарушенной части кристалла. Чтобы учесть это, при вычислении свободной энергии кроме конфигурационной энтропии вводят еще один энтропийный член — *термическую (или тепловую) энтропию* S_T , характеризующую число равновероятных способов, которыми энергия кристалла может быть распределена между колебаниями с различными частотами.

Если вблизи вакансии имеется z ближайших соседних атомов с частотой колебаний $\nu' < \nu$, то при наличии n вакансий в кристалле возникает $3nz$ осцилляторов с частотой ν' и $3N - 3nz$ осцилляторов с частотой ν . Расчет показывает, что увеличение тепловой энтропии в этом случае (при образовании n вакансий) составляет

$$S_T = 3 \kappa_B z \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right). \quad (3.16)$$

Учитывая (3.16) при записи выражения для свободной энергии и проведя расчет, аналогичный описанному выше, получим выражение для концентрации дефектов по Шоттки

$$n = N \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^{3z} \exp \left(- \frac{E_V}{\kappa_B T} \right). \quad (3.17)$$

Аналогично для концентрации дефектов по Френкелю

$$n = \sqrt{NN'} \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^{3z} \exp \left(- \frac{E_F}{2\kappa_B T} \right). \quad (3.18)$$

Оценка значений коэффициентов $(\nu/\nu')^{3z}$ для некоторых кристаллов была сделана Моттом. Оказалось, например, что $(\nu/\nu')^{3z} \approx 64$ для NaCl.

При значительной концентрации вакансий в кристалле происходит их объединение в дивакансии, тривакансии и более сложные комплексы. Таким образом, могут образоваться и микропустоты (поры). Объединение вакансий в вакансионные комплексы вызывается условиями термодинамического равновесия системы, поскольку энергия полывакансий всегда меньше энергии образования составляющих их моновакансий на энергию связи последних в комплексе. Так, например, энергия образования дивакансии E_{V_2} меньше энергии образования двух вакансий, а именно

$$E_{V_2} = 2E_V - E_c, \quad (3.19)$$

где E_c — энергия связи вакансий в дивакансии.

Обозначим n_2 число образовавшихся дивакансий. Если координационное число равно z , то имеется $Nz/2$ соседних пар узлов решетки в кристалле, по которым n_2 дивакансии могут быть распределены следующим числом способом:

$$W = \frac{\left(\frac{Nz}{2}\right)!}{\left(\frac{Nz}{2} - n_2\right)! n_2!} \quad (3.20)$$

Используя тот же прием, что и при выводе формул (3.12), (3.15) без учета тепловой энтропии, получим

$$n_2 = \frac{Nz}{2} \exp\left(-\frac{E_{V_2}}{\kappa_B T}\right) \quad (3.21)$$

Принимая во внимание (3.19), найдем соотношение между концентрацией дивакансий и концентрацией моновакансий:

$$V_2 = \frac{n_2}{N} = \frac{z}{2} e^{-\frac{2E_V}{\kappa_B T}} e^{\frac{E_c}{\kappa_B T}} = \frac{z}{2} V^2 e^{\frac{E_c}{\kappa_B T}} \quad (3.22)$$

Таким образом,

$$\frac{V_2}{V} = \frac{z}{2} V e^{\frac{E}{\kappa_B T}} \quad (3.23)$$

Здесь, как и ранее, $V = \frac{n}{N}$ обозначена относительная концентрация вакансий, а V_2 — относительная концентрация дивакансий.

Из (3.23) следует, например, что для ГЦК-решетки, где $z=12$, соотношение между концентрациями двух типов дефектов может быть записано так:

$$\frac{V_2}{V} = 6 V \exp\left(\frac{E_c}{\kappa_B T}\right) \quad (3.24)$$

Здесь множитель 6 представляет собой число независимых ориентаций комплекса в решетке.

Аналогично тому, как было получено выражение для концентрации дивакансий, можно получить соответствующие формулы для любого комплекса вакансий или междоузельных атомов:

$$V_2 = \frac{n_2}{N} = C_2 V^2 e^{\frac{E_{c_2}}{\kappa_B T}}$$

$$V_3 = \frac{n_3}{N} = C_3 V^3 e^{\frac{E_{c_2}}{\kappa_B T}} e^{\frac{E_{c_3}}{\kappa_B T}}$$

$$V_4 = \frac{n_4}{N} = C_4 V^4 e^{\frac{E_{c_2}}{\kappa_B T}} e^{\frac{E_{c_3}}{\kappa_B T}} e^{\frac{E_{c_4}}{\kappa_B T}} \quad (3.25)$$

где E_{c_2} , E_{c_3} и т. д. — дополнительные энергии связи. Например, E_{c_3} — дополнительная энергия связи комплекса из трех дефектов по сравнению с энергией связи комплекса из двух дефектов. Комбинаторные множители C_2 , C_3 и т. д. находят путем подсчета числа независимых ориентаций каждого комплекса.

В реальных кристаллах всегда имеются примеси чужеродных атомов. При наличии точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов) возможно образование комплексов дефект-примесь. Естественно, что образование таких комплексов определяется как концентрацией примеси, так и концентрацией дефектов. В условиях термического равновесия концентрацию таких комплексов можно определить таким же методом, каким мы пользовались при рассмотрении вакансий и дивакансий. Так, для концентрации комплексов вакансия — атом примеси в узле имеем

$$\frac{C}{I_0 - C} = z V \exp\left(\frac{E_c}{\kappa_B T}\right). \quad (3.26)$$

Здесь C и I_0 обозначены концентрации комплексов и атомов примеси, выраженные в атомных долях; z — координационное число атома примеси; E_c — энергия связи вакансии с атомом примеси.

В энергию связи дефекта с примесью входят две основные составляющие: энергия электростатического взаимодействия между примесью и дефектом и изменение энергии деформации вокруг примесного атома. Если атом примеси отличается по размеру от атома растворителя, то деформация окружающей его области может быть уменьшена при помещении дефекта рядом с этим атомом. Следует ожидать, что вакансии будут притягиваться к зонам сжатия, а междоузельные атомы — к зонам растяжения. Расчет энергии связи дефекта и примеси представляет собой сложную задачу.

3.4. ТЕПЛОВЫЕ ДЕФЕКТЫ В БИНАРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В бинарных кристаллах, например простейшего типа АВ, дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки могут возникать как в подрешетке А, так и в подрешетке В. При этом возможно