

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

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

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

образование следующих типов точечных дефектов: 1) вакансии в подрешетке А; 2) вакансии в подрешетке В; 3) парные дефекты (вакансия и междоузельный атом) в подрешетке А; 4) парные дефекты в подрешетке В; 5) атомы подрешетки А, попавшие в междоузлия подрешетки В; 6) атомы подрешетки В, внедренные в междоузлия подрешетки А; 7) атомы подрешетки А, попавшие в вакансии подрешетки В; 8) атомы подрешетки В, занимающие вакансии подрешетки А.

Таким образом, даже в простейших бинарных соединениях состав дефектов значительно сложнее, чем в элементарных кристаллах. Количество различных дефектов в бинарных кристаллах становится еще большим, если имеются примесные атомы и существует возможность комплексообразования.

Предположим, что в кристалле бинарного соединения АВ нет примесных атомов и имеется  $n_{iA}$  междоузельных атомов в подрешетке А,  $n_{iB}$  междоузельных атомов в подрешетке В и соответственно  $n_{vA}$  и  $n_{vB}$  вакансий.

Воспользовавшись приемом, который был использован при выводе выражения для концентрации дефектов по Френкелю в элементарных кристаллах, и полагая, что в каждой подрешетке концентрация вакансий равна концентрации междоузельных атомов, получим

$$n_{iA} = n_{vA} = \sqrt{2} N_A \exp\left(-\frac{E_{iA} + E_{vA}}{\kappa_B T}\right); \quad (3.27)$$

$$n_{iB} = n_{vB} = \sqrt{2} N_B \exp\left(-\frac{E_{iB} + E_{vB}}{\kappa_B T}\right). \quad (3.28)$$

Здесь  $E_{iA}$ ,  $E_{vA}$ ,  $E_{iB}$ ,  $E_{vB}$  — энергия образования междоузельных атомов и вакансий в подрешетках А и В;  $N_A$  и  $N_B$  — концентрации атомов в каждой подрешетке. Формулы (3.27) и (3.28) получены без учета изменения термической энтропии, связанного с изменением частот колебаний атомов при возникновении дефектов.

Выше отмечалось, что в ионных кристаллах обычно возникают не парные дефекты по Френкелю, а дефекты по Шоттки. Так, например, в щелочно-галоидных кристаллах вакансия аниона (т. е. «отсутствие отрицательного заряда») действует как эффективный положительный заряд. Поскольку кристалл в целом должен оставаться электронейтральным, концентрации положительных и отрицательных вакансий должны быть равны. Однако при наличии в кристалле электронов или дырок, а также при образовании сложных дефектов, такое равенство не является обязательным.

Электроны принимают участие, например, в образовании так называемых *центров окраски* в щелочно-галоидных кристал-

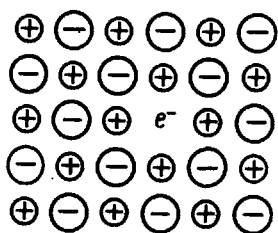


Рис. 3. 6.  $F$ -центр в щелочно-галогидном кристалле

лах. Простейший такой центр —  $F$ -центр\*, изображен на рис. 3.6. Он представляет собой анионную вакансию, которая, имея эффективный положительный заряд, удерживает при себе свободный электрон. Этот электрон может появиться в кристалле, например, в результате ионизации избыточного атома щелочного металла. Такой  $F$ -центр вызывает появление полос поглощения в видимой области спектра. В результате этого бесцветный щелочно-галогидный

кристалл становится окрашенным.

Точечные дефекты в ионных кристаллах оказывают большое влияние на электропроводность. Электропроводность щелочно-галогидных кристаллов обусловлена движением заряженных точечных дефектов — вакансий, междоузельных собственных или примесных ионов. Поэтому ее называют ионной проводимостью. Изучение ионной проводимости позволяет получать информацию о концентрации и состоянии точечных дефектов.

### 3.5. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечные дефекты, возникающие при облучении кристаллов быстрыми частицами (нейтронами, протонами, электронами), а также осколками деления ядер и ускоренными ионами, получили название *радиационных дефектов*. В отличие от тепловых радиационные точечные дефекты термодинамически неравновесны, так что после прекращения облучения состояние кристалла не является стационарным.

Рассмотрим механизм возникновения радиационных дефектов при облучении кристаллов нейтральными и заряженными быстрыми частицами. Прохождение частиц через кристалл сопровождается сложными процессами, среди которых основными являются следующие:

- 1) упругие столкновения быстрых частиц с ядрами атомов кристалла;
- 2) возбуждение электронных оболочек атомов кристалла и их ионизация;
- 3) ядерные превращения — переход части атомов в кристалле в радиоактивное состояние и превращение их после радиоактивного распада в примесные центры.

В зависимости от природы быстрых частиц, их энергии, а также от характера связи атомов и других свойств облучаемого кристалла одни процессы могут преобладать над другими.

\* От немецкого die Favbe — цвет, окраска.