

Лекция 1

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Многие твердые тела имеют кристаллическое строение, которое характеризуется ближним и дальним порядком. Понятие ближнего порядка включает кристаллохимическую характеристику ближайшего окружения данного атома — координационное число, форму координационного многогранника, расстояние между атомами, тип химической связи. Ближний порядок может иметь место не только в кристаллах, но и аморфных телах, стеклах. Дальний порядок представляет строго правильную трехмерную повторяемость расположения структурных частиц (атомов, ионов, молекул) и является свойством кристаллического строения.

Однозначно заданное периодическое расположение структурных частиц с дальним порядком можно представить только в идеальном кристалле. Идеальным кристаллом называют такой неограниченный кристалл, в котором все узлы решетки заняты собственными атомами (ионами, молекулами) в невозбужденном состоянии, все междоузлия свободны, а единственным видом теплового движения являются колебания частиц в узлах решетки. Узел решетки — это среднее по времени значение координат центров тяжести частиц. Поэтому колебания частиц в идеальном кристалле совместимы с периодичностью пространственного расположения узлов решетки, хотя мгновенное расположение самих частиц в кристалле при $T > 0$ К не является идеально периодическим.

Относительное движение частиц в узлах решетки можно описать колебанием гармонического осциллятора. Причем каждый атом принимается за три осциллятора, поскольку атом может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Энергия одномерного гармонического осциллятора

Очевидно, при увеличении температуры энергия фононов возрастает. Вследствие флуктуации энергии всегда существует некоторая вероятность того, что отдельные атомы получают энергию, достаточную для создания локальных нарушений кристаллической решетки. Поэтому с увеличением температуры одновременно возрастают энергия колебательного движения атомов в узлах решетки, термодинамическая вероятность состояния и энтропия кристалла. Возрастание последних двух функций является прежде всего следствием неравномерного распределения энергии по структурным частицам.

Неравномерность в распределении энергии может вызвать появление электронных дефектов — электронов проводимости и дырок. Электронные дефекты, как и фононы, относятся к энергетически возбужденным состояниям кристаллической решетки и не изменяют способа заполнения узлов решетки.

1.1. Электронные дефекты. Электроны и дырки

Электрон как дефект в твердом теле может иметь смысл только в системах с локализованными валентными электронами, т. е. в кристаллах с ионным или ковалентным типом связи. В металлах большая часть валентных электронов делокализована и они не рассматриваются как дефекты.

По энергетическому состоянию электроны в кристаллах с преимущественно ковалентным или ионным типом связи группируются в две широкие зоны: валентную зону и зону возбужденных состояний (зону проводимости), которые отличаются содержанием энергии и разделены зоной запрещенных состояний. Вещества, обладающие шириной запрещенной зоны от 0,1 до 3,0 эВ, относят к полупроводникам. Следует отметить, что верхний предел ширины запрещенной зоны чисто условный и вещества с шириной запрещенной зоны 3,0 эВ в зависимости от внешних условий могут проявлять свойства полупроводника или диэлектрика.

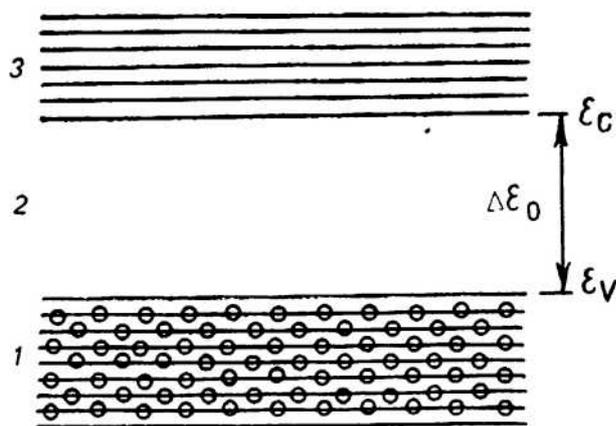


Рис. 1.1. Энергетическая зонная схема для идеального кристалла:
1 - валентная зона; 2 - запрещенная зона; 3 - зона проводимости;

Вакантный электронный уровень в валентной зоне полупроводника, возникающий после удаления электрона, называется положительной дыркой или просто дыркой. Положительную дырку можно отождествить с ненасыщенной связью, которая способна перемещаться по кристаллу за счет заполнения ее электронами соседних атомов. Эстафетное движение электронов обычно трактуют как перемещение дырки, имеющей положительный заряд, равный заряду электрона. При возвращении электрона из зоны проводимости в валентную зону происходит его объединение с дыркой и электронные дефекты исчезают, элиминируются. Распределение по энергетическим уровням электронов при малых концентрациях описывается статистикой Максвелла — Больцмана, при больших концентрациях — статистикой Ферми — Дирака. Концентрация электронов проводимости, равная концентрации дырок в собственном (беспримесном) полупроводнике, при установившемся равновесии между их генерированием и рекомбинацией может быть вычислена по формуле

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРНИЦЫНА

довольно большие и рыхлые образования. Экситоны при движении могут рождать и поглощать фононы, рассеиваться на них, изменяя при этом свою энергию. Они являются эффективными переносчиками энергии в кристалле и более устойчивы при низких температурах. При повышении температуры экситоны диссоциируют на свободные электроны и дырки. Но даже при низких температурах (порядка 2—20 К) в зависимости от зонной структуры кристалла время жизни экситона составляет от 10^{-8} до 10^{-2} с. Например, время жизни экситонов в кремнии и германии при низких температурах составляет около 10^{-4} с.

Экситоны могут локализоваться на других дефектах и примесях в кристалле, тогда время их жизни увеличивается. При изменении энергии экситон либо диссоциирует на электрон и дырку, либо исчезает как дефект, переходя в состояние с более низким уровнем энергии, соответствующее положению электрона в валентной зоне.

1.3. Структурные дефекты и их классификация

Под структурными дефектами понимают энергетически возбужденные состояния кристаллической решетки, предполагающие изменение способа заполнения узлов решетки. Они образуются как во время роста кристаллов, так и при изменении параметров окружающей среды — температуры, давления, состава газовой среды и т. д.

По размерному признаку структурные дефекты делят на макроскопические и микроскопические. Макроскопические дефекты — трещины, царапины, включения другой фазы — по величине значительно превосходят расстояние между соседними атомами в кристалле. Микроскопические дефекты, сравнимые с расстояниями между соседними атомами, исследуются различными сложными инструментальными методами: электронной микроскопией, рентгеновской топографией, микрокатолюминесцентным анализом и др.

В зависимости от термодинамических характеристик структурные дефекты классифицируют на равновесные и неравновесные. В присутствии равновесных дефектов до определенных концентраций снижается свободная энергия кристалла. В состоянии термодинамического равновесия концентрация равновесных дефектов выше нуля и возрастает при повышении температуры кристалла. Неравновесные дефекты повышают свободную энергию кристалла, и их концентрация при равновесии равна нулю.

Малая подвижность и продолжительное время жизни структурных дефектов позволяют описывать их с помощью геометрических моделей и классифицировать по чисто геометрическому признаку, а именно по числу измерений, в которых нарушения структуры кристалла простираются на расстояния, превышающие характерный параметр решетки. По геометрическому признаку структурные дефекты делят на четыре группы: 1) точечные (нульмерные), 2) линейные (одномерные), 3) поверхностные (двумерные) и 4) объемные (трехмерные) дефекты.

К точечным дефектам относят вакансии, междоузельные атомы и атомы в чужих узлах. Последний вид дефектов в беспримесных кристаллах 1 характерен только для соединений. Так, в кристалле АВ часть атомов А может занимать узлы, где должны быть атомы В, и наоборот, некоторое число атомов В может размещаться в узлах (чужих) подрешетки А.

Первопричиной образования структурных точечных дефектов являются

локальные флуктуации энергии.

Кроме собственных точечных дефектов, когда нарушения связаны с изменениями положения атомов основного вещества, различают и примесные точечные дефекты, обусловленные присутствием чужеродных атомов, которые могут размещаться в узлах и междоузлиях кристалла.

К линейным дефектам относят протяженные дефекты, длина которых может достигать размера кристалла, а поперечные размеры не превышают одного или нескольких межатомных расстояний. Такие дефекты могут создаваться скоплением точечных дефектов — вакансий или междоузельных атомов. Однако цепочки точечных дефектов нестабильны и время их жизни ограничено. Устойчивыми, стабильными в кристалле являются дислокации, т. е. линейные дефекты типа обрыва или сдвига атомных слоев. Различают два предельных вида дислокаций — краевые и винтовые. Другие виды дислокаций можно рассматривать как сочетание этих двух видов.

Поверхностные дефекты простираются в двух измерениях, сравнимых с размерами кристалла, а в третьем — составляют несколько параметров решетки. Различают внешнюю и внутренние поверхности кристалла. К внутренним поверхностям относят границы отдельных блоков и границы отклонения от нормальной для данного кристалла последовательности в расположении атомных слоев в виде дефектов упаковки.

Объемные дефекты во всех трех измерениях значительно превосходят параметр решетки. К ним относятся фигуры, роста кристалла в виде пирамид, спиральных ступенек, двойников. Объемные дефекты могут проявляться как локальные отклонения химического состава кристалла (например, включения инородной твердой или газообразной фазы либо захваченного растворителя при выращивании кристалла из раствора). Объемный дефект может быть представлен локальными нарушениями состава без образования другой фазы за счет отклонения от стехиометрического состава, неравномерным распределением примеси и участками с другой кристаллографической ориентацией.

Механические повреждения поверхности также рассматриваются как объемные дефекты (сколы, трещины, царапины). Все структурные дефекты могут рождаться во время роста кристалла или в результате различных воздействий на него. Присутствие дефектов в кристалле существенно изменяет его структурно-чувствительные свойства: электропроводность, химическую реакционную способность, скорость самодиффузии, диффузию примесей и др.

1.4. Метод атомных структурных элементов и символика точечных дефектов

Регулярное расположение частиц в кристаллической решетке обусловлено силами межатомного взаимодействия, которые в свою очередь определяются природой химической связи. Однако в подавляющем большинстве случаев природа химической связи неоднозначна (например, имеет смешанный ионно-ковалентный характер) и выявить ее весьма сложно. Это обстоятельство затрудняет создание модельных представлений образования дефектов, а также учет эффективных зарядов дефектов.

Перспективным методом рассмотрения дефектных структур кристаллов является метод атомных структурных элементов, развитый Крёгером и Винком.

Метод Крёгера — Винка основан на предположении, что все кристаллы (простые вещества, соли, оксиды и др.) построены из незаряженных атомов, а не ионов. Какие-либо ограничения на тип химической связи при этом не накладываются. Принято считать, что нормальные узлы кристаллической решетки имеют нулевой эффективный заряд, а выделяемые из решетки структурные элементы кристалла электрически нейтральны.

Под структурными элементами кристалла следует понимать нормальные компоненты (атомы), занимающие узлы кристаллической решетки, свободные междоузлия, а также дефекты, например, атомы в чужих узлах, вакансии, атомы в междоузлиях и др. Каждый структурный элемент характеризуется эффективным химическим потенциалом.

Для обозначения структурных элементов были предложены различные символы. В настоящее время широкое распространение получила символика Крёгера — Винка: для обозначения структуры элементов используются химические символы и заглавные буквы латинского алфавита, а положение структурного элемента отмечают нижним индексом. Например, в кристаллах соединения АВ A_A обозначает атом А в узле А, т. е. нормальный узел в подрешетке А; B_B — то же для элемента В; V_i — свободное междоузлие.

В кристаллах с точечными дефектами различного рода отклонения от нормального расположения атомов обозначаются следующим способом: A_B , B_A , M_A , M_B — атомы в чужих узлах, где М — примесный атом; V_A , V_B — незанятые узлы, или вакансии, в подрешетках элементов А и В соответственно; A_i , B_i , M_i — атомы А, В и М в междоузлиях.

Свободные электроны обозначаются как e' , а дырки — как h' . Верхние индексы — штрих и точка указывают на эффективный отрицательный и положительный заряды.

Структурные элементы кристалла могут быть ионизованными. Например, при захвате атомным дефектом одного или более электронов образуются отрицательно заряженные центры, которые обозначаются как V'_A , V''_A и т. д., где штрихи указывают на эффективный отрицательный заряд. При отрыве электронов от дефекта или связывании им дырок возникают такие центры, как A'_i , $A'_B V'_B$ и т. д. Дефекты первого типа называются акцепторами электронов, а второго — донорами. Если наряду с заряженными дефектами есть и нейтральные, то их нейтральность предлагается отмечать крестиком, например V^*_B .

Пользуясь данной символикой, структурные элементы стехиометрического кристалла NaCl можно представить как Na^*_{Na} , Cl^*_{Cl} и V^*_i , а кристалла InSb — как In^*_{In} , Sb^*_{Sb} , и V^*_i , хотя типы химических связей в них различны.

В кристаллах NaCl могут быть созданы вакансии V^*_{Na} и V^*_{Cl} которые при взаимодействии между собой ионизируются в результате перехода электрона.

Концентрации атомных дефектов обозначают символом в квадратных скобках, например, $[M^*_i]$ — концентрация междоузельных атомов или $[V_B]$ — концентрация заряженных вакансий в подрешетке атомов В. Концентрацию электронов проводимости принято обозначать через n и дырок — через p .

В кристаллах встречаются и более сложные дефекты, образованные в результате взаимодействия двух и более точечных дефектов. Их символика аналогична символике одиночных точечных дефектов.

Лекция 2

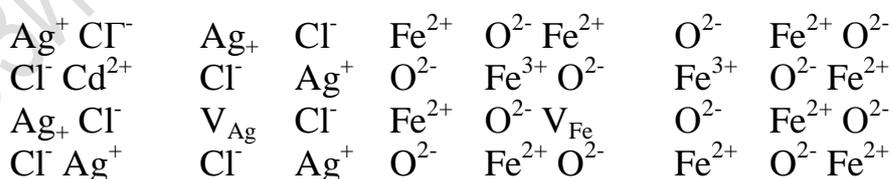
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

2.1. Виды вакансий и их свойства

Вакансии представляют собой узлы решетки, в которых отсутствуют атомы. По происхождению вакансии бывают трех видов: термические, структурные и стехиометрические.

Термические, или тепловые, вакансии образуются в кристаллах в результате тепловых колебаний составных частей решетки. Средняя энергия этих колебаний даже при высоких температурах недостаточна для выхода атома из узла решетки. Однако вследствие флуктуации энергии часть атомов с повышенной энергией может покинуть узлы решетки и перейти в междоузлия или на поверхность кристалла. Вероятность данного процесса возрастает при повышении температуры кристалла. Под действием тепловых флуктуаций в реальном кристалле постоянно зарождаются и исчезают вакансии. По мере повышения температуры концентрация вакансий возрастает. Максимальная концентрация тепловых вакансий достигается при температуре плавления кристалла и зависит от термодинамических параметров — энергии активации образования вакансий, изменения энтропии кристалла. При понижении температуры избыточная концентрация вакансий уменьшается за счет их выхода на поверхность кристалла или осаждения на других дефектах.

Структурные вакансии образуются в кристаллах с преимущественно ионным типом связи в присутствии примесных атомов (ионов) более высокой валентности. Структурные вакансии могут возникать как в катионной, так и анионной подрешетке. Атомами с повышенной валентностью могут быть не только чужеродные (примесные) атомы, но и атомы основного вещества в более высоком валентном состоянии. В этом случае структурные вакансии называют нестехиометрическими, так как при изменении валентности части атомов в одной из подрешеток кристалла химического соединения изменяется соотношение атомов в кристалле, т. е. образуется кристалл нестехиометрического состава. Примером структурных вакансий в примесном кристалле могут служить вакансии в подрешетке серебра (V_{Ag}), в кристалле $AgCl$ с примесью кадмия Cd_{Ag} . Примером нестехиометрических вакансий являются катионные вакансии в кристаллах вюстита (FeO), где часть атомов железа переходит в трехвалентное состояние:



Структурные вакансии, как и термические, существенно влияют на свойства кристаллов. Известно, например, что структурные вакансии резко уменьшают теплопроводность, участвуют в процессах диффузии и ионной проводимости, смещают область существования данной фазы. Эти вакансии могут образовывать комплексы (дивакансии и т. д.). Наиболее вероятный комплекс с участием структурных вакансий — комплекс вакансия — иновалентный ион. Термин «структурные» для данного вида вакансий оправдан тем, что они являются элементами структуры и не могут коагулировать с образованием пор или оседать на других дефектах без изменения химического состава. Поэтому количество

структурных вакансий определяется содержанием иновалентных атомов, т. е. концентрацией твердого раствора, или установившимся в результате окислительно-восстановительных процессов соотношением между числом атомов, одного сорта, находящихся в различных валентных состояниях. Это соотношение должно соответствовать минимуму свободной энергии системы при заданных условиях. Концентрация структурных вакансий может заметно превышать концентрацию тепловых вакансий.

Стехиометрические вакансии возникают в кристаллах из-за несоответствия структурного типа решетки химическому составу сложного соединения. Например, некоторые соединения типа $A^{II} B_2^{III} C_4^{IV}$ ($ZnIn_2Te_4$; $CdAl_2Se_4$; $HgGa_2Te_4$ и др.) кристаллизуются в структурах, производных от структуры сфалерита (ZnS). Поскольку в таких соединениях отношение числа катионов к числу анионов не равно единице, как этого требует структура типа сфалерита, возникают вакантные узлы в катионной подрешетке, наличие которых связано с выполнением условия стехиометрии.

Концентрация стехиометрических вакансий может превышать 15 % от числа узлов данного типа, тогда как концентрация тепловых вакансий измеряется величиной порядка 1 %. Присутствие стехиометрических вакансий расширяет область существования твердых растворов на основе сложного соединения, уменьшает твердость кристаллов, снижает подвижность носителей тока в полупроводниках. Стехиометрические вакансии нейтральны и не могут ионизоваться. Это обусловлено тем, что в сторону стехиометрической вакансии не направлены электронные орбитали соседних атомов, как в случае тепловых и структурных вакансий. Стехиометрические вакансии не могут быть удалены из кристалла.

2.2. Междоузельные атомы

В междоузлиях кристаллической решетки могут размещаться как собственные атомы кристалла, так и примесные. Внедрение атомов в междоузлия наиболее вероятно в кристаллах с рыхлой решеткой, т. е. с малыми координационными числами (6, 4, 3).

В кристаллах с плотной упаковкой образование междоузельных атомов маловероятно. Так, для кристаллов меди с координационным числом 12 отношение концентрации собственных междоузельных атомов к концентрации вакансий при 1000 К составляет 10^{-39} .

В междоузлиях легче располагаются примесные атомы с малыми атомными радиусами (Li, B, H, N, C), а также атомы, обладающие поляризующим действием.

Если в кристалле содержатся разные типы междоузлий (например, тетраэдрические и октаэдрические), то образование междоузельных атомов вероятнее по более просторным междоузлиям (например, по октаэдрическим). Это определяется меньшими затратами энергии на искажение решетки.

2.3. Нейтральные и заряженные дефекты.

Электронейтральность

Как известно, в ионных кристаллах катионам и анионам может быть приписан определенный заряд. В частности, ионы хлора в узлах решетки хлорида натрия имеют

заряд 1—. Вместе с тем во многих соединениях истинные заряды атомов ниже их валентности и зависят от электроотрицательности атомов другого компонента. Например, заряд атома натрия в соединениях NaCl, NaBr, NaI составляет соответственно 0,92; 0,83; 0,75 величины заряда электрона, а атома кислорода в соединениях CaO, SrO, BaO соответственно 1,20; 1,22 и 1,48 величины заряда электрона.

Точечные дефекты также могут быть нейтральными или заряженными, и при рассмотрении можно было бы учитывать их истинные заряды. Однако для записи реакций дефектов удобнее рассматривать не истинный заряд, а заряд на дефектах относительно совершенного кристалла. Этот относительный заряд называется эффективным зарядом дефекта.

Если в кристалле имеются вакансии, то истинные заряды каждого из отсутствующих атомов или их части могут и не быть локализованы на соответствующих вакансиях. Рассмотрим, например, образование вакансии V_B в кристалле соединения типа АВ (BaO). В этом случае из узла кристалла удаляется атом В, а два электрона остаются в кристалле. Если оба электрона локализованы на вакансии V_B , то она имеет истинный заряд 2^- , который совпадает с зарядом соответствующего узла решетки в совершенном кристалле. Эффективный заряд такой вакансии V_B равен нулю. Это так называемая нейтральная вакансия, которая записывается как V_B^* . Однако один или оба электрона, локализованные на вакансии, могут быть возбуждены и удалены из вакансии, которая станет, таким образом, однократно или дважды ионизованной. Поскольку электроны удаляются, ионизованная вакансия иона будет иметь эффективный положительный заряд.

Для обозначения эффективного и истинного зарядов используются разные символы. Истинные заряды обычно обозначаются знаком «+» или знаком «—», а эффективные заряды — верхними индексами: точкой — для положительных и штрихом — для отрицательных. Например, однократно и дважды ионизованные вакансии атомов В записываются соответственно как V_B^{\cdot} и $V_B^{\prime\prime}$, а атомов А — как V_A^{\cdot} , V_A^{\prime} .

Внедренные в междоузлия атомы металлов могут иметь эффективный положительный заряд и записываться как M_{i^-} или M_i^{\cdot} . Междоузельные анионы часто несут эффективный отрицательный заряд, например Cl_i^{\prime} .

Эффективным зарядом обладают также примесные ионы, замещающие основные ионы в узлах решетки и имеющие заряд, который отличается по величине от заряда замещенных ионов. Если заряд основного иона металла меньше, чем заряд примесного катиона, то эффективный заряд последнего положителен. В противном случае эффективный заряд примесного замещающего катиона отрицателен, например Al_{zn}^{\cdot} и Li_{zn}^{\prime} .

Точечные дефекты с противоположными эффективными зарядами могут взаимодействовать за счет кулоновского притяжения, и если заряды равны, то результирующий заряд комплекса равен нулю.

Для того чтобы кристалл был электронейтральным, сумма всех эффективных положительных зарядов должна быть равна сумме всех отрицательных зарядов. Этот принцип электронейтральности основополагающий при рассмотрении равновесия дефектов и оценке концентраций дефектов в кристаллах. Электронейтральность кристалла достигается путем компенсации эффективных зарядов атомных или электронных дефектов зарядами дефектов противоположного знака. Условие электронейтральности выражается равенствами

$$N=p; [V'_A]=[V_B]; n+[V'_A]=[D_B]+P.$$

2.4. Энергия образования точечных дефектов

Образование точечных дефектов всех видов требует затрат энергии, величина которой зависит от различных факторов: типа химической связи, структуры кристаллов, присутствия других дефектов.

Энергия образования точечного дефекта определяет концентрацию данного вида дефекта в кристалле. Чтобы вычислить энергию образования вакансии, представим все элементарные стадии ее образования. Из объема кристалла мысленно удалим атом, который для сохранения массы кристалла разместим на его поверхности. Причем атом не может быть помещен в случайное место на поверхности, чтобы не изменить величину поверхностной энергии, а должен попасть в излом ступеньки незавершенной атомной плоскости. Данное кристаллографическое положение называется полукристаллическим. Оно самовоспроизводится, возобновляется каждый раз, когда к излому ступеньки присоединяется или от него отрывается (в пар или в объем кристалла) атом. Таким образом, это единственное место на поверхности кристалла, присоединение к которому атома не изменяет величину поверхности кристалла.

Рассмотрим случай для простой кубической структуры. Представим атом в виде маленького кубика, который помещен в угол излома ступеньки. При этом он заменяет площадь трех невидимых граней излома площадью своих трех видимых граней (рис. 2.1). Если каждый атом

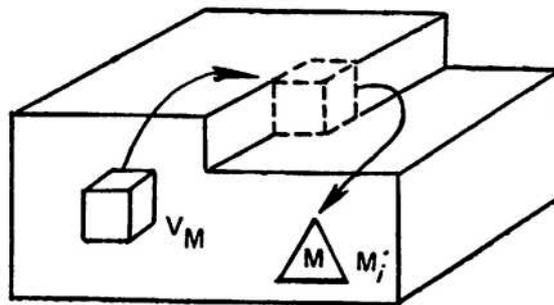


Рис. 2.1. Схема образования вакансии и междоузельного атома (M_i)

структуры в объеме связан с соседними атомами P связями, то для полного удаления его из кристалла необходимо разорвать P связей. Чтобы поместить удаляемый атом в излом ступеньки, необходимо вновь восстановить $P/2$ связей. Следовательно, всего должно быть разорвано $P/2$ связей. Для простой кубической структуры число P равно 6.

При удалении атома из узла происходит перестройка решетки вокруг вакансии, в результате которой дефект стабилизируется, т. е. его энергия уменьшается. Такая перестройка носит в основном электронный характер.

В полупроводниках стабилизация дефекта происходит в результате взаимодействия между разорванными связями. В ионных кристаллах образование вакансии, т. е. удаление иона из узла решетки, эквивалентно введению равного по величине заряда другого знака, что приводит к сильной поляризации валентных электронов соседних ионов. Происходит, конечно, и некоторое смещение атомов решетки, т. е. релаксация решетки. Так, в ионных кристаллах при удалении положительного иона возникают силы отталкивания, действующие на соседние отрицательные ионы, а более удаленные положительные ионы слабее притягиваются,

в результате чего вакансии расширяются. Смещение ионов ограничивается тремя координационными сферами, а увеличение объема вакансии не превышает нескольких десятых долей ионного объема. В ковалентных и металлических кристаллах происходит сжатие вакансии вследствие взаимодействия неспаренных электронов атомов у вакансии.

Таким образом, энергия образования вакансии E_V представляет энергию, необходимую для того, чтобы атом, находящийся внутри кристалла, переместить на его поверхность без изменения поверхностной энергии кристалла с учетом энергии релаксации решетки.

Количественный учет всех энергетических затрат при образовании вакансии рассмотрим на примере образования ее в ионном кристалле типа MX , где M — металл, а X — неметалл. Процесс образования вакансий в катионной подрешетке можно разделить на три стадии:

$M_M = M_{\Gamma} + V_M$; ε_1 — сублимация из объема кристалла (I);

$M_{\Gamma} + V_M = M_M$; ε_2 — осаждение на поверхности кристалла (II);

релаксация атомов вокруг вакансии и поляризация решетки, ε_3 (III).

Таким образом, энергия образования вакансии будет равна $E_V = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$. Отметим, что энергия решетки ионного кристалла $E_{\text{реш}}$ необходимая для разрушения его по реакции определяется по формуле Борна:

однородного материала с диэлектрической постоянной χ . За радиус сферической полости был принят радиус положительного иона R_+ . Существование заряда в полости приводит к поляризации материала вокруг нее. Энергия поляризации рассчитывается по уравнению

Таким образом, за счет поляризации энергия образования вакансии уменьшается на

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

катионных вакансий.

Приведенный расчет энергии образования вакансий применим только для ионных кристаллов, энергию кристаллической решетки которых можно рассчитывать по уравнению Борна. Для кристаллов с неионной связью энергия кристаллической решетки может быть рассчитана из кругового процесса Борна — Габера и использована для вычисления энергии образования вакансий. Рассчитанная таким образом энергия образования вакансий в кристаллах кремния $E_{V_{Si}} \sim 2,3$ эВ, германия — $E_{V_{Ge}} \sim 2,0$ эВ, а для большинства металлов составляет ~ 1 эВ.

Энергией образования междоузельного атома E_i называется величина энергии, которая необходима для переноса атома из полукристаллического состояния на поверхности кристалла в междоузлие. Междоузельный атом можно представить как сферу атомного объема, внедренного в полость малого начального радиуса в матрице. Внедренная сфера обычно более жесткая, чем окружающая матрица, и производит значительную деформацию последней. Смещение соседних с междоузельным атомом достигает 20 % межатомного расстояния. Упругая энергия, запасаемая в решетке благодаря такому сильному искажению, велика и дает основной вклад в величину энергии образования междоузельного атома. Особенно большие искажения происходят в плотноупакованных решетках, например в металлах. Но в ковалентных кристаллах с меньшими координационными числами междоузельные атомы должны легче находить место для внедрения. Следовательно, энергия их образования и объемное расширение должны быть меньше, чем в металлах.

В ионных кристаллах энергия E_i меньше для положительных ионов, чем для анионов, поскольку, как правило, радиус катионов меньше радиуса анионов. Она также меньше для ионов с более высокой поляризующей способностью. Последним объясняется образование междоузельных ионов Ag_i в кристаллах $AgBr$, тогда как в кристаллах $NaCl$ с малой поляризующей способностью ионов натрия преобладают вакансии V'_{Na} и V_{Cl}

Лекция 3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

3.1. Правила запрета при взаимодействии точечных дефектов

Структурные дефекты кристалла как самостоятельные элементы могут взаимодействовать между собой. При этом происходит исчезновение исходных и образование новых дефектов. Возможны процессы, когда и в ненарушенной решетке возникают дефекты или при взаимодействии они исчезают, элиминируют. Кристаллы с дефектами во многих отношениях аналогичны растворам электролитов. Эта аналогия лежит в основе так называемого метода квазихимических реакций, состоящего в том, что к процессам, в которых участвуют дефекты кристаллической решетки, применяется закон действия масс.

Для записи уравнений реакций дефектов существует ряд правил, применение которых вызвано необходимостью учета возникновения или исчезновения структурных элементов кристалла, учета относительного числа узлов решетки, материального баланса реакции и общей электронейтральности кристалла.

Изменение числа структурных элементов. При реакции дефектов общее число структурных элементов может изменяться, что должно учитываться при составлении уравнения. Например, на поверхности кристалла ZnO при повышенных температурах протекает реакция

Электронейтральность. Уравнения реакций дефектов должны отражать электронейтральность кристалла. Заряженные дефекты могут исчезать или возникать, но общий эффективный заряд кристалла до и после реакции должен равняться нулю. Например, $M_i + V'_M = M^*_M + V^*_i$. При составлении частных уравнений реакций заряженных дефектов необходимо, чтобы общий эффективный заряд при этом был одинаков до и после реакции.

3.2. Комплексы точечных дефектов

При взаимодействии точечные дефекты одного или разных видов могут объединяться в пары и более сложные комплексы. Силами, действующими между дефектами, могут быть электростатические силы для заряженных дефектов, а также упругие искажения решетки.

На больших расстояниях взаимодействие между дефектами в ионных кристаллах носит кулоновский характер, а при сближении определенную роль играют короткодействующие упругие силы. За счет объединения в группы или комплексы снижается энергия точечных дефектов. Простейший комплекс образуется при взаимодействии двух вакансий, который называют дивакансией, или двойной вакансией. Энергия связи дивакансии в разных решетках колеблется от 0,05 до 2,0 эВ. Образование дивакансий можно представить, как обратимую химическую реакцию $V_1 + V_2 \leftrightarrow V_{12}$.

Комплексы вакансий обозначают символом вакансии с соответствующим индексом, а другие комплексы обозначают заключенными в круглые скобки комбинированными символами, используемыми для обозначения простых дефектов. Комплексы дефектов могут быть ионизованы. Эффективные заряды их обозначаются так же, как и заряды простых дефектов, например $(V_A A_i)^*$ или $(Li O_{Si})'$, $(V_M F_M)'$. Эффективные заряды составляющих простых дефектов внутри скобок обычно не указывают. Интересно отметить, что как нейтральные, так и ионизованные простые дефекты можно представить в виде комплексов с электроном или дыркой. Например, ионизованную вакансию меди, с одной стороны, можно рассматривать как комплекс, образующийся по реакции $V^*_{Cu} + e' = V'_{Cu}$, а с другой — в реакции $V'_{Cu} + A = V^*_{Cu}$ нейтральная вакансия V^*_{Cu} рассматривается как комплекс.

Концентрация комплексов зависит от характера взаимодействия и термодинамических условий. При взаимном притяжении простых дефектов она будет больше, чем при хаотическом распределении, а при взаимном отталкивании — меньше.

Свойства комплексов вакансий были подробно изучены в кристаллах кремния. Энергия связи двух вакансий в кремнии составляет около 1,6 эВ. По типу электрической активности дивакансия кремния является амфотерным центром и может находиться в зарядовых состояниях V_2, V^*_2, V'_2, V''_2 . Считают, что из шести разорванных связей у атомов ближайшего окружения дивакансии четыре связи попарно замыкаются, стягивая при этом атомы друг к другу. Атомы на противоположных концах дивакансии имеют неспаренные электроны, дающие вклад в сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для зарядовых состояний V_2 и V'_2 .

Кроме дивакансий в кремнии удалось идентифицировать другие многовакансионные комплексы, образующиеся после бомбардировки тяжелыми ядерными частицами (быстрые нейтроны, ионы и т. д.). Установлено, что

тривакансии в кремнии представляют собой цепочку из трех вакансий, вытянутую в направлении $\langle 100 \rangle$, а зарядовое состояние при наблюдении методом ЭПР соответствует V'_3 .

Тетравакансия V_4 может существовать в виде планарной конфигурации в плоскостях (110) и (111) в состояниях V'_4 и V''_4 .

Конфигурация пентавакансии V_5 непланарная. Ближайшим окружением пентавакансий являются 12 атомов. Образование больших скоплений вакансий может быть термодинамически невыгодно, так как это связано с уменьшением энтропии кристалла. Поэтому в кристалле устанавливается равновесие между простыми и сложными комплексами дефектов. В гранцентрированных кубических решетках (ГЦК) простое объединение трех вакансий неустойчиво. Было показано, что энергетически выгоднее образование комплекса из четырех вакансий по вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом, попавший сюда при небольшом перемещении из узла решетки, находящегося в одной из вершин тетраэдра. Тетраэдрический комплекс малоподвижен и может служить центром присоединения других вакансий, образуя таким образом лакуны и кластеры. Образование кластеров наблюдается в кристаллах кремния с малой плотностью дислокаций.

Вакансии; и междоузельные атомы могут образовывать устойчивые комплексы с атомами растворенного элемента (примеси). Такое взаимодействие обусловлено, во-первых, упругим притяжением и, во-вторых, уменьшением энергии вследствие перераспределения электронов. В кристаллах кремния возможно образование комплексов из вакансий с атомами замещения P_{si} , As_{si} ; Sb_{si} , B'_{si} , Al'_{si} , C^*_{si} , Ge^*_{si} .

Комплекс атома замещения с вакансией характеризуется значительной подвижностью. Вакансия в таком комплексе может мигрировать не только путем заполнения ее примесными атомами, но и соседними атомами основного вещества. Причем перемещение примесного атома в решетке может происходить только с участием в обмене местами соседних атомов основного вещества с вакансией. Чередование обмена местами вакансии и растворенного атома внутри комплекса и соседних атомов основного вещества обуславливает быструю миграцию атомов растворенного элемента.

Образование комплексов атом замещения — вакансия играет двоякую роль: во-первых, обеспечивается быстрая диффузия атомов этого растворенного элемента и, во-вторых, уменьшается доля свободных вакансий и их участие в других диффузионных процессах.

Взаимодействие междоузельного атома с нормальным узлом решетки приводит к образованию конфигурации из двух междоузельных атомов, называемой расщеплением, или гантелью. Расчеты показывают, что гантель в направлении $\langle 100 \rangle$ образуется в ГЦК решетке при взаимодействии междоузельного атома в октаэдрической пустоте с атомом в центре грани в направлении $\langle 100 \rangle$.

В решетках с плотной упаковкой под действием одного междоузельного атома возможны смещения многих узловых атомов в определенном направлении. Такой комплекс называется краудионом. В краудионе цепочка из $(n+1)$ атомов уместается на отрезке, где в нормальном положении должны были находиться n атомов. Краудион может легко двигаться вдоль своей оси эстафетным перемещением атомов. Образование краудионов наблюдалось в щелочных металлах с объемно центрированной кубической решеткой (ОЦК).

Атомные дефекты образуют также комплексы с электронными дефектами.

Наиболее изученными из них являются F-, V-центры и др. Они образуются в щелочногалогидных кристаллах при нагревании последних в парах щелочных металлов, а также при облучении кристаллов рентгеновскими лучами. F-центр представляет нейтральную анионную вакансию в ионном кристалле: $V_x^* = F\text{-центр}$. Ионизация F-центров протекает по реакции $V_x^* = V_x + e'$ и требует затраты энергии в кристаллах NaCl 1,99 эВ, KCl — 2,28 эВ и KBr— 1,67 эВ.

F-центры иногда рассматривают как комплекс, образованный по реакции $V_x + e' = V_x^*$. Ассоциация F-центров приводит к образованию M-центров. Например, в кристалле KCl $2V_{Cl}^* = (V_{Cl})_2^*$. В кристаллах KCl как F-, так и M-центры обладают донорными свойствами, обусловленными ионизацией $V_{Cl}^* = V_{Cl} + e'$ и $(V_{Cl})_2^* = (V_{Cl})_2 + e'$.

Нейтральные катионные вакансии называют V-центрами, которые можно рассматривать как продукт взаимодействия заряженной вакансии с дыркой $V_M + h = V_M^*$. В ионных кристаллах V-центры обладают акцепторными свойствами, способными захватывать электроны по реакции $V_M + e' = V_M^*$.

F-центры и другие вакансионные комплексы обладают оптической активностью. Они являются центрами окраски в щелочно-галогидных кристаллах и действуют как центры свечения в кристаллах люминофоров.

3.3. Экспериментальные методы определения концентрации термических вакансий

Концентрацию термических вакансий определяют по изменению свойств кристалла, которые чувствительны к присутствию вакансий. Например, удельный объем и линейные размеры кристалла увеличиваются пропорционально возрастанию концентрации вакансий. Вакансии рассеивают электроны проводимости, что увеличивает электросопротивление кристалла.

Данные прямого метода определения концентрации вакансий можно получить, если сравнить относительное удлинение образца при нагревании ($\Delta L/L$) относительным изменением периода решетки ($\Delta a/a$). Удлинение образца при повышении температуры происходит за счет увеличения периода решетки, которое пропорционально температуре кристалла и определяется рентгенографически, и за счет увеличения числа узлов решетки, т. е. увеличения концентрации вакансий, которая растет по экспоненте. Отметим, что общее увеличение длины образца может быть точно измерено оптическими методами. Утроенная разность между относительным приростом длины и относительным увеличением периода решетки составляет величину равновесной концентрации вакансии при заданной температуре:

$$n/N = 3(\Delta L/L - \Delta a/a) \quad (3.4)$$

Умножение на три необходимо, чтобы перейти от изменений линейных размеров к изменениям на единицу объема.

Несмотря на простоту формулы для определения концентрации вакансий таким методом, использование ее связано с экспериментальными трудностями. Это обусловлено тем, что существенные различия между относительным удлинением образца и относительным изменением периода решетки наблюдаются лишь при высоких температурах (~1000 K), а измерения при этих же условиях длины образца и периода решетки сопряжены со значительными ошибками.

Можно использовать косвенный метод определения концентрации вакансий,

сущность которого состоит в вычислении энергии активации образования вакансий по температурной зависимости электросопротивления образца. Этот метод обычно используется при исследовании металлов. При невысоких температурах сопротивление металла растет линейно с температурой за счет рассеяния электронов на колебаниях атомов решетки. При высоких температурах экспериментальные точки не укладываются на прямую и дают положительные отклонения от нее (ΔR). Если считать, что добавочное электросопротивление ΔR при каждой температуре возникает вследствие рассеяния носителей на образующихся вакансиях и пропорционально их концентрации, то $\Delta R \sim e^{-E_v/kT}$, а

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

кристаллах NaCl: ($V'_{Na} + V_{Cl}$).

- Катионные вакансии и междоузельные катионы ($V'_M + V'_i$), или дефекты Френкеля. Например, в кристаллах AgBr: ($V'_{Ag} + A'_{gi}$). Возможно и обратное сочетание: анионные вакансии и анионы в междоузлиях ($V'_X + V'_i$).

Например, в кристаллах CsCl: ($V'_{Cl} + Cl'_i$). Такая разупорядоченность называется дефектом анти-Френкеля и встречается в кристаллах реже, чем дефекты Шоттки и Френкеля.

- Сочетание атомов, расположенных в «чужих» узлах решетки ($M'_X + X'_M$), которые называют ми дефектами. Например, в кристаллах SnTe: ($Sn'_{Te} + Te'_{sn}$).

Кристаллы с дефектами Шоттки содержат катионные и анионные вакансии в эквивалентных количествах, которые образуются по реакции $0 = V^*_M + V^*_X$. Разупорядоченность такого типа часто встречается в щелочно-галогидных кристаллах и не ограничивается относительными размерами атомов. Термические вакансии в кристаллах простых веществ, например в металлах, также называют дефектами Шоттки. Следует отметить, что образование дефектов Шоттки не может происходить внутри кристалла без присутствия двумерных или одномерных дефектов и идет на внешних и внутренних поверхностях или на дислокациях с последующей диффузией вакансий до достижения равновесия. Присутствие в кристалле катионных и анионных вакансий снижает плотность кристалла, увеличивает скорость диффузии по узлам решетки. При анализе энергетических состояний вакансий установлено, что различие в положении энергетических уровней вакансий совпадает с изменением энергии для процесса взаимной ионизации $V^*_M + V^*_X = V^*_{M+X}$. В случае, когда уровень V'_M лежит ниже уровня V'_X , комбинация из заряженных вакансий представляет устойчивое состояние (рис. 3.1).

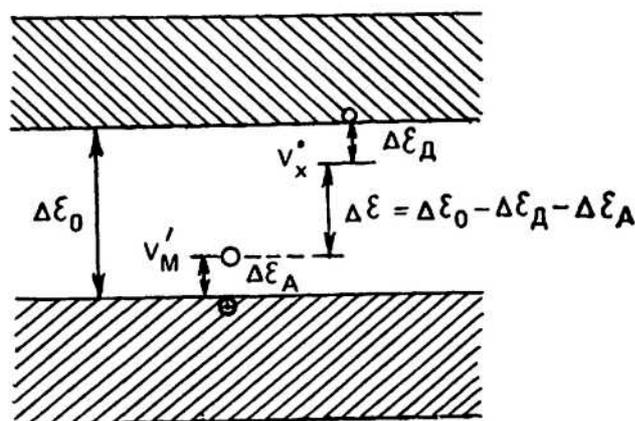


Рис. 4.1. Положение энергетических уровней вакансий в кристалле соединения MX

В кристаллах с дефектами Френкеля в равных концентрациях содержатся вакансии и междоузельные ионы. Процесс разупорядочения соответствует реакции $M^*_M + V^*_i = M^*_{i+} + V^*_M$ и далее $M^*_{i+} + V^*_M = M_i + V_M$. В отличие от дефектов Шоттки дефекты Френкеля могут образовываться непосредственно внутри кристалла. Вероятность их образования зависит от соотношения размеров ионов и их поляризующего действия. В междоузлия могут легче перейти катионы с малым радиусом, обладающие сильным поляризующим действием. Поляризуемость анионов должна быть большой. Типичным примером кристаллов с дефектами Френкеля являются кристаллы AgBr. Ионные радиусы Ag^+ и Br^- равны соответственно 0,113 и 0,196 нм, а поляризуемость ионов брома составляет

$4,99 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ и ионов серебра — $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$.

Дефекты Френкеля возможны и в кристаллах простых веществ с рыхлыми решетками, например в решетке типа алмаза. Процесс антиструктурного разупорядочения протекает по реакции $M^*_M + V^*_X = M^*_X + V^*_M$

Дефекты рассматриваемого типа возможны в кристаллах соединений, в которых размеры и электроотрицательности составляющих их атомов близки. Они также типичны и для интерметаллических соединений, таких как Mg_2Sn , $AuCu$, $FeAl$, $FeNi_3$, $AgMg$ и т. д.

При возникновении антиструктурной разупорядоченности свободная энергия уменьшается за счет ионизации дефектов." Если X — более электроотрицательный атом, то ионизация соответствует процессу $M^*_X + X^*_M = M'_X + X'_M$. Между заряженными дефектами возможно образование комплексов по реакции $M'_X + X'_M = (M_X X_M)^*$, что сопровождается снижением свободной энергии.

4.2. Химические потенциалы точечных дефектов и закон действия масс

Химический потенциал любого компонента системы определяется как производная свободной энергии Гиббса по числу частиц этого компонента при постоянных количествах других компонентов, а также P и T:

электрохимическим потенциалом, который учитывает величину заряда и электростатический потенциал. Электрохимический потенциал заряженного дефекта определяется термодинамическим выражением

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ