

ОЛІХ О.Я.

**ДЕФЕКТИ В
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ
КРИСТАЛАХ**

Київ - 2016

Рецензенти
д-р фіз.-мат. наук, проф.
д-р фіз.-мат. наук, проф.

*Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету
(протокол №3 від 21 листопада 2011 року)*

О.Я. Оліх

Дефекти в напівпровідникових та діелектричних кристалах. — К.:

У посібнику розглянуто експериментальні передумови виникнення квантової механіки та принципи побудови її математичного апарату, зокрема, основи операторного числення. Докладно викладено питання, які стосуються нестационарного та стаціонарного рівнянь Шрьодінгера, фізичного змісту хвильової функції. Проаналізовано співвідношення невизначеностей Гайзенберга та принцип доповнювальності Бора. Розглянуто закономірності руху частинки у центрально-симетричному полі, і як окремий випадок, кулонівському полі. Наведено приклади розв'язку ряду типових задач, а також задачі для самостійного розв'язку.

Для студентів природничих факультетів університетів.

ЗМІСТ

Вступ. Дефекти в кристалічних тілах	4
1. Типи кристалів	4
2. Класифікація дефектів	13
3. Короткий огляд впливу дефектів на властивості кристалів.....	14

1 Дефекти в кристалічних тілах

1.1 Типи кристалів

За час свого розвитку людство поступово пройшло шлях від звичайного пристосування до природних умов та використання лише найбільш очевидних властивостей оточуючих предметів до свідомих спроб змінити навколишнє середовище до своїх потреб та практичного застосування речей, створених штучно і відсутніх у природі. Зокрема, останні десятиріччя значна увага приділяється створенню нових матеріалів із цілком визначеними, передбаченими властивостями. Для розв'язку подібної задачі необхідні як цілковитий контроль над внутрішньою структурою новоутворених речовин, так і знання взаємозв'язку цієї структури з певними властивостями. Саме інформація про шляхи впливу атомної структури на різноманітні характеристики матеріалів дозволяють не тільки свідомо використовувати властивості існуючих природних та синтетичних матеріалів, а й вказувати шляхи їх зміни у потрібному напрямі.

Матеріали з кристалічною структурою займають одне з найважливіших місць у сучасній науці та техніці. Визначальною особливістю кристалічних тіл є те, що їх атоми розташовані строго закономірно та періодично. Про таке правильне розташування люди здогадувались досить давно, спостерігаючи правильну форму природних кристалів. Прямий доказ же був отриманий у 1912 р., коли німецький фізик Макс фон Лауе відкрив явище дифракції рентгенівських променів у кристалах.

Подібне розташування атомів в кристалі пов'язане з тим, що зі всіх можливих конфігурацій атомів, які оточують певний атом, найменшою потенціальною енергією буде характеризуватися лише одна. Атоми в макроскопічному тілі розташовуються таким чином, щоб кожен з них знаходився в подібному найбільш енергетично вигідному положенні. Це, в свою чергу, можливо коли атоми створюють періодичну структуру – кристалічну ґратку. Періодичність означає, що якщо у точці простору з радіус-вектором $\mathbf{R}(x, y, z)$ знаходиться атом, то в точках з

$$\mathbf{R}'(x', y', z') = \mathbf{R}(x, y, z) + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ - некопланарні вектори, n_1, n_2, n_3 – довільні цілі числа) також обов'язково мають бути розташовані атоми; водночас в усіх інших позиціях, які не задовольняють умові (1.1), атоми мають бути відсутні. Місце розташування атомів називаються вузлами кристалічної ґратки.

Вектори \mathbf{a}_i з найменшою довжиною називаються основними векторами кристалічної ґратки. Залежно від співвідношення довжин цих векторів та кутів між ними розрізняють сім сингоній. Враховуючи можливі місця розташування атомів виділяють 14 основних типів кристалічних ґраток, які називаються ґратками Браве.

Для створення стійкої конфігурації між сусідніми атомами мають діяти як сили притягання так і відштовхування, тобто залежність потенціальної енергії взаємодії сусідніх атомів від відстані між ними має мати вигляд, подібний до наведеного на Рис. 1.1,а, крива 1.

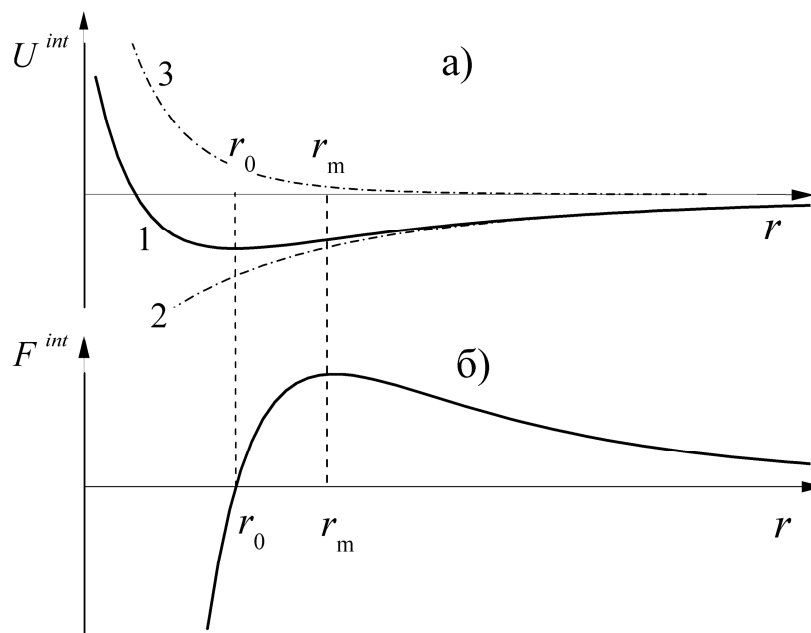


Рис. 1.1 Залежність потенціальної енергії (а) та сили взаємодії (б) атомів від відстані між ними.

В області $0 < r < r_0$ домінує відштовхування, в області $r > r_0$ – притягання; загальну залежність потенціальної енергії можна уявити як суму потенціалів відштовхування (крива 3) та притягання (крива 2). Якщо ж енергія взаємодії лише б збільшувалась (зменшувалась) при зменшенні відстані, тобто між атомами діяла лише сила відштовхування (притягання), то утворення стійкої структури було б неможливе.

З іншого боку, якщо б потенціальна енергія взаємодії залежала б лише від відстані між атомами, то кристалічна ґратка могла бути лише або гранецентрованою кубічною, або гексагональною щільноупакованою. Насправді сила взаємодії атомів залежить також і від їх взаємного розташування (від валентних кутів). Як наслідок, часто енергетично більш вигідними виявляються кристалічні структури з іншою симетрією. Іншою причиною появи різноманітних кристалів є те, що енергія багатоатомної структури (структури) не є сумою енергій взаємодії окремих пар атомів.

Кристалічні ґратки класифікують не лише за симетрією, але й залежно від частинок, розташованих у вузлах та за характером сил взаємодії між ними. Останні способи класифікації тісно пов'язані між собою і тому ми зупинимось лише на можливих типах зв'язків, які виникають у кристалах. Основними типами хімічного зв'язку є а) іонний або гетерополярний; б) ковалентний або гомеополярний; в) ван-дер-ваальсівський; г) металевий.

Іонний зв'язок. У вузлах іонних кристалів знаходяться позитивно та негативно заряджені іони, утворені за рахунок переходу електронів від одного атома до іншого. Такий перерозподіл заряду відбувається через те, що внаслідок електростатичного притягання між різнойменними іонами загальна енергія системи виявляється меншою, ніж у випадку нейтральних атомів, тобто подібний процес є енергетично вигідним. Сили відштовхування при малих відстанях між атомами зумовлені відштовхуванням ядер та електронних оболонок. Окрім кулонівської взаємодії при цьому також варто врахувати, що при перекритті хвильових функцій електронів деякі з них внаслідок принципу Паулі вимушені перейти на більш високі енергетичні рівні, збільшуючи загальну енергію системи. Повна енергія взаємодії описується формулою:

$$U^{\text{int}} = \frac{A}{r^B} - \alpha_M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.2)$$

де e – елементарний заряд; ϵ_0 – діелектрична стала, α_M – стала Маделунга, яка визначається геометрією кристалу, її поява викликана необхідністю врахування взаємодії іона з багатьма сусідами; Z_I – заряд іона в одиницях e ; A та B – константи для даного матеріалу. Константу B називають показником Борна; щоб потенціал міжатомної взаємодії

мав форму кривої 1 на Рис. 1.1, достатньо щоб $B > 1$. Для реальних іонних кристалів B знаходиться в межах від 9 до 11.

Типовим прикладом речовин з іонним зв'язком є лужно-галоїдні сполуки (NaCl, KCl, NaF, KBr, RbBr, CsI тощо). Такі кристали, як правило, мають структуру або подібну до структури NaCl (Рис. 1.2), або CsI (Рис. 1.3). Кристал NaCl можна уявити як дві гранецентровані кубічні (ГЦК) ґратки, вміщені одна в одну і зсунуті вздовж ребра куба на половину його довжини. Кожна з цих ґраток утворена іонами різного типу. На одну елементарну комірку NaCl припадає 4 іони Na^+ та 4 іони Cl^- . Координаційне число (кількість найближчих рівновіддалених сусідніх атомів) для іонів обох типів однакове, $N_k^{\text{Na}} = N_k^{\text{Cl}} = 6$.

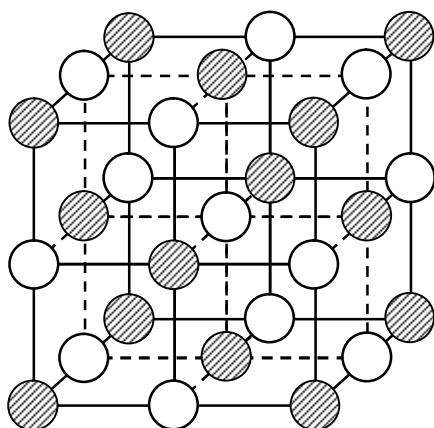


Рис. 1.2 Структура типу NaCl.
Різним кольором позначено
іони різного знаку.

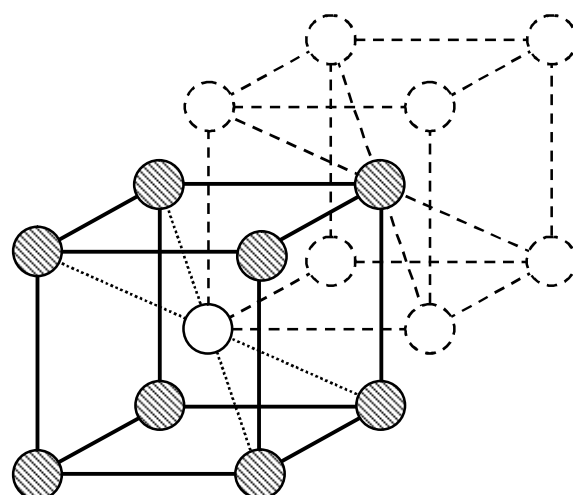


Рис. 1.3 Структура типу CsI.
Різним кольором позначено
іони різного знаку.

Структура кристалу CsI – об'ємоцентрована кубічна (ОЦК). У вершинах цього кубу розташовані іони одного типу, а в центрі – іншого. Зрозуміло, що вибір того, які іони розташовані і центрі, а які - у вершинах є неоднозначним. Інший спосіб опису цієї структури – дві примітивні кубічні ґратки, утворені іонами різного типу і зміщені одна відносно одної на половину просторової діагоналі. Елементарна комірка CsI вміщує лише 2 іони (по одному іону Cs^+ та I^-), координаційне число становить $N_k^{\text{Cs}} = N_k^{\text{I}} = 8$.

Ковалентний зв'язок. У вузлах кристалів з подібним зв'язком знаходяться атоми. При зближенні атомів їх електронні хмари перекриваються, змінюється розподіл електронної густини і загальна

енергія системи змінюється на величину середньої енергії кулонівської взаємодії. У класичному розгляді ця енергія завжди позитивна і збільшується при зменшенні r , тобто має виникати відштовхування. При квантово-механічному розгляді завдяки специфічним особливостям поведінки тотожних частинок (ферміонів) виявляється, що енергія взаємодії може виявитись від'ємною: її можна подати у вигляді суми двох доданків, один з яких класичний і завжди додатний, а другий носить назву обмінної енергії і його абсолютна величина та знак залежать від взаємної орієнтації спінів електронів. Характерними особливостями ковалентного зв'язку є насиченість та просторова направленість. Наприклад, атом вуглецю може створювати чотири ковалентні зв'язки, причому, якщо має місце sp^3 -гібридизація електронних орбіталей, то спрямовані вони тетраедрично під кутом 109.5° один до одного.

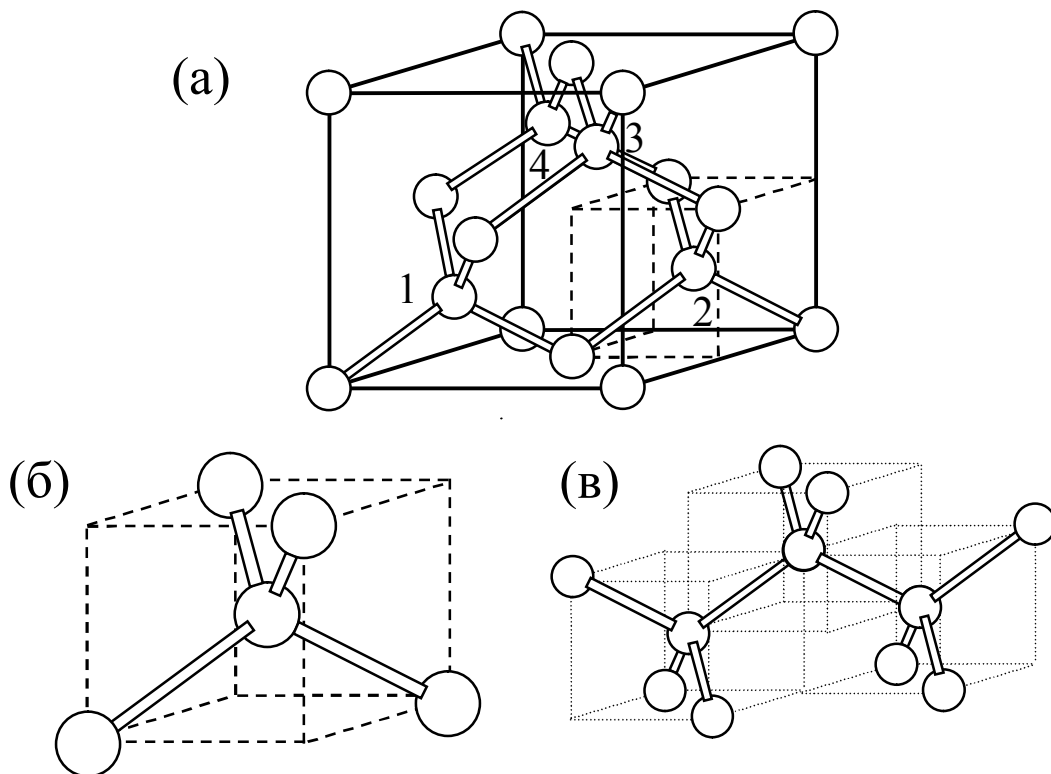


Рис. 1.4 Структура алмазу (а). Частина структури алмазу (б), розмноженням якої отримано ще одне представлення алмазоподібної ґратки (в). Подвійними лініями позначено ковалентні зв'язки.

Ковалентний зв'язок спостерігається в кристалах хімічних елементів, прикладом яких можуть бути алмаз, кремній, германій. До речі, всі ці кристали мають однаковий тип ґратки – так звану

алмазоподібну ґратку (див. Рис. 1.4,а), яку можна уявити у вигляді двох ГЦК-ґраток, вміщених одна в одну і зсунутих вздовж просторової діагоналі на чверть її довжини. На Рис. 1.4,а атоми, пронумеровані від 1 до 4, відносяться до іншої ГЦК ґратки, ніж всі інші; розташовані вони на відстані у чверть просторової діагоналі куба від його вершини. Координаційне число для атомів такої ґратки $N_k = 4$, чотири ж ковалентні зв'язки утворює кожен атом такої структури з найближчими сусідами. Так на Рис. 1.4,а для атомів 1-4 всі найближчі сусіди також зображені, тому для цих внутрішніх атомів показані і напрямки ковалентних зв'язків. На одну комірку, зображену на Рис. 1.4,а припадає 8 атомів. Проте вибір елементарної комірки такої структури неоднозначний, найменш можливе число атомів в одній комірці – 2.

Поряд з наведеним на Рис. 1.4,а існують й інші способи зображення алмазоподібної структури. Наприклад, на Рис. 1.4,а пунктиром виділена восьма частина куба, окремо зображена на Рис. 1.4,б. Це також куб зі стороною вдвічі меншою ніж у початкової комірки у чотирьох вершинах якого та у центрі містяться атоми. Кожен атом у вершині одночасно розташований у центрі іншого подібного куба. Як наслідок, відповідно транслюючи зображення на Рис. 1.4,б можна отримати інший вигляд алмазоподібної ґратки, наведений на Рис. 1.4,в. Надалі в даній роботі будуть використовуватись обидва типи зображень.

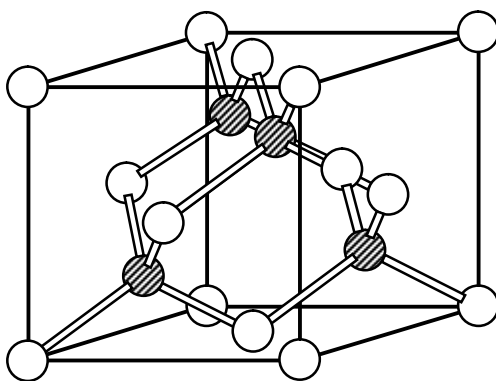


Рис. 1.5 Структура сфалериту. Кульками різного кольору позначено атоми різного типу.

Між двома крайніми випадками суто іонного чи суто ковалентного зв'язку знаходяться проміжний випадок змішаного зв'язку, який зустрічається в кристалах багатьох хімічних сполук. В цьому випадку при перекритті електронних хмар також виникає обмінна взаємодія, але завдяки відмінності атомів-компонентів сполуки, сумарна електронна хмара виявляється несиметричною і обидва атоми вже не можна

вважати електрично нейтральними. Відповідно, зв'язок між ними буде частково іонний, частково ковалентний. Одними з найпоширеніших структур, які утворюють речовини зі змішаним зв'язком є сфалерит та вьюрцит.

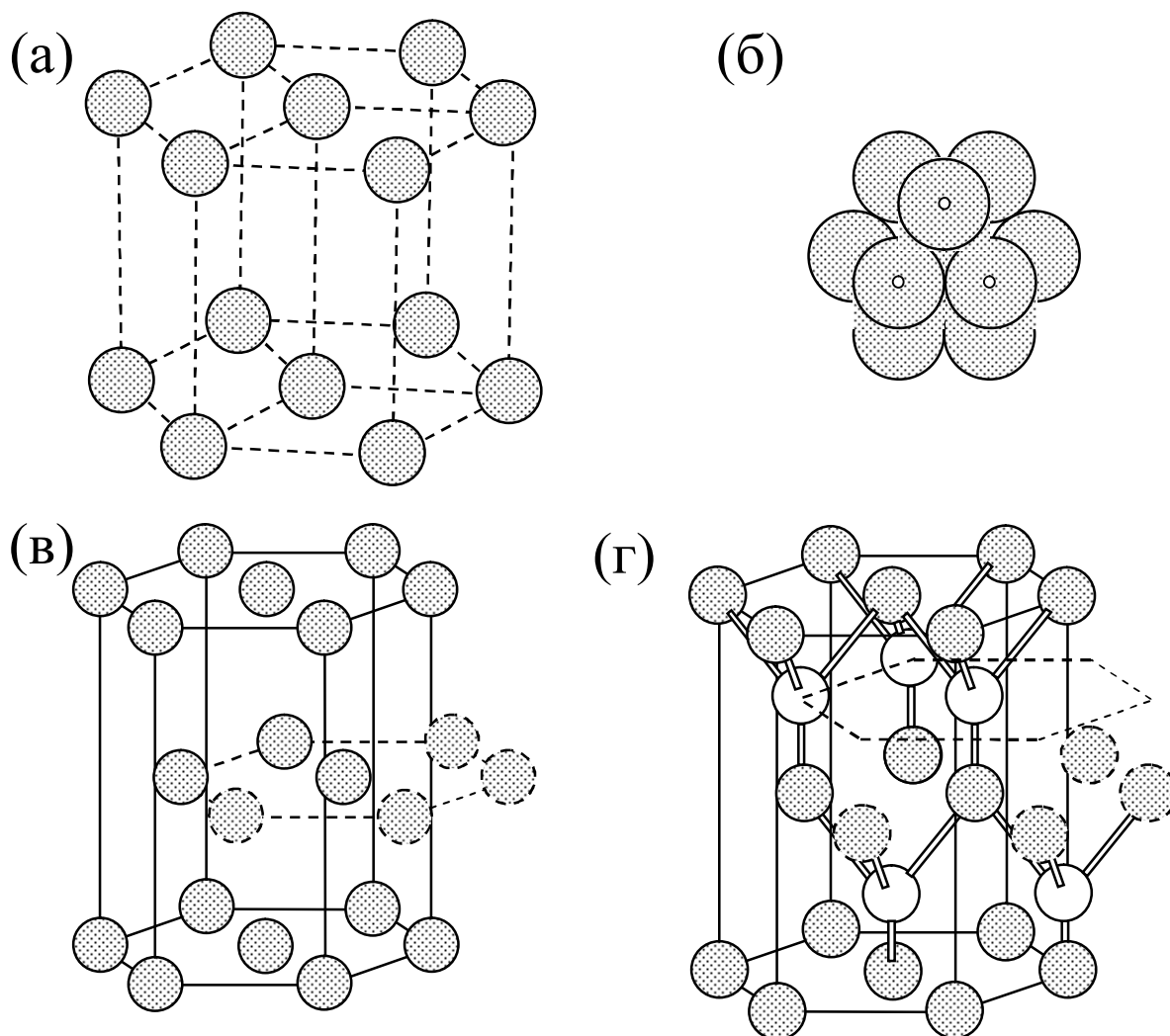


Рис. 1.6 а) потроєна гексагональна комірка; б) розташування атомів у сусідніх шарах у випадку щільного гексагонального пакування; в) структура гексагональної щільно упакованої ґратки; пунктиром позначено атоми, що перебувають за межами даної комірки; г) структура вьюрциту; кульки різного кольору - атоми різного типу, подвійні лінії - ковалентні зв'язки.

Розташування атомів у структурі сфалериту (яку ще називають структурою цинкової обманки) наведено на Рис. 1.5. Фактично це аналог структури типу алмазу, відмінність полягає лише в тому, що різні ГЦК підґратки утворені атомами різного типу. Така симетрія

характерна як для напівпровідникових сполук A_3B_5 (InSb, GaAs, GaP, GaSb, InP, InAs, AlP, AlAs...), так і A_2B_6 (BeS, BeSe, BeTe, ZnTe, CdTe, ZnS, ZnSe, CdS, CdTe...).

Структуру в'юрциту можна уявити як дві щільно упаковані гексагональні ґратки, утворені атомами різного типу і розміщені одна в одній таким чином, що атоми однієї з них розміщені в центрі тетраєдрів, утворених атомами іншої – див. Рис. 1.6,г. Для того, щоб краще зрозуміти розташування атомів згадаємо, що у елементарній гексагональній ґратці два з основних векторів мають однакову довжину і розміщені під кутом 120° , третій основний вектор розташований перпендикулярно до перших двох і має відмінну від них довжину. Як правило розглядають потроєну елементарну комірку (див. Рис. 1.6,а). У випадку гексагонального щільного пакування центри атомів у двох сусідніх атомних шарах розміщено не вздовж прямої, яка перпендикулярна площині шару, а так, як зображено на Рис. 1.6,б. Як наслідок, структура гексагональної щільно упакованої (ГЩУ) ґратки має вигляд, показаний на Рис. 1.6,в. Дві такі ґратки розташовані одна в одній і утворюють структуру в'юрциту (Рис. 1.6,г). Подібну структуру мають сполуки як A_3B_5 (AlN, GaN, InN...) так і A_2B_6 (BeO, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe...).

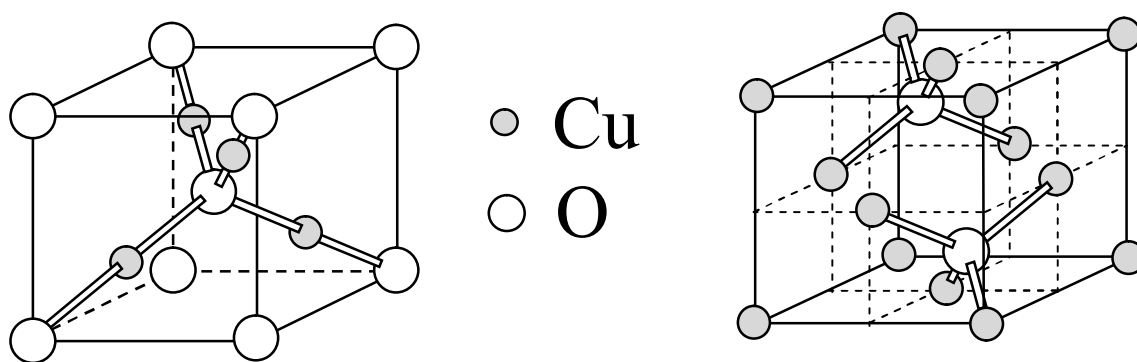


Рис. 1.7 Два еквівалентні зображення структура кристалу закису міді Cu_2O .

Кристали зі змішаним зв'язком можуть мати і структуру, відмінну від сфалериту чи в'юрциту. Так на Рис. 1.7 наведено розташування атомів у сполуці Cu_2O (закис міді або купрум (I) оксид). Ця речовина має кубічну ґратку, її комірка містить 2 атоми кисню і 4 атоми міді. Кисень має шість валентних електронів, мідь – один, тому на кожену групу Cu_2O припадає 8 валентних електронів, яких достатньо для

створення чотирьох ковалентних зв'язків між кожним атомом кисню і зв'язаними безпосередньо з ним чотирма атомами міді.

Ван-дер-ваальсівський зв'язок. Між електронейтральними атомами та молекулами навіть за відсутності ковалентних зв'язків можуть виникати сили притягання. Якщо обидві молекули характеризуються спонтанними дипольними моментами (або моментами вищих порядків), тобто є полярними, між ними виникає взаємодія за рахунок електромагнітних полів, які створюються такими системами. Так як при цьому відбувається взаємне упорядкування напрямів дипольних моментів, то такі сили називаються *орієнтаційними*. Потенціальна енергія взаємодії у цьому випадку пропорційна r^{-3} . Часто диполь-дипольний зв'язок молекул з ненульовим дипольним моментом ще називають водневим, так як він нерідко зустрічається у молекулах, які містять атом водню. У полі полярної молекули неполярна може поляризуватися, тобто набувати індукованого дипольного моменту (або моменту більш високого порядку). Як наслідок, обидві молекули будуть взаємодіяти. Такі сили називаються *індукційні*, потенціальна енергія пропорційна r^{-6} (у випадку диполь-дипольної взаємодії). Нарешті, для двох неполярних молекул (атомів) взаємодія може виникнути через те, що для них дорівнює нулеві лише середнє значення дипольного моменту, а не миттєве, яке виникає внаслідок постійного руху електронів, а отже й існування у кожен момент часу нерівноважного розподілу їх заряду по об'єму молекули (атому). В результаті, коли подібні молекули опиняються неподалік одна від одної, то флуктуації миттєвих значень їх дипольних моментів починають бути скорельованими. Іншими словами, під впливом коливань електронів у сусідній молекулі (атомі) збуджуються коливання електронів у даній молекулі (атомі); ці коливання електронів відбуваються у фазі, що і викликає ефективне притягання частинок. Ці сили називаються *дисперсійні* (або дисперсійні сили Лондона), потенціальна енергія такої взаємодії часто наближено описується залежністю $U^{\text{int}} \sim r^{-6}$. Нерідко саме дисперсійні сили називають силами Ван-дер-Ваальса, хоча ця назва застосовується і для всіх трьох сил, які мають диполь-дипольну природу. Ван-дер-ваальсівський зв'язок реалізується у кристалах інертних газів та молекулярних кристалах.

Металевий зв'язок. У кристалах, де реалізується металевий зв'язок, вузли кристалічної ґратки зайняті додатніми іонами, що утворюються

при відщепленні від атомів валентних електронів; ці електрони утворюють газ колективізованих електронів. Сам зв'язок обумовлений електростатичною та обмінною взаємодіями іонів та електронів.

Два останніх типи зв'язку у діелектричних та напівпровідникових кристалах істотної ролі не відіграють.

1.2 Класифікація дефектів

Дефектом називається будь-яке відхилення від періодичності у структурі кристалу. Тобто, якщо в кристалі атом розташований в точці, яка не описується рівнянням (1.1), або, навпаки, якщо в області простору, де згідно з (1.1) має бути атом, він відсутній чи знаходиться атом іншого хімічного елементу, то це свідчить про наявність дефекту кристалічної ґратки.

Один з найпоширеніших способів класифікації дефектів полягає у їх поділі залежно від розмірів області, де спостерігається відхилення від періодичності, тобто класифікація за геометричними ознаками. З такої точки зору виділяюся чотири типи дефектів. А саме.

Точкові дефекти або недосконалості нульової розмірності (0D). Це області спотворення кристалічної ґратки розмір яких у всіх напрямках співрозмірний з міжатомною відстанню у даному кристалі. До точкових дефектів належать вакансії, міжвузольні атоми, атоми заміщення, а також їх комплекси. Поява точкових дефектів пов'язана з процесами нагрівання та опромінення кристалів, із відхиленням їх хімічного складу від стехіометрії, з наявністю спеціально введених або неконтрольованих домішок.

Лінійні або одновимірні (1D) дефекти. В цьому випадку розмір області, де має місце відхилення від періодичності в одному з напрямків набагато більший за розмір у двох інших і значно перевищує міжатомну відстань. Лінійними дефектами є дислокації різних типів, вони, як правило, виникають внаслідок пластичної деформації під час вирощування кристалів чи при наступних технологічних операціях.

Поверхневі (плоскі) або двовимірні (2D) дефекти, розмір яких лише в одному напрямку за порядком величини збігається з періодом кристалічної ґратки, тоді як два інших «габаритних» розміри набагато його перевищують. Найпростіший плоский дефект пов'язаний з обмеженістю реальних кристалів і ним є звичайна поверхня кристалу. До двовимірних дефектів відносяться також границі зерен, границі двійників, міжфазні границі, дефекти пакування. Поверхневі дефекти

можуть виникати через наявність великої кількості домішок, а також внаслідок особливостей вирощування кристалу.

Об'ємні, або тривимірні (3D) дефекти – великі за розмірами відхилення від періодичності, які зазвичай виникають внаслідок наявності у розплаві, з якого вирощується кристал, великої кількості домішок чи бруду, або при розпаді перенасиченого твердого розчину. Такими дефектами є пори, включення іншої фази, домішкові скупчення тощо. В металах серед об'ємних дефектів залежно від їх розміру також виділяють макроскопічні (більше 1 мм, можуть спостерігатися візуально чи за допомогою рентгенівської або магнітної дефектоскопії), мікроскопічні (розмір яких співрозмірний з розміром зерна і які виявляються з використанням світлової мікроскопії) та субмікроскопічні (розміри знаходяться в манометровому діапазоні) дефекти.

Предметом нашого розгляду будуть переважно точкові дефекти.

Спосіб поділу дефектів за геометричними розмірами не є єдино можливим. Наприклад, класифікуючою ознакою може бути причина їх появи і тоді дефекти поділяються на механічні, деформаційні, термічні, радіаційні, корозійні тощо. Крім того, часто застосовують поділ на:

а) *хімічні* (або *домішкові*) дефекти, тобто викривлення ґратки, зумовлені наявністю атомів (іонів) елементів, які не входять до складу даної хімічної сполуки;

б) *структурні* (або *власні*) дефекти, тобто порушення періодичності, пов'язані з атомами основної ґратки.

Фонони (кванти коливань ґратки) також можуть бути віднесені до дефектів. В межах вищезначених класифікацій вони є об'ємними термічними структурними дефектами. Оскільки поняття трьохмірної періодичності кристалу можна поширити і на електронну підсистему, то викривлення в ній також можна розглядати як дефекти. Тобто, вільні електрони, дірки, екситони також є певними дефектами. Але надалі поняття «дефект» ми будемо відносити насамперед до порушень періодичності, пов'язаних з нуклонами.

1.3 Короткий огляд впливу дефектів на властивості кристалів.

Вивченню дефектів приділяється велика увага саме через те, що вони суттєво видозмінюють, а часто й повністю визначають певні

властивості кристалів. Розглянемо прояви впливу дефектів на фізичні властивості трохи детальніше.

Механічні властивості. Відомо, що здатність до пластичної деформації забезпечується рухом та розмноженням дислокацій (лінійних дефектів). Процес руйнування пов'язаний зі зростанням тріщин (об'ємних дефектів), які, в свою чергу, виникають за рахунок злиття великої кількості дислокацій. Наявність точкових дефектів змінює жорсткість кристалічної ґратки, що впливає на величину пружних модулів. Зі зміною дефектного складу пов'язані такі явища як наклеп, відпочинок, полігонізація, рекристалізація. Можливості термічної обробки, як методу впливу на механічні властивості, також пов'язані з модифікацією дефектної структури. Фактично, підсистема дефектів є визначальною для механічних властивостей. Найбільш яскраво це відчутно у металах, так як ковалентні кристали при кімнатних температурах переважно крихкі.

Теплові властивості. Частина енергії, яка підводиться до тіла, витрачається на утворення власних рівноважних дефектів, тому при температурах, коли концентрація дефектів значна, спостерігається збільшення теплоємності твердого тіла. Крім того, дефекти можуть суттєво впливати на явища переносу. Наприклад, вплив дефектів на теплопровідність можливий двома шляхами, а саме. По-перше, при переміщенні дефектів за наявності температурного градієнту вони переносять енергію і теплопровідність зростає. По-друге, кількість тепла, що переноситься фононами чи електронами може зменшуватися внаслідок їх розсіяння на дефектах. У чистих металах теплопровідність майже повністю визначається електронним газом, тому суттєвого впливу дефектів на процес перенесення тепла в них не спостерігається. У металевих сплавах внесок електронів у теплопровідність співрозмірний з внеском фононів; переважаючим механізмом розсіяння електронів є розсіяння на домішкових атомах, тому теплопровідність суттєво залежить від дефектності ґратки. В напівпровідниках дефекти викликають зменшення фононної теплопровідності завдяки розсіянню. З іншого боку, наявність домішок, насамперед легуючих, спричинює появу вільних носіїв заряду; якщо концентрація носіїв стане достатньо великою, вони можуть суттєво підвищувати загальну теплопровідність кристалу. Щодо дифузії у твердому стані, то практично всі механізми (окрім прямого та кільцевого обміну) передбачають участь дефектів.

Процеси внутрішнього тертя також нерідко пов'язані саме з переміщенням дефектів (точкових та лінійних) у полі пружних напруг.

Електричні властивості. У металах електронний газ екранує порушення ґратки, що спричинює зменшення впливу дефектів на електричні властивості. В діелектриках та напівпровідниках ситуація протилежна: дефекти спричинюють появу локальних рівнів у забороненій зоні та зміну густини електронних станів у дозволених зонах. Наявність мілких рівнів впливає на концентрацію вільних носіїв заряду. Це особливо яскраво виявляється в напівпровідниках, де мізерна (порівняно з кількістю атомів основної ґратки) кількість домішок є визначальною для провідності кристалів. Процеси захоплення та рекомбінації на локальних рівнях впливають на час життя носіїв заряду, а розсіяння на неоднорідностях ґратки спричинює зміну їх рухливості.

Магнітні властивості. Точкові дефекти з неспареними електронами можуть бути причиною появи у кристалі парамагнітних властивостей. Так, у кремнії з дислокаціями пов'язана поява парамагнітних центрів. В речовинах, що містять магнітні іони як основні компоненти ґратки, при достатньо низьких температурах магнітна взаємодія викликає упорядкування магнітних моментів. При цьому в кристалі можна виділити дві підґратки, що характеризуються протилежними напрямками спіну. Якщо вакансії присутні переважно в одній з підґраток, то виникає результуючий магнітний момент. Таке явище називається некомпенсованим антиферомагнетизмом і воно цілком визначається дефектним складом. Поява прямокутної петлі гістерезису у феритах пов'язана з утворенням дефектів (магнітних неоднорідностей). Погіршення магнітних властивостей феритів з часом (так зване «старіння») також викликане зміною дефектної структури. Дислокації впливають на особливості формування доменної структури феромагнетика: а) безпосередньо за рахунок магніто-пружної взаємодії з доменними стінками; б) опосередковано, завдяки впливу на закономірності росту кристалів.

Оптичні властивості. Переходи електронів з локальних рівнів точкових дефектів у зону провідності викликають появу певних ліній у спектрі поглинання. Наявність дефекту локально збурює коливальний спектр і може викликати появу локалізованих коливальних мод, що призводить до додаткового інфрачервоного поглинання. Люмінесценція

кристалів майже завжди пов'язана з наявністю домішок. Внутрішні механічні напруги, викликані дислокаціями, є причиною спотворення енергетичного спектру електронів у кристалі, що викликає зміну швидкості поширення світлових хвиль в речовині, коефіцієнту поглинання, появу певних особливостей у спектрі люмінесценції. Так, наприклад, в оптично ізотропних кубічних кристалах краєві дислокації можуть викликати появу аномального подвійного променезаломлення: великі градієнти напруг, а отже і показника заломлення світлових променів у напрямку, перпендикулярному дислокації, викликають значне викривлення променів, що падають на кристал паралельно до дислокаційної лінії.

Отже, дефекти можуть впливати практично на всі характеристики кристалів.

2 Типи точкових дефектів

2.1 Вакансія

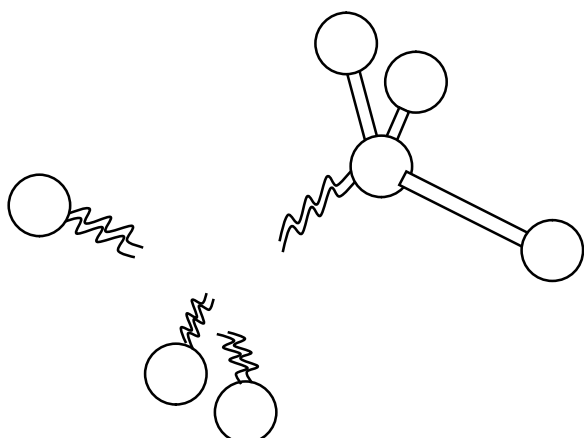


Рис. 2.1 Вакансія в алмазоподібній ґратці.

При видаленні атому з вузла кристалічної ґратки утворюється дефект, який називається **вакансією**. Фактично, при цьому в точці простору, яка задовольняє умові (1.1), атом відсутній. Як правило вакансія позначається літерою V . Якщо при цьому використовується верхній індекс, то він вказує величину електричного заряду вакансії в одиницях елементарного заряду. Наприклад, V^{2+} (або V^{++}) означає

вакансію з додатнім зарядом величиною приблизно $3.2 \cdot 10^{-19}$ Кл. Подібне позначення зарядового стану широко використовуються і для інших дефектів.

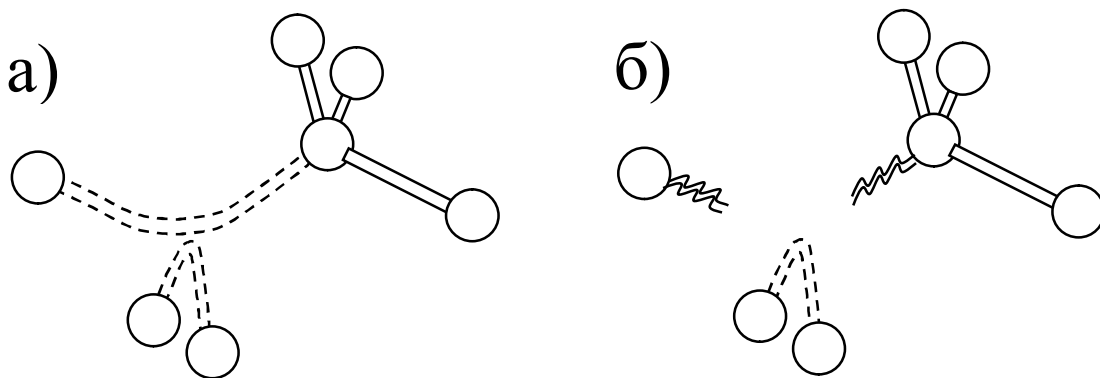


Рис. 2.2 Нейтральна (а) та додатньо (б) заряджені вакансії у ґратці алмазу. Пунктиром позначено гібридні зв'язки.

Для того, щоб видалити атом, потрібно розірвати певне число зв'язків. Так, наявність вакансії в алмазоподібній ґратці означає, що порушено чотири валентні зв'язки - Рис. 2.1. У місці розташування вакансії за рахунок перекриття електронних хмар можуть утворюватись гібридні зв'язки малої енергії; тобто наявність розірваних зв'язків може спричинити формування нових зв'язків. Характер цих зв'язків залежить від зарядового стану вакансії, тобто від числа електронів, які їх

утворюють. Наприклад, якщо в місці розташування вакансії у кремнії локалізовані два електрони, то утворюються два гібридні зв'язки (Рис. 2.2,а) і вакансія перебуває в нейтральному зарядовому стані V^0 . Якщо ж один з цих електронів відсутній, то один зі зв'язків суттєво послаблений, вакансія перебуває в однократно додатному зарядовому стані V^+ – Рис. 2.2,б. Загалом у кремнії вакансія може перебувати в п'яти різних зарядових станах: V^{2+} , V^+ , V^0 , V^- , V^{2-} .

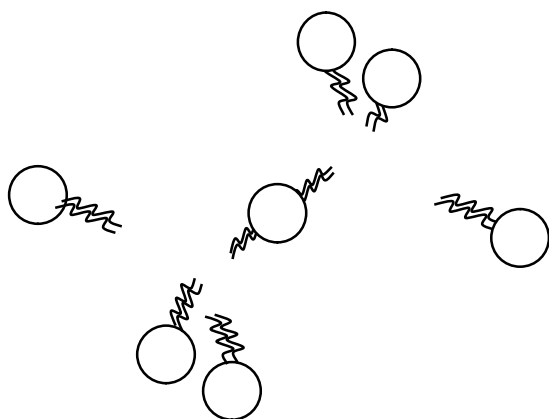


Рис. 2.3 Розщеплена вакансія в структурі алмазу.

Існує особлива конфігурація вакансії – **розщеплена вакансія**. У цьому випадку один із сусідніх незаповненого вузла зміщується у бік вакансії на половину початкової відстані до неї – Рис. 2.3. Зазвичай подібна конфігурація реалізується під час міграції нормальної вакансії; вона відповідає проміжному стійкому положенню, так званій **сідловій точці**.

Інша назва вакансії – **дефект Шотки**. В іонних кристалах за відсутності дефектів іншого типу умова електронейтральності виконується за наявності однакової кількості аніонних та катіонних вакансій. В таких кристалах дефектом Шотки називають пару вакансій іонів різних знаків.

Вакансія є власним (структурним) дефектом.

2.2 Міжвузольний атом. Краудіон. Дефект заміщення

У кристалі може реалізуватися ситуація, коли атом знаходиться у точці, що не відповідає вузлу ґратки, тобто у точці, яка не описується виразом (1.1). Такий дефект називається **міжвузольним**. Атомом, який займає подібне нерегулярне положення, може бути як атом основної ґратки (утворюється **власний міжвузольний дефект**), так і атом іншого хімічного елементу. В другому випадку дефект є невласним і називається **міжвузольною домішкою**. Для позначення міжвузольного дефекту використовується символ хімічного елементу з нижнім індексом «і» або «I» (від англ. «interstitial»); наприклад запис Si_i свідчить, що мова йде про атом кремнію, який займає невузлове

положення. Власний міжвузольний атом ще позначають просто великою літерою I.

Міжвузольні атоми можуть поділятися на: а) ті, що не утворюють ковалентні зв'язки з оточуючими атомами; б) ті, що утворюють ковалентні зв'язки з найближчим оточенням; в) ті, що утворюють зв'язки і викликають значне розупорядкування певної області кристалу.

Раніше вже згадувалось, що розташування атомів у ідеальній кристалічній ґратці визначається умовою мінімуму загальної енергії кристалу. Зрозуміло, що місцеположення міжвузлових атомів також має підпорядковуватися цій умові. Для передбачення можливих положень атомів у міжвузіллях можна використати той факт, що коли їх розташування забезпечує високу симетрію утвореної структури, то повна енергія системи має мати екстремальне значення. Тобто, можна вважати, що деякі з таких позицій будуть стійкими положеннями міжвузольного атома. Наприклад, для простої кубічної ґратки такими очікуваними позиціями для міжвузольних атомів будуть точки перетину просторових діагоналей, діагоналей граней, середини ребер. З урахуванням симетрії ґратки в одній елементарній комірці може бути декілька еквівалентних позицій (наприклад, для простої кубічної – центри граней). Подібні міркування дозволяють передбачити і можливу траєкторію руху даного дефекту по кристалу: якщо два сусідніх високосиметрійних положення міжвузольного атому розділені іншими позиціями, що мають нижчу симетрію, то саме останні відповідатимуть сідловими точками. Таким чином, міграція міжвузольного атому має проходити від одного стійкого положення в інше через сідлові точки.

Наведені твердження, які ґрунтуються на розгляді симетрії ґратки, можуть стати несправедливими, якщо, наприклад, взяти до уваги електрон-фононну взаємодію. З врахуванням цього ефекту стійкі положення не будуть мати високу симетрію і можуть реалізовуватись так звані «нецентровані» конфігурації, коли міжвузольний атом трохи зміщений відносно очікуваної позиції в незбуреному кристалі.

В реальних кристалах можливі положення міжвузольних атомів залежать від типу кристалічної ґратки. Наприклад для алмазоподібної структури міжвузольні атоми можуть перебувати у тетраедричному, гексагональному, розщепленому положеннях та у двох різних положеннях на зв'язку. Розглянемо їх детальніше.

Згадаємо, що структуру типу алмазу можна уявити як дві вміщені одна в одну ГЦК-ґратки. Тетраедричне положення (або *T*-міжвузілля)

знаходиться у центрі тетраедра, утвореного чотирма атомами, які не входять до складу даної ГЦК-гратки – Рис. 2.4. Місцеположення гексагонального міжвузілья (або *H*-міжвузілья) зображено на Рис. 2.5: воно знаходиться в центрі шестикутника, утвореного трьома атомами в центрі граней (на рисунку це нижня, передня та права грані) і трьома з іншої ГЦК-гратки. *T*- та *H*-міжвузілья є точками високої симетрії.

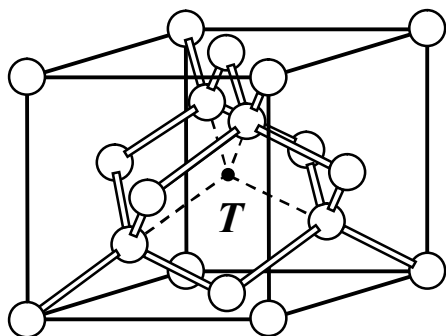


Рис. 2.4 Тетраедричне міжвузілья у гратці типу алмазу.

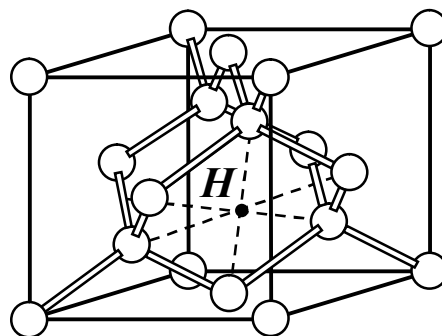


Рис. 2.5 Гексагональне міжвузілья в гратці типу алмазу.

Як можна зрозуміти з назви, перебуваючи у положенні на зв'язку міжвузольний атом спричинює розрив ковалентного зв'язку між двома сусідніми вузловими атомами. Водночас, між атомами у вузлах і міжвузловим виникають зв'язки. При цьому можливі дві ситуації:

а) напрямки новоутворених зв'язків співпадають з напрямом розірваного; в цьому випадку говорять, що міжвузольний атом займає прямолінійне положення на зв'язку (або *B*-положення) – Рис. 2.6,а;
 б) міжвузольний атом займає положення, яке не розташоване точно вздовж напрямку розірваного зв'язку – випадок називається викривлене положення на зв'язку, Рис. 2.6,б.

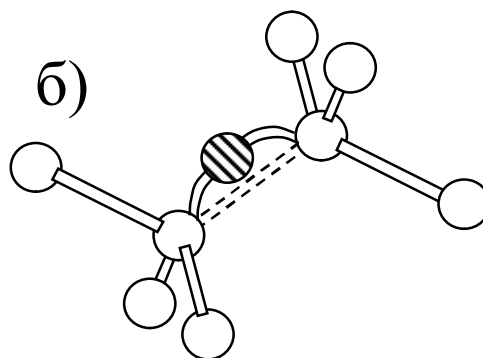
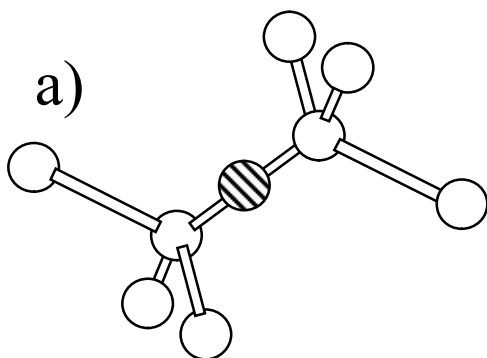


Рис. 2.6 Міжвузольні прямолінійне (а) та викривлене (б) положення на зв'язку в гратці алмазу.

B-положення є точкою високої симетрії, тоді як викривлене положення – ні.

Розщеплена міжвузольна конфігурація утворюється двома атомами. Вісь такої гантелеподібної структури проходить через вузол ідеальної ґратки, який при цьому має бути порожнім. Якщо атоми «гантелі» однакові, то вони розташовані на однаковій відстані від вузла. Залежно від просторової орієнтації в кристалічній ґратці розрізняють різні типи розщеплених міжвузіль – Рис. 2.7.

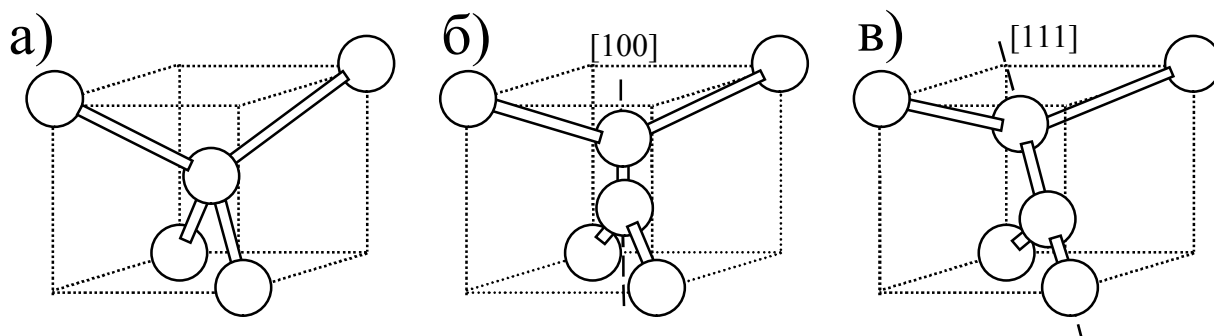


Рис. 2.7 Частина ідеальної структури типу алмазу (а) та $[100]$ (б) і $[111]$ (в) розщеплені міжвузілья.

У переважній більшості металів власні міжвузольні атоми утворюють саме розщеплені структури, причому для ГЦК ґратки вони орієнтовані вздовж напрямку $[100]$, для ОЦК – вздовж $[110]$, а для ГЦУ – вздовж вісі c .

Енергія міжвузольного атому в різних положеннях залежить від його зарядового стану. Наприклад, у кремнії нейтральний та однократно від'ємно-заряджений власні міжвузольні атоми (I^0 та I^-) мають мінімальну енергію, якщо перебувають у $[100]$ -розщепленому міжвузільї. Менш енергетично вигідними є (у порядку зростання енергії) *B*-, *H*- та *T*-положення. Як наслідок, переміщення таких дефектів в кристалі відбувається з одного $[100]$ -розщепленого положення в інше $[100]$ -розщеплене через *B*-конфігурацію. Для дефекту I^+ (I^{2+}) розташування положень у порядку зростання енергії має вигляд $[110]$ -розщеплене, *B*-, *H*-, *T*- (*B*-, $[100]$ -розщеплене, *H*-, *T*-). А отже, для додатно-зарядженого власного міжвузольного атому кремнію траєкторія переміщення по кристалу буде іншою.

При утворенні власного міжвузольного атому внаслідок його зміщення з вузла одночасно виникає і вакансія. Пара цих двох структурних дефектів має власну назву – **дефект Френкеля**.

Краудіоном називається ланцюжок атомів, що містить один зайвий, порівняно з ідеальною ґраткою, атом на інтервалі розміром 5-10 міжвузольних відстаней. Тобто, до певної міри, краудіон це міжвузольний атом, розподілений на ділянці довжиною 5-10 періодів ґратки. Так на Рис. 2.8 у другому зверху ряді знаходиться 9 атомів, тоді як в бездефектному випадку на цьому проміжку мають бути розташовані лише 8 (див четвертий ряд). Фактично, жоден з цих атомів (окрім крайніх) не знаходиться у вузлі, зміщення з рівноважного положення змінюється від атому до атому, жоден не можна виділити і назвати міжвузольним. Як правило, краудіон спрямовується вздовж напрямку щільного пакування ґратки. Порівняно з локалізованим міжвузольним атомом, енергія краудіону менша, рухливість вища (у напрямку його осі). Краудіоном також називається і випадок, коли на певному проміжку знаходиться на один атом менше, ніж в ідеальній ґратці. Краудіон є власним точковим дефектом.

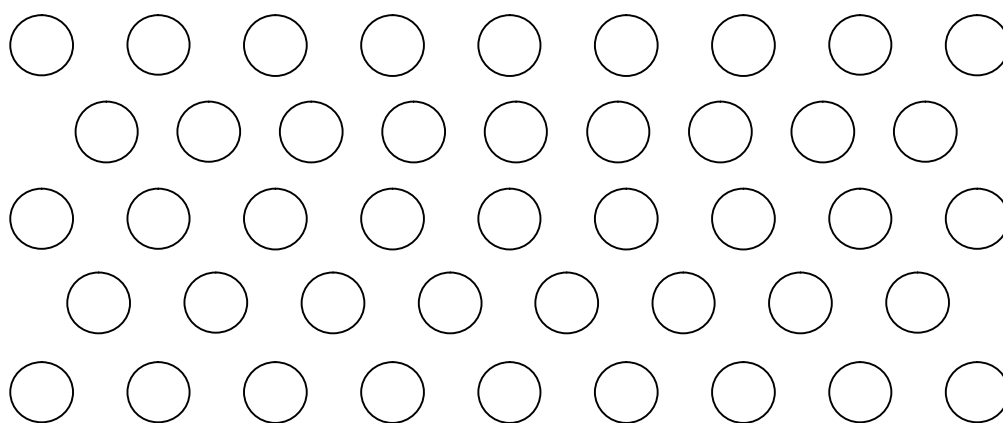


Рис. 2.8 Краудіон у ґратці з гексагональним щільним пакуванням.

Дефект заміщення – це невласний дефект, який виникає у випадку, коли один з вузлів ґратки зайнятий атомом, який не входить до складу даної речовини. Якщо знову ж таки повернутися до виразу (1.1), то в цьому випадку атом розташований у точці, яка ним описується, проте це буде атом іншого хімічного елементу. Для позначення такого дефекту використовують символ хімічного елементу з нижнім індексом «s» (або «S» від англ. «substitution»). Наприклад, дефекти, які утворюють легуючі атоми бору в кремнії, позначатимуться B_s . При іншому варіанті позначення як нижній індекс використовується символ хімічного елементу атому, місце якого займає заміщуючий. При такому підході вищезгаданий бор-акцептор позначатиметься B_{Si} .

2.3 Дефект зв'язку, дефект руху, дефект орієнтації

Деякі точкові порушення періодичності зустрічаються набагато рідше, ніж згадані у попередніх двох пунктах. Так, не зважаючи на просторову спрямованість ковалентного зв'язку, бувають випадки, коли у певній локальній області атоми утворюють гомеополарні (або змішані) зв'язки, орієнтовані не зовсім звичним чином. Приклад подібного **дефекту зв'язку** наведено на Рис. 2.9. Звернемо увагу, що на Рис. 2.9,а наведено ще один, на додачу до розташованих на Рис. 1.4, варіант зображення структури типу алмазу; для зменшення загромадження малюнка ковалентні зв'язки позначено не подвійними лініями, а одинарними.

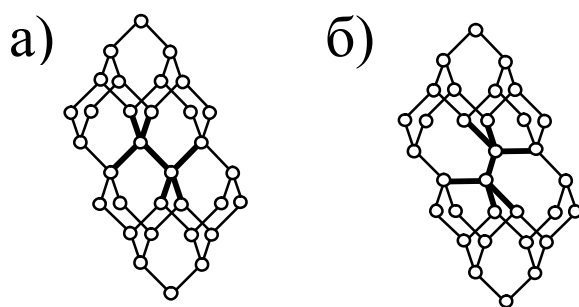


Рис. 2.9 Структура типу алмазу; бездефектна (а) та з дефектом зв'язку (б). Жирним виділено спрямовані по-різному зв'язки.

Дефектом руху називається група атомів, які обертаються не синфазно з основною масою атомних груп кристалу. Подібні дефекти, наприклад, спостерігаються при високих температурах у кристалах NaNH_4Cl , тоді як в області низьких температур всі групи амонію обертаються синхронно.

Дефект орієнтації утворює група атомів, які орієнтовані відмінно від переважної

більшості груп атомів кристалу. Наприклад, у шпінелях MnFe_2O_4 шість атомів кисню, які розташовані навколо іону Mn^{3+} утворюють групу з тетрагональною симетрією. При низьких температурах всі такі групи орієнтовані паралельно і кристал у цілому також характеризується тетрагональною симетрією. При підвищенні температури деякі групи дезорієнтуються і утворюються точкові дефекти орієнтації. Цей процес є певним аналогом дезорієнтації магнітних моментів атомів у кристалі при його нагріванні.

2.4 Комплексні точкові дефекти

У випадку, коли концентрація дефектів певного типу досить велика, виникає тенденція до формування комплексних дефектів або асоціатів. Наприклад, з вакансій формуються подвійні вакансії (або **дивакансії**, Рис. 2.10), які, в подальшому, можуть перетворюватися на

потрійні вакансії і т.д. Загалом, чим більше елементарних дефектів входить до складу комплексу, тим більше число можливих просторових конфігурацій такого асоціату. Але у випадку, коли кількість вакансій у комплексі велика, вони переважно намагаються розміститися або вздовж прямої лінії, або утворити кільце чи розташуватися в одній площині. Подібна поведінка характерна і для комплексів з власних міжвузлових атомів чи домішкових дефектів будь-якого типу.

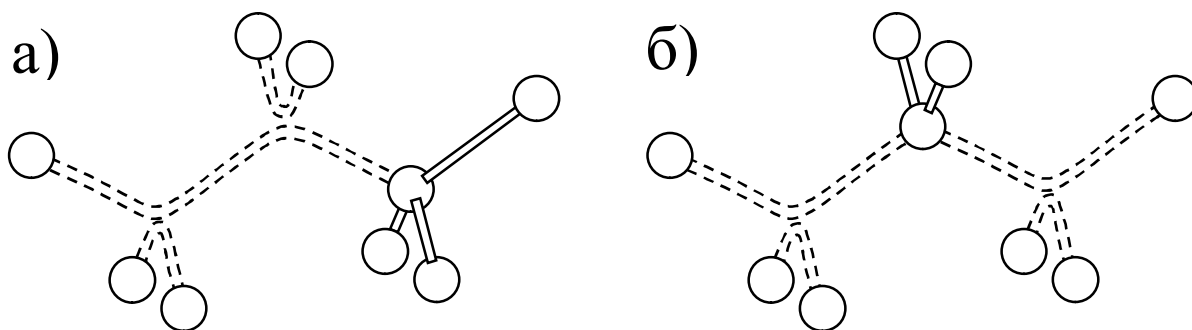


Рис. 2.10 Дивакансія (а) та розщеплена дивакансія (б) в ґратці алмазу. Конфігурація (б) виникає в процесі міграції дивакансії та відповідає сідловій точці.

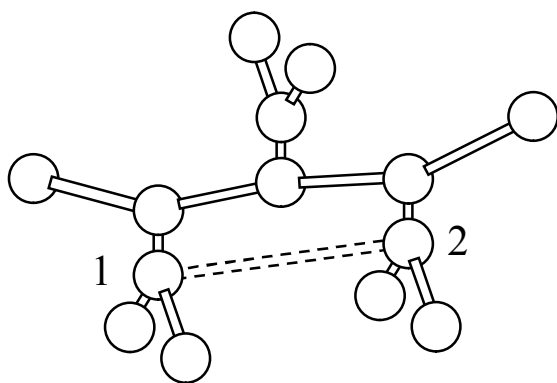


Рис. 2.11 Комплекс з трьох $[100]$ -розщеплених міжвузіль, розташований у площині $\{110\}$. Структура типу алмазу.

Наприклад, на Рис. 2.11 наведено комплекс з трьох міжвузольних атомів, що знаходяться в одній площині. На рисунку розпізнавальною ознакою міжвузольних атомів є три зв'язки. Незв'язані p -орбіталі найближчих, розташованих напроти атомів з двох сусідніх гантелеподібних структур (позначені на рисунку цифрами 1 та 2) можуть частково перекриватися і формувати слабо-локалізований зв'язок. В результаті виникає структура, схожа до п'яти-ланкового кільця.

Звичайно, не ідентичні дефекти, наприклад міжвузольний атом та вакансія, також можуть утворювати комплекси. Міжвузольний атом і вакансія, які знаходяться поблизу один одного і досить сильно взаємодіють, щоб вважатися близькою парою, найімовірніше будуть

обмінюватися зарядами. Якщо в результаті утворюються, наприклад, I^- та V^+ , то стабільність комплексу підсилиться внаслідок кулонівської взаємодії. Проте необхідно зазначити, що коли міжвузольний атом буде знаходитися занадто близько, у першій координаційній сфері по відношенню до вакансії (див. Рис. 2.12), то такий комплекс буде нестабільним і швидко відбудеться процес заповнення вільного вузла кристалічної ґратки.

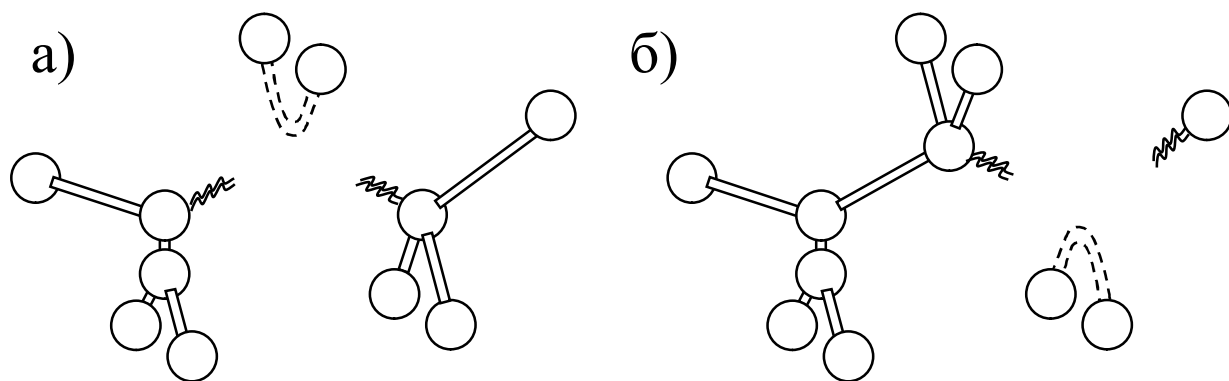


Рис. 2.12 Нестабільна (а) та стабільна (б) пари Френкеля в алмазоподібній структурі.

Якщо розглядати дефекти в більш широкому аспекті, тобто враховувати ще й порушення періодичності електронної підсистеми, то простими комплексами будуть також:

- *екситон*, тобто нейтральний комплекс електрона та дірки; у випадку якщо ці носії заряду локалізовані в околі одного атома (іона), то така пара називається екситоном Френкеля, якщо ж вони локалізовані на різних атомах, то утворюється екситон Ваньє-Мотта;
- *електронно-діркова пара*, які відрізняється від попереднього комплексу тим, що складові-партнери знаходяться в основних, а не збуджених станах;
- *полярон*, тобто асоціат електрону та поляризації ґратки (сукупності фононів); він виникає внаслідок деформації та пов'язаної з нею поляризації іонної ґратки при утворенні вільного електрону у кристалах зі значною часткою іонного зв'язку.

Сукупність невеликого числа точкових дефектів також можна розглядати як точкові дефекти. Але зі збільшенням числа складових кількісні зміни переходять у якісні, наприклад, асоціат вакансій перетворюється в пору, тобто об'ємний дефект. Загалом, при

укрупненні комплексу точкових дефектів стає важко чітко розмежувати нуль- та три-вимірні дефекти.

2.5 Точкові дефекти в бінарних сполуках

У попередніх пунктах розглядалися, фактично, дефекти в кристалах, які складаються з атомів одного хімічного елементу. Загалом, у сполуках дефекти зустрічаються такі самі за структурою точкові дефекти. Певне ускладнення пов'язане з наявністю двох (або й більше) підґраток, у кожній з яких можуть зустрічатися свої дефекти. Розглянемо для прикладу сполуки типу АВ, які складаються з атомів двох сортів. До цього класу належать напівпровідникові сполуки A_3B_5 , A_2B_6 , лужно-галоїдні кристали тощо. У кристалах з атомів одного сорту власними точковими дефектами є лише вакансія, міжвузольний атом (в різних позиціях) та їх комплекси. Для бінарної сполуки кількість різних власних дефектів значно більша. А саме:

- 1) вакансія в підґратці А (V_A);
- 2) вакансія в підґратці В (V_B);
- 3) атом типу А, розташований в міжвузільній підґратці А (A_i);
- 4) атом типу В розташований в міжвузільній підґратці В (B_i);
- 5) атом типу А, розташований в міжвузільній підґратці В (A_i);
- 6) атом типу В, розташований в міжвузільній підґратці А (B_i);
- 7) атом типу А, що потрапив у вузол підґратки В (A_B);
- 8) атоми типу В, що потрапив у вузол підґратки А (B_A);
- 9) комплекси, що складаються з дефектів, перерахованих в пп.1-8.

Дефекти типу A_B та B_A мають окрему назву – **антиструктурні дефекти**; вони найбільш характерні для напівпровідникових сполук з малою часткою іонного зв'язку.

Кожен з означених дефектів за властивостями відрізняється від інших: наприклад, якщо розглянути таку сполуку як GaAs, то наявність атомів галію у вузлах підґратки, утвореної атомами миш'яку (Ga_{As}) викликає появу акцепторних рівнів у забороненій зоні напівпровідника, водночас дефект As_{Ga} має донорні властивості.

Поряд зі збільшенням числа можливих дефектів, ускладнюється питання щодо їх можливих конфігурацій. Як вже вказувалось, поширеними структурами напівпровідникових сполук є сфалерит та в'юрцит. Структура цинкової обманки схожа зі структурою алмазу і тому конфігурації вакансій в подібних кристалах відрізнятимуться несуттєво. Інша справа можливі місця розташування міжвузольних

атомів. Так, у сфалериті існують два різних тетраедричних положення: T_A -міжвузілля, оточене чотирма атомами сорту А та T_B , оточене чотирма сорту В – див. Рис. 2.13. У той же час, гексагональне положення одне, розташоване воно посередині між T_A та T_B у центрі шестикутника, у вершинах якого знаходяться три атоми типу А і три атоми типу В. Загалом вздовж напрямку $[111]$ послідовно розташовуються (див. Рис. 2.13) вузлове положення атому А, T_A , H , T_B , вузлове положення атому В і знову вузлове положення атому А.

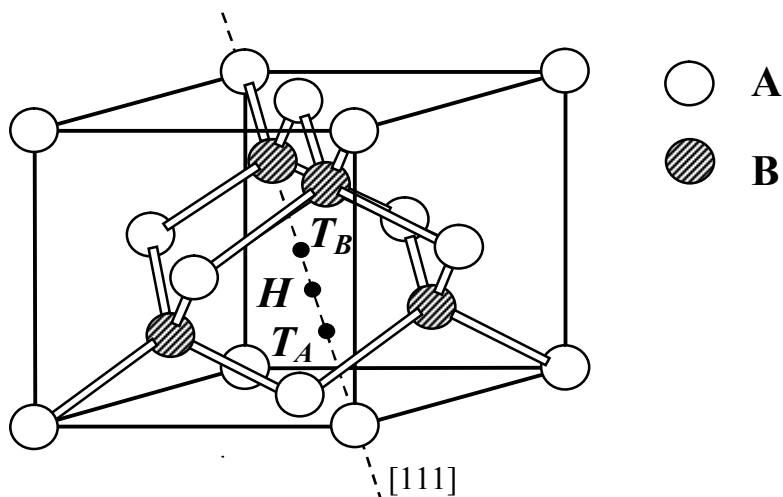


Рис. 2.13 T_A , H , та T_B міжвузольні положення в гратці сфалериту.

Для міжвузольного атому, який знаходиться на зв'язку, двома найближчими сусідами будуть атоми різних типів, тоді як при розташуванні у вузловому положенні перша координаційна сфера буде утворюватися атомами лише одного сорту (відмінного від сорту

вузлового атому). Тобто важливо, який саме атом у В-положенні буде утворювати зв'язок з атомом свого сорту. Щодо розщеплених міжвузілля, то крім їх просторової орієнтації необхідно також враховувати, чи складаються вони з атомів одного сорту, чи з різних – Рис. 2.14.

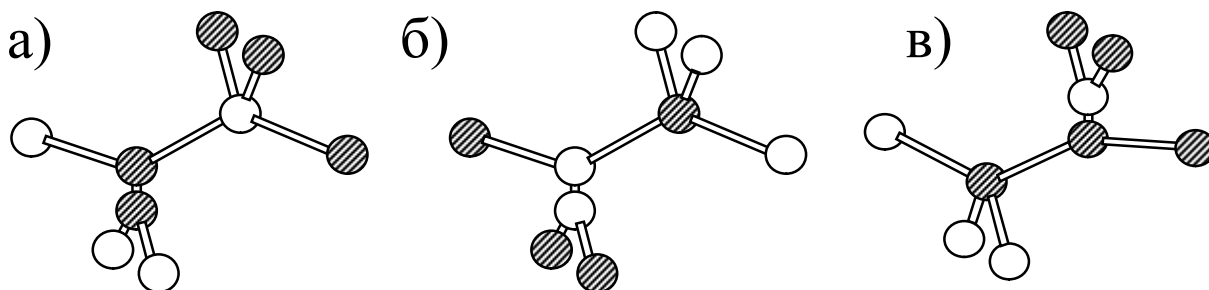


Рис. 2.14 Однорідні (а, б) та змішане (в) $[100]$ розщеплені міжвузілля у структурі сфалериту. Кульками різного кольору позначено атоми різних типів.

Для домішкових дефектів, як для міжвузольних, так і заміщуючих, також необхідно враховувати підґратки, у якій вони займають позицію. Наприклад, якщо атом Si в GaAs займає вузлове положення в підґратці миш'яку, то він є акцептором, тоді як Si_{Ga} має донорні властивості.

Зазначимо, що у бінарних напівпровідниках внаслідок прагнення кристалу до збереження стехіометричності та співвідношення кількості вузлів у підґратках, власні точкові дефекти зазвичай виникають у вигляді комбінацій, як симетричних $((V_A, V_B), (A_i, B_i), (A_B, B_A))$, так і асиметричних $((V_A, A_i), (V_B, B_i), (V_A, A_B), (V_B, B_A), (A_i, B_A), (B_i, A_B))$. Останні чотири комбінації зустрічаються досить рідко

2.6 Симетрія дефекту. Дисторсія та релаксація

Наявність симетрії у кристалічній ґратки означає, що існують певні операції симетрії (відбивання, обертання, інверсія тощо), після застосування яких кожен вузол займає еквівалентне положення, тобто ґратка суміщується сама з собою. Всі операції симетрії, властиві даній ґратці, утворюють точкову групу. Точкова група повністю визначає властивості симетрії ґратки навколо одного з її вузлів. Наприклад, для ґратки сфалериту характерна точкова група тетраедра (T_d), яка містить тотожне перетворення (E), вісім поворотів третього порядку ($4C_3$ та $4C_3^2$, вісі третього порядку паралельні кристалографічним напрямкам $[111]$), три повороти другого порядку ($3C_2$ або ще записують $3C_4^2$, вісі другого (четвертого) порядку паралельні напрямкам $[100]$), шість дзеркальних поворотів четвертого порядку ($3S_4$ та $3S_4^2$, дзеркально-поворотні (інверсійні) вісі четвертого порядку паралельні $[100]$). Тобто, група тетраедра містить 24 перетворення. Для ґратки типу алмазу, як і для ґратки типу NaCl, симетрія описується точковою групою куба (O_h), яка містить 48 елементів.

Симетрія дефекту визначається подібним чином. А саме, розглядається нескінченний кристал, який містить єдиний даний дефект і визначаються операції симетрії навколо, що залишають кристал незмінним. Зрозуміло, що операції мають бути центровані на дефекті: якщо мова йде про вакансію чи дефект заміщення, то при відбиванні в точці саме цей вузол має бути центром інверсії, при повороті чи відбиванні в площині – вісь

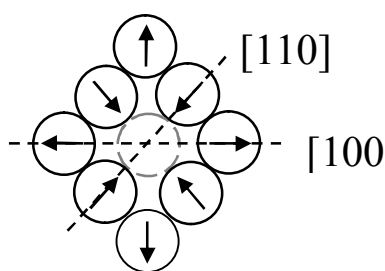


Рис. 1.15. Напрямки зміщень (показані стрілками) атомів навколо вакансії в ГЦК ґратці.

чи дзеркальна площина мають проходити через дефект; якщо мова йде про розщеплене міжвузілля чи комплексний дефект – центр інверсії має знаходитись у геометричному центрі дефекту тощо. Точкова група, яку утворюватимуть визначені таким чином операції і симетрії і описуватиме симетрію дефекту.

Зрозуміло, що при утворенні точкового дефекту атоми, які його оточують, як правило, зміщуються з тих положень, де вони перебували в ідеальній ґратці. Це стосується найближчих сусідів, атомів другої координаційної сфери, третьої і т.д. в залежності від радіусу дії збурення, спричиненого дефектом. Зміщуватися атоми можуть як до дефекту, так і від нього – рис. 1.15. В табл. 1.1 наведені розраховані величини зміщень навколо вакансії в ГЦК ґратці для кристалу з іонним характером зв'язку.

Табл. 1.1. Зміщення атомів, оточуючих вакансію в ГЦК ґратці

Номер координаційної сфери	1	2	3	4	5	6	7	8
Величина зміщення, 10^{-3} періоду ґратки	-0.839	0.254	-0.031	-0.083	0.033	0.003	-0.002	0

Примітка. Від'ємні значення відповідають зміщенням в бік дефекту.

Дані в табл. 1.1 є досить типовими: зміщення максимальні для першої координаційної сфери і складають величину порядку відсотка міжатомної відстані і менше. Точні значення величини зміщень залежать як від типу кристалічної ґратки, так і від характеру взаємодії частинок, розташованих у вузлах кристалічної ґратки.

У тому випадку, коли не зважаючи на зміщення оточуючих атомів група симетрії дефекту збігається з групою симетрії бездефектного кристалу, то говорять, що відбувається *релаксації* ґратки. Випадок зниження симетрії дефекту порівняно з симетрією ідеального кристалу називається Якщо *дисторсією*. Яскравим прикладом дисторсії можуть бути розщеплена вакансія і міжвузольний атом у розщепленому положенні.

Як амплітуда зміщень, так і симетрія, що виникає в їх результаті, суттєво залежать від характеру зв'язків, тобто від зарядового стану дефекту. Так, наприклад, в ґратці алмазу вакансії в зарядовому стані

V^{2+} відповідає точкова група T_d , тобто має місце релаксація ґратки, тоді як V^{+} та V^0 відповідає тетрагональна (D_{2d}), а V^{-} – орторомбічна (C_{2v}) точкові групи, тобто спостерігається дисторсія. Так як дисторсія є функцією зарядового стану, то і енергія, ентропія системи {ґратка-дефект} також залежать від заряду. Як наслідок, всі властивості, пов'язані з цими величинами, а це рівноважна концентрація дефектів, коефіцієнт дифузії, розчинність, електрон-фотонна взаємодія тощо, також будуть залежати від зарядового стану.

Залежності дисторсії від зарядового стану проявляється також в ефекті Яна-Теллера.

2.7 1.7. Ефект Яна-Теллера

Основна теорема ефекту Яна-Теллера була доведена в 1937 р. Вона стверджує, що терм основного стану багатоатомної системи має бути не виродженим. Ця умова виконується для ідеального кристалу, проте не завжди має місце для дефектів, які перебувають в точках високої симетрії.

Нехай E_t^0 – енергія виродженого електронного стану, що відповідає деякій ядерній конфігурації дефекту в симетричному оточенні. Тоді, згідно з теоремою має відбутися певне зміщення атомів ΔQ , викривлення кристалічної ґратки, яке, знижуючи симетрію системи, спричинює розщеплення виродженого рівня, тобто зняття виродження. Цей процес в чомусь нагадує ефект Зеемана, тільки в даному випадку рушійною силою розщеплення виродженого рівня є не зовнішнє магнітне поле, а спонтанне викривлення кристалічної ґратки. Так як середня енергія підрівнів при цьому не змінюється, то ця спонтанна дисторсія спричинює зменшення енергії одного з підрівнів, надаючи йому енергію E_t^{-} , причому для малих значень ΔQ ця зміна енергії лінійно залежить від величини зміщення, $\Delta E_{Я-Т} = -(E_t^0 - E_t^{-}) \propto \Delta Q$. В той же час, пов'язана з переміщенням атомів деформація викликає зростання загальної енергії системи, квазіупруга енергія спотворення, яка намагається зберегти симетрію, $\Delta E_{ПР} \propto (\Delta Q)^2$. Враховуючи, що при малих значеннях аргументу, лінійна функція зростає швидше ніж квадратична, можна передбачити, що в цьому випадку система може шляхом певного кінцевого спотворення знизити свою енергію. При цьому досягається новий стан стійкої рівноваги, який відповідає мінімальному значенню сумарної зміни енергії $\Delta E = \Delta E_{Я-Т} + \Delta E_{ПР}$, стан, в

якому сили, що спотворюють ґратку, зрівноважуються протидіючими пружними силами. Величина $\Delta E_{Я-Т}$ називається енергія стабілізації або енергія Яна-Теллера.

Таким чином, вихідна система з виродженими електронними станами внутрішньо нестійка відносно асиметричних викривлень. Проте положення стійкої рівноваги, як правило, не єдине; існують декілька еквівалентних нових стійких конфігурацій атомів, що відповідають дисторсіям з еквівалентними властивостями симетрії. Якщо дефект фіксується в одному з стійких положень, то говорять про статичний ефект Яна-Теллера. Якщо важлива переорієнтація між різними рівноважними конфігураціями, то має місце динамічний ефект Яна-Теллера. Ефект може бути статичним або динамічним в залежності від співвідношення між середнім часом переходу та характерним часом експерименту.

Випадкові викривлення або внутрішні поля можуть суттєво вплинути на процеси переорієнтації ян-теллерівських систем за рахунок порушення еквівалентності різних орієнтацій. Це може спричинити як локалізацію певної конфігурації, так і зміни ймовірності переходів між різними конфігураціями.

Дисторсії Яна-Теллера характерні, наприклад, для вакансій в ковалентних напівпровідниках, наприклад алмазі та кремнії. В сполуках A_3B_5 (A_2B_6), що мають ґратку сфалериту, при утворенні вакансій в підґратці В ефект Яна-Теллера не спостерігається і відповідні дефекти зберігають тетрагональну симетрію, тоді як для вакансій в підґратці елементів третьої (другої) групи характерне тригональне ян-теллерівське викривлення.

Величина енергії $\Delta E_{Я-Т}$, напрям зміщень атомів та і сам факт наявності ян-теллерівських дисторсій залежить від зарядового стану дефекту. Наприклад, якщо детальніше розглянути вакансію в кремнії, то V^{2+} зберігає симетрію ґратки; V^{+} та V^0 характеризуються тетрагональним ян-теллерівським викривленням, V^{-} – орторомбічним ян-теллерівським викривленням. Це приводить до досить цікавого ефекту, а саме перезарядка подібних дефектів спричинює просторову перебудову, тобто зміни в електронній підсистемі викликають перетворення уклонної системи. І навпаки, зміщення дефекту в інше положення в кристалічній ґратці (або переміщення оточуючих дефект атомів) призводить до зміни його зарядового стану.

