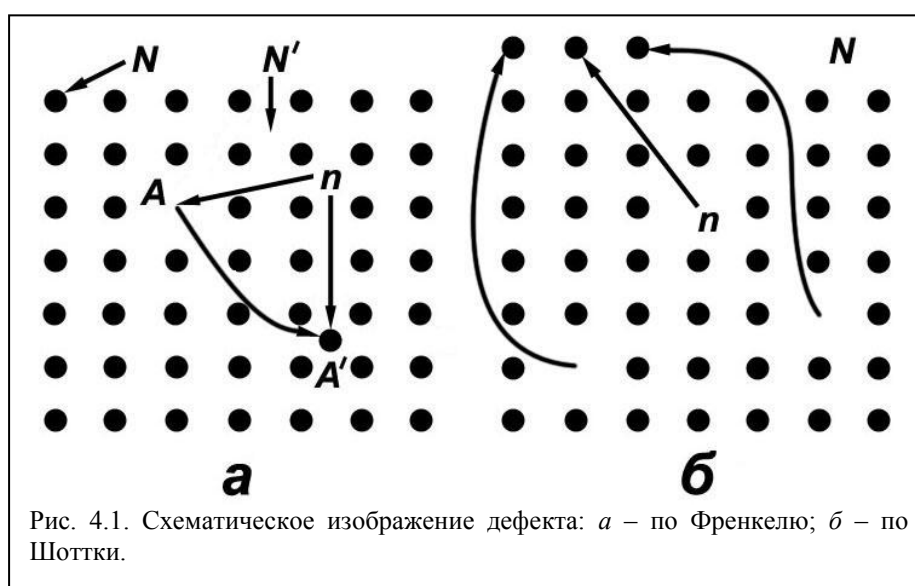


4. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

4.1. Собственные точечные дефекты

Существование точечных дефектов в кристаллах сначала постулировалось для объяснения некоторых аномалий проводимости щелочно-галогидных кристаллов. Я.И.Френкелем в 1926 г. было высказано предположение, что некоторая доля ионов оставляет свои обычные места в кристаллической структуре и переходит в позиции, расположенные между нормальными положениями атомов. Эти смещенные атомы обычно называют междуузельными. Место решетки, освободившееся после смещения атома, называют вакансией. Комбинация междуузельного атома и вакансии называется дефектом Френкеля, его схематическое изображение в двумерном кубическом построении показано на рис. 4.1, а. На схеме атом, ранее занимавший место A , переместился в междуузельное положение A' , протиснувшись между окружающими атомами решетки. Так как в большинстве твердых тел смещается не нейтральный атом,

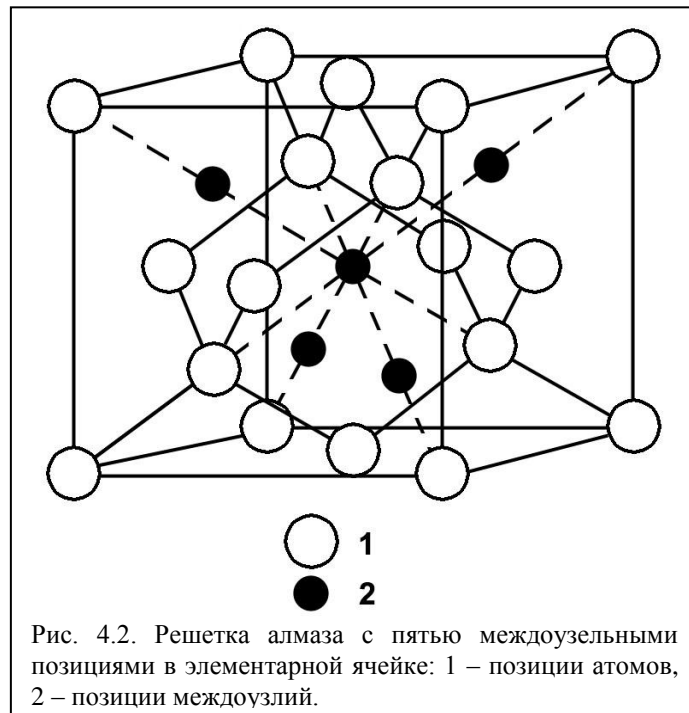


а ион, обладающий электрическим зарядом, то движение дефектов Френкеля в приложенном электрическом поле ответственно за протекание тока в ионных кристаллах.

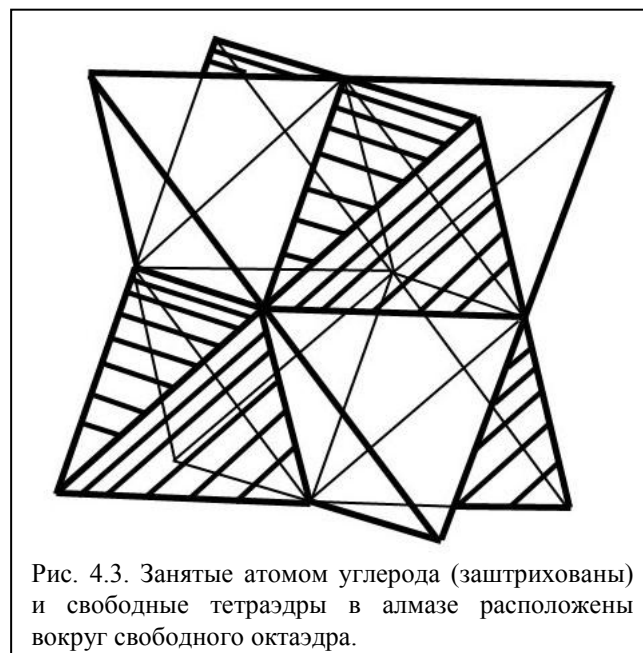
Эта теория ионной проводимости посредством переноса точечных дефектов была позднее расширена немецкими учеными К.Вагнером и В.Шоттки, которые предположили, что вакансии могут также создаваться за счет диффузии атомов к поверхности. Когда вакансии движутся внутрь кристалла, атомы перемещаются в процессе объемной диффузии наружу и осаждаются на поверхности кристалла, образуя новые слои. Схема образования таких дефектов, названных дефектами Шоттки, приведена на рис. 4.1, б. Очевидно, что дефекты Френкеля состоят из равных количеств вакансий и междуузельных атомов, а дефекты Шоттки – только из вакансий. Вакансии могут образовываться во всех кристаллических структурах, однако, образование междуузельных атомов относительно затруднено, особенно в плотноупакованных структурах, поэтому дефекты Френкеля для таких структур менее характерны.

В ряде кристаллических структур интерстиционные (междуузельные) позиции достаточно велики и в пределах элементарной ячейки могут быть частично заняты. Например, структура алмаза и ряда полупроводников с решеткой типа алмаза является относительно рыхлой с большими пустотами, в которых могут легко размещаться междуузельные атомы. Эти преимущественные места, тетраэдрически окруженные

другими атомами (рис. 4.2), представляют собой четыре позиции вдоль пространственных диагоналей элементарной ячейки, т.е. вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. В центре элементарной ячейки также есть октаэдрически координированная пустая позиция. Эту же структуру можно представить в виде полиэдров: занятых и пустых



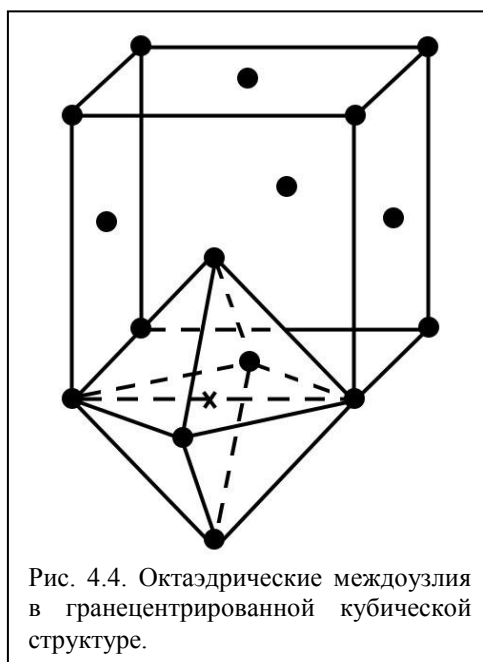
тетраэдрических междуузлий и свободных октаэдрических междуузлий (рис. 4.3). На рис. 4.4 показаны свободные октаэдрические позиции в кубической



гранецентрированной структуре. Таким образом, с чисто геометрической точки зрения можно ожидать, что в структуре типа алмаза должны преобладать дефекты Френкеля.

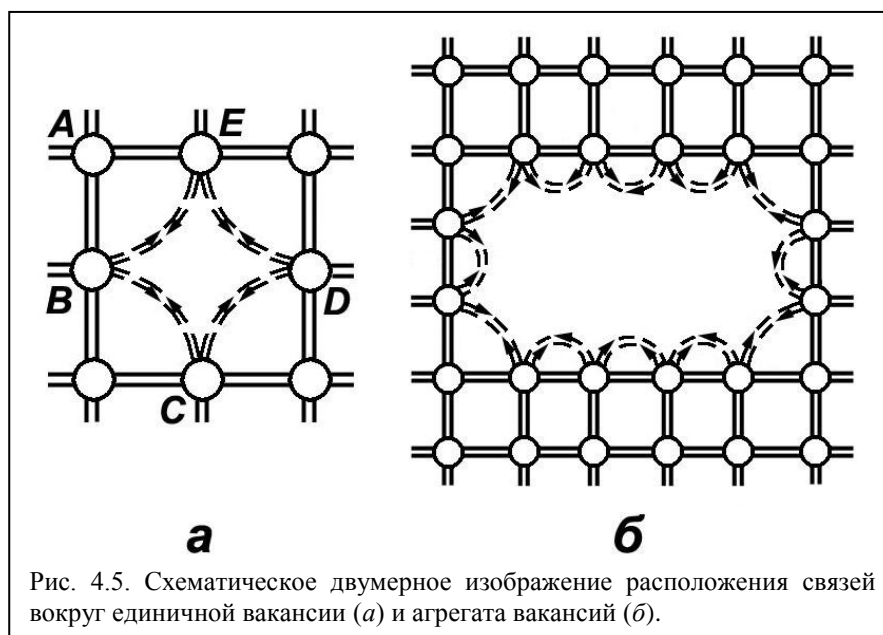
Механизмы образования точечных дефектов весьма разнообразны. Часто они образуются в процессе роста кристаллов. Точечные дефекты возникают и в

сформированном кристалле. Тепловая энергия колеблющихся атомов может случайным образом флуктуировать и достигать значений, существенно превышающих



среднюю тепловую энергию. Этого скачка энергии достаточно для перехода атома в междоузлие и образования точечного дефекта. Наряду с процессом возникновения точечных дефектов происходит их исчезновение за счет возврата атомов на свои регулярные места. Скорость этих процессов зависит от температуры и для каждой температуры есть некоторая равновесная концентрация дефектов, обусловленная динамическим равновесием между процессами их рождения и исчезновения.

Образование вакансий должно сопровождаться разрывом одних связей и возникновением других. Перераспределение ковалентных связей у атомов, окружающих вакансию, схематически изображено на рис. 4.5, *а*. За счет образования



вакансии атомы, отмеченные буквами *B*, *C*, *D* и *E*, имеют ненасыщенные ковалентные

связи. Можно предположить, что непарный электрон атома E спаривается с непарными электронами атомов B и D , а непарный электрон атома B спаривается с C и E , и так для всех атомов вокруг вакансии. На рис. 4.5, б изображено возможное перераспределение связей в случае, когда несколько вакансий объединяются. Агрегаты из нескольких вакансий могут образовывать либо сферические поры, либо плоские круговые полости. Считается, что краевые дислокации зарождаются в результате захлопывания дископодобных вакансионных полостей во время роста кристаллов. Объединение междоузельных атомов в пары или большие агрегаты представляется энергетически менее вероятным, чем объединение вакансий, хотя и не является невозможным. Точечные дефекты могут объединяться, приводя к образованию более сложных дефектов или к их исчезновению. Совершенно очевидно, что комбинация вакансии – междоузельный атом ведет к их взаимной аннигиляции.

Образование дефектов, их перемещение в результате некоторого воздействия может существенно влиять на свойства кристаллов. Для описания явлений кристаллофизики, связанных с дефектами решетки, необходимо знать энергию их образования и энергию движения. Это относится не только к единичным точечным дефектам, но и к парным, а в некоторых случаях и к большим агрегатам. Измерить эти энергии трудно, но оценить их можно по результатам измерения различных физических свойств кристаллов (например, электросопротивления, подвижности носителей заряда, диффузионных параметров).

4.2. Равновесная концентрация точечных дефектов

Вероятность образования дефектов, концентрация вакансий или междоузельных атомов зависит от энергии их образования. Энергия образования вакансий должна быть сравнима с энергией разрыва химических связей за вычетом энергии образования новых связей. Вычисления показали, что энергия образования вакансии в кристалле германия равна примерно $3.2 \cdot 10^{-19}$ Дж (2 эВ), а кремния – $3.7 \cdot 10^{-19}$ Дж (2.3 эВ). При относительно высоких температурах существование таких дефектов является термодинамически оправданным. Объясняется это тем, что образование дефектов увеличивает не только внутреннюю энергию, но и энтропию кристалла, так что при определенных условиях переход от идеальной к дефектной структуре сопровождается уменьшением свободной энергии. При каждой температуре в тепловом равновесии существует определенная концентрация вакансий и междоузельных атомов, без которых идеальный, бездефектный кристалл не может существовать в условиях повышенных температур. Такие точечные дефекты, как примеси, также термодинамически стабильны в кристалле.

В общем случае кристалл содержит и дефекты Френкеля, и дефекты Шоттки. Однако преобладать будут те, для образования которых требуется меньшая энергия. Если сделать некоторые допущения и рассмотреть только один тип дефектов, то можно вычислить их концентрацию при тепловом равновесии. Это было выполнено английскими физиками Н.Моттом и Р.Герни. Равновесная концентрация дефектов Френкеля рассчитывается из минимума свободной энергии следующим образом. При температуре T свободная энергия F равна:

$$F = E - TS, \quad (4.1)$$

где E – внутренняя энергия, S – энтропия, а T – абсолютная температура. Свободная энергия F в равновесных условиях должна быть минимальна по отношению к изменению числа дефектов n . Это условие означает, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0. \quad (4.2)$$

Если работа, необходимая для удаления атома в положение, достаточно далекое от оставляемой за собой вакансии, равна E_F , то увеличение внутренней энергии за счет образования n дефектов Френкеля

$$E = nE_F. \quad (4.3)$$

Тогда условие (4.2) можно переписать следующим образом:

$$E_F - T \frac{\partial S}{\partial n} = 0. \quad (4.4)$$

Изменение энтропии в основном обусловлено конфигурационной составляющей, т.е. увеличением беспорядка, хаотичности строения минерала. Пусть N – общее число атомов одного типа в кристалле, а N' – число возможных междоузельных позиций. Кроме того, пусть

- объем кристалла остается постоянным, так что энергия образования дефектов не зависит от температуры;
- дефекты не зависят друг от друга;
- частоты колебания атомов в решетке не зависят от присутствия вакансий и междоузельных атомов.

Итак, n атомов оставляют свои регулярные положения в кристалле и перемещаются в междоузлия, находясь в тепловом равновесии с числом остальных атомов, находящихся в регулярных позициях. Существует P' возможностей, в которых эти атомы могут расположиться в междоузельных положениях:

$$P' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!}, \quad (4.5)$$

где N' - число междоузлий (рис. 4.1).

Аналогично, образовавшиеся вакансии могут быть расположены P -способами:

$$P = \frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (4.6)$$

где N - число регулярных узлов решетки (рис. 4.1).

Образование дефектов приводит к возрастанию хаотичности в расположении атомов. Увеличение конфигурационной составляющей энтропии в результате образования дефектов Френкеля выражается следующим образом $S = k \ln(P'P)$. С учетом формул (4.5) и (4.6):

$$S = k \left[\ln \frac{N'!}{(N'-n)!n!} + \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \right]. \quad (4.7)$$

С помощью формулы Стирлинга $\ln x! \approx x(\ln x - 1)$ выражение (4.7) преобразуется в $S = k [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n]$.

После подстановки S в уравнение (4.4) получится:

$$E_F = kT \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \quad (4.8)$$

или

$$\frac{n^2}{(N'-n)(N-n)} = \exp\left(\frac{-E_F}{kT}\right). \quad (4.9)$$

Так как n по сравнению с N и N' мало, то

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{E_F}{kT}\right). \quad (4.10)$$

Очевидно, что число дефектов Френкеля увеличивается экспоненциально с ростом температуры. Энергия активации этого процесса $E_a = \frac{1}{2} E_F$ (множитель $\frac{1}{2}$ получается из-за одновременного образования дефектов двух типов в равных концентрациях).

Подобным образом можно вычислить число дефектов Шоттки, находящихся в тепловом равновесии с кристаллом. Изменение свободной энергии кристалла, содержащего N атомов и n дефектов Шоттки, равно

$$F = nE_s - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (4.11)$$

С учетом условия (4.2) и формулы Стирлинга

$$E_s = kT \ln \frac{N-n}{n}. \quad (4.12)$$

Для $n \ll N$ концентрация дефектов равна

$$n = N \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right). \quad (4.13)$$

В отличие от соотношения (4.10), здесь нет множителя $\frac{1}{2}$ и энергия активации E_a равна энергии образования дефекта E_s .

Равновесная концентрация дефектов Френкеля и Шоттки в кристалле достигается за счет динамического равновесия процессов образования и исчезновения дефектов. Скорость образования и исчезновения точечных дефектов зависит, в первую очередь, от температуры. В то же время, скорость исчезновения дефектов зависит не только от температуры, но и от концентрации дефектов. Чем выше концентрация дефектов, тем вероятнее их исчезновение. При постоянной температуре по мере возрастания концентрации дефектов растет скорость их исчезновения и в результате наступает динамическое равновесие – скорость образования дефектов равна скорости их исчезновения. При этом концентрация дефектов становится постоянной и является равновесной при данной температуре.

При выводе выражений (4.10) и (4.13) предполагалось, что на частоты колебаний атомов не влияет присутствие вакансий и междоузельных атомов, и что энергия активации образования дефектов не зависит от температуры. Эти предположения, основанные на модели беспорядочно распределенных вакансий и междоузельных атомов, относительно изолированных и не зависящих друг от друга, не являются абсолютно верными. Для близко расположенной пары вакансия-междоузельный атом кинетика рекомбинации будет заметно отличаться от кинетики беспорядочно распределенных дефектов. Более того, концентрация точечных дефектов будет зависеть от присутствия в кристалле их источников, на которых дефекты генерируются, и стоков, на которых они исчезают. С повышением температуры равновесная концентрация дефектов будет увеличиваться, но зависимость от числа и активности присутствующих источников будет сохраняться. При снижении температуры концентрация дефектов будет уменьшаться из-за присутствия стоков.

4.3. Искажения решетки при образовании точечных дефектов, нарушение локальной электронейтральности

Образование собственных точечных дефектов сопровождается упругим искажением кристаллической структуры в непосредственной близости от дефекта. Междоузельные атомы приводят к появлению области сжатия, а вакансии вызывают образование области растяжения (рис. 4.6). Напряженные состояния сжатия или растяжения химических связей являются той движущей силой, которая приводит к миграции и взаимодействию дефектов в кристаллах.

Образование точечных дефектов характеризуется также возникновением локальных избыточных электрических зарядов. Так как собственные дефекты

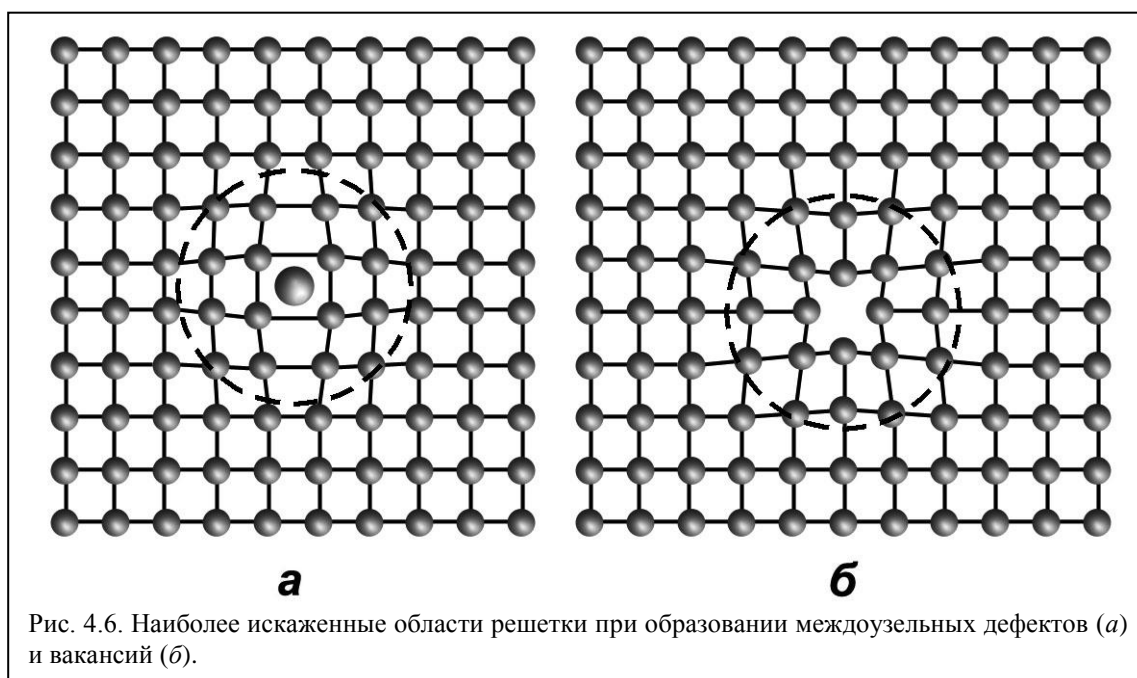


Рис. 4.6. Наиболее искаженные области решетки при образовании междоузельных дефектов (а) и вакансий (б).

образуются в электронейтральном кристалле, то они не нарушают в целом электронейтральность. Однако локально электронейтральность может нарушиться. Например, в результате перехода Na^+ в междоузельное положение в галите (дефект по Френкелю) в области вакансии Na^+ образуется избыточный отрицательный заряд за счет нескомпенсированных зарядов Cl^- . В то же время в области интерстиции Na^+ будет избыточный положительный заряд. В целом же нейтральность кристалла не будет нарушена.

Электронейтральность кристалла в целом может обеспечиваться за счет более сложных механизмов локальной или объемной компенсации зарядов, путем захвата элементарных носителей зарядов – электронов и дырок, образования ассоциаций дефектов противоположных знаков, участия примесных элементов и др.

4.4. Вакансии

Вокруг вакансии атомы первой и в меньшей степени второй координационных сфер несколько смещены к ее центру (рис 4.6, б), с удалением от вакансии это смещение становится несущественным. Из-за растяжения химических связей возникает поле напряжений вокруг вакансии. При образовании ассоциации вакансий происходит снижение напряженных состояний за счет сокращения числа разорванных связей на единицу объема.

В гомоатомных минералах – самородных металлах и неметаллах, вакансии атомов обозначаются буквой V с названием элемента в виде нижнего индекса. Например, вакансия атома золота обозначается V_{Au} , вакансия углерода в алмазе – V_{C} .

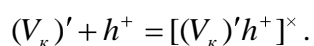
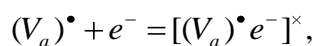
В минералах с металлической связью атомные вакансии обладают избыточным отрицательным зарядом, так как в таких соединениях из узлов решетки удаляются положительно заряженные катионы, а электроны коллективизированы всем кристаллом. Избыточный отрицательный заряд условно обозначают косым штрихом в верхнем индексе V'_{Au} .

В минералах с ковалентной связью величина отрицательного избыточного заряда атомной вакансии, соответствующая положительному заряду ядра, указывается в верхнем индексе символа вакансии. Например, в случае вакансии атома углерода в алмазе $(V_C)^{4'}$. Также величину заряда можно отметить просто соответствующим числом штрихов $(V_C)^{''''}$.

В минералах с ионным типом химической связи различают катионные V_K и анионные V_a вакансии. Они отличаются знаком избыточных зарядов. Положительные заряды анионных вакансий обозначаются точками в верхнем индексе V_a^\bullet , а отрицательные заряды катионных вакансий – косыми штрихами V_K' . Например, во флюорите катионная вакансия иона Ca^{2+} и ее избыточный заряд обозначается знаком $(V_{Ca^{2+}})''$, а анионная вакансия иона фтора – знаком $(V_F)^\bullet$.

Компенсация зарядов. Избыточные локальные заряды вакансий могут быть скомпенсированы двумя способами: образованием ассоциаций анионной и катионной вакансий, так называемая локальная компенсация, и образованием равного количества пространственно разделенных катионных и анионных вакансий – объемная компенсация. Например, катионная и анионная вакансии с избыточными одинаковыми по величине зарядами противоположного знака могут образовать пару $(V_K)' + (V_a)^\bullet = [(V_K)'(V_a)^\bullet]^\times$ с нейтральным зарядом, который обозначается косым крестиком в верхнем индексе. Неполная компенсация зарядов возникает, если образуется пара с неравными по величине и противоположными по знаку зарядами $(V_K)' + (V_a)^{\bullet\bullet} = [(V_K)'(V_a)^{\bullet\bullet}]^\bullet$.

Вакансии и центры окраски. Вакансии с локально нескомпенсированными зарядами могут служить центрами захвата элементарных носителей заряда – электронов e^- или дырок h^+ . Тогда процессы компенсации происходят по следующим схемам:



Анионные вакансии, захватившие электроны, представляют собой центры оптического поглощения, которые называются центрами окраски, или F -центрами (по-немецки *Farbenzenter*). Примером может служить синяя окраска галита, связанная с анионными вакансиями, захватившими электроны. С катионными вакансиями минералов с ионным типом химической связи, на которых локализовались дырки, связаны центры поглощения в ультрафиолетовой области, называющиеся V -центрами.

Вакансии и нестехиометричные соединения. В случае высокой концентрации вакансий, избытка в составе минералов катионов или анионов, их соотношение может не отвечать теоретическим целочисленным значениям. Примером таких нестехиометричных по составу минералов может служить пирротин, формула которого имеет вид $Fe_{1-x}S$. Нестехиометричные соединения особенно характерны для сульфидов, окислов, силикатов. Такие минералы отличаются необычными электрическими, магнитными и оптическими свойствами.

4.5. Собственные интерстиционные атомы

Смещенный в междоузлие ион представляет собой точечный дефект, который характеризуется напряжениями сжатия химических связей (рис. 4.6, *a*) и избыточными зарядами, отвечающими знаку заряда смещенного иона. В гомоатомных минералах с металлической связью интерстиционные ионы образуют центр, который обозначается буквенным символом металла с нижним индексом i . Избыточный положительный заряд обозначается точкой в верхнем индексе. Например, интерстиционный ион меди в самородной меди находится в тетраэдрической координации атомов и обозначается символом $(Cu_i)^{\bullet}$.

В минералах с ионным типом химической связи интерстиционные ионы образуют точечные дефекты, в которых интерстиции могут быть заняты как катионами, так и анионами. Координационные числа интерстиционных ионов могут не отвечать их координации в регулярных позициях. Избыточные заряды обозначаются соответствующими знаками и величиной заряда. Например, в структуре корунда, интерстиционные ионы алюминия могут занимать свободные октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Они имеют избыточный положительный заряд равный трем и обозначаются символом $(Al_i^{3+})^{\bullet\bullet\bullet}$.

Компенсация зарядов. Избыточные заряды интерстиционных атомов могут компенсироваться по объемному механизму или путем локальной компенсации при образовании ассоциаций противоположно заряженных внедренных атомов. Однако, чаще встречается ассоциация интерстиционных атомов и вакансий, которая обеспечивает уменьшение напряженных состояний химических связей. Локальная компенсация избыточных зарядов интерстиционных дефектов может осуществляться в результате захвата элементарных носителей заряда.

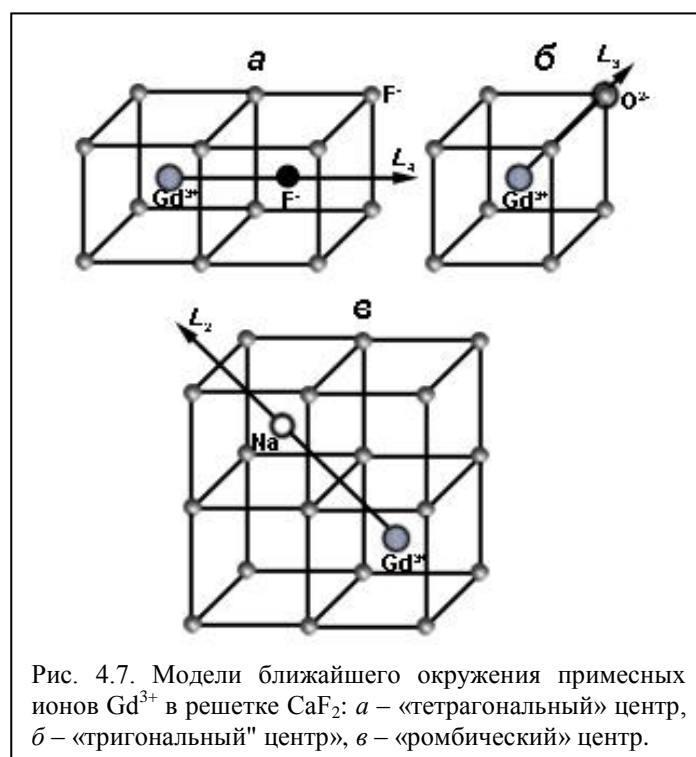
4.6. Примесные точечные дефекты

Все реальные кристаллы кроме собственных дефектов, образованных минералообразующими элементами, содержат еще и чужеродные атомы. Именно эти атомы называются примесными точечными дефектами. В зависимости от расположения в структуре кристаллов примесные точечные дефекты подразделяются на дефекты замещения (собственный элемент замещается примесным в регулярном узле решетки) и дефекты внедрения (примесный атом входит в междоузлие). В соответствии с соотношением размеров и зарядов собственных и примесных атомов (ионов) в кристалле возникают упругие напряжения и избыточные заряды, требующие компенсации. Способы зарядовой компенсации такие же, как и в случае собственных дефектов. Обозначение примесных точечных дефектов состоит из символов примесного и замещенного химических элементов, их валентности, а также величины и знака избыточного заряда. В общем виде символ примесного катионного дефекта можно представить как $(A_{B^{m+}}^{n+})^{(n-m)^{\bullet}}$, если $n > m$, или $(A_{B^{m+}}^{n+})^{(m-n)^{\prime}}$, если $n < m$.

Например, примесь иона Gd^{3+} , замещающего в структуре флюорита ион кальция, создает примесный точечный дефект с избыточным положительным зарядом, который обозначается символом $(Gd_{Ca^{2+}}^{3+})^{\bullet}$. При замещении иона кальция ионом натрия возникает избыточный отрицательный заряд $(Na_{Ca^{2+}}^+)^{\prime}$. Аналогичные обозначения введены и для замещения анионов. При замещении ионов фтора кислородом в структуре флюорита возникает примесный точечный дефект с избыточным отрицательным зарядом $(O_F^{2-})^{\prime}$.

Вхождение примесных ионов в структуру кристалла сопровождается не только возникновением упругих искажений и нарушением электронейтральности, но и

искажением локальной симметрии. В качестве примеров можно рассмотреть гетеровалентные замещения в некоторых минералах*. В кристаллической структуре флюорита ион Ca^{2+} находится в центре правильного куба, вершины которого, содержащие ионы F^- , образуют координационный многогранник CaF_8 . Последние заполняют пространство в трехмерном шахматном порядке, и в итоге любой Ca -многогранник оказывается окруженным со всех сторон шестью пустыми фторовыми кубами. Ионы фтора находятся внутри правильных Ca -тетраэдров, также расположенных в шахматном порядке. Трехвалентные ионы редкоземельных элементов, иттрия в процессе роста кристаллов флюорита входят в позиции ионов Ca^{2+} . Такое гетеровалентное замещение должно сопровождаться компенсацией заряда, которая была исследована методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса на примере Gd^{3+} . При объемной компенсации избыточного положительного заряда позиция примесных ионов гадолиния в структуре полностью наследует кубическую симметрию ионов Ca^{2+} . Компенсация лишних положительных зарядов, вносимых ионами гадолиния, может обеспечиваться внедрением дополнительных анионов фтора в интерстиции - в любой из ближайших к Gd^{3+} вакантный куб. Образующиеся таким образом координационные комплексы GdF_9 становятся тетрагональными с выделенным направлением $\text{Gd}^{3+}-\text{F}_i^-$ (F_i^- - интерстиционный), совпадающим с осью L_4 кристалла (рис. 4.7, а). Тригональные примесные центры

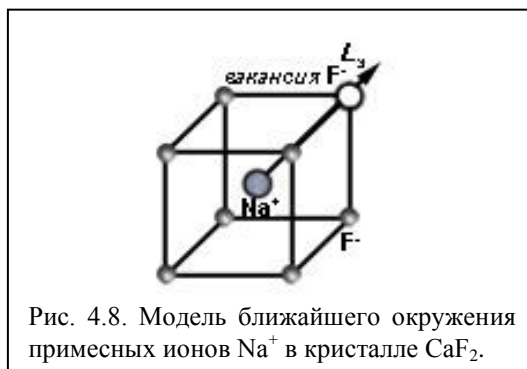


образуются благодаря компенсирующим ионам O^{2-} , замещающим один из вершинных ионов F^- . Этот механизм выделяет в образующихся координационных комплексах GdF_7O единичное направление $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$, совпадающее с осью L_3 комплекса и кристалла (рис. 4.7, б). Ромбическое искажение комплекса CaF_8 возникает в результате замещения двух ионов Ca^{2+} : один Ca^{2+} замещается Gd^{3+} , а второй одновалентным компенсирующим ионом, например, Na^+ . Компенсирующий ион Na^+ в этом случае

* В.М.Винокуров. Механизмы и модели зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях в кристаллах. Соросовский Образовательный Журнал, N 3, 1997, стр. 82-86.

замещает Ca^{2+} в ближайшем к GdF_8 кубе в направлении оси L_2 кристалла (ячейки) флюорита (рис. 4.7, в).

При вхождении ионов Na^+ в решетку CaF_2 вместо ионов Ca^{2+} с симметрией O_h возникает дефицит положительных зарядов. Зарядовая компенсация обеспечивается образованием вакансии иона F^- , ближайшего к примеси иона Na^+ . В этом случае симметрия позиции Na^+ понижается до тригональной (C_{3v}) с выделенным направлением вдоль одной из осей L_3 кристалла (рис. 4.8).



Примерами зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях ионов Me^{4+} кристалла примесными ионами Me^{3+} являются замещения Al^{3+} в позиции Si^{4+} в кварце SiO_2 , иттрия Y^{3+} вместо циркония Zr^{4+} в кристаллах циркона $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, с одновременным вхождением гидроксильных групп OH^- вместо ионов кислорода O^{2-} , и т.д.

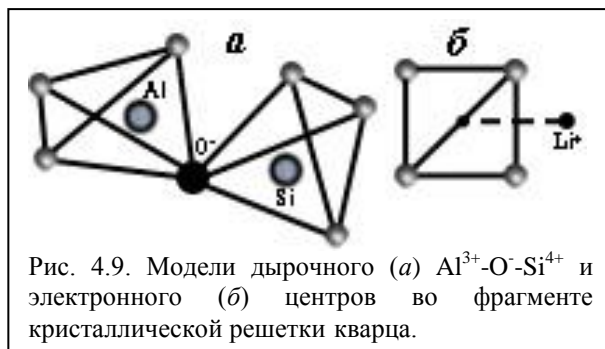
Весьма показательным объектом изучения микроизоморфизма и механизмов зарядовой компенсации является кварц SiO_2 . В природе он образуется при разных термодинамических условиях, является важным породообразующим минералом, входит в состав многих разнообразных горных пород, в больших количествах встречается в природе в форме самостоятельных обособлений. Кварц, обладает простым химическим составом, всегда достаточно чистый (общее содержание изоморфных примесей не более 1%), имеет сравнительно простую кристаллическую структуру. Последняя представляет собой трехмерный каркас, состоящий из кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , связанных друг с другом общими мостиковыми атомами кислорода в шестичленные винтовые цепочки, внутри которых имеются полости, сравнительно большие по размерам каналы, протягивающиеся вдоль главной оси L_3 кристалла.

При гетеровалентном замещении в зависимости от условий роста в кристаллах кварца могут реализоваться различные варианты компенсации с участием не только однозарядных ионов компенсаторов, но и элементарных носителей заряда. В результате облучения ионизирующим излучением в природных образцах кварца образуются дырочные и электронные центры.

Чаще всего наблюдаемым в естественных кристаллах кварца является дырочный центр $\text{Al}^{3+}-\text{O}^--\text{Si}^{4+}$ (рис. 4.9, а). Компенсация недостающего положительного заряда, образующегося при замещении Si^{4+} на Al^{3+} , обеспечивается потерей одной единицы отрицательного заряда - электрона на мостиковом кислороде $\text{O}^{2-} \Rightarrow \text{O}^-$. В кварце дырка, локализованная на ближайшем к Al^{3+} одном из четырех анионов кислорода, компенсирует недостающий положительный заряд примесного Al^{3+} .

Электронные центры в кристаллах кварца образуются при замещении ионов Si^{4+} на Ge^{4+} , Ti^{4+} и др. Различия в ядерном заряде и его экранировке электронной оболочкой между примесными и основными ионами решетки обеспечивают возможность примесным ионам захватывать электроны. Сейчас установлено, что при вхождении

ионов Ge^{4+} (Ti^{4+}) вместо Si^{4+} могут образоваться электронные центры. При облучении кристалла диамагнитные анионные комплексы $[(\text{Ge}^{4+}, \text{Ti}^{4+})\text{O}_4]$ захватывают электрон



($\text{Ge}^{4+} + e^- \Rightarrow \text{Ge}^{3+}$, $\text{Ti}^{4+} + e^- \Rightarrow \text{Ti}^{3+}$) и преобразуются в парамагнитные комплексы. Строго говоря, лишний электрон захвачен не примесным титаном или германием, а всем анионным комплексом. Германиевые (титановые) центры устойчивы при наличии компенсаторов - одновалентных щелочных катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , располагающихся в каналах структуры кварца в непосредственной близости к дефектным тетраэдрам (Me^{3+}O_4) (рис. 4.9, б).

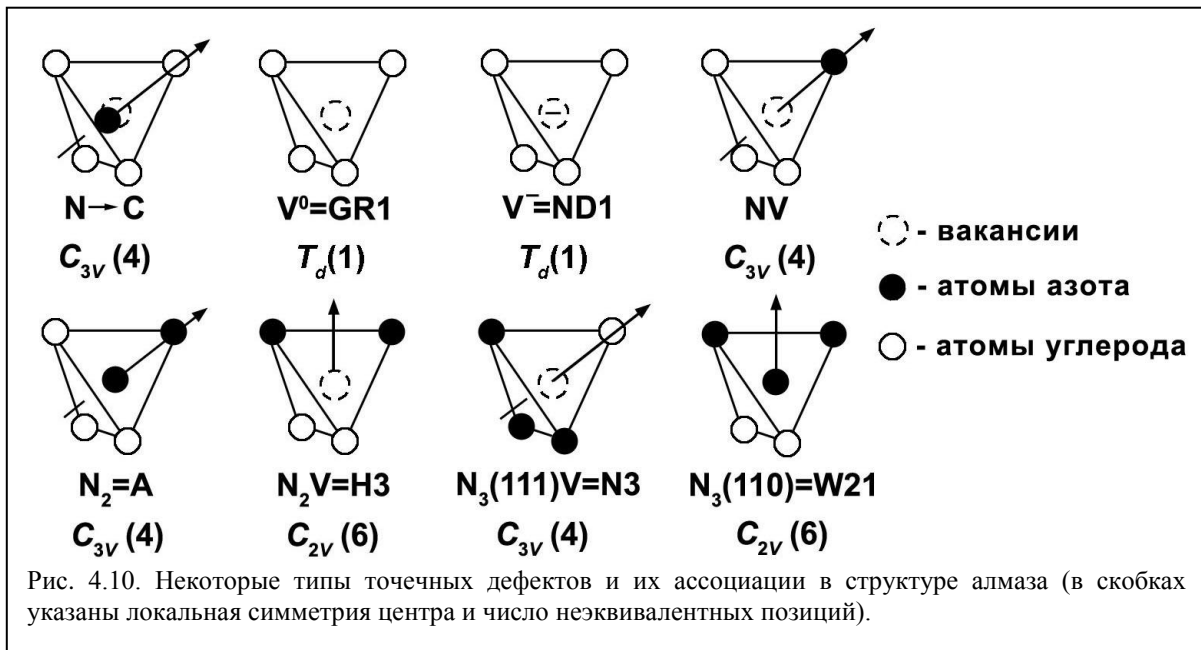
4.7. Точечные дефекты и свойства минералов

Взаимосвязь свойств минералов с точечными дефектами можно проиллюстрировать на некоторых примерах. Вхождение примесных элементов в структуру минералов часто приводит к изменению параметров решетки из-за различия величины ионных радиусов. Детальные структурно-химические исследования бериллов** показали зависимость величины параметров гексагональной элементарной ячейки от типа точечных дефектов замещения. Примесные элементы могут замещать в структуре идеального берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ алюминий в октаэдре и бериллий в тетраэдре. В результате исследований были выделены три типа бериллов. Первый тип бериллов («октаэдрический») характеризуется вхождением двухвалентных катионов в позицию Al при отсутствии замещений Be. Для этих бериллов отношения параметров решетки c/a лежит в диапазоне 0.991-0.996. В «тетраэдрическом» типе бериллов бериллий замещается на литий, что приводит к увеличению отношения c/a до значений 0.999-1.003. В нормальных бериллах присутствуют примеси в обеих позициях, но в ограниченном количестве. При этом c/a лежит в диапазоне 0.997-0.998. Эти эффекты объясняются структурными искажениями полиэдров. При вхождении двухвалентных ионов в Al октаэдр происходит увеличение расстояния катион-кислород. При этом октаэдр скован общими короткими ребрами с тетраэдрами. В результате октаэдр сжимается вдоль оси c и увеличивается вдоль a . Увеличение расстояния катион-кислород в тетраэдре при замещении бериллия литием приводит к увеличению параметра c .

Примесные элементы существенно влияют на физические и ювелирные свойства алмаза. К числу важнейших свойств ювелирного алмаза относится его окраска, определяющая стоимость изготовленных бриллиантов. Окраска алмаза зависит от типа и концентрации точечных дефектов. Основными точечными дефектами в алмазе являются вакансии углерода, примесные атомы азота, бора, никеля (для искусственных) и их ассоциации. На рис. 4.10 приведены наиболее распространенные типы дефектов в алмазе.

** C.Aurischio, G.Fioravanti, O.Grubessi, P.F.Zanazzi. "Reappraisal of the chemistry of beryl." Am. Mineralogist, 1988. v. 73. 823-837.

Традиционная классификация алмазов основана на содержании примесных



элементов – азота и бора. Алмазы группы *Ia* содержат азот в виде агрегатов, группы *Ib* содержат одиночные атомы азота, *IIa* – не содержат азот, *IIb* – содержат бор. Многие примесные центры обуславливают поглощение излучения в видимом и инфракрасном диапазоне. В частности, примесь азота в алмазе приводит к появлению поглощения в ИК-диапазоне. В этом случае алмазы чаще всего бесцветны, возможна слабая желтая окраска. Более интенсивная желтая окраска связана с присутствием центров N_3V , иногда в сочетании с изолированными атомами азота и центрами N_2V . Большое число центров (NE1-NE9) связано с присутствием Ni и его агрегатов с N в структуре алмаза. Эти центры также обладают полосами поглощения в видимой части спектра.

Алмаз является перспективным полупроводниковым материалом, свойства которого зависят от концентрации примеси бора. Высокая теплопроводность алмаза с низким содержанием бора позволяет применять его в качестве теплоотводов в микроэлектронике. Таким образом, присутствие в структуре алмаза структурных дефектов может существенно повлиять на его важные физические свойства: наличие примесных центров влияет на окраску алмазов, что резко изменяет стоимость бриллиантов, захват примеси бора в процессе роста ухудшает теплопроводящие свойства.

Существуют семейства кристаллов, в которых проводимость обусловлена движением не электронов, а ионов, способных перемещаться по кристаллу благодаря наличию в его структуре каналов. Подобные кристаллы с высокой проводимостью ($\sigma > 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) относятся к суперионным материалам или твердым электролитам. В практическом использовании суперионных материалов первое место занимают миниатюрные источники электропитания, в которых суперионики служат основной составляющей. По запасам количества электричества на единицу веса лидируют батарейки и аккумуляторы на основе супериоников с проводимостью, обусловленной ионами лития.

В основе атомной структуры кристаллов с высокой ионной проводимостью обычно лежит прочный трехмерный каркас, пронизанный каналами различной формы и сечения. В таких каналах статистически локализируются ионы, которые под действием электрического поля приходят в движение и переносят электрические заряды. В

качестве примера можно привести синтезированные в Институте кристаллографии РАН суперионные соединения с проводимостью по литию – кристаллы составов $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Атомная структура кристалла $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ представляет собой трехмерный каркас, построенный из октаэдров $[\text{ScO}_6]$ и тетраэдров $[\text{PO}_4]$, соединенных общими вершинами. В каналах этого каркаса располагаются ионы лития. Ионная проводимость по литию в них при комнатной температуре равна $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а в суперионном состоянии – $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Ярким примером твердых электролитов, в которых ионную проводимость можно целенаправленно изменять в сотни раз путем изоморфных замещений, являются соединения со структурой типа $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$. Атомная структура таких соединений представляет собой трехмерный каркас, построенный из $[\text{TiO}_6]$ -октаэдров и $[\text{PO}_4]$ -тетраэдров. В каналах винтообразной формы размещены ионы калия, которые и переносят ток. Однако резкое увеличение ионной проводимости достигается иными замещениями. В исходной структуре атомы имеют следующие значения валентности: $\text{K}^{+1}\text{Ti}^{+4}\text{O}^{-2}(\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2})$. Если четырехвалентный титан заменить пятивалентным ниобием, сохранив количество кислорода, то для компенсации избыточной положительной валентности, возникает соответствующий дефицит ионов калия $\text{K}_{1-x}^{+1}\text{Ti}_{1-x}^{+4}\text{Nb}_x^{+5}\text{O}^{-2}(\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2})$. При этом калий в каналах структуры рассредоточивается и занимает свои позиции статистически. Таким образом, часть регулярных позиций К оказывается свободной. Наличие вакантных мест для калия резко увеличивает вероятность его движения по каналам. В твердом растворе, в котором 2 ат. % титана замещены ниобием ($\text{K}_{0.98}\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}(\text{PO}_4)$), электропроводность при фазовом переходе в суперионное состояние увеличивается на полтора порядка. Недавно в природе, в возгонах вулкана Толбачик (Камчатка) был обнаружен первый представитель структурного типа $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ – катиарсит $\text{KTiO}(\text{AsO}_4)$, широко применяемого в технике соединения КТА (Рекон et. al., 2014).

Контрольные вопросы

1. Какие точечные дефекты существуют?
2. Почему точечные дефекты могут быть равновесными?
3. Как зависит концентрация равновесных точечных дефектов от температуры?
4. К каким искажениям структуры кристаллов приводят точечные дефекты?
5. Чем отличается атом внедрения от атома замещения?
6. Являются ли точечные дефекты электронейтральными?
7. Какие существуют способы компенсации нарушений электронейтральности?
8. Каков избыточный заряд анионной вакансии?
9. Каков избыточный заряд катионной вакансии?
10. Каким избыточным зарядом обладает вакансия в самородных металлах?
11. Каков избыточный заряд интерстиционного иона?
12. Какой избыточный заряд возникает при замещении атомов катионной подрешетки?
13. Какой избыточный заряд возникает при замещении атомов анионной подрешетки?
14. Зависит ли симметрия точечного дефекта от типа зарядовой компенсации?