

1.4.1 БУДОВА РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛУ

Термодинаміка дефектоутворення

Упорядкованість структури кристалічної решітки, в якій реалізуються як ближній так і дальній порядок, є тільки певною ідеальною схемою, необхідною для розуміння закономірностей кристалічного стану речовини. У кристалічній решітці ідеального кристала атоми, іони, молекули розташовуються у просторі впорядковано й закономірно, а електрони містяться на рівнях з мінімальною енергією. Існування ідеального кристала, в якому всі атоми знаходяться тільки у вузлах кристалічної решітки, можна лише уявити за певних умов, зокрема при температурі абсолютного нуля. При всіх інших температурах ($T > 0 \text{ K}$) внутрішня будова будь-якого реального кристала суттєво відрізняється від будови ідеального кристала.

У реальному кристалі є деякі недосконалості внутрішньої структури, які виявляються в тому чи іншому відхиленні положення атомів від рівноважного ідеального стану у вузлах кристалічної решітки. Такі недосконалості структури називаються дефектами кристалічної решітки. Дефекти можуть порушувати як, ближній так і дальній порядок кристалічної решітки. Поява дефектів у реальному кристалі при $T > 0 \text{ K}$ пояснюється термодинамічними факторами.

Розглянемо з позиції термодинаміки утворення в ідеальному кристалі найпростішого типу дефектів – відсутності атома у вузлі кристалічної решітки (вакансії).

Як відомо, стабільному стану будь-якої системи відповідає мінімум енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Виникнення поодинокі вакансії в досконалиму бездефектному кристалі потребує затрати певної кількості енергії (ΔH) на збудження атома з вузла кристалічної решітки і вивід його за межі кристалу. При цьому енергія Гіббса кристала збільшується, тобто ентальпійний фактор не сприяє утворенню дефектів у кристалі. З іншого боку, виникнення поодинокі вакансії призводить до значного збільшення ентропії кристала ΔS , і це зростання пов'язане з наявністю значної кількості вузлів кристалічної решітки ($\approx 10^{23}$ на 1 моль речовини), можуть виникати вакансії даного типу. Зокрема, вигаш ентропії, що пов'язаний з можливістю вибору позицій у кристалі, визначається рівнянням $S = k \ln W$, де W – вірогідність утворення поодинокі вакансії, пропорційна числу вузлів кристалічної решітки даного типу ($\approx 10^{23}$). Тобто ентропійний фактор ($T\Delta S$) при $T > 0$ призводить до зменшення енергії Гіббса кристала і сприяє утворенню дефектів. Враховуючи, що ентропійний фактор набагато перевищує ентальпійний, у цілому затрата енергії, необхідна для утворення поодинокі вакансії, компенсується збільшенням ентропії кристала. Тобто енергія Гіббса кристала при утворенні вакансії зменшується в порівнянні з ідеальним кристалом.

При цьому очевидно, що енергія, яка необхідна для утворення певної кількості дефектів (ΔH), а також збільшення ентропії (ΔS), залежить від концентрації дефектів. Найменшому значенню вільної енергії кристала (ΔG) буде відповідати певна конкретна концентрація дефектів (рис.2.1).

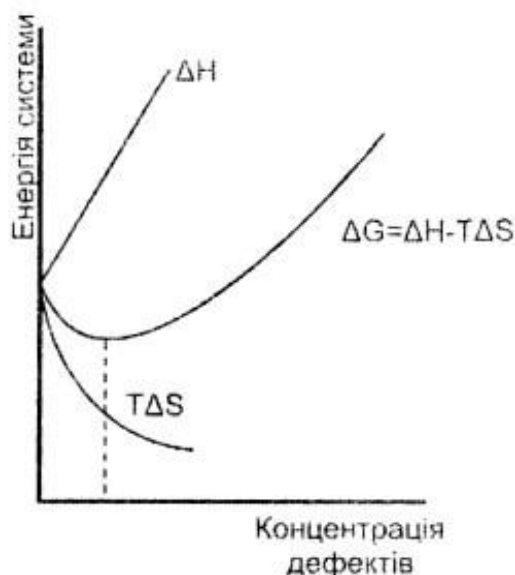


Рис.2.1. Зміна вільної енергії (ΔG), ентальпії ΔH та ентропії ΔS при утворенні дефектів у реальному кристалі

Ця концентрація дефектів за певної температури буде знаходитись в стані рівноваги з кристалом. При збільшенні кількості дефектів, що перевищує рівноважну, ентропійний внесок уже не буде компенсувати витрати енергії на їх утворення. Тобто дефекти кристалічної решітки можуть бути двох типів: рівноважні та нерівноважні.

Рівноважні дефекти термодинамічно зумовлені, а кількість їх за тих чи інших умов залежить лише від температури та природи твердого тіла. Нерівноважні дефекти виникають у процесі росту кристалів за рахунок кінетичних факторів.

Крім недосконалостей, пов'язаних з відхиленням положення атомів відносно вузлів кристалічної решітки, неупорядкованість структури кристалічної може бути зумовлена також елементарним збудженням основного енергетичного стану кристалів (електронного або фотонного), які слід розглядати як енергетичні недосконалості кристалічної решітки.

Таким чином, будь-який кристал при $T > 0$ К обов'язково має недосконалості атомної структури (атомні дефекти), а також характеризується наявністю тих чи інших елементарних збуджень основного енергетичного стану (енергетичні дефекти), тобто є дефектним кристалом. Особливе значення, яке надається вченню про дефектність кристалічної решітки в хімії твердого тіла, зумовлюється великим впливом дефектів на властивості та стехіометрію кристалічних речовин.

Класифікація дефектів

Дефекти з точки зору наявності недосконалостей у тій чи іншій підсистемі кристалічної решітки підрозділяються на атомні, електронні та енергетичні.

Атомні дефекти зумовлюються відхиленням положення атомів, іонів, молекул від ідеального стану в системі вузлів кристалічної решітки. Вони характеризують недосконалість атомної структури кристала, їх можна розглядати як елементарні збудження атомної підсистеми кристала.

Електронні дефекти пов'язані з відхиленням стану електронів порівняно з їхнім основним станом, або з відхиленням валентного стану атомів від їхнього основного стану в кристалі. Електронні дефекти - це елементарні збудження в електронній підсистемі кристалів. До таких відносять *надлишкові електрони* в системі та дірки (нестача електрона або незаповнений валентний зв'язок чи вакантна орбіталь). До електронних дефектів

належать також *полярони та екситони*.

Енергетичні (фононні) дефекти кристалічної решітки - це елементарні збудження енергетичного стану кристалів. Найпоширеніший тип енергетичних дефектів - фонони. Тому ці дефекти ще називають фононними. До енергетичних дефектів відносять також тимчасові елементарні збудження кристалічної решітки, що зумовлені дією світла, γ -квантів, потоку нейтронів, радіації тощо. Найважливіше значення для хімії твердого тіла мають атомні дефекти.

До **класифікації атомних дефектів** існує декілька підходів. За ознакою стехіометрії атомні дефекти поділяють на *стехіометричні та нестехіометричні*.

При утворенні *стехіометричних* дефектів зміна складу хімічних сполук не відбувається. *Нестехіометричні дефекти* пов'язані зі зміною складу кристалічних речовин. З точки зору хімічної однорідності кристалічної решітки атомні дефекти можна поділити на *власні та домішкові*.

Домішкові дефекти зумовлені наявністю в структурі кристалічної решітки неосновних, домішкових атомів у тих чи інших її позиціях. Домішкові атомні дефекти одночасно є й нестехіометричними дефектами.

Найдоцільніше проводити класифікацію атомних дефектів за геометричною ознакою або за вимірністю дефекту, тобто за числом вимірів, в яких спостерігається відхилення в періодичному, закономірному розташуванні атомів від ідеального їх розміщення в кристалічній решітці.

Згідно з вимірністю дефекти кристалічної решітки поділяються на точкові (нульвимірні), лінійні (одновимірні), поверхневі (двовимірні), та об'ємні (тривимірні).

До *точкових дефектів* належать вакансії або вільні вузли кристалічної решітки, атоми між вузлами та домішкові атоми в тій чи іншій позиції кристалічної решітки.

До *лінійних дефектів* можна віднести дислокації та ланцюги звичайних точкових дефектів. Дислокації у свою чергу поділяються на *крайові та гвинтові*.

Поверхневі дефекти — це грані кристалів, границі блоків, доменів, зерен чи домішкових фаз у кристалах.

Об'ємні дефекти - це пустоти, включення домішкових фаз та інші макроскопічні утворення в кристалах.

Особливістю кристалічного стану при $T > 0$ К є той факт, що дефектна кристалічна решітка є рівноважною. Ступінь рівноваги її дефектності залежить від таких факторів, як температура, параметри навколишнього газового середовища та властивостей самої речовини. Залежно від величини енергії утворення атомні дефекти поділяються на рівноважні і нерівноважні. До рівноважних атомних дефектів належать точкові дефекти. Енергія утворення атомних дефектів невелика. До нерівноважних дефектів належать дислокації, поверхневі та об'ємні дефекти. Енергії їх утворення мають високі значення. Утворення нерівноважних дефектів пов'язане з умовами синтезу кристалів; виникають вони з кінетичних причин або є наслідком введення домішок у кристал.

Номенклатура дефектів

Для позначення недосконалостей кристалів існує декілька варіантів. Найпоширенішою є система позначення дефектів за Крегером. Відповідно до неї загальна велика літера позначає тип дефекту (атом хімічного елементу, вакансія тощо), а індекс біля літери – кристалографічне положення дефекту (вузол кристалічної решітки, міжвузля тощо). У відповідності до цього для кристала простої речовини, що складається з атомів елементу А, дефекти мають таке позначення:

VA – вакансія у вузлі А;

A_i – атом у положенні між вузлами (у міжвузлі);

F_A – домішковий атом F у вузлі A;

V_i – міжвузля;

A_A – атом A в регулярному вузлі A.

Відповідно позначаються і регулярні позиції кристалічної решітки для складних речовин, наприклад для кристала бінарної сполуки типу АВ, дефекти позначаються таким чином:

A_i, V_i – атоми A і B у міжвузлях ;

V_A, V_B – вакансії в підрешітці A і B відповідно;

A_B – атом A у вузлі підрешітки B (антиструктурний дефект);

$F_A (F_B, F_i)$ – домішковий атом F у вузлі підрешітки A, B або в міжвузлі.

Для позначення заряду дефектів використовують поняття відносного заряду. Його позначають наступним чином:

• – позитивний;

/ – негативний; ×

– нуль-заряд.

Відповідно до наведеного у кристалі NaCl символом $Na^{\times}$ і $Cl^{\times}$ позначають нормальний стан йонів Na^{+} і Cl^{-} у кристалічній ґратці. Аналогічним символом $Si^{\times}$ позначають нормальний стан атома Si в кристалі силіцію. Як видно, позначення відносно заряду як для катіона Na^{+} , так і для атома Силіцію має однаковий вигляд, хоча в першому випадку кристалічна ґратка NaCl складається із заряджених йонів (Na^{+} і Cl^{-}), а в другому – з нейтральних атомів Si. Фактичний заряд йонів у кристалах можна позначити звичайним шляхом за допомогою «+» або «-». Електрони та дірки позначаються як e' та $h^{\bullet}$. Нижче наведено приклади позначень деяких заряджених дефектів:

$V_A^/, V_A^{//}$ – негативно заряджені вакансії (приєднання вакансією одного або двох електронів);

$V_B^{\bullet}, V_B^{\bullet\bullet}$ – позитивно заряджені вакансії (відрив від вакансії одного або двох електронів);

$A_A^/$ – електрон на атомі;

$B_B^{\bullet}$ – дірка на атомі;

$V_B^{\times}$ – нейтральна вакансія в підрешітці типу B.

Зрозуміло, що вакансії $V_A^{\times}, V_A^/, V_A^{//}$ виникають при вилученні нейтрального атома A, йону A^{+} або йону A^{2+} з вузла A відповідної підґратки. Аналогічно утворення нейтральної вакансії $V_B^{\times}$ або позитивно заряджених вакансій $V_B^{\bullet}, V_B^{\bullet\bullet}$ – можна уявити як наслідок вилучення нейтрального атома B чи йону B^{-} або B^{2-} з вузла підґратки типу B.

Наведена вище система позначень відносних зарядів дефектів у кристалах є зручною, оскільки вона дозволяє досить просто описувати заряджені дефекти в будь-яких кристалах незалежно від типу хімічного зв'язку і фактичного заряду атомів та йонів у кристалі.

Враховуючи, що дійсний заряд атомів кристалічної решітки в більшості випадків визначити неможливо, система відносних зарядів атомів у кристалічній решітці стає єдиною можливою для опису реальних кристалів.

Проте використання звичайної форми позначення зарядів, яка застосовується в хімії, особливо для фактичного заряду йонів типу Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , F^{-} , Cl^{-} , O^{2-} , S^{2-} , які містяться у звичайних вузлах у нормальному валентному стані, іноді доцільно зберігати.

Точкові дефекти

Точкові дефекти кристалічної решітки належать до рівноважних, а їх кількість у стані термодинамічної рівноваги залежить лише від температури. Найбільше значення для опису властивостей реальних кристалів мають атомні точкові дефекти. Крім останніх до точкових належать також електронні та фотонні (енергетичні) дефекти. До атомних дефектів відносять вакансії та атоми в міжвузлях, які належать до власних дефектів кристалічної решітки. Невласні атомні дефекти – це домішкові атоми.

Вакансії

Найпростішим типом атомних дефектів є вакансії. Вакансії в кристалах простих речовин є наслідком процесу переходу атомів з регулярних вузлів кристалічної решітки на поверхню кристала $A_A + V_S = V_A + A_S$ або в міжвузля $A_A + V_i = V_A + A_i$. У першому випадку в кристалі утворюється поодинокі вакансія V_A , а в другому - парний дефект типу $V_A + A_i$. Можливість утворення вакансії в окремих вузлах кристалічної решітки за певних умов, зокрема при кімнатній температурі, пов'язана з тим, що дійсна реальна енергія якогось конкретного атому не дорівнює середній енергії всіх атомів системи. При температурі $T > 0$ К у кристалі існують атоми, енергія яких набагато більша від енергії решти атомів, а для деяких - її величина достатня для того, щоб атом міг покинути регулярний вузол решітки.

Утворення вакансій в одному з вузлів кристалічної решітки викликає відповідне зміщення і сусідніх атомів з їхніх ідеальних положень у кристалічній решітці (Рис. 1.4.1.2). Викривлення решітки при цьому може досягати до десяти міжатомних відстаней у кристалі. Існуючий вакантний вузол кристалічної решітки може бути зайнятий сусіднім атомом з утворенням при цьому вакансії на новому місці.

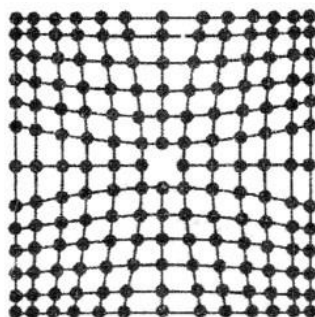


Рис. 1.4.1.1.4.1 Вакансія в кристалічній решітці простої речовини і зміщення сусідніх атомів

Тобто вакансії здатні стрибкоподібно переміщуватися в кристалі. Унаслідок переміщення в кристалі вакансії можуть об'єднуватися в більші недосконалості або зникати за умови виходу їх на поверхню кристала.

Число вакансій (n), що утворюються в простому кристалі за певної температури (T) за рахунок переходу атомів на поверхню кристала буде:

$$n_v = \alpha N e^{\frac{-\Delta E_v}{kT}}$$

де N - загальна кількість атомів у кристалі;

ΔE_v - енергія утворення однієї вакансії;

α - коефіцієнт, що враховує фактор ентропії, $\alpha = e^{\Delta S/k}$; k - стала Больцмана.

Дефекти вкорінення

Атоми у міжвузлях або атоми вкорінення утворюються за рахунок локальних теплових збуджень атомної структури кристалу. Механізм їх утворення полягає в переході атома з поверхні кристала в пустоти між вузлами (рис.2.3, а) або за рахунок переходу в пустоти між вузлами атомів, що містяться в регулярних вузлах кристалічної решітки (рис.2.3, б). У другому випадку утворюється подвійний дефект типу $V_A + A_i$. У кристалічних решітках з великими атомними відстанями, що мають значні за розміром пустоти між вузлами, дефекти типу атомів у міжвузлях утворюються набагато легше, ніж у решітках з невеликими міжатомними відстанями.

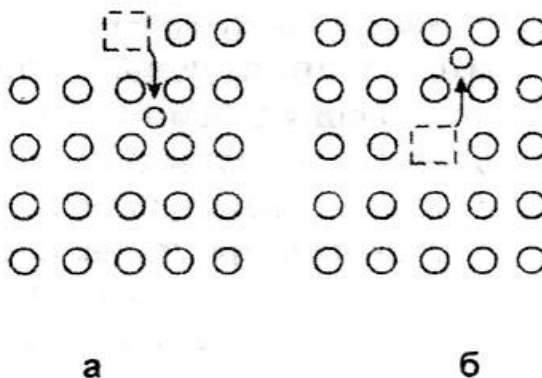


Рис. 1.4.1.3. Схема утворення дефектів типу атомів у міжвузлі: а - за рахунок переходу атома з поверхні в пустоти між вузлами; б - з регулярного вузла решітки.

Атоми в міжвузлях, як і вакансії, утворюють навколо себе ділянку викривлення кристалічної решітки (Рис. 1.4.1.4).

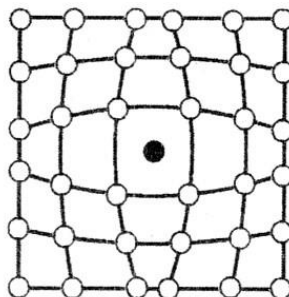


Рис 2.4. Атом у міжвузлі кристалічної решітки простої речовини та зміщення при цьому сусідніх атомів.

Тобто вакансії та атоми в міжвузлях можна лише умовно відносити до точкових атомних дефектів, оскільки вони деформують кристалічну решітку навколо себе на досить значній відстані. За рахунок теплових збуджень атоми в міжвузлях здатні переміщуватись у сусідні пустоти між вузлами. Якщо в процесі переміщення атом у кристалі зустрічається з вакансією, то відбувається їхнє зникнення.

Отже, обидва типи точкових дефектів весь час знаходяться у русі. Одночасно відбувається постійне їх зникнення та зародження. Тобто точкові атомні дефекти перебувають у стані термодинамічної рівноваги з кристалічною решіткою.

Число атомів у міжвузлях, що виникають за схемою "перехід атому з поверхні в пустоти між вузлами" (Рис. 1.4.1.3, а) дорівнює

$$\eta_i = \alpha N e^{\frac{-\Delta E_i}{kT}}$$

де ΔE_i - енергія вкорінення одного атома в пустоту між вузлами.

Дефекти в йонних кристалах

Уявлення про точкові дефекти в йонних кристалах були розвинені в 30-их роках у роботах В.Шотткі, А.І.Френкеля, К.Вагнера та ін. Слід відмітити, що саме ці роботи започаткували вчення про дефектність реальних кристалів.

Якщо існування точкових дефектів у кристалах простих речовин не призводить до порушення балансу електричних зарядів, то утворення точкових дефектів в йонних кристалах можливе лише за умови збереження електронейтральності в цілому. Збереження електронейтральності йонних кристалів, які мають точкові дефекти типу вакансій або іонів у міжвузлях, досягається за рахунок компенсації їхніх зарядів, зокрема в йонних кристалах компенсація зарядів дефектів може здійснюватись за такими схемами:

- одночасна наявність еквівалентної кількості катіонних та аніонних вакансій у кристалічній решітці(дефекти за Шотткі);
- одночасне існування однакової кількості вакансій іонів та іонів того самого знаку у міжвузлях (дефекти за Френкелем).

Дефекти за Шотткі

У 1930-1935 рр. К. Вагнер та В. Шотткі пропонують такі можливі моделі неупорядкованості в йонних кристалах:

- катіон та аніон у міжвузлях;
- вакансії в катіонній та аніонній решітці.

У подальшому перша з наведених моделей неупорядкованості отримала назву *дефектів за Анти-Шотткі*, а друга - *дефектів за Шотткі*. Пряме експериментальне підтвердження другої моделі дефектів за Шотткі було отримано через декілька десятиліть. Жодного випадку неупорядкованості в йонних кристалах за схемою "катіон і аніон" у міжвузлях до цього часу не виявлено.

Отже, дефекти за Шотткі є основним реально існуючим типом точкових атомних дефектів в йонних кристалах. Дефекти за Шотткі, що є комбінацією однакової кількості катіонних та аніонних вакансій ($V'_{+A} + V^{\bullet}_{-B}$) не порушують співвідношення компонентів у складі кристала, тобто вони належать до стехіометричних дефектів, а присутність їх у реальному кристалі обов'язкова з термодинамічних причин.

Схему утворення дефектів в йонних кристалах бінарного типу АВ можна зобразити як переміщення еквівалентної кількості катіонів A^{+} та аніонів B^{-} з рівноважних положень у вузлах кристалічної решітки на поверхню кристала, у кристалічній решітці при цьому виникає відповідна кількість катіонних і аніонних вакансій V'_{+A} і $V^{\bullet}_{-B}$ (Рис. 1.4.1.5).

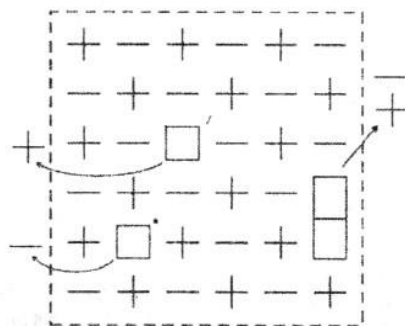


Рис. 1.4.1.5. Дефекти за Шотткі кристала NaCl: $\square$ - катіонні та аніонні вакансії; $\square\square$ - вакансійна пара.

Вакансії, які утворюються в йонних кристалах типу АВ, несуть певний електричний

заряд. Так, катіонна вакансія, за рахунок наявності некомпенсованих негативних зарядів на аніонах B^- , що її оточують, несе ефективний негативний заряд V_{A^+}' . Відповідно аніонна вакансія має ефективний позитивний заряд $V_B^\bullet$. Взаємодія вакансій з протилежними зарядами призводить до утворення в кристалі асоціатів вакансій. До асоціатів вакансій найменшого розміру належать вакансійні пари, утворені катіонною та аніонною вакансіями: $[V_A' + V_B^\bullet]$ (Рис. 1.4.1.5) або пари типу домішковий іон більшого заряду - катіонна вакансія: $[M_{A^+}^{2+} + V_{A^+}']$. Такі нейтральні пари - це диполі, взаємодія яких може призводити до утворення асоціатів більшого розміру.

Вакансії в іонних кристалах можуть розподілятися в кристалічній решітці хаотично або утворювати асоціати. Оскільки вакансії за Шотткі заряджені, їх обмін з сусідніми іонами в процесі переміщення може здійснюватись тільки певним чином: катіонна вакансія може заміщуватись тільки катіоном, а аніонна - тільки аніоном.

Дефекти за Шотткі є основним типом дефектів у кристалах галогенідів лужних металів (NaCl, KBr, NaBr, KCl тощо), оксидів лужноземельних металів (CaO, SrO) зі структурою NaCl, галогенідів цезію і талію (CsCl, TlBr), зі структурою CsCl. В інших кристалах іонного типу ці дефекти співіснують з дефектами іншого типу, зокрема з дефектами за Френкелем, хоча утворення дефектів за Шотткі для них більш характерно.

Дефекти за Шотткі, унаслідок відсутності іонів у частині вузлів кристалічної решітки, знижують густину кристалічних речовин.

Для опису цих дефектів в іонних кристалах можна застосувати закон діючих мас. Якщо допустити, що при утворенні дефектів за Шотткі в іонному кристалі АВ катіон та аніон у вузлах кристалічної решітки реагують з відповідними вакансіями на його поверхні, з утворенням двох іонів на поверхні кристала та двох вакансій у кристалічній решітці відповідного типу, то сам процес утворення дефектів за Шотткі буде виражатись таким рівнянням:



де $A_{A^+}^x$ - іони в нормальних вузлах кристалічної решітки;

A_{As}^x, B_{Bs}^x - іони на поверхні кристалічної решітки;

$V_{A^+}', V_B^\bullet$ - катіонні та аніонні вакансії;

V_{As}', V_{Bs}' - поверхневі катіонні та аніонні вакансії.

Константа рівноваги процесу утворення дефектів за Шотткі буде:

$$K = \frac{[V_{A^+}'] [V_B^\bullet] [A_{As}^x] [B_{Bs}^x]}{[A_{A^+}^x] [B_{B^-}^x] [V_{As}'] [V_{Bs}']}$$

Реальна концентрація дефектів за Шотткі в іонних кристалах за звичайних умов невелика. Наприклад, у кристалах NaCl при кімнатній температурі атомна частка дефектів за Шотткі дорівнює $n/N = 10^{-15}$. Це означає, що на кожні 10^{15} іонних позицій (катіона чи аніона) тільки одна вакантна. Незважаючи на дуже малу концентрацію вакансій у кристалі NaCl, їх загальна кількість велика. Так, на 1 г кристалів NaCl, який містить $\approx 10^{21}$ іонів, припадає 10^7 дефектів за Шотткі, що аж ніяк не можна вважати малою величиною, якою можна нехтувати. Енергія утворення дефектів за Шотткі в NaCl становить: $\Delta E_{ш} = 220$ кДж/моль (2,3 еВ).

Дефекти за Френкелем

У 1926 р. І. Френкель пропонує модель неупорядкованості іонних кристалів, яка передбачала можливість зміщення іонів з вузлів кристалічної решітки в пустоти між вузлами. При цьому передбачалось існування двох типів неупорядкованості:

- катіон у міжвузлі та вакансія в катіонній підрешітці;
- аніон у міжвузлі та вакансія в аніонній підрешітці.

Перший тип неупорядкованості називається дефектами за Френкелем, а другий - дефектами за Анти-Френкелем.

В іонних кристалах реалізуються дефекти за Френкелем. Це пов'язано з тим, що розміри катіонів, як правило, значно менші від розмірів аніонів. Дефекти за Анти-Френкелем відомі лише в поодиноких випадках.

Схема утворення цих дефектів полягає в зміщенні катіона з вузла кристалічної решітки в позицію між вузлами, яка в ідеальному кристалі вважається вакантною:

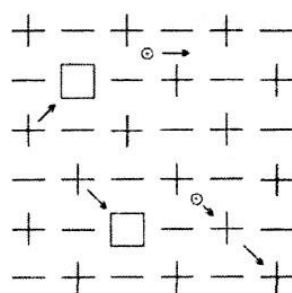
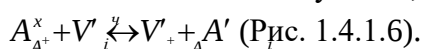


Рис. 1.4.1.6. Дефекти за Френкелем в іонних кристалах типу АВ, де + катіон, - аніон у вузлах кристалічної решітки; A^- - катіонна вакансія, $\oplus$ - катіон у міжвузлі

Наведена схема ідентична схемі утворення атома вкорінення і вакансії в кристалах простих речовин (Рис. 1.4.1.3, б). Дефекти за Френкелем характерні для речовин, в яких розмір катіона значно менше, ніж у аніона, і, по-друге, коли катіон здатний до поляризації. Зокрема, дефекти за Френкелем домінують у галогенідах аргентуму (AgCl , AgBr). В аргентум хлориді, що має структуру типу NaCl , іон аргентуму в міжвузлі займає позицію в центрі куба (Рис. 1.4.1.7). У координаційній сфері міжвузлового іона Ag^+ (к.ч. = 8) міститься чотири іона Cl^- , які розміщені по вершинах тетраедра, та чотири іона Ag^+ . Між іонами Ag^+ у міжвузлі та 4 іонами Cl^- виникає додаткова ковалентна взаємодія, що збільшує енергію хімічного зв'язку в кристалі AgCl . Саме цей факт робить дефект за Френкелем у кристалі AgCl більш вірогідним порівняно з дефектом за Шотткі.

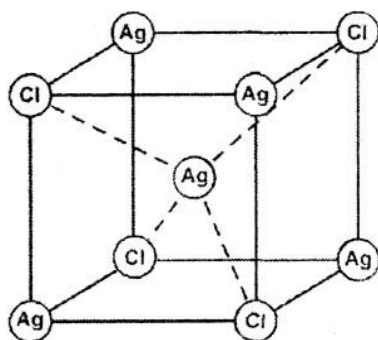


Рис. 1.4.1.7. Дефект за Френкелем у кристалі AgCl з тетраедричним оточенням іона Ag^+ у міжвузлі іонами Cl^- .

Дефекти за Френкелем здатні до міграції в кристалі. При цьому, крім переміщення катіона з однієї позиції між вузлами в іншу (міграція дефектів по міжвузлях) можливе також витіснення катіоном у міжвузлі катіону з вузла кристалічної решітки в позицію між вузлами (стрибоподібне естафетне переміщення дефекту) (Рис. 1.4.1.6). Катіонна вакансія дефекту за Френкелем, як і Шотткі, має негативний заряд. Завдяки наявності протилежного знаку остання реагує з катіоном у міжвузлі з позитивним зарядом, з утворенням пар Френкеля ($\text{Ag}_i^\bullet + \text{V}'_{\text{A}}$). Пари Френкеля, як і вакансійні пари Шотткі, є квазідіполями і тому вони здатні стягуватись одна до одної з утворенням великих асоціатів, які можуть бути зародками макроскопічних дефектів типу пустот, домішкових фаз тощо.

Рівновагу дефектів за Френкелем в іонних кристалах типу АВ описують рівнянням

$$\text{AA}^\times + \text{V}'_{\text{A}} \leftrightarrow \text{A} + \text{V}'_{\text{A}} \quad \text{K}$$

$$= \frac{A \left[\frac{x}{i} \right] \left[\frac{V'_{\text{A}}}{\text{A}^\times} \right]}{[A]^\times [V']_{\text{A}}}$$

Концентрація дефектів за Френкелем з ростом температури збільшується (експоненційна залежність). Наприклад, у кристалах AgCl при 500 К атомна частка дефектів за Френкелем становить $n_i / N = 10^{-5}$. Оцінка рівноважної концентрації дефектів за Френкелем в AgCl при $T = 723$ К, близької до температури плавлення ($T_{\text{плавл}} = 739$ К), дає величину $n_i / N = 6 \cdot 10^{-3}$. А частка вакансій - 0,6%. Це означає, що один іон Ag^+ з 170 переміщується з вузла кристалічної решітки в позицію між вузлами. Енергія утворення дефектів за Френкелем в AgCl становить $\Delta E_i = 130$ кДж/моль (1,35 еВ).

Крім галогенідів аргентуму дефекти за Френкелем переважають у фторид-ах лужноземельних металів CaF_2 , SrF_2 , проте в позиціях між вузлами містяться аніони F. Аналогічні дефекти за Анти-Френкелем присутні також в оксидах ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 тощо зі структурою флюориту..

Домішкові атоми

Абсолютно чистих речовин у природі не існує. Кожний реальний кристал містить ту чи іншу кількість домішок. Наявність домішкових атомів викликає відповідні порушення впорядкованості кристалічної решітки, які об'єднують загальним поняттям – невластні дефекти, що співіснують у кристалах поряд з власними дефектами. Кількість домішкових атомів, навіть у чистих речовинах, не нижча $10^{-6} - 10^{-8}$ атомної частки від атомів основної частини.

Домішкові атоми в кристалах основної речовини, за умови збереження її однофазності, можуть розміщуватись у вузлах кристалічної решітки, заміщуючи атоми основної речовини або знаходитись у позиціях між вузлами. У першому випадку утворюються тверді розчини заміщення, а в другому - тверді розчини вкорінення. При цьому слід мати на увазі, що утворення твердих розчинів заміщення відбувається набагато легше, оскільки вкорінення домішкових атомів можливе за умови значних міжатомних відстаней у кристалі основної речовини і невеликих розмірів домішкових атомів.

Входження домішкових атомів у структуру кристалічної решітки може мати принципово різні наслідки щодо власних дефектів кристала залежно від того, чи йдеться про гомовалентний або гетеровалентний домішковий атом.

Гомовалентні домішкові атоми, тобто атоми, валентність яких збігається з валентністю атомів основної речовини, викликають лише викривлення кристалічної решітки, яке полягає в зміщенні сусідніх атомів матриці з вузлів відносно домішкового дефекту. Схему такого викривлення гомовалентними домішковими атомами, що заміщують атоми основної речовини, показано на Рис. 1.4.1.8. У випадку домішкових атомів укорінення

викривлення кристалічної решітки має аналогічний характер.

Гетеровалентні домішкові атоми, тобто атоми, валентність яких відрізняється від валентності атомів матриці, крім утворення домішкових дефектів, викликають також появу вакансій або іншого типу дефектів у кристалічній решітці матриці. Зокрема, атоми, ступінь окиснення яких більший, ніж ступінь окиснення атомів основної речовини, викликають появу в кристалічній решітці катіонних вакансій.

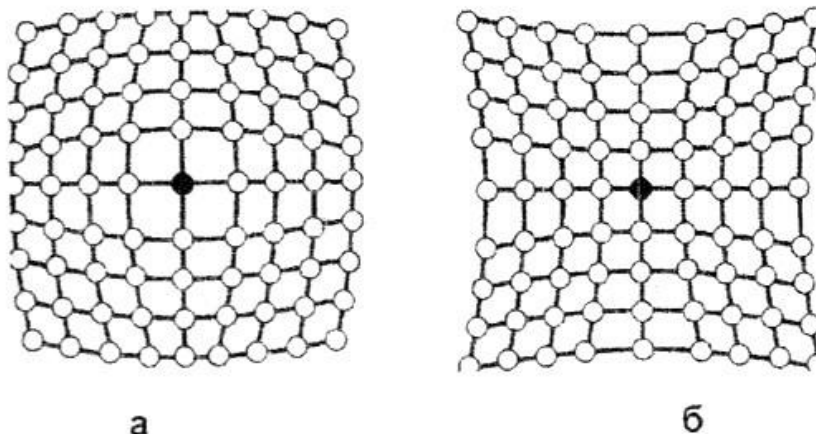


Рис. 1.4.1.8. Викривлення кристалічної решітки при заміщенні одного, з атомів домішковими атомами: а - більшого розміру; б - меншого розміру

Наприклад, при введенні в кристал NaCl домішок CaCl_2 при утворенні твердого розчину складу $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{V}_x\text{Cl}$ (Рис. 1.4.1.9), поряд із заміщенням двох іонів натрію на один Ca^{2+} (умова електронейтральності), відбувається також утворення однієї *катіонної вакансії* за схемою: $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{V}_{\text{Na}}^+$. Як видно, введення домішкових атомів, валентність яких вища від валентності атомів матриці, дозволяє точно регулювати кількість катіонних вакансій у кристалі.

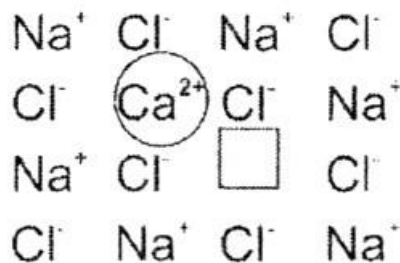


Рис 2.9. Утворення домішкових дефектів і катіонної вакансії в кристалічній решітці NaCl при введенні домішки CaCl_2

Вакансії, що з'являються в легованому іонами Ca^{2+} кристалі NaCl , називаються *домішковими*, на відміну від *власних* вакансій, які виникають унаслідок термічного збудження кристалічної решітки.

Домішкові атоми, ступінь окиснення яких менший, ніж ступінь окиснення атомів основної речовини, у кристалічній решітці матриці крім домішкових дефектів викликають появу відповідної кількості *аніонних вакансій*.

Розглянемо, як приклад, кристал CuO , легований оксидом Li_2O . Утворення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-x/2}\text{V}_{\text{ox}/2}$ при заміщенні іонами Li^+ в катіонних вузлах іонів Cu^{2+} для збереження електронейтральності кристала в цілому потребує, щоб на кожні два домішкові іони Li^+ в кристалічній решітці CuO утворювалась одна аніонна вакансія V_{O}^{2-} . Схема

заміщення при цьому має такий вигляд: $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-} = 2\text{Li}^+ + \text{O}^{2-} + \text{Vo}^{2-}$.

У випадку оксиду CuO , як і у випадку інших сполук d-елементів, для яких відомі декілька валентних форм, можлива й інша схема досягнення електронейтральності при легуванні домішковими гетеровалентними атомами. Так, компенсація заряду в CuO , при введенні домішки Li_2O , може відбуватись за рахунок збільшення ступеня окиснення іонів Cu^{2+} . При цьому на кожний уведений іон Li^+ один іон Cu^{++} збільшує свій ступінь окиснення до Cu^{3+} за такою схемою: $2\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{3+} + \text{Li}^+$ (Рис. 1.4.1.10)

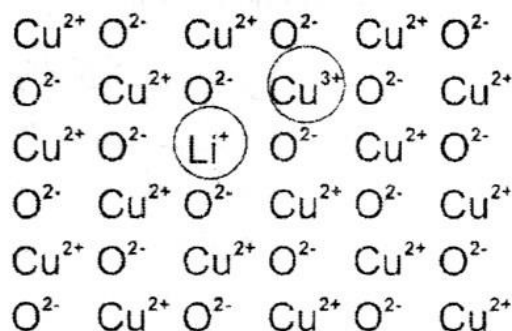


Рис. 1.4.1.10. Утворення домішкових дефектів у кристалі CuO легованого Li_2O

Як видно, введення домішкових атомів, валентність яких нижча від валентності атомів основної речовини, у випадку сполук на основі d-елементів дозволяє регулювати концентрацію атомів зі ступенем окиснення, яка відрізняється від ступеня окиснення атомів в основному кристалі. Такий метод регулювання співвідношення валентних форм одного і того самого елемента отримав назву *методу контрольованої валентності*.

Електрони та дірки

При $T=0$ К в ідеальному кристалі всі електрони містяться на енергетичних рівнях з найнижчою енергією, а всі рівні, які вище рівня Фермівільні. Таке розміщення електронів відповідає основному стану електронної підсистеми кристала. З підвищенням температури ($T>0$ К) локальні елементарні збудження електронної підсистеми викликають появу як у ковалентних так і в іонних кристалах дефектів: електронів і дірок. Природу таких дефектів доцільніше спочатку розглянути в ковалентних кристалах, зокрема на прикладі кристала силіцію.

У кристалічній решітці силіцію всі атоми займають тетраедричні позиції і зв'язані чотирма σ -зв'язками із сусідніми атомами силіцію ($\text{КЧ} = 4$). Тобто всі чотири валентні електрони силіцію ($3s^2 3p^2$) у вигляді sp^3 -гібридизованого стану беруть участь в утворенні чотирьох парних ковалентних зв'язків, в яких беруть участь також по одному електрону сусідніх атомів (Рис. 1.4.1.11), і не можуть переміщуватись у кристалі. З підвищенням температури частина валентних електронів збуджується і якщо локальна енергія збудження перевищує енергію хімічного зв'язку, то частина електронів, звільнившись від ковалентного зв'язку, потрапляє в міжатомний простір кристала (Рис. 1.4.1.11) Такі квазівільні електрони здатні під дією зовнішніх факторів, зокрема електричного поля, переміщуватись у кристалі. Вони отримали назву *електронів провідності*.

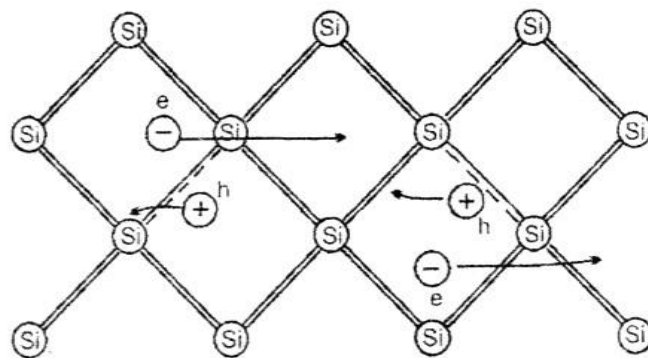


Рис. 1.4.1.11. Утворення електронів e' та дірок h у ковалентному кристалі силіцію.

Вакантне місце, що утворилося в системі ковалентних зв'язків після відриву електрона, називається *діркою*, її можна також розглядати як вакантну атомну орбіталь. Як правило, дірки локалізовані, головним чином, біля атомів силіцію. Вакантна атомна орбіталь може заповнюватись електронами із-сусідніх атомів. Подальший стрибкоподібний перехід електронів на вакантні орбіталі від атому до атому зумовлює переміщення дірок. Напрямок переміщення дірок в електричному полі протилежний напрямку переміщення електронів. Електрони і дірки в кристалах позначаються відповідно e' та h , а їхні концентрації - відповідно n і p .

В іонних кристалах можливість появи електронних дефектів (надлишкових електронів або дірок) потребує спеціального розгляду. Дійсно, в іонних кристалах стехіометричного складу всі валентні електрони локалізовані на певних іонах і тому можливості їх термічного збудження не існує, навіть за температур, що перевищують температуру електронних дефектів можлива. Особливо це стосується сполук на основі полівалентних d-елементів.

Розглянемо, наприклад, схему утворення електронних дефектів у купрум (II) оксиді. У стехіометричному кристалі CuO , у вузлах кристалічної решітки розміщуються тільки іони Cu^{2+} , електронні дефекти відсутні. Коли ж провести окиснення CuO , то частина катіонів Cu^{2+} у вузлах кристалічної решітки буде окиснена до Cu^{3+} . Наявність у кристалі CuO іонів Cu^{3+} означає, що на одному з іонів купруму одна атомна орбіталь вакантна, що еквівалентно введенню в кристал CuO дірки. Кількість дірок у легovanому кристалі CuO буде дорівнювати кількості іонів Cu^{3+} . Наявність вакантної орбітали на іоні Cu^{3+} створює можливість перескакування на цей іон електрона із сусіднього іона Cu^{2+} , що призводить до стрибкоподібного переміщення дірки в об'ємі кристала CuO .

Проте переміщення дірок в іонних кристалах CuO відбувається таким чином, що переважну частину часу дірка локалізована біля іона Cu^{3+} .

Аналогічно можна показати, що іонні кристали, легovanі домішковими іонами, заряд яких менший заряду власних іонів, містять надлишкові електрони. Наприклад, такий тип електронних дефектів характерний для кристалів ферум (III) оксиду Fe_2O_3 , що містять іони Fe^{2+} . Наявність в Fe_2O_3 іона Fe^{2+} означає, що цей іон має на один електрон більше, ніж решта іонів Fe^{3+} . Унаслідок цього електрон з більш негативно зарядженого іона Fe^{2+} має здатність переходити на іон Fe^{3+} . Тобто стрибкоподібному переміщенню електрона в Fe_2O_3 відповідає стрибкоподібна зміна ступенів окиснення атомів феруму.

Оскільки для переносу електрона, так само як і дірки в іонних кристалах, потрібна певна енергія збудження, то їхня рухомість з ростом температури збільшується.

Дислокації

Дислокації - це стехіометричні нерівноважні лінійні дефекти кристалів, що порушують закономірне періодичне чергування атомних площин кристалічної решітки.

Дислокації порушують не тільки ближній, але й дальній порядок у кристалічній решітці, на відміну від точкових атомних дефектів, які порушують тільки ближній порядок. Ділянка неупорядкованості кристалічної решітки, що пов'язана з дислокацією, розміщується вздовж певної лінії в кристалі (лінія дислокації). Як нерівноважні дефекти, дислокації виникають за рахунок особливих умов росту кристалів або внаслідок механічної обробки кристалу. Поняття про дислокації було введено в науку в 1930р. Тейлером і Орованом, набагато раніше, ніж їх існування було виявлено експериментально. Найпростішими типами дислокацій є *крайова та гвинтова*. Існують також дислокації, що займають проміжне положення між цими граничними типами лінійних дефектів.

Крайові дислокації. Будову кристала з ідеальною кристалічною решіткою можна уявити у вигляді родини паралельних одна одній атомних площин (рис.2.12, а). Якщо одна з таких площин обривається в межах кристала, то місце її обриву утворює крайову дислокацію (рис.2.12, б). Тобто крайова дислокація – це неповна атомна площина, що розміщується в кристалічній решітці серед звичайних площин. На Рис. 1.4.1.13. крайову дислокацію показано на прикладі двовимірного кристала, де атомні площини мають вигляд прямих паралельних ліній, серед яких одна з площин *AB* обривається в точці *B*. Місце обриву атомної площини або вихід крайової дислокації позначають знаком $\perp$ (Рис. 1.4.1.13). Наявність зайвої напівплощини викликає викривленість кристалічної решітки вздовж лінії дислокації через весь кристал. На Рис. 1.4.1.13 лінія дислокації проходить через точку *B* перпендикулярно площині рисунка.

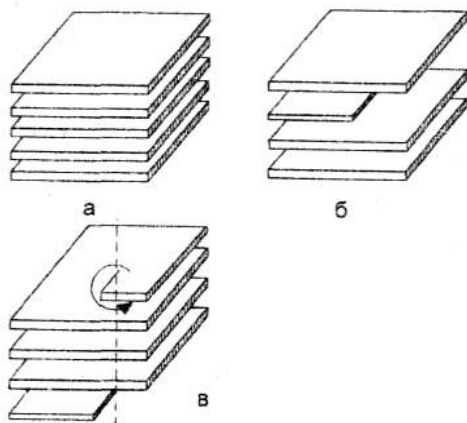


Рис. 1.4.1.12. Схема розміщення площин в ідеальному кристалі (а), у кристалі з крайовою (б) та гвинтовою (в) дислокаціями.

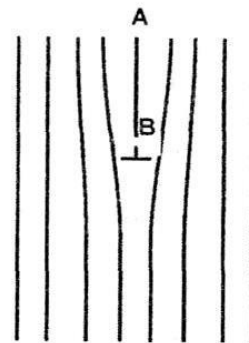


Рис. 1.4.1.13. Крайова дислокація (проекція у двовимірному кристалі)

У ділянці крайової дислокації, яка знаходиться після обриву площини атоми розміщені на відстанях значно більших, ніж звичайні міжатомні відстані в кристалі. Завдяки цьому виникають умови для переходу атомів із сусідніх вузлів кристалічної решітки, а особливо з позицій між вузлами або домішкових атомів у ділянку кристалічної решітки, де відсутня напівплощина. Якщо ця ділянка буде повністю заповнена атомами, то дислокація зникає.

Крайові дислокації як і інші атомні дефекти, можуть переміщуватися в кристалі. На Рис. 1.4.1.14 показано схему виникнення та переміщення кривої дислокації під дією зовнішніх сил, які викликають пластичну деформацію кристала типу зсуву. При цьому зміщення однієї частини кристала відносно іншої можна зобразити як поступове переміщення атомних площин, які знаходяться по один бік площини зсуву, відносно атомних площин, розміщених з іншого боку площини зсуву.

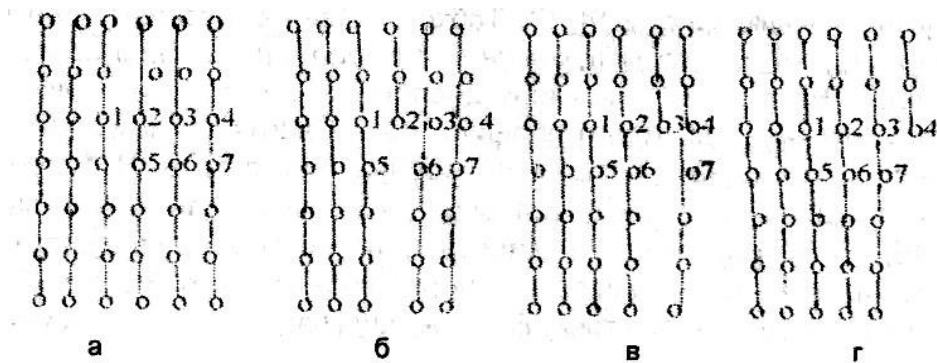


Рис. 1.4.1.14. Виникнення та переміщення дислокації в кристалі в процесі пластичної деформації зсуву: а - вихідний стан; б - виникнення крайової дислокації; в - переміщення дислокації; г - вихід дислокації на поверхню кристала

Механізм переміщення дислокації полягає в розриві хімічного зв'язку між атомами в одній із площин, що межує з лінією дислокації (Рис. 1.4.1.14, б), і по-далшому виникненні нового хімічного зв'язку між атомами в місці розриву площини атомами напівплощини (Рис. 1.4.1.14, в). акінчується переміщення дислокації її виходом на поверхню кристала (Рис. 1.4.1.14, г).

Результатом виникнення і переміщення крайової дислокації в процесі пластичної деформації є зміщення однієї частини кристала щодо іншої на одну міжплощинну відстань кристалічної решітки. Утворення дислокацій при пластичній деформації кристала не єдиний шлях їх виникнення. Частіше вони утворюються в процесах росту кристалів, зокрема крайові дислокації виникають при зрощуванні окремих блоків кристалів, які дещо розорієнтовані один відносно одного (Рис. 1.4.1.15).

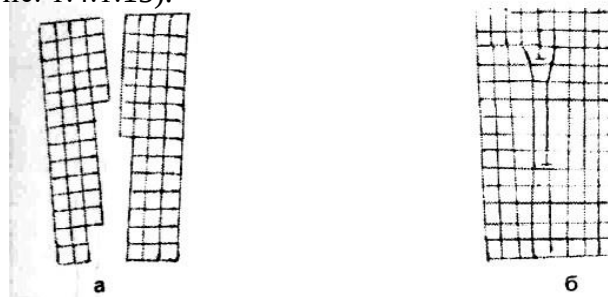


Рис. 1.4.1.15. Утворення ряду крайових дислокацій при зрощуванні двох блоків у кристалі: а - вихідний стан блоків; б - поява дислокації на межі зрощування блоків.

Гвинтові дислокації. Поняття про гвинтові дислокації в кристалі було введено Бюргесом у 1939 р. Гвинтова дислокація - це така недосконалість кристалічної решітки, коли закономірне чергування площин у кристалі порушено так, що жодна з них не закінчується в ньому, а самі площини з'єднуються між собою, утворюючи в кристалі одну гвинтоподібну викривлену атомну площину (Рис. 1.4.1.12, в).

Утворення гвинтової дислокації в кристалі можна уявити як наслідок зміщення частини кристала на один параметр кристалічної ґратки зверху вниз паралельно площині уявного надрізу $ABCD$ у кристалі (Рис. 1.4.1.16).

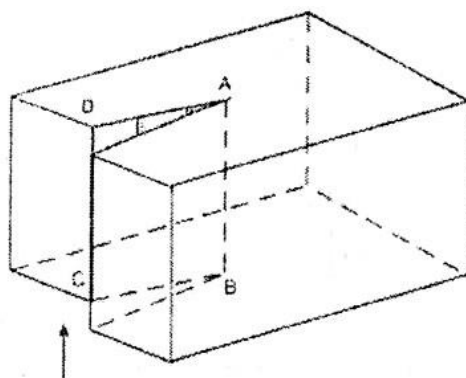


Рис. 1.4.1.16. Схема утворення гвинтової дислокації в кристалі.

Вісь дислокації AB у цьому випадку паралельна напрямку зсуву (Рис. 1.4.1.16), а не перпендикулярна, як у разі крайової дислокації. При кожному переміщенні навколо осі дислокації через 180° розміщується практично непорушена ділянка кристалічної решітки (Рис. 1.4.1.13, в), а через 360° здійснюється положення на один крок гвинта, якій дорівнює міжплощинній відстані в кристалі (Рис. 1.4.1.12, в). Навколо осі гвинтової дислокації розміщується ділянка найбільшого викривлення кристалічної ґратки, яка досягає декількох міжатомних відстаней і називається *ядром дислокації*. Тобто і крайова, і гвинтова дислокації викривляють навколо себе певний об'єм кристалічної решітки й тому належність до лінійних дефектів дещо умовна.

При переміщенні дислокацій в об'ємі кристала вони можуть взаємодіяти одна з одною і якщо в цьому випадку знаки дислокацій протилежні, то відбувається анігіляція їх з утворенням ряду точкових дефектів типу вакансій атомів між вузлами (Рис. 1.4.1.17).

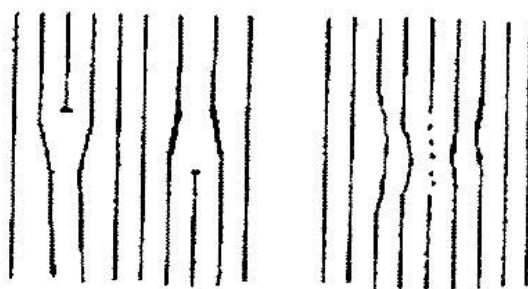


Рис. 1.4.1.17. Взаємодія двох крайових дислокацій при їх русі в кристалі (а) з утворенням точкових дефектів (б).

Крім взаємодії одна з одною, дислокації також взаємодіють з точковими дефектами. Взаємодія дислокацій з вакансіями призводить до утворення в кристалі об'ємних дефектів типу мікропорожнин, а з домішковим атомом до гальмування переміщення в кристалі.

Інші типи дислокацій, наявні у кристалах, можуть бути уявлені як певна сукупність крайової та гвинтової дислокацій.

Інші типи дефектів

Крім атомних дефектів, причиною викривлення кристалічної решітки можуть бути й інші типи дефектів, які суттєво відрізняються за своєю природою від атомних. Серед останніх у першу чергу слід назвати фононні та електронні елементарні збудження, які взаємодіючи з кристалічною решіткою викликають її викривлення.

Фонон, котрий належить до енергетичних дефектів, є квантом енергії пружних коливань кристалічної решітки, якому відповідає хвиля зміщення атомів з положення

рівноваги. Енергія фонона становить:

$$E = \hbar\omega ,$$

де ω - частота коливання атомів.

Фонон можна розглядати як квазічастинку, здатну взаємодіяти одна з одною, а також з атомами та дефектами кристалічної решітки (вакансіями, дислокаціями, границями кристала) або з електронами провідності. Викривлення атомної структури кристала викликають також елементарні збудження електронного типу - *екситони і полярони*.

Екситон - це нейтральне електронне збудження в кристалах діелектриків чи напівпровідників, при якому електрон збуджується до рівня, енергія якого нижча від енергії іонізації речовини. Екситон можна розглядати як квазічастинку, що складається із збудженого електрона провідності та дірки, з'єднаних між собою кулонівськими силами. Міграція екситону в кристалі за рахунок переміщення пари електрон-дірка не супроводжується перенесенням заряду і маси. Тобто екситон переміщується у вигляді хвилі.

Полярон утворюється при взаємодії електрона провідності, що рухається в потенціальній ямі з фононом. Полярон у кристалі рухається як єдина квазічастинка і є носієм заряду. Маса полярону більша за масу електрона. Очевидно, що електронні дефекти типу поляронів та екситонів викликають викривлення атомної структури кристалічної решітки. Особливістю такого викривлення є його динамічність, тобто переміщення в кристалічній решітці у вигляді хвилі. Слід також мати на увазі, що атомні дефекти кристалічної решітки у свою чергу обов'язково викривляють фотонну та електронну підсистеми кристала. Це виявляється в тім, що зміщуються основні енергетичні рівні фотонного та електронного спектра й виникають нові рівні.

Автори Воробйов і Карбань на основі експериментальних результатів по росту кристалів і дослідження дефектів склали класифікацію, яка включає такі типи дефектів, як радіаційні, антиструктурні, дефекти елементарної комірки і ін.

Радіаційні дефекти в кристалах

Одним з дуже сильних впливів на матеріали є радіаційне. Ведеться інтенсивний пошук металів, сплавів, інтерметалідів, неорганічних сполук, які придатні для роботи в термоядерних реакторах. Опромінення швидкими електронами, гамма-променями, рентгенівськими променями, нейтронами або високоенергетичними потоками іонів характеризується граничним значенням енергії, при якому порушується рівновага в кристалі і утворюються кристали різного типу.

Так, при впливі ультрафіолетового, рентгенівського або γ -випромінювання, а також електронів в оксидах лужноземельних металів (ЛЗМ) утворюються діркові центри при локалізації дірок на дефектах структури, які мають від'ємний ефективний заряд відносно кристалічної решітки, яка їх оточує. В оксидах ЛЗМ такими дефектами являються вакансії катіонів і домішкові іони лужних металів (Li^+ , Na^+ , K^+).

Діркові центри в оксидах ЛЗМ позначаються буквою V. Щоб вказати їх валентність введені наступні позначення[4]: V^{2-} - катіонна вакансія; V^- - катіонна вакансія з однією локалізованою діркою; V^0 - катіонна вакансія з двома локалізованими дірками. (рис.2.18.)

Локалізація дірки на катіонній вакансії означає, що із заповненої електронної оболонки ($1s^2 2s^2 2p^6$) іону кисню, який розташований поряд з катіонною вакансією (рис.) видалений електрон. При наявності домішок в оксидах ЛЗМ має місце ще декілька діркових центрів: V_F , V_{Cl} , V_{OH} , V_{OD} (рис.2.18). Якщо дірковий центр локалізований поблизу катіона, який заміщений іонами Al^{+3} або Si^{+4} , то він позначається як V_{Al} або V_{Si} відповідно (рис.2.18). Домішкові іони Li^+ , Na^+ , K^+ , які ізоморфно заміщують катіони в оксидах ЛЗМ, також можуть захоплювати дірку. Діркові центри, які виникають на домішкових іонах Li^+ , Na^+ , K^+ , позначаються як Li^0 , Na^0 , K^0 відповідно (рис.2.18).

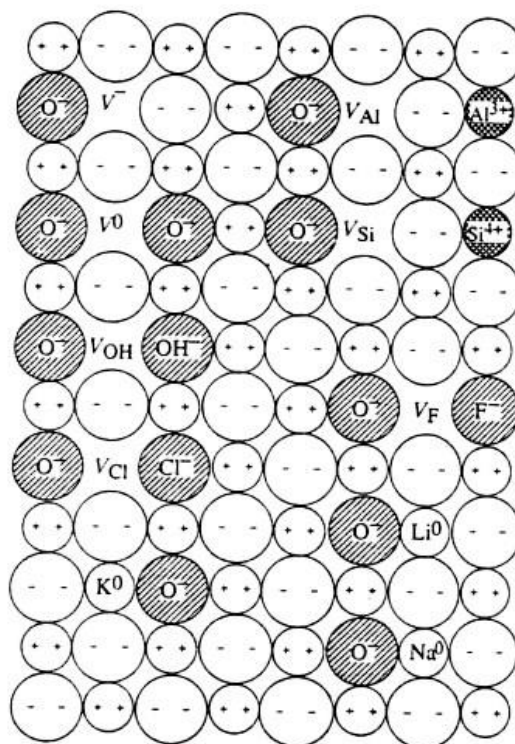


Рис.2.18. Моделі діркових центрів в оксидах лужноземельних металів

Під дією іонізуючого випромінювання в оксидах ЛЗМ спостерігаються наступні зміни валентного стану іонів металів групи заліза: $Ti^{+4} \rightarrow Ti^{+3}$,

$V^{+3} \rightarrow V^{+2}$, $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+2} \rightarrow Cr^{+}$, $Fe^{+3} \leftarrow Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+}$. Деякі електронні конфігурації іонів перехідних металів, які виникають в результаті дії іонізуючого випромінювання, нестійкі, тому такі іони, наприклад Cr^{+} , можуть існувати тільки при низьких температурах.

З усього вище сказаного можна зробити висновок, що при опроміненні катіони вищих валентностей “відновлюються” під дією радіаційного опромінення. Отже, оксиди змінюють свої первісні фізичні властивості: розміри елементарної комірки, електропровідність, магнітні та оптичні характеристики.

Антиструктурні дефекти

Дефекти називаються антиструктурними, в тому випадку, коли іон (атом) під дією теплових або інших енергетичних збурень переходить зі свого законного місця знаходження, яке передбачено ідеальною симетрією, в другу підрешітку (вузол). До них можна віднести і інверсійні дефекти, тобто зайняття катіонами аніонних положень, і навпаки. В оксидах “інверсії” практично не відбувається.

Антиструктурні дефекти в оксидах будуть спостерігатися тільки в багатопідрешіткових кристалах (шпінелі, гранати, пірохлори, магнетоплюмбіти і т.д.). Вони обумовлені нестехіометричним співвідношенням компонентів розплаву.

Дефекти елементарної комірки

Дефектами елементарної комірки (ДЕК) назвають дефекти, які присутні періодично в кожній елементарній комірці даного оксиду і, тому впливають на величину параметра a (довжина ребра елементарної комірки) кристалічної решітки, а також являються самими поширеними і тому вносять визначальний вклад (при зміні їх природи і кількості) в усі фізичні і хімічні властивості оксиду. Саме різна природа ДЕК і не однакова їх кількість у зразках, синтезованих різними методами або із неідентичної вихідної сировини, являються головними причинами неспівпадання величин a одного і того ж оксиду.