

$U_n = nW_F$ , где  $W_F$  — энергия, необходимая для удаления атома решетки в достаточно отдаленное междоузлие.

Равновесие определяется, согласно (ч. I.6.1), путем варьирования свободной энергии по числу частиц. Находим

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_T = \left. \frac{\partial U_n}{\partial n} \right|_T - T \left. \frac{\partial S_n}{\partial n} \right|_T = 0. \quad (2.55)$$

Подстановка значений  $U_n$  и  $S_n$  и использование формулы Стирлинга  $\ln n! = n \ln n - n$  для больших  $n$  приводит к уравнению, определяющему равновесные концентрации. Отсюда следует, что

$$n = \sqrt{NN'} \exp(-W_F/2k_B T). \quad (2.56)$$

Можно также интерпретировать (2.56) как следствие применения закона действующих масс к реакции

заполненный узел кристаллической решетки +  
+ незанятое междоузлие  $\rightleftharpoons$  вакансия + атом в междоузлии.

При энергии реакции, равной  $W_F$ , находим

$$\frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} = \exp(W_F/k_B T), \quad (2.57)$$

и отсюда для  $N, N' \gg n$  следует (2.56).

При неупорядоченности по Шоттки создаются только вакансии. Удаленные атомы решетки выносятся на поверхность. В логарифме в (2.54) имеет место только отношение с  $N!$ . Если энергия, необходимая для образования вакантного узла решетки, есть  $W_s$ , то получаем тогда

$$n = N \exp(-W_s/k_B T). \quad (2.58)$$

В бинарных решетках  $AB$ , например, в ионных кристаллах с противоположно заряженными подрешетками, возможно несколько типов дефектов структуры: неупорядоченность по Френкелю в  $A$ -решетке; неупорядоченность по Френкелю в  $B$ -решетке; образование пар вакансий  $V_A, V_B$ ; образование пар дефектов внедрения  $I_A, I_B$ ; перестановка двух атомов между двумя подрешетками ( $A_B, B_A$ ). Образование пар в каждом случае необходимо для сохранения нейтральности. Из упомянутых типов дефектов структуры кристалла важны лишь неупорядоченность по Френкелю и образование пар вакансий.

Пусть  $W'_s$  — энергия, необходимая для образования пары вакансий. Вместо (2.58) имеем тогда

$$n = N \exp(-W'_s/2k_B T). \quad (2.59)$$

Это уравнение также можно легко объяснить как следствие закона действующих масс.

Теперь расширим наше рассмотрение равновесия неупорядоченности на случай, когда, наряду с вакансиями и дефектами внедре-