



第七章 晶体缺陷

7.1 点缺陷类型

7.2 色心

7.3 位错

7.4 面缺陷

晶体缺陷的热力学分析

- 为何会出现晶体缺陷？
 - ✓ 有序排列有利于能量
 - ✓ 缺陷出现增加组态可能，有利于熵
 - ❖ 有限温度下，按照自由能极小原则，必然出现缺陷。

$$n = Ne^{-u/k_B T}$$



缺陷：晶体中由于原子组成或排列偏离理想晶体的周期性规律，长程有序遭到破坏的区域。即**晶体中任何与完整周期性点阵式结构的偏离都是缺陷，缺陷的存在破坏了晶体的对称性。**

从性质上区分：

结构缺陷：没有外来杂质，结构上偏离周期性排列

化学缺陷：外来杂质的引入，扰乱了晶体的周期性

从几何形状区分：

点缺陷 线缺陷 面缺陷 体缺陷 [如：包裹体—晶体生长过程中界面所捕获的夹杂物(固体颗粒)。包裹体的存在严重影响晶体的性质.]



7.1 点缺陷类型

晶格周期性的破坏发生在一个或几个晶格常数的线度范围内

一.点缺陷类型

1. 空位(肖特基缺陷 Schottky defect):

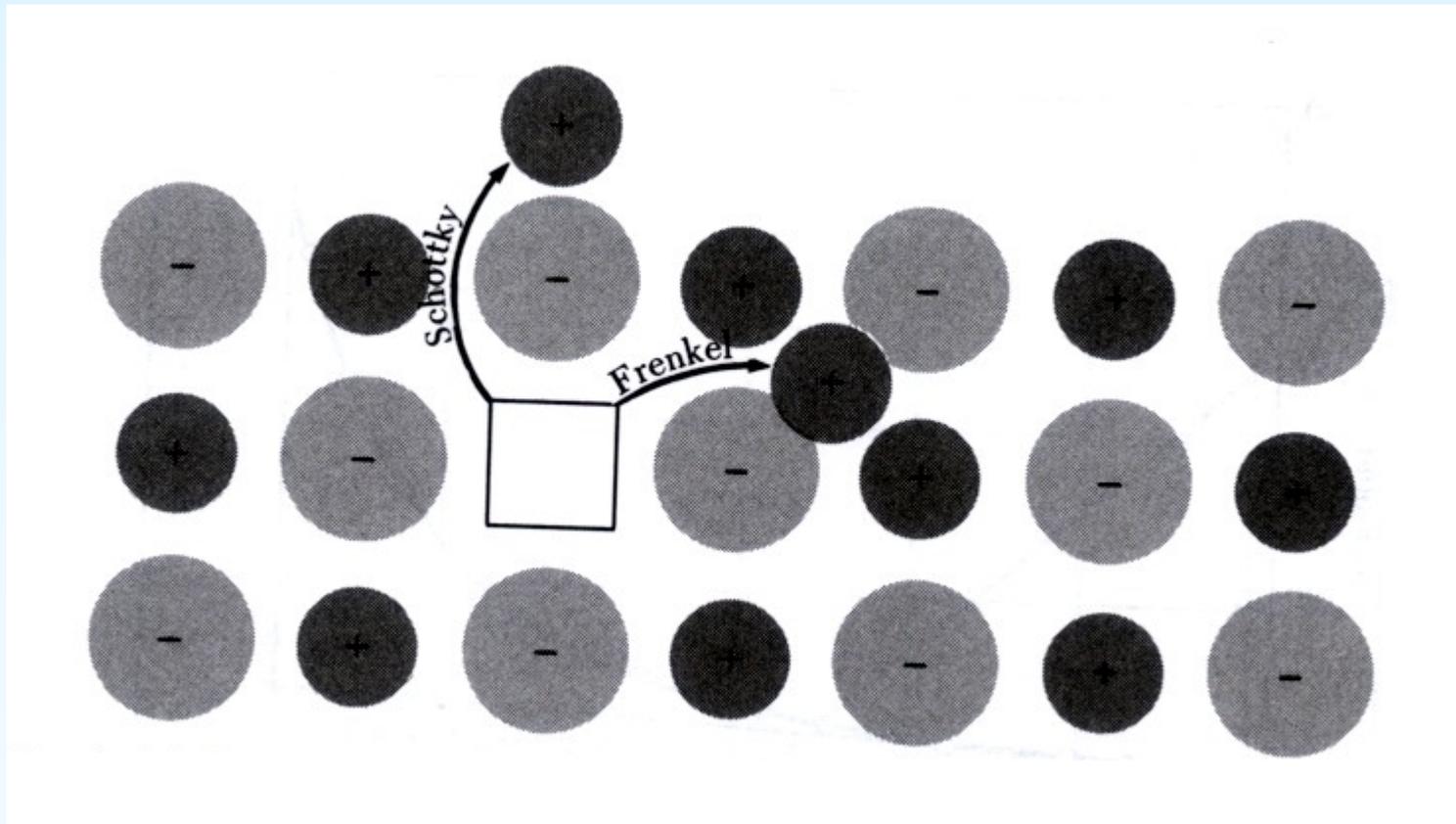
晶体中的原子由于热运动而脱离了格点，在晶体内部留下一个空位. 当原子依靠热运动迁移至晶体表面时，晶体内部只存在空位.

2. 填隙式缺陷(interstitial atom):

晶格的间隙中出现多余粒子，造成晶体的周期性的破坏.

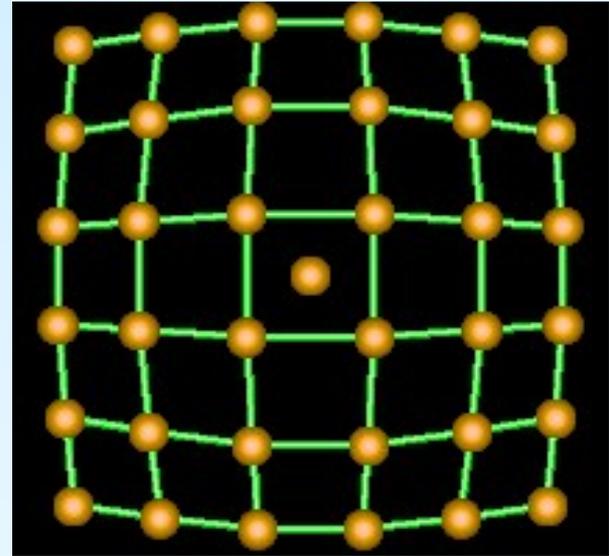
(1) 夫伦克尔缺陷(Frenkel defect): 晶体内原子在热运动作用下离开格点, 并停留在晶格的间隙位置。

空位数 = 间隙原子数

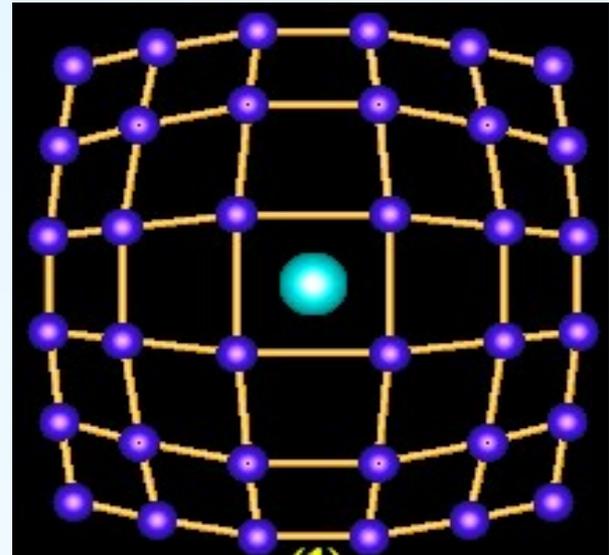




(2) 晶体表面的原子迁移至晶体内部的间隙位置。晶体内只有间隙原子。一定温度下，填隙原子和晶体表面上的原子处于平衡。



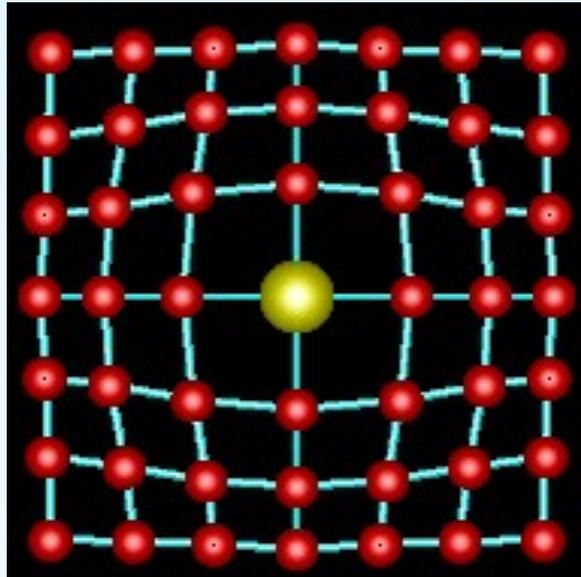
(3) 外来杂质原子进入到晶格间隙位置。





3. 替位式缺陷(substitutional defect)

(1) 外来杂质原子占据格点位置. 杂质原子和溶剂原子的尺寸不同, 周围产生一个弹性畸变区域.



(2) 有序合金中, 原子的错排形成无序式缺陷.



二. 热缺陷的统计数目

夫伦克尔缺陷，肖特基缺陷均是由于热运动产生的点缺陷——热缺陷。

1. 单原子晶体中的肖特基缺陷数目

晶体中仅存在空位式缺陷。

空位形成能 u_1 ：形成一个空位所需能量——将晶体内部一个格点上的原子迁移到晶体表面格点上所需能量。

晶体由 N 个原子组成，在温度为 T 的热平衡状态，形成空位数为 n_1 。

当 $n_1 \ll N$ ，不发生空位聚集，空位彼此独立。



$$n_1 = Ne^{-u_1/k_B T}$$

$$\ln \frac{n_1}{N} = -\frac{u_1}{k_B T}$$

空位的数目可以由与空位浓度成比例的体膨胀或电阻率的变化测得。

由实验方法可测得 n_1 ，由 $\ln \frac{n_1}{N} \sim -\frac{1}{T}$ 曲线可确定空位形成能 u_1 。

2. 单原子晶体中填隙原子的数目

晶体仅存在填隙式缺陷，晶体表面上的原子由热涨落进入晶体内部的间隙位置。

填隙原子形成能 u_2 ：形成一个填隙原子所需能量，平衡时填隙原子的数目为：

$$n_2 = Ne^{-u_2/k_B T}$$



3. 单原子晶体中的夫伦克尔缺陷数目

空位和填隙原子成对形成，设形成一个夫伦克尔缺陷所需能量 u_3 。先将晶体内部格点上的一个原子迁移到晶体表面格点上，这一过程所需能量为 u_1 ，然后将此表面格点上的原子迁移到间隙位置，这一过程所需的能量为 u_2 。因此夫伦克尔缺陷形成能包括产生一个空位、同时产生一个填隙原子这样一对缺陷所需的能量，即：

$$u_3 = u_1 + u_2$$

晶体有 N 个原子， N' 个间隙位置，则夫伦克尔缺陷数为：

$$n_3 = (NN')^{1/2} e^{-u_3/2k_B T}$$



7.2 色心

色心：能吸收可见光的晶体缺陷 (离子晶体中的某些点缺陷是带有效电荷的中心，可束缚电子. 这种缺陷的电子结构能吸收可见光而使晶体着色.)

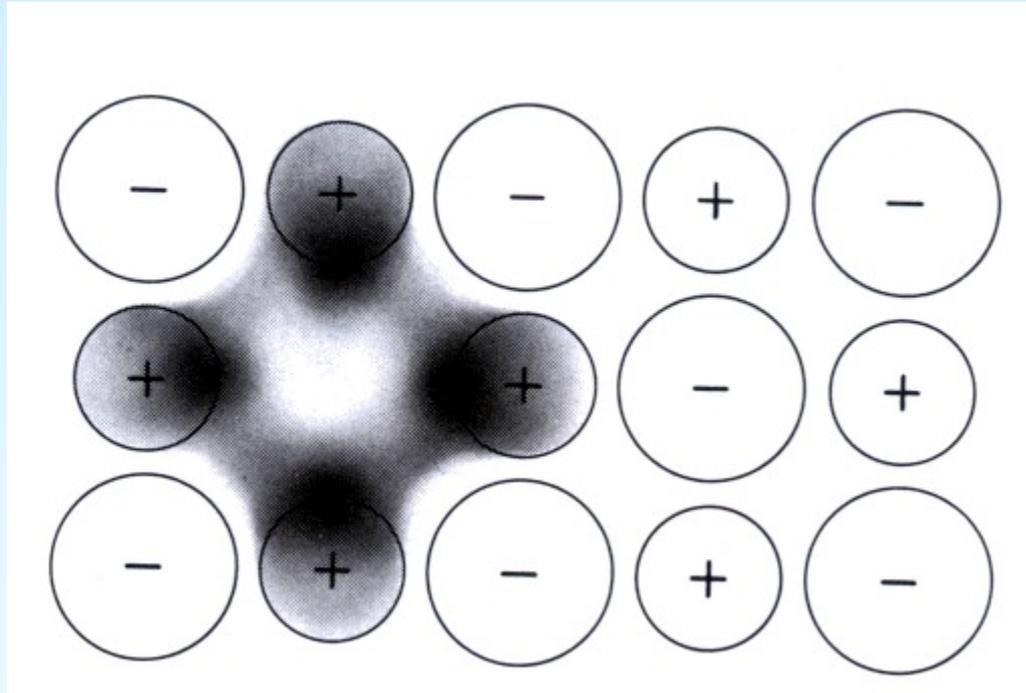
F心

最常见的色心是F心，来自德语Farbe，即颜色。

碱卤族离子晶体中负离子的空位束缚一个电子形成的色心称为F心。(NaCl黄色，KCl紫色，LiF粉红色)

把碱卤族离子晶体在相应的碱金属蒸汽中加热一段时间，然后骤冷到室温，晶体中就出现了颜色。

——增色。



负离子空位相当于一**正电中心**，可束缚电子。

当碱金属原子加入到碱卤族离子晶体中时，会产生相应的负离子空位。其价电子并不为原子束缚，而在晶体中游荡，最终被束缚于一个负离子晶格空位。



滑移

1. 范性

理想弹性体：受到外力作用时，产生弹性形变。这种形变是在加上外力后瞬时产生的，形变是均匀的。外力移去后，形变消失。

实际晶体：

应力很小—表现为弹性体

应力超过一定范围：

1) 断裂—脆性物质

2) 产生更大形变，且移去外力后形变不消失—**范性形变**。

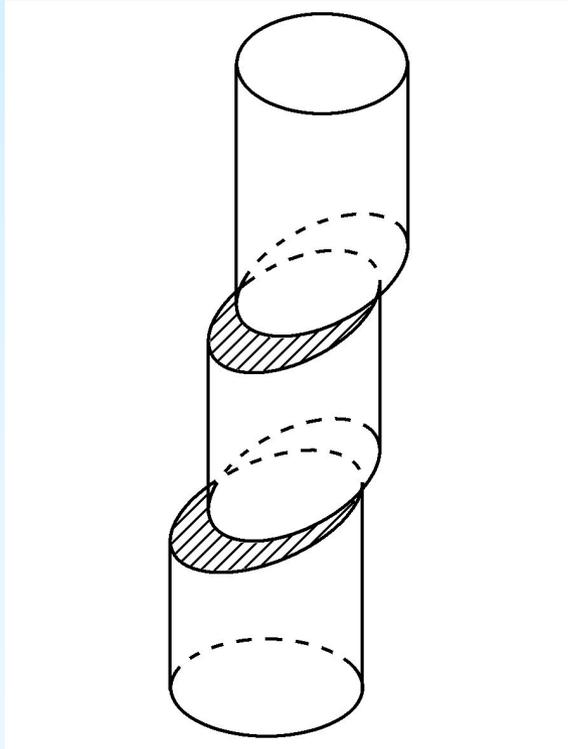
这种性质称为范性。



对晶体(如金属)施加应力，存在**弹性区**和**范(塑)性区域**：

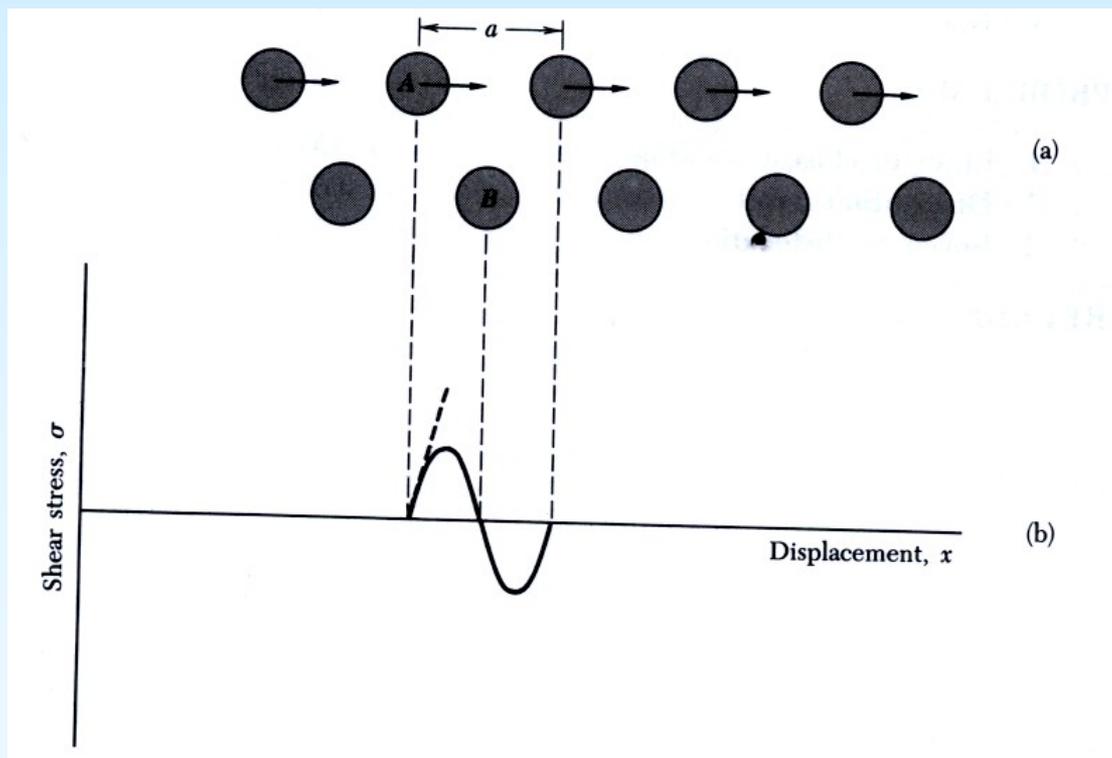
弹性区域的形变是由于原子面间距被作用力拉开/压缩的结果，较大的应变需要较大的应力。

对**范(塑)性区域**，晶体的各个区域彼此间发生滑移。滑移往往沿某些晶面发生，这些晶面称为**滑移面**。滑移发生的方向称为**滑移向**。



3. 滑移的Frenkel模型

Frenkel提出估算完整晶体的理论剪切强度。



考量两个原子平面彼此相对作切变位移所需的力：**对弹性应变小的情形**，应力与位移关系为：

$$\sigma = Gx/d$$

d —原子面间距， G —剪切模量



位移较大的情形，原子A处于B的上方，不稳定平衡

$$\sigma = \left(\frac{Ga}{2\pi d} \right) \sin \left(\frac{2\pi x}{a} \right)$$

临界切应力：

使晶格变为不稳定的剪应力，由 σ 的极大值给出。

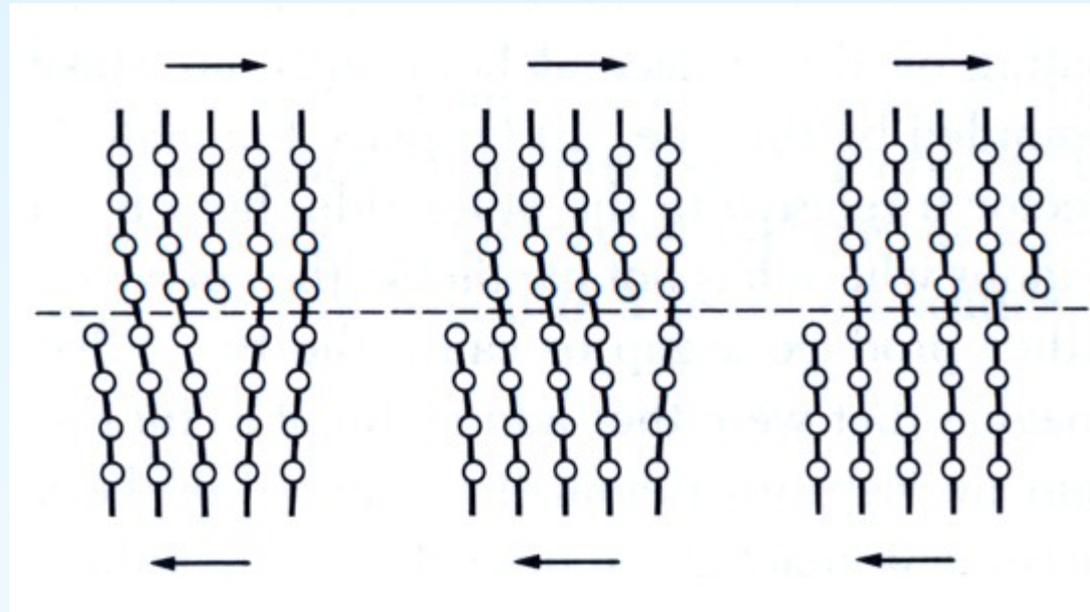
$$\sigma_c = \frac{Ga}{2\pi d}$$

- ✓ 按照上下两个晶面整体同时发生相对位移估算的临界切应力 $\frac{\sigma_c}{G} \sim 1$ ，但是实验测得这个比值是1/15000 (Sn), 1/45000 (Ag)等。
- ✓ Frenkel模型预言比实验所测大3~4个数量级，说明滑移并不是按整个晶面发生位移的方式进行。

局部滑移模型：晶面的一部分先发生滑移，然后推动同一晶面中的另一部分原子移动，最终使上方的晶面相对于下方的晶面产生滑移。

刃位错滑移

螺位错滑移





7.3 位错

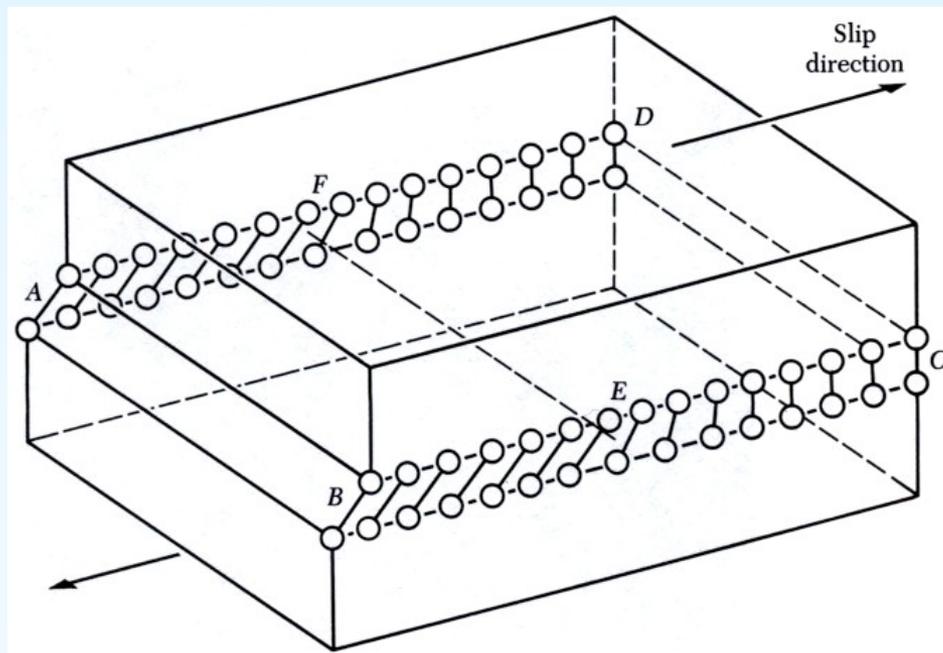
一.位错

晶格周期性的破坏发生在晶体内部一条曲线的周围区域——

位错(为解释金属范性形变而提出), **刃型位错**、**螺型位错**。

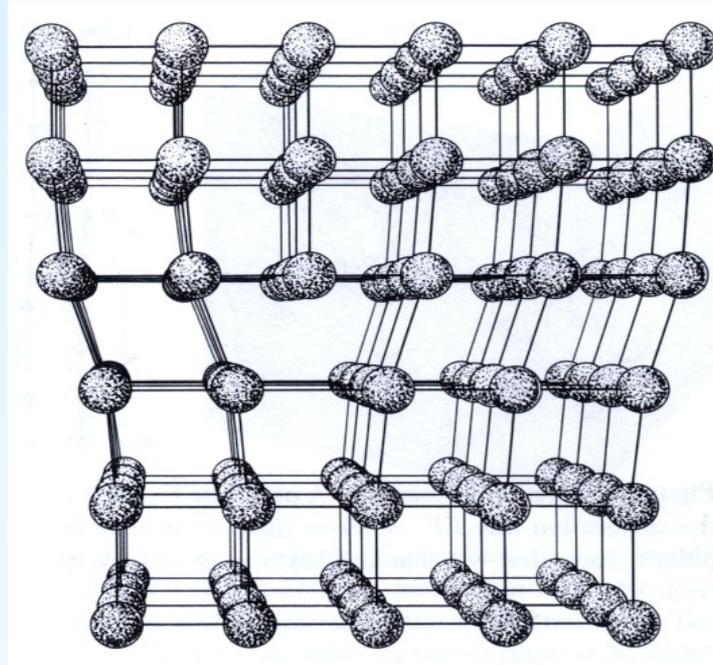
1. 刃型位错

将晶体沿 $ABEF$ 切开到 EF 处, 然后在切开的上部施加一个切应力, 使滑移面 $ABEF$ 上部向右滑移一个格矢。





EF ——滑移部分与未滑移部分的分界线，其附近的原子排列偏离正常的晶格位置。



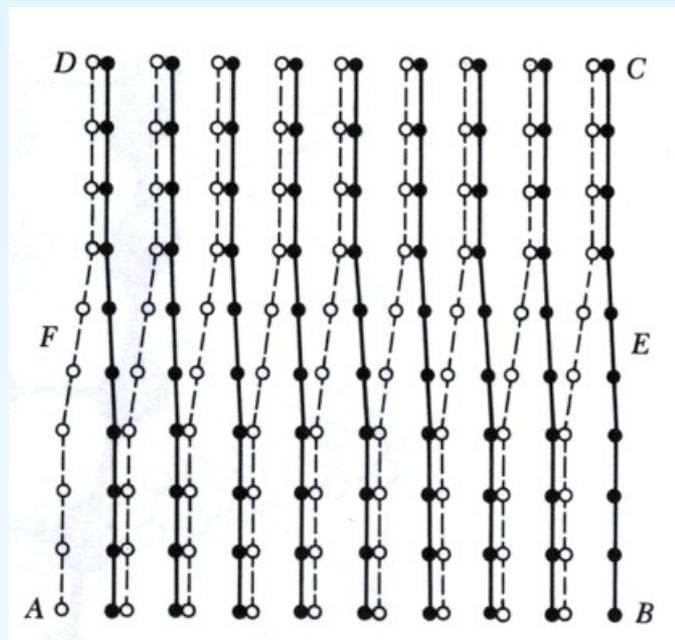
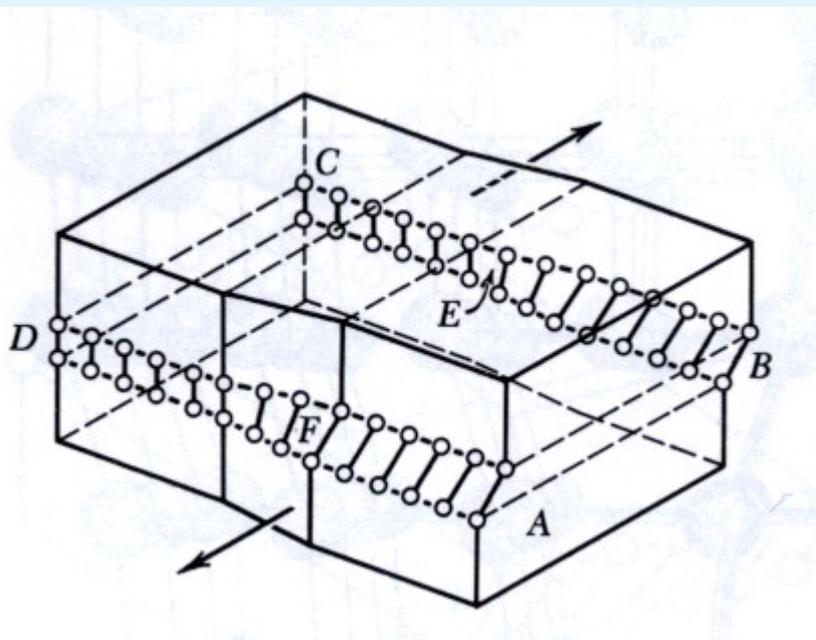
滑移矢量 \vec{b} : Burgers Vector

位错线 \perp 滑移矢量



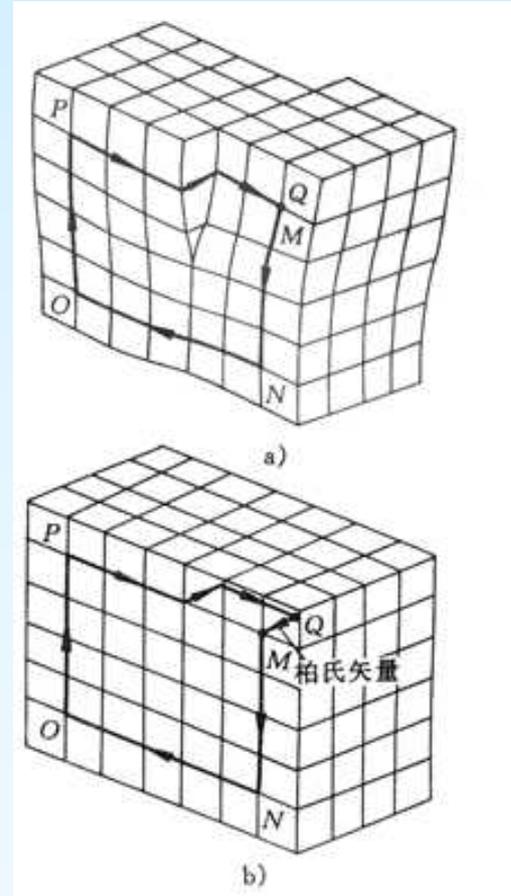
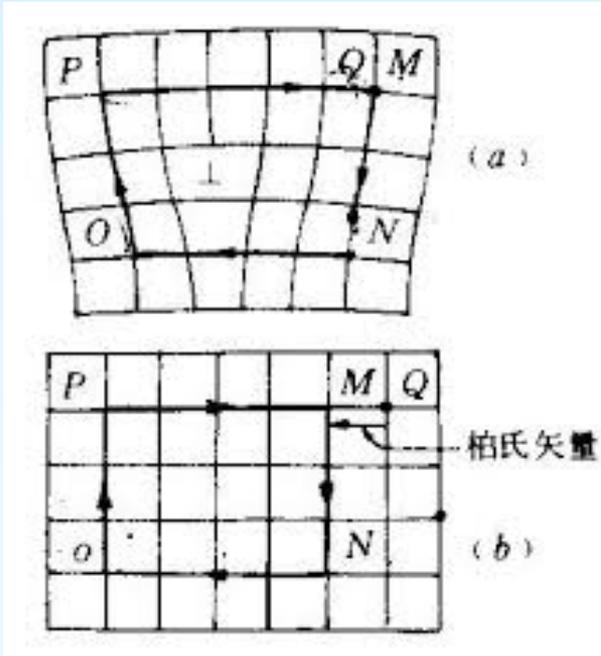
2. 螺型位错

晶体沿 $ABEF$ 切开后，沿 EF 方向施加一个切应力，使两部分晶体相对滑移一个格矢， EF 附近有一个狭窄区域，两层原子没有对齐。



位错线 // 滑移矢量

7.3 位错



实际位错：混合,非直线,刃型位错与螺型位错的复合.



三.与位错有关的重要现象

1. 杂质集结、金属硬度与位错

实际的纯金属中存在着位错，位错能比较自由地移动，降低了金属达到塑性形变的阻力。因此，实际的纯金属较软。

位错周围存在应力场，使杂质原子聚集到位错附近，对杂质有集结作用。

➤ 半导体材料中,杂质在位错周围的聚集会形成复杂的电荷中心,影响半导体的电学、光学和其他性质。

➤ 杂质原子的集结降低了位错附近的能量,使位错滑移较前者困难——位错被杂质“钉扎”。因之,晶体对范性形变表现出更大的抵抗能力.使材料的硬度大大提高——掺杂硬化。

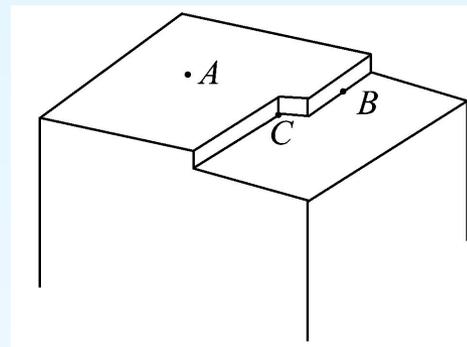


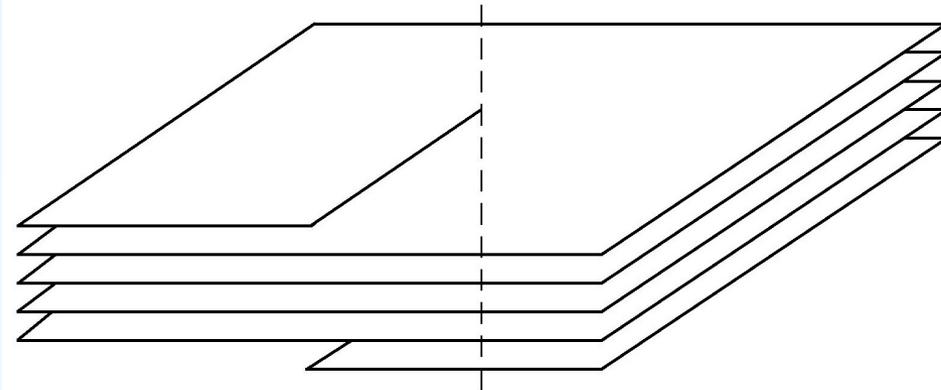
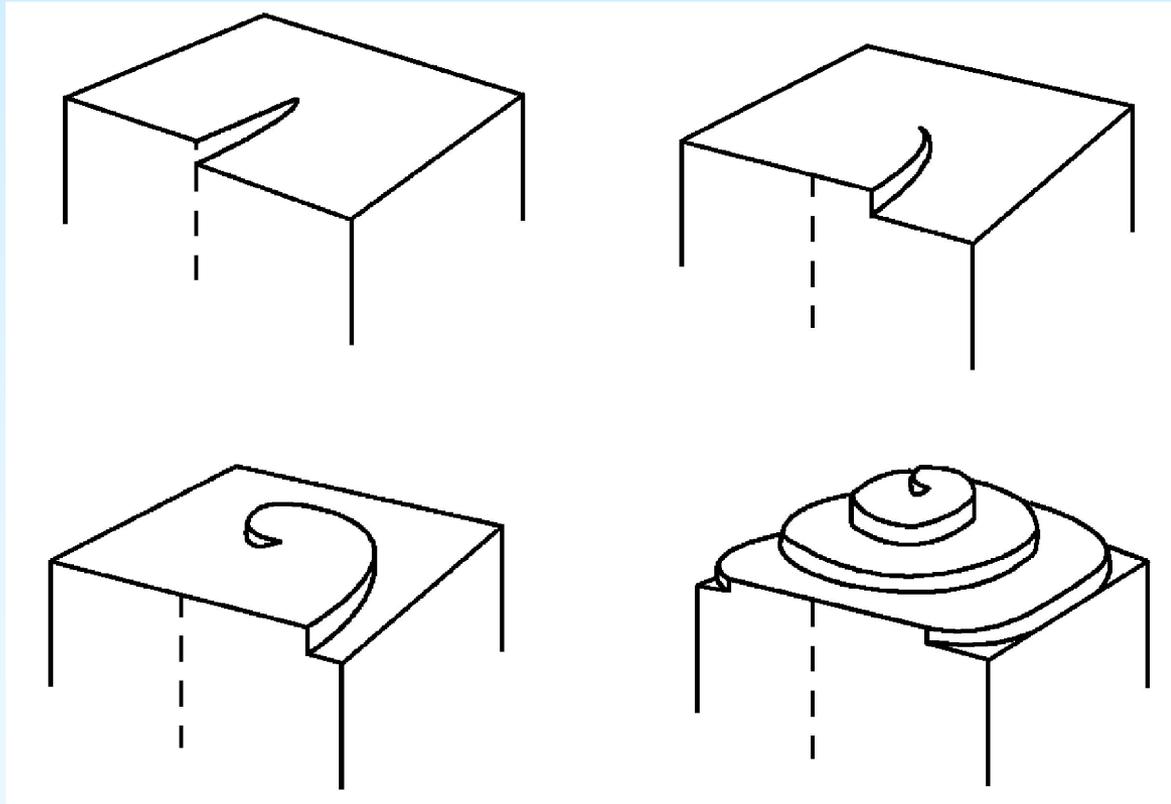
合金通常比纯金属强硬，是由于合金中的杂质和合金元素吸引位错或在位错附近聚集，阻碍位错运动。

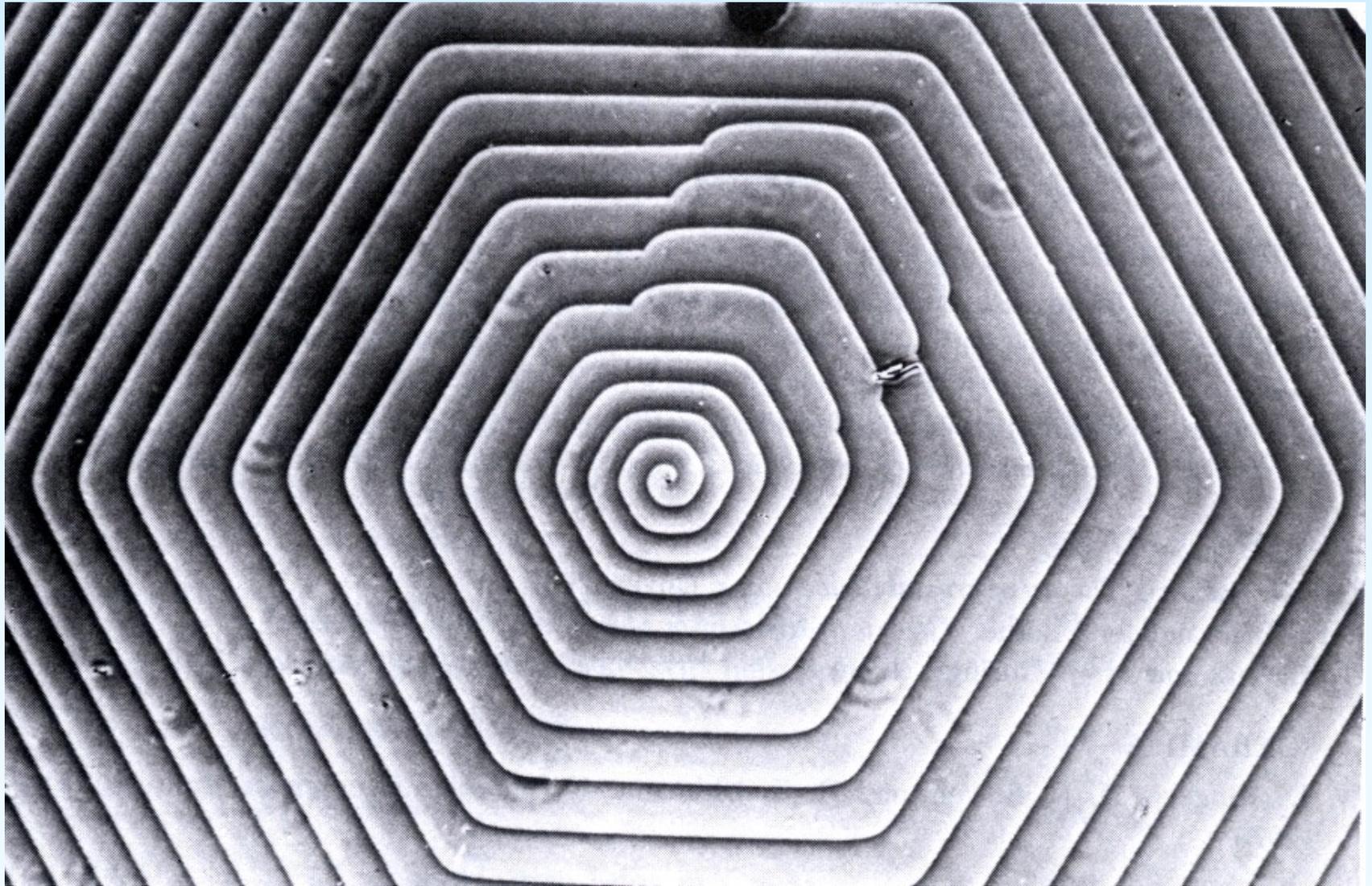
- 加工硬化：加工产生大量取向各异的位错，彼此阻碍运动。
- 无位错、结构良好的纯晶体，其机械强度应接近理论值。

2. 晶体生长与螺位错

晶体生长过程：**形核**—由于热涨落，首先形成一固体核心；原子、离子等在核心表面逐步堆积扩大。为了要在完整晶面上凝结新的一层，需要在晶面上形成一个小核心。如晶面上存在螺位错的台阶，台阶处比平面处对外来原子有较强的束缚作用，位错台阶起到凝结核的作用。随着原子沿台阶的凝结生长，并不会消灭台阶，而是使台阶向前移动。逐渐形成螺旋状台阶。







碳化硅晶体上六角形螺旋生长图样,台阶高度 165\AA



3.位错与空位

空位可以在晶体内形成位错。当温度较高时，晶体中的空位数目较多，降低温度时，空位可能发生凝结，在晶格中形成空隙。当这样的空隙塌陷时，在空隙的边缘形成刃位错。

铸造材料中的位错起源于空位的凝结。

位错在运动过程中可以产生或消灭空位。位错线可以在滑移面内运动，也可以垂直于滑移面运动——攀移。当位错向下攀移时，半晶面被延长，在刃位错处增加了一列原子，由于原子总数不变，所以同时在晶格中产生空位。若位错向上攀移，相当于在位错处减少了一列原子，这些攀移释放出来的原子会变成填隙原子或填充原来的空位。因此位错的攀移伴随着空位或填隙原子的产生和消灭。



7.4 面缺陷

晶体的不规则性范围扩大为二维

一.晶界

实际晶体一般为许多晶粒组成的多晶体，每个晶粒内部原子按周期性排列具有完整的晶体结构，各晶粒之间的堆积取向是无规的。**晶粒与晶粒之间的交界面——晶界。**晶界是原子无序排列的过渡层。厚度相当于几个晶格常数。

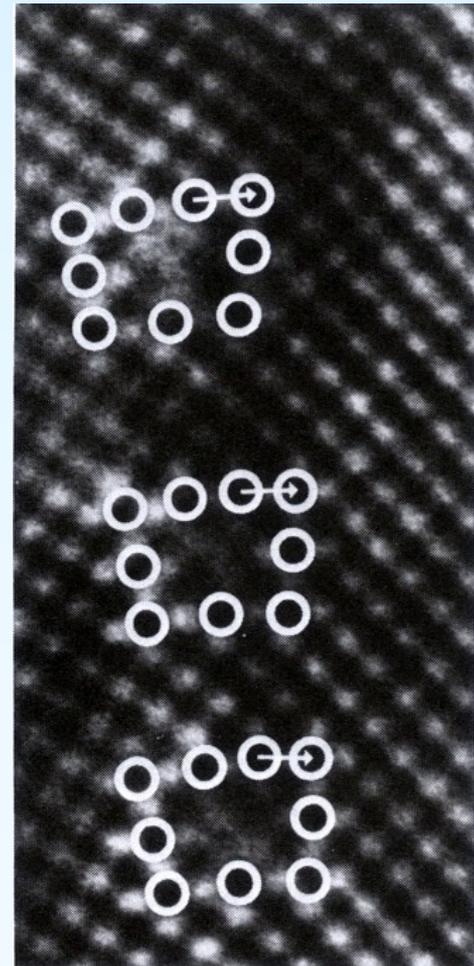
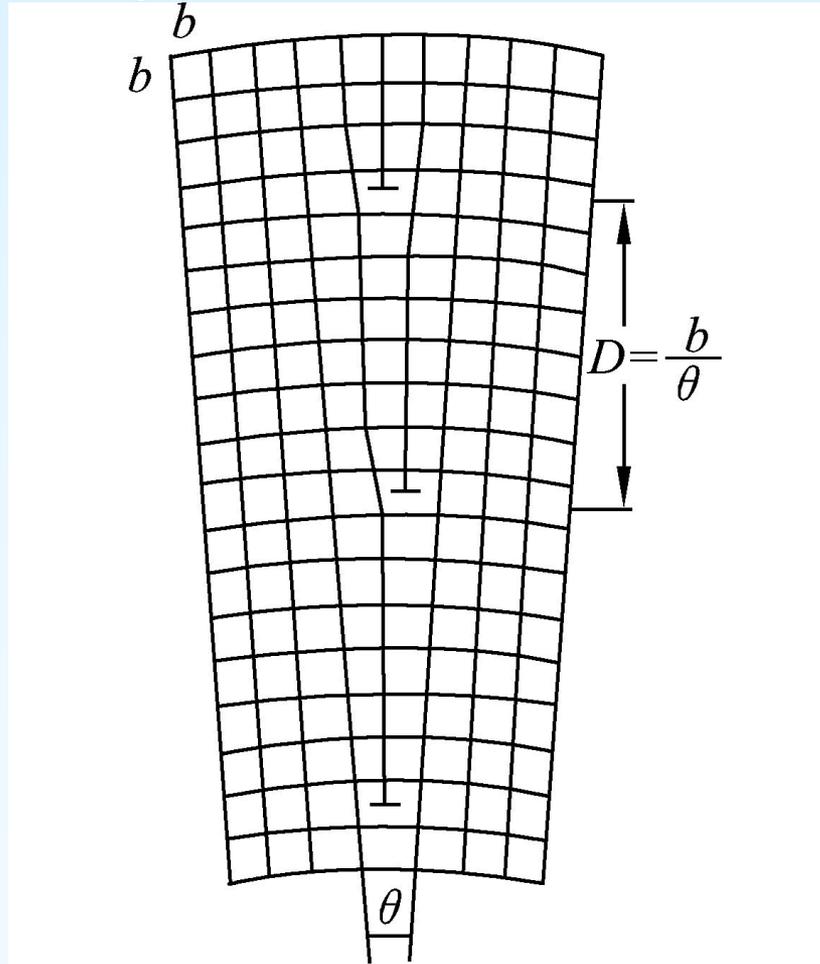
晶界原子排列、化学组成与晶粒内部不同。

小角度晶界：小晶粒彼此取向只差一个很小的角度

Burgers提出小角度晶界是由位错阵列组成。

D 代表两刃位错之间的距离, b 代表滑移矢量的大小, 则:

$$D = \frac{b}{\theta}$$





二.层错

在密堆积结构中，晶面堆垛顺序出现错乱时所产生的面缺陷。

从面心立方晶格[111]方向看，正常堆垛的顺序为 ABC

ABC ABC。如果由于某种原因，堆垛层次发生错乱，如

ABC ABC ABC BA CBA CBA，

平面堆积的不规则性造成晶格周期性的破坏。

这样的堆积有镜面对称性。排列顺序互为物象关系的晶体称为孪晶。

常见：

ABC ABC AC BC ABC ABC （多一层C）

ABC ABC AB BC （少一层C）