

第二章 晶体的不完整性

第一章介绍了各种晶体的结构。晶体的内部原子、离子或分子等质点有规律的沿三度空间呈有序的、无限周期重复性的排列。晶体中质点的这种排列，造成了质点间势场也具有严格的周期性，这样的晶体是理想晶体，这样的晶体结构是理想晶体结构。但是在实际晶体中原子的排列不可能这样规则和完整，而是或多或少地存在着偏离理想结构的区域，出现了不完整性，通常把这种偏离完整性的区域称为晶体缺陷。譬如，在通常情况下陶瓷和金属都是由许多不同取向的晶粒聚集成所谓多晶体，各晶粒相互之间存在着晶界，晶界处原子的规则排列也必然破坏。这样从整体来看就破坏了点阵结构的完全有序的、周期重复性的排列，这些都导致了晶体的不完整性；即使近乎完整的单晶或晶粒，其中每每存在位错或微裂缝，何况物质的纯度不可能达到绝对纯。换句话说，晶体中总有杂质掺入，这些杂质原子在晶体内部结构中占的位置，就破坏了质点排列的周期性，造成和理想晶体的偏离。还有，晶体中的原子实际上并非固定不动，而是以各自的平衡位置为中心不停地作热振动。随着温度升高，原子热振动振幅和频率都将增大，由于各个原子的热振动能量不同且每个原子的热振动能量在不同的瞬间也不同，当某些原子振动的能量高到足以克服周围原子的束缚时，原子便可能脱离原来平衡位置，从而引起局部晶体结构的不完整性。凡是像以上种种偏离晶体构造中质点周期重复性排列的因素，严格地说，造成晶体点阵结构的周期势场畸变的一切因素，我们称它为晶体缺陷。

晶体中缺陷的存在，会严重影响着晶体性质。有些是决定性的，例如半导体的导电性质几乎完全是由外来的杂质原子和缺陷存在所决定。其他如许多离子晶体的颜色都是来自缺陷。晶体的发光差不多都和杂质的存在有关。此外，材料的强度，材料的烧结和固相的反应以及金属的塑性等等都和晶体中缺陷的存在有关。缺陷的产生与晶体的生成条件、晶体中原子的热运动、对晶体进行的加工过程、掺杂以及其他因素（如辐照）的作用等有关。在晶体中，缺陷并不是静止地、稳定不变地存在着，而是随着各种条件的改变而不断变动的，有些缺陷可以产生、发展、运动和交互作用，而且能合并和消失。

必须指出的是，晶体中虽有缺陷存在，从总的来看其结构仍然保持着规律性，仍可认为是接近完整的；即使在像金属中存在严重塑性变形的情况下，晶体中位置偏移很大的原子数目平均来说仍然只占非常小的一部分。因此，晶体缺陷仍可以用相当确切的几何图象来描述。

根据晶体缺陷的几何形态特征，可以将它们分成三大类：

(1) 点缺陷。其特点是在 X、Y、Z 三个方向上的尺寸都很小（相当于原子的尺寸），例如空位，间隙原子和杂质原子等。这种缺陷有时也称零维缺陷。

(2) 线缺陷。其特点是在两个方向上的尺寸很小，另一个方向上的尺寸相对很长，故也称一维缺陷，如位错。

(3) 面缺陷。其特点是在一个方向上的尺寸很小，另外两个方向上的尺寸很大，故也称二维缺陷，例如晶界、相界、孪晶界和堆垛层错等。

第一节 点 缺 陷

一、点缺陷的类型

理想晶体中的一些原子被外界原子所代替，或者在晶格间隙中掺入原子，或者留有原子空位，破坏了有规则的周期性排列，引起质点间势场的畸变。这样造成的晶体结构不完整，仅仅局限在原子位置，称作点缺陷。点缺陷主要有如下几类：(1) 热缺陷，主要是产生了空位和间隙原子；(2) 组成缺陷，即掺入了杂质离子；(3) 电子缺陷，电子的能量状态发生了变化；(4) 非化学计量结构缺陷，由化合物的非化学计量引起空位和间隙原子，常伴有电荷的转移。

(一) 热缺陷

当晶体的温度高于绝对零度时，位于点阵结点上的原子并非静止的，而是以其平衡位置为中心吸收热能而作热振动，离开结构中的理想位置。然而，这种移动距离相当小，这是由于在移开过程中，它又受到原子间吸引力的作用，促使这个原子恢复到原来位置。因此，原子最终的运动形式是围绕一个平衡位置的振动。显然，这个平衡位置和理想晶格的位置相当。温度愈高，平均热能越大，振动的振幅也增大。但是，我们知道，相应一定温度的热能是指原子的平均动能。实际中，晶体内各原子所占有的能量是按照麦克斯威尔—波兹曼能量分布律分配能量的，可以大于或小于原子的平均动能。也就是说，它是一个能量起伏的过程，也叫热起伏。显然，其中有某些原子的能量比原子的平均动能大，如果它的能量足够大，甚至可以脱离开它的平衡位置，则在原来的位置上形成了一个空位。因此，温度高于绝对零度时，由于热运动，晶体中总有一些原子要离开它的平衡位置，造成缺陷。这种型式的缺陷称为热缺陷。

热缺陷有两种主要形态。一种是一些具有能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到格子点的间隙中，形成间隙离子，而原来位置上形成空位，称弗伦克尔缺陷，如图 2-1 (a)。另一种是固体表面层的原子，获得较大能量，但是它的能量还不足够使它蒸发出去，只是移

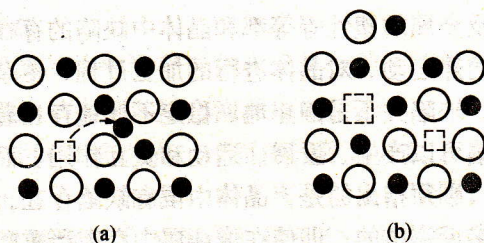


图 2-1

(a) 弗伦克尔缺陷；(b) 肖特基缺陷

到表面外新的位置上去，而留下原来位置形成空位。这样，晶格深处的原子，就依次填入，结果表面上的空位逐渐转移到内部去。这种型式的缺陷称肖特基缺陷，如图 2-1 (b) 所示。对于弗伦克尔缺陷，间隙原子和空格点是成对产生，晶体的体积不发生改变；而肖特基缺陷使晶体体积增加。

上述热缺陷是一种位置缺陷，也即原子或离子离开了自己原有的位置而处在其他位置上。位置缺陷除了以上两种外，还有其他形式的缺陷存在，例如间隙离子从晶格表面跑到内部去，这样的缺陷就只有间隙原子而无空位了。另外，也可能有几个空位同时合并在一起的缺陷。在晶体中，几种缺陷可以同时存在，但通常有一种是主要的。一般说，正负离子半径相差不大时，肖特基缺陷是主要的。两种离子半径相差大时弗伦克尔缺陷是主要的。

(二) 组成缺陷

杂质原子或叫掺杂原子，其量一般少于 0.1%，进入晶体后，因杂质原子和本征原子的性质不同，故它不仅破坏了原子有规则的排列，而且使杂质离子周围的周期势场发生改变，从而形成缺陷。

杂质原子可分间隙杂质原子及置换杂质原子两种。前者是杂质原子跑到本征原子点阵间隙中，后者则是杂质原子替代了本征原子（如图 2-2）。

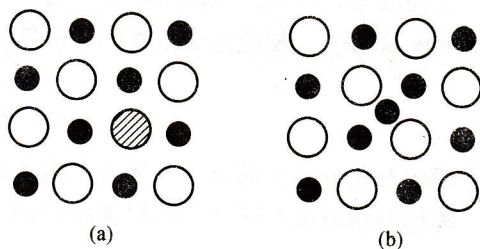


图 2-2

(a) 置换型杂质；(b) 间隙型杂质

(三) 电荷缺陷

有些化合物由于热能作用或其他能量传递过程，使得其电子得到能量而被激发到高能量状态，此时在电子原来所处的能量状态相当于留下了一个电子空穴，带正电荷。这样虽未破坏原子排列的周期性，但是由于孔穴及电子带正和负电荷，因此在它们附近形成了一个附加电场，引起周期势场的畸变，造成了晶体的不完整性，称电荷缺陷。

(四) 非化学计量结构缺陷

一些易变价的化合物，在外界条件的影响下，很容易形成空位和间隙原子，造成组成上的非化学计量化，这主要是由于它能够比较容易地通过自身的变价（电荷转移）来平衡由组成的非化学计量化而引起的电荷不中性。这种由组成非化学计量造成的空位、间隙原子以及电荷转移引起了晶体内势场的畸变，使晶体的完整性遭到破坏，也即产生了缺陷。所以，由于化学组成明显地随着周围气氛、性质和压力大小的变化而变化，使组成偏离化学计量而引起的晶体的不完整性，即所谓的非化学计量缺陷。

点缺陷在实践中有重要意义。在材料工艺中，有大量的烧成、烧结和固相反应过程，这些过程是和原子在晶体内或表面上的运动有关的，通常缺陷能加速这些过程。点缺陷的存在，有时可以通过改变电子的能量状态而对半导体的电学性能产生重要影响。此外，点缺陷存在，有时由于缺陷与光子发生作用，还可使某些晶体产生颜色。间隙离子能阻止晶格面相

互间的滑移，使晶体的强度增加。杂质原子还能使金属的腐蚀加速和延缓等。

二、点缺陷的反应与浓度平衡

(一) 热缺陷

热缺陷是由于热起伏引起的，在热平衡条件下，热缺陷的多少仅和晶体所处的温度有关。晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变，使晶体内能升高，增大了晶体的热力学不稳定性；另一方面，由于增大了原子排列的混乱程度，并改变了其周围原子的振动频率，又使晶体的熵值增大，而熵值越大，晶体就越稳定。由于存在着这两个互相矛盾的因素，晶体中的点缺陷在一定温度下必然有一平衡的数目。故在某一温度下，热缺陷的数目可以用热力学中自由焓的最小原理来进行计算，现举肖特基缺陷为例。

设构成完整的单质晶体的原子数为 N ，在温度 T K 时形成 n 个孤立空位，而每个空位的形成能是 ΔE_v 。相应这个过程自由焓变化为 ΔG ，热焓的变化为 ΔH ，熵的变化为 ΔS ，则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta E_v - T\Delta S \quad (2-1)$$

其中熵的变化分为两部分。一部分是由于晶体中产生缺陷所引起的微观状态数的增加而造成的，称组态熵或混和熵 ΔS_c 。根据统计热力学， $\Delta S_c = k_B \ln W$ 。式中 k_B 是波兹曼常数； W 是热力学几率，它是指 n 个空位在 $n + N$ 个晶格位置中可区别的不同排列方式时的总数目。即

$$W = C_{n+N}^n = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (2-2)$$

另一部分是振动熵 ΔS_v ，是由于缺陷产生后引起周围原子振动状态的改变而造成的，它和空位相邻的晶格原子的振动状态有关系。若每个原子振动具有相同频率 ν ，由于热缺陷存在，使和空位相邻原子的振动频率改变成 ν' ，每个空位相邻的原子数是 Z ，则 $\Delta S_v = k_B Z \ln(\nu'/\nu)$ 。

$$\Delta G = n\Delta E_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (2-3)$$

当平衡时， $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 。当 $x \gg 1$ ，根据斯特令公式 $\ln x! = x \ln x - x$ 或 $\frac{d \ln x!}{dx} = \ln x$ ，求出

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta E_v - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0 \quad (2-4)$$

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2-5)$$

当 $n \ll N$ ，有

$$n = N \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2-6)$$

ΔG_f 是空穴形成的自由焓，从该式可见，空穴随温度升高而呈指数增加。其他缺陷也可得出类似结果。

表示缺陷的符号,目前采用得最广泛的是克罗格-明克符号。通常以 V_k^l 表示空位, M_k^l 表示所讨论的原子(离子), e^l 表示电子, h^l 表示空穴。其中下标 k 表示空位或原子所在的位置,一般以 i 表示处于间隙位,以某个原子的名称表示处在这一原子的位置;上标 l 表示所讨论原子或空位所带的电荷,一般以撇“'”表示负电荷,以点“·”表示正电荷,有时以“ x ”表示中性,一“撇”或一“点”表示一价,二“撇”或二“点”表示二价,以此类推。因此,对应的有关缺陷可以用符号表示为:(1)原子空位—— V_M ; (2)间隙原子—— M_i ; (3)置换原子—— M_{M_2} ,这表示了 M_2 位置上的原子被 M 所置换;(4)自由电子及电子空穴—— e' 和 h^* ; (5)带电缺陷—— V_M^+ 和 V_X^- ,分别为正离子 M 和负离子 X 带一价电荷的空位, $M_{M_2}^+$ 和 $M_{M_2}^-$ 表示 M 置换 M_2 后分别带一价正电荷和一价负电荷的情况;(6)错位缺陷—— M_X ,指正离子 M 置换了 X 位的负离子,这种缺陷一般很少出现。

在处理缺陷时,可以把缺陷看作化学物质,也即晶体的缺陷在一定条件下会像化学反应似地发生反应,所以根据化学平衡的观点,缺陷的形成可以用类似的化学反应式来表示,也可以将质量作用定律的概念等用于缺陷反应。

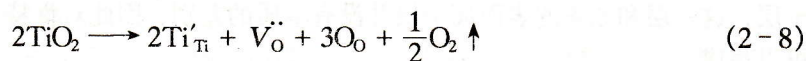
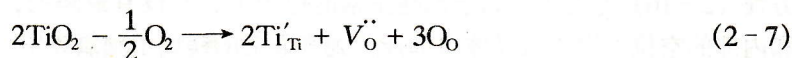
在写缺陷反应方程式时,必须遵守以下的基本原则:

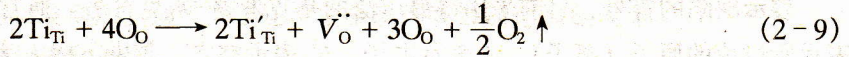
(1)位置关系。在化合物 $M_a X_b$ 中, M 位置的数目必须永远与 X 位置的数目成一个正确的比例。例如在 MgO 中, $Mg:O=1:1$; 在 Al_2O_3 中 $Al:O=2:3$ 。只要保持比例不变,每一种类型的位置总数可以改变。如果在实际晶体中, M 与 X 的比例,不符合位置的比例关系,表明存在缺陷。例如在 TiO_2 中, Ti 与 O 位置之比应为 $1:2$,而实际晶体中是氧不足,即 TiO_{2-x} ,那么在晶体中就生成氧空位。

(2)位置增殖。当缺陷发生变化时,有可能引入 M 空位 V_M ,也有可能把 V_M 消除。当引入空位或消除空位时,相当于增加或减少 M 的点阵位置数。但发生这种变化时,要服从位置关系。能引起位置增殖的缺陷有: V_M 、 V_X 、 M_M 、 M_X 、 X_M 、 X_i 等。不发生位置增殖的缺陷有: e' 、 h^* 、 M_i 等。例如晶格中原子迁移到晶体表面,在晶体内部留下空位时,增加了位置的数目;当表面原子迁移到晶体内部填补空位时,减少了位置的数目。

(3)质量平衡。和在化学方程中一样,缺陷方程的两边必须保持质量平衡。这里必须注意,缺陷符号的下标只是表示缺陷的位置,对质量平衡没有作用。

(4)电中性。晶体必须保持电中性,只有电中性的原子或分子才可以和被研究的晶体外的其他相进行交换。在晶体内部,中性粒子能产生两个或更多的带异号电荷的缺陷。电中性的条件要求缺陷反应两边具有相同数目的总有效电荷,但不必等于零。例如, TiO_2 中失去部分氧,生成 TiO_{2-x} 的反应可写为





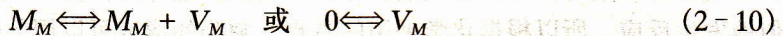
方程表示, 氧气以电中性的氧分子的形式从 TiO_2 中逸出, 同时, 在晶体内产生带正电的氧空位和与其符号相反的带负电荷的 Ti'_{Ti} 来保持电中性, 方程两边总有效电荷都等于零。

(5) 表面位置。表面位置不用特别表示。当一个 M 原子从晶体内部迁移到表面时, M 位置数增加。例如 MgO 中 Mg 离子从内部迁移到表面, 在内部留下空位时, Mg 离子的位置数目增大。

这些规则在描述固溶体的生成, 非化学计量化合物的反应中是很重要的。

下面具体讨论相关缺陷的缺陷平衡方程:

(1) 肖特基缺陷。设单质 M 形成完整晶体, 用 M_M 表示在完整晶格的结点上的 M , V_M 表示晶体内结点 M 处是空位。形成肖特基缺陷时, 晶体增加新结点, 写成如下反应式



上式的两侧都有 M_M , 可以取消之, 用 0 代表完整晶体, 角注的字母表示完整晶体上的位置, 根据化学平衡原理, 若空位浓度用 $[V_M]$ 表示, 则该式的平衡常数为

$$K_S = [V_M] \quad (2-11)$$

因为

$$\Delta G_f = -RT \ln K_S$$

故此

$$[V_M] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) \quad (2-12)$$

该式完全和式 (2-6) 相符, 只要式 (2-6) 的 N 取 1 mol 就可得出同样结果, 这里 ΔG_f 指摩尔自由焓。

若氧化物 MO 形成肖特基缺陷, 例如 BeO 、 MgO 、 CaO 等, 空位用 V_M 和 V_O 表示, 则有



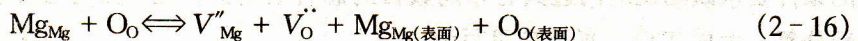
因此, 肖特基缺陷的平衡常数是

$$K_S = [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (2-14)$$

$$K_S^{1/2} = [V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{2kT}\right) \quad (2-15)$$

此处 ΔG_S 是肖特基缺陷的形成自由焓。

对 MgO , 镁离子和氧离子必须离开各自的位置, 迁移到表面或晶界上, 反应如下



方程 (2-16) 左边表示离子都在正常的位置上, 是没有缺陷的, 反应之后, 变成表面离子和内部的空位。因为从晶体内部迁移到表面上的镁离子和氧离子, 是在表面生成一个新的离子层, 这一层和原来的表面离子层并没有本质的差别, 因此对肖特基缺陷反应方程 (2-16) 可以写成



根据式(2-14) MgO中肖特基缺陷平衡可以写成

$$K_S = [V''_{Mg}][V''_{O}] \quad (2-18)$$

(2) 弗伦克尔缺陷。弗伦克尔缺陷可以看作是正常格点离子和间隙位置反应生成间隙离子和空位的过程, 弗伦克尔缺陷反应可以写成



平衡常数
$$K_F = \frac{[V''_M][M_i'']}{[M_M]} \quad (2-20)$$

若缺陷浓度低时, 则 $M_M \gg [M_i'']$, $M_M \gg [V''_M]$ 。若摩尔数 M_M 接近于1, 式(2-20)变成

$$K_F = [V''_M][M_i''] \quad (2-21)$$

与肖特基缺陷类似, 弗伦克尔缺陷的平衡常数也可表示为

$$K_F^{1/2} = [V''_M] = [M_i''] = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (2-22)$$

式中 ΔG_F 是弗伦克尔缺陷的形成自由焓。

在 AgBr 中, 弗伦克尔缺陷的生成可写成



根据质量作用定律可知

$$K_F = \frac{[Ag_i'] [V'_{Ag}]}{[Ag_{Ag}] [V_i]} \quad (2-24)$$

令: N ——在单位体积中正常格点总数;

N_i ——在单位体积中可能的间隙位置总数;

n_i ——在单位体积中平衡的间隙离子的数目;

n_v ——在单位体积中平衡的空位的数目。

则式(2-24)可以写为

$$K_F = \frac{n_i n_v}{(N - n_v)(N_i - n_i)} \quad (2-25)$$

显然, $n_i = n_v$ 。如果缺陷的数目很小, 那么 $n_i \ll N \approx N_i$, 因而 $n_i^2 = N \cdot N_i K_F$ 。如果 ΔG_F 为生成弗伦克尔缺陷的形成能, 且反应过程中体积不变, 则有

$$n_i = \sqrt{N \cdot N_i K_F} \approx N \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (2-26)$$

此式表示了弗伦克尔缺陷的浓度与缺陷生成能及温度的关系。

(二) 组成缺陷和电子缺陷

杂质原子进入晶体后, 破坏了原子有规则的排列, 使杂质周围的周期势场发生改变, 从

而形成缺陷。对不同的晶体，不同的条件，杂质的掺入可以在晶体中形成不同类型的缺陷。

例如，对硅晶体而言，当五价磷原子代替四价硅原子的晶格中，形成 n 型半导体，它比硅晶体形成所需的共价键多了一个电子。在低温时，此额外电子保持在磷的附近，在热运动下，该电子易激发到导带中去。热能引起 P 原子离子化时，其反应如下



此处 e' 表示形成电荷缺陷，它的浓度设为 $[e']$ 。留下磷原子带有有效正电荷。这个缺陷反应的平衡常数是

$$K_e = \frac{[P_S^{\bullet}][e']}{[P_S]} \quad (2-28)$$

当三价硼原子代替晶格中硅原子，形成 p 型半导体。它比形成晶体共价键少一个电子，缺陷反应是



此处 h^{\bullet} 是指在价带上形成电荷缺陷的空穴， $[h^{\bullet}]$ 是它的浓度，则此缺陷反应的平衡常数是

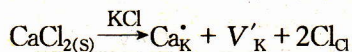
$$K_h = \frac{[B_S'][h^{\bullet}]}{[B_S]} \quad (2-30)$$

另外，在体系掺杂时，通过缺陷反应方程可以对缺陷形成进行分析，但最终还需通过实际判别才能确认。

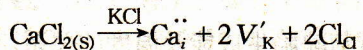
如 $CaCl_2$ 在 KCl 中的溶解过程。考虑当引入一个 $CaCl_2$ 分子到 KCl 中时，同时带进两个 Cl 原子和一个 Ca 原子。考虑置换杂质的情况，Cl 原子处在 Cl 的位置上，一个 Ca 原子处在 K 位置上。但作为基体的 KCl 中，K:Cl=1:1，因此，根据位置关系，一个 K 位置是空的，当作原子取代时有



其中 \rightarrow 号上面的 KCl 表示为溶剂，溶质 $CaCl_2$ 进入 KCl 晶格。式中 Ca_K 、 V_K 都是不带电的。实际上， $CaCl_2$ 和 KCl 都是强离子性的材料，考虑到离子化，溶解过程可表示为



在离子晶体中，每种缺陷如果看作化学物质来处理，那么材料中的缺陷及其浓度就是带电的缺陷，但总有效电荷等于零，保持了晶体的电中性。上面两个过程都符合上述原则，再一种可能是 Ca 进入间隙位置，Cl 仍然在 Cl 位置，为了保持电中性和位置关系，产生两个 K 空位



上述三种过程都符合缺陷反应方程的规则。究竟那一种是实际上存在的，则需根据固溶体生成的条件及实际加以判别。

(三) 非化学计量缺陷与色心

在普通化学中，定比定律认为，化合物中的不同原子的数量要保持固定的比例。但在实际的化合物中，有一些化合物，它们并不符合定比定律，负离子与正离子的比例，并不是一个简单的固定的比例关系，这些化合物称为非化学计量化合物。这是一种由于在化学组成上偏离化学计量而产生的缺陷。有些非化学计量缺陷能够形成“色心”，所谓色心是由于电子补偿而引起的一种缺陷。这种晶格缺陷，可分为四种类型：

1. 负离子缺位，金属离子过剩

TiO_2 、 ZrO_2 就会产生这种缺陷。分子式可以写为 TiO_{2-x} ， ZrO_{2-x} ，从化学计量的观点，在这种化合物中，正离子与负离子的比例是 1:2，但由于氧离子不足，在晶体中存在氧空位，使得金属离子与化学式量比较起来显得过剩。从化学的观点来看，缺氧的 TiO_2 可以看作是四价钛和三价钛氧化物的固体溶液，即 Ti_2O_3 在 TiO_2 中的固溶体。也可以把它看作是为了保持电中性，部分 Ti^{4+} 降价为 Ti^{3+} 。

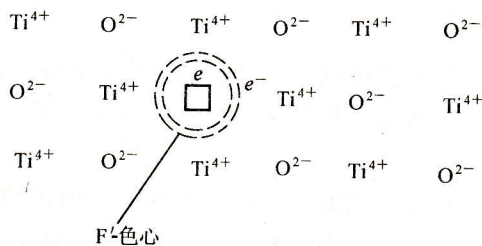


图 2-3 TiO_{2-x} 结构缺陷示意图

必须注意的是，这种离子变价的现象总是和电子相联系的，也就是说， Ti^{4+} 是由于得到电子而变成 Ti^{3+} 的。但这个电子并不是固定在一个特定的钛离子上，而是容易从一个位置迁移到另一个位置。更确切地理解，可把它看作是在负离子空位的周围，束缚了过剩电子，以保持电中性。 TiO_{2-x} 晶体中，空位和周围离子的关系如图 2-3 所示。如前所述，氧空位是带电的，在氧空位上带有两个电子，这两个电子不同于一般的自由电子，它们是被空位束缚在空位周围的准自由电子。这种电子如果与附近的 Ti^{4+} 离子相联系， Ti^{4+} 就变成 Ti^{3+} 。但这些电子并不属于某一个具体固定的 Ti^{4+} 离子，在电场的作用下，它可以从这个 Ti^{4+} 离子迁移到邻近的另一个 Ti^{4+} 上，而形成电子导电。所以具有这种缺陷的材料，是一种 n 型半导体。

一些晶体，如果用 X 射线， γ 射线，中子或电子辐照，往往会产生颜色。例如，金刚石用电子轰击，产生蓝色；石英在反应堆中用中子辐照以后，产生棕色。这些颜色的产生是由于辐照破坏晶格，并产生各种类型的点缺陷的缘故，这种晶格缺陷，也就是所谓的色心。色心产生的原因是在一定条件下，为了在产生缺陷的区域保持电中性，过剩电子或过剩正电荷（电子空穴）被束缚在缺陷的位置上，和原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样，在点缺陷上的电荷，也具有这样的一组能级，这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级。因而，在缺陷位置上也就能吸收一定波长的光。这样，材料就出现某种颜色。在许多情况下，把这种经过辐照而变色的晶体加热，能使缺陷扩散掉，使辐照破坏得到修复，晶体失去颜色。

一个经详细研究的色心是F-色心 (F-centre), 当卤素碱金属晶体在碱金属的蒸汽中加热, 然后快速淬火时, 就产生F-色心, 例如, NaCl 在 Na 汽中加热, 得到黄棕色。当 NaCl 晶体被加热时, Na 扩散到晶体的内部, 以一种过剩的 Na 离子浓度存在, 但同时并没有过剩的 Cl⁻ 离子存在, 因此, 过剩的 Na 离子将伴随一个相应数目的氯离子空位。为了保持电中性, 从 Na 来的一个价电子被吸引到负离子空位上, 并在那里被捕获。因此 F-色心是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的, 也即捕获了电子的负离子空位。

F-色心如图 2-4 所示, 它是一个陷落电子中心 (a trapped-electron center), 也可以用反应式表示为



前面曾提到, 负离子空位带正电荷, 对于氯离子空位是带一个正电荷, 现在它又捕获了一个电子。因此, F-色心的构造很像一个氢原子。

根据上述的 TiO_{2-x} 结构缺陷 (图 2-3), 在氧空位上捕获两个电子, 成为一种色心, 这种色心称为 F'-色心, 表示在这种色心上有两个准自由电子。色心上的电子能吸收一定波长的光, 使氧化钛从黄色变成蓝色直至灰黑色。这种存在氧空位的氧化钛是一种 n 型半导体, 不能作为介质材料使用。TiO₂ 的非化学计量范围比较大, 可以从 TiO 到 TiO₂ 连续变化。对于 TiO₂ 失去氧变成 TiO_{2-x} 的过程, 反应式如式 (2-7)、式 (2-8)、式 (2-9) 所示, 其中式 (2-9) 可等价



根据质量作用定律, 平衡时

$$K = \frac{[V_o^{\cdot\cdot}][P_{O_2}]^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[O_o]} \quad (2-33)$$

如果注意到晶体中氧离子的浓度基本不变, 而过剩电子的浓度比氧空位大两倍, 则可简化为

$$[V_o^{\cdot\cdot}] \propto [P_{O_2}]^{-\frac{1}{6}} \quad (2-34)$$

这说明氧空位的浓度和氧分压的 1/6 次方成反比。所以 TiO₂ 的非化学计量对氧压力是敏感的, 在烧结合有 TiO₂ 的陶瓷时, 要注意氧的压力。

2. 间隙正离子, 金属离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 2-5 中 a 所示。Zn_{n+1}O 和 Cd_{1+x}O 属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置, 它是带正电的, 为了保持电中性, 等价的电子被束缚在间隙位置金属离子的周围, 以保持电中性。这也是一种色心。例如 ZnO 在锌蒸汽中加热, 颜色会逐渐加深变化, 就是形成这种缺陷的缘故。缺陷反应可以表示如下

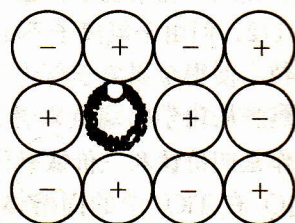
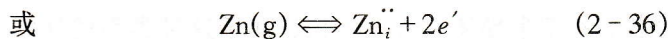
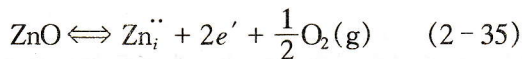


图 2-4 F-色心



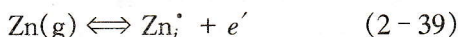
按质量作用定律

$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}][e']^2}{[P_{\text{Zn}}]} \quad (2-37)$$

间隙锌离子的浓度与锌蒸汽压的关系为

$$[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{3}} \quad (2-38)$$

如果锌离子化程度不足, 可以有



得
$$[\text{Zn}_i^{\cdot}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{2}} \quad (2-40)$$

从上述理论关系分析可见, 控制不同的锌蒸汽压可以获得不同的缺陷形式, 究竟属于什么样的缺陷模型, 要经过实验才能确定。由于电导率与自由电子的浓度成比例关系, 因此, ZnO 的电导率也和带电的间隙锌的浓度成正比。通过测定 ZnO 的电导率与氧分压的关系, 可以导出单电荷间隙锌的模型, 且与实验相符。因为锌蒸汽与氧压的关系为



$$K = \frac{[\text{ZnO}]}{[\text{Zn}_i^{\cdot}][e'][P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-43)$$

$$[e'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{4}} \quad (2-44)$$

实验中测得的 ZnO 在 650 °C 时的电导率与氧分压的关系满足式 (2-44)。

3. 间隙负离子, 负离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 2-5 中 *b* 所示。目前只发现 UO_{2+x} 具有这样的缺陷。可以看作 U_3O_8 在 UO_2 中的固溶体。当在晶格中存在间隙负离子时, 为了保持电中性, 结构中引入电子空穴, 相应的正离子升价。电子空穴在电场下会运动。因此, 这种材料是 p 型半导体。对于 UO_{2+x} 中的缺陷反应可以表示为



根据式 (2-45) 可得

$$[\text{O}_i^{\cdot-}] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}} \quad (2-46)$$

随着氧压力的增大, 间隙氧浓度增大, 这种类型的缺陷化合物是 p 型半导体。

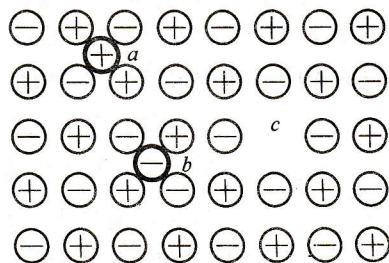
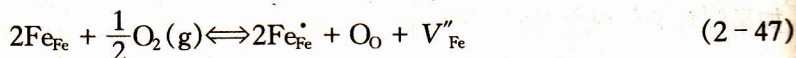


图 2-5 间隙正离子、间隙负离子、正离子空位结构示意图

4. 正离子空位, 负离子过剩

图 2-5 中 c 为这种缺陷的示意图。由于存在正离子空位, 为了保持电中性, 在正离子空位的周围捕获电子空穴。因此, 它也是 p 型半导体。 Cu_2O 、 FeO 属于这种类型的缺陷。以 FeO 为例, 可以写成 Fe_{1-x}O , 在 FeO 中, 由于 V''_{Fe} 存在, O^{2-} 离子过剩, 每缺少一个 Fe^{2+} , 就出现一个 V''_{Fe} , 为了保持电中性, 要有两个 Fe^{2+} 转变成 Fe^{3+} 来保持电中性。从化学观点看, Fe_{1-x}O 可以看作 Fe_2O_3 在 FeO 中的固溶体, 为了保持电中性, 三个 Fe^{2+} 被两个 Fe^{3+} 和一个空位所代替, 可写成 $\text{Fe}_2^{3+} V''_{\text{Fe}}\text{O}_3$, 用它来代替 Fe_2O_3 。从缺陷的生成反应可以看出缺陷浓度也和气氛有关



从方程 (2-48) 中可见, 铁离子空位本身带负电, 为了保持电中性, 两个电子空穴被吸引到这空位的周围, 形成一种 V -色心。

根据质量作用定律

$$K = \frac{[\text{O}_0][V''_{\text{Fe}}][h^{\bullet}]^2}{[P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-49)$$

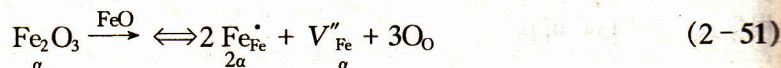
由此可得

$$[h^{\bullet}] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}} \quad (2-50)$$

随着氧压力的增大, 电子空穴的浓度增大, 电导率也相应增大。

从上述讨论中, 可以看到, 非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及大小有关, 这是它和别的缺陷的最大不同之处。此外, 这种缺陷的浓度也与温度有关, 这从平衡常数 K 与温度的关系中反映出来。以非化学计量的观点来看问题, 世界上所有的化合物, 都是非化学计量的, 只是非化学计量的程度不同而已, 例如, MgO 、 Al_2O_3 都有一个很狭小范围的非化学计量缺陷, 但在一般情况下, 都把它们看作稳定的化学计量化合物。

在热缺陷一节中, 介绍了热缺陷及其缺陷浓度的计算方法。同样, 非化学计量化合物一般也都包含有空位或间隙离子等缺陷, 利用缺陷反应方程, 除了可以对非化学计量化合物的反应过程和反应机制进行研究外, 还可以像传统化学反应方程那样, 对非化学计量化合物中所含缺陷物质的浓度进行计算。例如对非化学计量化合物 Fe_xO , 可以认为是一定量的 Fe_2O_3 溶入到 FeO 中, 那么有缺陷反应式如下



式中 α 表示溶入到 FeO 中的 Fe_2O_3 摩尔数。以此, 该非化学计量化合物的组成可表示为: $\text{Fe}_{2\alpha}^{3+}\text{Fe}_{(1-2\alpha-\alpha)}^{2+}\text{O}$, 若测得该非化学计量化合物中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = \beta$, 则有

$$\frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha} = \beta; \quad \alpha = \frac{\beta}{2+3\beta}$$

所以

$$x = 2\alpha + (1-2\alpha-\alpha) = 1-\alpha = \frac{2+2\beta}{2+3\beta}$$

再考虑到每摩尔 Fe_xO 中的正常格点数，也即铁与氧实际所占总格点数 N 为

$$N = 1 + x = \frac{4+5\beta}{2+3\beta} \quad (2-52)$$

而铁空位所占格点数为

$$\langle V''_{\text{Fe}} \rangle = \alpha = \frac{\beta}{2+3\beta} \quad (2-53)$$

忽略热缺陷引起缺陷浓度并考虑空位格点为正常格点的极少部分，可以得出空位的浓度为

$$\frac{\langle V''_{\text{Fe}} \rangle}{N} = \frac{\beta}{2+3\beta} \cdot \frac{2+3\beta}{4+5\beta} = \frac{\beta}{4+5\beta} \quad (2-54)$$

第二节 位 错

晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动产生的应力作用，或由于晶体受到打击、切削、研磨等机械应力的作用，使晶体内部质点排列变形，原子行列间相互滑移，而不再符合理想晶格的有秩序的排列，由此形成的缺陷称位错。位错是原子的一种特殊组态，是一种具有特殊结构的晶格缺陷，因为它在一个方向上尺寸较长，所以被称为线状缺陷。位错的假说是在 30 年代为了解释金属的塑性变形而提出来的，50 年代得到证实。位错的存在对晶体的生长、相变、扩散、形变、断裂以及其他许多物理化学性质都有重要影响，了解位错的结构及性质，对研究和了解金属尤为重要，对了解陶瓷等多晶体中晶界的性质和烧结机理，也是不可缺少的。

一、位错的结构类型

位错最重要、最基本的形态有刃型位错和螺型位错两种，也有介于它们之间的混合型位错，这些可归结为平移位错；另外还有旋转位错，旋转位错的弹性能很高，只能产生于非常特殊的情况。

(一) 刃型位错

位错相当于局部滑移区的边界，如晶体的某一区域受到压缩作用后，造成质点滑移，滑移面和未滑移面的交界处有一条交界线，在这条线上的原子配位就和其他原子不同了。位错上部原子间距密，下部疏，原子间距离出现疏密不均匀现象。图 2-6 表示一块单晶体，其中 $ABDC$ 为滑移面， $ABFE$ 为已滑移区， $ABFE$ 上边的晶体相对下边向左移动一个原子间距，

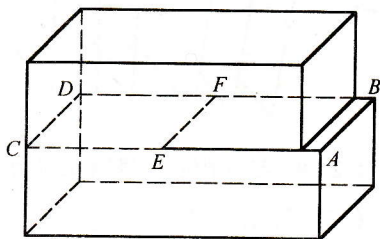


图 2-6 含有刃型位错的晶体