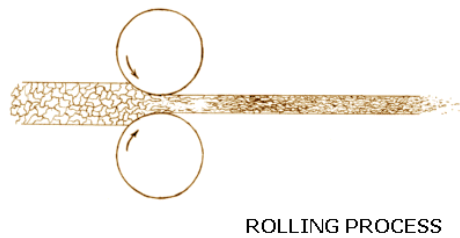


第三章 晶体结构缺陷

案例讨论：工程上大量使用形变加工的方法改善金属材料的强度及其它性能，从材料晶体结构的角度设想其中的原理。



原子的不规则排列产生晶体缺陷。晶体缺陷在材料组织控制（如扩散、相变）和性能控制（如材料强化）中具有重要作用。

第一章所述的晶体结构是理想晶体的结构，但是实际上总是存在这偏离理想的结构，即原子的排列不是完美无缺的。实际晶体中与理想的点阵结构发生偏差的区域就是**晶体缺陷**。这些区域的存在并不影响晶体结构的基本特向，仅是晶体中少数原子的排列特征发生了改变。相对于晶体结构的周期性和方向性而言，晶体缺陷显得十分活跃，它的状态仍以受到外界条件的影响（如温度、载荷、辐照等）而变化，它们的数量及分布对材料的行为起着十分重要的作用。

根据缺陷的空间的几何图像，将晶体缺陷分为三类：

(1)点缺陷：其特征是三个方向上尺寸都很小，相当于原子的尺寸，也成为零维缺陷，如空位、间隙原子和异类原子等。

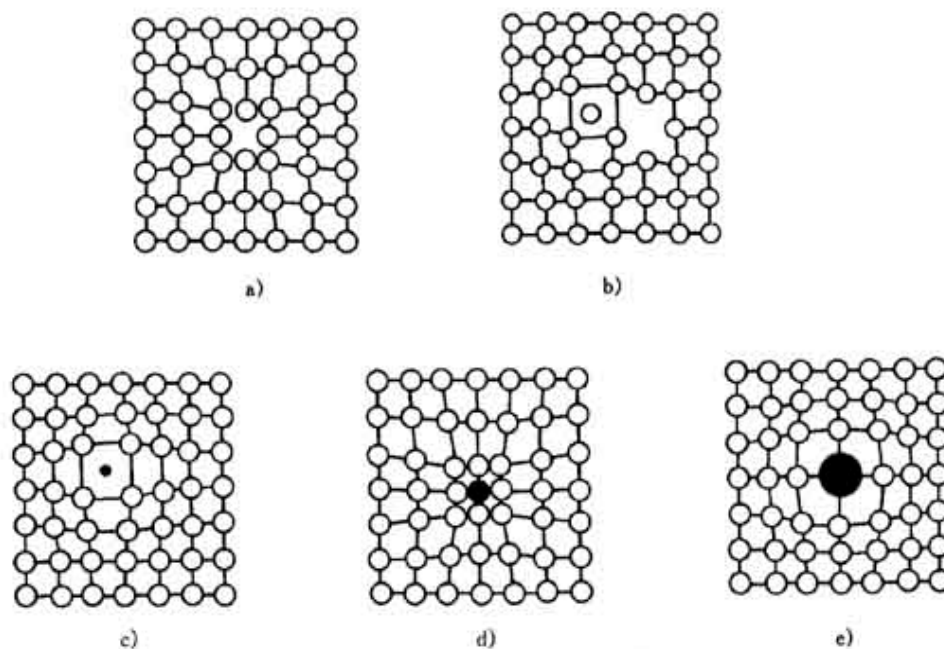
(2)线缺陷：其特征是两个方向上的尺寸很小，另一个方向上的尺寸相对较大，也称为一维缺陷，主要是位错。

(3)面缺陷：其特征是一个方向上尺寸很小，另两个方向上的尺寸相对很大，如晶界、相界、亚晶界等。

3.1 点缺陷

3.1.1 点缺陷的类型

按几何位置及成分可分为填隙原子 (间隙原子)、空位、杂质原子；按缺陷产生的原因分为热缺陷、杂质缺陷、非化学计量结构缺陷，或本征缺陷和非本征缺陷。



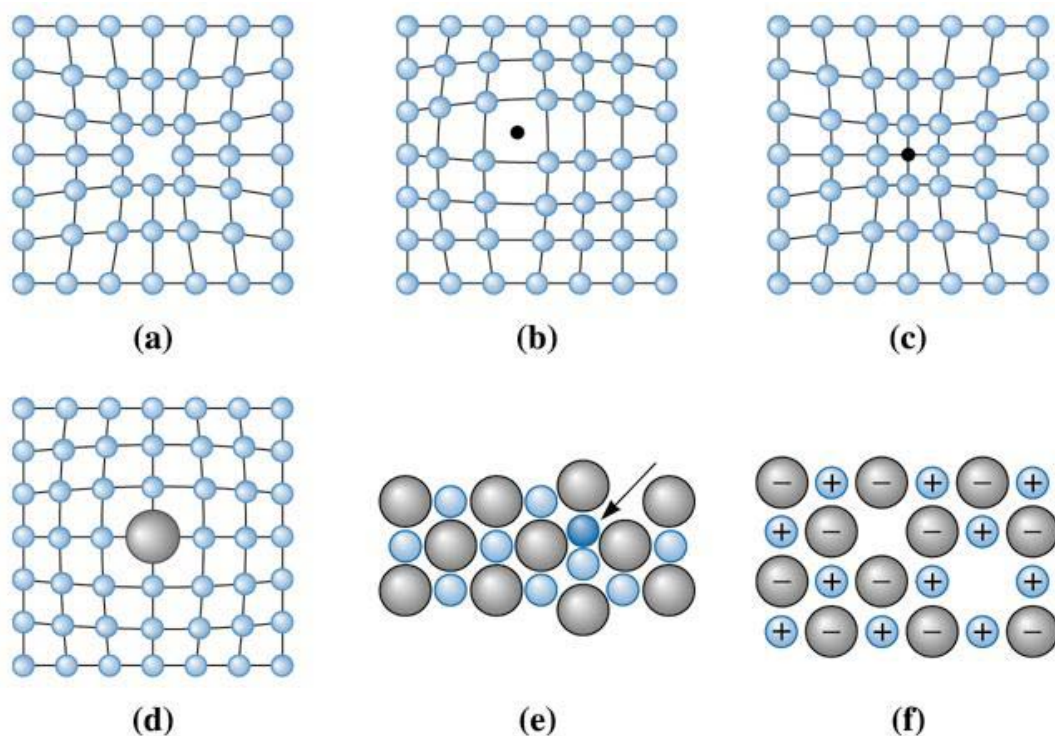
(1) 空位：晶体中结点上的原子空缺了，称为空位，如图 a)。它是晶体中最重要的点缺陷，脱位原子一般进入其他空位或逐渐迁移至晶界或表面，这样的空位称为肖脱基空位。

偶尔，晶体中的原子有可能挤入结点的间隙，则形成另一种类型的点缺陷——间隙原子，如图 b)，同时原来的结点位置也空缺了，产生一个空位，通常把这一对点缺陷（空位和间隙原子）称为弗兰克尔空位，如图 b)。可以想象要在间隙中挤入一个同样大小的本身原子是很困难的，所以在一般晶体中产生弗兰克尔缺陷的数量要比肖脱基缺陷少得多。

(2) 间隙原子：位于晶体点阵间隙的原子，如图 b)。

(3) 置换原子：位于晶体点阵位置的异类原子。也可视做点缺陷，因为它的原子尺寸或化学电负性与基体原子不一样，所以，它的引入必然导致周围晶格的畸变。如异类原子的尺寸很小，则可能挤入晶格间隙（如图 c)；若原子尺寸与基体原子相当，则会置换晶格的某些结点（如图 d, e)。

上述任何一种点缺陷的存在，都破坏了原有的原子间作用力平衡，因此点缺陷周围的原子必然会离开原有的平衡位置，作相应的微量位移，这就是晶格畸变或应变，它们对应着晶体内能的升高。



化合物离子晶体也会产生相应的点缺陷，但情况要复杂些，缺陷的存在不应破坏正负电荷的平衡。上图(e)给出了离子晶体中弗兰克尔缺陷、(f)给出了肖脱基缺陷，必须在晶体中同时移去一个正离子和一个负离子才能形成肖脱基缺陷，而弗兰克尔缺陷则是晶体中尺寸较小的离子挤入相邻的同号离子的位置(即两个离子同时占据一个结点位置)，于是形成了间隙离子和空位对。上面曾提及在普通金属中形成间隙原子即弗兰克尔缺陷是很困难的，但是在离子晶体中情况就不同了。对于正负离子尺寸差异较大、结构配位数较低的离子晶体，小离子移入相邻间隙的难度并不大，所以弗兰克尔缺陷是一种常见的点缺陷；相反，那些结构配位数高，即排列比较密集的晶体，肖脱基缺陷则比较重要，而弗兰克耳缺陷却较难形成，离子晶体中的点缺陷对晶体的导电性起了重要作用。

金属晶体中 Frenkel 缺陷为金属离子空位和位于间隙中的金属离子；**离子晶体中**由于离子晶体中负离子的半径往往比正离子大得多，离子晶体中的 Frenkel 缺陷一般都是等量的正离子空位和间隙正离子。

3.1.2 点缺陷的平衡浓度

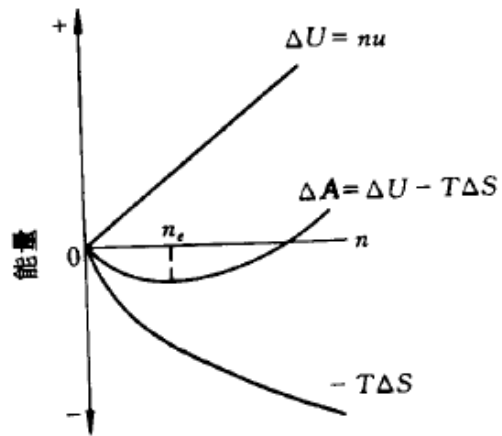
空位和间隙原子是由原子的热运动产生的。已知晶体中的原子并非静止，而是以其平衡位置为中心不停地振动，其振动能量瞬息万变，在任何瞬间总是有一些原子能量高到足以克服周围原子的束缚（达到激活态），从而离开原子的平

衡位置而跳入相邻的空位或挤入晶格间隙。

热力学分析表明，在高于 0K 的任何温度下，晶体最稳定的状态是含有一定浓度点缺陷的状态。此浓度称为**点缺陷的平衡浓度**。

空位形成能：空位的出现破坏了其周围的结合状态，因而造成局部能量的升高，由空位的出现而高于没有空位时的那一部分能量称为“空位形成能”。空位的出现提高了体系的熵值。

点缺陷是热力学平衡的缺陷。在一定温度下，晶体中总是存在着一定数量的点缺陷（空位），这时体系的能量最低——具有平衡点缺陷的晶体比理想晶体在热力学上更为稳定。因为晶体中形成点缺陷时，体系内能的增加将使自由能升高，但体系熵值也增加了，这一因素又使自由能降低。其结果是在 G-n 曲线上出现了最低值，对应的 n 值即为平衡空位数。



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

式中， n/N 为热缺陷浓度，随温度升高而呈指数增加。

同一晶体中，Schottky 缺陷与 Frenkel 缺陷的能量往往存在很大的差别。空位浓度或密度经常随温度升高而增加，AgCl 晶体咋接近熔点时，大约有 1% 的空位。

3.1.3 点缺陷的产生及其运动

(1) 点缺陷的产生

平衡点缺陷是由热振动中的能量起伏造成的；过饱和点缺陷则由外来作用（如高温淬火、辐照、冷加工等）造成。

(2) 点缺陷的运动

点缺陷的迁移，导致缺陷复合而使点缺陷浓度降低；点缺陷的聚集使得点缺陷的浓度升高以致造成晶格的塌陷。

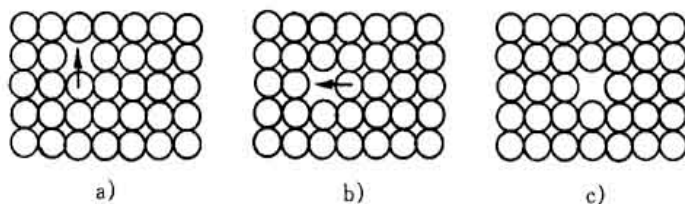


图 4-4 点缺陷（空位）的运动

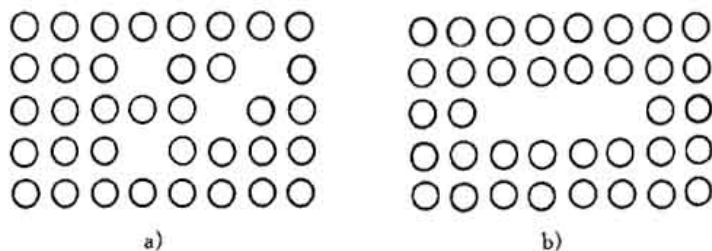


图 4-5 空位聚集为空位片

3.1.4 点缺陷与材料行为

无论那种点缺陷的存在，都会使其附近的原子稍微偏离原结点位置才能平衡，即造成小区域的晶格畸变。从而导致材料的结构和性能的变化。

(1) 结构变化：晶格发生畸变，如空位引起晶格收缩，间隙原子引起晶格膨胀，置换原子可引起收缩或膨胀。或者形成其他晶体缺陷，如过饱和的空位可集中形成内部的空洞，集中一片的塌陷形成位错。

(2) 性能变化：

物理性能的变化，如电阻率增大，提高材料的电阻，定向流动的电子在点缺陷处受到非平衡力(陷阱)，增加了阻力，加速运动提高局部温度(发热)。导致材料密度减小。加快原子的扩散迁移 空位可作为原子运动的周转站。

力学性能发生变化，如屈服强度提高。改变材料的力学性能 空位移动到位错处可造成刃位错的攀移，间隙原子和异类原子的存在会增加位错的运动阻力。会使强度提高，塑性下降。

点缺陷的作用：

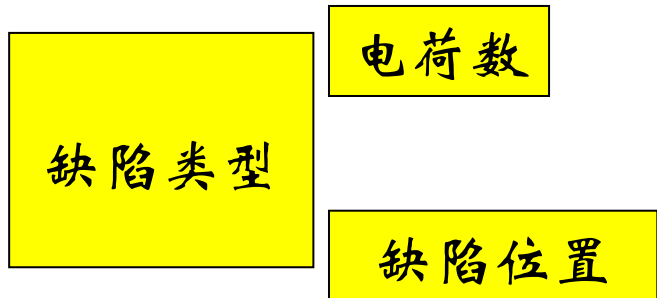
晶体中点缺陷的存在破坏了点阵结构，使得缺陷周围的电子能级不同于正常位置原子周围的能级，因此不同类型的缺陷，赋予晶体以特定的光学、电学和磁学性质。含有杂质 Ag^+ 置换 Zn^{2+} 的 ZnS 晶体，在阴极射线激发下，发射波长为 450nm 的荧光，是彩色电视荧屏中的蓝色荧光粉。

晶体中出现空位或填隙原子,使化合物成分偏离整比性,这是很普遍的现象,该化合物称为非整比化合物。这类化合物由于其成分可以该阿扁,因而出现变价原子,而使晶体具有特异颜色等光学性质、半导体性、金属性、特殊的磁学性质以及化学反应活性等,因而成为重要的固体材料。

【附录】缺陷的表示符号 (Kroger-Vink 符号) 和缺陷反应方程

(注: 这里介绍的是缺陷的表示方法和缺陷方程的写法, 参见教材 p35-36, 要求掌握)

1. 缺陷的表示方法



- ❖ 填隙离子 M_i'' X_i'
- ❖ 错放位置 M_X'' X_M''
- ❖ 杂质离子 L_M^X $Ca_{Mg}^X; Ca_{Zr}''; Ca_{Na}^{\bullet}$

Kroger-Vink提出了一套描写点缺陷的记号,并发展了应用质量作用定律等来处理晶格缺陷间关系的缺陷化学。以MO为例:

空位 Vacancy V_M, V_O

间隙原子 Interstitial M_i, O_i

错位原子 M_O, O_M

溶质原子 (外来原子) L_M, L_i

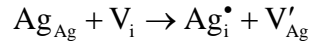
自由电子及电子空穴 e' , h'

带电荷的缺陷 V_M'' , V_O''

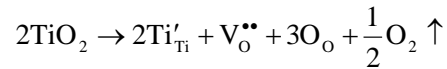
写缺陷反应方程需注意的一些基本原则：位置关系；位置增殖；质量平衡；电荷守恒。

2. 缺陷反应方程

在 AgBr 中形成 Frenkel 缺陷，相应的缺陷反应方程为：

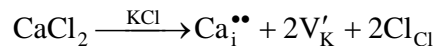
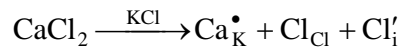
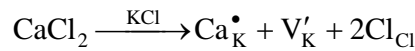


TiO₂在还原气氛中失去部分氧，生成TiO_{2-x}。相应的缺陷反应方程为：



晶体中的氧以电中性的氧分子的形式从 TiO₂ 中逸出，同时在晶体产生带正电荷的氧空位。电中性的保持由 4 价 Ti 还原为 3 价 Ti 来实现。

CaCl₂ 溶解到 KCl 中的缺陷反应有三种可能性



阴离子的半径很大，阴离子密堆结构中一般很难再挤入间隙阴离子。既然存在阳离子的空位，Ca²⁺一般就会首先填充空位，而不是挤到间隙位置去使得晶体的不稳定因素增加。因此第一个反应最为合理。

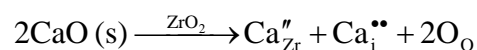
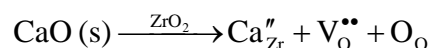
3. 固溶体

凡在固态条件下，一种组分（溶剂）内“溶解”了另其它组分（溶质）而形成的单一、均匀的晶态固态都称为固溶体。按溶质原子在溶剂晶格中的位置可分为置换性固溶体和填隙型固溶体；按溶质原子在溶剂晶体中的溶解度分为连续固溶体和有限固溶体。

固溶体研究方法举例

CaO 加入到 ZrO₂ 中生成固溶体。在 1600°C 时，该固溶体具有立方萤石结构。经 X-射线衍射分析测定，当溶入 15 mol% CaO 时，晶胞参数为 $a = 0.513 \text{ nm}$ 。实验测得的固溶体密度为 $D = 5.477 \text{ g/cm}^3$ 。

对于 CaO-ZrO₂ 固溶体可以写出两个固溶方程



究竟哪一个方程正确，可以通过比较计算和实测的密度值来进行判断。

萤石结构中有 4 个阳离子和 8 个阴离子。当 15 mol% CaO 溶入 ZrO_2 时，设形成氧离子空位固溶体，则固溶体可以表示为 $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ 。按此式求 D_0 (计算密度)：

$$W = \frac{4 \times 0.85 \times 91.22 + 4 \times 0.15 \times 40.08 + 8 \times \frac{1.85}{2} \times 16}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$V = a^3 = (0.513 \times 10^{-7})^3 = 135.1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

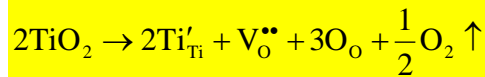
$$D_0 = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.564 \text{ g/cm}^3$$

$$D = 5.477 \text{ g/cm}^3$$

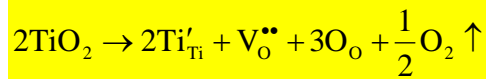
4. 非化学计量缺陷

(1) 阴离子缺位型

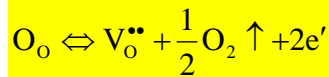
以 TiO_2 为例



缺氧的 TiO_2 可以看作是 4 价 Ti 和 3 价 Ti 氧化物的固溶体



简化为：



根据质量作用定律：
$$K = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] [P_{O_2}]^{1/2} [e']^2}{[O_O]}$$

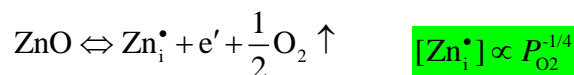
如果氧离子浓度基本不变， $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e']$

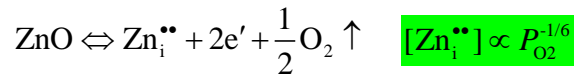
$$[V_O^{\bullet\bullet}] \propto P_{O_2}^{-1/6}$$

TiO_2 材料在烧结时对氧压力十分敏感。在强氧化气氛中烧结得到金黄色的电介质材料，如果氧分压不足，烧结体中氧空位浓度增大，由于 F 色心的作用呈灰黑色，为半导体。

(2) 阳离子填隙型

如 ZnO 在锌蒸汽中加热，颜色会逐渐加深。可能的缺陷反应式如下：

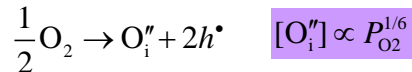




可以通过实验确定具体的反应。方法为测定在不同氧分压下的电导率。

(3) 阴离子填隙型

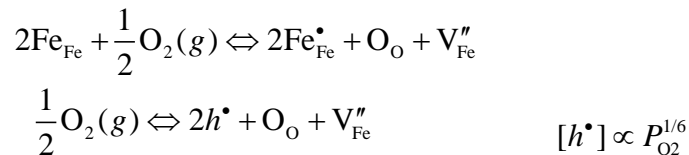
目前只发现 UO_{2+x} 中有阴离子填隙型缺陷产生。可以看成是 U_3O_8 在 UO_2 中的固溶体。 UO_{2+x} 中的缺陷反应可以写成



随着氧分压的增大，间隙浓度增大，电导率提高。

(4) 阳离子空位型

Fe_{1-x}O 可以看作是 Fe_2O_3 在 FeO 中的固溶体。三个 Fe^{2+} 被两个 Fe^{3+} 和一个空位所取代，其缺陷反应式为



非化学计量缺陷小结：

非化学计量化合物的产生及其缺陷的浓度与气氛的性质及气压的大小有密切的关系。这时它与其它缺陷的不同点之一。非化学计量化合物与不等价置换固溶体很相似。只是前者的不等价置换是发生在同一种离子的高价态和低价态之间，而固溶体中则可以是不同离子之间的不等价置换。非化学计量化合物往往是具有变价元素的化合物，而且与环境中的氧分压直接有关。

3.2 线缺陷（位错）dislocation

位错是晶体的线性缺陷，它不像空位和间隙原子那样容易被人结构和理解，人们是从研究晶体的塑性变形中才认识到晶体中存在着位错，位错对晶体的强度与断裂力学性能起着决定性的作用。同时，位错对晶体的扩散与相变等过程也有一定的影响。

位错是晶体中某处一系列或若干列原子有规律的错排。它对材料的力学行为如塑性变形、强度、断裂等起着决定性的作用，对材料的扩散、相变过程有较大影响。

塑性变形是晶体在外力作用下进行永久变形。为了研究塑性变形时内部发生

的变化，人们采用单晶进行研究。将单晶在试验机上拉伸，当发生塑性变形后，发现表面形成很多台阶，这意味着晶体的一部分沿着与轴线呈一定角度的方向，相对于另一部分产生了相对滑动。这种滑移的微观过程怎样进行呢？

位错是弗兰克尔发现理论晶体模型刚性切变强度与实测临界切应力的巨大差异（2~4 个数量级）后于 1926 年提出的。1934 年，泰勒、波朗依、奥罗万几乎同时提出位错的概念。1939 年，柏格斯提出用柏氏矢量表征位错。1947 年，柯垂耳提出溶质原子与位错的交互作用。1950 年，弗兰克和瑞德同时提出位错增殖机制。之后，用 TEM 直接观察到了晶体中的位错。

3.2.1 位错的基本类型

晶体中位错的基本类型分为刃型位错和螺型位错。实际上位错往往是两种类型的复合，称为混合位错。现以简单立方晶体为例介绍这些位错的模型，并解释理论强度与实际强度的差异。

(1) 刃型位错 edge dislocation

右图是最简单的位错原子模型，在这个晶体的上半部中有一多余的半原子面，它终止于晶体中部，好像插入的刀刃，图中的 EF 就是该原子面的边缘。显然，EF 处的原子状态与晶体的其他区域不同，其排列的对称性遭到破坏，因此这里的原子处于更高的能量状态，这列原子及其周围的区域（若干个原子距离）就是晶体中的位错，由于位错在空间的一维方向上尺寸很长，故属于线性缺陷，这种类型的位错称为刃型位错。习惯上把半原子面在滑移面上方的称正刃型位错，相反为负刃型位错。

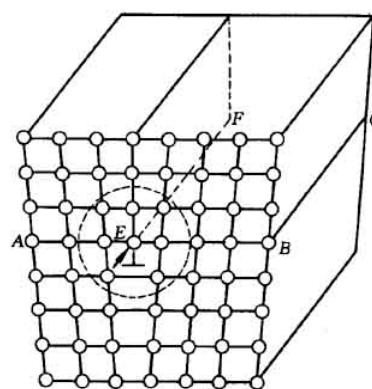
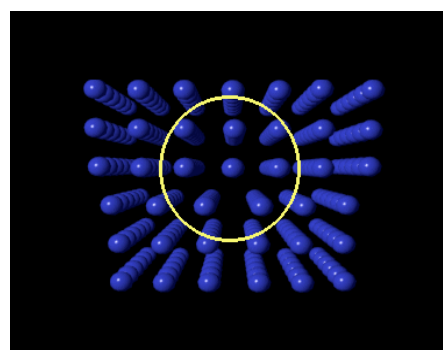
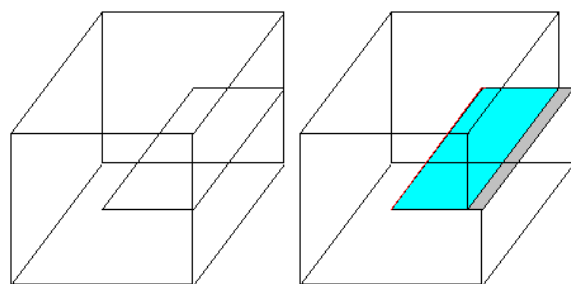


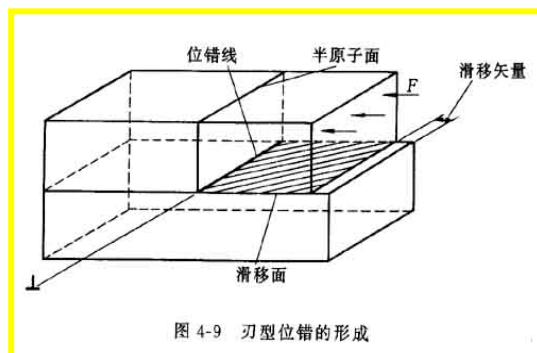
图 4-8 刃型位错原子模型



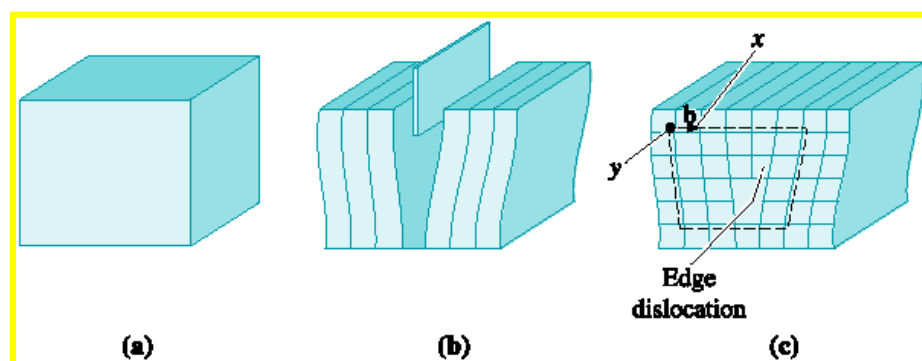
模型：滑移面/半原子面/位错线（位错线 \perp 晶体滑移方向，位错线 \perp 位错运动方向，晶体滑移方向//位错运动方向。）分为正刃型位错（ \perp ）；负刃型位错（ ∇ ）。

位错的是由空位塌陷或局部滑移产生的。

晶体中的刃型位错是怎样引入的呢？有可能是在晶体形成过程（凝固或冷却）中，由于各种因素使原子错排，多了半个原子面，或者由于高温的大量空位在快速冷却时保留下来，并聚合称为空位片而少了半个原子面。然而引入位错更可能是由于局部滑移引起的，晶体在冷却或者经受其他加工工艺时难免会



受到各种外应力和内应力的作用（如两相间膨胀系数的差异或温度的不均匀都会产生内应力），高温时原子间作用力又较弱，完全有可能在局部区域内使理想晶体在某一晶面上发生滑移，于是就把一个半原子面挤入晶格中间，从而形成一个刃型位错。从这一角度来看，可以把位错定义为晶体中已滑移区与未滑移区的边界。既然如此，晶体中的位错作为滑移其的边界，就不可能突然中断于晶体内部，它们或者在表面露头或者终止于晶界和相界，或者与其他位错线相交，或者自己在晶体内部形成一个封闭的环，这是位错的一个重要特征。



(2) 螺型位错 screw dislocation

在刃型位错中，晶体发生局部滑移的方向与位错线垂直的，如果局部滑移是沿着与位错线平行的方向移动一个原子间距(a)，那么在滑移区与未滑移区的边界 BC 上形成位错，其结构与刃型位错不同，原子平面在位错线附近已扭曲为螺旋面，在原子面上绕着 B 转一周就推进一个原子间距，所以在位错线周围原子呈螺旋状分布(b)，故称为螺型位错。根据螺旋面前进的方向与螺旋面旋转方向

的关系可分为左、右螺型位错，符合右手定则（即右手拇指代表螺旋面前进方向，其他四指代表螺旋面旋转的方向），称为右螺型位错，反之，为左螺型位错。而实际中没有必要区分左右（或正负），它们是相对的。重要的是分清刃型位错和螺型位错。

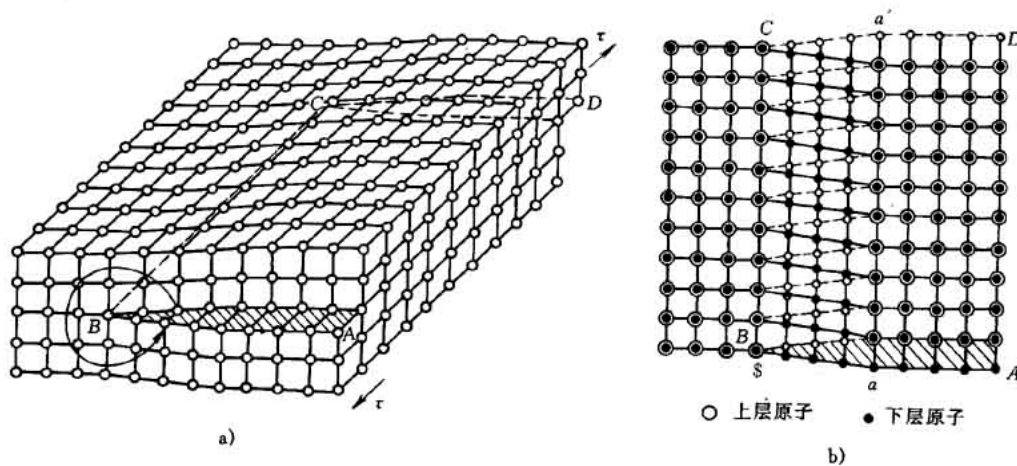
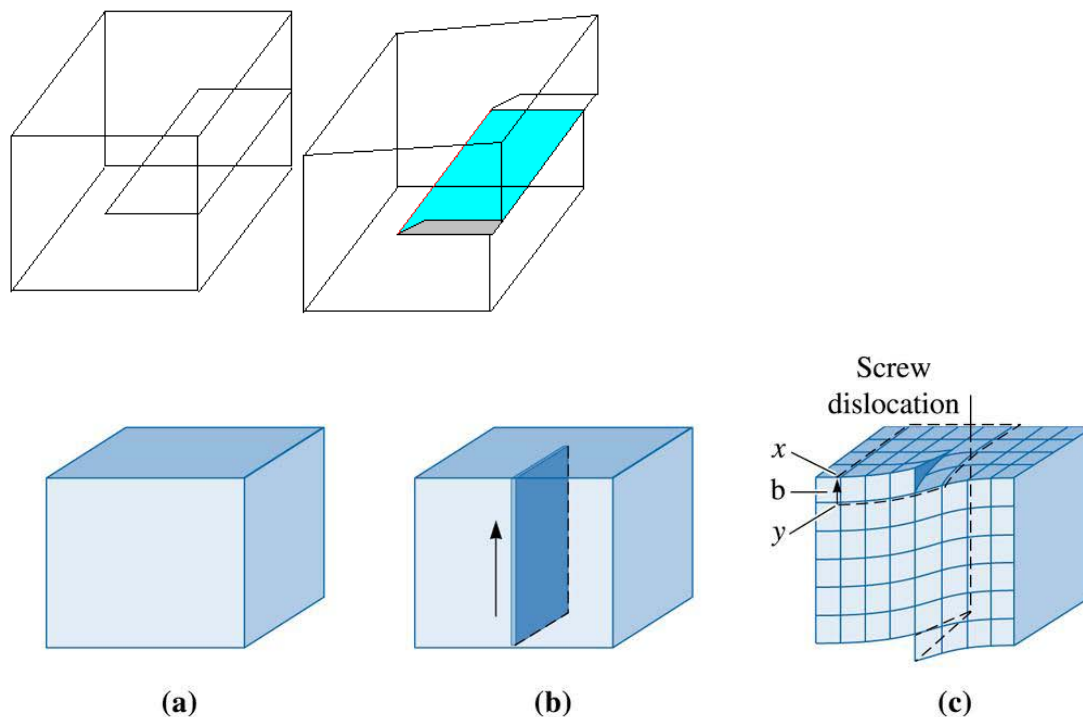
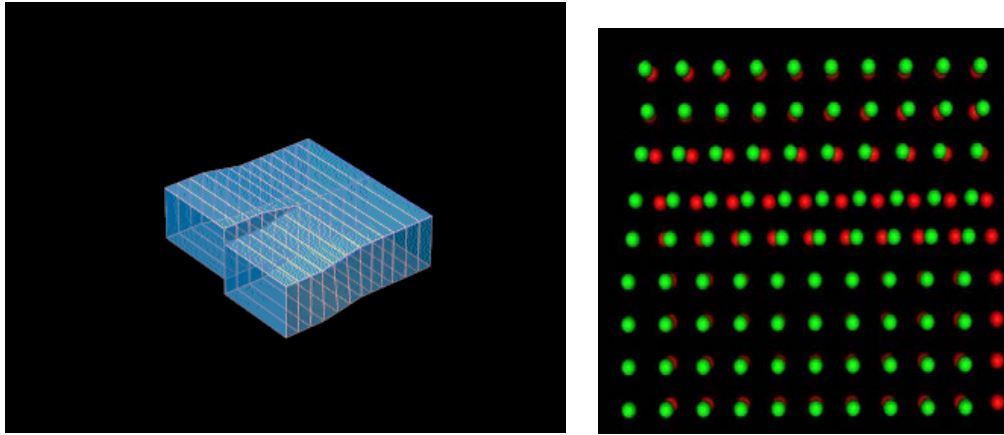


图 4-10 螺型位错
a) 晶体的局部滑移 b) 螺型位错的原子组态

模型：滑移面/位错线。（位错线//晶体滑移方向，位错线 \perp 位错运动方向，晶体滑移方向 \perp 位错运动方向。）

分类：左螺型位错；右螺型位错。





(3) 混合位错

实际的位错常常是混合性的，介于刃型与螺型之间(a)，晶体在切应力作用下所发生的局部滑移只限于 ABC 区域内，此时滑移区与非滑移区的交界线 AC（为弧线）的结构如图(b)，靠近 A 点处，位错线与滑移方向平行，为螺型位错，而在 C 点处，位错线与滑移方向垂直，其结构为刃型位错，在中间部分，位错线与滑移方向既不平行也不垂直，每一小段位错线都可分解为刃型和螺型两个分量。

模型：滑移面/位错线。

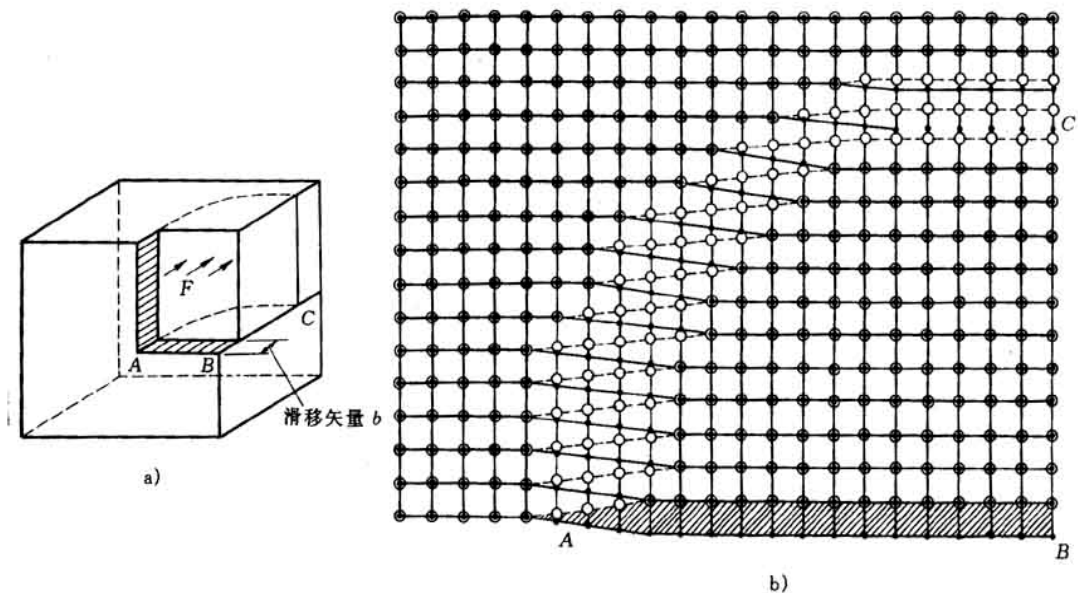
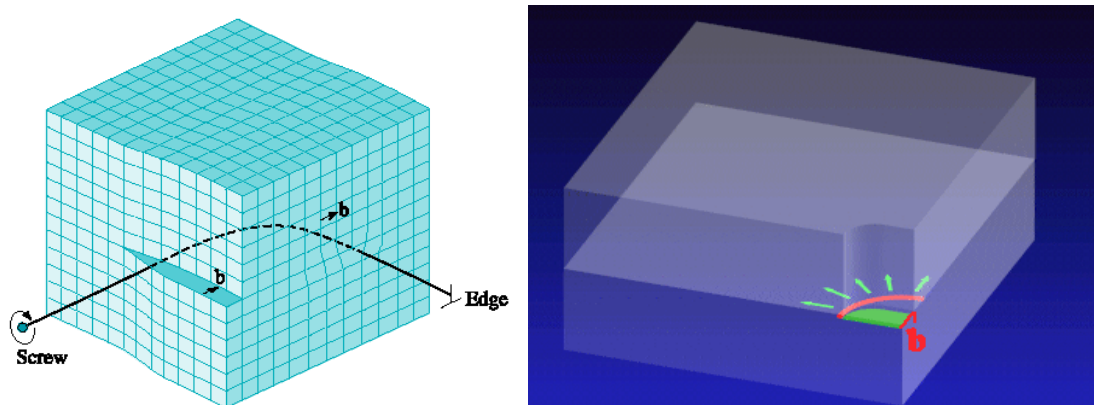


图 4-11 混合位错

a) 晶体的局部滑移 b) 混合位错的原子组态



3.2.2 位错的性质

位错的形状不一定是直线，位错及其畸变区是一条管道；位错是已滑移区和未滑移区的边界。不能中断于晶体内部。可在表面露头，或终止于晶界和相界，或与其它位错相交，或自行封闭成环。

3.2.3 柏氏矢量 Burgers vector

为了便于进一步分析位错的特征，同时又避免繁琐的原子模型，有必要建立一个简单的物理参量来描述它。位错是线性的点阵畸变，因此这个物理量应该把位错区原子畸变特征表示出来，包括畸变发生在什么晶向以及畸变有多大，所以这个物理量应该是一个矢量，这就是柏氏矢量。

(1) 确定方法 (避开严重畸变区)

a 在位错周围沿着点阵结点形成封闭回路，称为柏氏回路。显然这个回路包含了位错发生的畸变。

b (然后将这同样大小的回路置于理想晶体中，回路当然不可能封闭)在理想晶体中按同样顺序作同样大小的回路。

c (需要一个额外的矢量连接回路才能封闭)在理想晶体中从终点到起点的矢量即为——柏氏矢量，显然它反映了位错的畸变特征。

以刃型位错为例，在刃型位错周围的 M 点出发，沿着点阵结点经过 N, O, P, Q 形成一个封闭回路，然后在理想晶体中按同样次序做同样大小的回路，它的终点和起点没有重合，需要再做矢量 QM 才使回路闭合，这样 QM 便是该位错的柏氏矢量 b ，所以刃型位错的柏氏矢量是与位错线垂直，并与滑移面平行。

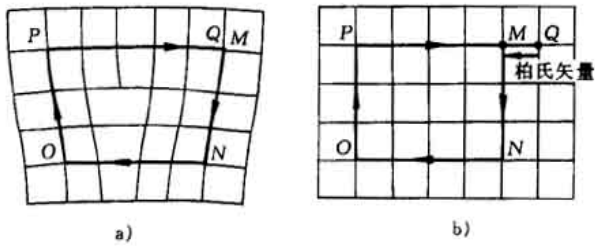
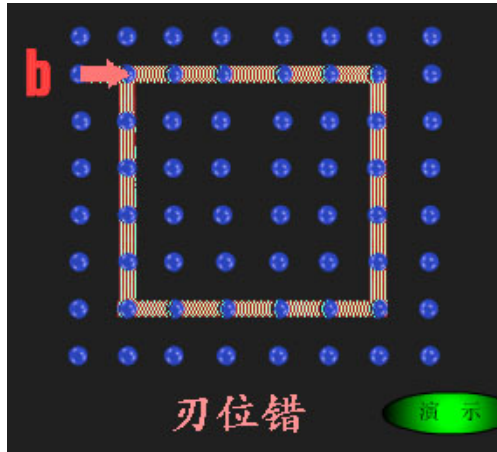
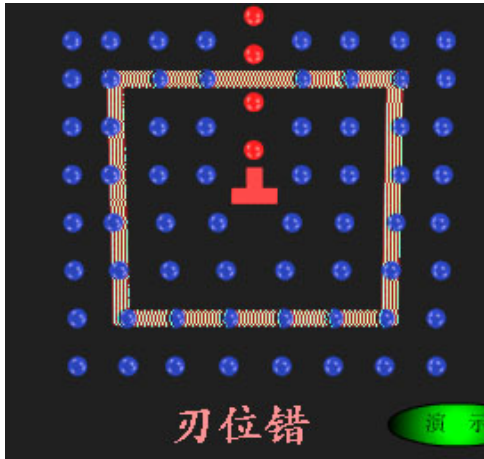


图 4-14 刃位错柏氏矢量的确定

a) 含位错晶体的柏氏回路 b) 理想晶体的柏氏回路

螺型位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定，由图可见，螺型位错的柏氏矢量是与位错线平行的。

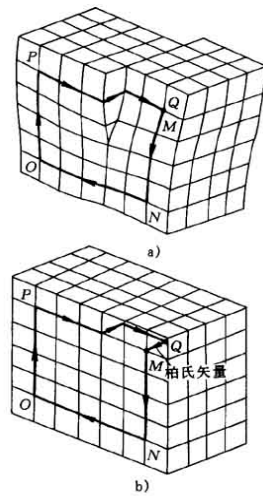
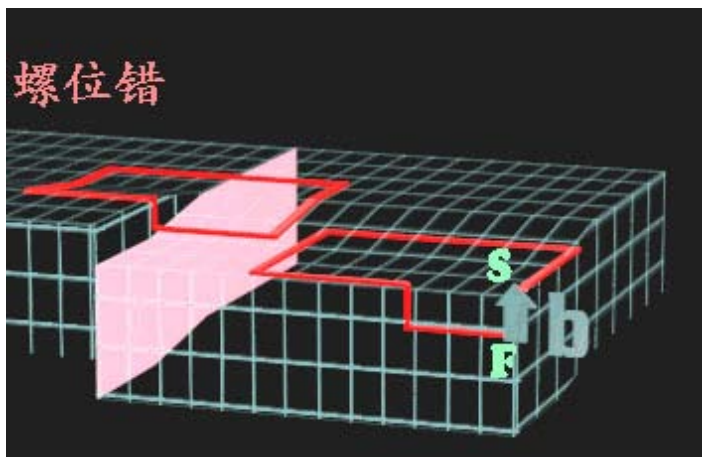


图 4-15 螺型位错柏氏矢量的确定

a) 实际晶体的柏氏回路
b) 理想晶体的柏氏回路



(2) 柏氏矢量的表示方法

a 表示: $b = \frac{a}{n} [uvw]$ (可以用矢量加法进行运算)。

b 求模: $|b| = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ 。

(3) 柏氏矢量的物理意义与应用

a 代表位错，并表示其特征（强度、畸变量）。

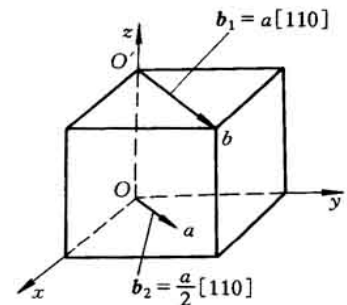
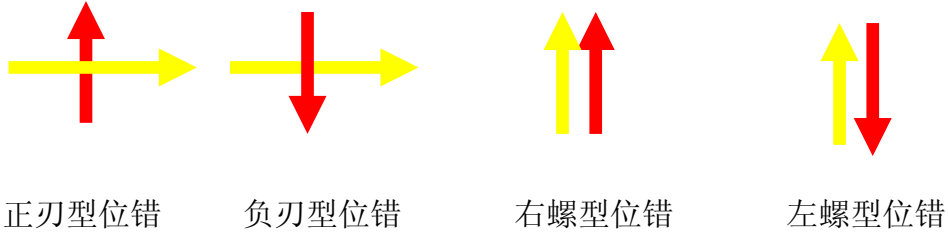


图 4-17 柏氏矢量的表示

b 判断位错的类型, 确定滑移面。



c 表示晶体滑移的方向和大小。

如下图所示, 确定位错线分别为刃型位错和螺型位错时扫过晶体导致的表面圆形标记的变化情况。

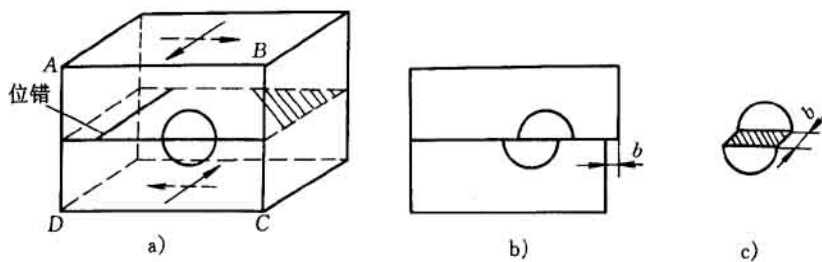
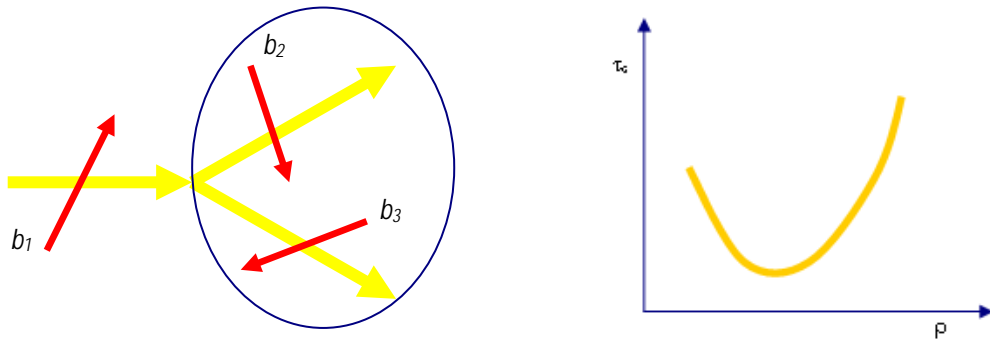


图 4-19 刃、螺位错滑移后圆形标记的变化
a) 表面的圆形标记 b) 刃位错扫过的变化 c) 螺位错扫过的变化

d 柏氏矢量的守恒性 (唯一性): 一条位错线具有唯一的柏氏矢量。

e 若 b 分支为 b_1, b_2, \dots, b_n , 在 $b = \sum b_i$.



3.2.4 位错密度

(1) 表示方法: $\rho = K/V$; $\rho = n/A$

(2) 晶体强度与位错密度的关系 ($\tau - \rho$ 图)

(3) 位错观察: 浸蚀法、电镜法。

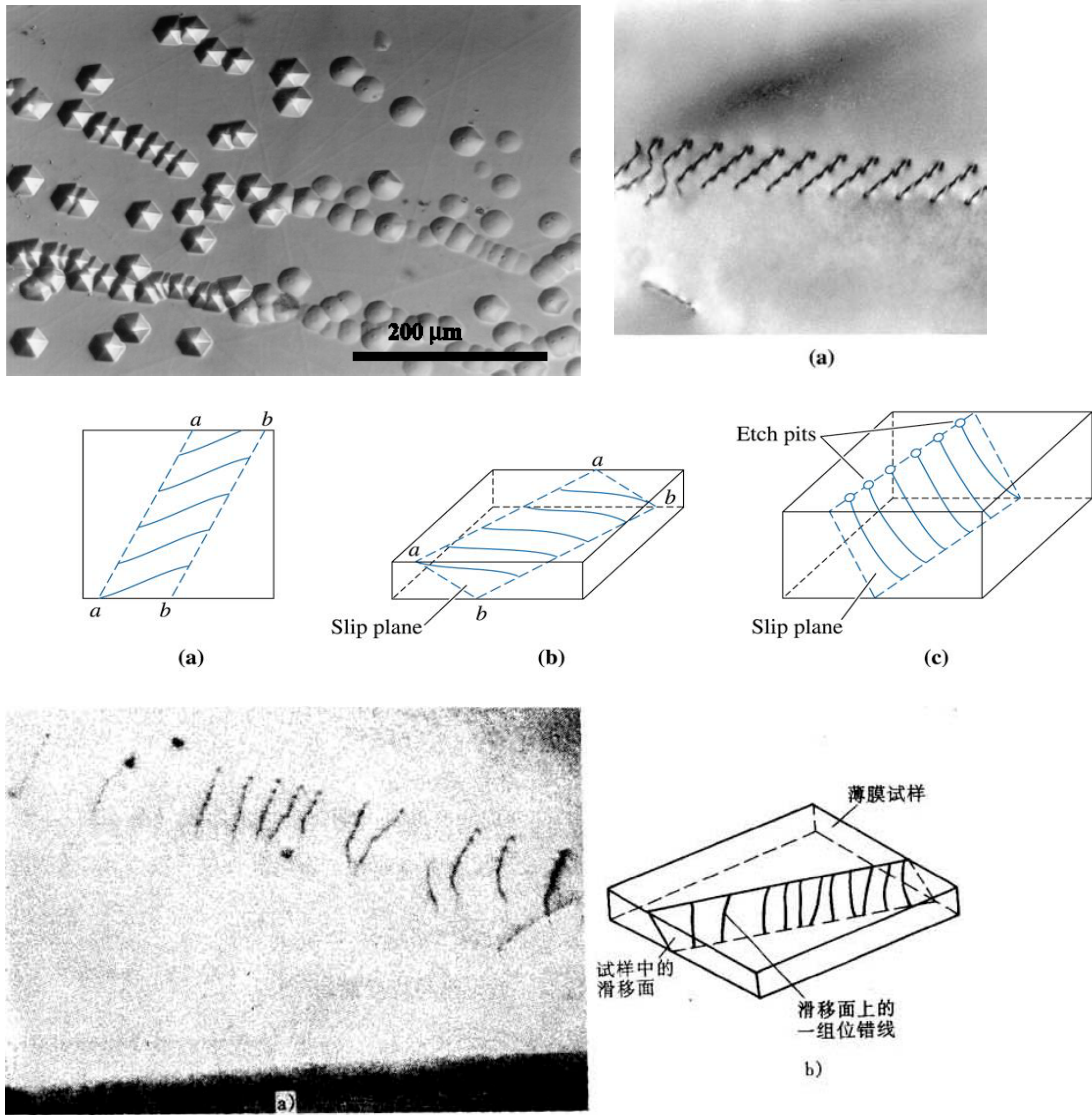


图 4-25 用电子显微镜观察位错

a) 电镜下观察的位错组态图 30, 000X b) 该组位错在三维试样中的分布

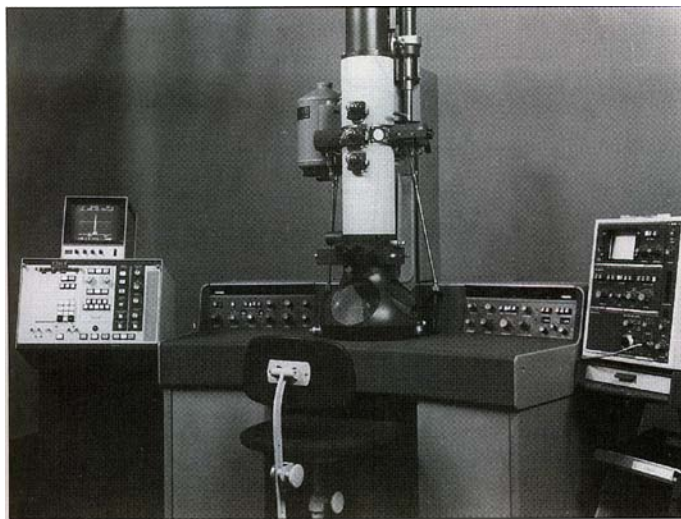


Figure 4.23
 Photograph of a modern transmission electron microscope (TEM).
 (Courtesy of Philips Electronic Instruments, Inc.)

3.2.5 位错的运动

(1) 位错的易动性

根据位错模型不难看出，晶体中有了位错，滑移就十分容易进行。由于位错处原子能量高，它们不太稳定，因此在切应力作用下原子很容易位移，把位错推进一个原子距离。原子的微小移动导致晶体产生一个原子间距的位移。多个位错的运动导致晶体的宏观变形。

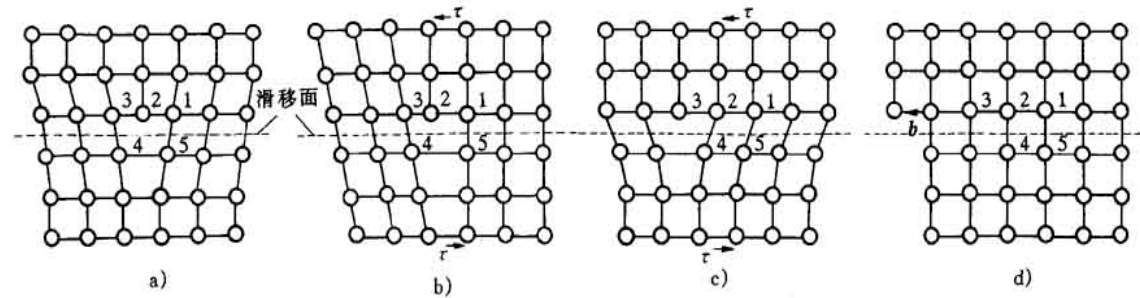


图 4-12 刃位错的滑移过程

这是刃型位错。位错区周围原子为 1、2、3、4、5，位错中心处于 2 处，3-4、1-5 原子对各在其两侧(a)。当外加一个应力 τ 时(b)，滑移面上下方原子沿切应力方向发生相对唯一，位错中心处原子 2 由于能量高，位移量更大些，使原子 2 与 4 的距离逐渐接近，而原子 3 与 4 的距离则拉大。当应力增大时(c)，2 与 4 进一步接近，以致结合成为原子对，这样位错中心就被推向相邻的原子位置 3，即位错线沿作用力方向前进一个原子间距，在这过程中原子实际的位移距离远小于原子距离，与理想晶体的滑移模型不同。位错线就是按照这一方式逐渐前进，最终便离开了晶体，此时，左侧表面形成一个原子间距大小的台阶(d)，同时在位错移动过的区域内，晶体的上部相对于下部也位移了一个原子间距。当更多位错移出晶体时，会在晶体表面产生宏观可见的台阶，使晶体发生塑性应变。显然按照位错滑移的方式发生塑性变形要比两个相邻原子面整体相对移动容易得多，因此晶体的实际强度比理论强度低得多。

螺型位错的情况于刃型位错一样具有易动性，这里不再细述。

比喻：地毯的挪动、蛇的爬行等。

在地面上拖动整块地毯要费很大的力，但如果先把地毯的一端抬起，形成一个皱折，那么推动皱折前

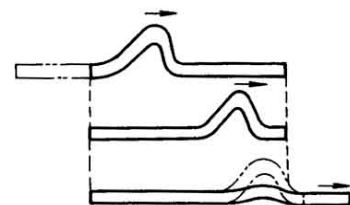
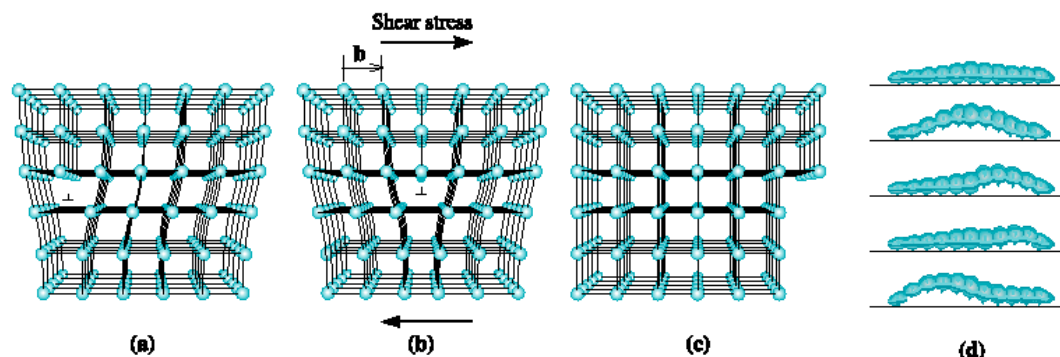


图 4-13 地毯的挪动过程
(位错滑移的比喻)

进是轻松的，当皱折移动到地毯的另一端时，地毯就在地面上前进了一个皱折的长度。可以把皱折比喻成位错，而皱折的移动好比位错的运动。拖动地毯和挪动地毯所需的力不同，就如晶体的理论强度和实际强度，两者有很大的差异。



(2) 位错运动的方式

a 滑移：位错沿着滑移面的移动。

位错的滑移是在切应力作用下进行的，只有当滑移面上的切应力分量达到一定值后位错才能滑移。下图为刃、螺型两类位错滑移时切应力方向、位错运动方向以及位错通过后引起的晶体滑移方向之间的关系。对比刃、螺型位错的滑移特征，它们的不同之处在于：

①开动位错运动的切应力方向不同，使刃型位错运动的切应力方向必须与位错线垂直；而使螺型位错运动的切应力方向却是与螺型位错平行的。

②位错运动方向与晶体滑移方向之间的关系不同，不论是刃型位错或螺型位错，它们的运动方向总是与位错线垂直的，然而位错通过后，晶体所产生的滑移方向就不同了，对于刃型位错，晶体的滑移方向与位错运动是一致的，但是螺型位错所引起的晶体滑移方向却与位错运动方向垂直。

然而，上述两点差别可以用位错的柏氏矢量予以统一。

刃型位错的滑移：具有唯一的滑移面；切应力方向与位错线垂直；晶体滑移方向与位错运动方向一致。

螺型位错的滑移：具有多个滑移面；切应力方向与位错线平行；晶体滑移方向与位错运动方向垂直。

从柏氏矢量角度，对任何位错而言切应力方向与柏氏矢量一致；晶体滑移与柏氏矢量一致。

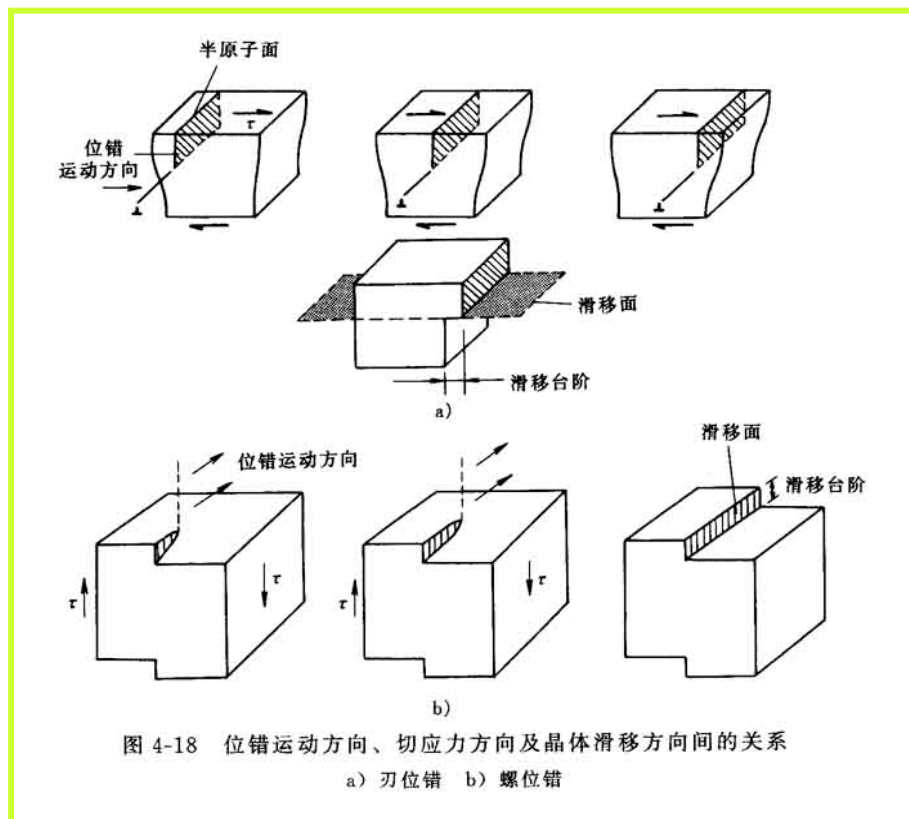
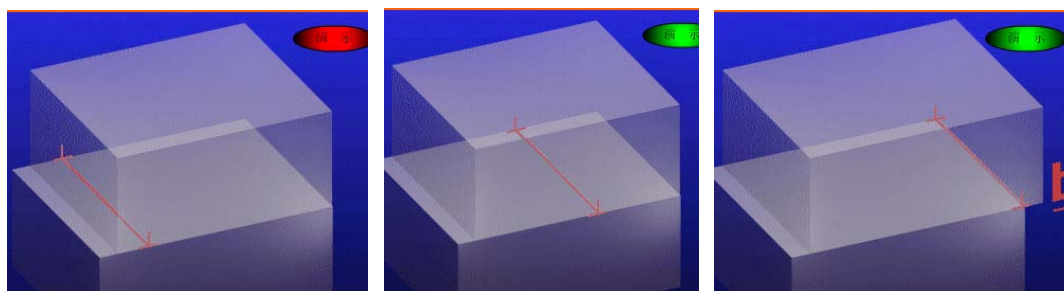


图 4-18 位错运动方向、切应力方向及晶体滑移方向间的关系
a) 刃位错 b) 螺位错



b 攀移：刃型位错在垂直于滑移面方向上的运动。

只有刃型位错才能发生攀移运动，螺型位错是不会攀移的。

攀移的本质是刃型位错的半原子面向上或向下运动，运动，因此攀移时位错线的运动方向正好与柏氏矢量垂直。通常把半原子面向上移动称为正攀移；反之，成为负攀移。

攀移的机制与滑移也不同，滑移时不涉及原子的扩散，而攀移正是通过原子的扩散而实现的。正攀移时原子必须从半原子面下端离开，也就是空位反向扩散至位错的半原子面边缘(b, c)；反之，当原子扩散至位错附近，并加入到半原子面上（即位错周围的空位扩散离开半原子面）即发生负攀移。这样，攀移时位错线并不是同步向上或向下运动，而是原子逐个的加入(b, c)，所以攀移时位错线上带有很多台阶（常称为割阶）。此外，由于空位的数量及其运动速率对温度十

分敏感，因此位错攀移是一个热激活过程，通常只有在高温下攀移才对位错的运动产生重要影响，而常温下它的贡献并不大。最后要说明的是，外加应力对位错攀移也有促进作用，显然切应力是无效的，只有正应力才会协助位错实现攀移，在半原子面两侧施加压应力时，有利于原子离开半原子面，使位错发生正攀移；相反，拉应力使原子间距增大，有利于原子扩散至半原子面下方，使位错发生负攀移。

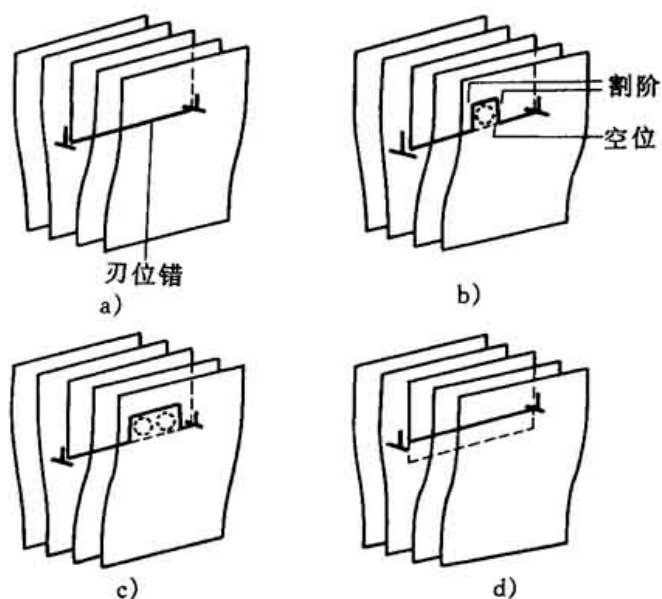
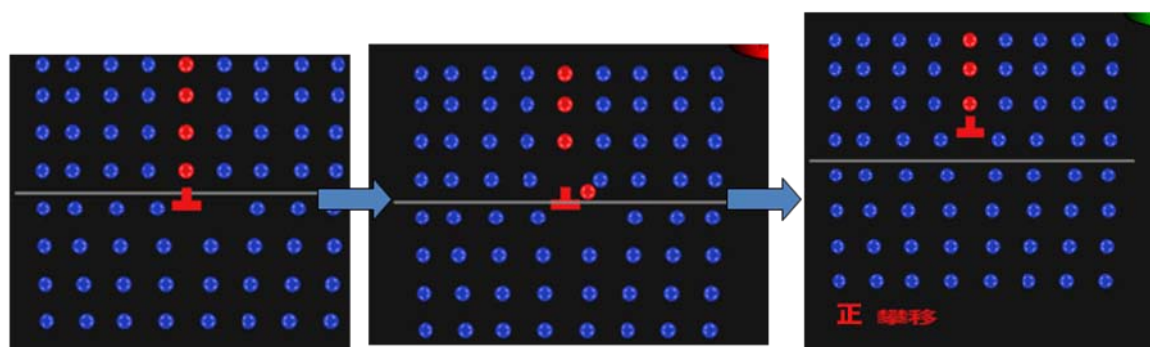


图 4-22 位错的正攀移过程

攀移的机制是原子面下端原子的扩散——位错随半原子面的上下移动而上下运动。分为正攀移（原子面上移、空位加入）/负攀移（原子面下移、原子加入）。应力的作用：（半原子面侧）压应力有利于正攀移，拉应力有利于负攀移。



【附录】关于位错的扩展

1.位错与点缺陷或其他位错的交互作用

(1) 位错与点缺陷的交互作用

①位错与溶质原子的交互作用

当晶体内同时含有位错和点缺陷（特别是溶质原子）时，两者之间会发生交互作用。这种交互作用在刃型位错中显得尤其重要，这是由刃型位错的应力场特点所决定的。基体中的溶质原子，不论是置换或间隙型的，都会引起晶格应变，间隙原子以及尺寸大于溶剂原子的溶质原子使周围基体晶格原子受到压缩应力，而尺寸小于溶剂原子的溶质又使基体晶格受到拉伸(a, b)。

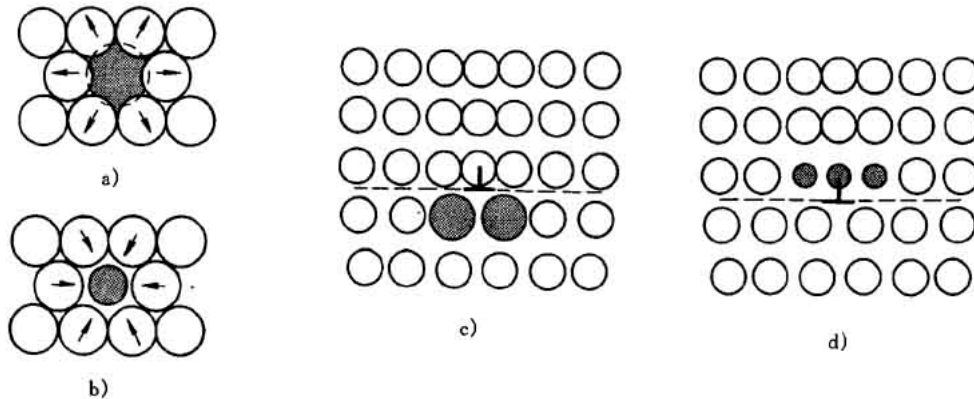


图 4-32 溶质原子与位错的交互作用

所有这些溶质都会在刃位错周围找到合适的位置，显然当大的置换原子和间隙原子处于位错滑移面下方（即晶格受拉区），小的置换原子处于滑移面上方的压缩应力区时(c, d)，不仅使原来溶质原子造成的应力场消失了，同时又使位错的应变及应变能明显降低，从而体系处以较低的能量状态，因此位错与溶质原子交互作用的热力学条件是完全具备的。至于基体中溶质原子最终是否移向位错周围，还要视动力学条件，即溶质原子的扩散能力，晶体中间隙原子的扩散速率要比置换型溶质大得多，所以间隙小原子与刃型位错的交互作用十分强烈。

②位错与空位的交互作用

其结果是导致位错攀移。这一交互作用在高温下显得十分重要，因为空位浓度是随温度升高呈指数关系上升的。

(2) 位错与其他位错的交互作用

位错的应力场对其他位错也产生一个作用力，使位错发生运动，以降低体系的自由能。

2. 实际晶体中的位错

位错的柏氏矢量一般是最短的点阵矢量。结构条件是柏氏矢量连接两个原子

平衡位置。能量条件是体系能量越低，位错越稳定。

(1) 全位错：通常把柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为全位错或单位位错。

(2) 不全位错：柏氏矢量小于点阵矢量的位错。

(3) 肖克莱和弗兰克不全位错。

肖克莱不全位错的形成：原子运动导致局部错排，错排区与完整晶格区的边界线即为肖克莱不全位错。（结合位错反应理解。可为刃型、螺型或混合型位错）

弗兰克不全位错的形成：在完整晶体中局部抽出或插入一层原子所形成。

（只能攀移，不能滑移。）

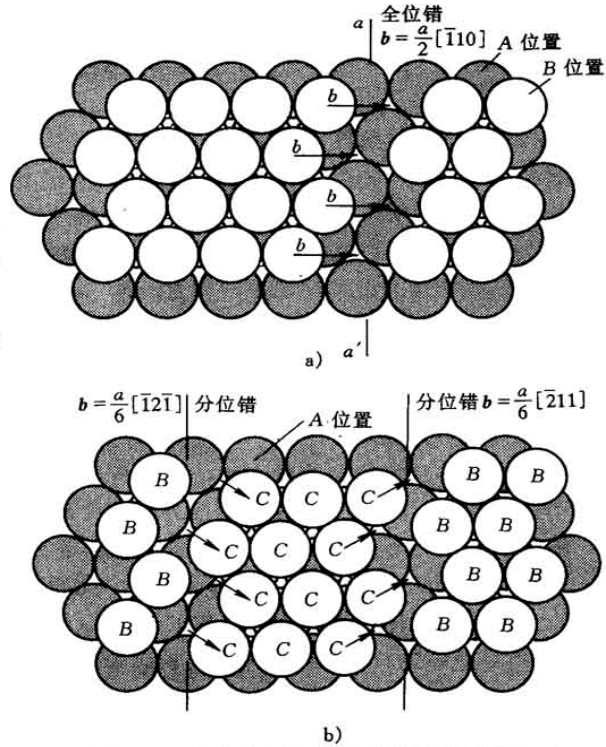


图 4-38 面心立方晶体全位错与分位错的滑移

a) $b = \frac{a}{2} [110]$ 全位错的滑移

b) $b = \frac{a}{6} [121]$ 及 $\frac{a}{6} [211]$ 分位错的滑移及其间的层错

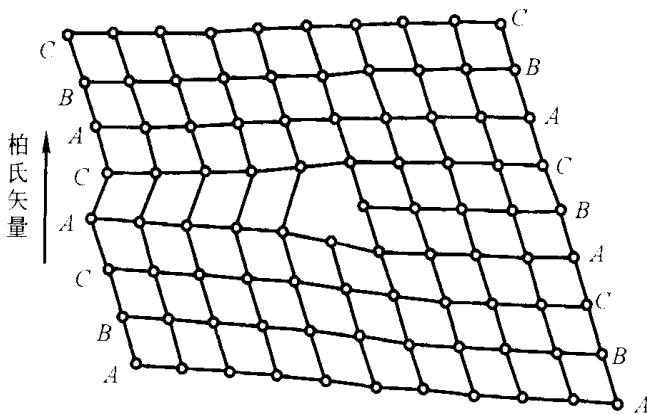


图 1-60 抽去一层密排面形成的弗兰克不全位错

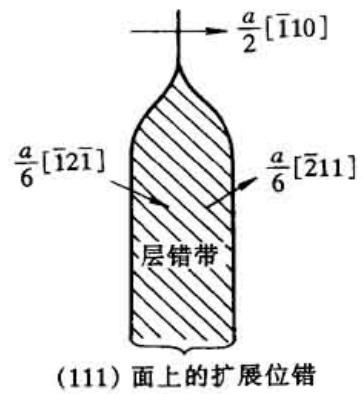


图 4-37 分位错及其中间的层错带

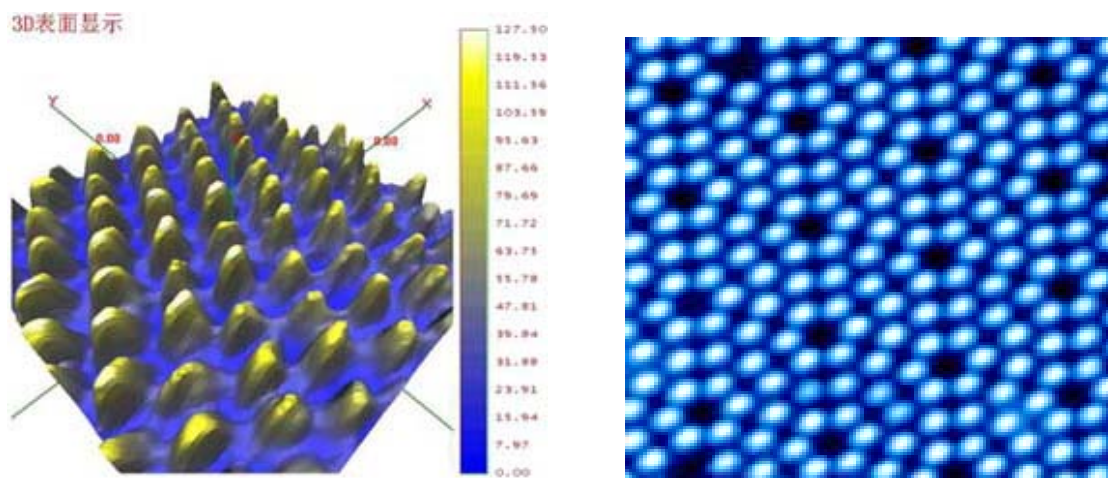
(4) 堆垛层错与扩展位错

堆垛层错：晶体中原子堆垛次序中出现的层状错排。

扩展位错：一对不全位错及中间夹的层错称之。

3.3 面缺陷

晶体材料中存在着许多界面，同一种相的晶粒与晶粒的边界（称为晶界）、不同相之间的边界（称为相界）以及晶体的外表面等。在这些界面上的晶体的排列存在着不连续性，因此界面也是晶体缺陷，属面缺陷。与空位及位错一样，界面对晶体的性能起了重要作用，例如，细化晶粒，增加晶界面接可以改善材料的力学性能，既提高强度有增加韧性；又如晶界及相界等区域为扩散及相变过程提供有利的位置；此外，界面对材料的制备、加工工艺及显微组织形貌都有直接的影响。通常把界面分成晶界、相界及表面三大类、



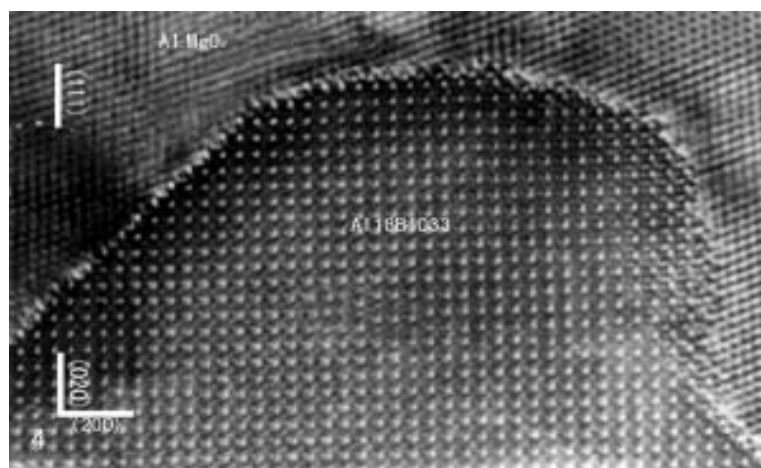
碳表面原子的排列

硅表面原子的排列

3.3.1 晶界

(1) 晶界：两个空间位向不同的相邻晶粒之间的界面。

实际材料都是多晶体，由许多晶粒组成，晶界就是空间取向（或位相）不同的相邻晶粒之间的界面。



(2) 分类

根据晶界两侧晶粒位相差的不同，可以把晶界分为大角度晶界和小角度晶界。一般多晶体各晶粒之间的晶界属于大角度晶界。

大角度晶界：晶粒位向差大于 10 度的晶界。

其结构为几个原子范围内的原子的混乱排列，可视为一个过渡区。

当晶粒间的位向差增大到一定程度后，位错已难以协调相邻晶粒之间的位向差，所以位错模型不能适应大角度晶界。其结构比小角度晶界复杂得多。

简化介绍：晶界相当于两晶粒之间的过渡层，是仅有 2~3 个原子厚度的薄层，这里虽然也存在一些排列比较规则的位置，但总体来说，原子排列相对无序，也比较稀疏，如右图所示。

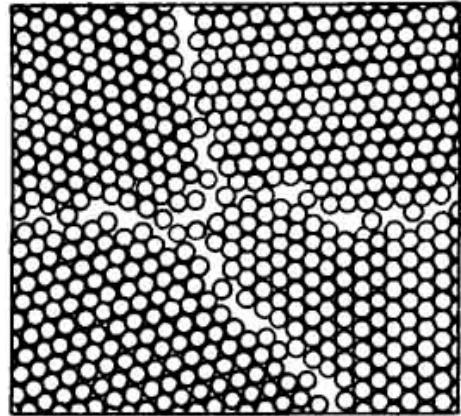


图 4-41 大角度晶界结构示意图

小角度晶界：晶粒位向差小于 10 度的晶界。

其结构为位错列，又分为对称倾斜晶界和扭转晶界。

当晶界两侧的晶粒位向差很小时，晶界基本上由位错组成。最简单的情况是对称倾斜晶界，即晶界两侧的晶粒相对于晶界对称地倾斜了一个小的角度，如下图所示。晶界上大部分原子仍基本处于正常的结点位置，只是相隔一定距离后，正常的结点位置不再能同时满足相邻晶粒的要求，于是产生了一个刃型位错，所以对称倾斜晶界是由一系列柏氏矢量为 b 的相互平行的刃型位错排列而成。位错间距可以计算。而且其结构以及位错间距与位向差之间的关系式已被电子显微镜或金相蚀坑技术所证实。实际存在的小角度晶界比较复杂，关于这些复杂的结构细节不必深究，需要掌握的是：所有的小角度晶界均由位错组成，晶界上的位错密度随位向差增大而增加。

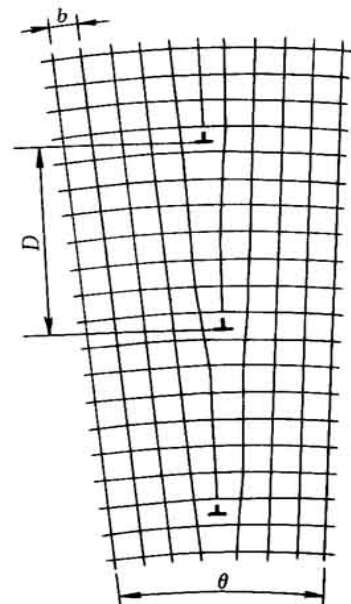


图 4-39 对称倾斜小角度晶界的结构

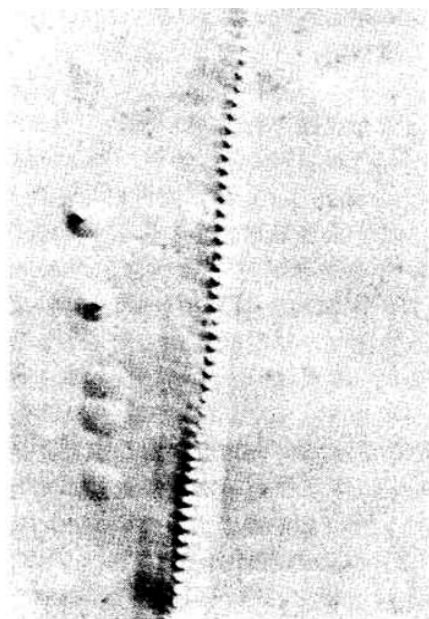


图 4-40 晶体中的小角度晶界与位错蚀坑 1500X



扭转晶界见下图。

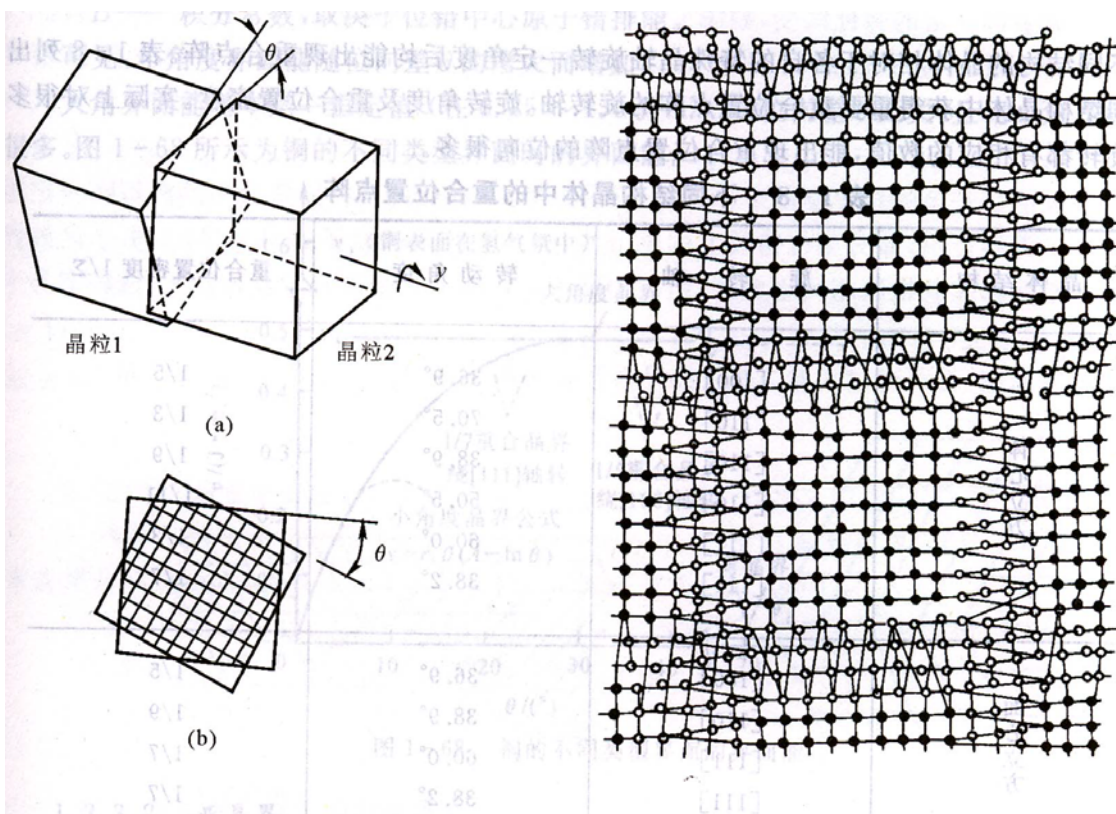


图 1-65 扭转晶界形成模型

- (a) 晶粒 2 相对晶粒 1 绕 y 轴转 θ 角;
- (b) 晶粒 1,2 之间的螺型位错交叉网络

图 1-66 扭转晶界结构

- 图面为 (100) 面; $[100]$ 转轴;
- 小黑点代表晶界面下的原子;
- 小圆圈代表晶界面上的原子

实验发现：在每一个晶粒内原子排列的取向也不是完全一致，晶粒内又可分

为位向差只有几分到几度的若干小晶块，这些小晶块可称为亚晶粒，相邻亚晶粒之间的晶界称为亚晶界，亚晶界属于小角度晶界。

亚晶界：位向差小于 1 度的亚晶粒之间的边界。为位错结构。

孪晶界：两块相邻孪晶的共晶面。分为共格孪晶界和非共格孪晶界。

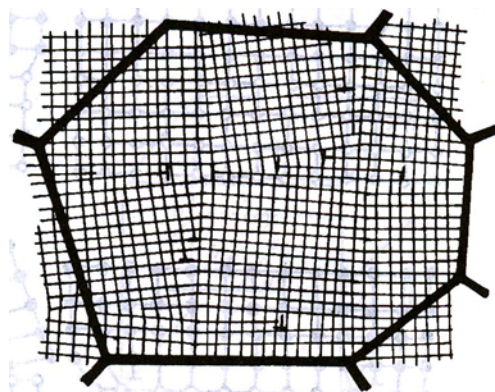


图 1-69 金属晶粒内的结构示意图

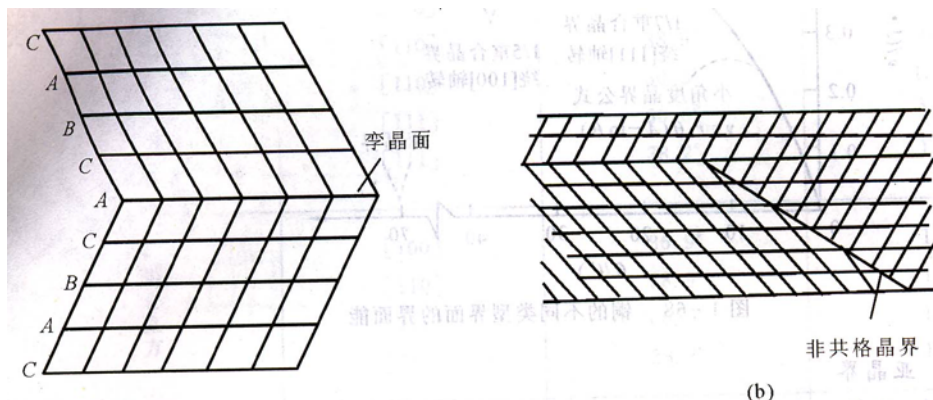


图 1-70 孪晶界
(a) 共格孪晶界；(b) 非共格孪晶界

3.3.2 相界

相界为相邻两个相之间的界面。分为共格、半共格和非共格相界。

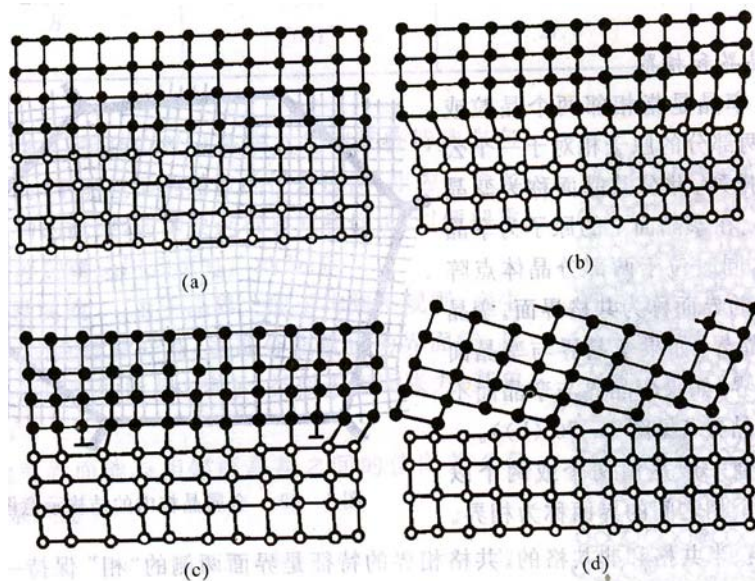


图 1-71 各种形式的相界
(a) 具有完善共格关系的相界；(b) 具有弹性畸变的共格相界；
(c) 半共格相界；(d) 非共格相界

3.3.3 表面

材料表面的原子和内部的原子所处的环境不同，内部的任一原子处于其他原子的包围中，周围原子对它的作用力对称分布，因此它处于均匀的力场中，总合力为零，能量最低的状态；而表面原子却不同，它与气相（或液相）接触，气相分子对表面原子的作用力可忽略不计，因此表面原子处于不均匀的力场中，所以其能量大大升高，高出的能量称为表面自由能（或表面能）。

从原子结合的角度来看，晶体表面结构的主要特点是存在着不饱和键力及范德华力。因此，不论是金属晶体、或者离子晶体、共价晶体，由于表面原子的近邻原子数减少，其相应的结合键数也减少，或者说结合键尚未饱和，因此表面原子有强烈的倾向与环境中的原子或分子相互作用，发生电子交换，使结合键趋于饱和。

晶体的宏观表面可以加工得十分光滑，但从原子的尺度来看仍是十分粗糙而凹凸不平的。有趣的是场离子显微镜研究显示，不管表面是否平行于密排面，宏观表面基本上由一系列平行的原子密排面及相应的台阶组成，台阶的密度取决于表面与密排面的夹角，这一现象证实了晶体总是力求处于最低的表面能状态。图中还示出了在各个密排面上原子排列也不规则，有很多空位和吸附原子，在这些位置及台阶的边缘处是表面上最活跃的位置，表面的任何变化如吸附、催化等都是从这里开始的。

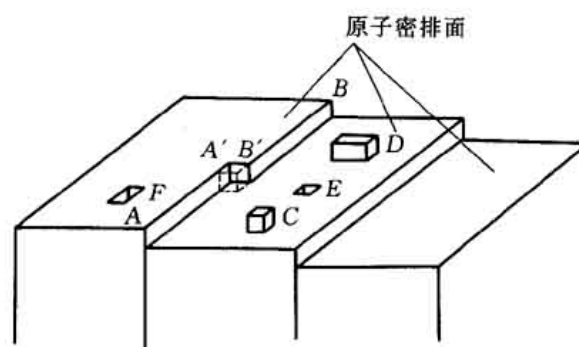


图 4-44 晶体表面的台阶及凹凸不平

(1) 表面吸附：外来原子或气体分子在表面上富集的现象。

气体分子或原子在表面吸附可以在不同程度上抵消表面原子的不平衡力场，使作用力的分布趋于对称，于是就降低了表面能，使体系处于较低的能量状态，体系更为稳定，所以吸附是自发过程。

(2) 按其作用力的性质表面吸附可分为两类。

①物理吸附是由分子键力引起，无选择性，吸附热小，结合力小。范德华力存在于分两个分子之间，所以任何固体对任何气体或其他原子都有这类吸附作用，即吸附无选择性，只是吸附的程度随气体或其他原子的性质不同而有所差异。物理吸附的吸附热较小。

②化学吸附是由化学键力引起，有选择性，吸附热大，结合力大。化学吸附则来源于剩余的不饱和键力，吸附时表面与被吸附分子间发生了电子交换，电子或多或少地被两者所共有，其实质上是形成了化合物，即发生了强键结合。显然，并非任何分子（或原子）间都可以发生化学吸附，吸附有选择性，必须两者能形成强键。化学吸附的吸附热与化学反应热接近，明显大于物理吸附热。对同一固体表面常常既有物理吸附又有化学吸附，在不同条件下某种吸附可能起主导作用。

3.3.4 界面特性

- (1) 界面能会引起界面吸附。
- (2) 界面上原子扩散速度较快。
- (3) 对位错运动有阻碍作用。
- (4) 易被氧化和腐蚀。
- (5) 原子的混乱排列利于固态相变的形核

【附录】晶体缺陷应用举例

ZnS 晶体与蓝色荧光粉 蓝色荧光粉的主要原料是硫化锌（ZnS）晶体，它是白色的。如果往 ZnS 晶体中掺入大约 0.0001%的氯化银（AgCl）时， Ag^+ 和Cl分别占据 ZnS 晶体中 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的位置，造成晶体缺陷，破坏了 ZnS 晶体周期性结构，使得杂质原子周围的电子能级与 Zn^{2+} 和 S^{2-} 周围的不同。这种掺杂的 ZnS 晶体，在阴极射线激发下，放出波长为 450nm 的荧光，可做彩色电视荧光屏中的蓝色荧光粉。

单晶硅、锗和信息材料 高纯的单晶硅、单晶锗都是很好的半导体材料，但如果掺杂后得到的掺杂半导体，其性能受掺杂的种类和数量控制，应用更为广泛。

(1) P 型半导体 单晶硅是金刚石型结构，每个 Si 原子的配位数为 4，形成 4 个 Si—Si 单键，所以每个 Si 原子的外层有 8 个电子。如果往单晶硅中掺杂质

Ga（镓），由于 Ga 原子价层只有 3 个价电子，当它取代了硅原子的位置后，Ga 原子外层只有 7 个电子，其中有一个 Ga—Si 键只有一个电子，即产生了一个空穴，如图 6—8（a）所示。相邻的 Si 原子价层上电子可移动到空穴，而又留下一个空穴，这相当于空穴在移动。这种由空穴迁移导电的称为 P 型半导体。

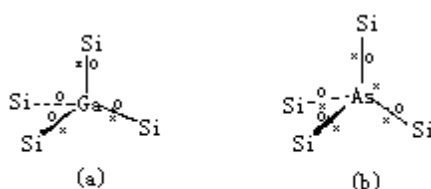


图6-8 P型和N型半导体示意图
 (a)Ga掺杂Si形成P型半导体
 (b)As掺杂Si形成N型半导体

（2）N 型半导体若在单晶硅中掺杂质 As（砷），由于 As 原子外层有 5 个价电子，当它取代硅原子位置后，成键的 As 原子外层就有 9 个价电子，见图 6—8（b），多出的一个电子可以激发到导带而导电。这类由电子移动导电的称为 N 型半导体。

（3）P—N 结 单晶硅和单晶锗都可通过掺杂形成 P 型和 N 型半导体。若将单晶硅的一端掺 Ga，而另一端掺 As，则掺 Ga 部分形成 P 型半导体，掺 As 部分形成 N 型半导体。N 型和 P 型半导体的结合处称为 P—N 结，它具有一种特殊的功能，使电流只能单向导通。所以 P—N 结就是一个整流器，它可将交流电转变为直流电，使电流从 P—N 结的 P 区流向 N 区。利用 P—N 结可以做成晶体管，P—N—P 或 N—P—N 晶体管都可以将光信号转变为电信号输出，并且还能把光电流放大。把许许多多的晶体管集成在硅芯片上，做成集成电路，它是现代计算机技术、通信技术、遥控技术、自动化技术的基础。