

WUTP

现代陶瓷教科丛书

缺陷化学概论

于长凤 朱小平 编著

武汉理工大学出版社
Wuhan University of Technology Press



责任编辑/孙成林
WUTP 封面设计/杨 涛

现代陶瓷教科丛书

先进陶瓷工艺学
建筑卫生陶瓷工艺学
陶瓷工业窑炉
窑炉砌筑与安装
陶瓷机械
科学研究与工程试验设计方法
陶瓷烧成缺陷分析
陶瓷英语文献选读
日用陶瓷鉴别
陶瓷雕塑

缺陷化学概论

雕塑造型与材料应用
陶瓷模型制作
中国陶瓷艺术史
陶瓷和服饰
传统陶瓷装饰——青花
传统陶瓷装饰——粉彩
传统陶瓷装饰——古彩
传统陶瓷装饰——新彩
陶瓷花纸设计与制作
现代陶艺教学

武汉理工大学出版社第2工作室
电 话:(027) 87884682
E-mail:wutpyyk@163.com
<http://www.techbook.com.cn>

武汉理工大学出版社发行部
地 址:武汉市武昌珞狮路122号
电 话:(027) 87394412
87383695
87384729
传 真:(027) 87397097

ISBN 7-5629-2455-4



9 787562 924555 >

ISBN 7-5629-2455-4
TQ·218 定价:25.00元

现代陶瓷教科丛书

缺陷化学概论

于长凤 朱小平 编著

武汉理工大学出版社
武汉

内容简介

本书为高等学校无机非金属材料专业的教科书。全书共分五章,书中较为系统阐述了晶体结构缺陷的类型、缺陷的能级、缺陷的平衡(包括各类缺陷完全平衡、杂质缺陷平衡)、缺陷平衡与制备工艺及性能相关联的实例以及缺陷的实验观测技术等内容。每章后配有一定的习题与思考题,是一本内容较为完整的教材或教学参考书。本书除作为无机非金属材料工程专业教材外,亦可作为从事无机非金属材料专业的教学、科研人员及研究生阅读参考书籍。

图书在版编目(CIP)数据

缺陷化学概论/于长风,朱小平编著. —武汉:武汉理工大学出版社,2006.9

ISBN 7-5629-2455-4

I. 缺 … II. ①于…②朱 III. 晶体缺陷-高等学校-教材 IV. O77

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 114856 号

出版者:武汉理工大学出版社(武汉市武昌珞狮路 122 号 邮编:430070)

<http://www.techbook.com.cn> 理工图书网

印刷者:荆州鸿盛印刷厂

发行者:各地新华书店

开 本:787×1092 1/16

印 张:12.75

字 数:326 千字

版 次:2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月第 1 次印刷

印 数:1—2000 册

定 价:25.00 元

(本书如有印装质量问题,请向承印厂调换)

前 言

《缺陷化学概论》是《现代陶瓷教科丛书》之一,是根据高等学校无机非金属材料专业教学大纲编写的。

缺陷化学的任务是运用热力学的原理来研究缺陷的产生、缺陷的类型以及各种缺陷之间在一定条件下的平衡。由于晶体中的缺陷决定着固体物质的化学活性,而且各种缺陷还决定和影响着晶体的光学、电学、磁学、声学、力学和热学等方面的物理性质,因此,研究晶体(固体)中缺陷对物质的物理及化学性质的影响具有重要的意义。掌握和了解该内容为专业学习或从事相关无机非金属材料的研究和制备奠定了理论基础。

本教材的编写思路是撰写一本阐述晶体结构缺陷的类型、缺陷能级、缺陷的平衡(包括各类缺陷完全平衡、杂质缺陷平衡)、缺陷平衡与制备工艺及性能关联的实例以及缺陷的观测等较为系统、内容较为完整的教材或教学参考书。本书立足于无机非金属材料专业方向特色,编写中结合作者多年来的教学经验,力求深入浅出,通俗易懂。在内容编排上适当留有可供不同院校教学扩展和选择的余地(教材内用*表示),并尽量结合无机非金属材料领域内的应用举例,以适合无机非金属材料专业学生自学,或有助于相关专业科技人员参考。为加深对基本概念的理解和提高分析、解决问题的能力,各章后附有一定的习题和思考题。

本书共分5章,第1~4章由景德镇陶瓷学院于长风教授编写,第5章由景德镇陶瓷学院朱小平教授编写,全书由于长风统稿,景德镇陶瓷学院孙国梁教授审稿。

由于编写时间较紧,加上编者水平有限,书中错误和疏漏之处在所难免,敬请使用本书的教师、学生及读者给予批评指正。

编 者
2005. 7. 30

目 录

0 绪论	1
0.1 缺陷化学的任务及研究方法	1
0.2 研究缺陷化学的意义	1
0.3 缺陷化学的发展概况	3
1 晶体中的缺陷	4
1.1 晶体缺陷的类型	4
1.1.1 原子缺陷	5
1.1.2 电子缺陷	5
1.1.3 色心	6
1.1.4 线缺陷(位错)	7
1.1.5 面缺陷	11
1.1.6 体缺陷	14
1.2 点缺陷的表示方法及缺陷反应方程式	16
1.2.1 缺陷的类型及其符号	16
1.2.2 缺陷反应方程式	18
1.2.3 缺陷反应方程式的写法示例	19
1.3 点缺陷的浓度及原子浓度表示方法	21
1.3.1 产生点缺陷的热力学观点与缺陷的平衡浓度	21
1.3.2 缺陷和原子浓度的表示方法	23
1.3.3 热缺陷浓度的计算	24
* 1.4 结构元和构造单位	26
* 1.5 点缺陷的化学位	28
1.6 本征缺陷	30
1.6.1 肖特基缺陷	31
1.6.2 弗伦克尔缺陷	31
1.6.3 判断晶体中热缺陷类型的主要因素	32
1.6.4 本征点缺陷的实例	32
1.7 杂质缺陷	33
1.7.1 决定杂质缺陷形成的因素	33
1.7.2 杂质缺陷的类型	34
1.8 固溶体	36
1.8.1 固溶体的基本概念	36
1.8.2 固溶体的分类	37
1.8.3 连续置换型固溶体的形成条件	39

1.8.4 不等价置换固溶体中的缺陷形式	40
1.8.5 固溶体的研究方法及其意义	42
1.9 非化学计量化合物	44
1.9.1 对非计量化合物存在的认识	44
1.9.2 对非计量化合物的规定	45
1.9.3 非化学计量化合物产生的原因及类型	45
1.9.4 非化学计量化合物特点及意义	49
习题与思考题	50
2 电子缺陷和能级	52
2.1 电子缺陷	52
2.1.1 固体中的能带模型	52
2.1.2 固体中的电子缺陷	54
2.1.3 电子缺陷运动的两种模型	54
2.1.4 各种原子缺陷与电子缺陷的关系	56
2.2 费密能级和电子的化学位	59
2.2.1 费密分布函数	59
2.2.2 费密能级及计算	60
2.2.3 费密能级的意义	61
* 2.3 简并能级	62
2.4 缺陷能级和杂质能级	63
2.4.1 点缺陷的局域能级及其意义	63
2.4.2 本征原子缺陷的局域能级	64
2.4.3 杂质缺陷的局域能级	65
* 2.5 缺陷能级的计算	67
2.6 缺陷的缔合	69
2.6.1 缺陷缔合的作用力	69
2.6.2 缺陷缔合的类型	70
* 2.7 价键和点缺陷	71
2.7.1 判断缺陷是施主还是受主的几点规则	71
2.7.2 施主杂质和价键	72
2.7.3 受主杂质缺陷和价键	76
2.7.4 空位缺陷	78
* 2.8 无机材料中点缺陷的作用示例	79
2.8.1 ZrO_2 快离子导体(固体电解质)	79
2.8.2 半导体陶瓷	80
2.8.3 点缺陷在固体发光材料中的作用示例	84
习题与思考题	87
3 晶体中缺陷的平衡	88
3.1 缺陷的类化学平衡	88

3.1.1 缺陷平衡的准化学反应式	90
3.1.2 点缺陷的平衡与质量作用定律	91
3.1.3 缺陷平衡方程式的具体要求	92
* 3.2 本征电子平衡和电离平衡	94
3.2.1 本征电子平衡	94
3.2.2 电离平衡	95
3.3 化学计量晶体中的固有原子缺陷的平衡	96
3.3.1 产生原子缺陷的基本类型	96
3.3.2 晶体的点缺陷和化学整比性	97
3.3.3 肖特基缺陷的平衡	98
3.3.4 弗伦克尔缺陷的平衡	101
* 3.3.5 缺陷形成的动力学	101
3.4 纯晶体内固有缺陷的完全平衡	102
3.4.1 具有肖特基缺陷的化合物中的等温平衡	102
3.4.2 具有弗伦克尔缺陷的化合物 MX 中的等温平衡	106
3.4.3 BaO 的缺陷模型	108
3.4.4 PbS 中各类缺陷的完全平衡举例	113
3.5 纯晶体中的缺陷浓度与冷却速度的关系	118
3.6 纯晶体中缺陷浓度随温度的变化	120
3.7 实验限度——最大缺陷浓度	124
3.8 非化学计量化合物中缺陷的平衡	125
3.8.1 晶体与气相间的反应——由晶体蒸发或升华产生的非化学计量化合物的平衡	125
3.8.2 对化学计量的偏离及其与缺陷浓度的关系	127
3.8.3 由于氧过剩而产生的非化学计量缺陷的浓度与平衡常数的关系	128
3.8.4 由于氧不足而产生的非化学计量缺陷的浓度与平衡常数的关系	129
3.9 固体中低浓度点缺陷的控制	130
习题与思考题	132
4 含有杂质的晶体中缺陷的平衡	134
4.1 杂质原子进入晶体的不同作用	134
4.1.1 两类不同杂质	134
4.1.2 杂质进入机制的变化	135
4.2 掺杂氧化物晶体中的缺陷平衡	135
4.3 CdF ₂ 中掺杂的缺陷平衡实例	139
4.4 ZnS 中掺杂的缺陷平衡实例	140
4.5 PbS 中杂质对缺陷浓度的影响	141
4.5.1 PbS 晶体中缺陷浓度与气相分压的关系	142
4.5.2 进入机制与气氛的关系	143
4.5.3 固定杂质浓度的情形	143

4.5.4 施主型掺杂与受主型掺杂——掺杂控制法的优点	144
4.5.5 $k'_s > k_i$ 的晶体	145
4.5.6 低杂质浓度的情形	145
4.5.7 杂质溶解度与气氛的关系	146
4.5.8 杂质进入机制的实验确定	146
4.6 杂质溶解度极限——有第二凝聚相存在时的等温平衡	147
4.7 掺杂 BaTiO_3 中的缺陷平衡与电导率的关系示例	148
4.7.1 未掺杂钛酸钡中的缺陷模型	149
4.7.2 施主掺杂钛酸钡的缺陷模型	152
4.7.3 受主掺杂对钛酸钡电性能的影响	155
4.8 BaTiO_3 半导瓷烧结过程对缺陷浓度及电性能的影响	157
4.8.1 高温缺陷状态与室温电导率之间的联系	157
4.8.2 烧结气氛对电性能的影响	159
4.8.3 淬火温度和速度对电性能的影响	160
习题与思考题	162
5 缺陷的实验观测技术	163
5.1 位错的光学观察	163
5.1.1 侵蚀法观察位错	163
5.1.2 缓蚀法观察位错	164
5.1.3 应力双折射法观察位错	164
5.2 激光光谱分析	165
5.3 电子探针	167
5.3.1 电子探针仪的一般原理与构造	167
5.3.2 样品的制备	169
5.4 离子探针	169
5.4.1 直接成像离子质量分析器	170
5.4.2 离子微探针质谱仪	171
5.5 观察晶体缺陷的 X 射线形貌术	173
5.5.1 投影形貌法	174
5.5.2 反射形貌法	176
5.5.3 异常透射法[150](又称 Borrmann 法)	177
5.6 电子显微镜分析技术	177
5.6.1 透射电子显微镜技术	178
5.6.2 用透射法观察晶体缺陷	180
5.6.3 扫描电子显微镜技术	183
5.7 光电子能谱	186
5.8 电子自旋共振波谱	187
习题与思考题	189
附录	190

附录 1 物理和化学常数	190
附录 2 SI 基本单位的名称和符号	191
附录 3 单位换算和基本物理常数	191
附录 4 分子能量单位	192
附录 5 压强单位的换算	192
参考文献	193

0 绪 论

0.1 缺陷化学的任务及研究方法

凡从理论上定性、定量地把材料中的点缺陷看做化学物质,并用化学热力学的原理来研究缺陷的产生、平衡及其浓度等问题的一门学科称为缺陷化学。缺陷化学的任务就是运用热力学的原理来研究缺陷的产生,以及各种缺陷之间在一定条件下的平衡。对材料工作者来说,研究缺陷化学是通过研究晶体(固体)中缺陷对物质的物理及化学性质的影响,来利用和控制缺陷以达到改善材料性能的目的。

缺陷化学的研究方法大致分两种:统计热力学方法和准化学方法。对缺陷化学研究的基本假设,是将实际晶体看成是一种稀溶液,把晶格作为溶剂,而其中的缺陷则是溶质。

物理学家把晶体看做大量原子的集合,用统计热力学方法来研究晶体,发现当晶体处于热平衡状态时,它不是完全有序的,而是含有各种类型的缺陷,并且各种缺陷的浓度之间存在着定量关系。后来发现,用所谓准化学(也称类化学)方法来研究晶体时,也可以得到同样的结果。在准化学方法中,把缺陷看做化学物质(实物),它们可以参加化学反应(准化学反应),在一定的条件下,这种反应也会达到平衡状态。

统计热力学方法和准化学方法所得结果是一致的,表明了准化学方法的合理性。而准化学方法与统计热力学中相对应的、更基本的方法相比,则要简便得多,因此得到了广泛的应用,发展成了一套理论,形成了缺陷化学这样一个固体化学的分支。

本书研究的是无机非金属晶体中缺陷的作用。对这类晶体的研究包含了化学和物理两个领域,而化学和物理学两个方面是相互依赖的,这不仅是因为只有对化学上充分确定了系统才能进行物理测量,而且也是因为物理性质通常是和发生在晶体中的化学过程相联系的,反之亦然。所以,要使对晶体的研究取得重大进展,仅仅使用纯粹化学或物理学的知识是不够的。由此可见,虽然缺陷化学主要是讨论研究晶体缺陷的化学方法,但要圆满地论述这个问题,需引入相当多的物理知识。

缺陷化学并不是一个全新的化学分支,它包含着化学的其他许多分支的内容,例如物理化学、分析化学、化学热力学和相平衡理论等。

0.2 研究缺陷化学的意义

前已述及,缺陷化学的任务是用热力学的方法来研究晶体(或固体)中的缺陷。在讨论晶体结构时,认为晶体是其内部质点按一定的点阵结构,在三度空间作周期性、有序排列的固体,这是一种理想的、完整的晶体。这种理想的完整的晶体在自然界是不存在的,也不可能用人工的方法制得。同时,这种晶体除了作为理论研究模型外,在技术上是没有什么用处的。因此,在固体物理和固体化学中很少有人去研究。相反,对偏离理想状态的不完整晶体,即有某些缺

陷的晶体,才具有重要的理论研究意义和实际价值。因为固相中的化学反应只有通过缺陷的运动(扩散)才能发生和进行,晶体中的缺陷决定着固体物质的化学活性,而且各种缺陷还决定和影响着晶体的光学、电学、磁学、声学、力学和热学等方面的性质,可以使晶体构成重要的技术材料。可以说,现在几乎没有哪个工业技术部门或基础理论研究领域不涉及到固体缺陷的理论研究和应用问题。实际上,缺陷化学已是固体化学中的核心问题。

简言之,固体的许多性质都和其中的缺陷有关,某些性质甚至主要是由晶体缺陷决定的。因此,对缺陷及缺陷化学的研究具有重要的意义。

(1)缺陷决定着固体物质的化学活性。因为缺陷将参加质量和电荷的运输传递,这是扩散、固相反应、相变、烧结等反应中物质传输的基本形式。

(2)缺陷存在对晶体的力学、光学、电学性质有很大影响。例如:

①缺陷(如微裂纹)的存在使实际晶体的强度比理论值降低 100~1000 倍。

②纯的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体是无色透明的,但是如果在 Al_2O_3 晶体中掺杂 0.1% 的 Cr^{3+} 时,晶体呈现粉红色,掺 1% 的 Cr^{3+} 则呈现深红色,此即红宝石。这是由于 Cr^{3+} 具有未充满的电子组态,其在 Al_2O_3 晶体中造成了一部分较低的激发态能级,因而可以吸收可见光的光子能量并发出荧光,这是较早的固体激光材料。此外,红宝石具有很高的机械强度和硬度,可作手表的轴承。

③在 NiO 中加入 1% 的 Li_2O ,其电导率将增大 10^{13} 倍。

④纯单质 Si 的电导率很小(电阻大),若在其中掺杂十万分之一(10^{-6} 数量级)的 B ,则电导率可增大 100 倍。

⑤又如,纯净的具有化学计量组成的 BaTiO_3 晶体是绝缘体,但当其组成稍微偏离化学计量,或者加入极少量的某些杂质时,就成了电导率很高的半导体,这是因为这时晶体中产生了缺陷,其中的电子缺陷成为导电的载流子。但如果再在晶体中加入另外的一些杂质时,又可使 BaTiO_3 变为绝缘体,因为这时晶体中的主要缺陷种类改变了,导电载流子(电子缺陷)的浓度变小了。显然,晶体中的缺陷种类和浓度改变了,其性质也就随之改变。

为了研究和改变材料的性质,就要了解缺陷种类及浓度随外界条件(温度、压力、气氛等)变化的规律,这就要应用缺陷化学的理论和方法。

由此可见,缺陷化学在固体问题中有着广泛的重要的应用。这些应用大致可分为两方面:一是涉及固体性质的应用;二是涉及固体中各种物理化学过程的应用。

与固体缺陷有关的性质,主要包括晶体的电学性质(电子电导和离子电导)、某些光学性质、热学性质、磁学性质以及催化性质等。

与固体中缺陷有关的过程,除了上述扩散、烧结和固相反应外,还有金属的氧化过程、照相中的光化学过程等。

研究缺陷化学对无机非金属材料的制备具有实际的、重要的意义。例如,粉料的烧结和固相反应都与固体中的扩散有关。如果固体中没有缺陷,则其中的扩散过程,亦即原子在固体中的传输几乎是不可能发生的。所以,烧结、固相反应等过程与固体中的缺陷种类和浓度密切相关,研究扩散、烧结和固相反应等问题,都要应用缺陷化学的理论和方法。又如在特种陶瓷(例如半导体陶瓷、电容器陶瓷)等功能材料的制备中,利用掺杂形成某种缺陷来达到改善和控制的性质也是最常用、最有效的手段,这也是基于对缺陷作用的认识和利用的实例。

又如,钙钛结构代表了一类氧化物的结构,它们可能是绝缘体 CaTiO_3 ,也可能是半导体

(掺杂 BaTiO_3), 或铁电-压电体 BaTiO_3 , 还可能是高温超导体 ($\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ 和 $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ 结构), 例如 KBiO_3 经取代后形成的 $\text{K}_{1-x}\text{Ba}_x\text{BiO}_3$, 其超导临界温度 $T_c=20\sim30\text{K}$ 。当然, 理想的钙钛矿只能是绝缘体, 偏离了理想状态的(有缺陷的)钙钛矿才具有各种特殊性质, 甚至可能具有难于预测的性质。

0.3 缺陷化学的发展概况

由于固体中的缺陷含量一般约为基质材料的万分之几或更少, 在过去仅仅采用 X 射线衍射或化学分析的手段, 是不能发现和确证缺陷的存在的, 因此早期对于固体缺陷的认识, 主要是通过通过对固体性质的研究, 如电导、光电导、光的吸收和发射, 以及对于固体物质反应动力学研究来认识缺陷的。例如, 赫德瓦尔(Hedvall)发现当固体处于其结构转变温度时, 它的反应活性增大; 而且用不同方法制备的固体物质, 其反应性能有很大差别。瓦格纳(W. Jou, C Wagner)首先把固体的物理性质与化学反应性质联系起来, 他发现固体的电导率和化学反应活性之间关系密切。这些情况都间接地反映了固体内部存在着缺陷和缺陷的运动, 而且某些缺陷的理论也正是为了说明固体的一些物理性质而提出的。例如, 人们正是通过气体在固体上吸附反应的热力学和动力学来认识固体表面的组成和结构的。

缺陷化学基本原理是由弗伦克尔(J. Frnkel)、瓦格纳、肖特基(W. Schottky)等人在 20 世纪 30 年代创立的。此后, K. Hauffe、瓦格纳和 E. J. Verwey 等又进一步发展了这一理论。到 60 年代由于克瑞格(F. A. Kroger)和文克(H. J. Vink)的基础研究, 使点缺陷理论取得了显著的进展。

在 70 年代, 随着现代实验测试技术和分析方法的运用, 甚至可直接观察和研究固体中的缺陷及运动, 人们对缺陷的认识有了较深入的了解, 弄清了在偏离化学计量很大的一些晶体中, 缺陷结构一般来说要比经典的点缺陷模型更加复杂。因此, 过去发展起来的点缺陷热力学的适用范围是有一定限度的。当缺陷的浓度超过某一临界值(大约 0.1at%)时, 由于缺陷间的相互作用, 会导致复合缺陷和缺陷簇的生成, 以致形成超结构和分离的中间相。应当指出, 在大多数情况下, 即使在高温下点缺陷浓度也不会超出上述限度, 尤其是周期表中主族金属的氧化物、硫化物和卤化物, 以及许多过渡金属氧化物。所以, 点缺陷理论仍然是解释固体的许多物理化学性质的主要基础。

1 晶体中的缺陷

理想晶体是由一个单位晶胞在三维空间内无限次重复而构成的。因此,理想晶体的晶格具有无限的周期性。实际上,所有的晶体(包括天然和人工晶体)都不是理想的完整晶体,它们对于理想空间点阵都存在着这样或那样的偏离,将这种偏离的区域或结构通称为晶体缺陷。换言之,晶体缺陷即偏离了理想空间点阵结构的不完整区域。

本章将系统介绍缺陷的表示方法、各类缺陷产生的原因及主要特点。

1.1 晶体缺陷的类型

晶体缺陷分类方法较多,一般是按其几何线度来进行划分的。最重要的晶体缺陷包括:零维缺陷,又叫点缺陷;一维缺陷,又叫线缺陷,如位错;二维缺陷,又叫面缺陷,如晶体表面或晶界;三维缺陷,如孔洞或包裹物。其他的晶体缺陷还有堆垛层错、晶格畸变等。另外,原子在格点附近的热振动(声子)也可看做是一种缺陷(晶体缺陷的分类见图 1-1)。

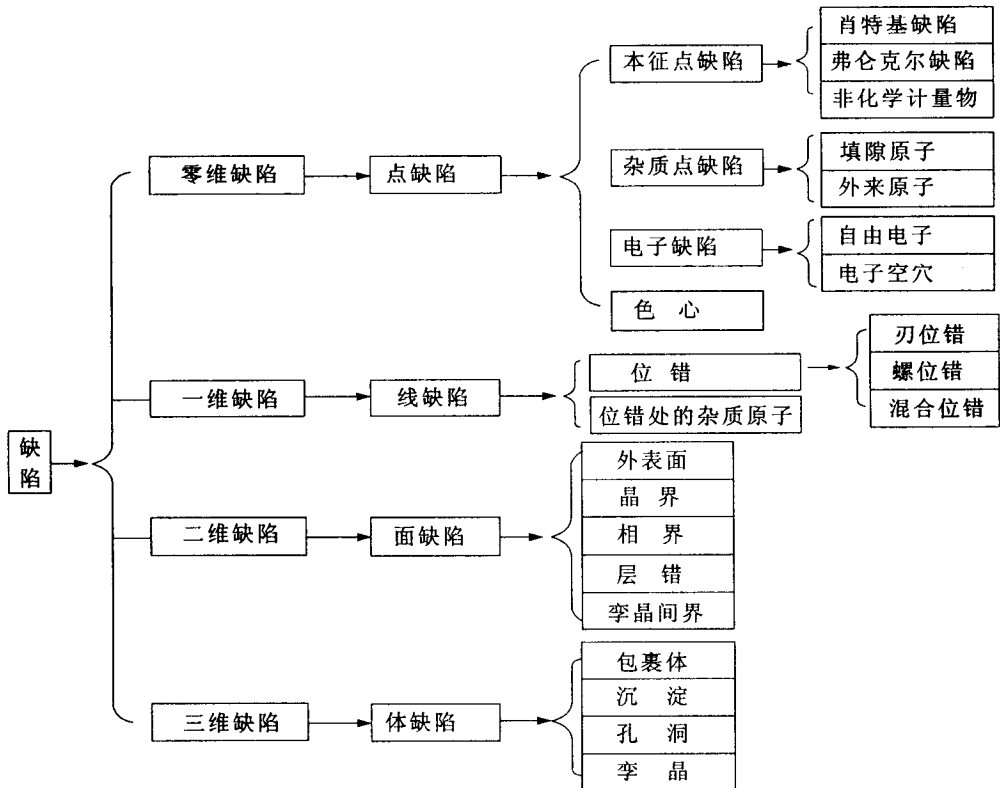


图 1-1 晶体缺陷的类型

从热力学的观点看,本征点缺陷具有特别重要的意义,它是一种与点阵处于热力学平衡的缺陷,即这类缺陷在晶体中的浓度是温度和晶体周围压力的函数,所以是热力学可逆的缺陷。而位错等其他晶格缺陷则是热力学不可逆缺陷。

不仅如此,点缺陷在实践中也具有重要意义。在无机材料制备中,通常要经过扩散、固相反应和烧结等高温处理过程。在这些高温处理过程中,原子或离子(抽象为质点)在晶体内部或表面上不断地进行热运动,从而产生热缺陷,而这些缺陷的存在又能加速或促进这些过程的进行。因而,研究点缺陷的生成规律,达到有目的地控制材料中某种点缺陷的种类和浓度是制备功能无机非金属材料的关键。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,点缺陷的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(固溶硬化现象)。点缺陷有多种分类方法,根据点缺陷的形成原因,可分为:热缺陷(或称本征点缺陷),如图 1-2 所示;杂质缺陷(或称组分缺陷);非化学计量化合物缺陷。

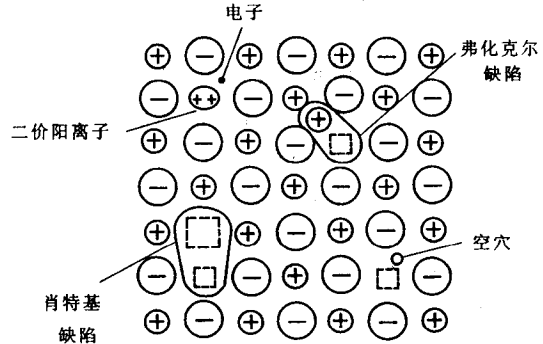


图 1-2 离子晶体中的点缺陷

点缺陷的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(固溶硬化现象)。点缺陷有多种分类方法,根据点缺陷的形成原因,可分为:热缺陷(或称本征点缺陷),如图 1-2 所示;杂质缺陷(或称组分缺陷);非化学计量化合物缺陷。

还应指出的是,晶体中的点缺陷也可能是由非热方式产生的。例如冷加工、高能辐射等。

根据点缺陷存在的形式可分为:原子缺陷(包括:空位、填隙原子、取代原子)、电子缺陷、色心等,下面简要介绍各类缺陷及其特点。

1.1.1 原子缺陷

相对于电子缺陷,原子缺陷又叫物质缺陷。点缺陷的具体表现之一是有空位或有填隙原子。晶体中存在有空位和间隙原子的概念,最早是在研究离子晶体的离子导电性时提出来的。无机导电体中有一类被称为固体电解质(固体电池)或快离子导体(导体材料为 ZrO_2 晶体),它们的导电性是由离子运动所产生的。假使所有离子都是按照理想状态规规矩矩地处于晶格点阵的位置上,就不可能解释离子怎样能够通过格点而运动。只有假设晶格点阵中存在有空位和原子可能处于点阵中的间隙位置上,才能解释固体中离子的运动。这种点缺陷的存在及运动的理论,现在已经普遍地应用于分析固体物理和固体化学中的各种现象。因此,点缺陷问题是缺陷化学所要研究的主要课题和核心问题,即缺陷化学所研究的对象主要就是点缺陷。主要讨论点缺陷的生成,点缺陷的平衡,点缺陷的存在所引起的固体中载流子(电子和空穴)的变化,点缺陷对固体性质的影响,以及固体中点缺陷的种类和浓度与温度、压力的关系等问题。

1.1.2 电子缺陷

在理想的完善的晶体中,电子均位于最低的能级,价带中的能级完全被占据着,导带中没有电子,全部空着。但在实际晶体中,由于存在点缺陷,从而导致在导带中有电子载流子,在价带中有空穴载流子。电子载流子用符号“ e^- ”表示,空穴载流子用“ h^+ ”表示。这类电子和空穴属于电子缺陷。

1.1.3 色心

离子晶体中点缺陷所引起的物理现象较多,例如离子电导、光吸收等。其中为人熟知的一种效应就是色心(例如 NaCl 晶体中 F -中心)的产生。

色心就是吸收光的点缺陷,它们可能存在于非化学计量比的化合物中。实验表明,碱金属卤化物晶体如在碱金属蒸气中加热后淬火,晶体就会由透明变为有色,即在可见光区域内产生了吸收带。例如 NaCl 晶体,在钠蒸气中加热后淬火则晶体呈黄色;而 KCl 经过钾蒸气处理后,则可呈品红色。可以认为,这样处理过的晶体中会存在过剩的正离子,形成负离子空位。负离子空位在电性上相当于一个正电中心,它可以捕获一个电子组成一个类似于氢原子的系统,这样的系统就是所谓的 F -中心。 F -中心能吸收光而使自己处于激发态。这样, F -中心的存在就产生了上述的吸收带,并通称为 F -带。在离子晶体中,还可能出现其他类型的色心(见表 1-1),例如 F' -中心、 R_1 -中心、 R_2 -中心、 M -中心等等,都是一个或一个以上的负离子空位捕获电子形成的。同样,离子晶体中的正离子空位也可以捕获一个空穴(正空)而形成另一类型,即空穴捕获型色心,属于这类色心的有 V -中心(V_1 、 V_2 、 $\cdots$ 、 V_x)、 H -中心等。

离子晶体中,一些色心的模型如图 1-3 所示。

以上介绍的是晶体中的点缺陷。晶体中点缺陷的存在对晶体的性质、晶体生长等都有重要的影响。因为它会改变杂质的加入和影响相的平衡关系,而且它还可形成一些其他的缺陷(二次缺陷),如位错、层错等。点缺陷是一种与点阵处于热力学平衡的缺陷,原则上,平衡缺陷的浓度可以用适当的退火方法来改变,但是实际上,明显的改变只可能发生在具有适当大小的自扩散系数的材料中。例如,在砷化镓中,自扩散的速率就很低,以致要在 1mm 厚的样品中引起点缺陷浓度的明显改变,就得在 1000℃ 的温度下进行几千小时热处理。如果降温时,过量的空位不能从晶体中逸出,则它们可以结合成团,这就导致溶质在空位团中沉淀而产生新相,往往还可以形成其他的缺陷。

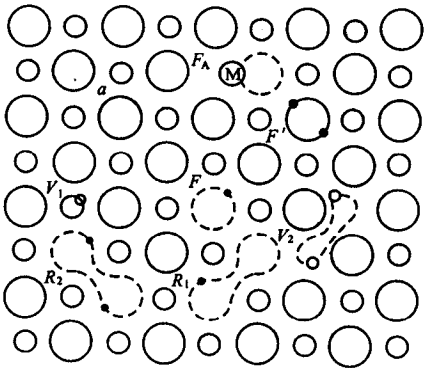


图 1-3 碱金属(MX)晶体中各种色心示意图
(虚圈代表离子空位,小黑点代表电子,小白圈代表电子空穴)

表 1-1 离子晶体中的各种色中心

名称	符 号	本 质	说 明
a	V_X^-	$\square^-$	阴离子空位,带一正电荷
F	$V_X^{\times}$	$(\square^- + e')$	阴离子空位上束缚一个额外电子,中性
F'	$V_X'^{\cdot}$	$(\square^- + 2e')$	阴离子空位上束缚两个额外电子,带一个负电荷
R_1	$(V_X V_X)^{\cdot}$	$(2\square^- + e')$	相邻的两个阴离子空位上束缚一个额外电子,带一个正电荷
R_2	$V_X V_X$	$(\square^- + e')$	两个相邻的 F 色中心缔合,中性
M	$V_X V_M V_X$	$(2\square^- + \square^+ + e')$	一个 R_1 中心与一个相邻的阳离子空位缔合,中性
V_1	$V_M^{\cdot}$	$(\square^+ + h^{\cdot})$	一个阳离子空位束缚一个空穴,中性
V_2	$V_M V_M$	$(2\square^+ + 2h^{\cdot})$	两个相邻的 V_1 色中心缔合,中性
V_3	$V_M'^{\cdot}$	$(2\square^+ + h^{\cdot})$	V_1 色中心和一个阳离子空位缔合,带一负电荷

1.1.4 线缺陷(位错)

线缺陷指晶体中沿某一条线附近原子的排列偏离了理想的晶体点阵结构。位错是晶体中存在的非常重要的晶体缺陷。位错的特点是在一维方向上缺陷的尺寸较长,在另外二维方向上尺寸很小,从宏观看缺陷是线状的,从微观角度看是管状的。位错模型最初是为了解释材料的力学性质(如材料的理论剪切强度与实际剪切强度有较大差异)提出来的。经过近半个世纪的理论研究和实验观察,人们认识到位错的存在不仅影响晶体的强度,而且与晶体生长、表面吸附、催化、扩散及晶体的性质等均有密切关系。此外,了解位错的结构及性质,对于了解陶瓷多晶体中晶界的性质和烧结机理也是不可缺少的。

位错的产生是由于实际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产生偏离理想晶格的有秩序的排列,从而形成线状的缺陷。

所谓滑移是指晶体的一部分相对于另一部分平行于某平面发生的位移。这种位移的方向和大小可用柏格斯(Burger)矢量 b 来表示。所谓部分滑移是指晶体的一部分发生了滑移,而另一部分没有发生滑移,这两部分在滑移面上的分界线就是点阵畸变的中心地区,通称为位错线,通常简称为位错。位错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。下面简要介绍位错的类型和特征。

(1) 刃型位错

图 1-4(a)表示一块单晶体受到压缩作用后 $ABFE$ 上部的晶体相对于下部晶体向左滑移了一个原子间距,其中 $ABDC$ 为滑移面, $ABFE$ 为已滑移区, $EFDC$ 为未滑移区。发生局部滑移后,在晶体内部出现了一个多余半原子面。 EF 是已滑移区和未滑移区的交界线,其周围的原子排列状态如图 1-4(b)所示,在 EF 线周围出现了原子间距离疏密不均匀的现象,产生了缺陷,这就是位错。 EF 便是位错线。位错的特点之一是具有柏格斯矢量 b ,它的方向表示滑移方向,其大小一般是一个原子间距。这种位错在晶体中有一个刀刃状的多余半原子面,所以称为刃型位错。

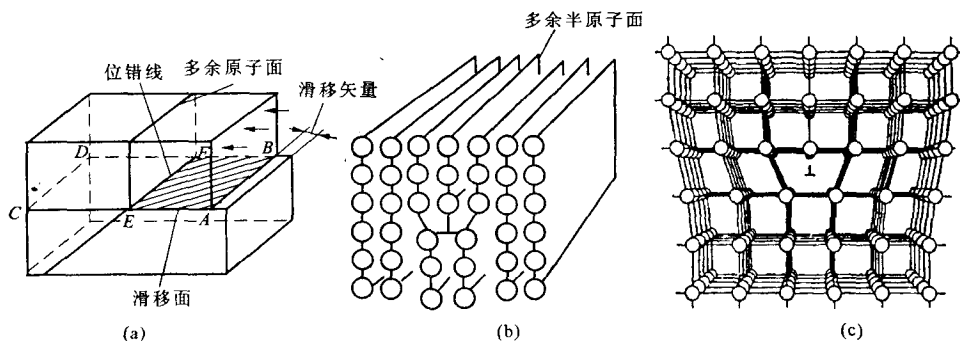


图 1-4 刃型位错示意

(a) 刃型位错; (b) 位错线周围原子排列; (c) 刃型位错的点阵图(⊥表示位错线)

刃型位错在晶体中有以下特点:

① 柏格斯矢量 b 与刃型位错线垂直。