

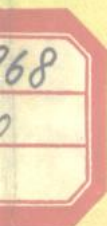
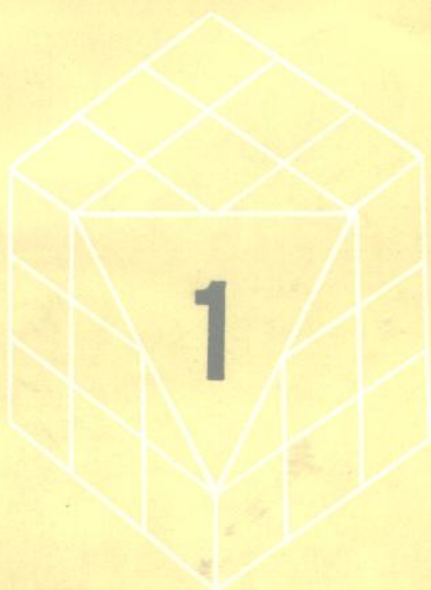
固体的结构和性质丛书

晶体缺陷

[英] B.Henderson 著

范印哲 译

叶良修 校



高等教育出版社

54.968

240

固体的结构和性质丛书

晶体缺陷

亨德森

[英] B. Henderson 著

范印哲 译

叶良修 校



高等教育出版社

8510138

0476/30
内 容 提 要

本书是[英]Edward Arnold Ltd.出版的《固体的结构和性质》丛书第一本。书中讲述了为了解有缺陷固体所必要的某些物理现象。其中侧重于讨论点缺陷和小的点缺陷团的问题。内容包括：固体中的缺陷；几个实验技术；离子晶体中的点缺陷；半导体晶体中的点缺陷；金属和合金中的点缺陷；位错与其他缺陷之间的相互作用等。

本书可作为我国高等学校固体物理学课程、材料科学课程的教学参考书，可供有关专业的大学生、研究生、教师及科技人员参考。

**The Structures and Properties of Solids 1
DEFECTS IN CRYSTALLINE SOLIDS**

by B. Henderson

Edward Arnold Ltd. London 1972.

固体的结构和性质丛书

晶 体 缺 陷

[英] B. Henderson 著

范印哲 译

叶良修 校

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.625 字数 185,000

1983年10月第1版 1984年8月第1次印刷

印数 00,001—4,810

书号 13010·0950 定价 1.45 元

0810152

主 编 序

《晶体缺陷》是固体物理学专题教学丛书的第一本。本丛书旨在概括在大学本科物理课程、材料科学课程以及一些外系研究生课程中可以适当讨论的那些固体物理学的有关方面。这套丛书将有选择地提供构成近二十年来发展十分迅速的学科之核心的那些方面的论题。

其他专题有：《晶体结构》、《晶体原子动力学》、《金属和合金的电学性质》、《固体的电子结构》和《固体的磁性》。按照从最简单的固体问题入手的传统观点，《晶体缺陷》似乎应在相当晚的时候安排，但是对那些被固体的许多有趣且具有工艺重要性的性质所吸引来学习固体的理科学生来说，晶体缺陷处在本学科入门的位置上。并且它也适于进行单独的论述。亨德森(Henderson)博士在晶体缺陷这一领域里有重要的研究成果，并且有长期的教学经验。我希望他的权威性的论述和颇有特色的风格能被看成是这套丛书的特点。

B. R. C.

伦 敦 帝 国 学 院

1972 年

作 者 序

本教科书的目的是讲述为了了解有缺陷固体所必须的某些基本物理现象。部分内容是以我在英国 Keele 大学为高年级学生讲授的物理学选修课为基础的。但是，本书打算以包括物理学、化学、冶金学和材料科学的学生以及低年级研究生在内的更广大的读者为对象。

过去数十年中，研究晶体缺陷的主要动力来自了解晶体缺陷对大多数工艺上重要的固体性能的控制的需要。从最普遍的意义上来说，缺陷这个词除了包括许多静态结构的不完整性之外，还包括象声子、激子、极化子、磁振子和等离子体激元等这样一些元激发。我们的讨论将不涉及这些广义的缺陷，而是将概述与在各种固体中存在的空穴和电子、杂质原子、空位和间隙原子以及线缺陷和面缺陷有关的实验现象。第一、二章详细说明缺陷的类型和有关的能量，以及研究晶体缺陷的方法。后面各章讨论离子固体、半导体和金属中的点缺陷。最后一章简要叙述金属中缺陷相互作用的某些结果。在这个关于控制固体力学性质的诸因素的简要叙述中只能给出现状的概貌。即使如此，还是略去了关于加工硬化的理论。本书偏重于点缺陷和小的点缺陷团。这是本书和其他有关固体物理和材料科学的论著之间的重要区别。在那些书中通常主要讲述位错理论及其在固体力学性质方面的应用。我希望现在调整一下这两方面的平衡是适当的。

本书有广泛的参考书目，当然它决不是完全的。附在插图后面的参考书目通常在书中常有重复。此外，在某些章的后面给出一些一般性的参考文献。想要了解正规的晶体学对理想晶体结构

的描述并想了解其某些要点的读者可参考本套丛书中的福赛思(Forsyth)和布朗(Brown)合著的《固体的晶体结构》一书。

在我写这本书的过程中,许多朋友和同事都给予了很大的帮助,对此表示感谢。R. E. 斯莫尔曼(R. E. Smallman)教授第一个激发了我在晶体缺陷方面的兴趣。在 Keele 大学的现在和过去的同事,特别是 F. J. P. 克拉克博士(Dr. F. J. P. Clarke)和哈韦尔(Harwell)的基础陶瓷小组,他们给予了我很大的支持和鼓励。B. R. 科尔斯(B. R. Coles)教授提出了写这本书的建议。此外,我还特别感谢一些作者,他们提供了许多电子显微镜照相的底片供我复制。我同样要感谢许多作者和出版社,他们允许我使用许多原始文献。我还要特别感谢我的妻子和 B. Ford 夫人,她们以极大的耐心把我原来的字迹难辨的手写稿整理成最后的底稿。

B. H. 1972年。

目 录

第一章 固体中的缺陷	1
1.1 晶格缺陷的分类.....	2
1.2 热平衡状态的点缺陷.....	9
1.3 位错的某些性质.....	14
一般参考文献	31
第二章 几种实验技术	32
2.1 固体中缺陷的产生.....	32
2.2 研究缺陷的实验方法.....	39
2.3 密度和晶格参数的变化.....	40
2.4 电阻率的测量.....	41
2.5 电子自旋共振和电子-核双共振.....	43
2.6 光谱方法.....	47
2.7 内耗和介电损失的测量.....	54
2.8 显微结构的研究.....	56
第三章 离子晶体中的点缺陷	60
3.1 热平衡时的点缺陷.....	60
3.2 纯净晶体的离子导电性.....	61
3.3 离子晶体中的杂质导电.....	64
3.4 扩散和离子导电性.....	68
3.5 卤化碱晶体的测量结果.....	71
3.6 其他离子晶体.....	74
3.7 缺陷能的理论研究.....	75
第四章 离子晶体中的色心	79
4.1 卤化碱晶体中色心的结构.....	79
4.2 F 心的 ESR 谱和 ENDOR 谱.....	82
4.3 F 心的光学性质.....	90
4.4 F 心的受激态.....	98

4.5	受扰 F 心	99
4.6	F 聚集中心	103
4.7	卤化碱晶体中的俘获空穴中心	112
4.8	卤化碱晶体以外的绝缘体	116
附录 A. 绝缘体中点缺陷的桑德-西布利(Sonder-Sibley)		
	符号规则	117
第五章 半导体晶体中的缺陷		120
5.1	半导体的某些特性	120
5.2	扩散和热平衡时的点缺陷	128
5.3	硅中的辐照产生的缺陷	135
5.4	半导体中的位错	153
	一般参考文献	154
第六章 金属和合金中的点缺陷		155
6.1	热平衡时的晶格空位	155
6.2	淬火金属中的缺陷结构	167
6.3	金属中的辐照损伤	178
	一般参考文献	183
第七章 位错与其他缺陷之间的相互作用		184
7.1	佩尔斯-纳巴罗力	184
7.2	晶体中的滑移源	187
7.3	点缺陷和位错的相互作用	190
7.4	缺陷相互作用和固体形变	196
7.5	合金的沉淀硬化	207
7.6	位错之间的相互作用	213
	一般参考文献	219
参考文献		220
人名索引		224
索引		228

第一章 固体中的缺陷

数十年来, 理论物理学家们企图根据固体的组分原子的性质导出固体的性质. 值得注意的是, 虽然现在可以定性地解释几乎所有的固态现象, 可是现代固体理论还不能事前预言任何已知原子聚集体的性质. 这一点并不奇怪, 因为由完美的理论, 人们本应根据原子的性质导出晶体的形状和晶体的力学性质、热学性质、电子学性质和磁学性质, 然而, 这却是一个难以解决的多体问题. 就连内聚能的计算也还没有精确到足以把固体可能具有的不同晶体结构区别开来. 幸好, 在许多固体中原子的排列是规则的和高度有序的. 这样可使复杂的计算大为简化.

晶体内部原子排列的长程规则性, 经常反映在人造晶体和天然晶体的外形上. 在这些固体中, 根据 X 射线衍射的研究可以证实固体内部结晶性结构并取得进一步的证据. 但是, 对这种研究的分析, 常常暗中假定一个理想晶体结构, 在实际固体中它并不是显然如此. 例如, 原子振动是一种结构上的不完整性, 这是因为原子振动可使原子离开在理想晶体中所假定的平衡晶格位置. 而且, 简单的热力学推理证明, 在平衡时, 在任一不为零的温度下, 都存在在晶格空位和间隙原子. 存在于实际固体中的其他重要缺陷有:

- (a) 替代式杂质原子和间隙式杂质原子;
- (b) 位错线;
- (c) 堆垛层错或其他面缺陷;
- (d) 晶粒边界.

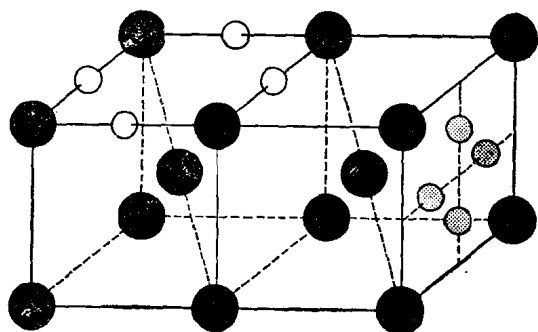
除这些静止的缺陷之外, 还有许多元激发, 有时把它们也划归晶格不完整性. 元激发包括极子、声子、极化子和量子化自旋波或

磁振子。除非当元激发和某一种简单的静止缺陷的相互作用变得很重要时,本书中不进一步讨论元激发问题。

1.1 晶格缺陷的分类

固体中最简单的结构不完整性是只涉及单个格点的点缺陷。有意或无意造成的替代式杂质原子构成这种点缺陷。由于杂质原子和溶剂原子的尺寸不同从而在晶格中产生一弹性畸变中心。倘若这个弹性畸变很小,晶体的内能 E 的增加 ΔE 也很小。但是,位形熵的变化 ΔS 相当大,此位形熵变与数目很小的杂质原子在数目很大的格位上的分布方式数有关。因此,在有限温度 T 下,晶体内杂质原子的存在,在热力学上是合乎需要的。这是因为杂质原子的存在可引起自由能 $F=E-ST$ 降低。这个结果对于元素固体可达到的极限纯度,具有重要意义。

杂质原子同样可以占据间隙位置,即它们可以挤进溶剂原子之间的位置。这可能使内能和位形熵的增加都很大,因而间隙式固溶体非常少,因为它们被限制于非常小的原子处于散形结构间隙中的情形。间隙式固溶体的最重要的生产技术上的例子是碳和氮在铁里的固溶。在高温下,铁以面心立方体,即 γ -铁的形式存在。在 γ -铁里,最大的间隙在晶胞的中心,其半径接近 $0.52\text{\AA}$ 。虽然碳的原子半径为 $0.7\text{\AA}$,但它以间隙方式溶于 γ -铁,差不多达到8原子%,伴随产生的是晶胞的尺寸增大。在体心立方铁,即 α -铁的情况下,最大的间隙位置是四面体位置,四个铁原子对称地位于间隙位置的周围,构成四重配位系。这个位置可以容纳一个半径为 $0.36\text{\AA}$ 的原子。奇怪的是碳原子竟能优先占据甚至更小的间隙位置。这个从优位置具有变形的八面体对称性,只能容纳一个半径为 $0.19\text{\AA}$ 的原子。图1.1中示出了这两个位置:优先选择八面体位置显然与体心立方晶格各向异性的弹性常数有关。



- 正常格点位置
- 四面体间隙位置
- ⊙ 八面体间隙位置

图 1.1 体心立方中的四面体间隙和八面体间隙. 最大的间隙位置位于 $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0)$ 及晶胞内的等价位置: 它具有四面体对称性. 八面体位置在胞棱的中点, 即在 $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$, 该位置较小, 但在 α -铁中被碳原子和氮原子优先占据.

和上面类似的讨论可使人们想到, 在所有晶体里, 热平衡时都存在空位和间隙原子(不是杂质), 当一个原子从一正常格点位置移动到晶体中某一其他位置时, 就产生这些固有晶格缺陷. 如果一个原子移动到晶体表面或者移动到晶体内部的某一其他表面, 所产生的空位称为肖脱基缺陷. 另一种空位缺陷是夫伦克耳缺陷. 当移开的原子进入晶格中的间隙位置时便产生这种缺陷. 很明显, 形成能最低的缺陷将占优势, 实验证明在金属和卤化碱晶体中最常见的缺陷都是肖脱基缺陷. 在纯卤化银晶体中, 夫伦克耳缺陷占优势. 象在碱的卤化物和卤化银晶体这样的离子固体中, 产生晶格缺陷的方式要保持化学计量组成和电中性. 图 1.2 中示意说明了这种情况: 肖脱基缺陷是一对空位, 在阳离子和阴离子

肖脱基缺陷

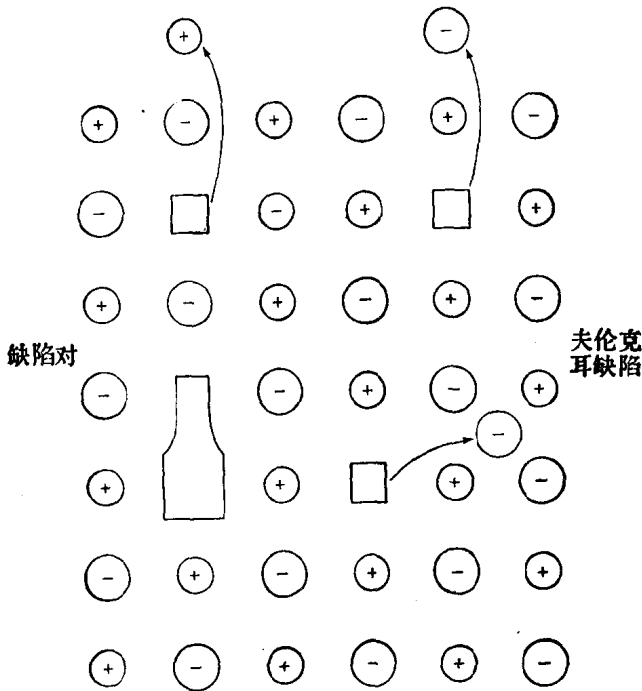


图 1.2 岩盐结构中的点缺陷。表示肖脱基缺陷，夫伦克耳缺陷和一个空位对。

亚晶格上各有一个空位。但是夫伦克耳缺陷仍然是单个空位和单个间隙原子。这是因为无论在阳离子亚晶格还是阴离子亚晶格上都能出现夫伦克耳缺陷。考虑到空位周围格点上的离子所带的净电荷，晶格空位所带电荷和间隙式离子所带电荷符号相反。碱卤化合物晶体的离子结合的进一步的后果是阴离子空位和阳离子空位之间存在静电引力，所以有形成中性空位对的倾向。其浓度与结合能有关系。

图 1.1 和图 1.2 所示的简单缺陷的位形都不一定是最稳定的

结构。例如，紧密结合在一起的一对空位的能量比两个分离的缺陷的能量要低。与此类似，可以认为在密排原子线上的一个间隙原子，为该“原子列”上的几个原子所共有[图 1.3(a)]。因此，“挤列子”位形有一有趣的性质，即原子沿这一列原子传播时所需的激活能最小。在低能扩散过程中，这个机制可以很重要。在辐照损伤的固体中尤其是这样。图 1.3(b)所示的“分裂式间隙原子”类似于挤列子。这是因为允许两个原子平分一个格位。通过电子计算机非常仔细的计算，得到了包括三个或四个空位点缺陷的复合

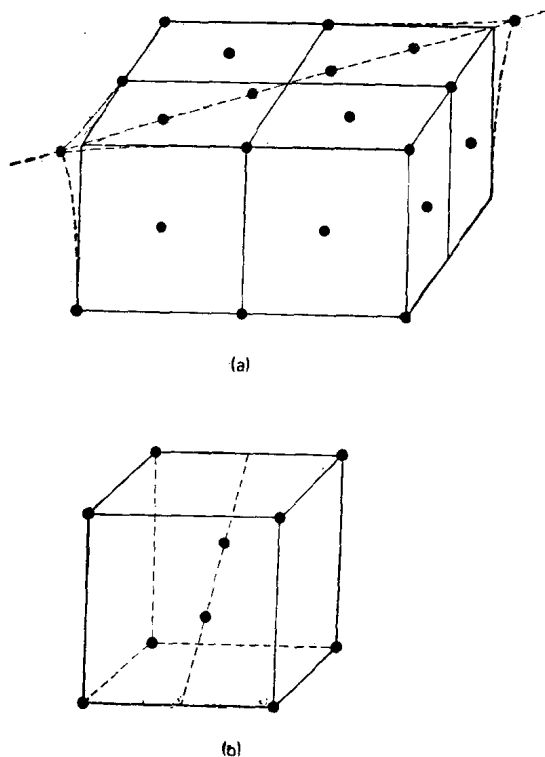


图 1.3 立方晶格的复合缺陷结构。在(a)中“挤列子”着重说明一些原子从它们的正常位置移开，以便在面心立方里容纳一个间隙原子。(b)表示体心立方里的“分裂式间隙原子”。

体的若干有趣的位形。根据这种计算，在铜中三空位的最稳定的位形具有四面体对称性，包含四个晶格空位，有一个原子弛豫于空腔的中心。四空位包括六个相邻的空位，有两个原子弛豫于多空位的中心。几乎没有直接的实验证据证明在金属中存在多空位和间隙原子。在卤化碱和碱土金属的氧化物晶体中存在空位对和大的空位聚集体的证据要令人信服得多。

在某些条件(如在淬火、范性形变或辐照之后)下，会存在大量过饱和的点缺陷。这样的条件容易导致更大的缺陷聚集体。软钢中屈服点很高的现象和在位错线周围碳原子的成团有关(第七章)。在极端的条件下，当点缺陷在某一个原子面上聚集成薄片状

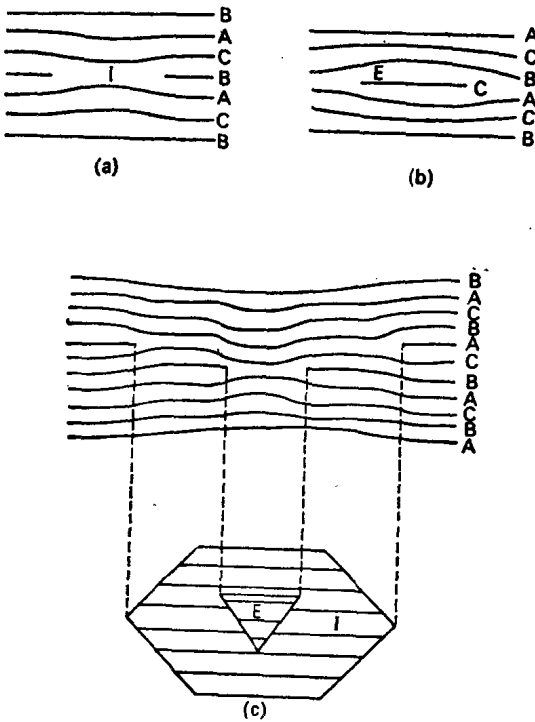


图 1.4 由(a)间隙原子和(b)空位聚集成位错环。(c)表示双层错环的结构。

或圆片状的情况下,可以形成位错线,如图 1.4 所示。显然,在空位聚集体足够大的情况下,相邻的原子面向内侧塌陷,结果整个空位片的边界被位错环围起来。在面心立方结构的密排原子面上空位的凝聚将形成本征层错[图 1.4(a)中的 I]。在此情况下,在空位环上方和下方的堆垛顺序一直到空位环是连续无间的。在密排面上,间隙原子的凝聚形成非本征层错。图 1.4(b)中的 E 为非本征层错。在非本征层错的情况下,如图 1.4(b)中的 E 所示,在层错面的上方和下方堆垛顺序各有一处被破坏。因此,非本征层错和本征层错相比,每单位面积具有较大的能量。

图 1.5(a)和图 1.5(b) 示出的透射电子显微照相提供了在铝合金中空位凝聚的证据。我们看到层错具有规则的几何形状,并且有时还显示出条纹状衬度。在图 1.5(a) 中有衬度的像和无衬度的像是由不同类型的层错形成的,这一点不应混淆。例如,象图 1.4(a)所示的本征层错,在电子显微镜中可以观察到在位错环内出现的干涉条纹。然而,在堆垛层错能高的材料中本征层错可能是不稳定的。因此,随后可能发生结构的变化,一方面层错消失,另一方面位错周围的畸变增大。在图 1.5(a)中,示出了淬火的 Al-3.5% Mg 合金中的位错环。很清楚,在大多数情况下,没有观察到堆垛层错的衬度。所以,似乎铝具有较高的堆垛层错能。

在几种淬火的金属(如 Al、Zn 和 Mg)中,已观察到了由一层析出的多层空位形成的更复杂的位错环,每增加一层空位不是引入一个堆垛层错就是消除一个堆垛层错,图 1.4(c) 示意表示一个双位错环,由这个双位错环显然可见在内部区域为一非本征层错,在外部区域为一本征层错。图 1.5(b) 中示出铝合金中的这种双层错环的形貌。虽然双层错内部区域通常是其边平行于六角形的三个边的三角形,但并不总是如此。在这样一个大的双位错环退火时,空位从六角形的位错线上被发射出来,所以六角



(a)



(b)

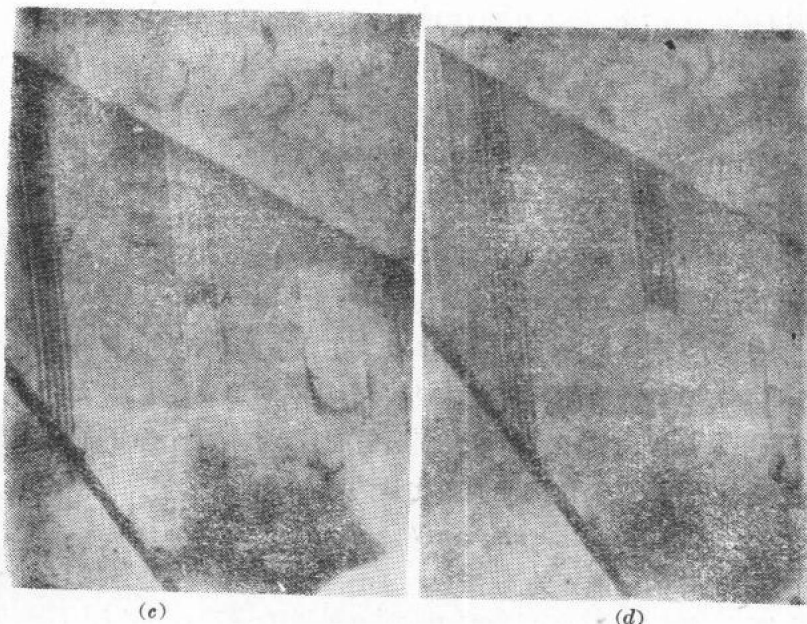


图 1.5 金属晶体内层错的电子显微照相。(a)铝中的弗兰克不滑动位错环和棱柱位错环。(b)在 Al-0.65% Mg 合金中的双位错环。(c)和(d)不锈钢中的堆垛层错的运动。[(a)和(b)图得到 R. E. 斯莫尔曼 (R. E. Smallman) 教授的许可转载。(c)和(d)引自: M. J. Whelan, P. B. Hirsch, R. W. Horne, W. Bollman, *Proc. Roy. Soc.* **206**, (1957). A. 530, (c)和(d)]

位错线收缩并变成圆环形的。同时里面的环因吸收空位而长大。对此过程的动力学的详细研究表明,对于铝,非本征层错能与本征层错能之比约为 1.4(参考 6.2 节)。

1.2 热平衡状态的点缺陷

在有限温度 T 时,一固体的平衡态是由吉布斯自由能 $F = E - TS$ 最小决定的。在前面已看到,这一条件意味着,温度在绝对零度以上时,存在一定程度的晶格无序性。向晶体内引入晶格缺陷