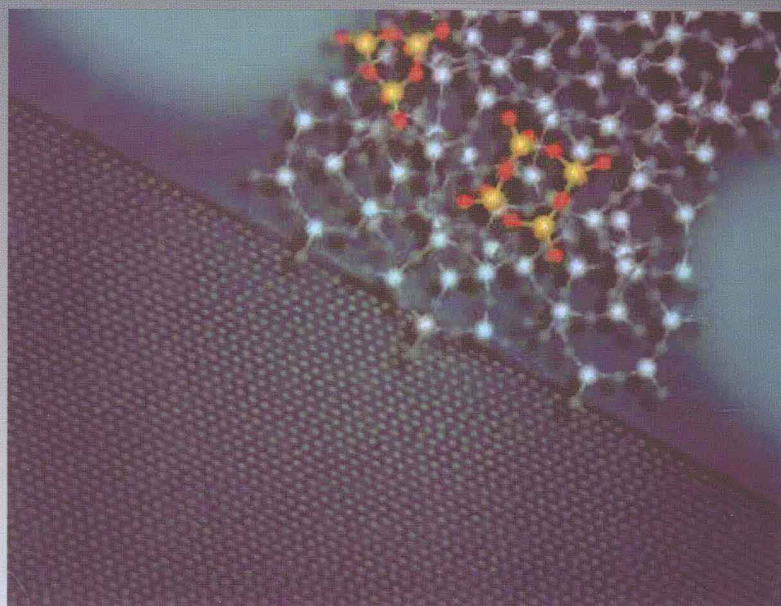


普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

**Structure Defect and  
Properties of Materials**

**材料结构缺陷与性能**

■ 主 编 顾少轩



武汉理工大学出版社

普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

Structure Defect and Properties of Materials  
材料结构缺陷与性能

主 编 顾少轩

副主编 郭丽玲 胡 军

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

## 内 容 提 要

《材料结构缺陷与性能》是高等学校材料科学与工程类学科专业的必修课程教材。本教材内容共分为7章:第1章,介绍了缺陷理论的产生和研究发展过程、缺陷的分类、研究材料结构缺陷的意义;第2~4章,分别介绍了点缺陷、线缺陷、面缺陷的基本性质和研究方法;第5章,介绍了缺陷间的交互作用;第6章,介绍了缺陷对材料力学性能的影响;第7章,介绍了缺陷对材料物理性能的影响,并举例加以说明。

本教材围绕缺陷对材料性能的影响这条主线,详细介绍了材料结构缺陷与材料性能的关系,对于材料特别是新材料的合成与制备、材料的选择与设计具有一定的指导意义。

本教材除可作为高等学校材料科学与工程类学科专业的教材外,还可供材料科学与工程领域从事材料研究与材料制造的专业人士阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

材料结构缺陷与性能/顾少轩主编. —武汉:武汉理工大学出版社,2013. 11

ISBN 978-7-5629-4164-4

I. ① 材… II. ① 顾… III. ① 工程材料-结构缺陷 ② 工程材料-结构性能 IV. ① TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 218286 号

项目负责人:田道全

责任编辑:田道全 万三宝

责任校对:夏冬琴

装帧设计:翰之林

出版发行:武汉理工大学出版社

社 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮 编:430070

网 址:<http://www.techbook.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:武汉兴和彩色印务有限公司

开 本:880×1230 1/16

印 张:11.5

字 数:340 千字

版 次:2013 年 11 月第 1 版

印 次:2013 年 11 月第 1 次印刷

印 数:1—1500 册

定 价:25.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87515778 87515848 87785758 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·



# 前 言

材料结构缺陷方面的知识是材料科学的基础,材料特殊的物理化学性能都与材料中的各种缺陷密切相关。“材料结构缺陷与性能”是高等学校材料科学与工程类学科专业的一门必修课程。通过该课程的学习,学生可以获得关于材料结构缺陷的基本概念、基本理论,以及结构缺陷对材料性能影响的知识,为继续深造和从事材料方面的生产、科研工作奠定基础。编者将讲授多年的课程讲义进行整理,将科研与教学有机融合,将认识问题的角度、科学研究方法和创新思维相结合,编写了《材料结构缺陷与性能》这本教材。

本教材围绕缺陷对材料性能的影响这条主线,详细介绍了材料中的结构缺陷理论、结构缺陷与材料性能的关系,对于材料特别是新材料的合成与制备、材料的选择与设计具有一定的指导意义。

本教材共分为7章,其中第1章主要介绍结构缺陷理论的产生和研究发展过程、结构缺陷的分类、研究材料结构缺陷的意义;第2~4章分别详细讲述点缺陷、线缺陷、面缺陷的基本性质和研究方法;第5章介绍点缺陷与位错、位错与位错、位错与面缺陷间的交互作用;第6章介绍缺陷对材料的屈服现象、加工硬化、强化、断裂、高温强度、疲劳强度等力学性能的影响;第7章介绍缺陷对材料的电学性能、半导体性能、离子电导、磁学性能以及光学性能等方面的影响并举例加以说明。

本教材可以作为材料物理、材料科学与工程、物理学、金属学等相关专业的本科生教学用书,也可供材料类研究生和从事金属材料、无机非金属材料、半导体等方面的科技工作者阅读参考。近几年,各高校本科生的毕业总学分逐年减少,目前普遍是190学分左右。在这个大背景下,建议面向本科生授课时,讲授32学时,同时结合课堂讨论、撰写读书报告等多种教学方法,以缓解课程内容较多而授课学时不够的矛盾。

本教材由武汉理工大学顾少轩担任主编,武汉理工大学郭丽玲、胡军担任副主编。具体编写分工如下:第1~4章由顾少轩编写;第5~6章由胡军编写;第7章由顾少轩、郭丽玲编写。全书由顾少轩负责统稿;郭丽玲负责校核。本教材的编写工作得到了武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室曹鸣贺教授的极大关注,硕士研究生张凯收集整理了书中的部分插图,硕士研究生张宁收集整理了书中出现的部分国外研究者的简介,编者在此表示衷心的感谢。

在本教材的编写过程中,编者参阅和使用了国内外近四十年来的有关文献资料(包括其中的图表),也查阅了互联网上有关资料,在此谨向这些文献资料的作者表示衷心的感谢。

材料结构缺陷与性能方面的研究领域十分广泛,鉴于编者的知识范围和水平有限,书中不足之处在所难免,恳请广大读者给予批评指正。

编 者

2013年8月

# 目 录

1 绪论 .....	(1)
1.1 结构缺陷理论的产生 .....	(2)
1.2 晶体结构缺陷的类型 .....	(4)
2 点缺陷的基本性质 .....	(7)
2.1 引言 .....	(8)
2.2 点缺陷的种类及产生途径 .....	(8)
2.2.1 点缺陷的种类 .....	(8)
2.2.2 空位、间隙质点的产生途径 .....	(9)
2.2.3 晶体中热平衡状态点缺陷的基本类型 .....	(10)
2.3 点缺陷的平衡浓度 .....	(12)
2.4 点缺陷的形成能 .....	(17)
2.5 点缺陷的运动和结合 .....	(22)
2.6 点缺陷的形成熵和迁移熵 .....	(27)
2.7 金属中的淬火空位 .....	(30)
2.8 金属因辐照产生的点缺陷 .....	(33)
3 线缺陷的基本性质 .....	(37)
3.1 引言 .....	(38)
3.1.1 位错理论的提出 .....	(38)
3.1.2 位错理论的发展 .....	(40)
3.2 位错的类型 .....	(41)
3.2.1 位错的微观定义 .....	(41)
3.2.2 位错的类型 .....	(42)
3.3 位错的伯格斯矢量 .....	(44)
3.3.1 伯格斯回路及伯格斯矢量 .....	(44)
3.3.2 位错的普遍定义 .....	(46)
3.3.3 位错密度 .....	(46)
3.4 位错周围的应力场及弹性能 .....	(47)
3.4.1 固体弹性理论简介 .....	(47)
3.4.2 位错的应力场 .....	(50)
3.4.3 位错的弹性能和线张力 .....	(52)

3.5	位错的运动	(54)
3.5.1	刃位错的运动	(54)
3.5.2	螺位错的运动	(57)
3.5.3	混合位错的运动	(57)
3.5.4	位错运动的阻力	(58)
3.6	位错的起源与增殖	(59)
3.6.1	位错的起源	(60)
3.6.2	位错的增殖机制	(61)
3.6.3	位错的源地和尾闾(漏洞)	(64)
3.7	位错的塞积	(65)
3.8	位错的交割	(66)
3.8.1	刃位错和刃位错的交割	(66)
3.8.2	刃位错和螺位错的交割	(67)
3.8.3	螺位错和螺位错的交割	(68)
3.9	位错动力学	(70)
3.9.1	运动位错的应力场及位错运动的极限速度	(70)
3.9.2	位错速率与应力的关系	(71)
3.10	典型晶体中的位错	(72)
3.10.1	面心立方晶体中的位错	(73)
3.10.2	有序固溶体中的位错	(76)
3.10.3	离子晶体中的位错	(77)
3.10.4	共价晶体中的位错	(78)
3.10.5	层状结构中的位错	(79)
3.10.6	聚合物晶体中的位错	(79)
3.11	位错的实验观测	(79)
3.11.1	侵蚀坑法	(80)
3.11.2	缀饰法	(81)
3.11.3	透射电镜法	(81)
3.11.4	X射线衍衬像法	(82)
3.11.5	场离子显微镜观察法	(82)
<b>4</b>	<b>面缺陷的基本性质</b>	<b>(83)</b>
4.1	引言	(84)
4.2	小角度晶界	(84)
4.3	大角度晶界	(89)
4.4	相界	(92)
4.5	单相多晶体中的晶粒形状	(95)
<b>5</b>	<b>缺陷间的交互作用</b>	<b>(98)</b>
5.1	点缺陷与位错的交互作用	(99)
5.2	位错与位错间的交互作用	(106)
5.2.1	一般应力场对位错的作用力	(107)

---

5.2.2 平行位错之间的交互作用 .....	(107)
5.2.3 位错塞积群应力场的计算 .....	(110)
5.2.4 位错间的近程互作用 .....	(111)
5.3 位错与面缺陷的交互作用 .....	(115)
<b>6 结构缺陷对材料力学性能的影响 .....</b>	<b>(117)</b>
6.1 晶体的软硬实质 .....	(118)
6.2 三类晶体的屈服现象 .....	(120)
6.3 流变应力与位错密度 .....	(121)
6.4 加工硬化 .....	(122)
6.5 固溶强化 .....	(125)
6.5.1 均匀固溶强化机制 .....	(125)
6.5.2 不均匀固溶强化机制 .....	(130)
6.6 晶体的断裂 .....	(132)
6.7 合金中第二相强化 .....	(137)
6.8 高温强度的位错理论 .....	(139)
6.9 疲劳强度的位错理论 .....	(143)
6.10 多晶材料的晶界强化机制 .....	(146)
<b>7 结构缺陷对材料物理性能的影响 .....</b>	<b>(148)</b>
7.1 缺陷与晶体的电学性能 .....	(149)
7.2 缺陷与半导体性能 .....	(152)
7.3 缺陷与离子晶体物理性能 .....	(161)
7.4 缺陷与磁学性能 .....	(172)
<b>参考文献 .....</b>	<b>(176)</b>

# 1 绪 论

陶瓷(ceramics)

金属(metals)

合金(alloys)

聚合物(polymers)

复合材料(composites)

原子结构(atomic structure)

晶体结构(crystal structure)

结构缺陷(structure defect)

晶体缺陷(crystal defect)

缺陷(defect)

布拉菲点阵(Bravais lattice)

点缺陷(point defect)

线缺陷(line defects)

位错(dislocation)

面缺陷(surface defects)

体缺陷(volume defect)

非化学计量组成(non-stoichiometry)

色心(color center)

辐照缺陷(radiation defects)

缺陷的产生(defect production)



## 1.1 结构缺陷理论的产生

人们对晶体的认识是逐步深入的,很早以前就认为晶体是由离子、原子或分子有规律地排列而成,即构成晶体的质点按一定规律排列,质点在空间的分布具有周期性和对称性。19世纪中叶法国

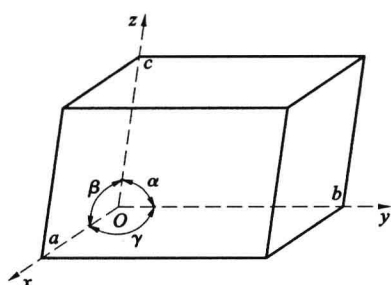


图 1.1 晶胞和点阵常数

物理学家布拉菲<sup>①</sup>发展了空间点阵理论,概括了点阵周期性的特征。把晶体质点的中心用直线连接起来,构成一个空间网络,这种空间网络就是空间点阵;从空间点阵中取出的反应晶体结构周期性和对称性的最小晶格单元就是晶胞(见图 1.1)。按照晶胞的大小和形状特点(点阵常数之间的关系和特点),将所有晶体划归为 7 类,即 7 个晶系,见表 1.1。1845 年,布拉菲通过数学运算指出:按照阵点在空间排列方式的不同,有的只在晶胞的顶点,有的还占据上下底面的面心、各面的面心或晶胞的体心等位置,7 个晶系共包括 14 种点阵,称为布拉菲点阵,见图 1.2。

表 1.1 14 种布拉菲点阵与 7 个晶系

晶系	晶胞参数关系	点阵名称	阵点坐标	与图 1.2 中对应的晶胞
三斜(triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	$[0,0,0]$	三斜 P
单斜(monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$	单斜 P 单斜 C
斜方(正交)(orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方 体心斜方 底心斜方 面心斜方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0][\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}][0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$	正交 P 正交 I 正交 C 正交 F
三方(菱方)(rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单三方	$[0,0,0]$	三方 R
四方(正方)(tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$	四方 P 四方 I
六方(hexagonal)	$a = b \neq c$ ( $a = b \neq c$ ) $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方	$[0,0,0]$	六方 H

①奥古斯特·布拉菲(Auguste Bravais,又译布拉伐、布喇菲,1811—1863年),法国物理学家,于1845年得出了三维晶体原子排列的所有14种布拉菲点阵结构,首次将群的概念应用到物理学,为固体物理学作出了奠基性的贡献。

续表 1.1

晶系	晶胞参数关系	点阵名称	阵点坐标	与图 1.2 中对应的晶胞
立方 (cubic)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单立方	$[0,0,0]$	立方 P
		体心立方	$[0,0,0][\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}]$	立方 I
		面心立方	$[0,0,0][\frac{1}{2},\frac{1}{2},0][\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}][0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}]$	立方 F

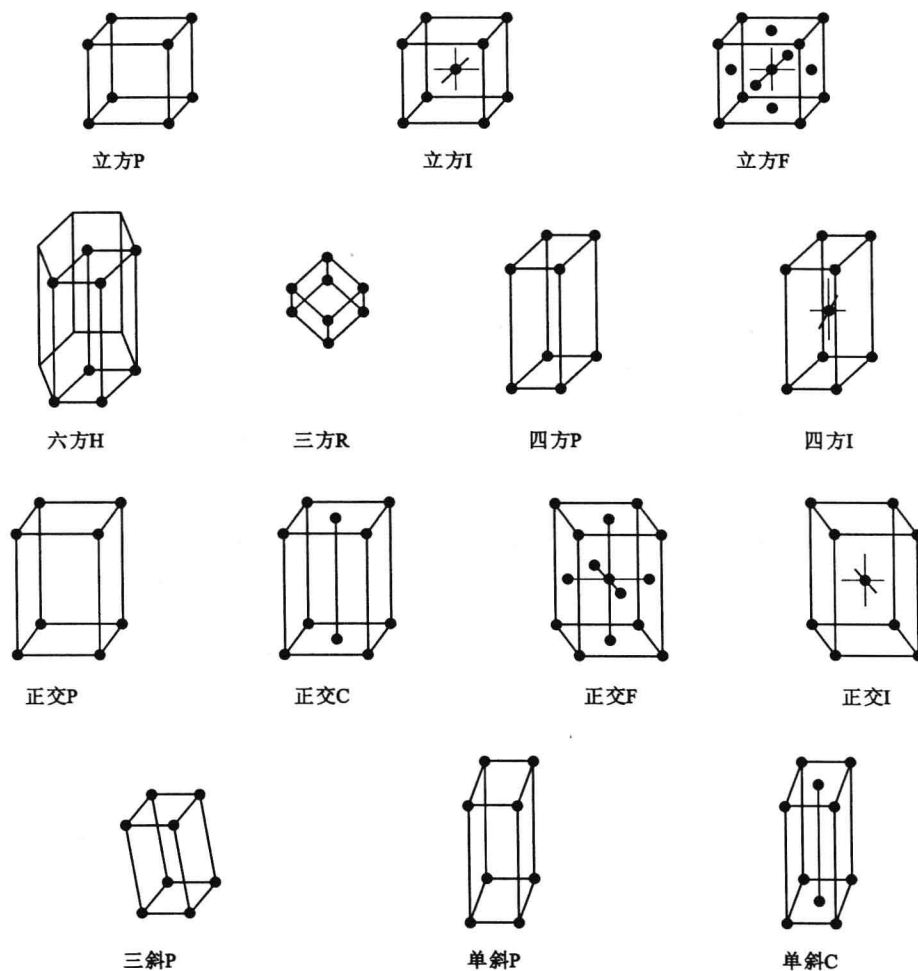


图 1.2 14 种布拉菲点阵的晶胞

1912 年德国物理学家劳厄<sup>①</sup>的晶体 X 射线衍射实验成功证实了晶体的原子作规则排列,揭示了晶体的微观结构。相对于晶体缺陷,人们通常把这种质点严格按照空间点阵排列的晶体称为理想晶体。从理想晶体结构出发,人们发展了离子晶体的点阵理论和金属的电子理论,成功计算出了离子晶体的晶格能,认识了金属晶体的结合键的性质,解释了金属的电学性质。

随后,人们又认识到晶体中原子并非静止不动,而是在晶体中的平衡点阵位置作微振动,甚至在绝对零度也不是凝固不动的,即还有所谓零点能的作用。从这个概念出发,人们建立了点阵振动理论,从而建立了固体的比热理论。根据经典统计理论,热容是一个与温度和材料性质无关的常数, $C_v$

<sup>①</sup> 马克斯·冯·劳厄(Max von Laue, 1879—1960 年),德国物理学家,因发现晶体中 X 射线的衍射现象而获得 1914 年诺贝尔物理学奖。

$=3Nk$ ,即杜隆<sup>①</sup>-珀蒂<sup>②</sup>定律(Dulong-Petit Law)。高温时,杜隆-珀蒂定律与实验符合得很好,但在低温时,热容量不再保持为常数,而随温度下降而下降并很快趋于零。荷兰物理学家与物理化学家德拜<sup>③</sup>认为各原子都在不停地振动,并有相互作用,随温度的下降,原子的振动和相互作用降低,导致热容迅速下降。德拜据此提出的固体比热经验公式与实验值符合得比较好。

20世纪20年代以后,人们发现晶体的许多性质很难用理想晶体结构来解释,由此提出晶体中有许多原子可能偏离规则排列,即存在缺陷,并试图以此来解释用理想晶体结构无法解释的许多晶体性质。如理想离子晶体是典型的绝缘体,但实际离子晶体都有一定的导电性,且其电阻明显地依赖于温度和晶体的纯度。人们为了解释离子晶体的电导率问题,提出在晶体中可能由于热起伏而产生间隙离子和空位,而且实验发现,当离子晶体中有电流通过时,会在电极上沉淀出相应离子的原子;向NaCl晶体中掺入 $\text{Ca}^{2+}$ 后可以产生 $\text{Na}^+$ 空位, $\text{Ca}^{2+}$ 含量越大则 $\text{Na}^+$ 空位的数目也就越多,室温下NaCl晶体的电导率正比于杂质 $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度。这些实验事实直接证实了离子晶体的电导是借助于缺陷的运动,说明晶体中存在间隙质点和空位等缺陷。为解决晶体的屈服强度的实验数值与理论估计值之间的巨大差别,引进了位错的概念。近年来人们对晶体中的各种缺陷有了更深刻的认识,建立了晶体缺陷理论。可以毫不夸大地说,撇开晶体缺陷理论是进入不了现代金属强度微观理论之门的,也无法建立材料科学理论。

在实际晶体中,因其所处的温度高于绝对零度,因而其质点排列总会或多或少地偏离理想晶体中的周期性、规则性排列,即实际晶体中存在着各种各样的结构的不完整性。通常把晶体点阵结构中周期性势场的畸变称为晶体的结构缺陷。结构缺陷的存在并不影响晶体基本结构的对称特性,因为仅仅是晶体中少数原子的排列发生了改变。相对于晶体结构的周期性和方向性,晶体结构缺陷对外界条件的变化非常敏感。温度、压力、荷载、辐照等因素,都可明显地改变结构缺陷的数量和分布,而结构缺陷的数量和分布对材料性能又具有非常重要的影响。正是由于缺陷的存在,才使晶体表现出各种各样的性质,使材料制备过程中的动力学过程得以进行,使材料加工、使用过程中的各种性能得以有效控制和改变,使材料性能的改善和复合材料的制备得以实现。

## 1.2 晶体结构缺陷的类型

晶体中的缺陷包括从原子、电子水平的微观缺陷到显微缺陷。晶体缺陷的分类方式有很多种,主要是从缺陷区域与晶体的相对大小、缺陷产生的原因、缺陷的热力学状态等几个方面进行分类。

按照缺陷区域相对于晶体的大小,晶体缺陷可分为以下四类:

### (1) 点缺陷

点缺陷亦称为零维缺陷,缺陷尺寸处于原子大小的数量级上,即三维方向上缺陷的尺寸都很小。点缺陷包括空位、间隙质点、杂质质点和色心等。点缺陷在晶体中呈随机、无序的分布状态,与材料的电学性质、光学性质及高温动力学过程等有关。

### (2) 线缺陷

线缺陷也称为一维缺陷,是指在一维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列所产生的缺

①皮埃尔·路易·杜隆(Pierre Louis Dulong, 1785—1838年),法国物理学家和化学家,杜隆-珀蒂定律是其为人们所熟知的主要原因。他主要研究气体的比热容、膨胀率和折射率。

②阿列克西·泰雷兹·珀蒂(Alexis Thérèse Petit, 1791—1820年),法国物理学家。珀蒂最突出的贡献是发表于1818年的空气和蒸汽机的效率。他同法国物理学家、热力学的创始人萨迪·卡诺的著名讨论可能刺激了他的卡诺热机和热力学效率方面的反思。

③彼得鲁斯·约瑟夫·威廉·德拜(Peter Joseph Wilhelm Debye, 1884—1966年),后改名为彼得·约瑟夫·威廉·德拜(Peter Joseph William Debye),荷兰物理学家与物理化学家,1936年诺贝尔化学奖获得者。

陷,即缺陷尺寸在一维方向上较长,另外二维方向上很短,如各种位错。线缺陷的产生及运动与材料的韧性、脆性密切相关。

### (3) 面缺陷

面缺陷又称为二维缺陷,是指在二维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列而产生的缺陷,即缺陷尺寸在二维方向上延伸,在第三维方向上很小,如晶界、堆积层错、镶嵌结构等。面缺陷的取向及分布与材料的断裂韧性有关。

### (4) 体缺陷

体缺陷亦称为三维缺陷,是指在局部的三维空间偏离理想晶体的周期性、规则性排列而产生的缺陷,如第二相粒子团、空洞(气泡、气孔)、畴(电畴、磁畴、其他结构畴)、有序-无序区、亚结构等。体缺陷与物系的分相、偏聚等过程有关。

按产生的原因,晶体缺陷可分为:热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。

#### (1) 热缺陷

热缺陷亦称为本征缺陷,是指由热起伏的原因所产生的空位和(或)间隙质点(原子或离子)。当温度在 0 K 以上时,晶体中的质点总是在其平衡位置附近做振动,这种振动并不是单纯的谐振动。由于振动的非线性,一处的振动和周围的振动有着密切的联系,这使得质点热振动的能量有涨落(起伏)。按照玻尔兹曼<sup>①</sup>能量分布律,总有一部分质点的能量高于平均能量。当能量大到一定程度时,质点脱离正常格点,进入到晶格的其他位置,失去多余的动能之后,质点就被束缚在那里,这样就产生了热缺陷。热缺陷的产生和复合始终处于一种动态平衡状态。

热缺陷的形式为空位和间隙质点之类的点缺陷,热缺陷浓度与温度有关,温度升高时,热缺陷浓度增加。

#### (2) 杂质缺陷

杂质缺陷亦称为组成缺陷,是由外加杂质的引入所产生的缺陷。其特征是如果杂质的含量在固溶体的溶解度范围内,则杂质缺陷的浓度与温度无关。材料的光学、电学、磁学性质和杂质的种类和浓度相关,微量的杂质即可对光纤和非线性光学材料的性质产生重大的影响。如半导体材料就是利用掺杂效应制得的。又如,1960年出现的世界第一台红宝石激光器,也是利用白宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )中掺入  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  后制得的,结构中  $\text{Cr}^{3+}$  替代了  $\text{Al}^{3+}$  形成缺陷,缺陷成为发光中心(又称为激活中心)。此外,对一些铜氧化物进行不等价取代可得到高温超导材料等。微量杂质缺陷的存在,会极大地改变基质晶体的物理性质,研究和利用这种缺陷的作用原理,对固溶体的形成、材料的改性、性能优越的固体器件的制备等具有十分重要的意义。

#### (3) 非化学计量缺陷

非化学计量缺陷是指组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷。它是由于基质晶体与介质中的某些组分发生交换而产生的,如  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  等晶体中的缺陷。非化学计量缺陷的特点是化学组成随周围气氛的性质及其分压大小而变化。这类化合物也是一种半导体材料。

#### (4) 电荷缺陷

电荷缺陷是指质点排列的周期性未受到破坏,但因电子或空穴的产生,使周期性势场发生畸变而产生的缺陷。如非金属晶体在温度接近 0 K 时,其价带中电子全部排满,导带中全空,如果价带中的电子获得足够的能量跃过禁带进入导带,则导带中的电子、价带中的空穴就会使晶体的势场畸变,从而产生电荷缺陷。

固体材料中的上述过剩电子或电子空穴往往受到带电的原子缺陷的束缚,但又不专属于某个特

<sup>①</sup>路德维希·玻尔兹曼(Ludwig Boltzmann, 1844—1906年),奥地利物理学家,热力学和统计力学的奠基人之一。其贡献主要在热力学和统计物理方面。

定的点缺陷附近,它们在某种电、光、热等外力作用下可以在晶体中运动。因此,这些电荷缺陷被称为准自由电子或准自由电子空穴。

#### (5) 辐照缺陷

辐照缺陷是指材料在辐照之下所产生的结构的不完整性。辐照可以使材料内部产生各种缺陷,如金属晶体中会产生间隙质点、色心、位错环等,非金属晶体中也会产生大量的空位和间隙质点,而低能辐照高分子聚合物材料往往会导致链的断裂。辐照对金属、非金属、高分子材料的损伤效应是不同的。

除辐照外,机械力、外电场或外磁场等外部作用也可能引入缺陷。

从热力学角度出发,晶体缺陷又可分为可逆缺陷和不可逆缺陷。

#### (1) 可逆缺陷(热平衡缺陷)

当温度在 0 K 以上时,热力学平衡条件下的晶体中由热驱动产生的空位或间隙质点的浓度是晶体所处环境温度和压力的函数,因此称为热力学可逆缺陷。可逆缺陷的数量与环境温度及气体分压有关,如改变环境温度或氧分压,可以改变氧化物中点缺陷的浓度,对氧化动力学带来显著影响。

#### (2) 不可逆缺陷(非平衡缺陷)

这种缺陷的数量与环境温度和气体分压无关,如线缺陷、面缺陷、体缺陷,以及各种不同形式的复杂缺陷和由点缺陷形成的复杂缺陷簇等。这是一种热力学不平衡的缺陷,即非平衡缺陷。

根据缺陷区域的尺寸,热力学不可逆缺陷又可分为 4 类:① 宏观缺陷。尺寸超过  $10^{-3}$  cm 的缺陷,如晶体中的微裂纹、显微孔洞等。② 微观缺陷。尺寸在  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  cm 的缺陷,其物理特征类似于宏观缺陷。③ 亚显微缺陷。其特征为镶嵌结构,镶嵌结构尺寸与理想点阵尺寸相差  $10^{-5}$  cm 的量级。④ 不可逆点缺陷。如通过淬火而冻结下来的空位和间隙质点,通过辐照而产生的空位、间隙原子和蜕变原子等。

缺陷浓度一般用缺陷总体积与晶体体积之比来表示。而为了方便起见,点缺陷浓度也可以用点缺陷的个数与构成晶体的质点个数之比来表示。不论哪种缺陷,其浓度都是很低的,但是缺陷对晶体性质的影响却很大。晶体的许多性质,如光学性质、电学性质、化学性质、力学性能、冶金性能等,都与物质的结构缺陷密切相关。各种功能材料,如半导体材料、光催化材料、发光材料、热电材料、能源材料等,都和精密的非化学计量缺陷、杂质缺陷有关。因此,控制了材料的缺陷浓度,就可以控制材料的性质,合理地应用缺陷可以制备出很多有用的器件。

## 2 点缺陷的基本性质

空位 (vacancy)	点缺陷的产生 (production of)
间隙质点 (interstitial particle)	热处理 (heat treatment)
间隙缺陷 (interstitial defect)	回火 (tempering)
间隙原子 (interstitial)	退火 (annealing)
杂质质点 (foreign particle)	退火的, 软化的 (softened)
置换型缺陷 (substitutional defect)	淬火 (quenching)
空穴 (hole)	形成能 (formation energy)
空位团 (clusters)	空位形成能 (vacancy formation energy)
弗仑克尔缺陷 (Frenkel defect)	组态熵 (configuration entropy)
肖特基缺陷 (Schottky defect)	振动熵 (vibrational entropy)
本征缺陷 (intrinsic defect)	迁移能 (migration energy)
非本征缺陷 (extrinsic defect)	结合能 (binding energy)
热平衡浓度 (thermal equilibrium concentration)	激活能 (activation energy)
淬火空位 (quenching vacancy)	正电子湮没技术 (positron annihilation technique, PAT)
空位浓度 (vacancy concentration)	

## 2.1 引言

点缺陷是晶体中原子大小的零维缺陷,它在晶体中可以热平衡状态存在,而其他缺陷如位错和晶界是热力学不稳定缺陷。点缺陷最早是 1926 年弗仑克尔<sup>①</sup>为了解释离子晶体导电的实验事实而提出的。1942 年塞兹(Seitz)等人为了阐明扩散机制,研究了金属中点缺陷的一些基本性质。20 世纪 50 到 60 年代,由于原子反应堆技术的发展,高能粒子对固体的辐照效应引起了人们的重视,又推动了对晶体中点缺陷的深入研究。20 世纪 70 年代,因点缺陷及其与位错的交互作用对半导体的性能有很大的影响,引起了人们对半导体材料中点缺陷性质的注意,并采用核磁共振等近代物理实验技术对点缺陷周围的状态(特别是电子结构和状态)进行了深入的研究。

由上述点缺陷研究的发展过程不难看出,点缺陷是一种重要的缺陷,因为它影响许多晶体材料的物理性能和力学性能,如金属中的空位在原子运动或扩散相变过程中(诸如回火、沉淀、受损伤晶体的退火等)起着重要作用。

本章将着重介绍点缺陷的一些基本性质,如点缺陷的种类及产生途径、点缺陷的平衡浓度、点缺陷的形成能和迁移能、点缺陷的形成熵和迁移熵、点缺陷的运动和结合、金属中的淬火空位、金属因受到辐照而产生的点缺陷等,关于点缺陷对性能的具体影响将于第 6、7 章等有关章节讨论。

## 2.2 点缺陷的种类及产生途径

### 2.2.1 点缺陷的种类

点缺陷的缺陷尺寸处于原子大小的数量级上,包括空位、间隙质点、杂质质点和色心以及由它们组合而成的复杂缺陷(如空位对和空位群)等,如图 2.1 所示。空位是指正常结点没有被质点占据,成为空结点;间隙质点是指质点进入正常晶格的间隙位置,成为间隙质点;杂质质点是指外来质点进入正常结点位置或晶格间隙,形成杂质缺陷。

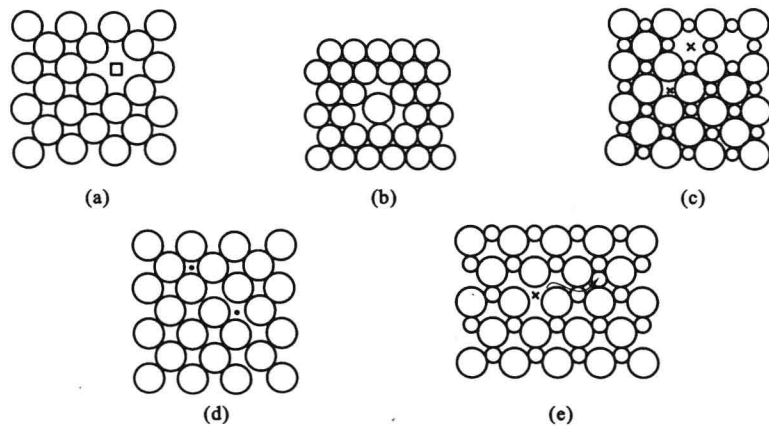


图 2.1 晶体中的点缺陷

(a) 空位;(b) 双空位(缺少两个原子);(c) 离子空位(肖特基缺陷);(d) 间隙原子;(e) 位移原子(弗仑克尔缺陷)

<sup>①</sup>雅科夫·弗仑克尔(Yakov Il'ich Frenkel, Russian: Яков Ильич Френкель, 1894—1952 年),苏联物理学家,主要贡献在凝聚态物理领域。

在纯金属中,只有空位和间隙原子,在离子晶体中会产生荷电的空位和间隙质点。

### 2.2.2 空位、间隙质点的产生途径

#### (1) 热能

固体中的原子是围绕其平衡位置做热振动的,由于热振动的无规律性,原子在某一瞬时可能获得较大的动能或较大的振幅而脱离平衡位置。按照玻尔兹曼能量分布律,总有一部分质点的能量高于平均能量。当能量大到一定程度时,质点脱离正常格点,进入到晶格的其他位置,失去多余的动能之后,质点就被束缚在那里,这样就产生了热缺陷(本征缺陷),如形成空位、间隙质点和空位对等。这种缺陷的产生和复合始终处于一种动态平衡状态,缺陷浓度随温度升高而增加(呈指数规律增加),在热力学平衡状态时的缺陷就称为热平衡状态点缺陷。

由于晶体中空位的浓度随温度升高而急剧增加,如果将晶体加热到高温,保温足够的时间,然后急冷到低温(淬火),那么空位就来不及通过向位错、晶界等“漏洞”处扩散而消失,因而晶体在低温下仍保留了高温时的空位浓度,即淬火空位,也即晶体在低温下含有过饱和的空位。在某些情况下,晶体的点缺陷浓度可能高于平衡浓度,此时的缺陷即为过饱和点缺陷。

#### (2) 冷加工

金属在塑性变形时要产生大量位错,位错间有交互作用,在适当条件下,位错交互作用的结果能产生点缺陷,如螺位错运动中交割而产生割阶,割阶发生攀移运动而产生点缺陷。由于塑性变形是在低温下进行的,所产生的点缺陷不会消失,而是过饱和地保存下来。

#### (3) 辐照

辐照可以使材料内部产生各种缺陷,如色心、位错环等。辐照对金属、非金属、高分子材料的损伤效应是不同的。

① 金属。当金属受到高能粒子(中子、质子、氘核、 $\alpha$ 粒子、电子等)照射时,金属点阵上的原子将被击出,进入点阵间隙中。由于被击出的原子具有很高的能量,它在进入稳定的间隙位置之前还会将点阵上的其他原子击出,后者又可能再击出另外的原子,依次继续下去,这样就形成大量的、等量的空位和间隙原子。这些点缺陷会降低金属的导电性并使材料由韧变硬变脆。退火有助于排除辐照损伤。

② 非金属晶体。在非金属晶体中,由于电子激发态可以局域化且能保持很长的时间,因此电离辐照就能使晶体严重受损,产生大量点缺陷。例如,X射线辐照NaCl晶体后, $\text{Cl}^-$ 可以多次电离,损失两个电子后,变成一个带正电荷的反常离子 $\text{Cl}^+$ 。此反常离子在周围离子的静电排斥作用下脱离正常格点,形成一个空位和一个间隙离子。因为非金属材料是脆性的,所以辐照对力学性质不会产生什么影响,但导热性和光学性能可能变坏。

③ 高分子聚合物。即使是低能辐照也能够改变高分子聚合物的结构,其链会断裂,聚合度将降低,引起分键,最后导致高分子聚合物强度降低。

#### (4) 非化学计量

非化学计量缺陷是指组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷。它是由于基质晶体与介质中的某些组分发生交换而产生的。如 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ 等晶体中的缺陷。非化学计量缺陷的特点是化学组成会随周围气氛的性质及其分压大小而变化。这类化合物也是一种半导体材料。

总之,间隙原子除在极低温度的高能粒子辐射的特殊条件下产生外,一般在纯金属中很少存在。相反,空位的存在却比较普遍,对金属晶体的影响也较大,所以空位在点缺陷中占有重要的地位。



### 2.2.3 晶体中热平衡状态点缺陷的基本类型

#### (1) 热缺陷的基本类型

热缺陷包括弗伦克尔缺陷和肖特基<sup>①</sup>缺陷。弗伦克尔缺陷是质点离开正常格点后进入到晶格间隙位置,其特征是空位和间隙质点成对出现,如图 2.2(a)所示。肖特基缺陷是质点由表面附近位置迁移到新表面位置,在晶体表面形成新的一层,同时内部邻近的原子再进入这个空位,这样逐步进行而在晶体内部留下空位,如图 2.2(b)所示。肖特基缺陷的特征是单质中仅出现原子空位,而化合物中正、负离子空位成比例出现。

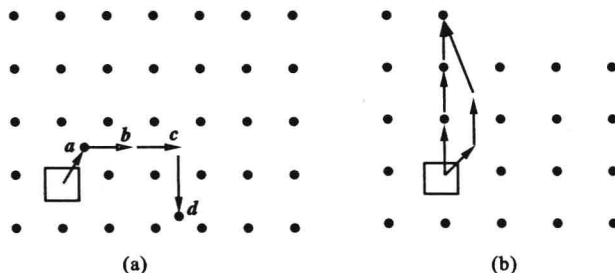


图 2.2 热缺陷产生示意图

(a) 弗伦克尔缺陷的形成(空位与间隙质点成对出现);(b) 单质中的肖特基缺陷的形成

在一定温度下,热缺陷处在不断地产生和消失的过程中,当单位时间产生和消失的数目相等时,系统达到平衡,热缺陷的数目保持不变;温度升高时,热缺陷浓度增加。通常情况下,由于形成间隙原子时须使原子挤入晶格的间隙位置,其所需能量大于形成空位的能量,因此存在肖特基缺陷的可能性大于弗伦克尔缺陷。

对于金属晶体,肖特基缺陷就是金属原子空位,而弗伦克尔缺陷就是金属原子空位和位于间隙中的金属原子;对于离子晶体,缺陷的存在不能破坏正负电荷的平衡,由于局部电中性的要求,肖特基缺陷就是等量的正负离子空位。正、负离子半径相差不大、结构配位数高的晶体(如 NaCl),容易产生肖特基缺陷。正负离子半径相差较大、结构配位数较低的离子晶体(如 AgCl),容易产生弗伦克尔缺陷,因此弗伦克尔缺陷往往是等量的正离子空位和间隙正离子。

#### (2) 平衡状态点缺陷在点阵分布中的几何组态(图像)

① 空位。一个原子离开自己的正常格点后产生点阵的空位,但是人们对空位的图像有两种认识。一种是经典的空位图像,认为原子跑掉后,周围原子只向空位处作微小移动,留下一个明确的空位图像,如图 2.3 所示。另一种是弛豫群图像,认为如果空位周围的原子向空位作较大的位移,或甚至“倒塌”到空位中去,那么就形成了一种弥散的空位或十几个原子大小的弛豫集团,类似于局部熔化,称为弛豫群。这两种不同的图像很难通过实验直接观察来证实。一般认为,在一般温度下空位是呈经典图像的,而在接近熔点时可能呈弛豫群图像。由经典图像可知,产生空位时破坏了点阵的周期排列,且使晶体产生膨胀,形成一个空位约增加 0.05 个原子体积,并引起少量的点阵畸变。

② 间隙原子。晶体点阵的间隙位置挤进的原子即为间隙原子,间隙原子可以是晶体本身所固有的原子(即自间隙原子),也可以是外来的杂质原子。由图 2.4 可知,产生一个间隙原子,必然使周围正常格点上的原子产生弛豫,导致点阵畸变,但是由于晶体结构不同和间隙位置、大小的不同,间隙原子会产生各种几何组态,下面以面心立方晶体自间隙原子为例进行讨论。

<sup>①</sup> 华特·肖特基(Walter Hermann Schottky, 1886—1976 年),德国物理学家。在早期的电子与离子发射现象的理论发展上有重要贡献,并于 1915 年发明帘栅极真空管(四极管),又于 1919 年在西门子研究实验室工作时发明五极管,后来也在半导体元件、技术物理、科技上有许多重大贡献。