

# 第三章 晶体结构缺陷

## 1. 缺陷研究的意义

单晶生长

半导体

激光晶体

色心激光器

机械强度

耐蚀性

# 第一节 点缺陷

## (一)点缺陷的类型

### 一.按缺陷结构分类

- 1.晶格位置缺陷
- 2.组成缺陷
- 3.电荷缺陷

### 二.按产生原因分类

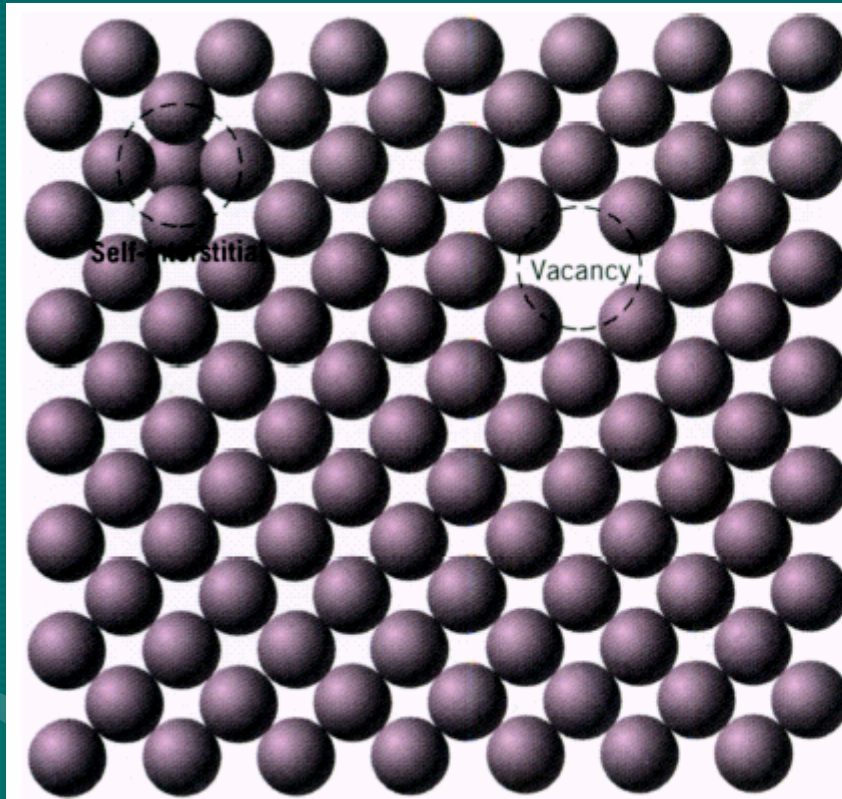
热缺陷: 由热振动起伏引起,本征缺陷

杂质缺陷: 外来杂质引起,非本征缺陷

非化学计量: 杂质非外加离子

# Self-interstitial

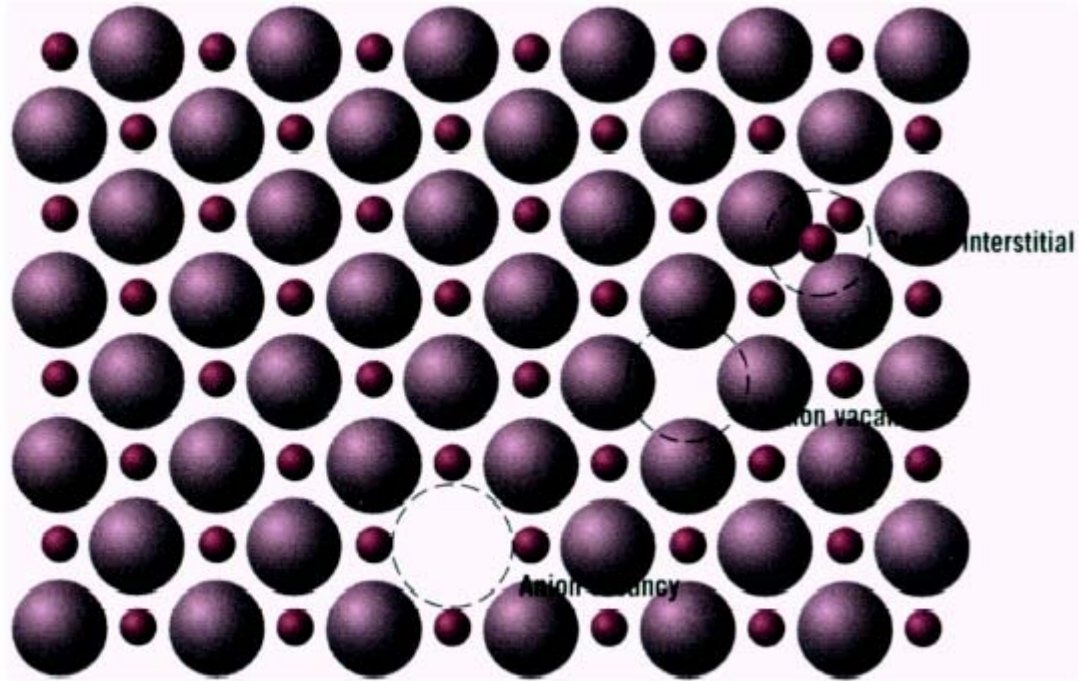
# Vacancy



**FIGURE 5.1** Two-dimensional representations of a vacancy and a self-interstitial. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

**FIGURE 5.2**

Schematic representations of cation and anion vacancies and a cation interstitial. (From W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)



阴离子空位

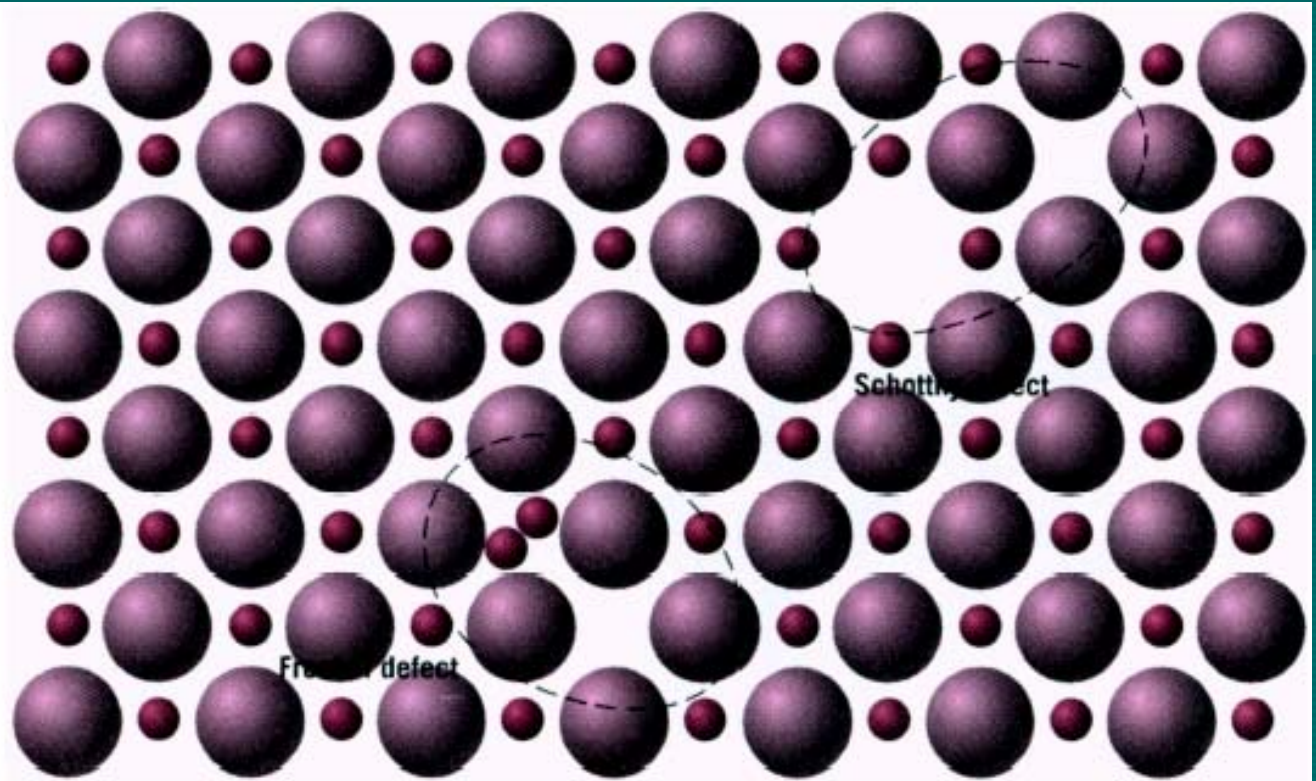
阳离子空位



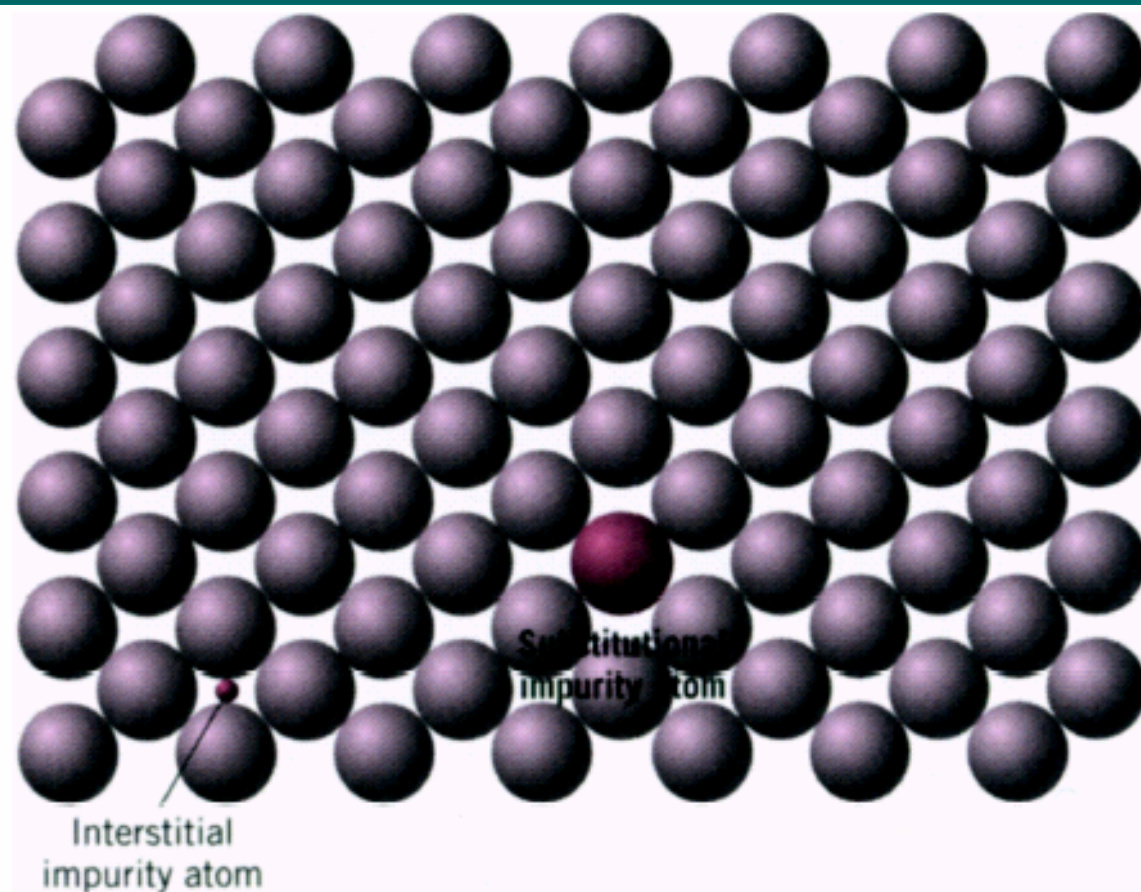
## Schottky defects

**FIGURE 5.3**

Schematic diagram showing Frenkel and Schottky defects in ionic solids. (From W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)



## Frenkel defects



**FIGURE 5.5** Two-dimensional schematic representations of substitutional and interstitial impurity atoms. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

替代杂质原子

## (二).热力学平衡缺陷：点缺陷的平衡浓度

能量起伏和原子热振动，使点缺陷不断产生、运动、消亡。作为热力学稳定的缺陷，在一定温度下，晶体中存在一定平衡数量的点缺陷(空位、间隙原子等)。此时点缺陷的浓度称为该温度下点缺陷的平衡浓度，随温度变化。

以空位为例，用统计热力学的方法计算点缺陷的平衡浓度：

一个系统的状态是否稳定取决于自由能。自由能可用如下表达式描述：

$$F=U-TS$$

F：系统自由能；U：系统内能；S：系统的熵。

晶体的空位使其周围点阵发生畸变，造成晶体  
体内能增大；同时，空位使系统的振动熵增加。  
假设一定温度下， $N$ 个原子组成晶体中存在 $n$ 个空  
位，则晶体内能总增值为  $\Delta E = nE_v$

$E_v$ :空位形成能；振动熵增值为 $n \Delta S_f$ ，其中  
 $\Delta S_f$ 为单位空位引起的振动熵增加量。组态熵  
 $\Delta S_c$ 取决于原子排列方式数目  $\Omega$ ：

$$\Delta S_c = k \ln \Omega$$

$$\Omega = (N + n) ! / (N ! n !)$$

$k$ ：波尔兹曼常数；  $\Omega$ ：微观状态数目





故晶体中有n个空位时，晶体自由能增量为

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta E - T\Delta S = nE - T\Delta S \\ &= nE - kT[\ln(N+n)! - \ln N! - \ln n!]\end{aligned}$$

当N和n很大时，有近似式  $\ln X! = X \ln X - X$  成立

故可得

$$\begin{aligned}\Delta F &= nE_v - kT[(N+n)\ln(N+n) - (N+n) - N\ln N + N - n\ln n + n] \\ &= nE - kT[(N+n)\ln(N+n) - N\ln N - n\ln n]\end{aligned}$$

$\Delta F(n)$ 的极值

$$\Delta F' = E - kT \ln \frac{N+n}{n}$$

$$\frac{d^2 \Delta F}{dn^2} = -kT \left[ \frac{1}{N+n} - \frac{1}{n} \right] = kT \frac{N}{n(N+n)} > 0$$

$\Delta F$ 有极小值

令 $d \Delta F/dn=0$ ，可求出 $\Delta F(n)$ 最小值 $n$ 。若此时 $n=n_e$ ， $n_e$ 就是在某一温度下晶体平衡态时晶体中所含有的空位数。有

$$E - kT \ln \frac{N+n}{n} = 0$$

$$\ln \frac{n}{N+n} = -\frac{E}{Tk}$$

由此可推导出

$$\frac{n}{N+n} = e^{-\frac{E}{Tk}},$$

当 $n \ll N$ ,

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{Tk}\right)$$

说明：1) 缺陷生成能 $E$ 对缺陷浓度的影响

$E$ 小，缺陷易形成

2) 温度对缺陷的影响

温度越高缺陷越容易形成

3) 不同晶系的晶体，不同的缺陷占优势

4) 正负离子成对出现，根据概率乘法

$W = W_M \cdot W_X$  所以有

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2Tk}\right)$$



晶体具有空位平衡浓度时的自由能增量

$$(\Delta F)_e = NkT \ln [N / (N + n_e)] < 0$$

由此，当晶体中存在平衡浓度的空位时，不但不增加晶体的自由能反而可以最大限度的降低其自由能。从这个意义上讲，空位是热力学稳定的晶体缺陷。

同理可得间隙原子的平衡浓度表达式，即

$$C_e = A \exp \left( - E_i / (kT) \right)$$

$C_e$ ：间隙原子的平衡浓度； $A$ ：振动熵项； $E_i$ ：间隙原子形成能。由于 $E_i$ 较大，在相同温度下间隙原子比空位平衡浓度小得多，通常可以忽略不计。一般情况下，金属晶体点缺陷主要指空位。

Calculate the equilibrium number of vacancies per cubic meter for copper at  $1000^{\circ}\text{C}$ . The energy for vacancy formation is  $0.9\text{eV/atom}$ , the atomic weight and density (at  $1000^{\circ}\text{C}$ ) for copper are  $63.5\text{g/mol}$  and  $8.4\text{g/cm}^3$ , respectively.

**Solution:**

$$N = \frac{N_A \rho}{A_{\text{Cu}}}$$
$$= \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})(8.4 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{63.5 \text{ g/mol}}$$
$$= 8.0 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3$$

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$
$$= (8.0 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3) \exp\left[-\frac{(0.9 \text{ eV})}{(8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(1273 \text{ K})}\right]$$
$$= 2.2 \times 10^{25} \text{ vacancies/m}^3$$

### （三）、点缺陷的运动和作用

1.为克服能垒需要迁移能

2.空位遇间隙原子复合

### （四）、过饱和点缺陷：超过平衡浓度的点缺陷

1.淬火

2.辐照

3.塑性变形



## (五). 原子缺陷所用的记号-克罗格·明克符号

### 1. 晶格空位

$V_M$  M-原子空位所占位置

$V_X$  M金属 X卤族

例  $V_{Na}$ 表示缺了一个 $Na^+$ 和一个电子

### 2. 填隙原子

$M_i$   $X_i$

### 3. 错放原子

$M_M$

### 4. 自由电子

$e'$   $h^+$

### 5. 带电缺陷

### 6. 缺陷平衡方程

## 缺陷反应方程

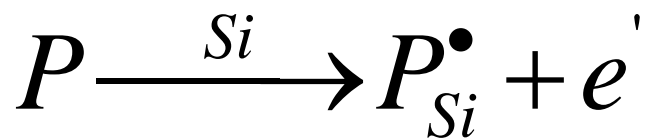
1) 原子取代



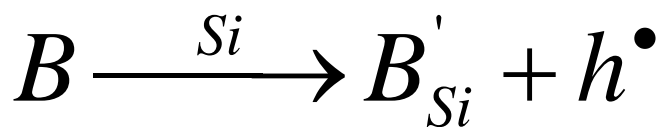
2) 离子取代



3) 填隙位置



N型半导体，电子作为载流子



P型半导体，空穴作为载流子

## 第二节 位错的结构

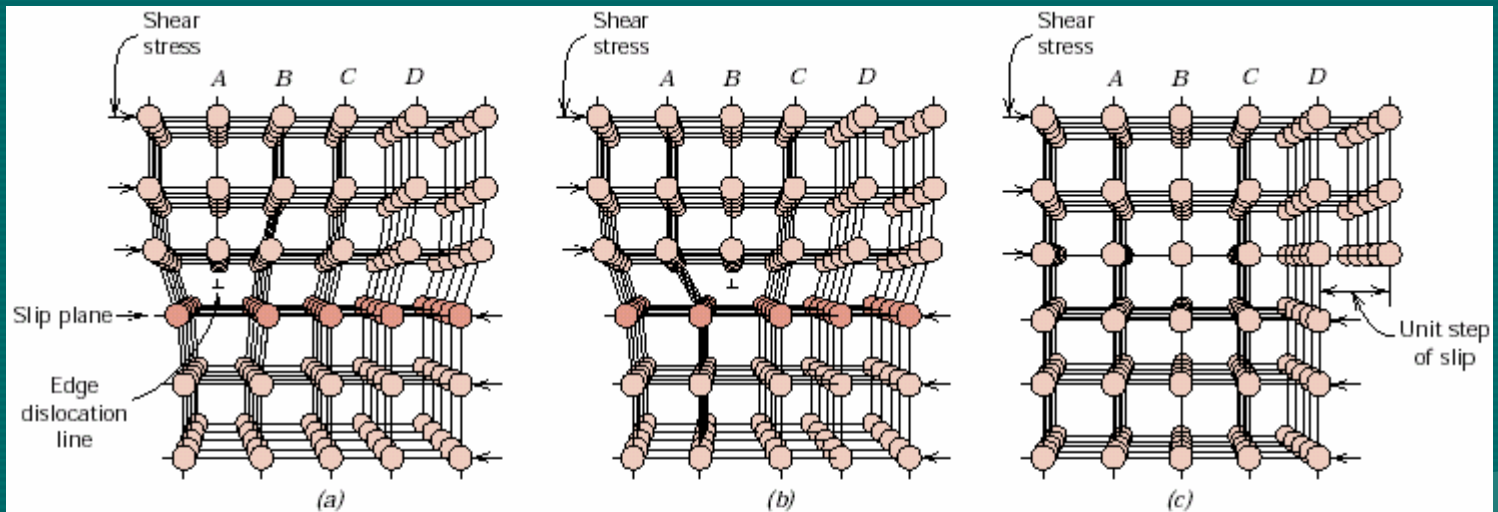
### 一、位错的形成和分类

#### 1. 位错研究的由来

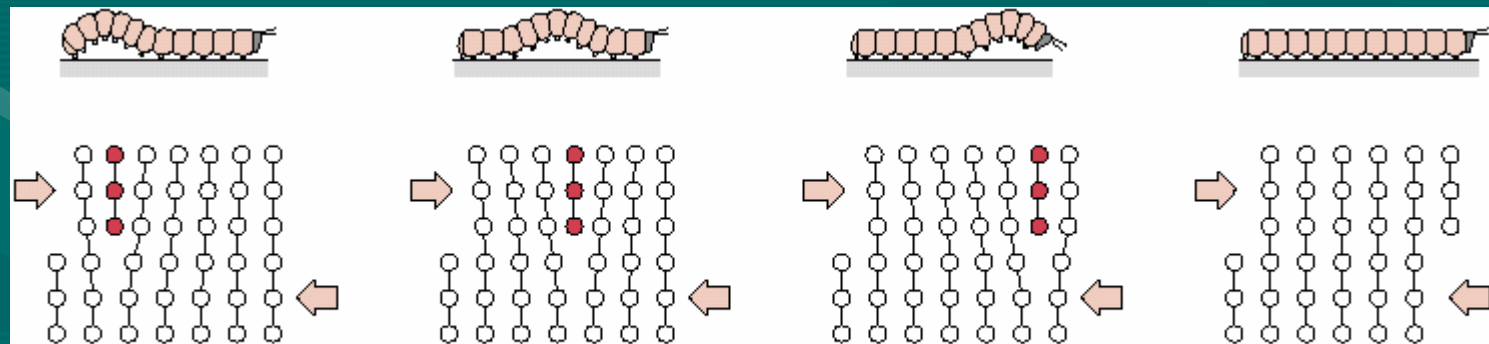
a) 虎克定律

b) 材料的理论强度

c) 位错的提出



**FIGURE 8.1** Atomic rearrangements that accompany the motion of an edge dislocation as it moves in response to an applied shear stress. (a) The extra half-plane of atoms is labeled A. (b) The dislocation moves one atomic distance to the right as A links up to the lower portion of plane B; in the process, the upper portion of B becomes the extra half-plane. (c) A step forms on the surface of the crystal as the extra half-plane exits. (Adapted from A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153.)



**FIGURE 8.3** Representation of the analogy between caterpillar and dislocation motion.



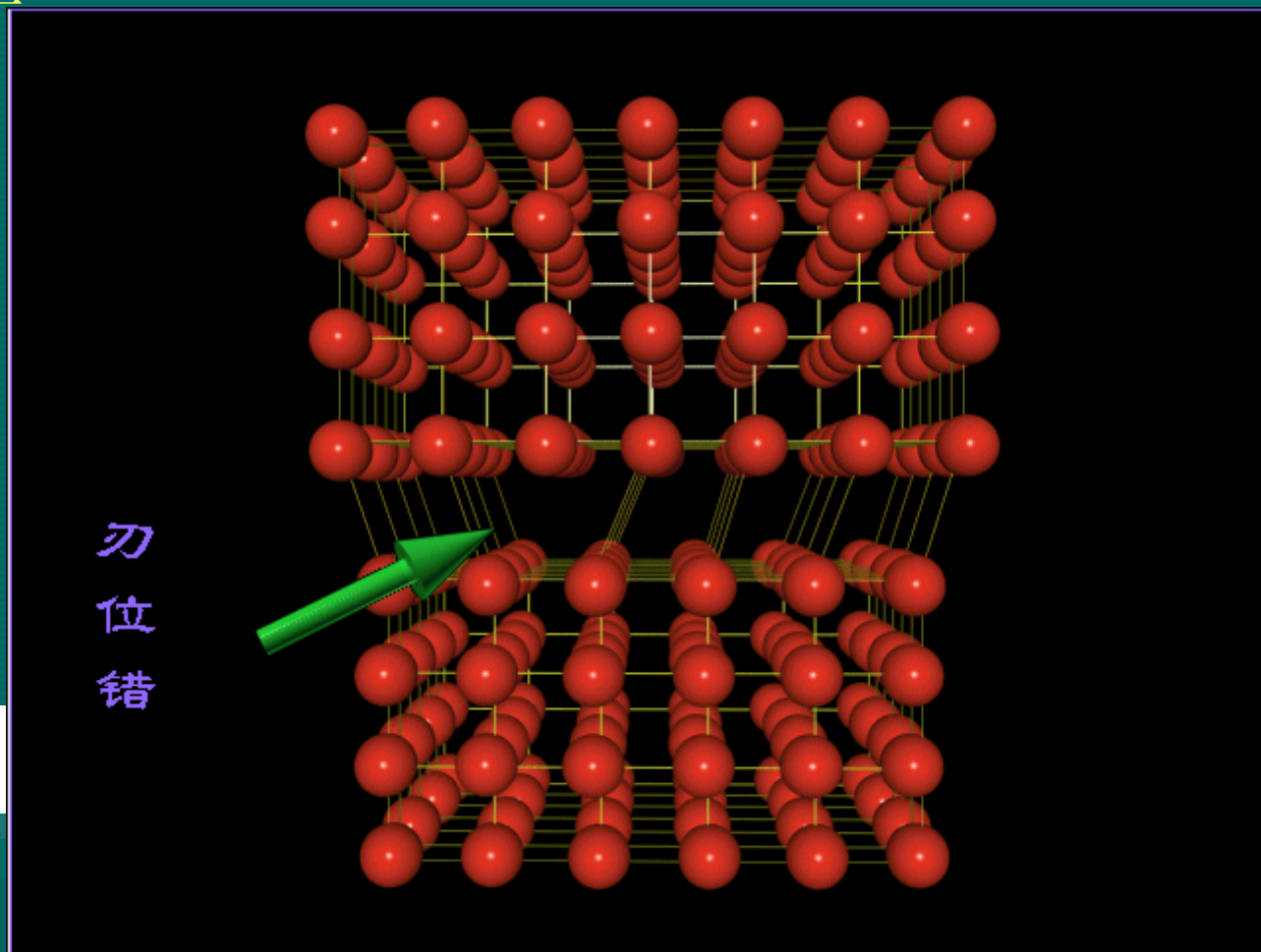
## 2、位错的类型

### 1). 刃型位错

已滑移部分和未滑移部分的分界线

多余半原子面

符号：正  
负

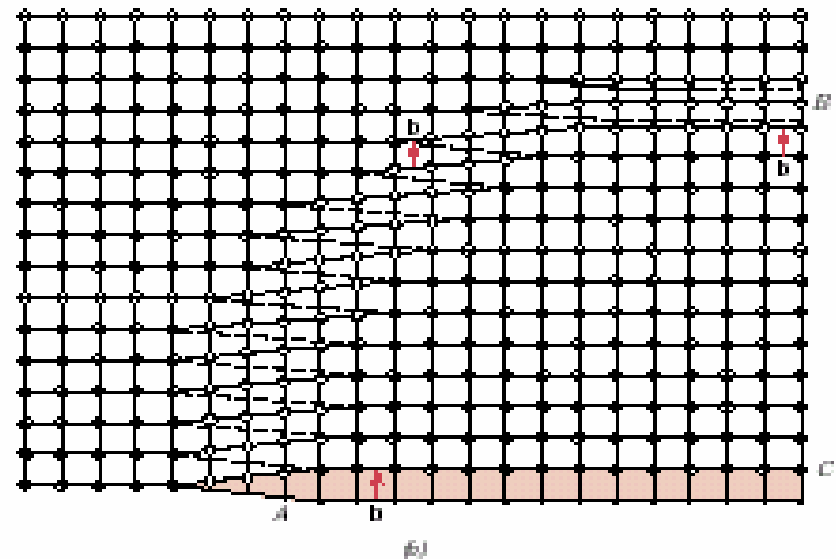
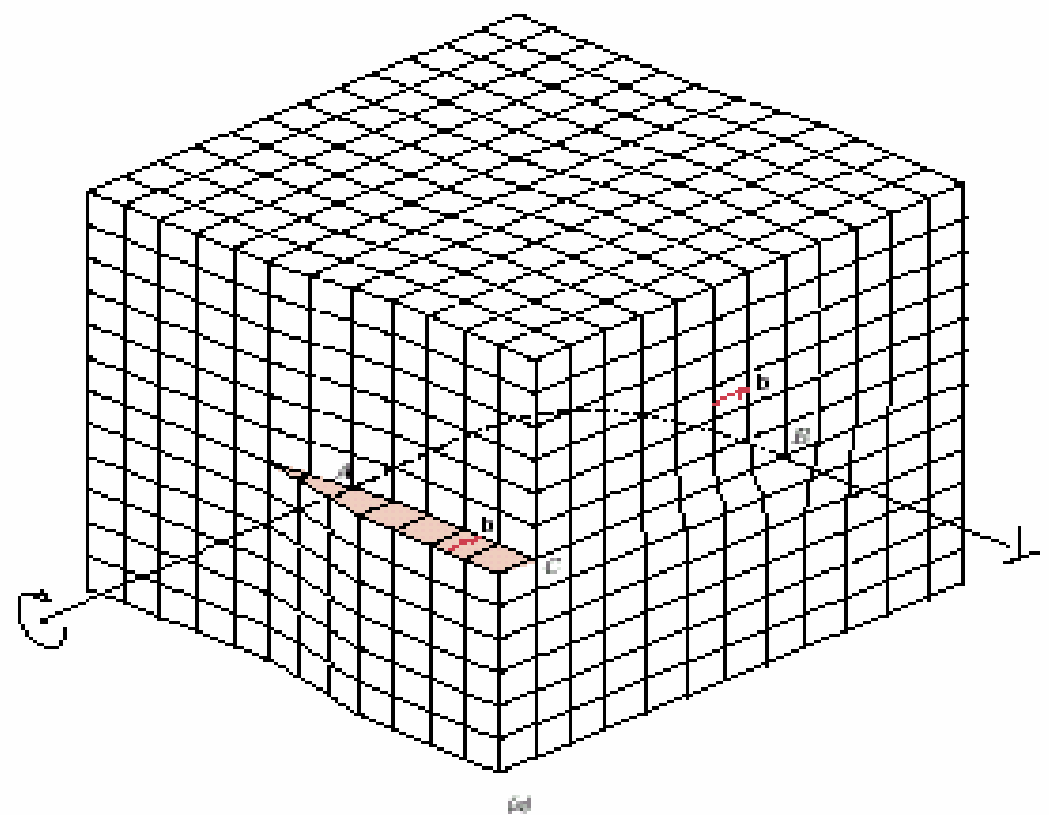


Edge dislocation



### 3) 混合位错

**FIGURE 5.9** (a) Schematic illustration of a crystal that has a mixed dislocation in perspective, where open circles denote atom positions above the slip plane. Solid circles, atom positions below. At point *A*, the dislocation is pure screw, while at point *B*, it is pure edge. For regions in between where there is curvature in the dislocation line, the character is mixed edge and screw. (Figure (b) from W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.)



## 二、位错的基本理论

### 1. 滑移矢量

1939年Burger J.M.提出用滑移矢量表示晶体畸变的方法，**b** 称为**柏氏矢量**

柏氏矢量的模  $|b|$  表征位错强度

1). 柏氏矢量的确定方法——柏氏回路

2). 柏氏矢量的表示方法

在立方晶系中  $b = ka[uvw]$   $|b| = ka(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2}$

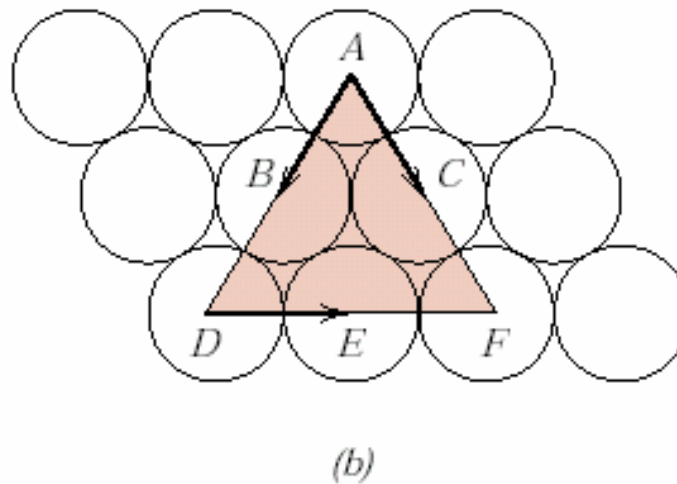
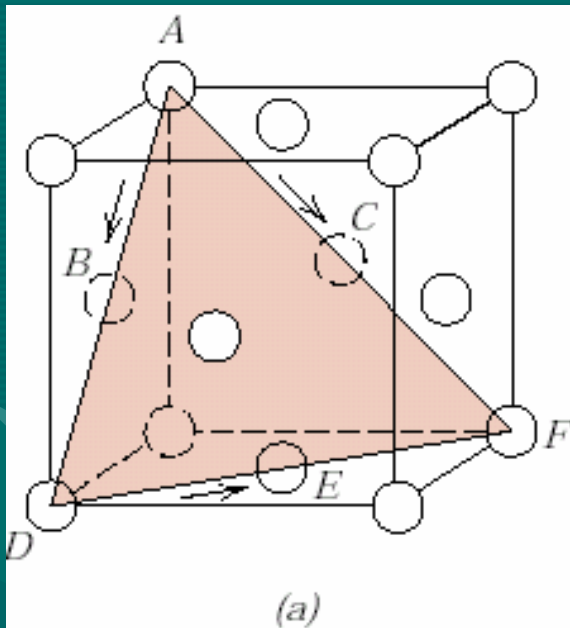
$$b = \frac{1}{3}a[1\bar{1}1] + \frac{1}{6}a[112] = \frac{1}{2}a[110]$$

# 滑移体系: Slip system

面心立方 { 滑移面  $\{111\}$   
滑移方向  $\langle 110 \rangle$

slip plane

slip direction



**FIGURE 8.6** (a) A  $\{111\}\langle 110 \rangle$  slip system shown within an FCC unit cell. (b) The (111) plane from (a) and three  $\langle 110 \rangle$  slip directions (as indicated by arrows) within that plane comprise possible slip systems.

$$\vec{b} = \left[ \frac{\bar{a}}{2} \frac{a}{2} 0 \right] = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$$

模

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

体心立方滑移系  $\left\{ \begin{array}{l} \{110\} \\ \langle 111 \rangle \end{array} \right.$  p368

密排六方滑移系  $\left\{ \begin{array}{l} \{0001\} \\ \langle 11\ 2\ 0 \rangle \end{array} \right.$

## 2. 柏氏回路和柏氏矢量

不连续变化

(1) 方向有限 (2) 大小并非无穷小 (3) 位错强度



## 2. 柏氏矢量的守恒性:

一个柏氏矢量是固定不变的

三个推论:

1. 一条位错线只有一个柏氏矢量

2. 流向节点的各位错的柏氏矢量的和等于流出的总和

3. 位错线不能终止于晶体内部

{ 环;  
相交;  
表面.

### 3. 柏氏矢量的意义

1. 与其它缺陷的区别,  $\vec{b}$  不为零的缺陷就是位错.

2. 与应力场有关, 表示畸变量的大小和方向

3. 标志位错的性质:  $\vec{b} \perp$  位错线, 刃位错

$\vec{b} \parallel$  位错线, 螺位错

$$\vec{b} = \vec{b}_i + \vec{b}_j$$

混合位错

## 4.位错密度

位错的研究方法 { X射线形貌, 缀饰法,  
腐蚀法, 电子显微镜

位错密度

$$\rho = \frac{L}{V},$$

L 位错线总长度

V 晶体体积

$$\rho = \frac{nL}{SL} = \frac{n}{S}$$

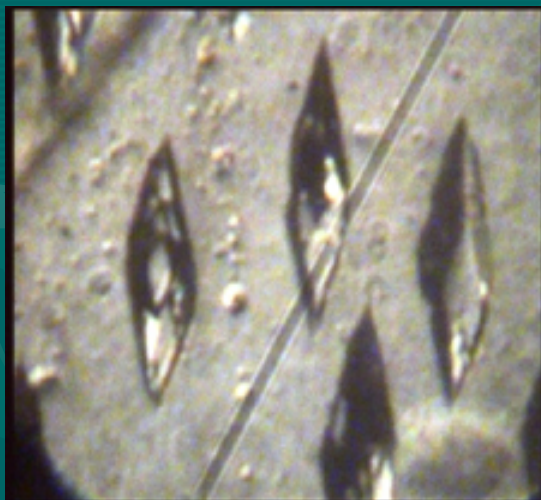
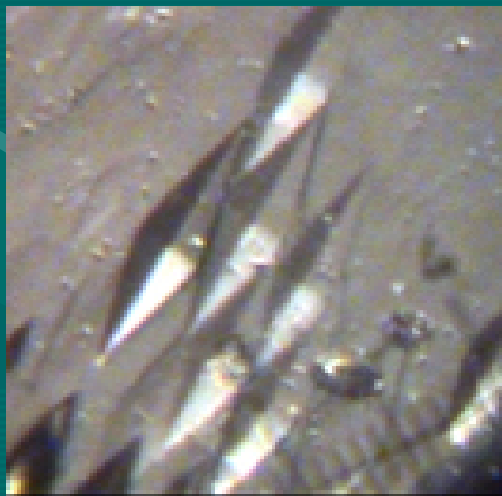
单位面积位错露头



$\text{GdVO}_4$  (100) 面上的位错蚀像  $12.5 \times 10$

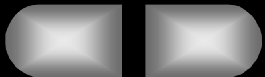
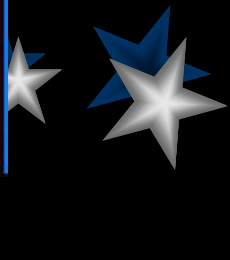


$\text{GdVO}_4$  (001) 面上的位错蚀像  $12.5 \times 10$



$\text{ZnWO}_4$  单晶的位错蚀像 (010)

## YAG (111) 晶面的位错蚀像



# 第三节 位错的运动

## 一、作用在位错上的力 讨论

(1) 作用于单位长度位错线上的力

(2) 垂直于位错线, 且由已滑移区指向未滑移区, 力的方向为位错线上各点的法线

(3) 作用于位错线上的力: 一般认为均匀且处处相等

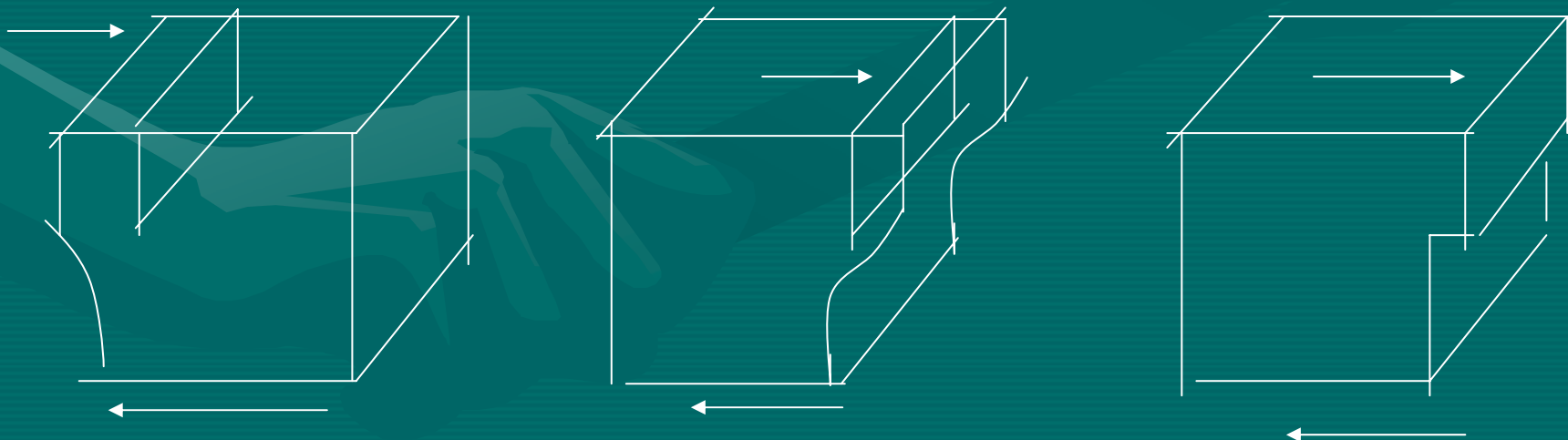
## 二、位错的运动

### 1. 位错的滑移

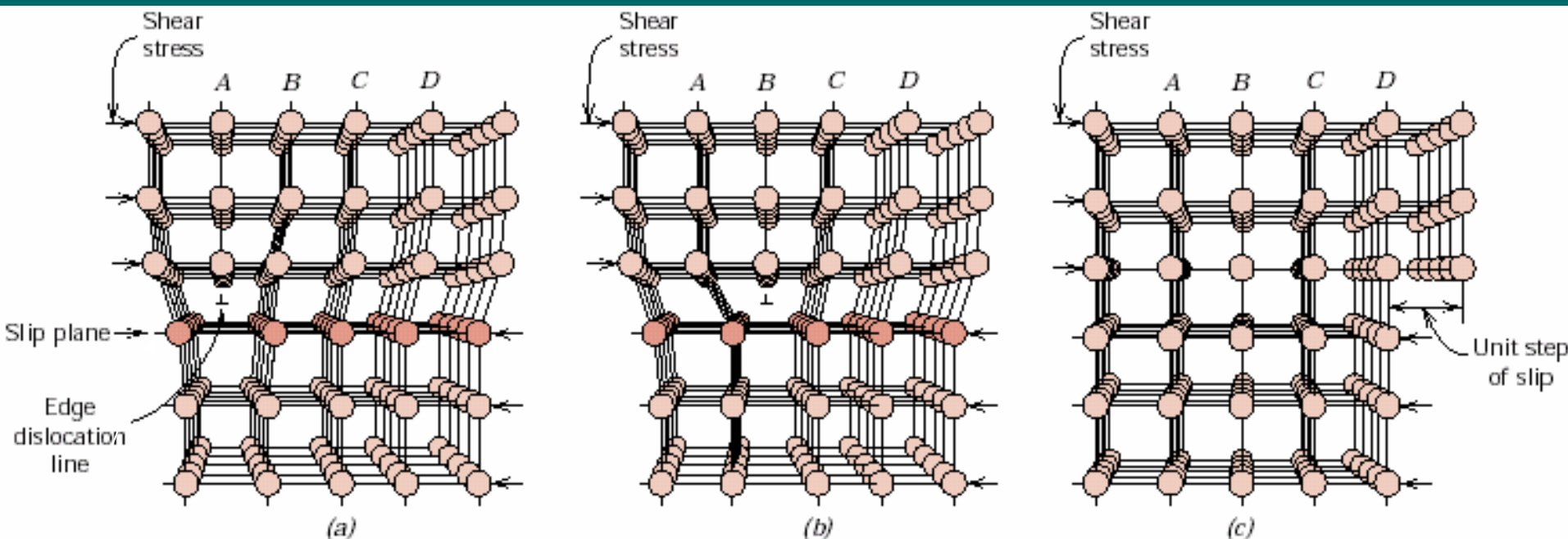
#### (1) 刃位错的滑移

**位错**滑移面(可滑移面):由位错线和柏氏矢量决定

**晶体**滑移面(易滑移面):指原子密排面





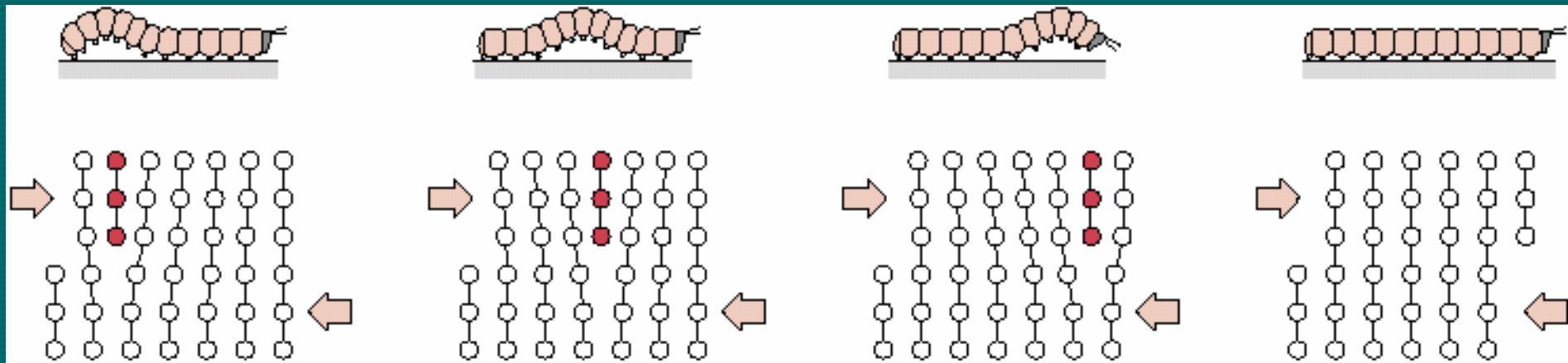


**FIGURE 8.1** Atomic rearrangements that accompany the motion of an edge dislocation as it moves in response to an applied shear stress. (a) The extra half-plane of atoms is labeled A. (b) The dislocation moves one atomic distance to the right as A links up to the lower portion of plane B; in the process, the upper portion of B becomes the extra half-plane. (c) A step forms on the surface of the crystal as the extra half-plane exits. (Adapted from A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153.)



## (2)螺位错滑移

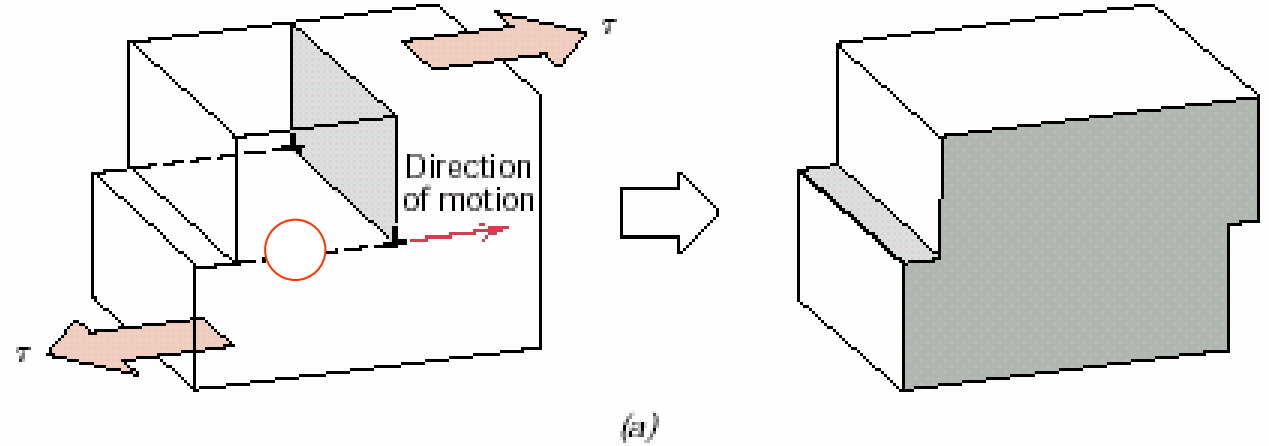
**交滑移:** 螺位错在某一滑移面上的滑移受阻时,位错可离开原滑移面到与其相交的其它滑移面上继续滑移,称为交滑移。



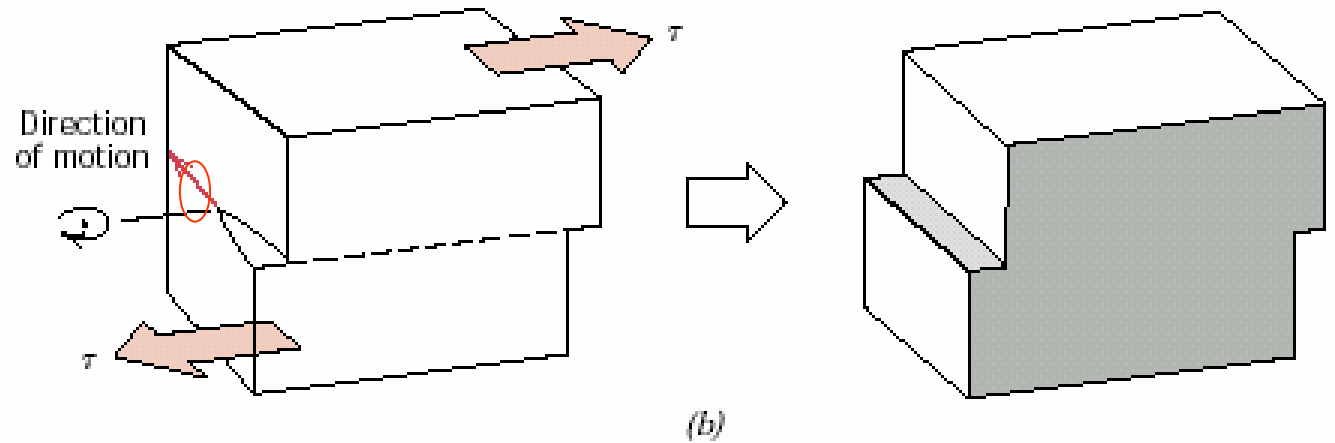
**FIGURE 8.3** Representation of the analogy between caterpillar and dislocation motion.

## 刃位错的运动

## (b) 刃位错



## (b) 螺位错 screw dislocation



**FIGURE 8.2** The formation of a step on the surface of a crystal by the motion of (a) an edge dislocation and (b) a screw dislocation. Note that for an edge, the dislocation line moves in the direction of the applied shear stress  $\tau$ ; for a screw, the dislocation line motion is perpendicular to the stress direction. (Adapted from H. W. Hayden, W. G. Moffatt, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 70. Copyright © 1965 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

### (3)混合位错滑移

2.刃位错的攀移          climb of dislocation

垂直于滑移面的运动

通过原子扩散来实现,向上正攀移向下负攀移

位错攀移: 晶体体积变化,称为非守恒运动

位错滑移: 晶体体积不发生变化,称为守恒运动

**螺位错没有攀移**