

## 第二章 晶体的不完整性

第一章介绍了各种晶体的结构。晶体的内部原子、离子或分子等质点有规律的沿三度空间呈有序的、无限周期重复性的排列。晶体中质点的这种排列，造成了质点间势场也具有严格的周期性，这样的晶体是理想晶体，这样的晶体结构是理想晶体结构。但是在实际晶体中原子的排列不可能这样规则和完整，而是或多或少地存在着偏离理想结构的区域，出现了不完整性，通常把这种偏离完整性的区域称为晶体缺陷。譬如，在通常情况下陶瓷和金属都是由许多不同取向的晶粒聚集成所谓多晶体，各晶粒相互之间存在着晶界，晶界处原子的规则排列也必然破坏。这样从整体来看就破坏了点阵结构的完全有序的、周期重复性的排列，这些都导致了晶体的不完整性；即使近乎完整的单晶或晶粒，其中每每存在位错或微裂缝，何况物质的纯度不可能达到绝对纯。换句话说，晶体中总有杂质掺入，这些杂质原子在晶体内部结构中占的位置，就破坏了质点排列的周期性，造成和理想晶体的偏离。还有，晶体中的原子实际上并非固定不动，而是以各自的平衡位置为中心不停地作热振动。随着温度升高，原子热振动振幅和频率都将增大，由于各个原子的热振动能量不同且每个原子的热振动能量在不同的瞬间也不同，当某些原子振动的能量高到足以克服周围原子的束缚时，原子便可能脱离原来平衡位置，从而引起局部晶体结构的不完整性。凡是像以上种种偏离晶体构造中质点周期重复性排列的因素，严格地说，造成晶体点阵结构的周期势场畸变的一切因素，我们称它为晶体缺陷。

晶体中缺陷的存在，会严重影响着晶体性质。有些是决定性的，例如半导体的导电性质几乎完全是由外来的杂质原子和缺陷存在所决定。其他如许多离子晶体的颜色都是来自缺陷。晶体的发光差不多都和杂质的存在有关。此外，材料的强度，材料的烧结和固相的反应以及金属的塑性等等都和晶体中缺陷的存在有关。缺陷的产生与晶体的生成条件、晶体中原子的热运动、对晶体进行的加工过程、掺杂以及其他因素（如辐照）的作用等有关。在晶体中，缺陷并不是静止地、稳定不变地存在着，而是随着各种条件的改变而不断变动的，有些缺陷可以产生、发展、运动和交互作用，而且能合并和消失。

必须指出的是，晶体中虽有缺陷存在，从总的来看其结构仍然保持着规律性，仍可认为是接近完整的；即使在像金属中存在严重塑性变形的情况下，晶体中位置偏移很大的原子数目平均来说仍然只占非常小的一部分。因此，晶体缺陷仍可以用相当确切的几何图象来描述。

根据晶体缺陷的几何形态特征，可以将它们分成三大类：

(1) 点缺陷。其特点是在  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  三个方向上的尺寸都很小（相当于原子的尺寸），例如空位，间隙原子和杂质原子等。这种缺陷有时也称零维缺陷。

(2) 线缺陷。其特点是在两个方向上的尺寸很小，另一个方向上的尺寸相对很长，故也称一维缺陷，如位错。

(3) 面缺陷。其特点是在一个方向上的尺寸很小，另外两个方向上的尺寸很大，故也称二维缺陷，例如晶界、相界、孪晶界和堆垛层错等。

## 第一节 点 缺 陷

### 一、点缺陷的类型

理想晶体中的一些原子被外界原子所代替，或者在晶格间隙中掺入原子，或者留有原子空位，破坏了有规则的周期性排列，引起质点间势场的畸变。这样造成的晶体结构不完整，仅仅局限在原子位置，称作点缺陷。点缺陷主要有如下几类：(1) 热缺陷，主要是产生了空位和间隙原子；(2) 组成缺陷，即掺入了杂质离子；(3) 电子缺陷，电子的能量状态发生了变化；(4) 非化学计量结构缺陷，由化合物的非化学计量引起空位和间隙原子，常伴有电荷的转移。

#### (一) 热缺陷

当晶体的温度高于绝对零度时，位于点阵结点上的原子并非静止的，而是以其平衡位置为中心吸收热能而作热振动，离开结构中的理想位置。然而，这种移动距离相当小，这是由于在移开过程中，它又受到原子间吸引力的作用，促使这个原子恢复到原来位置。因此，原子最终的运动形式是围绕一个平衡位置的振动。显然，这个平衡位置和理想晶格的位置相当。温度愈高，平均热能越大，振动的振幅也增大。但是，我们知道，相应一定温度的热能是指原子的平均动能。实际中，晶体内各原子所占有的能量是按照麦克斯威尔—波兹曼能量分布律分配能量的，可以大于或小于原子的平均动能。也就是说，它是一个能量起伏的过程，也叫热起伏。显然，其中有某些原子的能量比原子的平均动能大，如果它的能量足够大，甚至可以脱离它的平衡位置，则在原来的位置上形成了一个空位。因此，温度高于绝对零度时，由于热运动，晶体中总有一些原子要离开它的平衡位置，造成缺陷。这种型式的缺陷称为热缺陷。

热缺陷有两种主要形态。一种是一些具有能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到格子点的间隙中，形成间隙离子，而原来位置上形成空位，称弗伦克尔缺陷，如图 2-1 (a)。另一种是固体表面层的原子，获得较大能量，但是它的能量还不足以使它蒸发出去，只是移

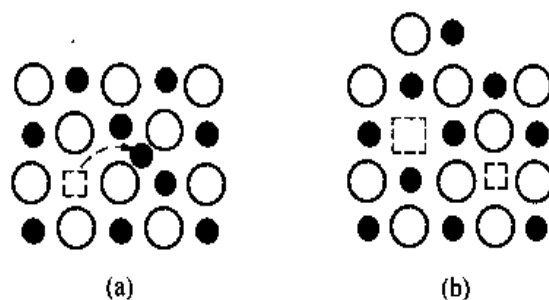


图 2-1

(a) 弗伦克尔缺陷；(b) 肖特基缺陷

到表面外新的位置上去，而留下原来位置形成空位。这样，晶格深处的原子，就依次填入，结果表面上的空位逐渐转移到内部去。这种型式的缺陷称肖特基缺陷，如图 2-1 (b) 所示。对于弗伦克尔缺陷，间隙原子和空格点是成对产生，晶体的体积不发生改变；而肖特基缺陷使晶体体积增加。

上述热缺陷是一种位置缺陷，也即原子或离子离开了自己原有的位置而处在其他位置上。位置缺陷除了以上两种外，还有其他形式的缺陷存在，例如间隙离子从晶格表面跑到内部去，这样的缺陷就只有间隙原子而无空位了。另外，也可能有几个空位同时合并在一起的缺陷。在晶体中，几种缺陷可以同时存在，但通常有一种是主要的。一般说，正负离子半径相差不大时，肖特基缺陷是主要的。两种离子半径相差大时弗伦克尔缺陷是主要的。

## (二) 组成缺陷

杂质原子或叫掺杂原子，其量一般少于 0.1%，进入晶体后，因杂质原子和本征原子的性质不同，故它不仅破坏了原子有规则的排列，而且使杂质离子周围的周期势场发生改变，从而形成缺陷。

杂质原子可分间隙杂质原子及置换杂质原子两种。前者是杂质原子跑到本征原子点阵间隙中，后者则是杂质原子替代了本征原子（如图 2-2）。

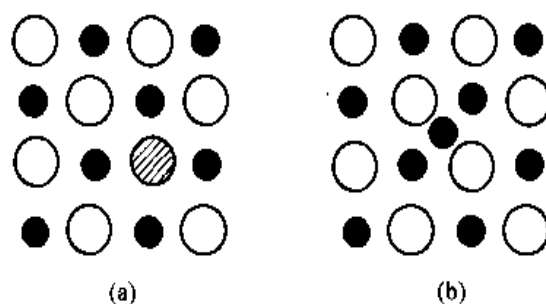


图 2-2

(a) 置换型杂质；(b) 间隙型杂质

## (三) 电荷缺陷

有些化合物由于热能作用或其他能量传递过程，使得其电子得到能量而被激发到高能状态，此时在电子原来所处的能量状态相当于留下了一个电子空穴，带正电荷。这样虽未破坏原子排列的周期性，但是由于子孔穴及电子带正和负电荷，因此在它们附近形成了一个附加电场，引起周期势场的畸变，造成了晶体的不完整性，称电荷缺陷。

## (四) 非化学计量结构缺陷

一些易变价的化合物，在外界条件的影响下，很容易形成空位和间隙原子，造成组成上的非化学计量化，这主要是由于它能够比较容易地通过自身的变价（电荷转移）来平衡由组成的非化学计量化而引起的电荷不中性。这种由组成非化学计量造成的空位、间隙原子以及电荷转移引起了晶体内势场的畸变，使晶体的完整性遭到破坏，也即产生了缺陷。所以，由于化学组成明显地随着周围气氛、性质和压力大小的变化而变化，使组成偏离化学计量而引起的晶体的不完整性，即所谓的非化学计量缺陷。

点缺陷在实践中有重要意义。在材料工艺中，有大量的烧成、烧结和固相反应过程，这些过程是和原子在晶体内或表面上的运动有关的，通常缺陷能加速这些过程。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。杂质原子还能使金属的腐蚀加速和延缓等。

## 二、点缺陷的反应与浓度平衡

### (一) 热缺陷

热缺陷是由于热起伏引起的，在热平衡条件下，热缺陷的多少仅和晶体所处的温度有关。晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变，使晶体内能升高，增大了晶体的热力学不稳定性；另一方面，由于增大了原子排列的混乱程度，并改变了其周围原子的振动频率，又使晶体的熵值增大，而熵值越大，晶体就越稳定。由于存在着这两个互相矛盾的因素，晶体中的点缺陷在一定温度下必然有一平衡的数目。故在某一温度下，热缺陷的数目可以用热力学中自由焓的最小原理来进行计算，现举肖特基缺陷为例。

设构成完整的单质晶体的原子数为  $N$ ，在温度  $T$  K 时形成  $n$  个孤立空位，而每个空位的形成能是  $\Delta E_v$ 。相应这个过程的自由焓变化为  $\Delta G$ ，热焓的变化为  $\Delta H$ ，熵的变化为  $\Delta S$ ，则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta E_v - T\Delta S \quad (2-1)$$

其中熵的变化分为两部分。一部分是由于晶体中产生缺陷所引起的微观状态数的增加而造成的，称组态熵或混和熵  $\Delta S_c$ 。根据统计热力学， $\Delta S_c = k_B \ln W$ 。式中  $k_B$  是波兹曼常数； $W$  是热力学几率，它是指  $n$  个空位在  $n + N$  个晶格位置中可区别的不同排列方式时的总数目。即

$$W = C_{n+N}^n = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (2-2)$$

另一部分是振动熵  $\Delta S_v$ ，是由于缺陷产生后引起周围原子振动状态的改变而造成的，它和空位相邻的晶格原子的振动状态有关系。若每个原子振动具有相同频率  $\nu$ ，由于热缺陷存在，使和空位相邻原子的振动频率改变成  $\nu'$ ，每个空位相邻的原子数是  $Z$ ，则  $\Delta S_v = k_B Z \ln(\nu'/\nu)$ 。

$$\Delta G = n\Delta E_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (2-3)$$

当平衡时， $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 。当  $x \gg 1$ ，根据斯特令公式  $\ln x! = x \ln x - x$  或  $\frac{d \ln x!}{dx} = \ln x$ ，求出

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta E_v - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0 \quad (2-4)$$

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2-5)$$

当  $n \ll N$ ，有

$$n = N \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2-6)$$

$\Delta G_f$  是空穴形成的自由焓，从该式可见，空穴随温度升高而呈指数增加。其他缺陷也可得出类似结果。

表示缺陷的符号，目前采用得最广泛的是克罗格-明克符号。通常以  $V_k^l$  表示空位， $M_k^l$  表示所讨论的原子（离子）， $e^l$  表示电子， $h^l$  表示空穴。其中下标  $k$  表示空位或原子所在的位置，一般以  $i$  表示处于间隙位，以某个原子的名称表示处在这一原子的位置；上标  $l$  表示所讨论原子或空位所带的电荷，一般以撇“'”表示负电荷，以点“·”表示正电荷，有时以“ $x$ ”表示中性，一“撇”或一“点”表示一价，二“撇”或二“点”表示二价，以此类推。因此，对应的有关缺陷可以用符号表示为：(1) 原子空位—— $V_M$ ；(2) 间隙原子—— $M_i$ ；(3) 置换原子—— $M_{M_2}$ ，这表示了  $M_2$  位置上的原子被  $M$  所置换；(4) 自由电子及电子空穴—— $e'$  和  $h^+$ ；(5) 带电缺陷—— $V_M'$  和  $V_X^+$ ，分别为正离子  $M$  和负离子  $X$  带一价电荷的空位； $M_{M_2}'$  和  $M_{M_2}^+$  表示  $M$  置换  $M_2$  后分别带一价正电荷和一价负电荷的情况；(6) 错位缺陷—— $M_X$ ，指正离子  $M$  置换了  $X$  位的负离子，这种缺陷一般很少出现。

在处理缺陷时，可以把缺陷看作化学物质，也即晶体的缺陷在一定条件下会像化学反应似地发生反应，所以根据化学平衡的观点，缺陷的形成可以用类似的化学反应式来表示，也可以将质量作用定律的概念等用于缺陷反应。

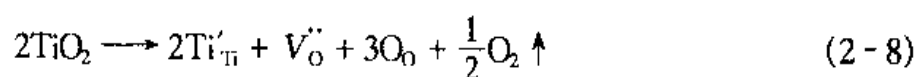
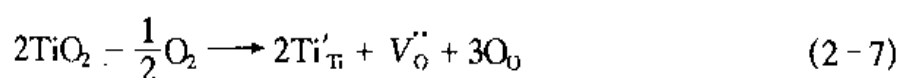
在写缺陷反应方程式时，必须遵守以下的基本原则：

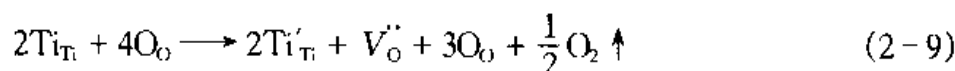
(1) 位置关系。在化合物  $M_aX_b$  中， $M$  位置的数目必须永远与  $X$  位置的数目成一个正确的比例。例如在  $MgO$  中， $Mg:O=1:1$ ；在  $Al_2O_3$  中  $Al:O=2:3$ 。只要保持比例不变，每一种类型的位置总数可以改变。如果在实际晶体中， $M$  与  $X$  的比例，不符合位置的比例关系，表明存在缺陷。例如在  $TiO_2$  中， $Ti$  与  $O$  位置之比应为  $1:2$ ，而实际晶体中是氧不足，即  $TiO_{2-x}$ ，那么在晶体中就生成氧空位。

(2) 位置增殖。当缺陷发生变化时，有可能引入  $M$  空位  $V_M$ ，也有可能把  $V_M$  消除。当引入空位或消除空位时，相当于增加或减少  $M$  的点阵位置数。但发生这种变化时，要服从位置关系。能引起位置增殖的缺陷有： $V_M$ 、 $V_X$ 、 $M_M$ 、 $M_X$ 、 $X_M$ 、 $X_i$  等。不发生位置增殖的缺陷有： $e'$ 、 $h^+$ 、 $M_i$  等。例如晶格中原子迁移到晶体表面，在晶体内部留下空位时，增加了位置的数目；当表面原子迁移到晶体内部填补空位时，减少了位置的数目。

(3) 质量平衡。和在化学方程中一样，缺陷方程的两边必须保持质量平衡。这里必须注意，缺陷符号的下标只是表示缺陷的位置，对质量平衡没有作用。

(4) 电中性。晶体必须保持电中性，只有电中性的原子或分子才可以和被研究的晶体外的其他相进行交换。在晶体内部，中性粒子能产生两个或更多的带异号电荷的缺陷。电中性的条件要求缺陷反应两边具有相同数目的总有效电荷，但不必等于零。例如， $TiO_2$  中失去部分氧，生成  $TiO_{2-x}$  的反应可写为





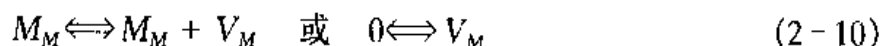
方程表示, 氧气以电中性的氧分子的形式从  $\text{TiO}_2$  中逸出, 同时, 在晶体内产生带正电的氧空位和与其符号相反的带负电荷的  $\text{Ti}'_{\text{Ti}}$  来保持电中性, 方程两边总有效电荷都等于零。

(5) 表面位置。表面位置不用特别表示。当一个  $M$  原子从晶体内部迁移到表面时,  $M$  位置数增加。例如  $\text{MgO}$  中  $\text{Mg}$  离子从内部迁移到表面, 在内部留下空位时,  $\text{Mg}$  离子的位置数目增大。

这些规则在描述固溶体的生成, 非化学计量化合物的反应中是很重要的。

下面具体讨论相关缺陷的缺陷平衡方程:

(1) 肖特基缺陷。设单质  $M$  形成完整晶体, 用  $M_M$  表示在完整晶格的结点上的  $M$ ,  $V_M$  表示晶体内结点  $M$  处是空位。形成肖特基缺陷时, 晶体增加新结点, 写成如下反应式



上式的两侧都有  $M_M$ , 可以取消之, 用  $0$  代表完整晶体, 角注的字母表示完整晶体上的位置, 根据化学平衡原理, 若空位浓度用  $[V_M]$  表示, 则该式的平衡常数为

$$K_S = [V_M] \quad (2-11)$$

因为

$$\Delta G_f = -RT \ln K_S$$

故此

$$[V_M] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) \quad (2-12)$$

该式完全和式 (2-6) 相符, 只要式 (2-6) 的  $N$  取  $1 \text{ mol}$  就可得出同样结果, 这里  $\Delta G_f$  指摩尔自由焓。

若氧化物  $\text{MO}$  形成肖特基缺陷, 例如  $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  等, 空位用  $V_M$  和  $V_O$  表示, 则有



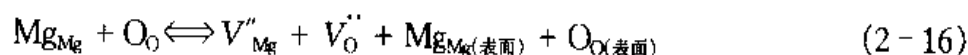
因此, 肖特基缺陷的平衡常数是

$$K_S = [V_M''] [V_O''] \quad (2-14)$$

$$K_S^{1/2} = [V_M''] = [V_O''] = \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{2kT}\right) \quad (2-15)$$

此处  $\Delta G_S$  是肖特基缺陷的形成自由焓。

对  $\text{MgO}$ , 镁离子和氧离子必须离开各自的位置, 迁移到表面或晶界上, 反应如下



方程 (2-16) 左边表示离子都在正常的位置上, 是没有缺陷的, 反应之后, 变成表面离子和内部的空位。因为从晶体内部迁移到表面上的镁离子和氧离子, 是在表面生成一个新的离子层, 这一层和原来的表面离子层并没有本质的差别, 因此对肖特基缺陷反应方程 (2-16) 可以写成

$$0 \rightleftharpoons V''_{\text{Mg}} + V''_{\text{O}} \quad (2-17)$$

根据式 (2-14) MgO 中肖特基缺陷平衡可以写成

$$K_S = [V''_{\text{Mg}}][V''_{\text{O}}] \quad (2-18)$$

(2) 弗伦克尔缺陷。弗伦克尔缺陷可以看作是正常格点离子和间隙位置反应生成间隙离子和空位的过程，弗伦克尔缺陷反应可以写成

$$M_M = M_i'' + V''_M \quad (2-19)$$

平衡常数 
$$K_F = \frac{[V''_M][M_i'']}{[M_M]} \quad (2-20)$$

若缺陷浓度低时，则  $M_M \gg [M_i'']$ ， $M_M \gg [V''_M]$ 。若摩尔数  $M_M$  接近于 1，式(2-20)变成

$$K_F = [V''_M][M_i''] \quad (2-21)$$

与肖特基缺陷类似，弗伦克尔缺陷的平衡常数也可表示为

$$K_F^{\frac{1}{2}} = [V''_M] = [M_i''] = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (2-22)$$

式中  $\Delta G_F$  是弗伦克尔缺陷的形成自由焓。

在 AgBr 中，弗伦克尔缺陷的生成可写成



根据质量作用定律可知

$$K_F = \frac{[\text{Ag}_i'] [V'_{\text{Ag}}]}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}] [V_i]} \quad (2-24)$$

令： $N$ ——在单位体积中正常格点总数；

$N_i$ ——在单位体积中可能的间隙位置总数；

$n_i$ ——在单位体积中平衡的间隙离子的数目；

$n_v$ ——在单位体积中平衡的空位的数目。

则式 (2-24) 可以写为

$$K_F = \frac{n_i n_v}{(N - n_v)(N_i - n_i)} \quad (2-25)$$

显然， $n_i = n_v$ 。如果缺陷的数目很小，那么  $n_i \ll N \approx N_i$ ，因而  $n_i^2 = N \cdot N_i K_F$ 。如果  $\Delta G_F$  为生成弗伦克尔缺陷的形成能，且反应过程中体积不变，则有

$$n_i = \sqrt{N \cdot N_i K_F} \approx N \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (2-26)$$

此式表示了弗伦克尔缺陷的浓度与缺陷生成能及温度的关系。

## (二) 组成缺陷和电子缺陷

杂质原子进入晶体后，破坏了原子有规则的排列，使杂质周围的周期势场发生改变，从

而形成缺陷。对不同的晶体，不同的条件，杂质的掺入可以在晶体中形成不同类型的缺陷。

例如，对硅晶体而言，当五价磷原子代替到四价硅原子的晶格中，形成 n 型半导体，它比硅晶体形成所需的共价键多了一个电子。在低温时，此额外电子保持在磷的附近，在热运动下，该电子易激发到导带中去。热能引起 P 原子离子化时，其反应如下



此处  $e'$  表示形成电荷缺陷，它的浓度设为  $[e']$ 。留下磷原子带有有效正电荷。这个缺陷反应的平衡常数是

$$K_e = \frac{[P_s^{\bullet}][e']}{[P_s]} \quad (2-28)$$

当三价硼离子代替晶格中硅原子，形成 p 型半导体。它比形成晶体共价键少一个电子，缺陷反应是

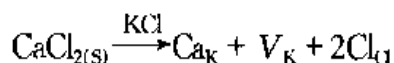


此处  $h^{\bullet}$  是指在价带上形成电荷缺陷的空穴， $[h^{\bullet}]$  是它的浓度，则此缺陷反应的平衡常数是

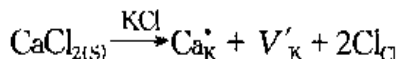
$$K_h = \frac{[B_s'][h^{\bullet}]}{[B_s]} \quad (2-30)$$

另外，在体系掺杂时，通过缺陷反应方程可以对缺陷形成进行分析，但最终还需通过实际判别才能确认。

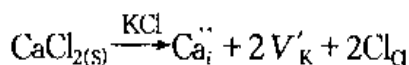
如  $CaCl_2$  在 KCl 中的溶解过程。考虑当引入一个  $CaCl_2$  分子到 KCl 中时，同时带进两个 Cl 原子和一个 Ca 原子。考虑置换杂质的情况，Cl 原子处在 Cl 的位置上，一个 Ca 原子处在 K 位置上。但作为基体的 KCl 中，K:Cl=1:1，因此，根据位置关系，一个 K 位置是空的，当作原子取代时有



其中  $\rightarrow$  号上面的 KCl 表示为溶剂，溶质  $CaCl_2$  进入 KCl 晶格。式中  $Ca_K$ 、 $V_K$  都是不带电的。实际上， $CaCl_2$  和 KCl 都是强离子性的材料，考虑到离子化，溶解过程可表示为



在离子晶体中，每种缺陷如果看作化学物质来处理，那么材料中的缺陷及其浓度就是带电的缺陷，但总有效电荷等于零，保持了晶体的电中性。上面两个过程都符合上述原则，再一种可能是 Ca 进入间隙位置，Cl 仍然在 Cl 位置，为了保持电中性和位置关系，产生两个 K 空位



上述三种过程都符合缺陷反应方程的规则。究竟那一种是实际上存在的，则需根据固溶体生成的条件及实际加以判别。



### (三) 非化学计量缺陷与色心

在普通化学中，定比定律认为，化合物中的不同原子的数量要保持固定的比例。但在实际的化合物中，有一些化合物，它们并不符合定比定律，负离子与正离子的比例，并不是一个简单的固定的比例关系，这些化合物称为非化学计量化合物。这是一种由于在化学组成上偏离化学计量而产生的缺陷。有些非化学计量缺陷能够形成“色心”，所谓色心是由于电子补偿而引起的一种缺陷。这种晶格缺陷，可分为四种类型：

#### 1. 负离子缺位，金属离子过剩

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  就会产生这种缺陷。分子式可以写为  $\text{TiO}_{2-x}$ ， $\text{ZrO}_{2-x}$ ，从化学计量的观点，在这种化合物中，正离子与负离子的比例是 1:2，但由于氧离子不足，在晶体中存在氧空位，使得金属离子与化学式量比较起来显得过剩。从化学的观点来看，缺氧的  $\text{TiO}_2$  可以看作是四价钛和三价钛氧化物的固体溶液，即  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  在  $\text{TiO}_2$  中的固溶体。也可以把它看作是为了保持电中性，部分  $\text{Ti}^{4+}$  降价为  $\text{Ti}^{3+}$ 。

必须注意的是，这种离子变价的现象总是和电子相联系的，也就是说， $\text{Ti}^{4+}$  是由于得到电子而变成  $\text{Ti}^{3+}$  的。但这个电子并不是固定在一个特定的钛离子上，而是容易从一个位置迁移到另一个位置。更确切地理解，可把它看作是在负离子空位的周围，束缚了过剩电子，以保持电中性。 $\text{TiO}_2$  晶体中，空位和周围离子的关系如图 2-3 所示。如前所述，氧空位是带电的，在氧空位上带有两个电子，这两个电子不同于一般的自由电子，它们是被空位束缚在空位周围的准自由电子。这种电子如果与附近的  $\text{Ti}^{4+}$  离子相联系， $\text{Ti}^{4+}$  就变成  $\text{Ti}^{3+}$ 。但这些电子并不属于某一个具体固定的  $\text{Ti}^{4+}$  离子，在电场的作用下，它可以从这个  $\text{Ti}^{4+}$  离子迁移到邻近的另一个  $\text{Ti}^{4+}$  上，而形成电子导电。所以具有这种缺陷的材料，是一种 n 型半导体。

一些晶体，如果用 X 射线， $\gamma$  射线，中子或电子辐照，往往会产生颜色。例如，金刚石用电子轰击，产生蓝色；石英在反应堆中用中子辐照以后，产生棕色。这些颜色的产生是由于辐照破坏晶格，并产生各种类型的点缺陷的缘故，这种晶格缺陷，也就是所谓的色心。色心产生的原因是在一定条件下，为了在产生缺陷的区域保持电中性，过剩电子或过剩正电荷（电子空穴）被束缚在缺陷的位置上，和原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样，在点缺陷上的电荷，也具有这样的一组能级，这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级。因而，在缺陷位置上也就能吸收一定波长的光。这样，材料就出现某种颜色。在许多情况下，把这种经过辐照而变色的晶体加热，能使缺陷扩散掉，使辐照破坏得到修复，晶体失去颜色。

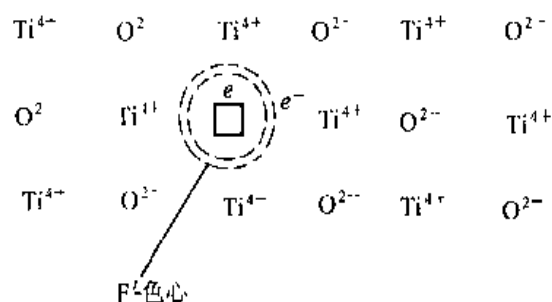


图 2-3  $\text{TiO}_2$  结构缺陷示意图

一个经详细研究的色心是 F 色心 (F-centre), 当卤素碱金属晶体在碱金属的蒸汽中加热, 然后快速淬火时, 就产生 F-色心, 例如, NaCl 在 Na 汽中加热, 得到黄棕色。当 NaCl 晶体被加热时, Na 扩散到晶体的内部, 以一种过剩的 Na 离子浓度存在, 但同时并没有过剩的 Cl 离子存在, 因此, 过剩的 Na 离子将伴随一个相应数目的氯离子空位。为了保持电中性, 从 Na 来的一个价电子被吸引到负离子空位上, 并在那里被捕获。因此 F-色心是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的, 也即捕获了电子的负离子空位。

F-色心如图 2-4 所示, 它是一个陷落电子中心 (a trapped-electron center), 也可以用反应式表示为



前面曾提到, 负离子空位带正电荷, 对于氯离子空位是带一个正电荷, 现在它又捕获了一个电子。因此, F-色心的构造很像一个氢原子。

根据上述的  $\text{TiO}_{2-x}$  结构缺陷 (图 2-3), 在氧空位上捕获两个电子, 成为一种色心, 这种色心称为  $F'$ -色心, 表示在这种色心上有两个准自由电子。色心上的电子能吸收一定波长的光, 使氧化钛从黄色变成蓝色直至灰黑色。这种存在氧空位的氧化钛是一种 n 型半导体, 不能作为介质材料使用。TiO<sub>2</sub> 的

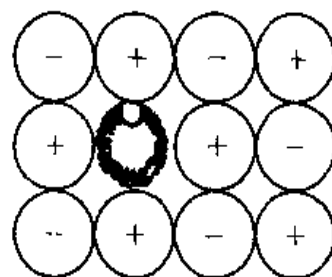


图 2-4 F-色心

非化学计量范围比较大, 可以从 TiO 到 TiO<sub>2</sub> 连续变化。对于 TiO<sub>2</sub> 失去氧变成 TiO<sub>2-x</sub> 的过程, 反应式如式 (2-7)、式 (2-8)、式 (2-9) 所示, 其中式 (2-9) 可等价



根据质量作用定律, 平衡时

$$K = \frac{[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}][P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[\text{O}_0]} \quad (2-33)$$

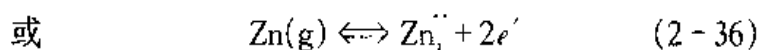
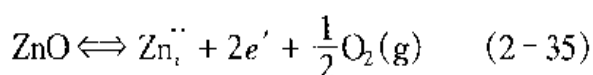
如果注意到晶体中氧离子的浓度基本不变, 而过剩电子的浓度比氧空位大两倍, 则可简化为

$$[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \propto [P_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{6}} \quad (2-34)$$

这说明氧空位的浓度和氧分压的 1/6 次方成反比。所以 TiO<sub>2</sub> 的非化学计量对氧压力是敏感的, 在烧结含有 TiO<sub>2</sub> 的陶瓷时, 要注意氧的压力。

## 2. 间隙正离子, 金属离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 2-5 中 a 所示。Zn<sub>1+x</sub>O 和 Cd<sub>1+x</sub>O 属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置, 它是带正电的, 为了保持电中性, 等价的电子被束缚在间隙位置金属离子的周围, 以保持电中性。这也是一种色心。例如 ZnO 在锌蒸汽中加热, 颜色会逐渐加深变化, 就是形成这种缺陷的缘故。缺陷反应可以表示如下



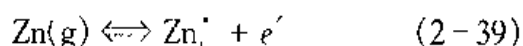
按质量作用定律

$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}][e']^2}{[P_{\text{Zn}}]} \quad (2-37)$$

间隙锌离子的浓度与锌蒸汽压的关系为

$$[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{3}} \quad (2-38)$$

如果锌离子化程度不足,可以有



得  $[\text{Zn}_i^{\cdot}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{2}} \quad (2-40)$

从上述理论关系分析可见,控制不同的锌蒸汽压可以获得不同的缺陷形式,究竟属于什么样的缺陷模型,要经过实验才能确定。由于电导率与自由电子的浓度成比例关系,因此,ZnO的电导率也和带电的间隙锌的浓度成正比。通过测定 ZnO 的电导率与氧分压的关系,可以导出单电荷间隙锌的模型,且与实验相符。因为锌蒸汽与氧压的关系为



$$K = \frac{[\text{ZnO}]}{[\text{Zn}_i^{\cdot}][e'][P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-43)$$

$$[e'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{4}} \quad (2-44)$$

实验中测得的 ZnO 在 650℃ 时的电导率与氧分压的关系满足式 (2-44)。

### 3. 间隙负离子,负离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 2-5 中 *b* 所示。目前只发现  $\text{UO}_{2+x}$  具有这样的缺陷。可以看作  $\text{U}_3\text{O}_8$  在  $\text{UO}_2$  中的固溶体。当在晶格中存在间隙负离子时,为了保持电中性,结构中引入电子空穴,相应的正离子升价。电子空穴在电场下会运动。因此,这种材料是 p 型半导体。对于  $\text{UO}_{2+x}$  中的缺陷反应可以表示为



根据式 (2-45) 可得

$$[\text{O}_i^{\cdot-}] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}} \quad (2-46)$$

随着氧压力的增大,间隙氧浓度增大,这种类型的缺陷化合物是 p 型半导体。

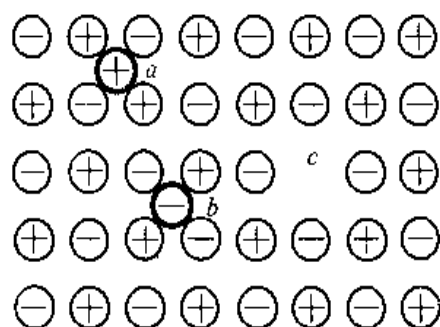
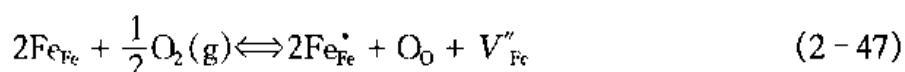


图 2-5 间隙正离子、间隙负离子、正离子空位结构示意图

#### 4. 正离子空位, 负离子过剩

图 2-5 中  $c$  为这种缺陷的示意图。由于存在正离子空位, 为了保持电中性, 在正离子空位的周围捕获电子空穴。因此, 它也是  $p$  型半导体。 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$  属于这种类型的缺陷。以  $\text{FeO}$  为例, 可以写成  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , 在  $\text{FeO}$  中, 由于  $V_{\text{Fe}}''$  存在,  $\text{O}^{2-}$  离子过剩, 每缺少一个  $\text{Fe}^{2+}$ , 就出现一个  $V_{\text{Fe}}''$ , 为了保持电中性, 要有两个  $\text{Fe}^{2+}$  转变成  $\text{Fe}^{3+}$  来保持电中性。从化学观点看,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  可以看作  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在  $\text{FeO}$  中的固溶体, 为了保持电中性, 三个  $\text{Fe}^{2+}$  被两个  $\text{Fe}^{3+}$  和一个空位所代替, 可写成  $\text{Fe}_2^{3+} V_{\text{Fe}} \text{O}_3$ , 用它来代替  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。从缺陷的生成反应可以看出缺陷浓度也和气氛有关



从方程 (2-48) 中可见, 铁离子空位本身带负电, 为了保持电中性, 两个电子空穴被吸引到这空位的周围, 形成一种  $V$ -色心。

根据质量作用定律

$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][V_{\text{Fe}}''][h^{\bullet}]^2}{[P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-49)$$

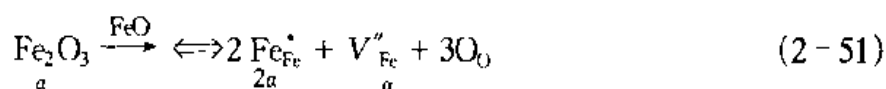
由此可得

$$[h^{\bullet}] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}} \quad (2-50)$$

随着氧压力的增大, 电子空穴的浓度增大, 电导率也相应增大。

从上述讨论中, 可以看到, 非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及大小有关, 这是它和别的缺陷的最大不同之处。此外, 这种缺陷的浓度也与温度有关, 这从平衡常数  $K$  与温度的关系中反映出来。以非化学计量的观点来看问题, 世界上所有的化合物, 都是非化学计量的, 只是非化学计量的程度不同而已, 例如,  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  都有一个很狭小范围的非化学计量缺陷, 但在一般情况下, 都把它们看作稳定的化学计量化合物。

在热缺陷一节中, 介绍了热缺陷及其缺陷浓度的计算方法。同样, 非化学计量化合物一般也都包含有空位或间隙离子等缺陷, 利用缺陷反应方程, 除了可以对非化学计量化合物的反应过程和反应机制进行研究外, 还可以像传统化学反应方程那样, 对非化学计量化合物中所含缺陷物质的浓度进行计算。例如对非化学计量化合物  $\text{Fe}_x\text{O}$ , 可以认为是一定量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  溶入到  $\text{FeO}$  中, 那么有缺陷反应式如下



式中  $\alpha$  表示溶入到  $\text{FeO}$  中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  摩尔数。以此, 该非化学计量化合物的组成可表示为:  $\text{Fe}_{2\alpha}^{3+}\text{Fe}_{(1-2\alpha)}^{2+}\text{O}$ , 若测得该非化学计量化合物中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = \beta$ , 则有

$$\frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha}=\beta; \quad \alpha=\frac{\beta}{2+3\beta}$$

所以

$$x=2\alpha+(1-2\alpha-\alpha)=1-\alpha=\frac{2+2\beta}{2+3\beta}$$

再考虑到每摩尔  $\text{Fe}_x\text{O}$  中的正常格点数，也即铁与氧实际所占总格点数  $N$  为

$$N=1+x=\frac{4+5\beta}{2+3\beta} \quad (2-52)$$

而铁空位所占格点数为

$$\langle V_{\text{Fe}}' \rangle = \alpha = \frac{\beta}{2+3\beta} \quad (2-53)$$

忽略热缺陷引起缺陷浓度并考虑空位格点为正常格点的极少部分，可以得出空位的浓度为

$$\frac{\langle V_{\text{Fe}}' \rangle}{N} = \frac{\beta}{2+3\beta} \cdot \frac{2+3\beta}{4+5\beta} = \frac{\beta}{4+5\beta} \quad (2-54)$$

## 第二节 位 错

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，而不再符合理想晶格的有秩序的排列，由此形成的缺陷称位错。位错是原子的一种特殊组态，是一种具有特殊结构的晶格缺陷，因为它在一个方向上尺寸较长，所以被称为线状缺陷。位错的假说是在 30 年代为了解释金属的塑性变形而提出来的，50 年代得到证实。位错的存在对晶体的生长、相变、扩散、形变、断裂以及其他许多物理化学性质都有重要影响，了解位错的结构及性质，对研究和了解金属尤为重要，对了解陶瓷等多晶体中晶界的性质和烧结机理，也是不可缺少的。

### 一、位错的结构类型

位错最重要、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，这些可归结为平移位错；另外还有旋转位错，旋转位错的弹性能很高，只能产生于非常特殊的情况。

#### (一) 刃型位错

位错相当于局部滑移区的边界，如晶体的某一区域受到压缩作用后，造成质点滑移，滑移面和未滑移面的交界处有一条交界线，在这条线上的原子配位就和其他原子不同了。位错上部原子间距密，下部疏，原子间距离出现疏密不均匀现象。图 2-6 表示一块单晶体，其中  $ABDC$  为滑移面， $ABFE$  为已滑移区， $ABFE$  上边的晶体相对下边向左移动一个原子间距，

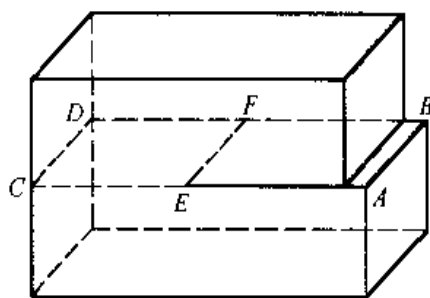


图 2-6 含有刃型位错的晶体

$EFDC$  为未滑移区,  $EF$  是已滑移区和未滑移区的边界, 在现有情况下它与滑移方向垂直。

为了弄清  $EF$  线周围的原子排列状态, 想象地把晶体放大到能看见其中的原子, 如图 2-7 所示。图中右下侧表示滑移面上已经发生滑移的部分, 上下相对移动一个原子间距, 而左半晶体尚未滑移, 结果在晶体内部出现了一个多余的半原子面, 多余半原子面与滑移面的交线即滑移区边界  $EF$ 。显然沿着  $EF$  线原子失掉了正常的相邻关系, 因而是一种晶格缺陷。由于它位于多余半原子面边缘, 好像刀刃, 所以称为刃型位错。图 2-8 中画出了包含位错线并与滑移面垂直的一组原子面, 通过它可以进一步看清与刃型位错相联系的多余半原子面。习惯上把多余半原子面在滑移面上边的刃型位错称为正刃型位错, 反之称为负刃型位错。

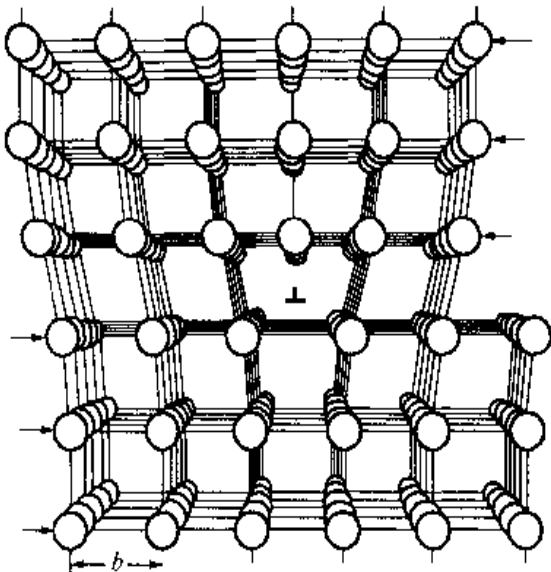


图 2-7 刃型位错的原了组态

刃型位错在晶体中引起畸变。在多余半原子面这一边, 原子间距缩小, 受到压缩变形; 在另一边原子间距增大, 受到膨胀变形。位错两侧的晶面稍有倾斜, 形成剪切变形。畸变在位错中心处最大, 随着距离的增大逐渐减小。一般把原子错排严重到失掉正常相邻关系的区域称为位错核心, 从微观看, 这是一个细长的管形区域; 面其他地方, 除了弹性畸变外, 原子排列接近于完整晶体, 仍然可视为晶体的好区。

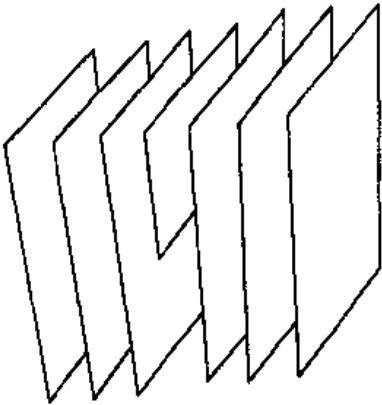


图 2-8 与刃型位错相联系的多余半原子面

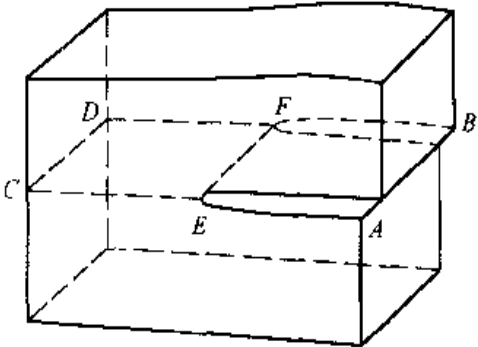


图 2-9 含有螺型位错的晶体

### (二) 螺型位错

参看图 2-9 并仿照上面的讨论, 晶体在滑移面的一部分  $ABFE$  上相对滑移一个原子间距, 在另一部分  $CDFE$  上没有滑移。不同的是, 这一次局部滑移区边界  $EF$  与滑移方向平

行。

为了分析  $EF$  线附近的原子排列，取出滑移面上下相邻的两个晶面，并且投影到与它们平行的平面上，如图 2-10 所示。图中小圆圈代表上层晶面的原子，小黑点代表下层晶面的原子。不难看出  $EF$  线周围的原子也失掉了正常的相邻关系，它们围绕着  $EF$  线连成了一个螺旋线，而被  $EF$  线所贯穿的一组原来是平行的晶面则变成了一个以  $EF$  为轴的螺旋面（图 2-11）。鉴于原子排列的这种特点，此种晶格缺陷被称为螺型位错。根据旋进方向，螺型位错分为左旋的与右旋的，图 2-9 中的螺型位错是右旋的。螺型位错只引起剪切畸变，而不引起体积的膨胀和收缩。同样，随着距离的增大，畸变逐渐减小。

从图 2-9 可以看到，在晶体表面上，与螺型位错露头点  $E$  连接着一个台阶  $EA$ ，这是螺型位错固有的特点。如果沿着  $EA$  向晶体表面添加原子，台阶将绕  $E$  点转动，每转一周，晶体表面增加一层原子，但台阶本身永远不会被填平。从气相或溶液生长晶体，如果按照完整晶体的方式，即每长满一层晶面之后，要等到在它上面形成二维核心后方能继续生长新的一层晶面（图 2-12）。根据理论上的分析，为了得到可观察的生长速度所需要的过饱和度应该达到 50%；实际上，在仅有 1% 过饱和度的情况下晶体就能以显著的速度长大，这个现象可以用螺型位错来解释。由于在螺型位错露头处有一个表面台阶，它能够起晶体生长前沿

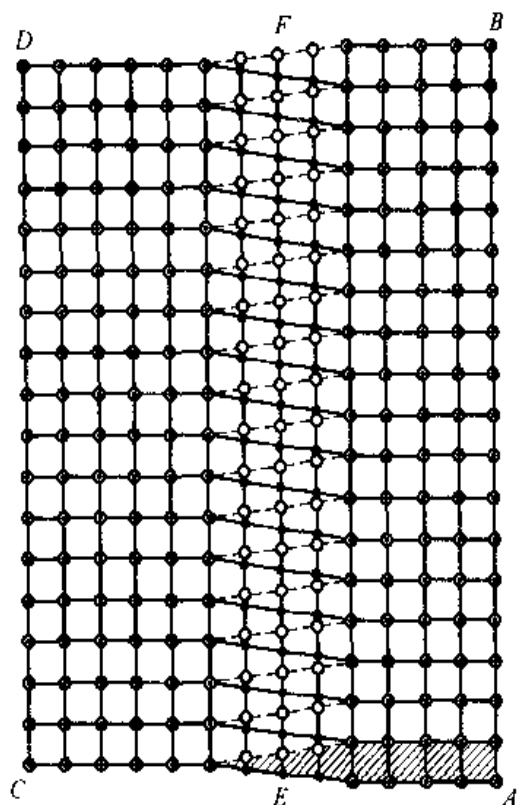


图 2-10 螺型位错的原子组态

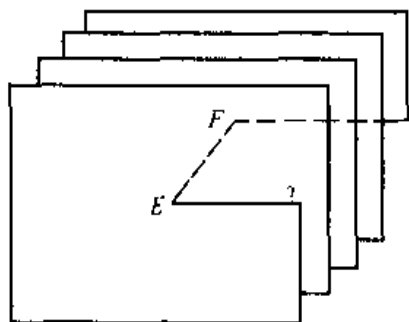


图 2-11 被螺型位错所贯穿的一组晶面

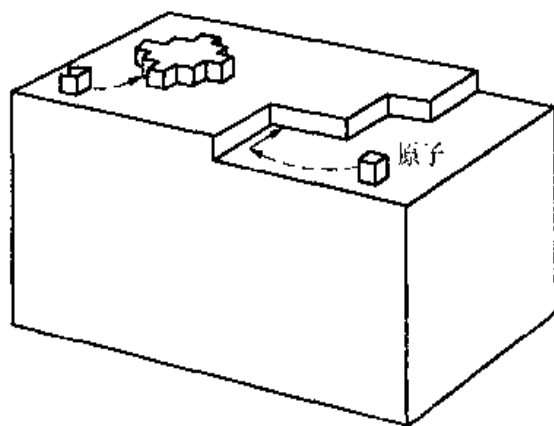


图 2-12 完整晶体的生长

的作用，而且随着晶体长大，这个台阶永不消失，这就免除了每生长一层晶面之后重新产生二维核心的必要性，因此，大大降低了晶体生长所需的过饱和度。在均匀介质中，台阶上各点接受原子的机会相同，前进的线速度相同，然而角速度却是近位错端大于远位错端，于是台阶最后变成如图 2-13 的蜷线形状，并称为生长蜷线。在很多天然和人工生长的晶体表面都发现了生长蜷线，蜷线台阶的高度恰好等于晶面间距或其整数倍，说明它们的确是螺型位错露头引起的。

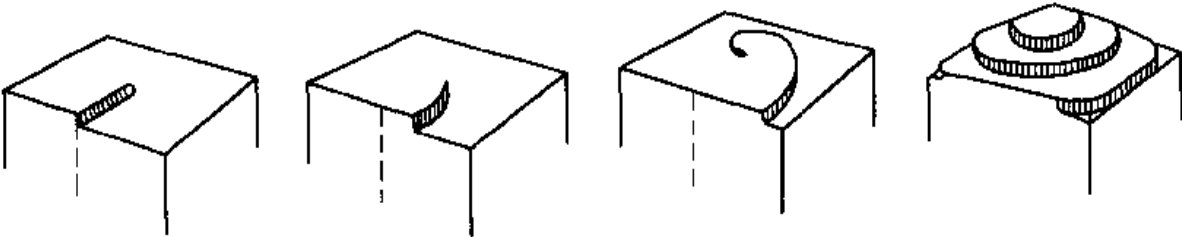


图 2-13 螺型位错露头处生长蜷线的形成

### （三）混合型位错

前面讨论的两种位错都是直线形的，而且它们与局部相对滑移方向的夹角，一个垂直，一个平行，这都是特殊情况，现在考虑滑移面上曲线形状的位错。设想图 2-14 所示晶体中滑移面  $ABDC$  上的  $AEF$  部分发生了局部滑移，滑移区的边界  $EF$  是一曲线。采取与螺型位错相同的方法分析  $EF$  线附近的原子排列，即取出与滑移面相邻的两个原子面，并把它们投影到平行的平面上，如图 2-15 所示。从图 2-15 可以看出，在  $E$  处，由于曲线与滑移方向平行，原子排列与图 2-10 相同，是纯螺型位错；在  $F$  处，由于曲线与滑移方向垂直，原子排列与图 2-7 相同，是纯刃型位错，不过现在是垂直于滑移面而不是沿着位错线观看。图中  $F$  端附近有三列小圆圈与两列小黑点相配合，中间一列小圆圈即相当于多余半原子面边缘。在  $EF$  上的其他各点，曲线与滑移方向既不平行也不垂直，原子排列介于螺型位错与刃型位错之间，所以称为混合型位错。

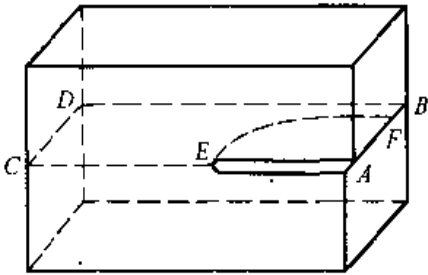


图 2-14 含有混合型位错的晶体

### （四）柏格斯（Burgers）回路与位错的结构特征

取含有位错的实际晶体，从好区中任一原子出发，围绕位错作一闭合回路，回路的每一步都连接相邻的同类原子，并且始终保持晶体的好区，这个回路称为柏格斯（Burgers）回路，如图 2-16（a）所示。然后在完整晶体中作一个对应的参考回路，即在相同的方向上走同样多的步数，结果这次回路不能闭合。为了使参考回路也闭合，要从它的终点到始点补加一个矢量  $b$ ，如图 2-16（b）所示。矢量  $b$  集中地反映了两个晶体的差别，体现了实际



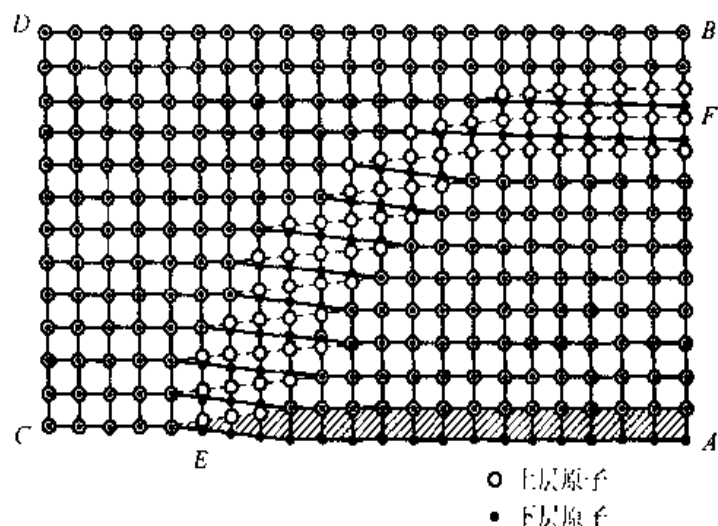


图 2-15 混合位错的原子组态

晶体中所含位错的特征，被称为该位错的柏格斯矢量。

用同样的方法可以确定螺型位错的柏格斯矢量，如图 2-17 所示。

位错的柏格斯矢量通常用其沿晶体主轴的分量来表示，例如图 2-16 中刃型位错的矢量可表示为  $0, a, 0$ ，或者写为  $a [010]$ ，其中  $a$  为点阵常数。同理，图 2-17 中螺型位错的矢量为  $a [100]$ 。将这两个位错的矢量相对比，可得到一个重要的结果，即刃型位错与其柏格斯矢量互相垂直，而螺型位错与其柏格斯矢量互相平行。不难证明，混合型位错和它的柏格斯矢量既不垂直也不平行。柏格斯矢量的大小称为位错的强度，图 2-16 与图 2-17 中两个位错的强度都是  $a$ 。

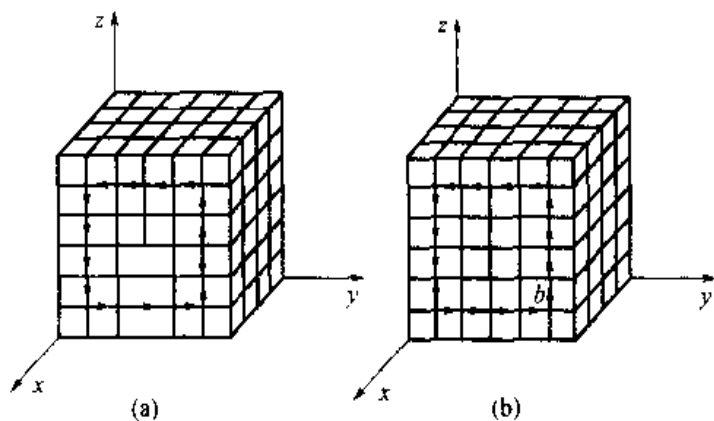


图 2-16 以回路方法确定刃型位错的柏格斯矢量

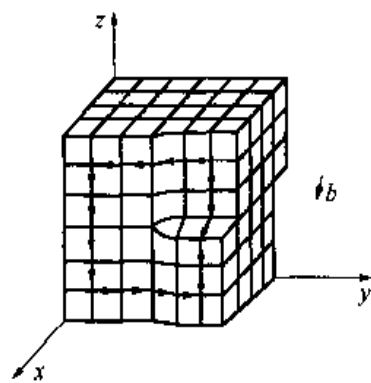


图 2-17 以回路方法确定螺型位错的柏格斯矢量

对于一个特定的位错，其柏格斯矢量的方向是确定的，但是矢量的指向却取决于怎样选择柏格斯回路的正方向。为了避免混乱，一般遵循回路的正向与位错线正向组成右手螺旋关系的惯例。在作回路之前首先规定位错线的正向，一般取从纸背到纸面为位错正向。显然，

如果位错线正向改变，其柏格斯矢量的指向也要随着改变。

可以直接看出，只要柏格斯回路保持在晶体的好区而不切割位错，那么无论其位置怎样移动，形状怎样变化，它所对应的柏格斯矢量是不变的，因为在此条件下回路中沿正  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向增加多少步，沿负  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向也必然增加多少步。利用柏格斯回路的这一特性，只要令其沿着位错线运动或者随着位错一起运动，就可以推出下列三个重要结论。

(1) 一个位错，沿其长度各处柏格斯矢量相同；位错在晶体中运动或者改变方向，其矢量不变，换句话说，一个位错只具有唯一的柏格斯矢量。因此，一个位错的形态可以在刃型、螺型和混合型之间变化，只要看位错线与柏格斯矢量交成什么样的角度。

(2) 位错线不能在晶体内部中断。因而它们只能或者连接晶体表面，或者形成封闭位错环，或者连接于其他位错。

(3) 当位错与其他位错相联，指向节点（即位错线交点）的诸位错的柏格斯矢量之和，必然等于离开节点的诸位错的柏格斯矢量之和。这可以利用图 2-18 来证明。图中位错线  $L_1$  的正向指向节点，位错线  $L_2$  和  $L_3$  的正向离开节点。分别绕  $L_1$ 、 $L_2$  和  $L_3$  作三个柏格斯回路  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ ，确定它们的柏格斯矢量为  $b_1$ 、 $b_2$  和  $b_3$ 。以虚线  $AB$ 、 $CD$  连接三个回路，构成一个大复合回路。可以这样来看这个复合回路：从  $A$  开始，转  $C_3$  一周，经  $AB$ ，沿  $C_2$  由  $B$  至

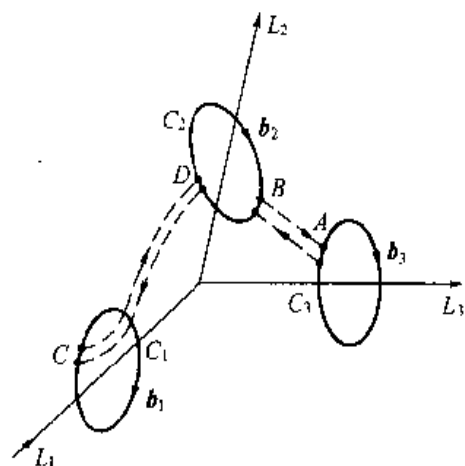


图 2-18 位错的节点

$D$ ，经  $DC$ ，沿反向转  $C_1$  一周，经  $CD$ ，沿  $C_2$  由  $D$  到  $B$ ，经  $BA$  回到起点  $A$ 。在此过程中， $AB$ 、 $CD$  两段均往返各走一次，自行抵消，所以复合回路之柏格斯矢量应决定于三个小回路所对应之柏格斯矢量。其次，因为  $C_2$ 、 $C_3$  两回路是沿正向通过，而  $C_1$  是逆正向通过，所以复合回路之柏格斯矢量为  $b_2 + b_3 - b_1$ 。另一方面，复合回路可以在不切割任何位错的情况下，逐渐改变形状，缩小乃至消失，即其对应的柏格斯矢量应为零。两方面相结合，得到

$$b_2 + b_3 - b_1 = 0 \quad (2-55)$$

正是所要证明的。如果取所有位错线的正向都指向节点，即把  $L_2$  和  $L_3$  反向，结果  $b_2$  与  $b_3$  也改变符号，于是式 (2-55) 变成更简单的形式

$$\sum_i b_i = 0 \quad (2-56)$$

上述三点构成了位错柏格斯矢量的守恒性。

总括起来可以说，柏格斯矢量的出现是由于位错的存在，一个位错只有唯一的柏格斯矢量，矢量的大小及方向完全决定于位错本身，而与回路之大小及形状无关，位错运动或其形态发生变化时，其矢量不变。可见，柏格斯矢量是位错的最根本的特征。

柏格斯矢量的重要意义还在于它给了我们一种描述位错的抽象方法，通过柏格斯矢量有可能更完全、更简明地反映位错的性质。

### (五) 位错密度

晶体中位错的量通常用位错密度表示，在单位体积晶体中所包含的位错线的总长度称为位错密度  $\rho$ ，即

$$\rho = \frac{S}{V} \quad (2-57)$$

式中  $V$  是晶体的体积， $S$  为该晶体中位错线的总长度， $\rho$  的单位为  $\text{cm}/\text{cm}^3$  或  $1/\text{cm}^2$ 。

在有些情况下，为了简便起见可以把位错线当作直线，而且是接近平行地从晶体试样的一面延伸到另一面。这样，位错密度就等于穿过单位截面积的位错线数目，即

$$\rho = \frac{n \times l}{l \times A} = \frac{n}{A} \quad (2-58)$$

式中  $l$  为每根位错线的长度（假定是晶体的厚度）， $n$  为在面积  $A$  中所见到的位错数目。显然，按此求得的位错密度将小于按式（2-57）求得值，因为大多数位错线并不垂直于截面。

在充分退火的金属晶体内，位错密度一般为  $10^5 \sim 10^8/\text{cm}^2$ ；但经仔细控制其生长过程的纯金属单晶，位错密度可低于  $10^3/\text{cm}^2$ ；而经过剧烈冷变形的金属，位错密度可增至  $10^{10} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$ 。

## 二、位错的应力场

定量地分析位错在晶体中引起的畸变的分布及其能量，这是研究位错与位错，位错与其他晶体缺陷之间的相互作用进而说明晶体的力学性能所不可缺少的。讨论位错时，一般把晶体分作两个区域：在位错中心附近，因为畸变严重，必须直接考虑晶体结构和原子间的相互作用；在远离位错中心的更广大的地区，由于畸变较小，可以简化成为连续弹性介质，用线弹性理论进行处理，把相当于位错的畸变以弹性应力场和应变能的形式表达出来。事实上，弹性力学早在晶体位错被提出之前就已经研究过弹性体中这种类型的畸变，现在只要把结果借用过来就可以了。晶体的弹性是有方向性的，但是因为在各向异性条件下推导应力场公式复杂得多，并且对许多计算结果影响不大，所以通常都采用形式比较简单的各向同性近似。

### (一) 位错的应力场

#### 1. 应力分量

物体中任意一点的应力状态均可用九个应力分量描述。图 2-19 分别用直角坐标和圆柱坐标说明这九个应力分量的表达方式，其中  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  ( $\sigma_{rr}$ 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 、 $\sigma_{zz}$ ) 为正应力分量， $\tau_{xy}$ 、 $\tau_{yx}$ 、 $\tau_{xz}$ 、 $\tau_{zx}$ 、 $\tau_{yz}$ 、 $\tau_{zy}$  ( $\tau_{r\theta}$ 、 $\tau_{\theta r}$ 、 $\tau_{\theta z}$ 、 $\tau_{z\theta}$ 、 $\tau_{rz}$ 、 $\tau_{rz}$ ) 为切应力分量。下角标中第一个符号表示应力作用面的外法线方向，第二个符号表示应力的指向。

在平衡条件下， $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ 、 $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ 、 $\tau_{zx} = \tau_{xz}$  ( $\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r}$ 、 $\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta}$ 、 $\tau_{rz} = \tau_{rz}$ )，实际只用

六个应力分量就可以充分表达一个点的应力状态。与这六个应力分量相应的应变分量是  $\epsilon_{xx}$ 、 $\epsilon_{yy}$ 、 $\epsilon_{zz}$  ( $\epsilon_{rr}$ 、 $\epsilon_{\theta\theta}$ 、 $\epsilon_{zz}$ ) 和  $\gamma_{xy}$ 、 $\gamma_{yx}$ 、 $\gamma_{zx}$  ( $\gamma_{r\theta}$ 、 $\gamma_{\theta z}$ 、 $\gamma_{rz}$ )。

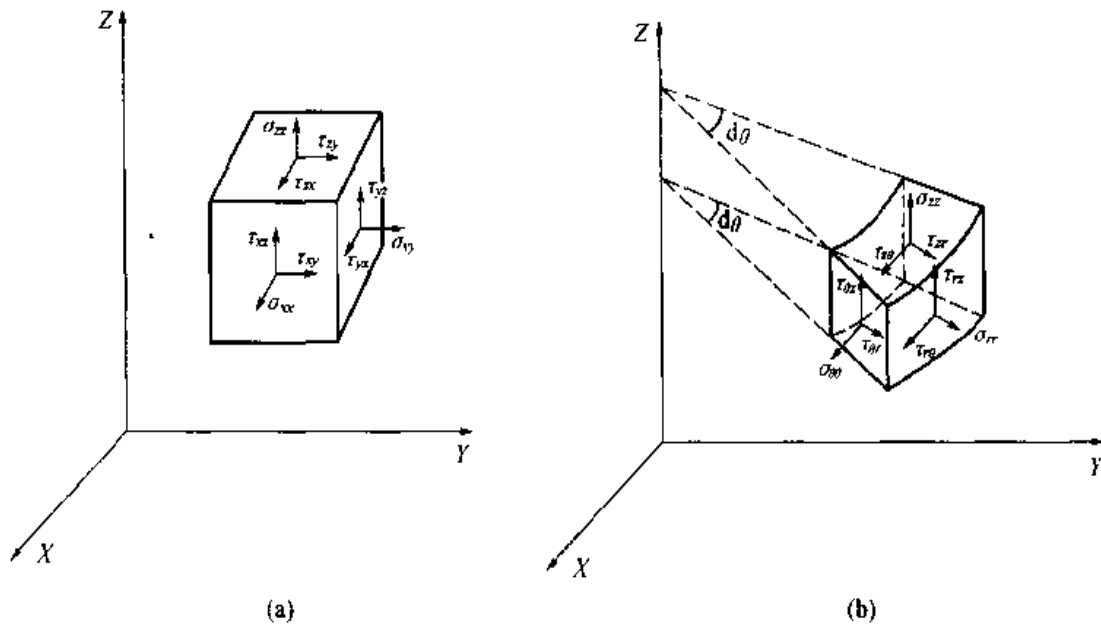


图 2-19 物体中一点 (图中放大为六面体) 的应力分量  
(a) 直角坐标; (b) 圆柱坐标

## 2. 刃型位错

设想有一内半径为  $r_c$ 、外半径为  $R$  的无限长的空心弹性圆柱，圆柱轴与  $z$  轴重合。将它沿径向切开至中心，将切面两侧沿  $x$  轴相对移动一个距离  $b$ ，然后再粘合起来如图 2-20 所示。显然，经过这样处理，弹性圆柱的畸变状态与含有一个正刃型位错的晶体相似，其位错线沿  $z$  轴，而柏格斯矢量沿  $x$  轴。可通过它求出刃型位错的应力场。在这里，圆柱中心被挖空是因为这里应变太大，已经超出线弹性力学所能处理的范围之故。

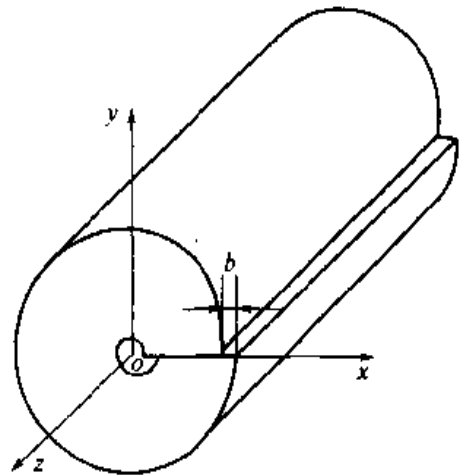


图 2-20 刃型位错的连续介质模型

以  $u$ 、 $v$ 、 $w$  表示沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴的位移分量，由于  $w=0$ ， $\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = 0$ ，所以这是一个平面应变问题。需要解的应力分量只有  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$  及  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ ，其他应力分量为零。如果采用圆柱坐标，要解的应力分量为  $\sigma_{rr}$ 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 、 $\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta})$  及  $\sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r}$ 。应力符号的第一个下标表示应力作用面的外法线，第二个下标表示应力的指向； $\nu$  为泊松比。

经过具体推导, 得到上述刃型位错应力场的解, 在直角坐标中为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \end{aligned} \right\} \quad (2-59)$$

在圆柱坐标中为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = -D \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{r\theta} &= \sigma_{\theta r} = D \frac{\cos\theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) \end{aligned} \right\} \quad (2-60)$$

式中  $D = \mu b / 2\pi (1 - \nu)$ ,  $\mu$  为切变模量。

需要说明, 式 (2-59) 和式 (2-60) 给出的应力分量是一种简化形式, 它们不满足圆柱体内外表面应力为零的边界条件。但考虑在离位错中心和晶体表面较远的区域, 公式是适用的。

### 3. 螺型位错

依照处理刃型位错的方法, 将图 2-21 中的弹性圆柱切开至中心, 然后将切面两侧沿  $z$  轴相对移动  $b$ , 再粘合起来, 就得到沿  $z$  轴的螺型位错的连续弹性介质模型。

这里的位移条件为  $u = v = 0$ ,  $\frac{\partial w}{\partial z} = 0$ 。解出的应力分量在直角坐标中为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (2-61)$$

在圆柱坐标中为

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = \frac{\mu b}{2\pi} \frac{1}{r} \quad (2-62)$$

其他应力分量均为零。

螺型位错应力场的特点是只有切应力分量, 没有正应力分量; 应力分量与  $\theta$  无关, 是轴对称的; 应力的大小也与  $r$  成反比。这些性质与螺型位错的结构特点也是符合的。

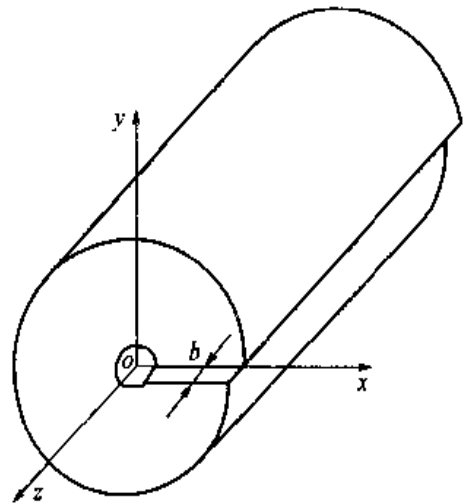


图 2-21 螺型位错的连续介质模型

由于  $\sigma_r = \sigma_{\theta} = \sigma_z = 0$ ，内外柱面上应力为零的边界条件得到满足，但是  $\sigma_{\theta}$  在圆柱端面上要产生一个力矩，平衡这个力矩的附加应力  $\sigma'_{\theta}$  由附加形变产生；但在离表面较远的地方，与  $\sigma_{\theta}$  相比，它也小得可以忽略不计。根据计算，当晶体外半径很小时，端面应力  $\sigma_{\theta}$  引起的附加扭转变形高达每厘米数十度，并且已在沿轴线含有一个螺型位错的晶须上得到证实。但是大块晶体中的螺型位错所引起的附加扭转变形是很有限的。

## (二) 位错的应变能与线张力

位错在晶体中引起畸变，因而具有能量。与处理位错畸变相对应，位错的能量也可以分作两部分，一是位错核心的能量，一是核心以外的能量，后者一般称为应变能。下面首先计算位错的应变能。

由弹性力学可知，应变能密度  $= \frac{1}{2} \text{应力} \times \text{应变}$ 。所以若已知弹性体中应力或应变的分布，就可以用在整个体积上对应变能密度积分来求总应变能： $\frac{1}{2} \int_V (\text{应力} \times \text{应变}) dV$ 。但是计算位错的应变能还可以通过比较简便的方法，这就是利用在连续介质模型中制造一个位错时所作的功，位错形成后，此功就转变为位错的应变能。

以刃型位错为例，圆柱体（图 2-20）沿  $xoz$  面剖至中心后，在两剖面上加切应力  $\sigma'_{xy}$ ，使它们沿  $x$  轴方向相对移动。 $\sigma'_{xy}$  的起始值为零，然后逐渐增大，这是因为它必须克服弹性体中随变形而增长起来的内应力。最后，当两剖面相对位移达到  $b$ （即刃型位错的强度）时， $\sigma'_{xy}$  恰好增大到等于刃型位错的应力分量  $\sigma_{xy}$ 。其次，考虑到  $\sigma_{xy}$  在剖面上不是常数，而是  $x$  的函数，所以先在距位错线  $x$  处取一面积元，令其沿  $z$  轴的长度为 1，沿  $x$  轴的长度为  $dx$ ，在这个面积元上  $\sigma_{xy}$  可以看作常数。于是，变形过程中外力在此面积元上所作的功应为  $\frac{1}{2} b \sigma_{xy} dx$ 。系数  $\frac{1}{2}$  是因为应力  $\sigma'_{xy}$  开始为零，最后才达到  $\sigma_{xy}$  之故。将此式在  $r_c$  到  $R$  的范围内对  $x$  积分，便得到单位长度圆柱体剖面上的总功，亦即单位长度刃型位错的位错线应变能  $E_e$  为

$$E_e = \frac{1}{2} \int_{r_c}^R b \sigma_{xy} dx \quad (2-63)$$

把刃型位错应力分量  $\sigma_{xy}$  代入式 (2-63)，并且注意到当  $y=0$  时，有  $\sigma_{xy} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{x}$ ，于是式 (2-63) 变为

$$E_e = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) \quad (2-64)$$

同样可以求出单位长度螺型位错的应变能  $E_s$  为

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{r_c}^R b \sigma_{\theta z} dr = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) \quad (2-65)$$

分析混合型位错时，常常把它看作是在同一位置重叠起来的一个刃型位错与一个螺型位错之和，或者说，混合型位错可以想象地分解为一个刃型位错分量和一个螺型位错分量，如图2-22所示。当然它们的柏格斯矢量必须满足守恒关系，即

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_e + \mathbf{b}_s \quad (2-66)$$

其中  $\mathbf{b}_e$  与  $\mathbf{b}_s$  分别为刃型分量与螺型分量之柏格斯矢量。

由于  $\mathbf{b}_e$  与  $\mathbf{b}_s$  互相垂直，所以

$$\begin{cases} b_s = b \cos \theta \\ b_e = b \sin \theta \end{cases} \quad (2-67)$$

$\theta$  为混合型位错与其柏格斯矢量的夹角。

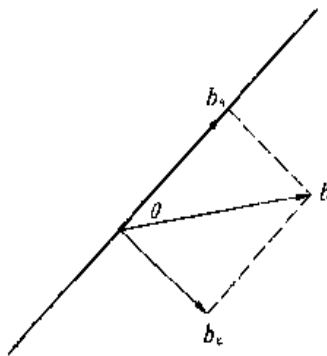


图 2-22 混合型位错的分解示意图

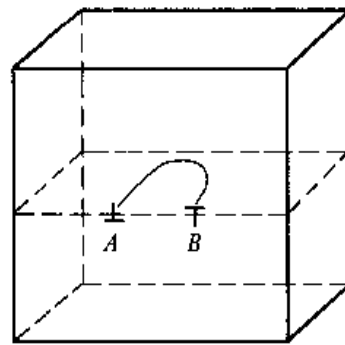


图 2-23 晶体中的一段弯曲位错

计算直线混合型位错的应变能，就是采取把它分解成分量的办法。由于互相平行的刃型位错和螺型位错之间没有相同的应力分量，它们之间没有相互作用能，所以分别算出两个位错分量的应变能再叠加起来，就得到混合位错的应变能

$$\frac{\mu (b \sin \theta)^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) + \frac{\mu (b \cos \theta)^2}{4\pi} \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) (1 - \nu \cos^2 \theta) \quad (2-68)$$

式 (2-64)、式 (2-65)、式 (2-68) 指出位错的应变能与  $b^2$  成正比。由于  $\nu$  约为 0.3，所以刃型位错的应变能比螺型位错约大 50%。

估计实际晶体中位错应变能的数值，首先要确定  $R$  和  $r_c$ 。对于一般的金属晶体，位错应力场的范围应该受到亚晶界的限制，因而可以取  $R$  大约为  $10^{-4}$  cm，即一般亚晶的尺寸。至于  $r_c$ ，根据点阵模型的估计，数量级为  $10^{-8}$  cm。因此，按照式 (2-68)，单位长度位错的应变能约为  $\mu b^2$ 。对于铜晶体， $\mu = 4 \times 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>， $b = 2.5 \times 10^{-8}$  cm，于是得到位错的应变能约为  $2.5 \times 10^{-4}$  erg/cm 或者 4 eV/原子间距。

位错的全部能量还要包括  $r_c$  以内的核心能，经点阵模型估计，位错核心能量约等于其应变能的 1/10。与铜晶体中一个空位的形成能约 1 eV 比较，可见位错的能量是很大的。

位错的应变能、核心能都使自由能增加。虽然位错也增大晶体的熵，从而使自由能降低，但是对比起来，熵的增加小到可以忽略不计的程度，所以位错的自由能基本上决定于其

应变能，直到晶体熔点仍具有正值。因此，它是热力学不稳定的晶格缺陷。

因为位错能量与其长度成正比，所以它有尽量缩短其长度的趋势。与液体的表面张力相似，这种趋势可以用位错的线张力  $T$  来描述。位错线张力的定义为位错线长度增加一个单位时，晶体能量的增加。因此，根据前面的讨论，对于直线形的位错， $T$  应该大约等于  $\mu b^2$ ；如果位错线是弯曲的，如图 2-23，在  $A$  处是正刃型位错， $B$  处是负刃型位错，它们的应力场符号相反，在远处会部分抵消，这时当位错长度发生单位变化时，系统能量的变化将小于  $\mu b^2$ 。所以，在作粗略估计的时候，常取位错的线张力  $T$  为

$$T = \frac{1}{2} \mu b^2 \quad (2-69)$$

### (三) 位错核心

连续介质模型避开了位错核心，因为那里原子错排严重，不能再简化为连续弹性体。解决位错核心问题需要借助于点阵模型，直接考虑晶体结构和原子间相互作用力。一种引用较广的点阵模型是所谓的派-纳 (Peierls - Nabarro) 模型。派 - 纳模型假设晶体由被滑移面隔开的两个半块晶体组成。在两半晶体的衔接处直接考虑原子间的相互作用，但是两个半晶体内部仍然简化成为连续弹性介质，因此，实际上它还不是完全的点阵模型。

设想两半晶体在接合之前先沿滑移面相对错开半个原子间距 (即  $b/2$ )，然后沿侧方向适当压缩上半块晶体，拉伸下半块晶体，使它们靠  $A$ 、 $B$  两个面上原子间的相互作用合并到一起的时候形成一个如图 2-24 所示的刃型位错。滑移面两侧原子在  $x$  轴方向上的最终位置决定于两种因素之间的平衡，一方面是  $A$  面与  $B$  面上的原子由于原子之间的相互作用力图上下对齐，另一方面是简化成连续弹性介质的两半块晶体对变形的反抗。

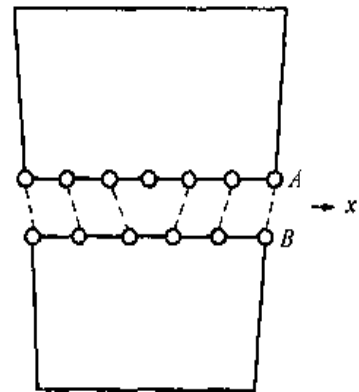


图 2-24 刃型位错的派-纳模型

由于存在位错，滑移面上下的原子不能对齐，它们在水平方向上的偏离称为错排。从图 2-24 可见，在位错中心错排值最大，为  $b/2$ 。随着与位错中心距离的增大，错排值逐

渐减小。如果晶体无限大，那么在无限远处错排值将下降为零。错排值沿滑移面的分布可以示意地表示如图 2-25。其中纵坐标  $|\phi|$  为错排的绝对值，横坐标  $x$  为距离。为了对错排随距离的增大而下降的速度有一个定量的估计，把  $|\phi| \geq b/4$  的区域定义为位错宽度  $w$ 。位错宽度标志着位错畸变集中的程度。可以认为，在派-纳模型中位错核心是通过位错宽度的形式表现出来的。根据具体计算，位错宽度的大小约为几个原子间距。对于一种给定的晶体，由于密排面的间隔大，相邻晶面上原子对齐的作用力较弱，所以密排面上的位错具有较大的宽度。如果晶体的结合键具有明显的方向性，原子间对齐的作用力强，位错宽度会因之缩小，共价键晶体就是这样。

在派-纳模型中位错的能量也由两部分组成：一是贮存于上下两半晶体中的弹性应变



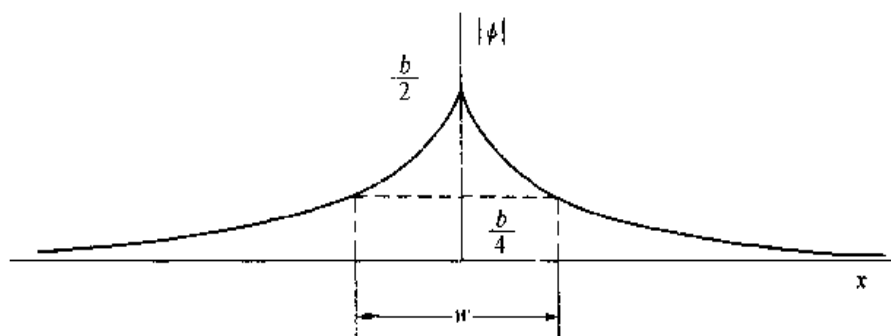


图 2-25 错排值沿滑移面的分布

能；另一是滑移面两侧原子间的相互作用能或者称为错排能，因为它是滑移面两岸原子没有对齐引起的。前者主要分布于位错核心之外，后者基本上集中于位错核心范围之内。所以错排能即相当于位错核心能，据估计，它大约为位错弹性应变能的 1/10。

### 三、位错的运动

位错最重要的性质之一是它可以在晶体中运动。刃型位错的运动可有两种方式，一种是位错线沿着滑移面的移动，称为位错的滑移；另一种是位错线垂直于滑移面的移动，称为位错的攀移。对螺型位错来说，它只作滑移而不存在攀移。

#### (一) 位错的滑移

##### 1. 刃型位错

图 2-26 (a) 表示含有一个正刃型位错的晶体点阵。图中实线表示位错（半原子面  $PQ$ ）原来的位置，虚线表示位错移动一个原子间距（如  $P'Q'$ ）后的位置。可见，位错虽然移动了一个原子间距，但位错附近的原子却只有很小的移动。故这样的位错运动只需加一个

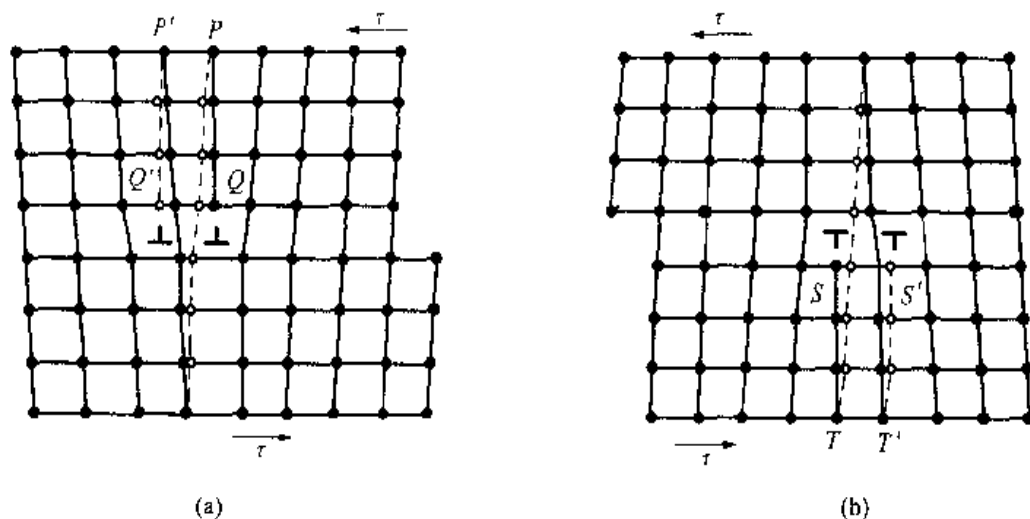


图 2-26 刃型位错的滑移  
(a) 正刃型位错；(b) 负刃型位错

很小的切应力就可以实现。图 2-26 (b) 表明, 对于晶体中的负刃型位错, 在同样的切应力 (方向不变) 作用下, 负位错的移动方向与正位错相反 (在图中为向右移动)。但应注意, 这两者的移动方向虽然相反, 当它们分别从晶体的一端移到晶体的另一端时, 所造成的晶体滑移是完全相同的。

当一个刃型位错沿滑移面滑过整个晶体, 就会在晶体表面产生宽度为一个柏格斯矢量  $b$  的台阶, 即造成了晶体的塑性变形, 如图 2-27 所示。图 2-27 (a) 为原始状态的晶体及所加切应力方向; (b)、(c) 图为正刃型位错滑移的中间阶段, 可以看到位错线  $AB$  逐渐向后移动; (d) 图为位错移到晶体边缘后形成的台阶。应当注意, 在滑移时, 刃型位错的移动方向一定是与位错线相垂直, 即与其柏格斯矢量相一致。因此, 刃型位错的滑移面应是由位错线与其柏格斯矢量所构成的平面。

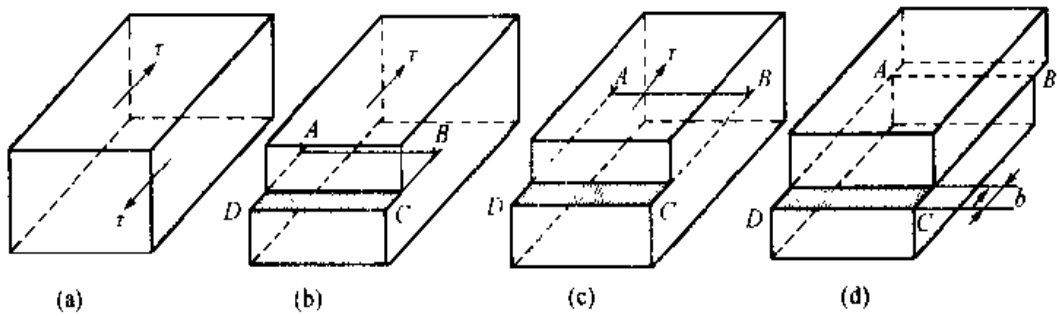


图 2-27 刃型位错的滑移过程

(a) 原始状态的晶体; (b)、(c) 位错滑移中间阶段; (d) 位错移出晶体表面形成一个台阶

图 2-27 还表明, 位错线沿着滑移面移动时, 它所扫过的区域  $ABCD$  是已滑移区, 而位错线未扫过的区域为未滑移区。故随着位错的移动, 已滑移区逐渐扩大, 未滑移区逐渐缩小, 此两个区域由位错线划分开来。因此, 也可以把位错定义为: 晶体中已滑移区和未滑移区的分界。

## 2. 螺型位错

螺型位错沿滑移面的移动情况如图 2-28, 设图面平行于滑移面, 图中小圆圈表示滑移面以下的原子, 小黑点表示滑移面以上的原子。由图可见, 螺型位错使晶体右半部沿滑移面上下相对地移动了一个原子间距。这种位移随着螺型位错向左移动而逐渐扩展到晶体左部分的原子列。位错线向左移动一个原子间距 (从图中第 6 原子列移到第 7 列), 则晶体因滑移而产生的台阶亦扩大了一个原子间距。和刃型位错一样, 由于原子的移动量很小, 所以使螺型位错移动所需的力也是很小的。

晶体因螺型位错移动而产生的滑移过程如图 2-29。显然, 此过程与刃型位错的情况不同, 在切应力作用下, 螺型位错的移动方向是与其柏格斯矢量相垂直, 即与切应力及晶体滑移的方向相垂直。但当螺型位错移过整个晶体后, 在晶体表面形成的滑移台阶宽度也等于柏格斯矢量  $b$ , 图 2-29 (d)。故其滑移的结果与刃型位错是完全一样的。对于螺型位错, 由

于位错线与柏格斯矢量平行，所以它不像刃型位错那样具有确定的滑移面，而可在通过位错线的任何原子上滑移。

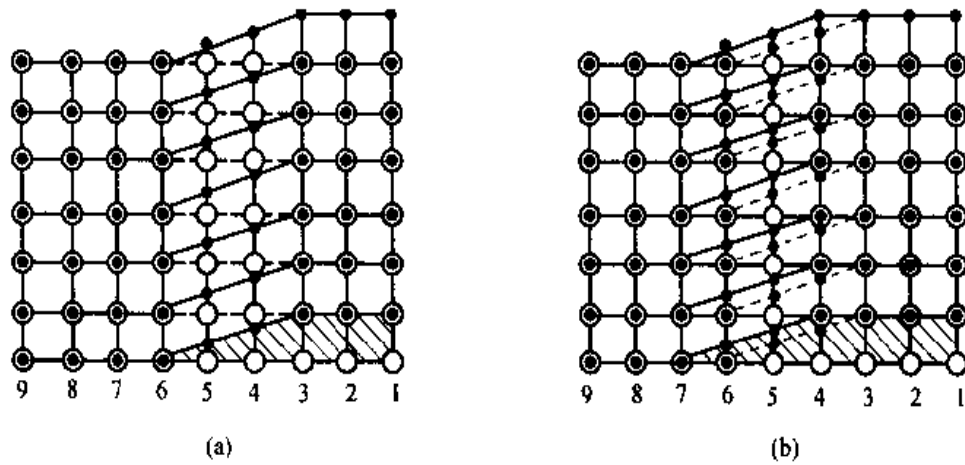


图 2-28 螺型位错的移动  
(a) 原始位置；(b) 位错向左移动了一个原子间距

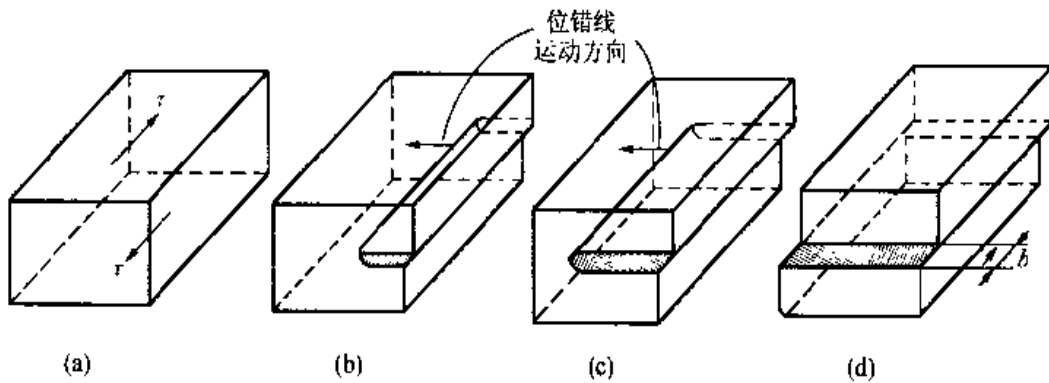


图 2-29 螺型位错的滑移过程  
(a) 原始状态晶体；(b)、(c) 滑移的中间阶段；(d) 位错移出晶体表面形成一个台阶

### 3. 混合型位错

设位错在晶体中形成圆环形，位于滑移面上，如图 2-30 (a) 所示。此位错的柏格斯矢量为  $b$ ，则位错线上除了  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  四点之外，其余部分皆属混合型位错。其中  $A$ 、 $B$  两处与柏格斯矢量垂直是刃型位错； $C$ 、 $D$  两处与柏格斯矢量平行故是螺型位错。若沿其柏格斯矢量方向对晶体加上外切应力  $\tau$ ，则位错线将发生移动，在此图中已表示出位错线的移动方向是按法线方向向外扩展，如箭头所示；这样，当位错移动到达晶体边缘以后，就造成晶体上半部相对于下半部滑移了一个柏格斯矢量  $b$ ，如图 2-30 (b) 所示。上述情况可从位错环的顶视图（图 2-31）来解释：按位错线的方向与柏格斯矢量的关系可知，由于  $A$  处的位错线方向与  $B$  处相反，如果  $A$  为正刃型位错，则  $B$  必为负刃型位错；同样， $C$  处与  $D$

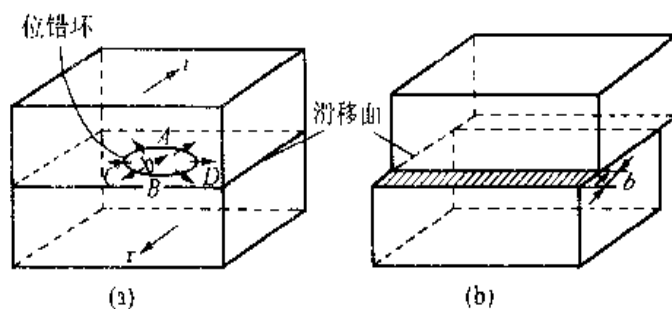


图 2-30 位错环的滑移

(a) 位错环; (b) 位错环运动后产生的滑移

处的方向亦相反, 故  $C$  为左旋螺型位错,  $D$  为右旋螺型位错。如前所述, 在同样的切应力作用下, 负刃型位错线的运动方向与正刃型位错线运动方向相反, 则刃型位错  $A$  向后移动的话, 刃型位错  $B$  就应向前移动。同样, 右旋螺型位错  $C$  向左移动的话, 左旋螺型位错  $D$  就向右移动。这样, 各位错线分别向外扩展, 一直到达晶体边缘。虽然各位错线的移动方向不同, 但它们所造成的晶体滑移却是由其柏格斯矢量  $b$  所决定的, 故位错环扩展的结果使晶体沿滑移面产生了一个  $b$  的滑移。

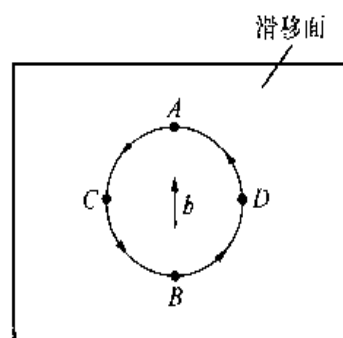


图 2-31 位错环顶视图

#### 4. 位错滑移的驱动力

晶体受到外力作用时, 其中的位错要运动或趋于运动, 通过位错的运动产生塑性形变。位错是一种原子组态, 并非物质实体, 实际上力是作用于晶体中的原子, 但是为了研究问题方便, 设想位错受到了一种力, 在它的作用下, 位错发生运动, 所以把它称为位错运动的驱动力。

根据前面的分析, 滑移面上滑移区域的扩大要求位错作滑移运动。可是, 为此需要有适当的能够推动滑移面两侧的晶体沿着滑移方向相对移动的外加应力作用于晶体, 如果没有这样的外力, 晶体将不发生滑移, 位错也不会运动。更具体的来看, 即使晶体受到某种外加力的作用, 但是倘若在外加应力中没有沿滑移面的切应力, 或者有作用于滑移面的切应力但是沿某特定的滑移方向没有切应力分量, 那么沿此方向仍将没有滑移, 同时, 柏格斯矢量与此方向平行的所有位错将不运动。因此, 仅当有切应力作用在一个位错的滑移面上, 并且平行于它的柏格斯矢量方向的时候, 这个位错才会运动或者趋于运动。应用位错受力的概念, 只有这时位错才受到滑移驱动力的作用。从效果来看, 构成此驱动力的原因不必一定是外力, 晶体内部质点、界面或其他位错引起的应力如果满足同样的条件也能导致位错运动, 也就是说, 决定位错是否运动的是位错所处的应力场的性质, 与此应力场是从何而来没有关系。

为了定量地处理位错受力的概念, 令  $\tau$  代表符合上述条件的切应力, 令  $F_l$  代表作用在

单位长度位错线上位于滑移面上并且与位错线垂直的力，即位错所受的滑移力。这里不考虑沿位错线切向的力，因为位错线上的任何一点总是在垂直于位错线的方向上运动，所以切向力是没有意义的。其次，设想有柏格斯矢量为  $b$  的一小段位错  $dl$  在应力场  $\tau$  的作用下在滑移面上移动距离  $ds$ ，亦即它扫过了一个面积  $dl ds$  (图 2-32)。根据位错滑移与晶体变形的分析，这时  $dl ds$  面积两侧的晶体沿着位错柏格斯矢量的方向相对移动  $b$ ，于是可以算出切应力  $\tau$  在这个过程中所作的功为  $\tau dl ds b$ 。另一方面，在假定位错受滑移驱动力作用的情况下， $F_l$  所作的功为  $F_l dl ds$ 。这两个功实质上描述的是同一过程，因此它们相等，即

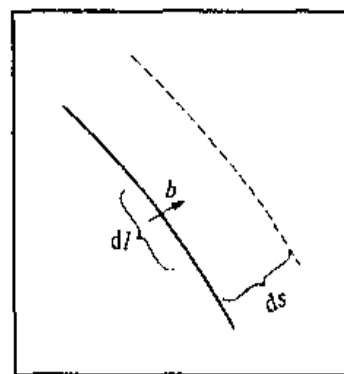


图 2-32 计算位错所受滑移力示意图

$$F_l dl ds = \tau dl ds b \quad (2-70)$$

从而有

$$F_l = \tau b \quad (2-71)$$

式 (2-70)、式 (2-71) 说明位错滑移驱动力  $F_l$  决定于单位长度位错线滑移单位距离时所作的功，它的大小等于作用在滑移面上而且沿柏格斯矢量的切应力分量与位错强度的乘积。

当晶体受到符合条件的切应力作用时，显然位错将沿如下的方向运动，即在因此而发生的变形中，切应力  $\tau$  作正功。因而  $F_l$  指向的确定应该使得当位错沿  $F_l$  的方向运动时， $\tau$  作正功。

位错滑移力  $F_l$  的作用是引起滑移，克服障碍和产生速度。事实上，并不是任何大小的切应力都能使晶体开始塑性形变，当有一定大小的滑移驱动力作用到位错上时，它是否能动还要看存在着什么样的阻力。晶体中的各种缺陷对位错运动均能构成阻碍。然而，即使在除掉所讨论的将要运动的位错之外没有任何其他晶格缺陷的情况下，此位错也不可避免地需要克服滑移面两侧原子之间的相互作用力，这是由晶体结合力本身所造成的一项最基本的阻力。前面已经谈到，由于位错附近原子排列破坏了正常的规则性，因而具有核心能，在派-纳模型中表现为错排能。现在，当位错沿滑移面运动时，其核心的原子组态要发生周期性的变化，因而位错核心的能量，即错排能，也要周期性地变化，如图 2-33 所示。在没有外力时，位错两侧原子的排列呈对称状态，如图 2-26 (a) 中的状态“Q”，这时位错的错排能最小，即处在图 2-33 的能谷中。当位错从位置“Q”移动到位置“Q'”，即相邻的一个等同位置时，两侧原子排列要经过不对称状态，在图 2-33 中则相当于要越过一个能峰，这意味着位错运动要遇到一种阻力。此阻力来源于晶格结构的周期性，所以称为点阵阻力。

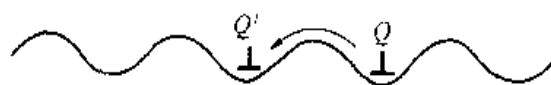


图 2-33 位错滑移时核心能量的变化

应用派-纳模型，曾经定量地计算了为克服点阵阻力推动位错前进所必须的滑移力和相

应的切应力，后者就是一般所说的派－纳应力。

$$\tau_p = \frac{2\mu}{(1-\nu)} \exp(-2\pi w/b) \quad (2-72)$$

其中  $w$  为位错宽度， $b$  为位错强度。式 (2-72) 反映了很重要的规律。首先，位错强度越小，派－纳力越小，所以柏格斯矢量小的位错容易滑移。其次，位错宽度越大，派－纳力越小。这可以说明为什么位错容易沿密排面滑移，同时也回答了为什么金属具有良好的塑性而共价晶体和离子晶体有些却呈脆性。因为根据前面的讨论，正是在密排面上位错宽度较大；至于离子晶体和共价晶体的脆性则是由于它们具有方向性强得多的结合键，故位错宽度小，点阵阻力大，以致位错滑移困难。

晶体中的各种缺陷，如点缺陷、其他位错、晶粒间界、第二相质点等等都能妨碍位错滑移，特别在金属材料中，利用这些因素合理地给位错设置障碍物，是实现材料强化的基本手段。

## (二) 位错攀移

刃型位错除了可以在滑移面上滑移外，还可垂直于滑移面发生攀移（半原子面向上或向下移动）。图 2-34 表示刃型位错的攀移，图 2-34 (b) 为原先的位错位置；如果半原子面向上移动称为正攀移，图 2-34 (a) 表示向上移动了一个原子间距；相反，半原子面向下移动称为负攀移，图 2-34 (c) 为向下移动了一个原子间距。显然，位错发生正攀移时需失去其最下面的一排原子，这可通过空位扩散到半原子层下端或者半原子层下端的原子扩散到别处来实现。反之，当原子扩散到半原子层下端或者空位扩散到别处去时就可产生负攀移。与滑移不同，位错攀移时伴随着物质的迁移，需要扩散才能实现。因此，位错攀移时需要热激活，也就是比滑移需要更大的能量。通常称攀移为“非守恒运动”，而滑移则称为“守恒运动”。位错攀移的这种机制不可避免地要在位错线或多余半原子面边缘产生曲折，如图 2-35 所示，它们称为位错的割阶。割阶是原子附着或脱离多余半原子面可能性最大的地方。例如，图中 B 处的原子与多余半原子面的联结较其他原子为弱，所以容易离开；而在

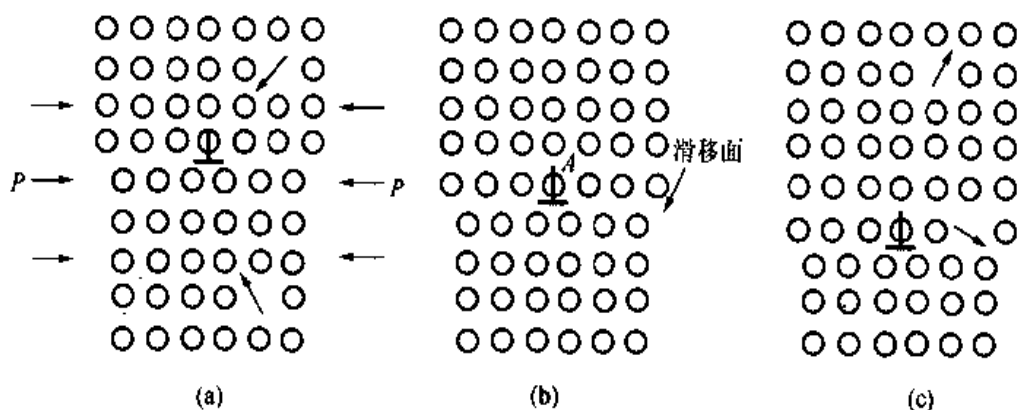


图 2-34 刃型位错的攀移

(a) 正攀移；(b) 未攀移时的位错；(c) 负攀移

A 处, 外来原子则比较容易留住, 因为这里可以在两个方向与多余半原子面键合。此外, 作用于攀移面的正应力有助于位错的攀移过程 [从图 2-34 (a) 可见, 压应力能促进正攀移]; 而晶体中的过饱和空位也有利于攀移的进行。因此经淬火或冷加工后的金属在加热时, 位错的攀移起重要的作用。

由于位错的攀移需通过扩散来实现, 低温时攀移是比较困难的, 而在较高温度下攀移就较易实现。在一定温度下, 晶体中的点缺陷有一定的平衡浓度, 单位时间内, 跳到位错线上的原子数与离开位错线的原子数相等, 因而位错实际上并不攀移。假如晶体中有了过剩的点缺陷, 譬如空位, 这时单位时间内跳到位错上的空位数就要超过离开位错的空位数, 从而产生位错攀移的驱动力, 这种力称为化学力。假设在某一温度下, 晶体中空位的平衡浓度为  $C_0$ , 而实际浓度为  $C$ , 则空位的化学势, 即与一个空位消失于位错相关的自由能变化为

$$\mu_v = \frac{\partial F}{\partial n} = kT \ln \frac{C}{C_0} \quad (2-73)$$

单位长度位错攀移单位距离时牵涉到的空位数为  $1/b^2$ , 相应的自由能变化就被定义为单位长度位错线所受的化学攀移力, 即

$$F_s = \frac{1}{b^2} kT \ln \frac{C}{C_0} \quad (2-74)$$

另一方面, 正刃型位错向上攀移, 多余半原子面缩小, 引起局部体积收缩; 反之, 向下攀移引起局部体积膨胀。在这个过程中, 如果有垂直于多余半原子面的弹性应力分量, 它就要做功。假设垂直于多余半原子面的应力分量为  $\sigma$  (图 2-36), 当单位长度位错线移动  $dy$  时,  $\sigma$  所作的功为  $-b\sigma dy$ 。与前面的位错滑移驱动力一样, 可以定义单位长度位错线所受的弹性攀移驱动力为

$$F_e = -\frac{b\sigma dy}{dy} = -\sigma b \quad (2-75)$$

其中  $b$  为位错强度,  $\sigma$  为与柏格斯矢量方向平行的正应力分量。负号表示如果  $\sigma$  为拉应力, 则  $F_e$  指向下; 如果  $\sigma$  为压应力, 则  $F_e$  指向上。

假若晶体中同时存在满足上述条件的应力和过饱和点缺陷, 位错所受的攀移驱动力就是  $F_s$  和  $F_e$  二者之和。

位错攀移速度受到割阶浓度、割阶移动速度以及空位扩散速度的制约。

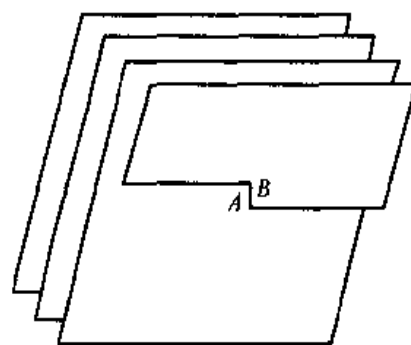


图 2-35 位错割阶

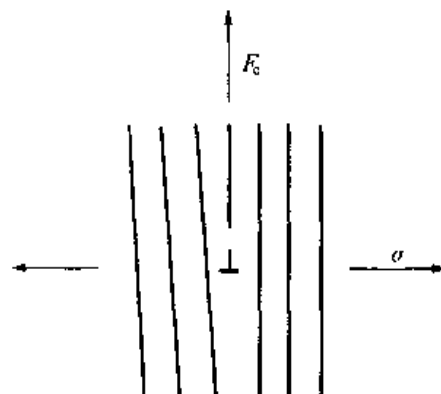


图 2-36 位错所受的弹性攀移力

#### 四、位错与缺陷的相互作用

晶体中若同时含有多种缺陷，它们之间要发生相互作用，甚至相互转化。

##### (一) 位错之间的相互作用

##### 1. 位错间的弹性相互作用

晶体中位错的弹性应力场之间要发生干涉和相互作用，并将影响到位错的分布和运动。

如图 2-37，为一对平行于  $z$  轴的同号螺型位错。分别在坐标原点和  $(r, \theta)$  处，它们的柏格斯矢量分别为  $b_1$  和  $b_2$ 。位错  $b_1$  在  $(r, \theta)$  处的应力场为

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{\mu b_1}{2\pi r} \quad (2-76)$$

对于位错  $b_2$ ，此应力分量作用在它的滑移面上并且平行于它的柏格斯矢量，即满足产生滑移力的条件，按照关于滑移力的计算，位错  $b_2$  受力为

$$F_r = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi r} \quad (2-77)$$

加于位错  $b_2$  的这个力，要求它沿着两位错连线方向向外运动，力的大小随两位错间距的增大而降低。同理可证，位错  $b_1$  也要受到位错  $b_2$  加给它的力，大小相等，方向相反。如果两个位错一为左旋，一为右旋，它们之间的作用力仍可用式 (2-77) 表达，但要改变符号。所以，两个平行的螺型位错之间的相互作用是中心力，同号相斥，异号相吸，大小与位错间距成反比，和两条带电导线的相互作用相似。

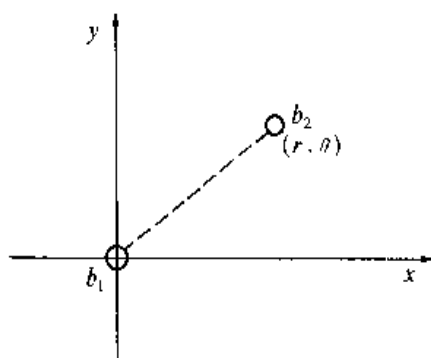


图 2-37 平行螺型位错的相互作用

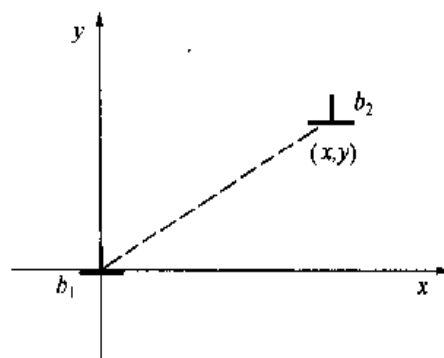


图 2-38 平行滑移面上两刃型位错的相互作用

如图 2-38，为平行滑移面上的两个沿着  $z$  轴的同号平行刃型位错。它们的柏格斯矢量分别为  $b_1$  及  $b_2$ 。位错  $b_2$  所在之处有位错  $b_1$  的应力场 [式 (2-59)]，根据式 (2-71) 和式 (2-75)，应力分量  $\sigma_{xy}$  使位错  $b_2$  受到滑移力，应力分量  $\sigma_{xx}$  使位错  $b_2$  受到攀移力，它们分别为

$$F_x = \sigma_{xy} b_2 = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (2-78)$$



$$F_y = -\sigma_x b_2 = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (2-79)$$

对得到的结果进行分析可知,  $F_y$  与  $y$  同号。即当位错  $b_2$  在位错  $b_1$  滑移面上边时, 受到的攀移力  $F_y$  指向上; 当它位于滑移面下边时, 受到的攀移力指向下, 所以沿  $y$  轴方向两位错是互相排斥的。滑移力  $F_x$  的变化比较复杂, 当  $x^2 > y^2$ ,  $F_x$  指向外, 所以两位错沿  $x$  轴方向互相排斥; 当  $x^2 < y^2$ ,  $F_x$  指向内, 所以两位错沿  $x$  轴方向互相吸引, 如图 2-39 所示。在  $x=0$  及  $x=\pm y$  处,  $F_x$  虽然都等于零, 但是这两种位置不同。 $x=0$  为稳定平衡位置, 因为当位错  $b_2$  稍许偏离这个位置, 它所受的力是使它返回原处;  $x=\pm y$  是不稳定平衡位置, 因为当位错  $b_2$  稍许偏离这个位置时, 它所受的力是使它继续离开得更远。所以, 第二个位错取  $x=0$  的位置, 或者说具有相同符号的刃型位错沿着与它们柏格斯矢量相垂直的方向排列起来是稳定的。

后面将要看到, 这样排列起来的位错构成了一种晶粒间界。假若两个刃型位错的符号相反, 它们之间作用力的方向也要改变, 于是  $x=0$  变成不稳定平衡位置,  $x=\pm y$  成为稳定平衡位置。符号相反的两个位错依靠弹性相互作用在  $45^\circ$  方向上彼此束缚在一起, 构成通常所谓的位错偶极子。

当两个互相平行的位错, 一个是纯螺型的, 另一个是纯刃型的, 由于螺型位错的应力场既没有可以使刃型位错受力的应力分量, 刃型位错的应力场也没有可以使螺型位错受力的应力分量, 所以这两个位错之间便没有相互作用。

对于具有任意柏格斯矢量的两个平行的直线位错, 可以把每个位错都分解为刃型分量和螺型分量, 然后依次计算两个螺型分量和两个刃型分量之间的相互作用, 并且叠加起来, 就得到两个任意位错之间的相互作用。所得结果可以近似地归纳为: 若柏格斯矢量夹角  $< \pi/2$ , 则两位错互相排斥; 若柏格斯矢量夹角  $> \pi/2$ , 则两位错互相吸引。

## 2. 位错塞积

晶体塑性形变时往往发生这样的情况, 即在一个滑移面上有许多位错被迫堆积在某种障碍物前 (如图 2-40), 形成位错群的塞积。这些位错由于来自同一位错源, 所以具有相同的柏格斯矢量。晶粒间界是很容易想到的障碍物, 有时障碍物可以由塑性形变过程中位错的相互作用产生。

从理论上分析位错塞积群的平衡分布, 发现塞积群在垂直于位错线方向的长度, 对于刃型位错为  $N\mu b/\pi\tau(1-\nu)$ , 对于螺型位错为  $N\mu b/\pi\tau$ , 其中  $N$  为塞积群中的位错总数,  $\tau$  为外

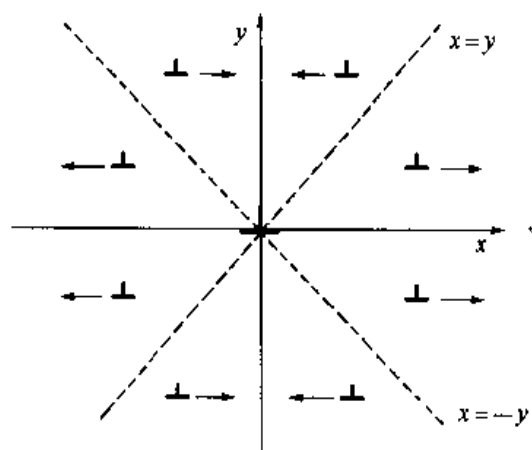


图 2-39 两刃型位错在  $x$  轴方向的相互作用

加切应力（实际上应为减掉晶格阻力之后的有效切应力）。可见塞积群的长度正比于  $N$ ，反比于  $\tau$ 。

位错塞积群的一个重要效应是在它的前端引起应力集中。为了说明这个问题，需要考察一下塞积群中诸位错所受的作用力。首先，每个位错都要受到由外加切应力所产生的滑移力  $F_s = \tau b$  的作用，这个力把位错推向障碍物，

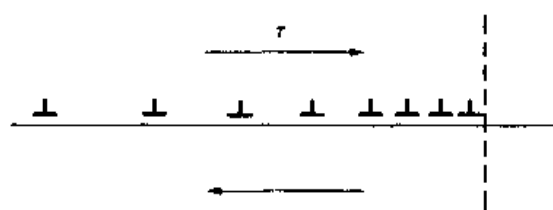


图 2-40 位错塞积

使它们在障碍物前尽量靠紧。其次，是位错之间的相互排斥力，这里，每个位错都要受到所有其他位错的排斥，而每一对位错之间的排斥力都可以用式 (2-78) 求得，排斥力的作用要求位错群沿着滑移面尽量散开。再次，是障碍物的阻力，这个力一般是短程的，仅作用在塞积群前端的位错上。图 2-40 是位错群在这三种力的作用下达达到平衡时的分布状态。因为塞积群的领先位错不仅受外加应力的作用，而且同时受所有其他位错的作用，以致在领先位错与障碍物之间因位错挤压而增长起来的局部应力  $\tau'$  达到很高的数值。直接从位错之间的相互作用求  $\tau'$  会很复杂，但是利用虚功原理却可以方便地解出  $\tau'$  来。为此，近似地假定障碍物只与领先位错有作用，然后设想整个塞积群向前移动微小距离  $\delta x$ ，在此过程中在沿位错线方向上的单位宽度内外力做功为  $n\tau b\delta x$ （其中  $n$  为塞积位错数），而领先位错反抗障碍物所作的功为  $\tau' b\delta x$ 。按照虚功原理，在平衡状态下这两个功应该相等，即  $n\tau b\delta x = \tau' b\delta x$ ，从而得到领先位错前的切应力为

$$\tau' = n\tau \quad (2-80)$$

此式表明，当有  $n$  个位错被外加切应力  $\tau$  推向障碍物时，在塞积群的前端将产生  $n$  倍于外力的应力集中。晶粒边界前位错塞积引起的应力集中效应能够使相邻晶粒屈服，也可能在晶界处引起裂缝。

### 3. 位错反应

位错之间的相互转化称为位错反应。最简单的情况是一个位错分解为两个位错，或者两个位错合并为一个位错。譬如，柏格斯矢量为  $2b$  的位错会通过位错反应



分解成两个矢量为  $b$  的位错。

位错反应能否进行，决定于是否满足下列两个条件：

(1) 反应前的柏格斯矢量和等于反应后的柏格斯矢量和，即

$$\sum b_{\text{前}} = \sum b_{\text{后}} \quad (2-82)$$

这是柏格斯矢量守恒性所要求的。

(2) 反应后各位错的总能量小于反应前各位错的总能量，这是热力学定律所要求的。由于位错能量正比于  $b^2$ ，所以这个条件可以表达为

$$\sum b_{前}^2 = \sum b_{后}^2 \quad (2-83)$$

在上面所举的例子中，反应前后位错满足柏格斯矢量守恒的条件，而能量相当于从  $4b^2$  变为  $2b^2$ 。所以，以  $2b$  为柏格斯矢量的位错是不稳定的，它要自发地分解为两个柏格斯矢量为  $b$  的位错。在其他结构的晶体中将会看到更多位错反应的例子。

#### 4. 位错交割

对于在滑移面上运动的位错来说，穿过此滑移面的其他位错称为林位错。林位错会阻碍位错的运动，但是若应力足够大，滑动的位错将切过林位错继续前进。位错互相切割的过程称为位错交割。

图 2-41 表示两个刃型位错的相互交割。 $P_A$  面中不动的刃型位错的柏格斯矢量为  $b_A$ ； $P_B$  面中的刃型位错自上向下滑移，其柏格斯矢量为  $b_B$ 。当位错  $b_B$  扫过后， $P_B$  面两侧的晶体相对移动  $b_B$ ，位错  $b_A$  随着晶体一起被切为两部分，它们的相对位移  $PP'$  方向和大小都取决于  $b_B$ 。由于位错的连续性，即位错不能在晶体内部中断， $PP'$  必然是一小段位错；又由于柏格斯矢量的守恒性，它的柏格斯矢量必然也是  $b_A$ 。这一小段位错  $PP'$  称为位错割阶。产生割阶需要供给能量，所以交割过程对位错运动是一种阻碍。粗略估计，割阶能量的数量级为  $\mu b^3/10$ ，对于一般金属约等于十分之几电子伏特。

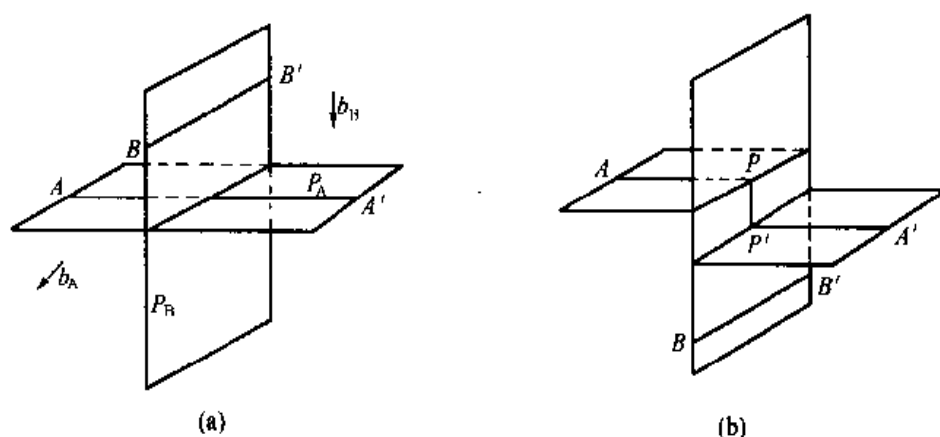


图 2-41 两个刃型位错交割

其次，考虑一个刃型位错与一个螺型位错的交割（图 2-42）。图中螺型位错的柏格斯矢量为  $b_C$ ，按照螺型位错的特点，被它贯穿的一组晶面连成了一个螺旋面。另一个位错的柏格斯矢量为  $b_D$ ，它是一个刃型位错，其滑移面恰好是螺型位错  $b_C$  的螺旋面。当位错  $b_D$  切过螺型位错后，变成了分别位于两层晶面上的两段位错，它们之间的连线  $QQ'$  同理也是一个位错割阶。割阶的大小及方向等于螺型位错的矢量  $b_C$ ，而它自己的柏格斯矢量则是  $b_D$ ，因此这是一小段刃型位错，它的滑移面如图中阴影线所示。割阶  $QQ'$  随位错  $b_D$  一起前进的运动也是滑移。

一般情况下，两个位错交割时，每个位错上都要产生一小段位错，它们的柏格斯矢量与

携带它们的位错相同，它们的大小与方向决定于另一位错的柏格斯矢量。当交割产生的小段位错不在所属位错的滑移面上时，则成为位错割阶；如果小段位错位于所属位错的滑移面上，则相当于位错扭折。

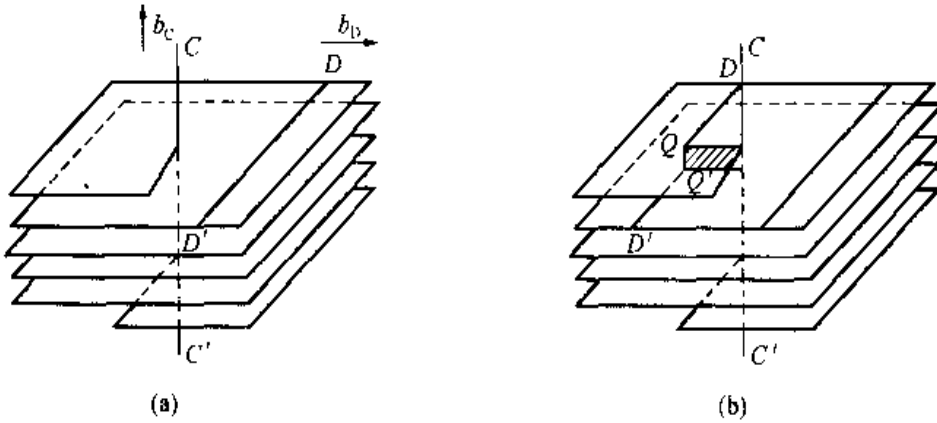


图 2-42 刃型位错与螺型位错交割

### (二) 位错与点缺陷的相互作用

所有的点缺陷如空位、间隙原子或溶质原子都能以多种方式与位错相互作用。其中之一是由于点缺陷在晶体中引起弹性畸变，因而受到位错应力场的作用，也即在它们之间发生弹性相互作用。例如，按照刃型位错应力场的特点，正刃型位错滑移面上边晶胞的体积较正常晶胞小一些，而滑移面下边的晶胞较正常晶胞大一些。因此，滑移面上边的晶胞将吸引比基体原子小的置换式溶质原子和空位，滑移面下边的晶胞将吸引间隙原子和比基体原子大的置换式溶质原子。

下面以置换式溶质原子为例来定量地分析这个问题。

首先，把晶体简化为连续弹性介质，如图 2-43，在其中挖一球形孔洞，半径为  $r_0$ ，相当于从晶体中拿掉一个基体原子，然后，在此孔洞中填入一个半径为  $r_0(1+\epsilon)$  的小球，相当于将一个体积与基体原子不同的溶质原子放入晶体中的空位。 $\epsilon$  称为错配度，表示溶质原子与基体原子大小的差别。在此过程中，外力反抗位错应力场所作之功（或者说位错应力场所作的负功）就是位错与溶质原子的交互作用能。由于小球在周围介质中引起的位移垂直于球面，位错应力场中只有正应力分量  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  作功，它们的平均值为

$$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2-84)$$

在位移  $\epsilon a$  的过程中，位错应力场所作的功为  $4\pi\sigma\epsilon r_0^3 = \sigma\Delta V$ ， $\Delta V = 4\pi\epsilon r_0^3$  为溶质原子与基体原子的体积差。从而，位错与溶质原子的相互作用能  $U$  为

$$U = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})\Delta V \quad (2-85)$$

把刃型位错的应力场公式 (2-59) 代入式 (2-85)，得到

$$U = A \frac{\sin \theta}{r}; \quad A = \frac{\mu b}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \Delta V \quad (2-86)$$

其中  $r$  与  $\theta$  为溶质原子的坐标位置 (图 2-43)。

式 (2-86) 表明: 当  $\Delta V > 0$ , 在  $0 < \theta < \pi$  处,  $U$  为正; 在  $\pi < \theta < 2\pi$  处,  $U$  为负。当  $\Delta V < 0$  时则相反。平衡状态要求相互作用能最小, 所以, 比基体原子大的置换式溶质原子和间隙原子将被位错的压缩区排斥, 被位错的膨胀区吸引; 而比基体原子小的置换式溶质原子和空位的移动趋向恰好相反。这正是在本节开始时所预计的。

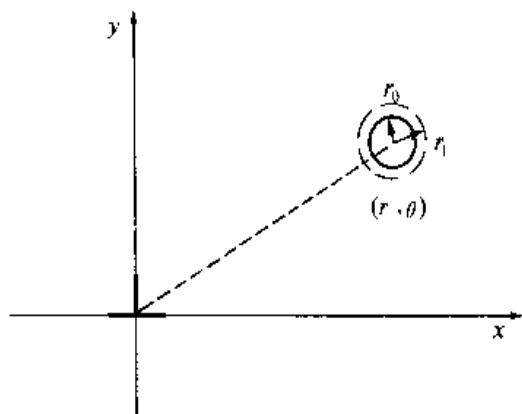


图 2-43 位错与溶质原子的相互作用

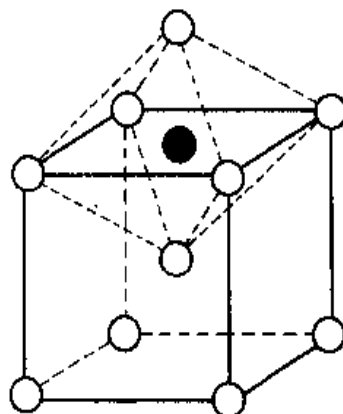


图 2-44 体心立方晶格中的间隙式溶质原子

由于溶质原子与位错有相互作用, 若温度和时间允许, 它们将向位错附近聚集, 形成所谓的柯垂耳 (Cottrell) 气团, 使位错的运动受到限制。因为在这种情况下推动位错运动, 或者首先挣脱气团的束缚, 或者拖着气团一起前进, 无论如何都要作更多的功。

按照上面的计算, 螺型位错与溶质原子将不发生弹性相互作用, 这是由于螺型位错的应力场仅有切应力分量, 而溶质原子产生的畸变又被假定为球形对称的结果。实际上, 有时溶质原子引起的畸变与球形对称相差很远。例如体心立方铁晶格中的碳或氮原子, 它们的适宜间隙位置是立方体的面心, 当它们处在这样的位置时, 在  $\langle 100 \rangle$  方向相接邻的基体原子距离近, 在  $\langle 110 \rangle$  方向相接邻的基体原子距离远, 所以产生四方性的畸变 (图 2-44)。其应力场不但有正应力分量, 同时有切应力分量, 于是它们不仅与刃型位错有相互作用, 同时也与螺型位错发生相互作用。基于这种效应, 位错周围的溶质原子在沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的三种面心位置上发生择优分布, 或者叫作应力感生有序, 从而使系统能量降低。溶质原子与位错的这种相互作用有时称为史诺克 (Snoek) 气团。

刃型位错附近晶格的局部膨胀和压缩引起自由电子的再分布, 在膨胀一侧电子浓度偏高, 在压缩一侧电子浓度偏低, 结果使得膨胀区荷负电, 压缩区荷正电, 整个位错成为一个线状的电偶极子。因此, 对于价数与基体不同的溶质原子将表现出电学相互作用, 不过, 与弹性相互作用比较起来, 这种作用很小。此外, 在位错与溶质原子之间还会发生所谓的化学相互作用。

根据波尔兹曼统计，在平衡状态，位错周围溶质原子的浓度可以表示为

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (2-87)$$

其中  $C_0$  为晶体中溶质原子的平均浓度， $U$  为位错与溶质原子的相互作用能。当富集的溶质原子浓度超过溶解度极限时，它们将形成沉淀物质点在位错线上析出来。

空位与间隙原子不仅受到位错应力场的排斥和吸引，如在关于位错攀移一节中所述，它们还能够消失于位错中心或从这里产生，同时伴随着位错的攀移。空位、间隙原子和位错在一定条件下还可以互相转化。例如过饱和度太高的空位往往沿着一定晶面凝聚成片状的形式从晶体中析出来，如图 2-45 (a) 所示；当这样的空位片长得足够大之后将失去稳定，其两对面崩塌并合，于是空位片的周界就转化成一个位错环，如图 2-45 (b) 所示。在淬火或辐照后的晶体中经常发现这样的位错环。在晶界附近，因为过饱和空位可流入晶界并在那里消亡，所以不易形成位错环。当塑性形变使得在滑移面上出现很多位错的时候，有可能相邻滑移面上的异号刃型位错遇到一起，这时它们将互相抵消，变成一系列空位或填隙原子，如图 2-46 所示。再如当两个螺型位错相切割时会产生刃型的位错割阶，带有刃型割阶的螺型位错继续滑移时，它的割阶将被迫攀移，结果在割阶走过的地方产生一串空位或者间隙原子，如图 2-47 所示。显然，这时螺型位错的运动要受到割阶的严重牵制。

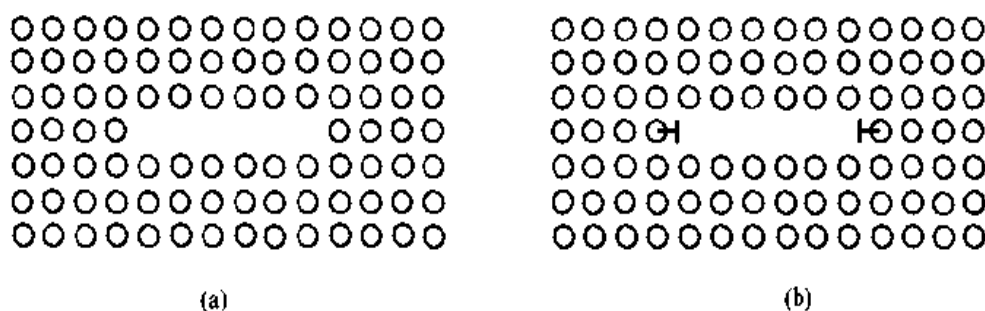


图 2-45 空位片转化成位错环

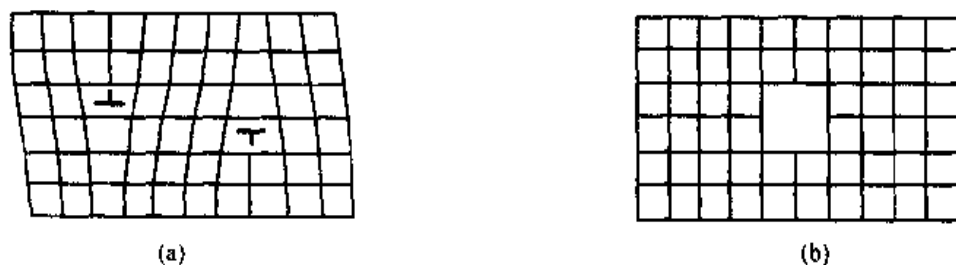


图 2-46 一对异号刃型位错转化成一列空位

## 五、位错源与位错增殖

尽管位错是热力学不稳定的缺陷，但它们却经常存在于晶体之中，特别是金属晶体，位

错密度一般很高。

### (一) 位错的来源

在讨论位错结构时曾经谈到, 螺型位错会在晶体表面露头处造成一个永不消失的台阶, 可以充当晶体的生长前沿, 因此, 结晶核心中如有位错, 它的长大速度要比完整晶体快。

根据理论上的计算, 由于位错的能量很大, 除非晶体受到的应力接近理论切变强度, 位错是不能靠热激活产生的。因此, 位错不会在晶体中均匀形核, 它只能在一些具备了条件的特殊地方产生。

如前所述, 过饱和空位可以凝聚成空位片, 空位片崩塌时便转化成位错环 (如图 2-45), 这是产生位错的一种重要途径。从熔体中生长出来的晶体, 在高温时空位浓度可达  $10^{18}/\text{cm}^3$  个以上, 而室温的平衡空位浓度很小。如果空位全部聚成半径为  $10^{-5}\text{cm}$  的圆片, 它们崩塌后将形成  $10^{12}/\text{cm}^3$  个位错环, 相当于位错密度  $6 \times 10^7 \text{ cm}/\text{cm}^3$ 。实际上不会全部空位都转变成位错环, 因为表面、晶粒间界和已有的位错也起着空位消亡的作用, 空位的一部分不免要流入这些地方。

结晶时若杂质分凝或成分偏析显著, 最后凝固的晶体成分不同于先前凝固的晶体, 从而点阵常数也要有所不同。作为点阵常数逐渐变化的结果, 在过渡区可能形成一系列刃型位错。同样, 从表面向晶体中扩散另一种元素时, 也会因为与原子大小不同相关的内应力形成位错。晶体中的沉淀物或夹杂物若在周围基体中产生较大的应力 (例如相变应力或因膨胀系数不同在温度变化时产生的热应力), 也会导致位错的产生。

结晶过程中正在生长的两部分晶体相遇, 如果它们的位向有轻微差别, 在结合处将形成位错。图 2-48 示意地表示相对有一倾角的两块晶体, 在长大到相互接触时, 在它们中间形成一系列刃型位错。以这种方式产生位错的典型例子是熔体中的树枝状结晶, 如果因机械扰动、温度梯度或成分偏析引起的应力, 使枝晶发生转动或弯曲, 便会通过上述机制在晶体中形成位错和位错网。类似的情况也发生于以外延法在衬底上沉积多晶薄膜的过程中, 倘若最初的外延结晶核心在衬底上位置不正, 它们长大相遇时就会形成位错。

当晶体受到力的作用, 局部地区会产生应力集中, 如在裂缝尖端、夹杂物界

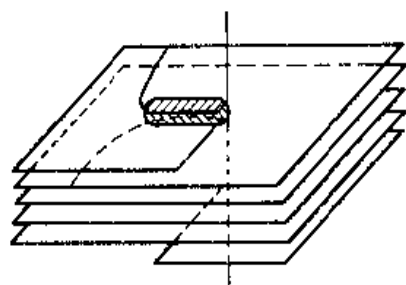


图 2-47 带割阶螺型位错的运动

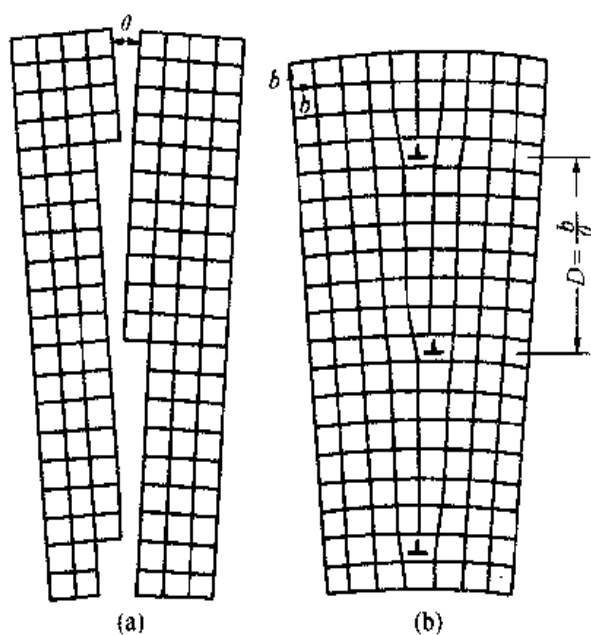


图 2-48 不同取向两晶体相遇时形成的位错

面、表面损伤附近等，倘若应力集中程度达到理论切变强度水平，便有可能在这里直接产生位错。

### (二) 位错的增殖

在充分退火的一般金属晶体中，位错密度约为  $10^6 \sim 10^8/\text{cm}^2$ 。塑性形变时，大量位错滑出晶体，在表面形成滑移线，但同时位错密度却增加到  $10^{11} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$  的数量级。可见，在塑性形变过程中位错以某种机制增殖了。

一种已经实验证实的位错增殖机构称为弗兰克-瑞德 (Frank-Read) 源。设想晶体中某滑移面上有一段刃型位错  $AB$ ，它的两端被位错网节点钉住，如图 2-49 所示。当外加切应力满足必要的条件时，位错线  $AB$  将受到滑移力的作用而发生滑移运动。在应力场均匀的情况下，沿位错线各处的滑移力  $F_t = \tau b$  大小都相等，位错线本应平行向前滑移，但是由于位错  $AB$  的两端被固定住，不能运动，势必在运动的同时发生弯曲，结果位错线变成曲线形状，如图 2-50 (b) 所示。位错所受的力  $F_t$  总是处处与位错线本身垂直，即使位错弯曲之后也还是这样，所以在它的继续作用下，位错的每一微元线段都要沿它的法线方向向外运动，经历像图 2-50 (c) ~ (d) 的样子。当位错线再向前走出一段距离，图 2-50 (d)

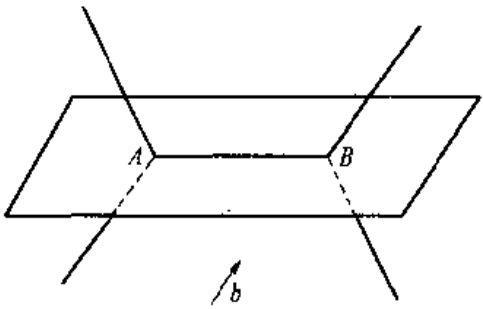


图 2-49 弗兰克-瑞德源的结构

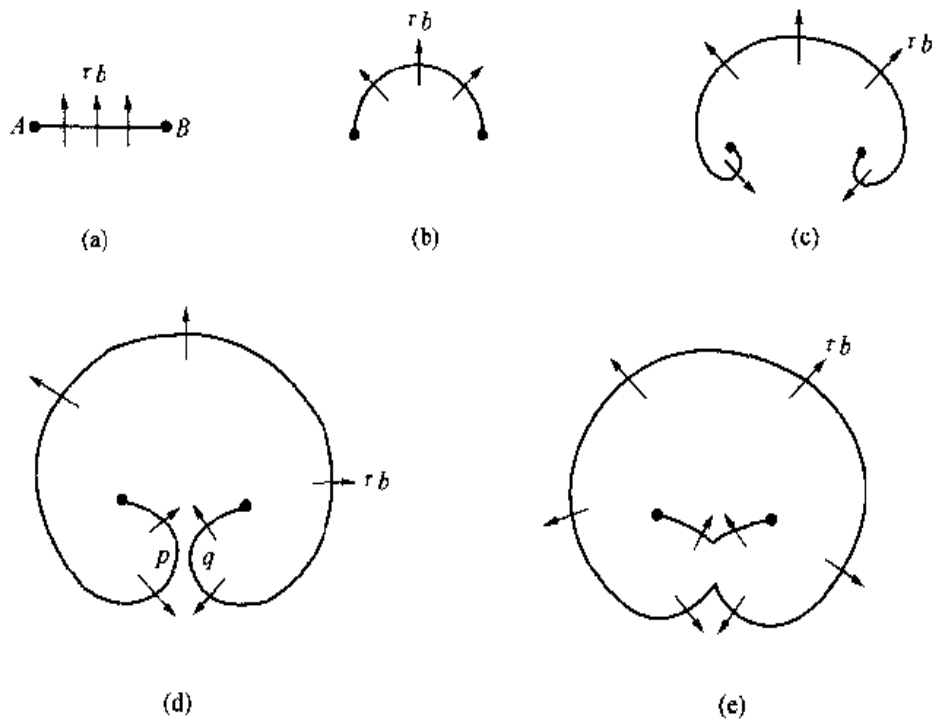


图 2-50 弗兰克-瑞德源的动作过程



的  $p$ 、 $q$  两点就碰到一起了。从位错的柏格斯矢量来看, 可知  $p$ 、 $q$  两点处应该一是左旋螺型位错, 一是右旋螺型位错, 所以当它们遇到一起的时候, 便要互相抵消。于是, 原来的整个一条位错线现在被分成两部分, 如图 2-50 (e) 所示。此后, 外面的位错环在  $F_l$  的作用下不断扩大, 直至到达晶体表面, 而内部的另一段位错将在线张力和  $F_l$  的共同作用下回到原始状态。过程到此并没有结束, 因为应力还继续加在晶体上, 事实上在产生了一个位错环之后的位错 AB 还将在  $F_l$  的作用下继续不断地重复上述动作, 这样, 图 2-49 所示的结构就会放出大量位错环, 造成位错的增殖。

由于位错滑移之后, 在它扫过面积两侧的晶体要发生一个  $b$  的相对滑移, 故当一个位错扫过整个滑移面, 到达晶体表面的时候, 整个滑移面的两侧就沿着位错柏格斯矢量的方向相对滑移一个  $b$ , 并在晶体表面产生一个高度为  $b$  的台阶。弗兰克-瑞德源提供了一个可以在应力作用下放出大量位错环的机构, 如果它放出了 1000 个位错环, 并且都滑移到晶体表面, 那么滑移面两侧的晶体就要相对滑移 1000 个  $b$ , 晶体表面就会出现  $1000b$  高的台阶, 造成晶体的宏观变形和可见的滑移线。

开动弗兰克-瑞德源需要施加应力。考虑一段弧形位错在滑移力与线张力共同作用下的平衡, 即设想滑移面上的一段微元位错线  $ab$  在滑移力  $F_l$  及线张力  $T$  的共同作用下达到平衡。平衡时位错线  $ab$  的张角为  $\delta\theta$ , 曲率半径为  $R$  (图 2-51)。按静力学, 这时应有

$$2T \sin \frac{\delta\theta}{2} = F_l R \delta\theta \quad (2-88)$$

考虑到  $\delta\theta$  很小, 该式可简化为

$$2T \frac{\delta\theta}{2} = F_l R \delta\theta$$

或

$$F_l = \frac{T}{R} \quad (2-89)$$

把  $F_l = \tau b$  及  $T = \frac{1}{2} \mu b^2$  代入式 (2-89), 得到

$$\tau = \frac{\mu b}{2R} \quad (2-90)$$

此式表明, 当位错弧线达到平衡时, 外加应力与弧线的曲率半径成反比, 即位错曲率半径越小, 要求与之相平衡的切应力越大。

分析图 2-50 中弗兰克-瑞德源的位错线 AB, 当它弯曲之后, 需要一定大小的切应力与之平衡, 曲率越大, 相平衡的切应力也越大。图 2-50 (b) 表示位错线弯成了半圆形,

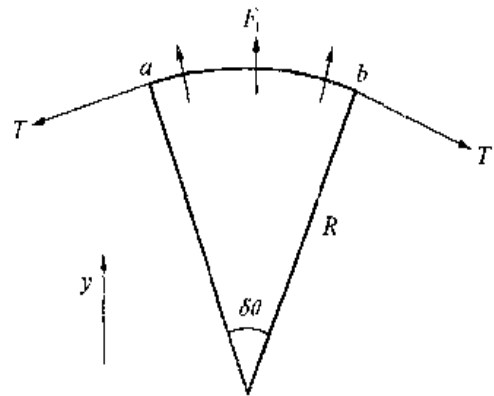


图 2-51 一段弧形位错的平衡

与在此之前和在此之后的各种状态比较,此时曲率最大,所以需要最大的切应力。可见,一个弗兰克-瑞德源受到适当切应力的作用时,就开始运动和弯曲。起初,为了弯曲能继续进行,所需的应力越来越大,直到位错弯成半圆形,相应的应力达到最大值;此后,位错再向外膨胀,曲率重又减小,所需的应力也减小。因此,为了使弗兰克-瑞德源开动并放出位错的力决定于状态(b),也即是与半圆形位错相平衡的切应力就是使弗兰克-瑞德源开动的临界应力。引用式(2-90)可得到此临界应力为

$$\tau_c = \frac{\mu b}{2R} = \frac{\mu b}{l} \quad (2-91)$$

其中  $l$  是位错线  $AB$  的长度。如果取  $10^{-4}\text{cm}$  作为  $l$ , 同时取  $b$  为  $10^{-8}\text{cm}$ , 则式(2-91)给出  $\tau_c$  大约为  $10^{-4}\mu\text{m}$ , 这 and 实际晶体的屈服强度接近。

弗兰克-瑞德源的位错增殖机构实质上是由一段可滑移位错和两个被钉扎的端点构成的。两个被钉扎的端点不一定必须是位错网的节点,其他障碍物也可以起钉扎位错的作用。例如螺型位错交叉滑移就可以自行提供这样的钉扎点。在图2-52中,一个螺型位错开始在  $P_2$  面中滑移,可能由于遇到某种障碍或局部应力状态的变化,位错的一段交叉滑移到  $Q$  面,并且在绕过障碍之后又回到与  $P_2$  面相平行的  $P_1$  面,这时留在  $Q$  面上的两段位错是刃型的,不能随  $P_1$ 、 $P_2$  面上的位错一起前进,结果  $P_1$ 、 $P_2$  面上的位错就会以图2-50所描述的方式增殖位错,这种情况通常被称为位错的双交滑移增殖机构。

有时一个可滑动位错只有一端被固定,这种位错在切应力的作用下将形成蜷线并绕固定点转动,当它转动的圈数足够多时,同样可以产生大量滑移的效果,所以这种结构也称为单点源。

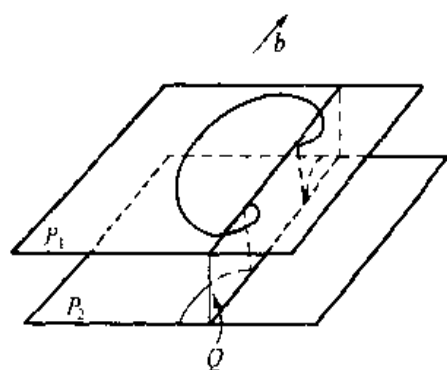


图2-52 双交滑移位错增殖机构

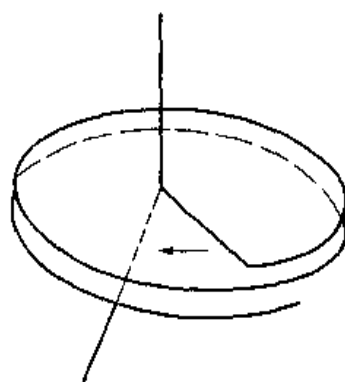


图2-53 孪晶形成的位错机制

如果牵制位错端点的是一个螺型位错或具有螺型分量的位错,那么位错的扫动面将不是一个平面,而是一个螺旋面。位错每旋转一周便上升到相邻的一个原子面(图2-53),同时在每一个原子面上产生相当于扫动位错柏格斯矢量的滑移,这种机制被用来作为形变孪晶形成过程的一种解释。

### 第三节 表面、界面结构及不完整性

处于晶体表面和界面上的质点，其境遇与晶体内部结构是不相同的，表面和界面通常是包含了几个原子层厚的区域，故把它看作是一类晶体缺陷，即面缺陷。物体的表面与界面行为，对固体材料的物理、化学等性质有着重要的影响。

#### 一、晶体的表面

##### (一) 表面力场

晶体中每个质点周围都存在着一个力场。由于晶体内部质点排列是有序和周期重复的，故每个质点力场是对称的。但在固体表面，质点排列的周期重复性中断，使处于表面边界上的质点力场对称性破坏，表现出剩余的键力，这就是固体表面力。依性质不同，表面力可分为化学力和分子引力两部分。

##### 1. 化学力

它本质上是静电力。主要来自表面质点的不饱和价键，并可以用表面能的数值来估计。对于离子晶体，表面主要取决于晶格能和极化作用。如，有几种碱金属卤化物的表面能与晶格能成正比，而与分子体积成反比。

##### 2. 分子引力

也称范德华力。一般是指固体表面与被吸附质点（例如气体分子）之间相互作用力。它是固体表面产生物理吸附和气体凝聚的原因，并与液体的内压、表面张力、蒸气压、蒸发热等性质密切相关。分子间引力主要来源于三种不同效应：

(1) 定向作用。主要发生在极性分子（离子）之间。每个极性分子（离子）都有一个恒定电矩（ $\mu$ ）。相邻两个极化电矩因极性不同而相互作用的力称定向作用力。这种力本质上也是静电力，可以从经典静电学求得两极性分子间的定向作用的平均位能  $E_0$  为

$$E_0 = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6 kT} \quad (2-92)$$

即在一定温度下，定向作用力与分子极化电矩（ $\mu$ ）的四次方成正比；与分子间距离（ $r$ ）的七次方成反比。而温度增高将使定向作用力减小。式中  $k$  为波兹曼常数。

(2) 诱导作用。主要发生在极性分子与非极性分子之间。诱导是指在极性分子作用下非极性分子被极化诱导出一个暂时的极化电矩，随后与原来的极性分子产生定向作用。显然，诱导作用将随极性分子的电矩（ $\mu$ ）和非极性分子的极化率（ $\alpha$ ）的增大而加剧；随分子间距离（ $r$ ）增大而减弱。用经典静电学方法可求得诱导作用引起的位能  $E_i$  为

$$E_i = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (2-93)$$

(3) 分散作用。主要发生在非极性分子之间。非极性分子（离子）是指其核外电子云呈球形对称而不显示永久的偶极矩。也就是指电子在核外周围出现几率相等面在某一时间内极化电矩平均值为零。但是就电子在绕核运动的某一瞬间，在空间各个位置上，电子分布并

非严格相同的，这样就将呈现出瞬间的极化电矩。许多瞬间极化电矩之间以及它对相邻分子的诱导作用都会引起相互作用效应，这称为分散作用或色散力。应用量子力学的微扰理论可以近似地求出分散作用引起的位能  $E_D$  为

$$E_D = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} h\nu_0 \quad (2-94)$$

式中  $\nu_0$  是分子内的振动频率； $h$  为普朗克常数。

应该指出，对不同物质，上述三种作用并非均等的。例如对于非极性分子，定向作用和诱导作用很小，可以忽略，主要是分散作用。此外从式 (2-92)、式 (2-93)、式 (2-94) 可见，三种作用力均与分子间距离的七次方成反比，说明分子间引力的作用范围极小，一般约为  $3\sim 5 \text{ \AA}$  以内。由于当两分子过分靠近而引起的电子层间斥力约等于  $\frac{B}{r^{13}}$ 。可见与上述分子引力相比，这种斥力随距离的递减速率要大  $10^6$  倍，故范德华力通常只表现出引力作用。

## (二) 晶体表面状态

由于固体表面质点的境遇不同于内部，在表面力作用下使表面层结构也不同于内部。

表面力的存在使固体表面处于较高能量状态，但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量，这就导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变，这种过程可示意如图 2-54。众所周知，液体总是力图形成球形表面来降低系统的表面能；而晶体由于质点不能自由流动，只能借助离子极化或位移来实现，这就造成了表面层与内部的结构差异。对于不同结构的物质，其表面力的大小和影响不同，因而表面结构状态也会不同。

威尔 (Weyl) 等人基于结晶化学原理，研究了晶体表面结构，认为晶体质点间的相互作用，键强是影响表面结构的重要因素。

对于离子晶体，表面力的作用影响如图 2-55 所示。处于表面层的负离子 ( $X^-$ ) 只受

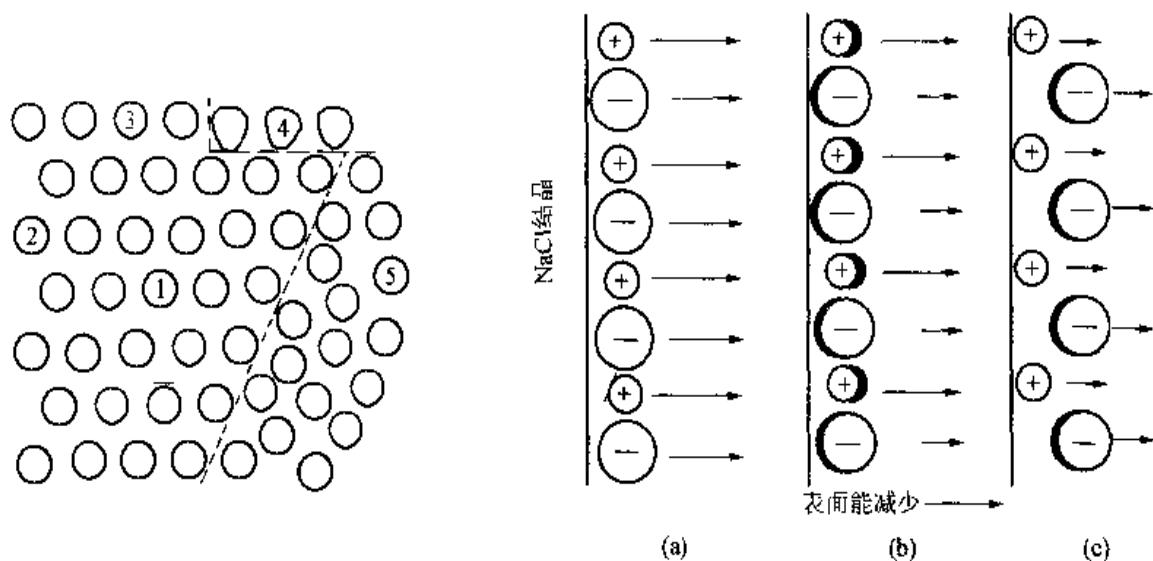


图 2-54 晶体表面与内部质点排列示意图

1—正常排列的质点；2、3—表面的质点；  
4—变形的质点；5—不规则排列的质点

图 2-55 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

到上下和内侧正离子 ( $M^+$ ) 的作用, 而外侧是不饱和的。电子云将被拉向内侧的正离子一方而变形, 使该负离子诱导成偶极子, 如图 2-55 (b), 这样就降低了晶体表面的负电场。接着, 表面层离子开始重排以使之在能量上趋于稳定, 为此, 表面的负离子被推向外侧; 正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层, 如图 2-55 (c)。与此同时, 表面层中的离子间键性逐渐过渡为共价键性, 结果固体表面好像被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上成为非化学计量的。图 2-56 是维尔威 (Verwey) 以氯化钠晶体为例所作的计算结果。可以看到, 在 NaCl 晶体表面, 最外层和次层质点面网之间  $Na^+$  的距离为  $2.66 \text{ \AA}$ , 而  $Cl^-$  间距离为  $2.86 \text{ \AA}$ , 因而形成一个厚度为  $0.20 \text{ \AA}$  的表面双电层。此外, 在真空中分解  $MgCO_3$  所制得的  $MgO$  粒子呈现相互排斥的现象也可作为一个例证。可以预期, 对于其他由半径大的负离子与半径小的正离子组成的化合物, 特别是金属氧化物如  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  等也会有相应效应, 也就是说, 在这些氧化物的表面, 可能大部分由氧离子组成, 正离子则被氧离子所屏蔽, 而产生这种变化的程度主要取决于离子极化性能。由表 2-1 所示数据可见, 所列的化合物中,  $PbI_2$  表面能最小 ( $130 \text{ erg/cm}^2$ ),  $CaF_2$  最大 ( $2500 \text{ erg/cm}^2$ )。这正因为  $Pb^{2+}$  与  $I^-$  都具有大的极化性能所致。当用极化性能较小的  $Ca^{2+}$  和  $F^-$  依次置换  $PbI_2$  中的  $Pb^{2+}$  和  $I^-$  离子时, 相应的表面能和硬度迅速增加。可以预料到相应的表面双电层厚度将减小。

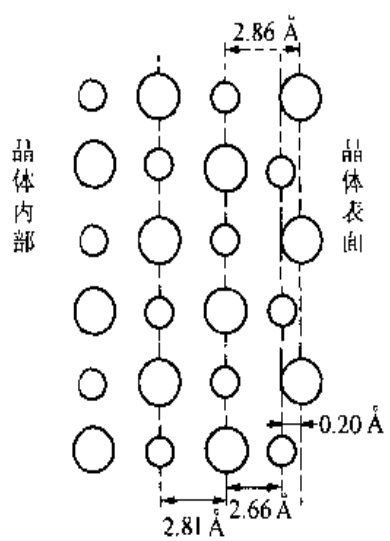


图 2-56 NaCl 表面的双电层

表 2-1 某些晶体中离子极化性能与表面能的关系

化 合 物	表 面 能 ( $\text{erg/cm}^2$ )	硬 度
$PbI_2$	130	很 小
$Ag_2CrO_4$	575	2
$PbF_2$	900	2
$BaSO_4$	1250	2.5~3.5
$SrSO_4$	1400	3~3.5
$CaF_2$	2500	4

图 2-56 表明, NaCl 晶体表面最外层与次层, 以及次层和第三层之间的离子间距 (即晶面间距) 是不相等的, 说明由于上述极化和重排作用引起表面层的晶格畸变和晶胞参数的改变; 而随着表面层晶格畸变和离子变形又必将引起相邻的内层离子的变形和键力的变化, 依次向内层扩展。但这种影响将随着向晶体内部深入而递减。本森 (Benson) 等人计算了 NaCl (100) 面的离子极化递变情况, 如图 2-57 所示。图中位移大于零表示离子垂直于晶

面向外侧移动，负号反之。箭头的大小和方向示意表示相应的离子极化电矩。可见在靠近晶体表面约 5 个离子层的范围内，正负离子都有不同程度的变形和位移。负离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 总趋于向外位移；正离子 ( $\text{Na}^+$ ) 则依第一层向内，第二层向外交替地位移。与此相应的正、负离子间的作用键强也沿着从表面向内部方向交替地增强和减弱；离子间距离交替地缩短和变长。因此与晶体内部相比，表面层离子排列的有序程度降低了，键强数值分散了。不难理解，对于一个无限晶格的理想晶体，应该具有一个或几个取决于晶格取向的确定键强数值。然而在接近晶体表面的若干原子层内，由于化学成分、配位数和有序程度的变化，则其键强数值变得分散，分布在一个甚宽的数值范围。这种影响可以用键强  $B$  对导数  $dN/dB$  ( $N$  为键数目) 作图，所得的分布曲线示于图 2-58。对于理想晶体 (或大晶体)，曲线是很陡峭的，而对于表面层部分 (或微细粉体)，曲线则变得十分平坦。

晶体表面，由于每个原子只是部分地被其他原子包围着，尽管这种现象一般只涉及几个原子层，但它们的能量将比规则排列的晶体内部高。这几层能量高的原子层组成的表面的单位面积自由能的增加称为表面能  $\gamma$  ( $\text{J}/\text{m}^2$ )。表面能也可以理解为产生单位表面所作的功

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \quad (2-95)$$

式中  $dW$  为产生  $dS$  表面所作的功。表面能也可以单位长度上的表面张力 ( $\text{N}/\text{m}$ ) 来表示。

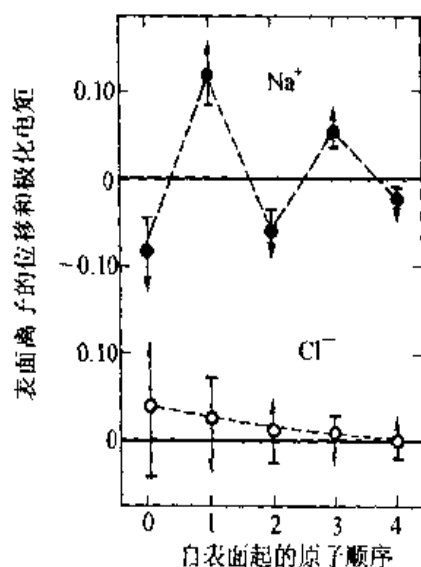


图 2-57 NaCl (100) 面的离子位移

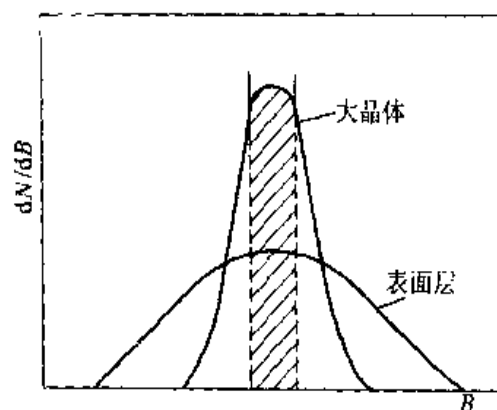


图 2-58 键强分布曲线

上述晶体表面结构的概念，可以较方便地用以阐明许多与表面有关的性质，如烧结性、表面活性和润湿性等等。同时可以应用低能电子衍射 (LEED) 等实验方法，直接测得晶体表面的超细结构。

### (三) 晶体表面的不均匀性

图 2-59 是一个具有面心立方结构的晶体的表面构造，从中可见各个晶面上的原子密度存在着很大的差别，这也就是不同结晶而具有不同的吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性

的原因。

完美晶格结构的晶体表面，一般可以分成两种类型：一类是紧密堆积的表面；另一类是不紧密堆积的表面，即台阶式的表面。如果表面平坦，没有波折，这样的表面就称为紧密堆积的表面。在这种表面中，所有的原子距离该表面的平行平面的距离都相等，如果不是这样，就成为台阶形表面。

通常，晶体暴露在外的表面是一类低表面能的晶面。如果表面和这些面成一定的角度，为了尽量以表面能低的晶面为表面，这时的表面成台阶状。所以，实际情况中，晶体表面的台阶几乎是不可避免的，图 2-60 说明了这种情况。晶体台阶是表面上的一个或几个额外的半原子面，台阶的平面是低表面能晶面，台阶密度取决于表面和低能面的交角。表面上存在一种缺陷是难免的，它是由位错在表面的露头造成的，也会产生不同形式的台阶。晶体生长过程中，从气相等来的原子会沉积到台阶上，因为在这样一些位置上所形成的键要牢得多；另外，在台阶平面上吸收或放出原子也可构成表面的吸附原子（如 C 位和 D 位）或空位（如 E 位和 F 位）。晶体的这种表面结构，以微观尺度衡量，表面是粗糙的，也即表面的几何结构是不均匀的。另一方面，表面上台阶的扭折或曲折位置最活泼，活性高，在这种位置上，一个吸附质能同时与许多基质原子成键，如图 A'B' 位置所示；位错在表面露头的地方，晶体结构极度混乱，可以产生一些很活泼的表面原子，因此，晶体最容易从这些位置上开始生长。在晶体表面不同区域上，原子的活性或吸附杂质等性能不同，由此可以造成晶体表面有关性能也会出现不均匀。也即像吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性等在表面不同区域上可以是不相同的。

## 二、晶界

金属材料 and 无机非金属材料如陶瓷等，一般都是多晶体，由许多晶粒组成，属于同一固相，但位相不相同的晶粒之间的界面称为晶界，它是一种内界面。

### （一）晶界几何

图 2-61 表示两个点阵位相彼此相差  $\theta$  角度，当这两个点阵汇合到一起时，它们之间形

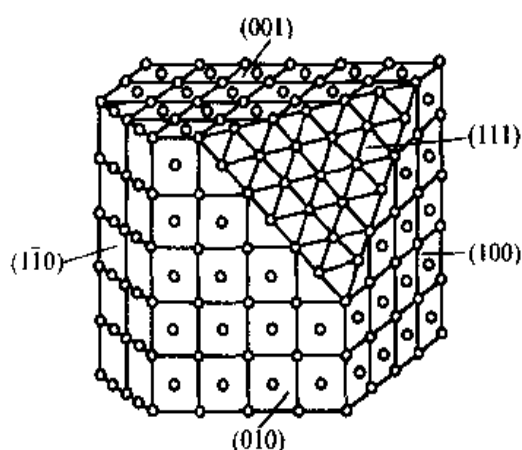


图 2-59 面心立方晶格的低指数面

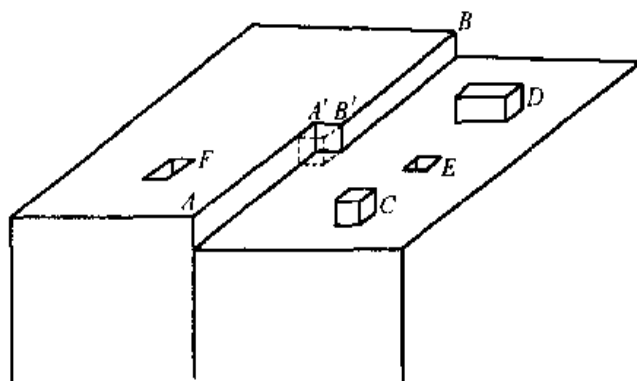


图 2-60 一个低指数晶面表面具有扭折 A'B' 的台阶 AB，单和双吸附原子 C 和 D，单和双空位 E 和 F

成了晶界。图 2-61 (b) 表示形成晶界可以有 I、II 两种方式，由晶界与某一点阵平面之间的夹角来决定。可见，单是点阵之间的夹角  $\theta$  还不足以确定二维晶体晶界的位置。为了完全确定晶界的位置，必须说明：(1) 一个点阵相对于另一点阵的位向  $\theta$ ；(2) 晶界相对于一个点阵的位向  $\varphi$ 。因此，二维点阵的晶界有两个自由度。

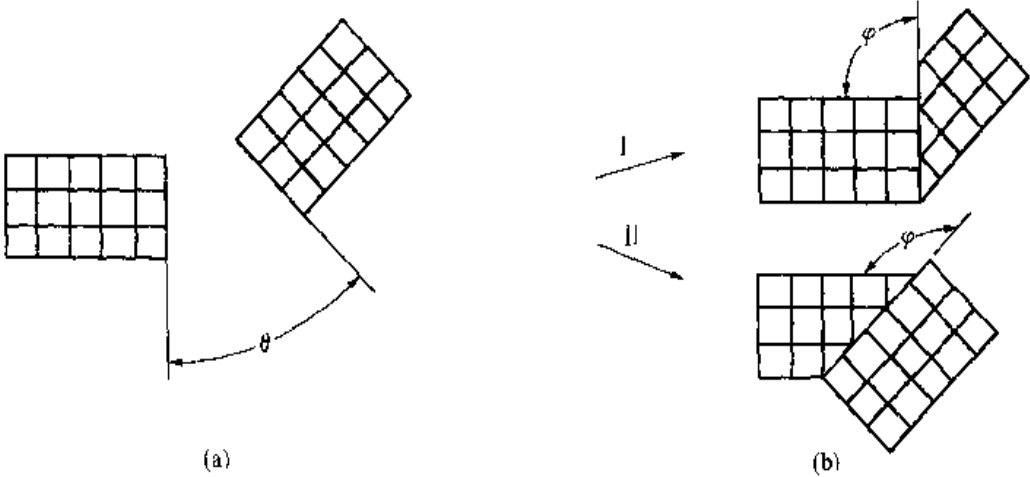


图 2-61 二维点阵中的晶界

为了表示三维晶体之间的晶界，必须确定晶粒彼此之间的位向和晶界相对于其中某一晶粒的位向。图 2-62 表示三维点阵的晶界。假设沿  $X-Z$  面把晶体切开，然后使右半晶体绕  $Z$  轴转一角度，则在两晶粒之间产生了位向差，如图 2-62 (a) 所示，这是最简单的情况。通常，右半晶体可以分别绕  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  各轴发生转动，因此，为了确定两晶粒之间的位向必须给定三个角度。再进一步讨论当两晶粒之间的位向固定后其晶界的位置。以图 2-62 (b) 的情况为例，其晶界于  $X-Z$  面。该界面既可绕  $X$  轴转也可绕  $Z$  轴转以改变位向，但绕  $Y$  轴转时却不能改变位向。因此，要确定两晶粒之间晶界的位向必须确定两个角度。由此得出结论，一般晶界具有五个自由度，三个自由度确定一个晶粒相对于另一晶粒的位向，还有两

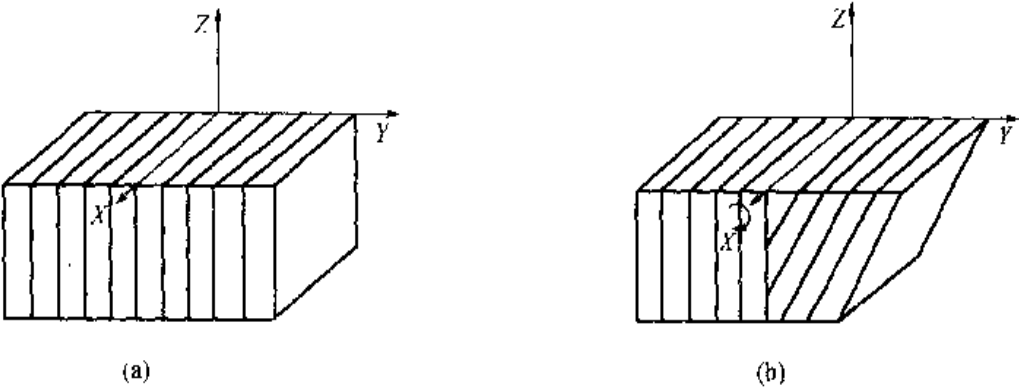


图 2-62 三维点阵中的晶界



个自由度则确定晶界相对于其中某一晶粒的位向。

根据相邻晶粒之间位向差 ( $\theta$ ) 的不同, 晶界可以分为两类:

- (1) 小角度晶界——两相邻晶粒的位向差约小于  $10^\circ$ ;
- (2) 大角度晶界——两晶粒间的位向差较大, 一般大于  $10^\circ$  以上。

在多晶体金属材料中, 各晶粒之间的晶界通常属于大角度晶界, 其位向差大都在  $30^\circ \sim 40^\circ$  范围; 在有些情况下, 晶粒内会出现亚晶界, 这是一种小角度晶界, 其位向差很小, 往往不超过  $2^\circ$ 。小角度晶界与大角度晶界的差异不单是位向差程度不同, 它们的结构和性质也不相同。小角度晶界基本上由位错组成; 大角度晶界的结构十分复杂, 目前还不十分清楚。

## (二) 小角度晶界

最简单的晶界是对称倾侧晶界 (如图 2-63), 它是由一系列相隔一定距离的刃型位错垂直排列而构成。其两侧的晶体有位向差  $\theta$ , 相当于晶界两边的晶体绕平行于位错线的轴各自旋转了一个方向相反的  $\frac{\theta}{2}$  角而成的 (如图 2-64), 所以称为对称倾侧晶界。这种晶界只有一个变量  $\theta$ , 是一个自由度晶界。晶界中位错的间距  $D$  (图 2-63) 可按下式求得

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad (2-96)$$

式中  $b$  为柏格斯矢量。当  $\theta$  值很小时, 有

$$\frac{b}{D} \approx \theta \quad (2-97)$$

假如  $\theta = 1^\circ$ ,  $b = 0.25 \text{ nm}$ , 则位错间距为  $14 \text{ nm}$ 。当  $\theta = 10^\circ$  时, 位错间距离仅  $1.4 \text{ nm}$ , 即只有 5 个原子间距, 此时位错密度太大, 说明此模型不很适用。实验已经证明倾侧晶界的

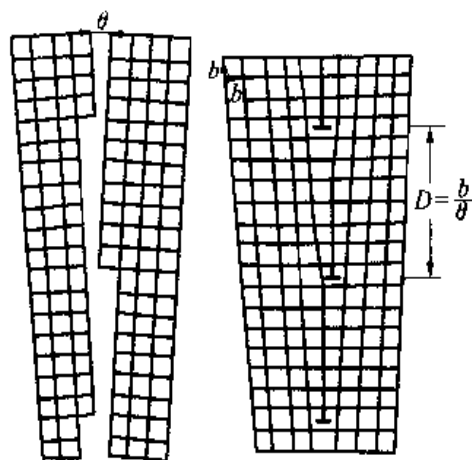


图 2-63 倾侧晶界

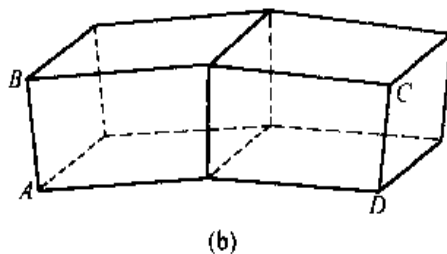
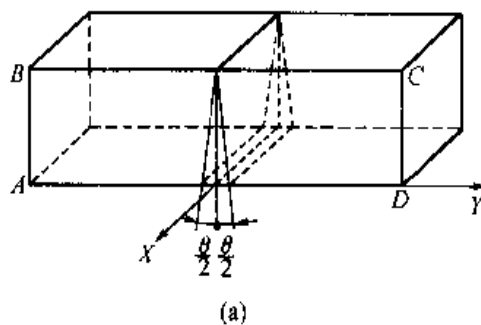


图 2-64 对称倾侧晶界的形成

(a) 倾侧前; (b) 倾侧后

存在，许多研究者应用缀饰法和电子显微镜薄膜透射方法，观测到了这类晶界。

如果倾侧晶界的界面绕  $X$  轴转了一个角度  $\varphi$ ，如图 2-65 所示，两晶粒之间的倾侧角度为  $\theta$ ， $\theta$  角仍然很小，但是，界面相对于两晶粒是不对称的，所以称为不对称倾侧晶界。它有  $\varphi$  和  $\theta$  两个自由度，在这种情况下，只靠垂直的同号刃型位错（柏格斯矢量为  $b$ ）排列就不够了，还要加入另一组其柏格斯矢量  $b$  与  $b$  垂直的位错。两组位错各自之间的距离分别为

$$D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \varphi} \quad (2-98)$$

$$D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \sin \varphi} \quad (2-99)$$

这两组位错的数量取决于  $\theta$  角及  $\varphi$  角。

小角度晶界的另一种类型为扭转晶界。图 2-66 (a) 表示将一个晶体沿中间平面切开，然后使右半晶体绕  $Y$  轴转过  $\theta$  角，再与左半晶体会合在一起，形成图 2-66 (b) 所示的晶界。界面与旋转轴垂直，所以是一个自由度

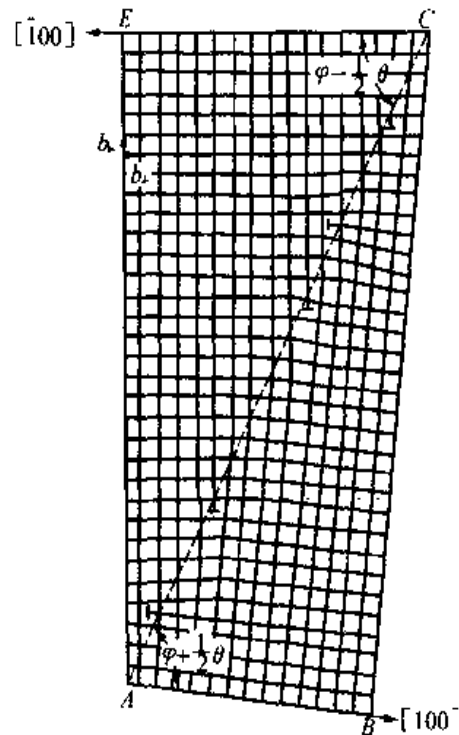


图 2-65 简立方点阵的不对称倾侧晶界

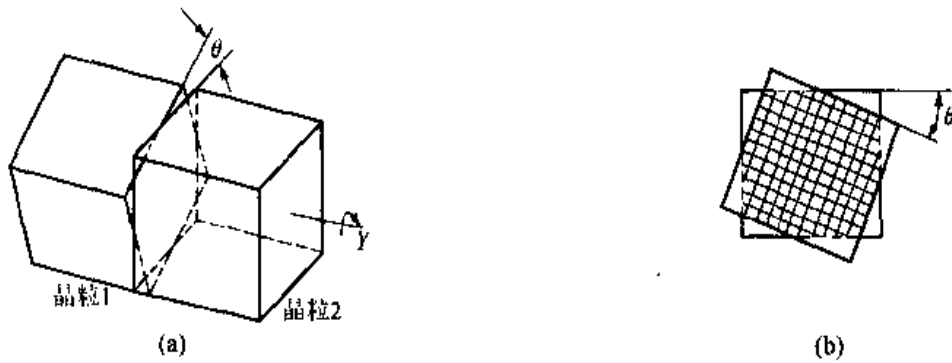


图 2-66 扭转晶界形成模型

(a) 晶粒 2 相对于晶粒 1 绕  $Y$  轴旋转  $\theta$  角；(b) 晶粒 1、2 之间的螺型位错交叉网络

晶界。图 2-67 表示两个简单立方晶粒之间的扭转晶界结构。该图中  $(001)$  平面是共同的平面（也就是图面），可见这种晶界是由两组螺型位错交叉网络所构成。单纯的倾侧晶界或扭转晶界是小角度晶界的两种简单型式；对于一般的小角度晶界，其旋转轴和界面可有任意的取向关系，所以是由刃型位错和螺型位错组合构成。

晶界上由于原子排列是畸变的，因而自由能增高。这额外的自由能称为晶界能。小角度晶界的能量主要来自位错能量（形成位错的能量和将位错排成有关组态所作的功），而位错

密度又决定于晶粒间的位向差，所以，小角度晶界能  $\gamma$ （单位面积的能量）也和位向差  $\theta$  有关

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (2-100)$$

式中  $\gamma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$  为常数，取决于材料的切变模量  $\mu$  和柏格斯矢量  $b$ ； $A$  为积分常数，取决于位错中心的原子错排能。由上式可知，小角度晶界的晶界能是随位向差增加而增大（如图 2-68）。但应指出，此式仅适用于  $\theta < 15^\circ$  的范围。

### （三）大角度晶界

两晶粒的位向差较大时，不可能用位错模型来描述晶界结构，故对大角度晶界的结构需另作考虑。长期以来，人们根据晶界的各种性质，提出了各种晶界模型，这些模型虽然能解释晶界的一些性质，但是它们既没有给出晶界结构的细节，也缺乏直接的实验证明，因此，有关大角度晶界结构的理论和实验均有待于进一步发展。近年来，有人应用场离子显微镜研究晶界，提出了大角度晶界的“重合位置点阵”模型，具有一定意义。

假设在二维的正方点阵中有两个晶粒——晶粒 1 和晶粒 2 彼此相邻，且晶粒 2 是相对于晶粒 1 绕某固定轴旋转了  $37^\circ$ ，如图 2-69 所示。可以发现，不受晶界存在的影响，从晶粒 1 到晶粒 2 两个晶粒有  $1/5$  的旋转轴原子是位于另一晶粒点阵的延伸位置上，也就是有  $1/5$  的原子处于重合位置，把这些重合的位置取出来能构成一个比原来晶体点阵大的新点阵，这个点阵就称为“重合位置点阵”。由于在上述这种具体情况下是有  $1/5$  的原子处于重合位置，所以称这种点阵为“ $1/5$  重合位置点阵”。

图 2-70 表示体心立方晶体绕  $[110]$  轴旋转了  $50.5^\circ$  后，两晶粒原子排列的模型。图中  $[110]$  轴垂直于图面，黑圈表示相邻晶粒的点阵延伸后的重合原子位置，它构成一个新的点阵，就是重合位置点阵。在图 2-70 的具体情况下，重合位置的原子为晶体原子的  $1/11$ ，即每 11 个原子中有一个重合位置，这一比例称为“重合位置密度”。经旋转而产生较大位向差的两晶体，它们相当于两晶粒，其交接处就是晶界。如果晶界上包含重合位置越多，晶界上原子排列畸变的程度就越小，晶界能越低，所以晶界力求和重合位置点阵的密排面重合，如

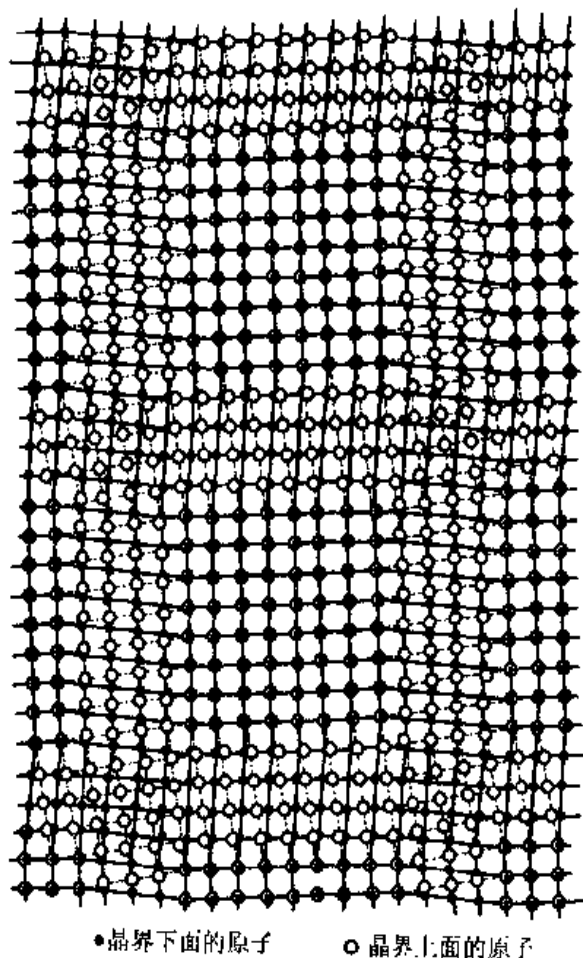


图 2-67 扭转晶界的结构

晶界与图面平行，两晶粒绕与界面垂直的轴转了一角度

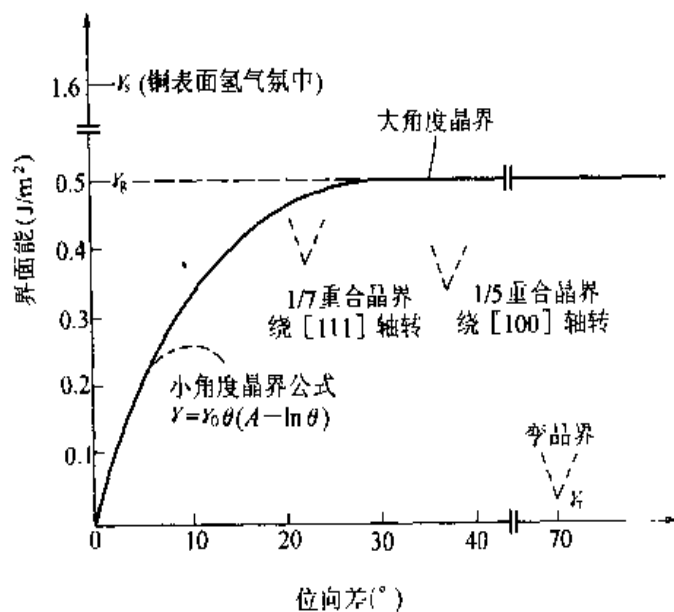


图 2-68 铜的不同类型界面的界面能

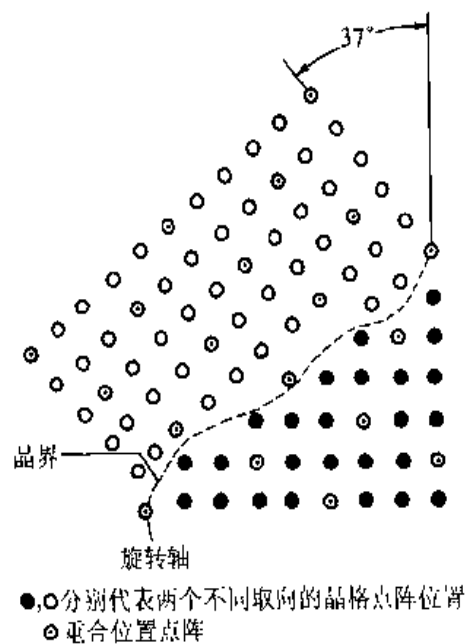


图 2-69 当两相邻晶粒位向差为  $37^\circ$  时存在 1/5 重合位置点阵

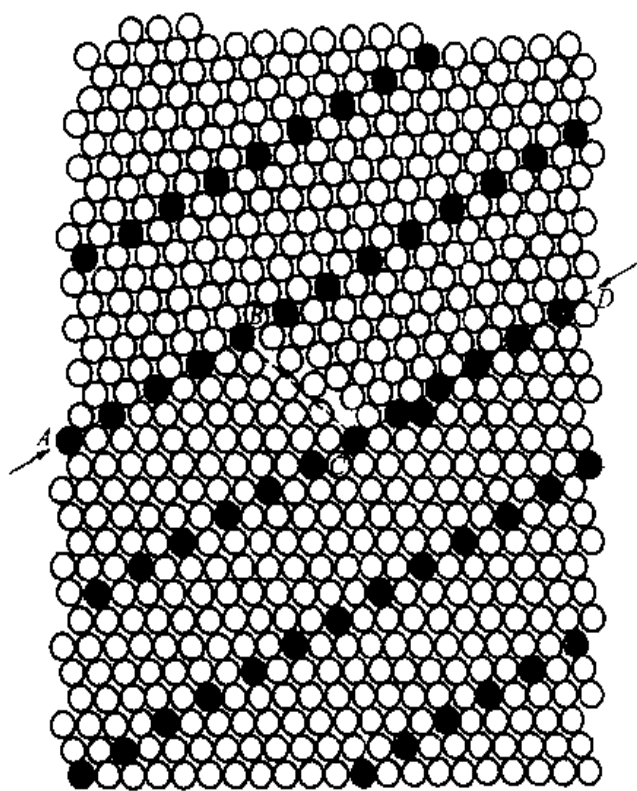


图 2-70 体心立方点阵相对  $[110]$  轴转动  $50.5^\circ$  后出现 “1/11 重合位置点阵”

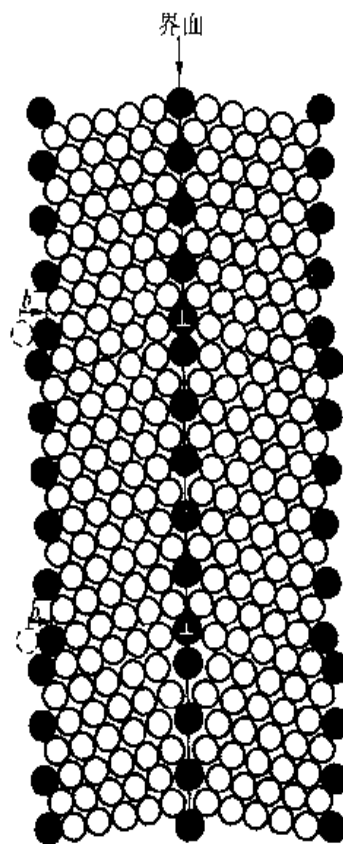


图 2-71 以重合位置密排面为晶界并迭加上重合位置点阵的小角度晶界

图 2-70 中的  $AB$  和  $CD$ 。若界面和重合位置点阵的密排面有所偏离时，晶界也力求把大部分面积和重合位置点阵的密排面重合，而在重合位置点阵的密排面之间出现台阶（如图 2-70 中的  $BC$ ）来满足晶界和重合位置点阵密排面间偏离的角度。显然，角度越大，台阶就越多。这就是大角度晶界的“重合位置点阵”模型。

各种不同的晶体点阵相对于各自的特殊晶轴旋转一定角度都能出现“重合位置点阵”。在表 2-2 中列出了金属中重要的重合位置点阵的晶轴，要求转动的角度和重合位置密度。作为例子，在表中仅列出了几种晶轴的数据，实际上对很多晶轴旋转都有相应的数据，能出现重合位置点阵的位向是很多的。

表 2-2 金属中的重要“重合位置点阵”

晶体结构	体 心 立 方						面 心 立 方				六方点阵 ( $c/a = \sqrt{8/3}$ )				
旋 转 轴	$[100]$	$[110]$	$[110]$	$[110]$	$[111]$	$[111]$	$[100]$	$[110]$	$[111]$	$[111]$	$[001]$	$[210]$	$[210]$	$[001]$	$[001]$
转动角度	$36.9^\circ$	$70.5^\circ$	$38.9^\circ$	$50.5^\circ$	$60.0^\circ$	$38.2^\circ$	$36.9^\circ$	$38.9^\circ$	$60.0^\circ$	$38.2^\circ$	$21.8^\circ$	$78.5^\circ$	$63.0^\circ$	$86.6^\circ$	$27.8^\circ$
重合位置密度	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{11}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{11}$	$\frac{1}{17}$	$\frac{1}{13}$

尽管两晶粒间有很多位向能出现重合位置点阵，但这些位向毕竟是特殊位向，不能包括两晶粒的任意位向，为了进一步探讨通常两晶粒具有的任意位向差的晶界，对这个模型作了补充。如果两晶粒的位向稍偏离能出现重合位置点阵的位向，可以认为在界面上加入一组重合位置点阵的位错，即该晶界也同时是重合位置点阵的小角度晶界，这时两晶粒的位向可以从原来出现重合位置点阵的特殊位向扩展一定范围。根据小角度晶界的概念，这个范围可以从原来的特殊位向扩展  $10^\circ$ 。于是，重合位置点阵模型可以解释大部分任意位向的晶体结构。图 2-71 为两晶粒位向稍偏离重合密度为  $1/11$  的特殊位向的晶界。由图可以看出在界面上加入了一些重合位置点阵的位错，即在原来重合位置密排面为晶界的基础上又迭加了重合位置点阵的小角度晶界，从而构成两晶粒的大角度晶界。

晶界的重合位置点阵已经得到若干实验直接和间接地证实其存在。但是，作为一个大角度晶界结构的模型，它还是不够充分的。因为尽管重合位置点阵模型把晶界上存在的位错也考虑了进去，它仍然不能说明全部大角度晶界。随着近代科学技术的发展，可以期望在不久的将来能更详尽地了解大角度晶界的结构。

#### （四）晶界能

前已指出，小角度晶界能与相邻两晶粒之间的位向差有关，随着位向差的增大而提高，式 (2-100) 可用于计算小角度晶界的能量，而不适用于大角度晶界。实际上，金属多晶体的晶界一般为大角度晶界，各晶粒间的位向差大都在  $30^\circ \sim 40^\circ$  左右，实验测出各种金属大角度晶界能约在  $0.25 \sim 1.0 \text{ J/m}^2$  范围内，与晶粒之间的位向差无关，大体上为定值，如图 2-68 所示。

晶界能以界面张力的形式表现出来,且可以通过界面交角的测定求出它的相对值。图 2-72 表示三个晶粒 1、2、3 共同相遇于 O 点,其晶界能(界面张力)分别为  $\gamma_{1-2}$ 、 $\gamma_{2-3}$ 、 $\gamma_{3-1}$ ,界面角分别为  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$ 、 $\varphi_3$ 。由图 2-72 可知,作用于 O 点的界面张力应彼此平衡,即其矢量和为零,故

$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} \cos \varphi_2 + \gamma_{3-1} \cos \varphi_1 = 0 \quad (2-101)$$

或

$$\frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{3-1}}{\sin \varphi_2} \quad (2-102)$$

因此,如果取某一晶界的能量作为基准,通过测量  $\varphi$  角,就可以计算出其他晶界的相对能量。

显然,三个晶粒间的晶界能通常是相等的,则应该有  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 120^\circ$ ,说明三个晶粒交界时,界面趋向于最稳定的  $120^\circ$ ,故在平衡条件下(如退火状态),三叉晶界往往呈  $120^\circ$ ,这在实验中已经得到了证实。

#### (五) 孪晶界

孪晶界是所有晶界中最简单的一种。孪晶是指两个晶体(或一个晶体的两部分)沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系,此公共晶面称为孪晶面(图 2-73)。在孪晶面上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上,且为孪晶的两部分晶体所共有,这种形式的界面称为共格界面。孪晶之间的界面称为孪晶界,孪晶界常常就是孪晶面,即是共格孪晶界。但也有孪晶界不与孪晶面相重合的情况,这时称为非共格孪晶界(图 2-74)。

显然,孪晶的形成与堆垛层错有密切的关系。以面心立方晶体为例,其孪晶面为 (111) 晶面,一般情况下,面心立方晶体是以 (111) 面按 ABCABCABC... 的顺序堆垛起来的,用

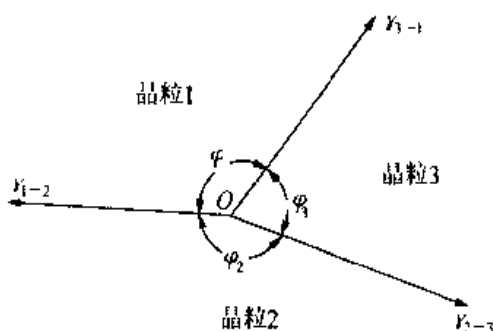


图 2-72 三个晶界相交于一直线(垂直于图面)

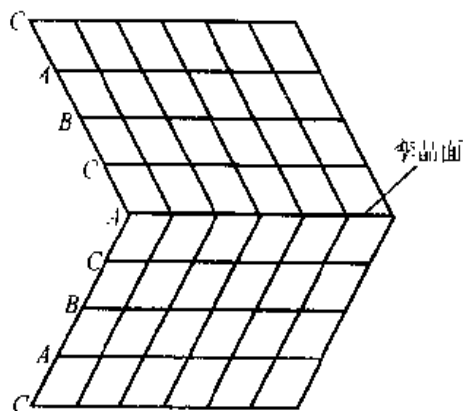


图 2-73 面心立方晶体的孪晶关系

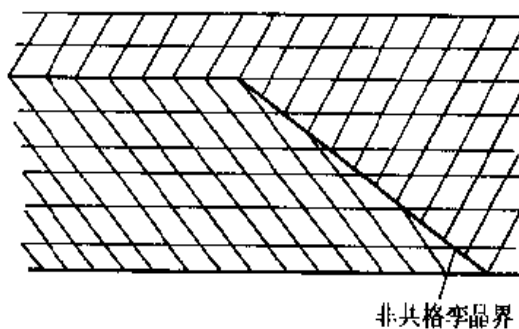


图 2-74 非共格孪晶界

符号表示应为  $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\dots$ 。如果从某一层开始,其堆垛顺序发生颠倒,即  $ABCACBACBA\dots$  (如图 2-73),或  $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\dots$ ,则上下两部分晶体就形成了镜面对称的孪晶关系。可以看出,  $\dots CAC\dots$  处相当于堆垛层错,接着就按倒过来的顺序  $CBACBA$  垛放,仍属于正常的面心立方堆垛顺序,但与出现层错之前的那部分晶体的顺序正好相反,故形成了对称的关系。

体心立方晶体时,孪晶发生在  $\{112\}$  面,在前面已介绍过体心立方晶体  $\{112\}$  面的堆垛顺序为  $ABCDEFAB\dots$ ,当形成孪晶时其堆垛顺序改成为  $EDCBAFABCDE\dots$  (图 2-75)。

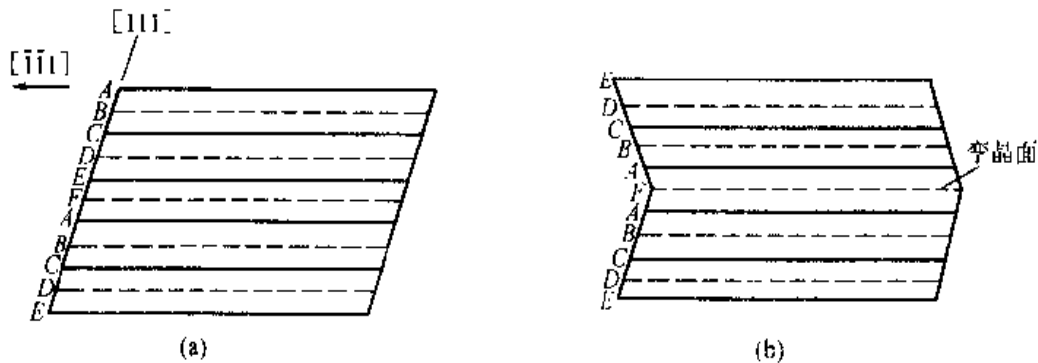


图 2-75 体心立方晶体中的孪晶  
(a)  $\{112\}$  面的堆垛顺序; (b) 孪晶的堆垛顺序

孪晶面也具有界面能。当孪晶界就是孪晶面时,由于界面上的原子没有发生错排现象,故其界面能是很低的。例如,铜的共格孪晶界面能为  $0.025 \text{ J/m}^2$ 。但如果为非共格孪晶界时,界面能就增高,接近于二分之一大角度晶界能。

#### (六) 晶界的特性

由于晶界结构与晶体内部不一样,是不完整的,使其具有一系列不同于晶粒内部的特性。晶界处点阵畸变较大,存在着晶界能。较高的晶界能表明它有自发地向低能状态转化的趋势。晶粒长大和晶界的平直化都能减小晶界的总面积,从而降低晶界的总能量。但是,只有当原子具有一定动能时,这个过程才有可能。温度越高,原子的动能越大,故越有利于晶粒长大和晶界的平直化。钢在热处理时,奥氏体晶粒随加热温度的升高而增大,就是一个最典型的实例。

晶界处的原子排列的不规则性,使它在常温下对金属材料的塑性变形会起阻碍作用,在宏观上表现为晶界较晶粒内部具有较高的强度和硬度。显然,晶粒越细,金属材料的强度、硬度也越高。高温状态下使用的金属或合金,晶界的作用恰好与常温相反。因此,对于在较低温度下使用的金属材料,总是希望得到细小的晶粒。

晶界处的原子偏离其平衡位置,具有较高的动能,并存在有较多的空位、位错等缺陷,故原子的扩散速度比在晶粒内部快得多。而且,晶界的熔点较低,如有人研究发现,在极纯的锡中晶界的熔点比晶粒本身约低  $0.14^\circ\text{C}$ ;因而金属的熔化首先从晶界开始。当晶界处富

集杂质原子时,其熔点降低更多,热加工及热处理过程中有时产生“过烧”缺陷,就是指加热温度过高,导致晶界熔化并氧化。

金属与合金的固态相变往往首先发生于晶界。进一步讲,原始晶粒越细,晶粒越多,则新相的形核率也越高。

金属在腐蚀性介质中使用时,晶界的腐蚀速度一般都比晶粒内部快,这也是由于晶界的能量较高、原子处于不稳定状态的缘故。在金相分析中,用化学试剂浸蚀试样抛光的表面,晶界首先被腐蚀而形成凹槽,因此在显微镜下很容易观察到黑色的晶界。

此外,当金属中溶入某些微量元素时,往往优先富集于晶界处(这种现象称为内吸附,以区别于外表面上的吸附)。例如,钢中加入微量( $<0.005\%$ )的硼,可以提高钢的热处理性能。一般认为这是由于硼富集在晶界上,降低了晶界能所致。碳、氮等与铁形成间隙固溶体的元素,也较多地分布于晶界。

研究晶界的构造特性,具有重要的实际意义,材料的许多现象和变化过程都与晶界有关,金属材料的机械性能和破坏事故,晶界往往起着很大的、有时甚至是决定性的作用。

### 习题与解答

- (1) 在氧化镁晶体中,肖特基缺陷生成焓为  $6\text{ eV}$ , 指前因子为 1, 计算  $1600^\circ\text{C}$  时作为热本征缺陷的镁空位浓度是多少。(  $k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  )
- (2) 若在氧化镁晶体中加百万分之一(摩尔比)的三氧化二铝,生成镁空位。 $1600^\circ\text{C}$  时,氧化镁晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势?
- (3) 已知  $\text{MgO}$  的熔点是  $2850^\circ\text{C}$ , 请回答在加百万分之一(摩尔比)的三氧化二铝的条件下,是否存在杂质缺陷转变为热本征缺陷的临界温度?如有,是多少?

解答: (1)  $[V''_{\text{Mg}}]_s = 8.516 \times 10^{-9}$ ;

(2) 由缺陷方程, 得  $[V''_{\text{Mg}}]_{\text{杂质}} = 10^{-6}$ ,  $[V''_{\text{Mg}}]_{\text{杂质}} > [V''_{\text{Mg}}]_{s(1600^\circ\text{C})}$ , 所以这时杂质缺陷占优;

(3) 算得热缺陷浓度在  $10^{-6}$  时的温度是  $2246.11^\circ\text{C}$ , 小于熔点, 故存在这一转变

- 非化学计量化合物  $\text{Fe}_x\text{O}$  中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$ , 求  $\text{Fe}_x\text{O}$  中的  $x$  值及空位浓度。

解答:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\alpha} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{2\alpha}^{3+} + V''_{\text{Fe}} + 3\text{O}_\alpha$ , 此固溶体组成为:  $\text{Fe}_{2\alpha}^{3+} \text{Fe}_{(1-2\alpha-\alpha)}^{2+} \text{O}_\alpha$ 。

据  $\frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha} = 0.1$ ,  $\alpha = 0.044$ ,  $x = 0.956$ ,

空位浓度  $= 0.044 / (1 + 0.956) = 0.0225$

- 对某晶体的缺陷测定,其生成能为  $84\text{ kJ/mol}$ , 计算该晶体在  $1000\text{ K}$  和  $1500\text{ K}$  时的热缺陷浓度。若晶体中掺有浓度为  $0.03\%$  杂质,并设形成等浓度的缺陷,试问在什么温度下开始杂质缺陷占优? ( $R = 8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )

解答:  $6.4 \times 10^{-3}$ ,  $3.45 \times 10^{-2}$ ;  $350^\circ\text{C}$  以下开始杂质缺陷占优



4. 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关, 如果增大周围氧气的分压, 化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的密度将发生怎样的变化? 增大? 减小? 为什么?

解答: 据式 (2-49) 可得  $[V_{\text{Fe}}'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$ , 所以氧分压增大, 空位浓度也增大, 化

合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  密度减小; 据式 (2-35) 可得  $[\text{Zn}_i'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$ , 所以氧分压增大, 间隙离子浓度减小, 化合物  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  密度减小

5. 对于正、负刃型位错和左、右螺型位错, 区别其柏格斯矢量和位错运动方向, 并确定两者之间的关系。(设位错线垂直于纸面, 从纸背到纸面为位错线的正向)

解答: 正刃,  $\mathbf{B}$  方向向左; 负刃,  $\mathbf{B}$  方向向右, 位错线移动方向与  $\mathbf{B}$  方向平行 (相同或相反)。右螺,  $\mathbf{B}$  由纸背向纸面; 左螺,  $\mathbf{B}$  由纸面向纸背, 位错线移动方向与  $\mathbf{B}$  方向垂直

6. 如右图是晶体二维图形, 晶格间距为  $a$ , 内含有一个正和一个负刃型位错。(1) 围绕两个位错作柏格斯回路, 得到的  $\mathbf{B}$  矢量是多少? (2) 围绕每个位错作柏格斯回路, 得到的  $\mathbf{B}$  矢量各是多少? (标明方向和强度)

解答: (1) 0。(2) 正刃:  $\mathbf{B}$  向左, 强度为  $a$ ; 负刃:  $\mathbf{B}$  向右, 强度为  $a$

7. 有两个相同符号的刃型位错, 在同一滑移面上相遇, 它们会排斥还是会吸引?

解答: 排斥。因为能量太高, 只有排斥才能降低能量

8. 研究在同一水平面上的两个滑移区  $A$  和  $A'$  (如右图)。

随着滑移的进展, 当  $\epsilon$  和  $\epsilon'$  点接合时, 两个滑移区开始合并。

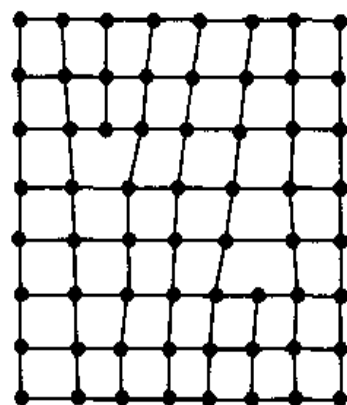
- (1) 指出靠近  $\epsilon$  和  $\epsilon'$  点的两段刃型位错按照反应式  $\mathbf{b} + (-\mathbf{b}) = 0$  合并。

- (2) 说明当两段螺型位错靠近  $S$  和  $S'$  点最后合并起来的时候, 为什么它们被认为具有相同的 (而不是相反的) 柏格斯矢量。

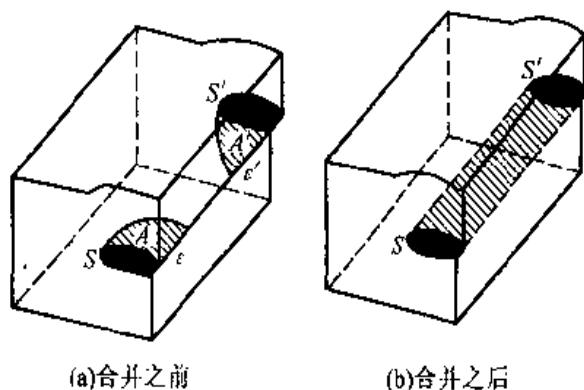
- (3) 画一个与给出图相似的图, 但表示两个滑移过程的联合相当于位错反应  $\mathbf{b} + \mathbf{b} = 2\mathbf{b}$ 。

解答: (1)  $\epsilon$  处为正刃 (设有  $\mathbf{b}$ ),  $\epsilon'$  处为负刃 (有  $-\mathbf{b}$ ), 所以合并时有  $\mathbf{b} + (-\mathbf{b}) = 0$ ;

(2)  $S$  处为右螺,  $S'$  处也为右螺, 它们最终合并成一条位错线, 因而具有一个柏格斯矢量, 所以不可能是相反的;



习题 6 图



(a)合并之前

(b)合并之后

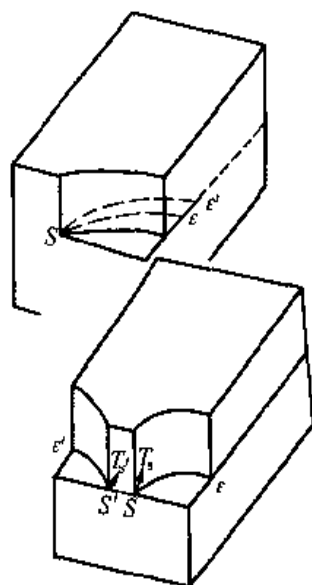
两滑移区的合并

习题 8 图

(3) 如图所示的两条位错线  $S'\epsilon'$  和  $S\epsilon$  代表两个滑移矢量都为  $b$  的滑移过程, 显然它们联合时有  $b + b = 2b$

9. 在简单立方结构中, 在同一滑移面上画出两个柏格斯矢量相反的平行的螺型位错, 使这两个位错能够吸引在一起而相互抵消。这时最可能形成什么新的位错, 新位错的方向与原位错的关系。

解答: 如右图两个位错  $T_1$  和  $T_2$ 。两位错抵消后最可能形成刃型位错, 新位错的方向与原位错垂直



习题9图

10. 某晶体中一条柏格斯矢量为  $a[001]$  的位错线, 一端位于晶体表面, 另一端与两条位错线相连接, 其中一条的柏格斯矢量为  $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$ , (1) 若考虑三条位错线都指向 (或离开) 该节点; (2) 若与之相交的两条位错线是由这条位错线生成的, 分别求这两种情况中剩下一条未知位错线的柏格斯矢量。

解答: (1) 据  $\sum b = 0$ , 得  $\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}3]$ ; (2)  $b = \sum b_i$ , 得  $\frac{a}{2}[111]$

11. 试根据位错与溶质原子的相互作用能公式  $U = A \frac{\sin\theta}{r}$ ,  $A = \frac{\mu b}{3\pi(1-\nu)} \Delta V$ , 讨论为什么对正刃型位错, 滑移面上侧吸引比基体原子小的置换式溶质原子和空位; 下侧吸引间隙原子和比基体原子大的置换式溶质原子。

解答: 当  $\Delta V > 0$ , 在  $0 < \theta < \pi$  处,  $U$  为正; 在  $\pi < \theta < 2\pi$  处,  $U$  为负。当  $\Delta V < 0$  时则相反。平衡状态要求相互作用能最小, 所以, 比基体原子大的置换式溶质原子和间隙原子将被位错的压缩区排斥, 被位错的膨胀区吸引, 而比基体原子小的置换式溶质原子和空位的移动趋向恰好相反

12. 设有两个  $\alpha$  相晶粒与一个  $\beta$  相晶粒相交于一公共界棱, 形成一三叉晶界。  $\beta$  相所张的二面角为  $90^\circ$ , 且界面能  $\gamma_w$  为  $0.3 \text{ J/m}^2$ 。求  $\alpha$  相与  $\beta$  相相界的界面能  $\gamma_{\alpha\beta}$ 。

解答:  $\gamma_{\alpha\beta} = 0.212 \text{ J/m}^2$

13. 晶界对位错的运动将发生怎样的影响? 能预计吗?

14. 晶界有小角度晶界与大角度晶界之分, 大角度晶界能用位错的陈列来描述吗? 请解释。

解答: 不能。因为这种晶界中, 原子排列接近于无序状态。如仍认为是一种刃型位错排列, 那么在这种排列中, 位错之间的距离可能只有一两个原子的大小, 故这种模型是没有意义的

15. 晶格常数等于  $0.361 \text{ nm}$  的面心立方晶体, 计算其  $2^\circ$  的对称倾斜晶界中的位错间距。

解答: 面心立方  $b = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ ,  $D = \frac{b}{\theta} = \frac{0.255}{0.035} = 72.86 \text{ \AA}$