

晶体的缺陷

晶体以其组成粒子呈周期性有序排列为主要特征，但实际晶体中原子或分子的排列并非完美无瑕，而是或多或少地存在离开理想的区域，出现不完整性。人们通常把这种偏离完整性的区域称为晶体的缺陷。晶体缺陷对晶体的性质如机械强度、耐腐蚀性、电阻率和磁导率等会产生较大的影响。根据晶体缺陷的几何形态以及相对于晶体的尺寸，或其影响范围的大小，可将其分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。这里我们重点介绍点缺陷，而其他类型的缺陷只做简单概述。

1. 点缺陷

点缺陷是最简单的晶体缺陷，它是在晶体晶格结点上或邻近的微观区域内偏离其正常结构的一种缺陷。其特征是三维空间的各个方向上尺寸都很小，尺寸范围约为一个或几个原子尺度，故又可称为零维缺陷。此外，由于点缺陷与温度密切相关，因此还可以称为热缺陷。

点缺陷又包括空位、间隙原子和置换原子等类型。一般认为，晶体中位于晶格结点上的原子并不是静止不动的，而是以其平衡位置为中心作热运动。在某一瞬间，总有一些原子能够获得足够大的能量，以克服周围原子对它的束缚作用而脱离其所在的位置，使晶格中形成空结点，称为空位。如图 5.5 所示，脱离格点的原子迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置上，而使晶体内部留下空位，这种空位称为肖特基（Schottky）空位；而脱离格点的原子跑到邻近原子的间隙位置中所形成的空位则称为弗仑克尔（Frenkel）空位。晶体点阵的间隙位置出现的原子称为间隙原子，它又分为同类间隙原子和异类间隙原子。显然，同类间隙原子可与弗仑克尔空位同时产生，若两者在晶体中所形成的数目相等，可称为弗仑克尔缺陷。异类间隙原子多由半径较小的异类原子形成。异类原子置换了原有晶体中的原子，而处于晶体点阵的结点位置，称为置换原子，置换原子的半径可大可小。

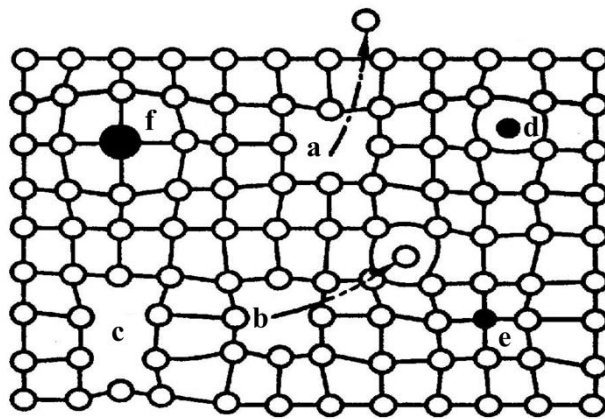


图 5.5 晶体中的不同点缺陷

(a) 肖特基空位；(b) 弗兰克尔空位；(c) 复合空位；(d) 异类间隙原子；(e) 小的置换原子；(f) 大的置换原子

一般来说，当晶体中剩余空隙比较小时，容易产生肖特基缺陷；当晶体中剩余空隙比较大时，容易形成弗仑克尔缺陷。例如，NaCl 晶体中离子的位置按一定方式堆积排列后所剩余的空隙较小，表面的 Na^+ 和 Cl^- 离子能迁移到表面新位置上，在晶体内部留下空位，故较易出现肖特基缺陷（图 5.6a）。而在卤化物中，如 AgCl 、 AgBr 和 AgI ，卤素离子的位置采取紧密堆积排列，半径较小的 Ag^+

占据卤素离子堆积的空隙中，但少数往往会进入晶格间隙中，在其格点上留下空位，因而易形成弗仑克尔缺陷，如图 5.6b 所示。

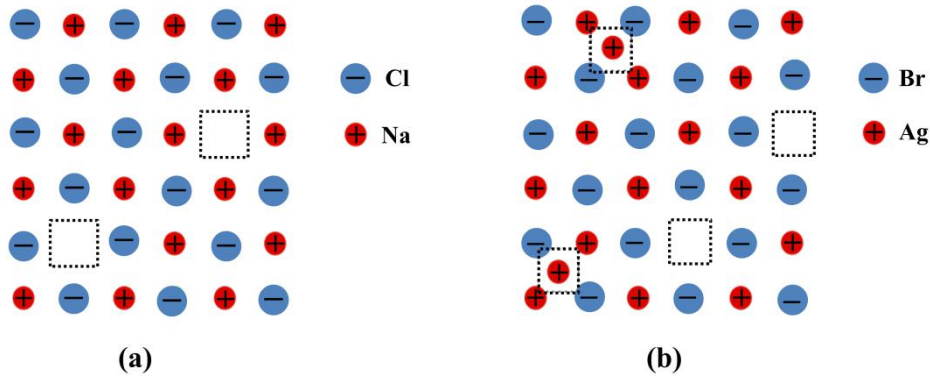


图 5.6 NaCl 晶体的肖特基缺陷 (a) 和 AgBr 晶体的弗仑克尔缺陷 (b)

由于引入置换原子而引起的点缺陷也是一种较为常见的晶体缺陷。例如，在 Si 晶体中掺入少量的 B 或 P 时，个别 B 或 P 原子可以取代 Si 原子，从而能够得到缺电子型或多电子型的缺陷晶体，如图 5.7 所示。晶体中掺杂往往可以极大改变其物理和化学性质，例如在非线性光学晶体 LiNbO₃ 中加入少量 Fe，可成为光折变晶体；而加入少量 MgO 时，可明显提高其抗光折变性能。

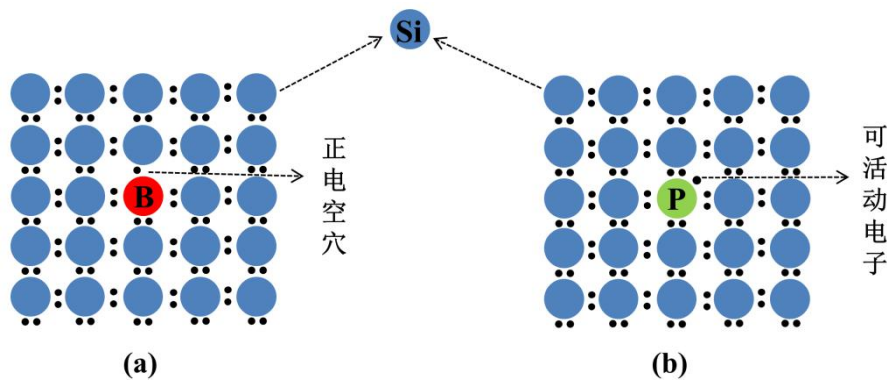


图 5.7 Si 晶体中引入置换原子引起的点缺陷

(a) 缺电子型(引入 B); (b) 多电子型(引入 P)

2. 其他类型缺陷

其他类型的缺陷主要包括线缺陷、面缺陷和体缺陷。线缺陷的特征是缺陷在两个方向上尺寸很小，而第三方向上的尺寸却很大，又可称为一维缺陷，如各类错位，包括刃型位错、螺型位错以及混合位错等。面缺陷的特征是缺陷在一个方向上的尺寸很小，而在其他两个方向上的尺寸很大，故又可称为二维缺陷，例如相界面、晶界、亚晶界、孪晶界、堆垛层错等都属于面缺陷。如果晶体内部质点排列的规律性在三维空间一定的尺度范围内遭到破坏，则称为体缺陷，也可称为三维缺陷，例如沉淀相、亚结构（嵌镶块）、层错四面体、晶粒内的气孔和第二相夹杂物等可归属为体缺陷。