



大学化学 I

晶体的缺陷

晶体的定义、特性

晶体定义：原子、离子、分子等微粒在空间按一定周期性重复排列的固体物质。

晶体特性：

规则的几何外形

各向异性

固定的熔点

X射线衍射效应

均匀性和对称性



SiO_2



金刚石



理论上晶体具有以上特征，实际晶体？

理想晶体，原子在空间有规律的、周期性排列。实际晶体，由于晶体形成条件、原子热运动及其它条件的影响，原子的排列不可能完整和规则，存在偏离，这些偏离就是晶体缺陷，它破坏了晶体的对称性。

离子晶体NaCl

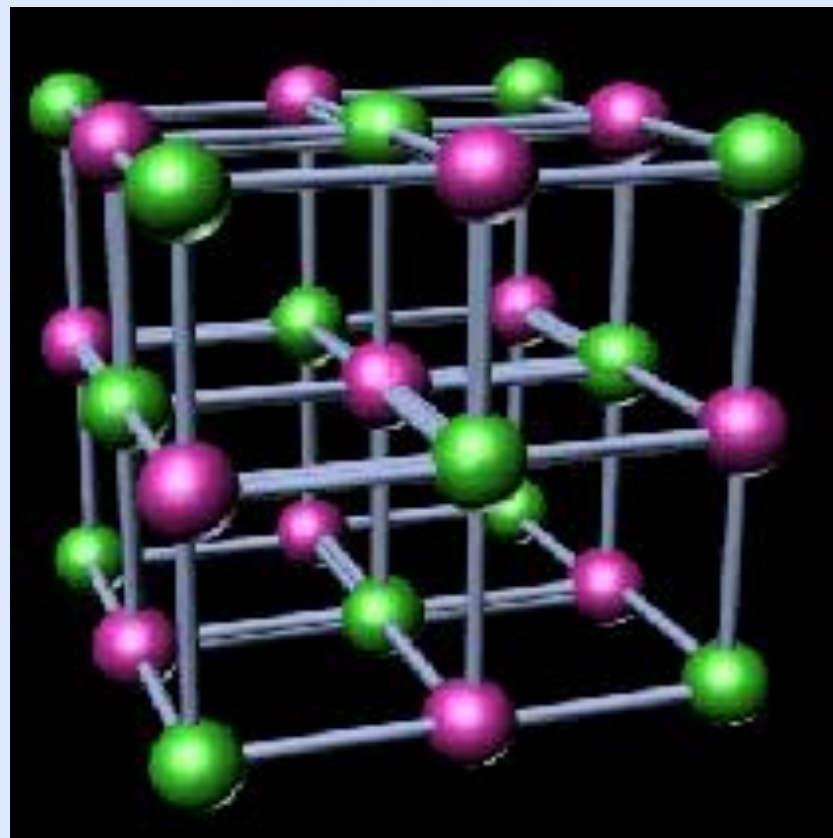
晶格：面心立方

配位比：6:6

晶胞中离子的个数：

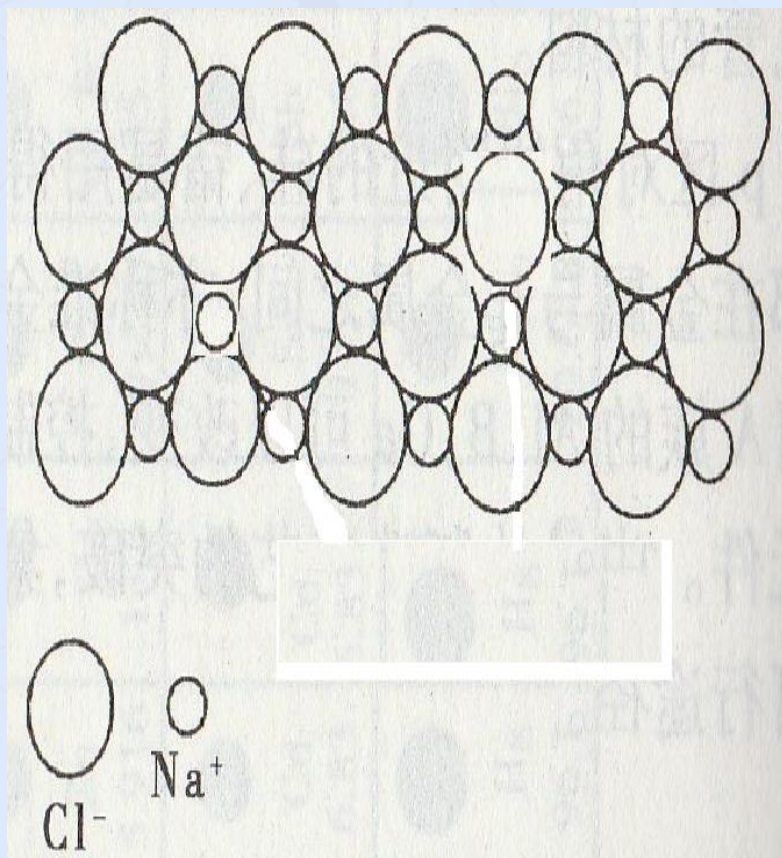
$$\text{Na}^+ : 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ 个}$$

$$\text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 个}$$

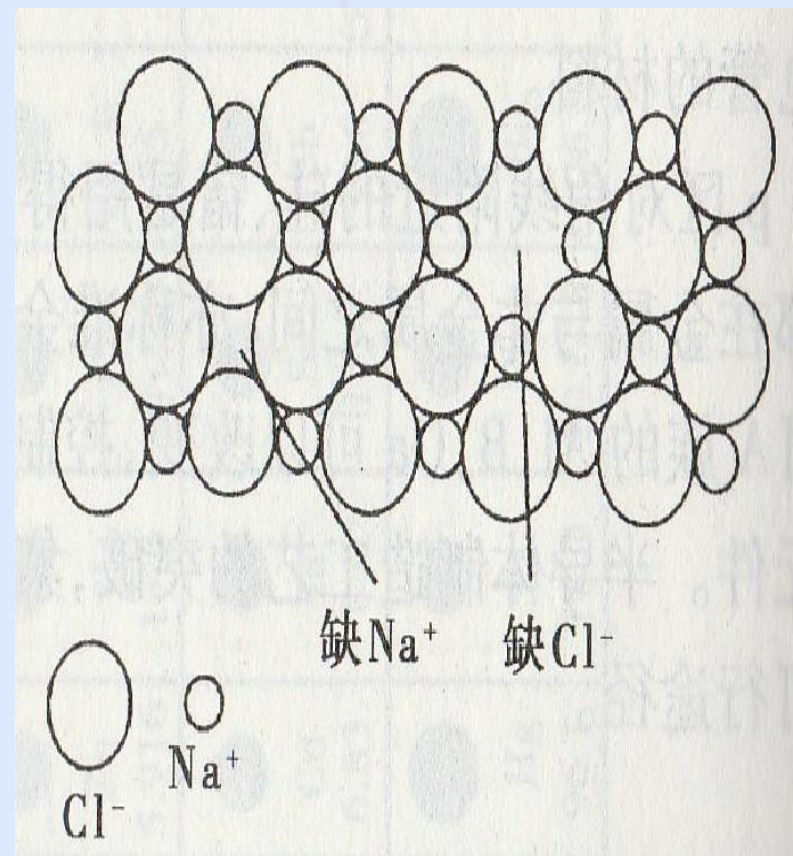


(红球：Na⁺，绿球：Cl⁻)

离子晶体NaCl



理论结构



实际结构（热运动）

晶体缺陷

➤实际晶体中，由于晶体形成条件、原子的热运动及其它条件的影响，原子的排列不可能完整和规则，往往存在偏离了理想晶体结构的区域，这些与完整性点阵结构的偏离称为**晶体缺陷**，它破坏了晶体的对称性，使晶体具有不规则、不完整的结构。

➤影响：
1降低性能
2改善性能

➤按缺陷形成分为**本征缺陷和杂质缺陷**

➤按几何形式分为**点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷**

点缺陷：在三维方向上尺寸都很小（远小于晶体或晶粒的线度），又称零维缺陷。典型代表有空位、间隙原子、杂质原子等等。

线缺陷：在两个方向尺寸很小，一个方向尺寸较大（可以和晶体或晶粒线度相比拟），又称为一维缺陷。**位错**是典型的线缺陷，是一种非常重要的缺陷

面缺陷：在一个方向尺寸很小，另两个方向尺寸较大，又称二维缺陷。如晶粒间界、晶体表面、层错等。

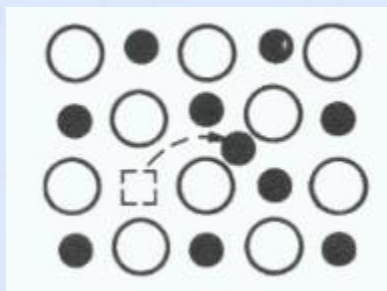
体缺陷：如果在三维方向上尺度都较大，那么这种缺陷就叫体缺陷，又称三维缺陷。如沉淀相、空洞等。

点缺陷

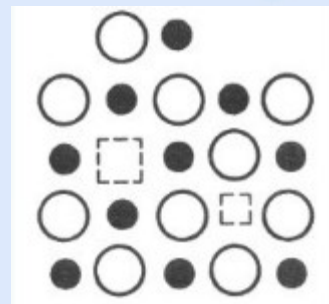
(1) 热缺陷:

当晶体的温度高于绝对0K时，由于晶格内原子热振动，原子的能量是涨落的，总会有一部分原子获得足够的能量离开平衡位置，造成原子缺陷。显然，温度越高，能离开平衡位置的原子数也越多。

两种基本形式:



Frenkel缺陷



Schottky缺陷

点缺陷

(2) 杂质缺陷：外来原子进入晶体产生缺陷，这样形成的固体称为固溶体。

(3) 非化学计量结构缺陷：晶体的组成与其位置比正好相符的就是化学计量晶体；晶体的组成与其位置比不符（即有偏离）的晶体就是非化学计量晶体。如TiO₂晶体中Ti格点数与O格点数之比为1:2，且晶体中Ti原子数与O原子数之比也是1:2，则符合化学计量关系。而对TiO_{1.998}来说，其化学组成Ti:O=1:1.998，TiO_{1.998}的结构仍为TiO₂结构，格点数之比仍为1:2，所以，TiO_{1.998}是非化学计量晶体。非化学计量晶体的化学组成随周围气氛的性质和压力大小的变化而变化。

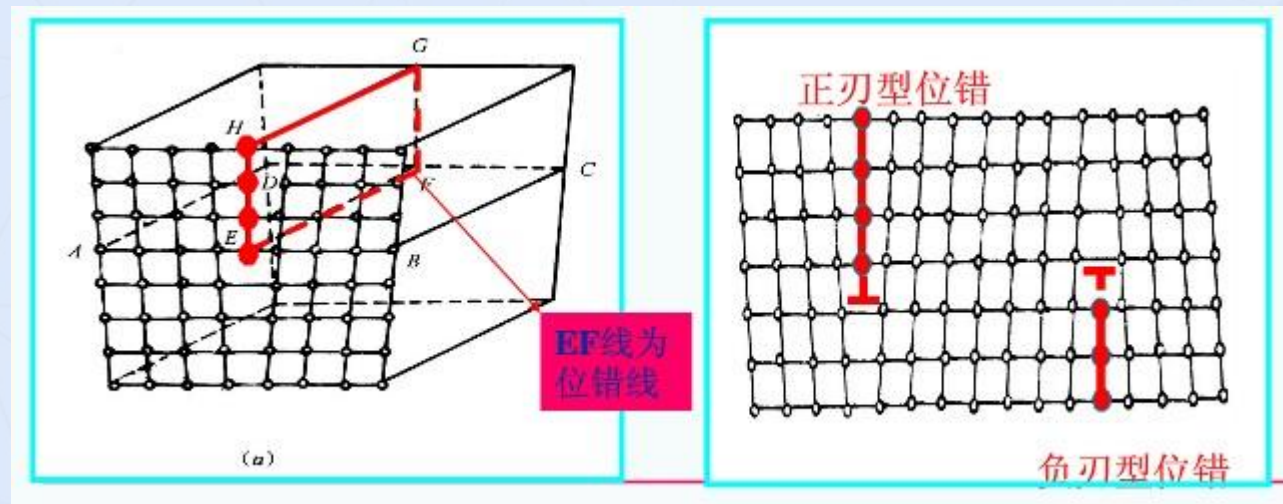
线缺陷

其特点是原子发生错排的范围，在一个方向上尺寸较大，而另外两个方向上尺寸较小，缺陷宏观看是线状；微观看是管状。位错是晶体线缺陷的常见形式。

位错种类很多，最基本类型有**两种**：一种是刃型位错，另一种是螺型位错。位错是一种极为重要的晶体缺陷，对材料强度、塑变、扩散、相变等影响显著。

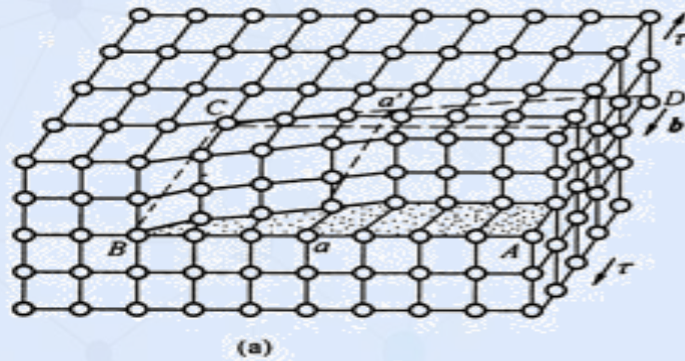
刃型位错

有一简单立方结构的晶体，在某一水平面(ABCD)以上多出了垂直方向的原子面EFGH，它中断于ABCD面上EF处，犹如插入的刀刃一样，EF称为刃型位错线。位错线附近区域发生了原子错排因此称为“刃型位错”。位错线的上部邻近范围受到压应力，而其下部邻近范围受到拉应力，离位错线较远处原子排列正常。

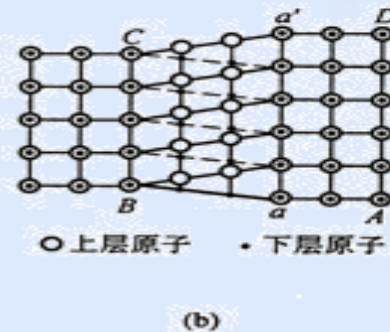


螺型位错

在简单立方晶体右端施加一切应力，使右端滑移面上下两部分晶体发生一个原子间距的相对切变，于是在已滑移区与未滑移区的交界处，BC线与aa' 线之间上下两层相邻原子发生了错排和不对齐现象，如图 (a)。顺时针依次连结紊乱区原子，就会画出一螺旋路径，如图 (b)，该路径所包围的呈长的管状原子排列的紊乱区就是螺型位错。



(a) 立体图



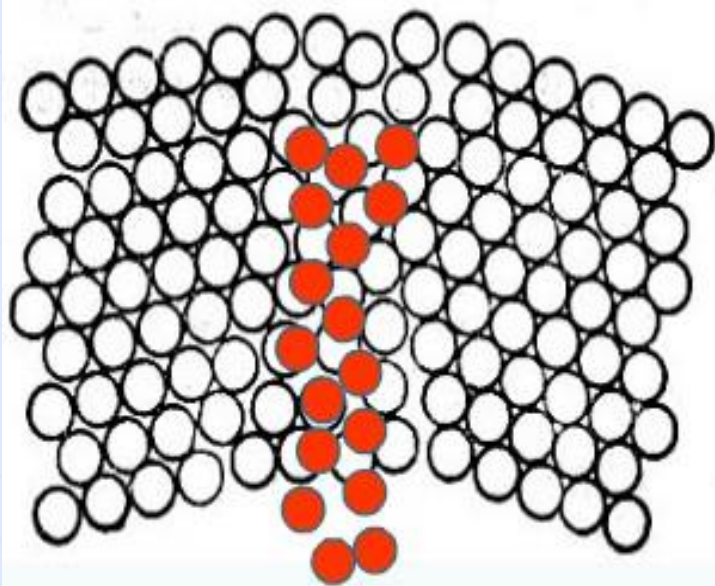
(b) 俯视图

面缺陷

- 在一个方向尺寸小，另外两个方向尺寸大，又称二维缺陷。
- 常见形式：晶界

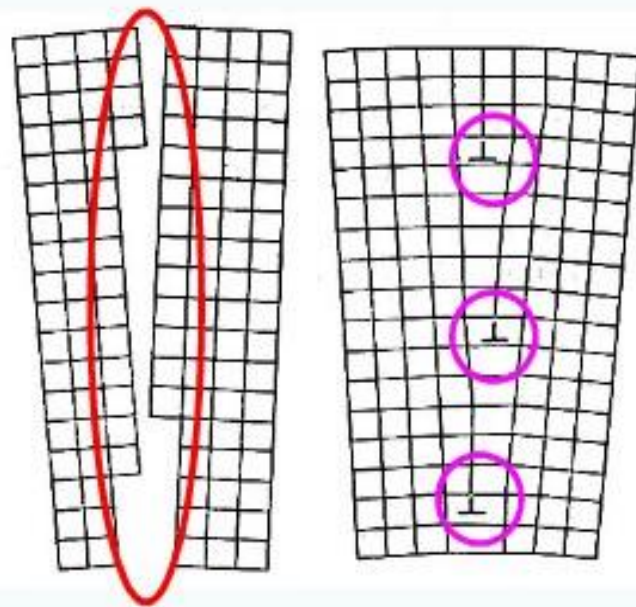
面缺陷

晶界：不同位向晶粒与晶粒之间的界面（过渡区）叫“晶粒间界”——简称晶界。



晶界原子排列示意图

亚晶界（小角晶界）：每个晶粒内的晶格位向在不同区域上有微小差别的界面（过渡区），由一系列刃型位错组成。



亚晶界位错结构示意图

体缺陷

- 晶体存在空洞、沉淀、杂质包裹物等造成的缺陷。
- 在三个方向尺寸大，又称三维缺陷。