

第五讲 晶体结构缺陷

主讲：张骞

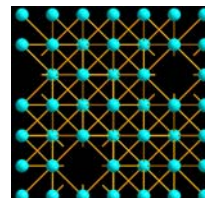
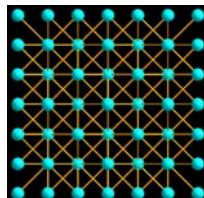
1

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

理想晶体结构

实际晶体结构

原子热运动



2

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

什么是晶体缺陷？

实际晶体与理想晶体相比有一定程度的偏离或不完美性，把两种结构发生偏离的区域叫缺陷。

缺陷的含义：通常把晶体点阵结构中周期性势场的畸变称为晶体的结构缺陷。

3

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

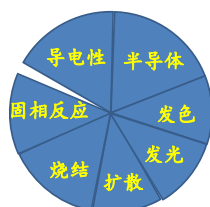
缺陷产生的原因什么？

1. 原子热振动
2. 杂质原子引入
3. 气氛、压力变化
4. 辐射、辐照影响
5. 其它原因，如电荷缺陷，磁场变化等。

4

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

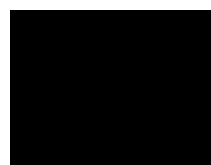
研究晶体缺陷的意义？



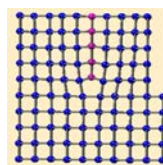
5

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

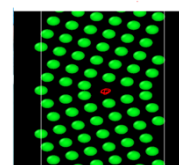
缺陷类型



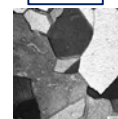
点缺陷



线缺陷



面缺陷



6

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

点缺陷

一、类型：根据对理想晶体偏离的几何位置来分，有三类。

空位

正常结点位置没有被质点占据，称为空位。

填隙原子

质点进入间隙位置成为填隙原子。

杂质原子

杂质原子进入晶格（结晶过程中混入或加入，一般不大于1%，）。

进入

间隙位置—间隙杂质原子
正常结点—取代（置换）杂质原子

固溶体

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

B 根据产生缺陷的原因分

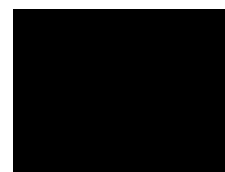
热缺陷

杂质缺陷

非化学计量结构缺陷（电荷缺陷）

电荷缺陷

辐照缺陷



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1、热缺陷：当晶体的温度高于绝对0K时，由于晶格内原子热运动，使一部分能量较大的原子离开平衡位置造成的缺陷。

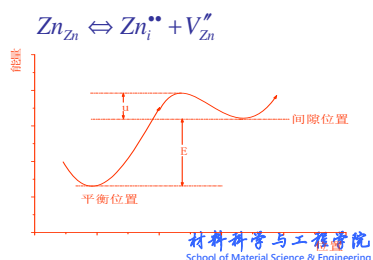
(1) Frankel缺陷

特点——空位和间隙成对产生；晶体密度不变。

例：纤锌矿结构
ZnO晶体， Zn^{2+} 可以离开原位进入间隙，

此间隙为结构中的另一半“四孔”和“八孔”位置。

从能量角度分析：



(2) Schottky缺陷

特点——对于离子晶体，为保持电中性，正离子空位和负离子空位成对产生，晶体体积增大



形成——正常格点的原子由于热运动跃迁到晶体表面，在晶体内正常格点留下空位。

从形成缺陷的能量来分析——

Schottky缺陷形成的能量小Frankel缺陷形成的能量因此对于大多数晶体来说，Schottky缺陷是主要的。

热缺陷浓度表示：

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

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2 杂质缺陷

概念——杂质原子进入晶体而产生的缺陷。原子进入晶体的数量一般小于0.1%。

种类——间隙杂质

置换杂质

特点——杂质缺陷的浓度与温度无关，只决定于溶解度。

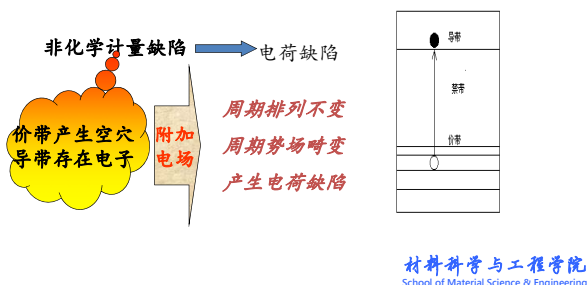
存在的原因——本身存在

有目的加入(改善晶体的某种性能)

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

3 非化学计量结构缺陷（电荷缺陷）

存在于非化学计量化合物中的结构缺陷，化合物化学组成与周围环境气氛有关；不同种类的离子或原子数之比不能用简单整数表示。如： TiO_{2-x} ；



二、缺陷化学反应表示法

1. 常用缺陷表示方法：

A_z^b

用一个主要符号表明缺陷的种类

用一个下标表示缺陷位置

用一个上标表示缺陷的有效电荷

如“.”表示有效正电荷；“'”表示有效负电荷；

“X”表示有效零电荷。

用MX离子晶体为例（ M^{2+} ； X^{2-} ）：

(1) 空位：

V_M 表示M原子占有的位置，在M原子移走后出现的空位；

V_X 表示X原子占有的位置，在X原子移走后出现的空位。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

把离子化合物看作完全由离子构成（这里不考虑化学键性质），则在NaCl晶体中，如果取走一个 Na^+ 晶格中多了一个 e^- ，因此 V_{Na} 必然和这个 e^- 相联系，形成带电的空位——



同样，如果取出一个 Cl^- ，即相当于取走一个Cl原子加一个 e^- ，那么氯空位上就留下一个电子空穴(h^\bullet)即



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(2) 填隙原子：用下标“i”表示

M_i 表示M原子进入间隙位置；

X_i 表示X原子进入间隙位置。

(3) 错位位置（错位原子）：

M_X 表示M原子占据了应是X原子正常所处的平衡位置，不表示占据了负离子位置上的正离子。 X_M 类似。

(4) 溶质原子（杂质原子）：

L_M 表示溶质L占据了M的位置。如： Ca_{Na}

S_X 表示S溶质占据了X位置。

(5) 自由电子及电子空穴：

有些情况下，价电子并不一定属于某个特定位置的原子，在光、电、热的作用下可以在晶体中运动，原固定位置称自由电子（符号 e^- ）。同样可以出现缺少电子，而出现电子空穴（符号 h^\bullet ），它也不属于某个特定的原子位置。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(6) 带电缺陷

不同价离子之间取代如 Ca^{2+} 取代 Na^+ —— Ca'_{Na}
 Ca^{2+} 取代

Zr^{4+} —— Ca''_{Zr}

(7) 缔合中心

在晶体中除了单个缺陷外，有可能出现邻近两个缺陷互相缔合，把发生缔合的缺陷用小括号表示，也称复合缺陷。

在离子晶体中带相反电荷的点缺陷之间，存在一种有利于缔合的库仑引力。

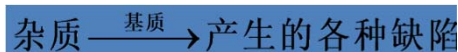
如：在NaCl晶体中，



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

二、缺陷反应表示法

对于杂质缺陷而言，缺陷反应方程式的一般式：



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1. 写缺陷反应方程式应遵循的原则

与一般的化学反应相类似，书写缺陷反应方程式时，应该遵循下列基本原则：

- (1) 位置关系
- (2) 质量平衡
- (3) 电中性

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(1) 位置关系：

在化合物 M_aX_b 中，无论是否存在缺陷，其正负离子位置数（即格点数）之比始终是一个常数 a/b ，即： M 的格点数/ X 的格点数 $\equiv a/b$ 。如NaCl结构中，正负离子格点数之比为1/1， Al_2O_3 中则为2/3。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

注意：

- 一. 位置关系强调形成缺陷时，基质晶体中正负离子格点**数之比**保持不变，并非原子个数比保持不变。
- 二. 在上述各种缺陷符号中， V_M 、 V_X 、 M_M 、 X_X 、 M_X 、 X_M 等位于正常格点上，对**格点数的多少**有影响，而 M_i 、 X_i 、 e^- 、 h 等不在正常格点上，对格点数的多少无影响。
- 三. 形成缺陷时，基质晶体中的**原子数**会发生变化，外加杂质进入基质晶体时，系统原子数增加，晶体尺寸增大；基质中原子逃逸到周围介质中时，晶体尺寸减小。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(2) 质量平衡：与化学反应方程式相同，缺陷反应方程式两边的质量应该相等。需要注意的是缺陷符号的**右下标**表示缺陷所在的位置，对质量平衡无影响。

(3) 电中性：电中性要求缺陷反应方程式两边的**有效电荷数**必须相等。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2. 缺陷反应实例

(1) 杂质（组成）缺陷反应方程式——杂质在基质中的溶解过程

杂质进入基质晶体时，一般遵循**杂质的正负离子分别进入基质的正负离子位置**的原则，这样基质晶体的晶格畸变小，缺陷容易形成。在不等价替换时，会产生间隙质点或空位。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

例1·写出NaF加入 YF_3 中的缺陷反应方程式
• 以**正离子**为基准，反应方程式为：



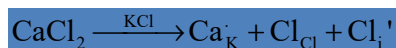
• 以**负离子**为基准，反应方程式为：



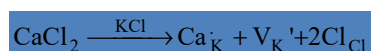
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

例2·写出CaCl₂加入KCl中的缺陷反应方程式

- 以**正离子**为基准，缺陷反应方程式为：



- 以**负离子**为基准，则缺陷反应方程式为：



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

基本规律：

—低价正离子占据高价正离子位置时，该位置带有**负电荷**，为了保持电中性，会产生负离子空位或间隙正离子。

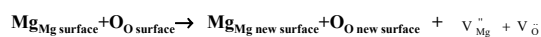
—高价正离子占据低价正离子位置时，该位置带有**正电荷**，为了保持电中性，会产生正离子空位或间隙负离子。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

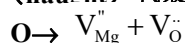
(2) 热缺陷反应方程式

例3· MgO形成肖特基缺陷

MgO形成肖特基缺陷时，表面的Mg²⁺和O²⁻离子迁移到表面新位置上，在晶体内部留下空位：



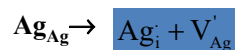
以零O (naught) 代表无缺陷状态，则：



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

例4· AgBr形成弗仑克尔缺陷

其中半径小的Ag⁺离子进入晶格间隙，在其格点上留下空位，方程式为：



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

一般规律：

当晶体中剩余空隙比较小，如NaCl型结构，容易形成肖特基缺陷；当晶体中剩余空隙比较大时，如萤石CaF₂型结构等，容易产生弗仑克尔缺陷。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

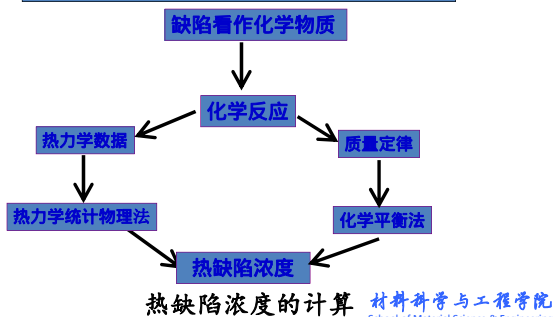
三、热缺陷浓度的计算

在一定温度下，热缺陷是处在不断地产生和消失的过程中，当单位时间产生和复合而消失的数目相等时，系统达到平衡，热缺陷的数目保持不变。

根据质量作用定律，可以利用化学平衡方法计算热缺陷的浓度。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

在一定温度下，热缺陷是处在不断地产生和消失的过程中，当单位时间产生和复合而消失的数目相等时，系统达到平衡，热缺陷的数目保持不变。



化学平衡方法计算热缺陷浓度

(1) MX_2 型晶体肖特基缺陷浓度的计算

CaF_2 晶体形成肖特基缺陷反应方程式为：



$$\text{动态平衡 } K = \frac{[V_{\text{Ca}}''] [V_{\text{F}}']^2}{[\text{O}]} = \frac{4[V_{\text{Ca}}'']^3}{[\text{O}]}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\text{又 } [\text{O}] = 1, [V_{\text{F}}'] = 2[V_{\text{Ca}}''] \quad \text{则} \quad [V_{\text{Ca}}''] = \frac{1}{\sqrt[3]{4}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right)$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(2) 弗伦克尔缺陷浓度的计算

AgBr 晶体形成弗伦克尔缺陷的反应方程式为：



平衡常数K为：

$$K = \frac{[\text{Ag}_i'] [V_{\text{Ag}}']}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}]}$$

式中 $[\text{Ag}_{\text{Ag}}] \approx 1$ 。

又 $\Delta G = -RT \ln K$, 则 $[\text{Ag}_i'] = [V_{\text{Ag}}'] = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right)$

式中 ΔG 为形成1摩尔弗伦克尔缺陷的自由焓变化。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

注意:在计算热缺陷浓度时，由形成缺陷而引发的周围原子振动状态的改变所产生的**振动焓变**，在多数情况下可以忽略不计。且形成缺陷时晶体的**体积变化**也可忽略，故热焓变化可近似地用内能来代替。所以，实际计算热缺陷浓度时，一般都用**形成能**代替计算公式中的**自由焓变化**。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

四、热缺陷在外力作用下的运动

由于热缺陷的产生与复合始终处于动态平衡，即缺陷始终处在运动变化之中，缺陷的相互作用与运动是材料中的动力学过程得以进行的物理基础。无外场作用时，缺陷的迁移运动完全无序。在外场（可以是力场、电场、浓度场等）作用下，缺陷可以定向迁移，从而实现材料中的各种传输过程（离子导电、传质等）及高温动力学过程（扩散、烧结等）能够进行。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

五、热缺陷与晶体的离子导电性

$$\sigma = \frac{j}{E} = nze \left(\frac{V}{E} \right) = nze\mu$$

式中: n -单位体积中带电粒子的数目

V -带电粒子的漂移（运动）速度

E -电场强度 z -粒子的电价

则 $j = nzeV$ 为单位时间内通过单位截面的电荷量。

$\mu = V/E$ 是带电粒子的迁移率。

总的电导率 σ

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \cdots + \sigma_i = \sum_i n_i z_i e \mu_i$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

纯净晶体:只有本征缺陷（即热缺陷）

能斯特—爱因斯坦（Nernst-Einstein）方程：

$$\sigma = \frac{nz^2e^2}{kT} [a^2v_c \exp(-\frac{E_c}{kT}) + a^2v_a \exp(-\frac{E_a}{kT})] = \frac{nz^2e^2}{kT} D$$

式中：D是带电粒子在晶体中的扩散系数；n为单位体积的电荷载流子数，即单位体积的缺陷数。

综上所述，晶体的离子电导率取决于晶体中热缺陷的多少以及缺陷在电场作用下的漂移速度的高低或扩散系数的大小。通过控制缺陷的多少可以改变材料的导电性能。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

谢谢大家！

38

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering