

矿物晶体的缺陷

陈 丰¹, 李雄耀², 王世杰²

1. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
2. 中国科学院 地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

摘 要: 晶体具有极其规则的原子结构。然而, 大多数晶体物质不是完整的, 原子排列的规则图像被晶体缺陷所破坏。本文列举不同类型的缺陷: 点缺陷(空位、间隙离子、置换离子、反位缺陷、拓扑缺陷、Schottky 缺陷和 Frenkel 缺陷)、线缺陷(位错)、面缺陷(颗粒边界、小角晶界、反相畴和堆垛层错)和体缺陷(空洞和析出物)。

关 键 词: 矿物; 晶体; 缺陷; 点缺陷; 位错; 石墨烯

中图分类号: P573 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2012)02-0160-05

Crystallographic Defect in Minerals

CHEN Feng¹, LI Xiong-yao², WANG Shi-jie²

1. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*
2. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*

Abstract: Crystalline solids have very regular atomic structures. However, most crystalline materials are not perfect, the regular pattern of atomic arrangement may be interrupted by crystal defects. The various types of defects are list here: point defects(vacancies, interstitial atoms, substitutional atoms, antisite defects, topological defects, Schottky defects, Frenkel defects), Line defects (dislocations), planar defects (grain boundaries, anti-phase boundaries, stacking faults), bulk defects(voids, precipitates).

Key words: minerals; crystal; defect; point defect; dislocation; graphene

晶体是原子排列成的三维周期列阵。理想晶体是由全同的结构单元(晶胞)在空间无限重复而构成的空间点阵, 其中原子质点是严格按照空间点阵排列的。但在实际晶体上却往往存在着各种各样的结构不完整现象。

晶体缺陷(晶体结构的不完整现象)就是指实际晶体中与理想的点阵结构发生偏离的区域。通常实际晶体中晶体缺陷的数量是相当小的。但是, 在遭受应力或辐射的作用下, 晶体缺陷可以积累, 甚至形成局部的非晶质区, 例如, 变晶的锆石, 和高压下斯石英中沿解理出现的非晶质体。

晶体缺陷是在晶体生长过程中, 由于温度、压

力、介质组分浓度等变化而引起的; 在晶体形成后, 由于质点的热运动或者遭受应力作用能够产生新的缺陷。在地质条件下既能产生新的缺陷, 也可以出现晶体缺陷的迁移, 以至于消失。

按缺陷的几何形状和涉及的范围, 可以把晶体缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷^[1,2], 其中点缺陷为最基本的。

1 点缺陷(零维缺陷)

点缺陷是在任何维度内几乎没有空间延伸的缺陷。点缺陷的缺陷尺寸处于原子大小的数量级上。对于“点”缺陷的定义没有严格的限定, 但此术语主

收稿日期: 2011-03-03 收到, 05-19 改回

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2010AA122200); 中国科学院地球化学研究所前沿领域月球专项; 国家自然科学基金资助项目(40803019, 40873055, 40904051)

第一作者简介: 陈丰(1933—)男, 研究员, 研究方向: 矿物学、天体化学。

要用于描述涉及少量附加或丢失的原子,这些原子不具有有序(规则)结构。点缺陷包括:空位(Vacancy)、间隙原子(Interstitial particle)、异类原子(Foreign particle)等,常用 Kröger-Vink Notation 符号来标注。

1. 空位:空位(Vacancy)是指通常有一个原子的晶格结构位置上,现在却没有原子存在的空缺位置。如果近邻原子运动到空位上,这空位可以反方向运动到出现运动原子的原来位置。晶体结构的稳定性保证了围绕空位的近邻原子不会简单地崩塌。

与空位联系最为密切的缺陷是色心,它是在晶体光谱上有吸收峰,使晶体呈现颜色的晶格缺陷。这些点缺陷包括本征中心(正离子空位、负离子空位、间隙离子)和杂质中心(杂质原子、离子)。1930年,Pohl等发现碱卤化物晶体中的F心,之后证实F心缺陷是负离子空位上陷获一个电子。色心在天然矿物中非常常见,例如:不同颜色的萤石和石英。色心的研究成果导致固体色心激光器的发现;NaCl:OH^[3]和金刚石的氮-空位心^[4,5],后者被认为是研发量子计算机的重要元件^[6]。

2. 填隙离子(Interstitial):位于晶体点阵间隙中的原子,是在晶体结构上通常没有原子的位置上出现的离子,一般是高能组态。

3. 置换原子:位于晶体点阵位置上的异类原子,或称为置换缺陷。物质永远不是100%纯的,当杂质原子处于晶体点阵位置上,置换正常原子时,称为置换原子。置换原子的位置既不能是空位,也不是填隙离子位置。

4. 反位(Antisite)缺陷:常出现于合金或化合物中。例如,在某种合金晶格中每隔一个原子是另一种原子,A型原子位于立方体晶胞的角上,B型原子位于立方体晶胞的中心。当某个A原子处于立方体晶胞的中心,称为反位缺陷。

5. 拓扑(Topological)缺陷:在晶体的正常化学键环境上出现的拓扑状况不同于周围环境区。例如,石墨完整层(Graphene)常被称为石墨烯,是一种极其重要的纳米新材料^[7]。为此,Andre Geim和Konstantin Novoselov获得2010年诺贝尔物理学奖。石墨烯是从石墨中剥离出的单层碳原子面材料,是碳的二维结构,其厚度只有0.335 nm。石墨烯具有高电子迁移率,是理想的新型微电子元件材料,其优良的光学、热学和生物学的特性也为科学家所瞩目^[8~10]。在结构上,石墨完整层(Graphene)在环内全部原子有六个。如果这层的某区中在环上含有原子数不是六个,同时原子总数维持相同,就是拓

扑缺陷;纳米管内的Stone Wales缺陷(Stone Wales defect)由两个相邻的五连环和两个相邻的七连环组成。

同样,非晶质固体也可能含有缺陷。这比晶体缺陷更难以确定,但其本质有时也很容易了解。例如,在理想键合的情况下非晶质二氧化硅内全部Si原子有四个键,键合到O原子,和全部O原子具有两个键,键合到Si原子。而如果有这样一个O原子只与一个Si原子键合另一个是悬挂键(Dangling bond),就可以认为是二氧化硅的缺陷。

不同点缺陷类型之间能够形成复合体。例如,如果一个空位碰到一个杂质,这两个可以相互键合。如果杂质对于晶格太大,间隙离子可能形成“破裂间隙离子(Split interstitial)”或者“哑铃(Dumbbell)”结构,其中两个原子有效地共享一个原子位置。

实际上最常见的点缺陷是Schottky空位和Frenkel空位。Schottky(肖脱基)空位:脱离原位原子一般进入其他空位或者逐渐迁移至晶界或表面,这样的原子空位通常称为Schottky空位或Schottky缺陷。Frenkel(弗仑克尔)空位:一个空位和一个填隙离子的近邻对时常被称为Frenkel缺陷或Frenkel对。如果晶体中的离子挤入结点的间隙,形成了间隙原子,同时原来的结点位置也已空缺,产生一个空位,通常把这一对点缺陷(空位和间隙原子)称为Frenkel缺陷。

点缺陷的产生方式有两种:平衡点缺陷和过饱和点缺陷。前者说明点缺陷浓度与温度密切相关,点缺陷属于热力学平衡的缺陷。后者常有外来作用参与,如淬火、冷加工和辐照等。

平衡点缺陷是在一定温度下,晶体中总是存在着一定数量的点缺陷(例如空位),这时体系的能量最低,即具有平衡点缺陷的晶体比理想晶体在热力学上更为稳定。原因是晶体中形成点缺陷时,体系内能的增加将使自由能升高,但体系熵值也增加,这又使自由能降低。其结果是在自由能 $G-n$ 曲线上出现了最低值,对应的 n 值即为平衡空位数。

空位点缺陷的平衡浓度为:

$$C=n/N=A\exp(-\Delta E_v/kT)。$$

式中: N 为原子总数, A 为由振动熵决定的系数,取1~10,通常取1, ΔE_v 为每增加一个空位的能量变化, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。其它点缺陷浓度关系式具有类似的形式。

点缺陷的运动形式包括点缺陷迁移、复合(浓度降低)、聚集(浓度升高)、塌陷和湮灭(又称复合,在点缺陷的运动过程中,若间隙原子与空位相遇,则两

者都消失,这一过程称为复合或湮灭)。

点缺陷会引起结构变化(如晶格畸变)和性能变化,如造成物质力学、电学和光学性质的变化。

2 线缺陷(一维缺陷)

指在一维方向上偏离理想晶体中的周期性排列所产生的缺陷,即缺陷尺寸在一维方向较长,另外二维方向上很短。主要的线缺陷是位错^[11]。

位错(Dislocation)可视为晶体中已滑移部分与未滑移部分的分界线。具有位错的晶体结构,可以看成是局部晶格沿一定的原子面发生晶格滑移的产物。滑移不一定贯穿整个晶格,在已滑移部分和未滑移部分晶格的分界处出现质点的错乱排列,即位错。“位错”概念最早由意大利数学家和物理学家 Vito Volterra 于 1905 年提出。

1934 年, Orowan、Polanyi 和 Taylor 三位科学家几乎同时提出了塑性变形的位错机制理论,解决了塑性变形理论预测与实际测试结果的巨大矛盾。然而,位错是否真正存在,之后却长期难以证实。直到上世纪 50 年代,在天然绿柱石的(0001)面上发现了位错生长环,才真正确认了位错理论不可动摇的地位。

刃位错和螺位错是主要的两种位错类型。然而实际晶体中的位错常是混合型位错。

刃位错(Edge dislocation):刃位错可看作是在理想完整晶体中某个部分插入了半个原子平面,而位错线是半原子面的边缘;由于它像刀刃,故称刃位错。刃型位错分为两种:当插入的半原子面位于滑移面上方时称正刃位错,一般用符号“ $\perp$ ”表示;当插入的半原子面处于滑移面下方时称负刃位错,用“ T ”表示。刃型位错的特征是位错线与晶体的滑移方向相垂直。因此,刃位错可由两个量来确定:一是位错线;二是 Burgers 矢量(Burgers vector,简称伯氏矢量),它描述了晶体的滑移方向和晶格畸变大小。伯氏矢量 b 为一个点阵间距时,定义为单位位错强度; b 为几个点阵间距时,是高强度位错, b 为分数时为部分位错或不全位错。

螺位错(Screw dislocation):位错线与滑移方向平行,则称螺旋位错。如果把规则排列的晶面想像成一叠间距固定的纸片,将这叠纸片剪开,但不完全剪断,然后将剪开的部分其中一侧上移半层,另一侧下移半层,形成一个类似于楼梯拐角处的排列结构,则此时在“剪开线”终结处(这里已形成一条垂直纸面的位错线)附近的原子面将发生畸变,这种原子不规则排列结构称为螺位错。螺型位错也分为两种:

当螺旋线的回转方向和前进方向符合右手螺旋规则时称为右旋型位错或右旋位错;当螺旋线回转方向和前进方向符合左手螺旋规则时,则称为左旋位错。螺型位错的特征是位错线和晶体滑移方向平行。

混合位错:如前所述,刃位错的伯氏矢量垂直于位错线的方向,螺位错的伯氏矢量平行于其位错线方向。但实际材料中位错的伯氏矢量往往既非平行又非垂直于位错线方向,这些位错兼具了刃位错和螺位错的特征,称为混合位错。

晶体宏观的塑性变形是通过位错运动来实现,并且晶体的力学性能如强度、塑性和断裂等均与位错运动有关。位错运动的基本形式有两种:滑移(Slip)和攀移(Climb)。

晶体的滑移:分单晶体滑移与多晶体滑移。单晶内位错的滑移是在外加剪切应力作用下,通过位错中心附近的原子沿伯氏矢量方向在滑移面上不断地作少量位移(小于一个原子间距)而逐步实现的。产生滑移的单晶晶面和晶向分别称为滑移面和滑移方向。滑移面经常是原子最密排的面,滑移方向总是原子排列最密的方向,一个滑移面和该面上一个可能的滑移方向合称为一个滑移系。例如,面心立方晶系有四个等效的 $\{111\}$ 面,每个滑移面含三个不同的可能滑移的方向 $[110]$,所以有 12 个滑移系统,以 $(hkl)[UVW]$ 表示。实验表明,当一定外力作用于晶体时,只有当外力在某个或某几个滑移系的分剪切应力 τ 达到一定数值 τ_c 后,这个滑移系才能开动。足以开动晶体滑移的最小分剪切应力称为临界分剪切应力。对于常见的纯金属,临界分剪切应力大约为 $10^{-4} \sim 10^{-5} G$ 。晶体键性和成分、温度和变形速度对临界分剪切应力有很大的影响。

多晶体滑移比较复杂。一般而言,室温时多晶体每个晶粒的基本变形方式仍然与单晶体相同,但由于各晶粒间存在着晶界,而且相邻晶粒的取向互不相同,因此更为复杂。理论分析表明,为了使多晶体通过滑移产生连续性变形,每个晶粒中至少要有 5 个独立的滑移系统动作。实验证明,即使在应变很小的情况下,各个晶粒也明显地在几个滑移系统上滑移,特别是在靠近晶界的区域。晶界对滑移有阻滞效应(简称晶界阻滞效应),在多晶体金属中,90%以上的晶界为大角晶界,点阵畸变严重,滑移要从一个晶粒延续到下一个晶粒是极其困难的。每一个晶粒中的滑移带都终止在晶界附近,使位错塞积于晶界上,阻碍晶粒内部的位错源产生新的位错而使金属明显硬化。所以多晶材料的加工硬化速率比单晶体的大许多倍。

刃位错的攀移:位错可以在包含其伯格斯矢量和位错线的平面内滑移。螺位错的伯氏矢量平行于位错线,因此它可以在位错线所在的任何平面内滑移。而刃位错的伯氏矢量垂直于位错线,所以它只有一个滑移面。但刃位错还有一种在垂直于其滑移面方向上的运动方式,这就是攀移,即构成刃位错的多余半原子面的伸长或缩短。

攀移的驱动力来自于晶格中空位的运动。若一个空位移到了刃位错滑移面上与位错线相邻的位置上,则位错核心处的原子将有可能“跃迁”到空位处,造成半原子面(位错核心)向上移动一个原子间距,这一刃位错“吸收”空位的过程称为正攀移。若反之,有原子填充到半原子面下方,造成位错核心向下移动一个原子间距,则称为负攀移。

由于正攀移导致了多余半原子面的退缩,所以将使晶体在垂直半原子面方向收缩;反之,负攀移将使晶体在垂直半原子面方向膨胀。因此,在垂直半原子面方向施加的压应力会促使正攀移的发生,反之拉应力则会促使负攀移的发生。这是攀移与滑移在力学影响上的主要差别,因为滑移是由剪应力而非正应力促成的。

位错的滑移与攀移另一处差异在于温度相关性。温度的升高能大大增加位错攀移的概率。相比之下,温度对滑移的影响则要小得多。同时,由于攀移靠扩散机制来完成,所以不可能整条位错线一起攀移,只能一部分一部分来,这使位错线变为折线。刃型位错还可能通过攀移过程而沿垂直于它的滑移面运动。因为攀移是扩散型过程,所以实现位错的攀移必须满足两个条件:晶体中存在空位并且温度足够高。

运动位错的交割:在运动中位错互相切割的过程,称为位错交割或截割。当一个位错在某一滑移面上运动时,会与穿过滑移面的其他位错交割(Cross)。位错交割时会发生相互作用,这对材料的强化、点缺陷的产生有重要意义。在位错的滑移过程中,其位错线往往很难同时实现全部长度的运动。因而一个运动的位错线,特别是在受阻的情况下,有可能通过其中一部分线段首先进行滑移。若由此形成的曲折线段就在滑移面上时,称为扭折(Kink);若该曲折线段垂直于位错的滑移面时,成为割阶(Jog)。扭折和割阶也可由位错之间相互交割而形成。在显微镜下往往可以识别矿物塑性变形所产生的扭折与割阶,但难以区分是扭折,还是割阶,常统称为扭折。

位错密度:物质中的位错密度会随着塑性形变

的进行而增加,其数量大致满足下列关系:

$$\tau \propto \rho^{1/2}$$

式中: τ 为塑性流动应力, ρ 为位错密度。由这一关系可以推测,材料内部必然存在着位错的起源与增殖的机制,这些机制在外加应力的作用下将被激活,以提供增加的位错数。人们已发现材料中存在以下三种位错的起源(成核)机制:均匀成核、晶界成核和界面成核,其中最后一种包括各种沉淀相和分散相等。

在充分退火的金属中,位错密度 ρ 约为 $1 \times 10^6 \sim 10^8/\text{cm}^2$ 。变形后的位错密度可增加到 $1 \times 10^{11} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$,这是由于塑性变形过程中位错能够不断地增殖。位错的增殖机制主要也有三种机制:弗兰克-里德位错源(Frank-Read source)机制、双交滑移增殖机制和攀移增殖机制。

可以用直接观察和间接观察方法对位错进行观测。透射电镜(TEM)或场离子显微镜(FIM)和电子探针可直接观察到材料微结构中的位错,显示一种“蜿蜒”的线。间接观测的方法有腐蚀法等。

线缺陷的产生及运动与物质的韧性、脆性密切相关,对物质力学性能有极大的影响。

3 面缺陷

面缺陷又称为二维缺陷,是指在二维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列而产生的缺陷,即缺陷尺寸在二维方向上延伸,在第三维方向上很小。例如晶界(颗粒边界)、小角晶界、双晶面、相界、表面、堆垛层错、镶嵌结构等。

晶界(颗粒边界):普遍出现于两个晶体之间,两者晶格的结晶学方向完全不同。

小角晶界:小角晶界是晶粒内两部分晶格间不严格平行,以微小角度的偏差相互拼接而形成的界面。它可以看成是由一系列位错平行排列而导致的结果。所谓镶嵌结构的晶格中,各镶嵌晶体之间的界面就是一些小角晶界。

堆垛层错出现于一系列晶体结构中,最普通的例子是在体心立方紧密堆积结构(fcc)与六方紧密堆积结构(hcp)上。fcc与hcp的差别主要是堆垛顺序,两个结构第一层都是六次对称的原子形成等距三角形的紧密堆积原子面,记为A。第二层堆垛在第一层的顶部,第二层原子位于第一层原子的空隙上。对于hcp和fcc开始的这两层是相同的,记为AB。如果第三层原子与第一层原子的垂直位置一样,堆垛记为ABA,这是hcp堆垛结构,它们的堆垛周期顺序是ABABABAB。然而,如果第三层原子

不在第一层原子的垂直位置上,而是第四层与第一层原子的垂直位置一样,这是 fcc 堆垛结构,其堆垛周期顺序是 ABCABCABC。堆垛层错是有 1~2 个层插入原来堆垛顺序中,例如,在 fcc 结构中共找到的 ABCAB | CAB,则在划线处就出现一个堆垛层错,该处的平面称为层错面。

反相边界(反相畴)常见于有序合金。在这种情况下结晶学方向相同,但边界两侧反相。例如,有序晶体是 ABABABAB 排列;而反相边界是 ABAB-BABA。

面缺陷的取向及分布与材料的断裂,韧性有关。

4 体缺陷

空洞(Void)是没有原子的立体小区,能够由空位集聚形成。杂质能够集聚在一起形成异相的小区,时常被称为析出物(Precipitate)。也有人把晶体中的包裹体等归为晶体缺陷,从而再分出一类体缺陷。

除了上述分类之外,也可以按缺陷产生的原因分类。例如:(1)热缺陷:也称为本征缺陷,是指由热起伏的原因所产生的空位或间隙质点(原子或离子)。Frenkel 缺陷和 Schottky 缺陷。热缺陷浓度与温度紧密相关,温度升高热缺陷浓度增加。(2)结构缺陷:没有杂质的具有理想的化学配比的晶体中的缺陷,如空位,填隙原子,位错。(3)杂质缺陷:亦称为组成缺陷,是由外加杂质的引入所产生的缺陷。其特征是,如果杂质的含量在固溶体范围内,则杂质缺陷的浓度与温度无关。(4)化学缺陷:或称非化学计量缺陷,指组成上偏离矿物化学式所形成的缺陷。例如,色心等。实际上杂质缺陷也可以归入这类缺

陷。(5)其它原因:如电荷缺陷,辐照缺陷等。

参考文献 (References):

- [1] Kelly A, Groves G W, Kidd P. Crystallography and crystal defects[M]. Chichester: Wiley, 2000: 1—470.
- [2] Philips R. Crystals, defects and microstructures[M]. Cambridge University Press, 2001: 1—781.
- [3] Kurobori T, Nebel A, Beigang R, Welling H. Performance characteristics of an NaCl:OH⁻(F²⁺)_H color center laser pumped by a mode-locked Nd:LiYF₄ laser[J]. Optics Communications, 1989,(5): 365—369.
- [4] Dumeigea Y, Treussarta F, Alleaumea R, Gacoinb T, Rocha J-F, Grangier P. Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination[J]. J. Luminescence, 2004,109: 61—67.
- [5] Jelezko F, Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review[J]. Phys. Status Solidi A, 2006, 203: 3207—3225.
- [6] Prawer S, Greentree A D. Diamond for quantum computing [J]. Science, 2008, 320: 1601—1602.
- [7] Discovery of Graphene[J]. APS News, 2009, 18 (9):2.
- [8] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321 (5887): 385—388.
- [9] Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene[J]. Science, 2010, 330: 946—948.
- [10] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, Vander Zande A M, Whitney W S, Levendorf M P, Kevek J W, Garg S, Alden J S, Hustedt C J, Zhu Y, Park J, McEuen P L, Muller D A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts[J]. Nature, 2011, 469: 389—392.
- [11] Hull D, Bacon D J. Introduction to dislocations[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001: 1—241.