

科技文化

缺陷不可缺

• 唐 臣 (Peter Townsend)

文化上我們已經慣於把「完美」(perfection)看成總是好的、可欲的。這太荒謬了，因為完美不但不可能在科學上和社會中實現，而且實現了的話，結果將會是停滯。生物上的完美更令人不寒而慄，因為那等於同種生物沒有變異，進化過程失去隨機因素，因而產生全同克隆體(clones)種群。我們接受生物多樣化，可是卻假定完美是物理和工程科學可即而又可欲的目標。在大學課程裏，世界上好像有「完美」材料，而且好像是理想事物。其實，這是錯誤觀念。它基本起源於我們(無論在描述抑或數學層次)對簡單問題能了解得更透徹，而簡單化主要就是忽略「缺陷」(imperfection)。實際上，有無數例子可以說明，不但所有金屬、半導體或絕緣體材料都必然有缺陷，而且，更重要的，缺陷對人類整個技術文明是絕對必須的。

譬如說，描述固體的時候，我們知道原子間有吸引力，但它們不可能相互接近到某個距離之內。因此固體受壓縮或拉伸的時候會顯示彈性，而且要有超過最低限度的能量才能把原子分開來。理論上，可以估計這些「原子鍵」(bond)的強度，從而推測一堆受這種鍵力控制的原子的排列方式。實際上這等於一個

缺陷

本文中imperfection和defect兩詞對換通用(雖然仍以defect用得較多)，而且它們語根相同，所以兩者都譯為「缺陷」。實際上，imperfection和defect作為日用語是同義的(「不完美」，「有缺點」)，但一般只有defect才可用作科技專門詞語，指固體晶格點上的異質原子或空位。

* 本文原為作者於1992年5月在香港中文大學所作之「偉倫講座」，嗣經作者及中大同意，由本刊優先翻譯發表。

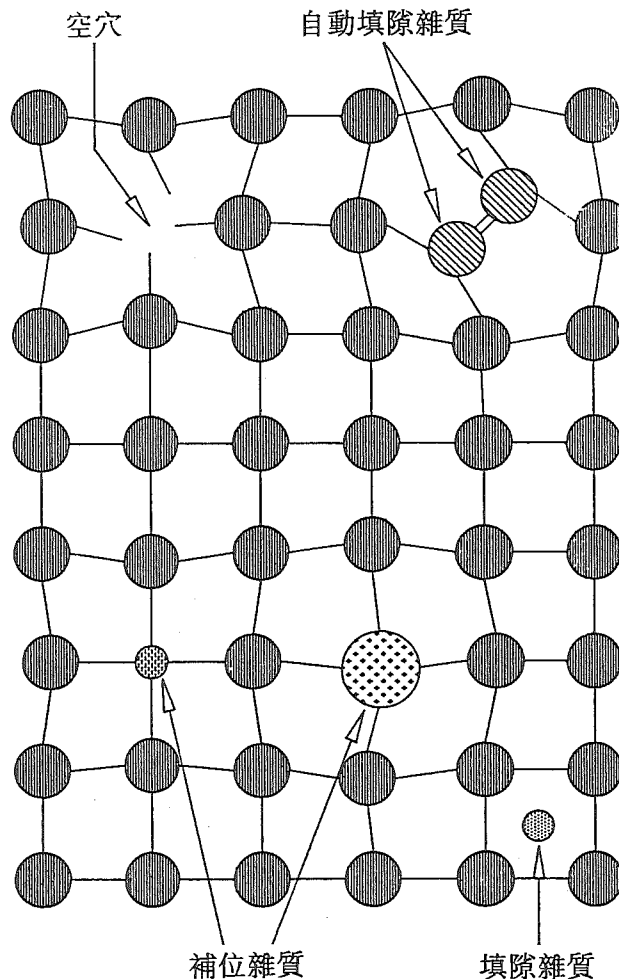
在各個方向都「有序」的完美晶格(crystal lattice)結構。而為了簡化數學計算，我們甚至會假定這塊材料是無限伸延的！可惜，這樣一個理論忽略了，即使在最有序的晶體中，都不免出現散亂雜質原子、晶格空位、局部不規則性、應力和變形、原子塊或面之間的偏移，等等。特別是，這樣一個整齊好看的教學模型，忽略了所有玻璃和非晶物質的存在。其實，世界上的完美會帶來不幸後果：沒有了結構缺陷和像燧石這樣的非晶物質，文明甚至不可能進入石器時代，因為那樣的話，石頭就會硬得砸不開：它的理論強度比實際強度要高出1,000倍！

一 缺陷技術的應用

甲 缺陷的種類

即使是沒有受過訓練的科學家，也可以很容易地從圖1辨認出各類「缺陷」(defect)來。我們假如用一塊破舊的毛織布作比喻的話，那麼 (a)脫針部位，(b)抽絲，和 (c)磨損邊 就分別相當於晶體中的 (a)帶斷鍵的空位，(b)錯位

圖1 晶格缺陷示意圖。



線，和 (c) 表面缺陷。同樣，錯色毛線相當於雜質原子，花色錯誤是反位 (anti-site) 缺陷，綉紋是應力；至於磨損 (例如由蛀蝕引起) 則可以用離子束衝植 (implantation) 所產生的衝擊解釋。當然，一針一針的縫織容易控制，要在三度空間現實晶體生長過程，則只能有限度地控制質源、成核點和局部原子序性，因此缺陷結構的類別會比圖1所顯示的變化大得多。

乙 早期技術

從石器時代進步到銅器、青銅器和鐵器時代，控制缺陷的實用意義就開始顯現了。以燒熔方法從礦石提煉金屬銅不難，但它硬度不高，難以製造利刃。最初也是目前的解決辦法是加摻雜質：銅加了10%錫和2%鋅之後，就成為較堅硬的所謂青銅。但不是所有雜質金屬都產生硬化——例如磷或鉛就會令銅軟化。而這有時也是需要的，譬如為了製造移動部件間的軸承。

製造鋼鐵也必須加摻各種雜質，但顯然鋼材的性質還取決於熔化溫度和冷卻速度。我們現在知道，熱處理為甚麼是關鍵了：高溫加熱使金屬內部產生「空穴」(vacancy) (從標準熱力學可以證明其密度隨溫度以指數式上升)，急速冷卻則固定這些內在缺陷，而它們又轉而控制其他缺陷的移動，這樣就製出了硬鋼。不幸，硬度、脆度以及成刃能力的要求是互相牴觸的，所以鍊鋼得有一系列步驟。在科學興起以前，這些步驟只能得之於經驗或運氣，然後歷代相傳下來。因此，鑄劍儀式得從禱告開始，繼之以鍛燒、淬水、折疊、錘煉等等。我們雖然對缺陷在這過程中如何產生有些了解，但影響成果的因素那麼眾多，所以不但經驗無從取代，即使是禱告似乎也還不宜放棄。

從金屬說到絕緣體，又另有一段漫長的技術發展經歷，因為玻璃製造已經有四千年歷史了。由於沙裏的硅土熔點高，所以用它來製玻璃非常困難，但很快我們就發現，添加劑可以降低熔化和加工溫度，而其他雜質例如鈷、鐵、銅則可以增加顏色：這些摻質至今還是標準的色劑。而且，我們知道，同樣摻質在各種加熱程序下可以產生不同顏色的玻璃或釉質。這其中的化學變化雖然還不清楚，但基本上則可以用各種離子處於不同「價態」(valency state) 這一點加以解釋。

石、金屬和玻璃的例子清楚說明，遠在我們得到目前這樣不完全的知識之前，這些工藝領域已不斷有進步。現代科學家和工程師雖然自認為對固態物理有相當了解，其實這種信心大多是為了向新聞界或基金會作宣傳之用而已。實際上，我們要解決的問題，也許的確比前更難，但我們離真正的理解，卻還很遙遠。

丙 現代技術

現代科技依賴缺陷之處可說數不勝數：半導體、螢光管、電視磷光屏幕、

照相術、光色玻璃、不銹鋼、發光二極管、固態激光、光纖、催化劑、防銹劑都是俯拾可得的例子。科技各方面的進步使得我們雖然只能了解部分原理，卻仍然可以憑着合理猜測來改進有關產品。這種憑着不完全理解和直覺來利用缺陷的能力，是從前所不認識，也未曾發展的。嚴格控制和可複製的樣本對科學進步非常重要，但諸如晶體生長之類工作則既困難、費時而科學上又不討好：工作者最多只能贏得「鳴謝」，而不會被列為文章作者。時下文化所鼓勵的，是那些搞一般性測量，用理想化理論作事後解釋，然後盡快發表結果的人。但這種文化缺陷是可以補救的。

我們已提到摻加百分之幾的化學雜質，但還未討論可以達到的化學純度。

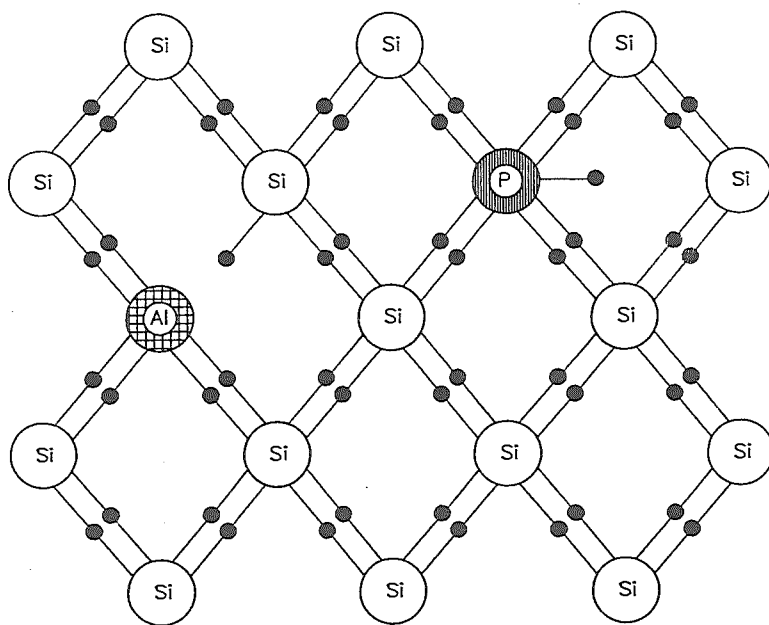
雜質 (impurity) 和摻質 (dopant)

雜質一般指金屬或純質材料提煉過程中不能除去的少量異種元素，摻質則指在極高純度材料(特別是半導體材料)中以各種不同方法在準確控制情況下所加入的其他微量元素。在本文中這兩種用法並不嚴格區分，而且，晶格點上的個別異質原子往往被通稱為「雜質」。譯文大體跟從原文。

即使雜質是同類化合物，實驗室中的標準化學藥品也可能只有99%純度：最純的金屬最多也只能達到99.9999% (所謂「6條9」) 純度，而且非得投入鉅額資源、時間、努力不為功。但這顯然並不是極限：只要有商業需要，例如為了製半導體用的硅，或者光纖用的純硅土，千分之幾(「9條9」) 純度是可以達到的。

為甚麼要花這麼大勁製造高純度材料？理由是這樣就可以加入準確控制的極少量「摻質」(dopant)。大家熟悉的硅半導體，基本上是根據下列原理而來：硅是五價離子，它的四個外層電子分別與四個相鄰硅離子鍵合(圖2)，若在這個結構加入像磷這樣的雜質離子，它會佔據一個硅晶格上的位置，但它有五個電子，所以就多出一個可以作電導；同樣，一個三價的硼離子少了一個電子，這就產生一個「正空穴」狀態。在硅片不同部分改變摻質，多少就可以控制它的

圖2 硅晶格上的鋁和磷摻質原子 Al, P 及 Si 分別代表鋁、磷及硅原子 代表價鍵。



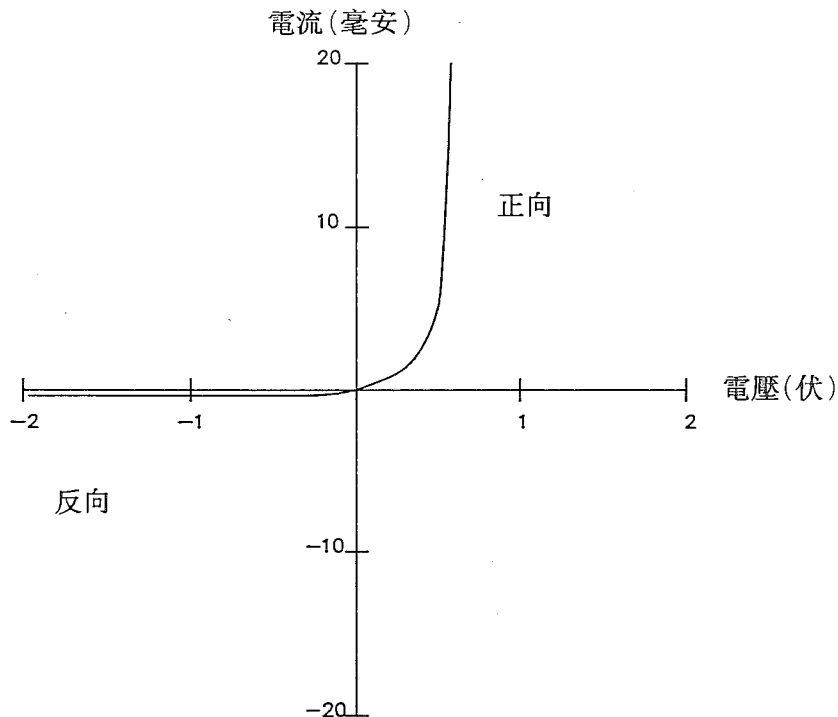


圖3 單向導電的硅二極管電流—電壓特徵曲線。

電導率和電荷遷移率。圖3所示就是兩個硅摻雜區之間的「結」(junction)在電場作用下的反應，它極重要的一個特徵是單向導電。這可以說是半導體結構最簡單的描述，但也是整個半導體技術的基礎，和控制缺陷的價值的最佳例證。

半導體工業還試用過其他半導材料，包括砷化鎵(GaAs)等化合物。用化合物(而不是單一元素)增加了產生缺陷的可能性，例如鎵佔砷的位置，或者反過來，等等；而且還有其他和摻雜(譬如說)硅離子效應相同的結構性變化：雜質和反位缺陷還有「絡合」(to form complex)的可能。

二 缺陷的識別

缺陷識別是工程上控制缺陷的關鍵步驟。在先前用硅離子「摻雜」(doped)的砷化鎵中，由於成對離子具有遠紅外吸收光譜區的特徵振動頻率，所以就能檢測各類晶格位置被佔情況。例如，如果在晶格位置增加重雜質離子，那麼局部振動頻率會降低，因此遠紅外吸收光譜會呈現另一種與雜質數量和質量有關的特徵。

與缺陷有關的電子躍遷還為材料提供着色的光吸收頻帶。許多雜質都能產生明顯色彩：我們已提過用離子為玻璃着色了。對寶石來說，雜質也同樣重要，摻雜氧化鋁(Al_2O_3)是明顯實例。純氧化鋁是清晰透明的晶體，但添加鉻離子就會變成紅色(紅寶石)，鈦離子令它帶藍色(藍寶石)，而鎳雜質則產生黃寶石。在以上各種情況，雜質離子都佔據鋁的晶格位置，但前者的能級結構不符合基底材料原有模式，因此光躍遷是由於光線吸收發生的。

甲 簡單化的「點」缺陷

「色心」(color center)識別的真正進展，是由30年代研究用X光照射金屬鹵化物(例如食鹽)所產生的顏色開始的。照射結果是使鹵素離子離開晶格位置，留下具有六個鄰近金屬離子的箱形結構。由於鹵素離子帶負電，所以這空箱子必須俘獲一顆電子以恢復晶格原來的電中和。這俘獲電子的能級系列是由箱子尺度決定的。學術上，這是可以用量子力學預測能級的理想問題：實際上，它是本科課程中可以講授的少數簡單實例之一。電子在這箱子所形成的位阱中的能級 E 是：

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

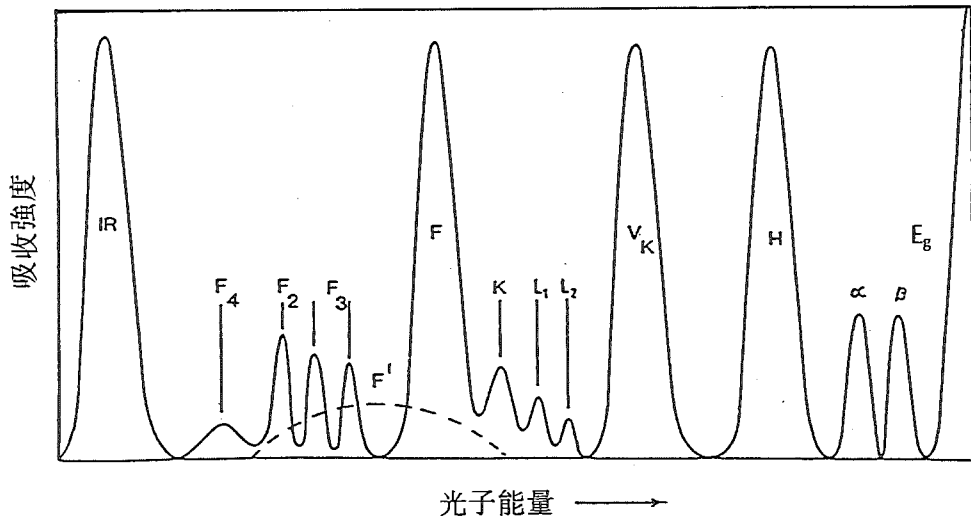
其中 m 是電子質量， n_1 ， n_2 和 n_3 是量子數， a 則是由相鄰金屬離子間距所決定的箱子寬度。晶體顏色便是由將電子從最低能級提升到相鄰能級的光吸收所產生。這能級差顯然和 $1/a^2$ 成比例，亦即由金屬離子間距決定。除此之外，還有許多由鋰、鈉、鉀、銻和銣、氟、氯、溴和碘結合成的鹼鹵化物，所以可以用許多不同尺寸的箱子來檢驗和確證這理論。

除了一顆電子在箱子裏這種形成 F 中心的簡單情況外，還有兩顆電子，成對或者成組箱子等等其他形式，每一種形式都有其特徵，因此整體吸收光譜(也就是材料的顏色)就能用於缺陷的研究。圖4顯示含有一系列內部缺陷的鹼鹵化物的理想化吸收曲線。

乙 真實缺陷的複雜性

這簡單理論模型大約有10%準確度，並且可以預測整組晶體光學吸收能量的位置。由於電子並非完全被困限在「方箱子」中，電子的位阱又不是精確的

圖4 鹼鹵化物晶體主要光吸收帶的相對位置。理想晶體在右端吸收邊限 E_g 與左端紅外(IR)再輻射(restrahl)吸收帶之間是沒有吸收帶，亦即不會顯出 F_2 ， F_4 ，... V_K ，H等吸收峰的。



「方井」，而且它還不時與箱外的相鄰原子相互作用，所以10%的誤差是合理的。此外，這些相鄰原子並不完全相同，而具有核自旋，所以對基本能級還會產生微妙影響。因此從各種鄰近原子的同位素豐度，它們的核自旋，以及相互作用強度，就能計算可觀測次能級的數目，以及其相對吸收強度。至於所用的實驗技術，則包括從可見光的吸收，到微波和無線電波等更複雜的實驗（這稱為電子自旋共振和電子—核雙共振，即ESR和ENDOR）。這樣，就顯出在單晶格點上的孤立缺陷的簡單圖象是錯誤的。這簡單模型的10%誤差是由於缺陷核心與周圍約20個原子殼層以內的相鄰原子（大約有500至1,000個原子）相互作用產生。數學上這很難準確處理，因此我們在講課時就忽略了。

由於新實驗技術的出現，鹼鹵化物中的「點」缺陷概念逐漸改變了。30年代所用的是單原子位置圖象，但我們顯然可以清楚探測到十幾個（甚至更多，雖然沒有那麼清楚）原子位置的效應。但科學家是人，因而不免有缺陷，他們似乎不太能從歷史汲取教訓。圖5所示，是缺陷模型中離子數目跟隨時代的變化：有長期歷史的鹼鹵化物缺陷研究在圖中已穩步上升。相比來看，其他晶體和玻璃的缺陷研究也在循相類途徑發展：缺陷始而表現為孤立點，繼之變為少數相鄰原子，最後則發展成大團原子。我們有點歷史意識和勇氣的話，也許會敢於直接着手研究複雜模型（即使複雜如玻璃），以省下五十年發展時間。

圖5所列出的最後一個缺陷識別例子是所謂 EXAFS 的X光技術。在氟化鈣的研究中，它顯示所謂「點」缺陷有一個核心區，在其中雜質離子分佈在晶格點上，周圍有為保持電中和而產生的空穴，以及位移了的晶格點原子。換言之，簡單的雜質原子結集起來，產生大體積晶格變形。我們應當明白，這類大規模缺陷模型是處理雜質離子的標準方法，那即使是對於成對或成群離子也還是適用的。「絡合物」(complex)的淨畸變能一般小於個別畸變能之和，因此核心區可以影響到最少10個晶格點，而長距離效應則會涉及另外1,000個原子之多。由此就可以明白，為甚麼我們執意研究「簡單」的缺陷，和假裝晶格是完美的了。

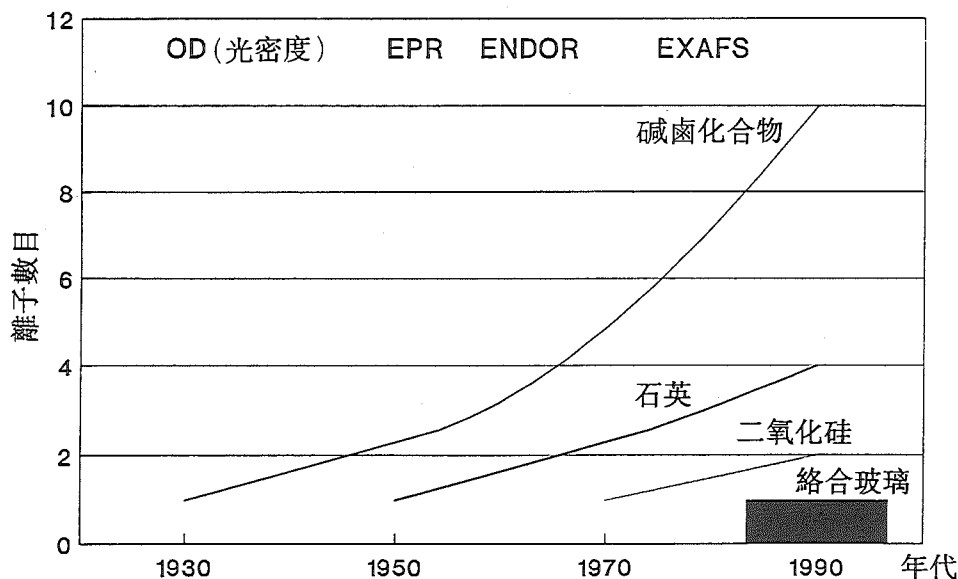


圖5 在不同年代缺陷模型所處理離子數目的變化。

三 缺陷工程

甲 電遷移和缺陷結集原理

鹼鹵化合物的缺陷研究，大多數是有價值但純學術範圍內的工作，至於商業應用，則限於用摻鎂(Mg)或摻鈦(Ti)氟化鋰(LiF)所產生的特殊色心，去製造激光與輻射劑量計。 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 雜質離子與 Li^+ 離子大小相近，因此可以替代鋰原子位置。由於要維持電中和，鎂離子通常和鋰空穴相鄰，由此形成的「缺陷對」會再形成三對一組的穩定群，並在其中俘獲一顆電子。至於 Ti^{4+} 離子也同樣由於局部電荷補償機制可以俘獲一個正空穴。這樣的晶體受X光輻照時其電離作用會產生被俘獲在上述缺陷點中的電子和空穴。倘若晶體受熱，則這被俘獲的電子會釋放出來，與空穴重新結合，多餘的能量則發射成光，光強度與原來輻照劑量成比例，這稱為熱釋光(thermoluminescence)的技術，對斷定陶瓷或地質沉積物的年代都是有用的。

乙 照相術和光色玻璃

照相技術和光色玻璃所根據的，也是大致相同的電荷遷移和缺陷結集的原理。照相發明之後僅僅一個世紀，我們已多少了解有關原理，膠卷質素也大為改善了。這過程的簡單解釋是：被銀鹵化合物微粒吸收的光，產生電子和空穴對。電子會被吸附在銀離子上，由是中和了的原子則不再固定在晶格上，而可以在晶體內漫遊，因此銀原子聚結成穩定的銀粒(Ag_4)，直至它由於太大，不再能擴散為止；至於空穴則會吸附在溴離子上，形成游離溴原子，或者吸附在微粒表面的雜質離子上，而固定下來。這些缺陷改變顯影劑的反應率，後者因之將曝光微粒變成銀粒，從而產生照相底片。

在光色玻璃中，溴分子有離開銀鹵化物，進入周圍的玻璃的傾向。但這在能量上是有困難的，因此在暗室中，當陽光中的紫外光被擋之後，反應會逆轉：溴原子返回微粒，而溴化銀晶體再變為透明。

有關微量雜質意想不到的作用，還有許多故事，其中一個是涉及芥菜子和照相乳劑關係的。由於芥子含硫磺，牛吃了芥子之後硫磺聚集於牛蹄。牛蹄煮沸之後可以提煉明膠，加入鹵化銀微粒之後即成為照相乳膠；至於明膠中的硫，則成為微粒表面穩定電荷分離狀態的關鍵性雜質。因此，假如照相術等到本世紀才發明的話，現代科學家可能會用純淨的聚合膠片而不是煮沸的牛蹄來俘捕鹵化銀微粒，那麼這整個過程便可能因為效率太低而全然被忽略了！

丙 發光器的機制

螢光燈、發光二極管(LED)和固態激光等發光器，是幾乎完全依賴缺陷

的。老式真空管技術利用各種具有諸如「殺手」或「敏化」離子等帶感情色彩名稱的微量元素，這些離子決定了受激離子的衰變途徑。殺手離子(消光劑)產生非輻射性衰變，即將能量作為熱釋放出來。至於發光器的顏色，則往往藉添加具有對應於特定顏色的能級組的特殊雜質來控制。電子躍遷可以在數值高度確定的能級之間誘發，例如由晶體中的稀土摻雜劑造成：然而，許多激發(excitation)和發射(emission)發光過程都具有較寬波長範圍。圖6以晶體中缺陷捕獲電子來解釋「寬帶」發光：由於晶格振動能量能與電子態耦合，所以能級擴寬了，這些能級隨着離缺陷中心位置距離而變化的形式，大概可以用拋物線描繪出來。基態電子受到的束縛最強，因此其拋物線很陡：相比之下，受激態電子能態較高，因此能到達較大的晶格區域，由是產生較平坦的拋物線，其平均值(即最低點)位置與基態最低位置之間有位移。這樣，從圖6可見發光能量會低於電子的「抽運」(pumping)能量。圖7顯示，我們有時能相當明顯地區分這些吸收和發射頻帶，例如對於溴化鉀中的F心便是這樣：在溫度變化時，頻帶形狀和位置也明顯會有微小變化。這種高能激發之後的較低能光發射是大家熟悉的：剛洗過的白襯衫受紫外高能光子激發，產生可見的藍色螢光便是一個例子。

激光是一種特殊發光現象。雖然它有非常特別的性質，但是說到底，所有發光過程基本上卻總是由缺陷控制的。在所有情況下，總須有能源以及與光發射相關的衰變途徑。當然，能量來源可能是陽光(在上述洗衣粉的情形)、電流(光管、發光二極管和半導體激光)、化學反應、其他激光，甚至核爆炸，例如星球大戰計劃中的X射線激光。

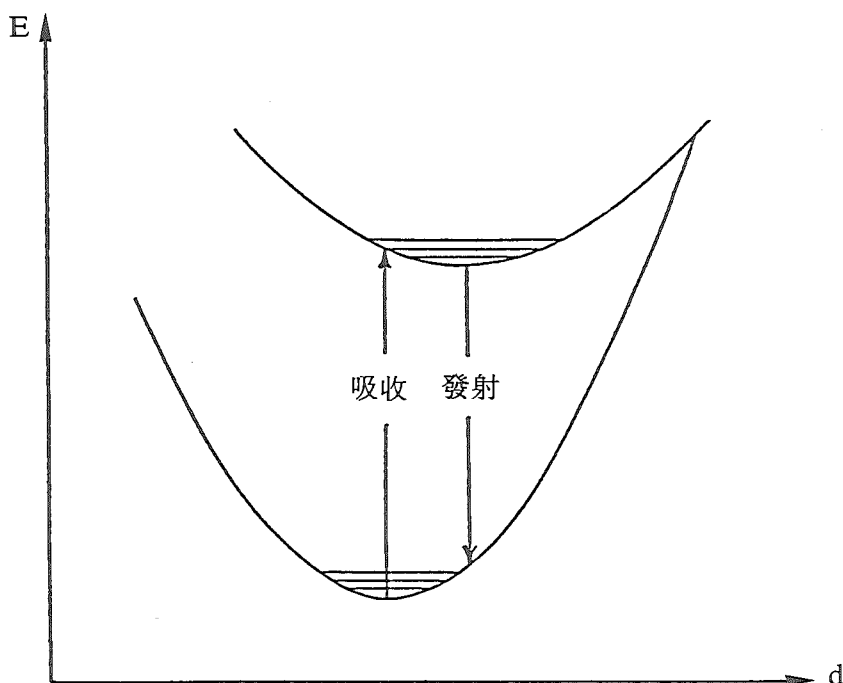


圖6 與晶格耦合的電子能量(E)與電子和缺陷中心間距離(d)的拋物線關係。從圖中可見有一系列躍遷能量，以及吸收(或抽運)能量高於發光能量。

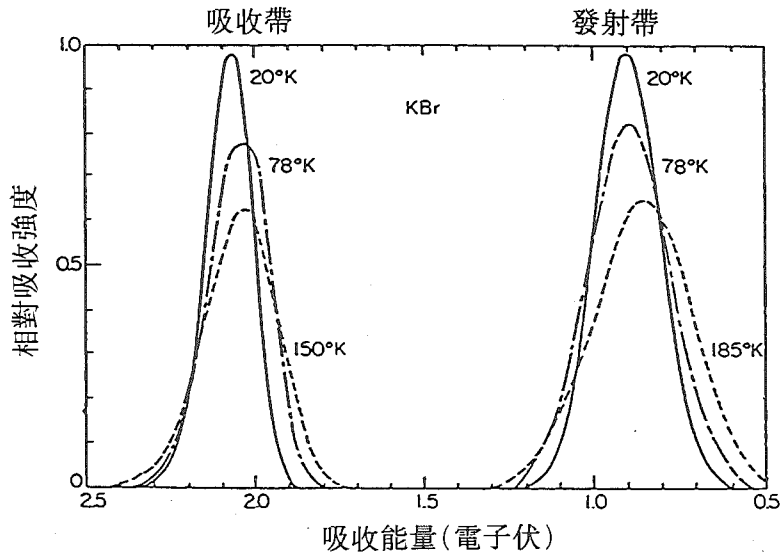


圖7 溴化鉀 F 心在不同温度的吸收帶和發射帶。

丁 光纖的關鍵

缺陷工程最後一個例子是光導纖維的研製。光導纖維的優點在於光信號能夠以不可思議的高信息率(千兆赫 GHz)越過數百公里傳輸信息。如圖8所示，光纖由兩層玻璃組成，核心區折射率較高，因此光傳輸速度較慢。當光以臨界角以下的入射角碰到邊緣區域時，就會反射回核心而不折射出去。這種內部全反射效應早就為人熟知了，但是，在二十五年前，諸如鐵和水等雜質造成的光吸收在玻璃纖維高達每米50%。經過化學與生產技術的鉅大改進之後，光纖雜質濃度減少到十億分之幾(10^{-9})，相應的透明度增加，使得纖維中信號強度經過大約30公里長度才減弱一半。正是這種高質素玻璃令長程傳輸成為日常事物。千兆赫信息率對計算機和高解像電視機頻道是必須的，所以這類傳輸線路

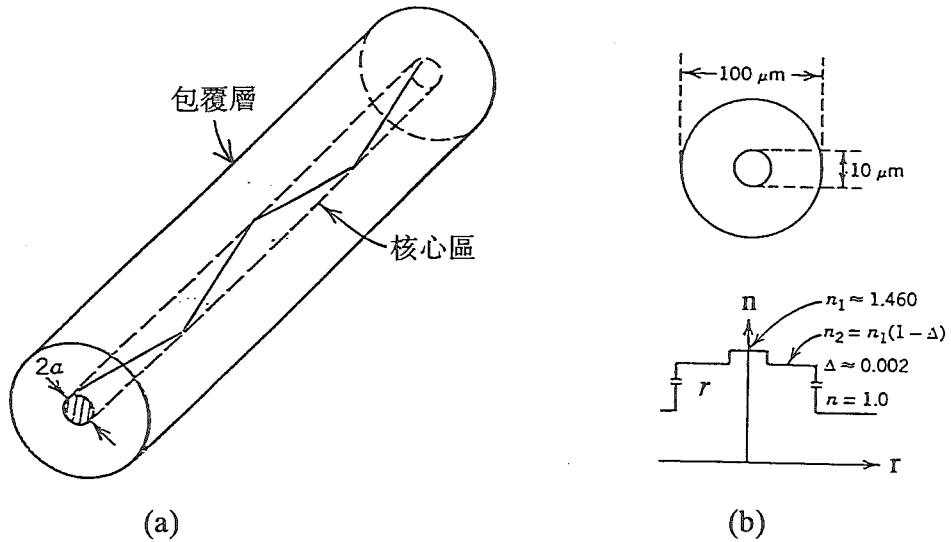


圖8 (a) 通訊用光纖由高折射率的核心區和包覆層組成，光線在兩者界面發生內部全反射而不致外逸。(b) 光纖的切面(上圖)以及折射率 n 沿切面徑向距離 r 的變化(下圖)。

有極大工業需求。它的實際生產正如四千年前的玻璃一樣，需要加添雜質來降低二氧化硅玻璃的熔點；同時，光纖核心區的光學性質不是均勻，而是採用各種雜質使之沿切面徑向變化。這工序說起來簡單，但假如想到光纖核心加上包覆層之後，整個結構直徑還僅僅只有100微米(μm)，和頭髮一樣粗細，就知道事大不然了。

四 結 語

我們所提的許多例證說明，現代社會幾乎所有光學技術，都是以由缺陷性質控制的材料為基礎。我們的知識也是有缺陷的，而且往往落在所用技術之後。但即使如此，我們還是可以利用這不完全的知識來改進材料。總而言之，我想我已經證明受控缺陷之不可或缺了。科學家以帶感情的日常用語來稱呼像「缺陷」這樣重要的事物，那恐怕是錯誤之源吧？我們其實應該採用新造的，更為肯定的術語或簡稱，但可惜至今我還不能想到一個理想詞語。那麼就讓我用我和凱利(Jack Kelly)在1973年寫的一本書的開場白作為結束吧。我們所寫的是：「晶體和人一樣，它的趣味是從缺陷來的。」

世學 譯
羅奇 校訂

參考資料

期刊文獻

Materials Research Society Bulletin, 2 special issues on "Point Defects", Vol XVI, Parts 11 & 12 (Nov & Dec 1991).

參考書籍

F. Agullo Lopez, C.R.A. Catlow & P.D. Townsend: *Point Defects in Materials* (London: Academic Press, 1988).

A.V. Chadwick: *Defects in Solids* (New York: Plenum, 1987).

W.A. Hayes & A.M. Stoneham: *Defects and Defect Processes in Non Metallic Solids* (New York: Wiley, 1985).

R.J.D. Tilley: *Defect Crystal Chemistry* (London : Blackie, 1987).

唐 臣 (Peter Townsend) 出生於1937年，先後在雷定(Reading)大學獲得物理學學士及博士學位，目前出任塞息斯(Sussex)大學實驗物理學教授，主持色心、光波導管激光以及玻璃離子衝植的光學效應等三方面與「缺陷」有關之研究工作，曾出版有關專著多本，以及論文二百餘篇。