

第七讲 面缺陷及固溶体

主讲人：张骞

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

面缺陷

面缺陷 (surface defects) 是将材料分成若干区域的边界，如表面、晶界、界面、层错、孪晶面等。

一、晶界 (位错界面)

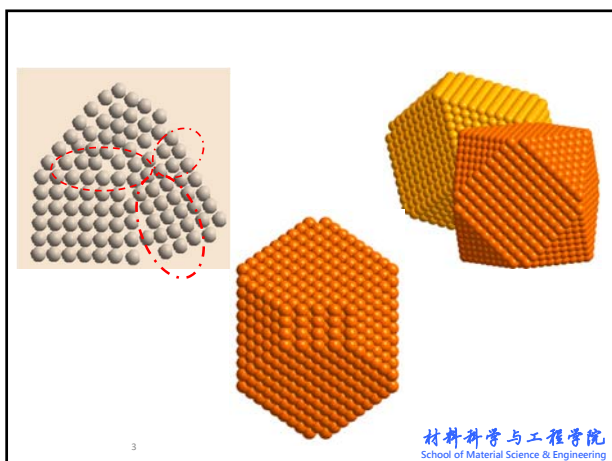
(一)、小角度晶界 (small angle grain boundary)

(二)、大角度晶界

二、堆积层错

三、反映孪晶界面

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



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

一、晶界 (位错界面)

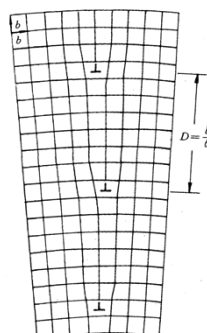
(一)、小角度晶界 (small angle grain boundary)

晶界的结构和性质与相邻晶粒的取向差有关，当取向差 θ 小于 $10^\circ \sim 15^\circ$ 时，称为小角度晶界。

根据形成晶界时的**操作**不同，晶界分为倾斜晶界 (tilt boundary) 和扭转晶界 (twist boundary)，如**图**所示。

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

右图是简单立方结构晶体中界面为 (100) 面的倾斜晶界在 (001) 面上的投影，其两侧晶体的位向差为 θ ，相当于相邻晶粒绕 [001] 轴反向各自旋转 $\theta/2$ 而成。几何特征是相邻两晶粒相对于晶界作旋转，转轴在晶界内并与位错线平行。为了填补相邻两个晶粒取向之间的偏差，使原子的排列尽可能接近原来的完整晶格，每隔几行就插入一片原子。



简单立方晶体中的对称倾斜晶界

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

最简单的小角度晶界是**对称倾斜晶界** (symmetrical tilt boundary)，这种晶界的结构是由一系列平行等距离排列的同号刃位错所构成。

位错间距离 D 、伯氏矢量 b 与取向差 θ 之间满足下列关系

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{b}{D}; \quad D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta}$$

由上式知，当 θ 小时，位错间距较大，若 $b = 0.25 \text{ nm}$ ， $\theta = 1^\circ$ ，则 $D = 14 \text{ nm}$ ；若 $\theta > 10^\circ$ ，则位错间距太近，位错模型不再适应。

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

(二)、大角度晶界

实验研究(如场离子显微镜观察)表明,大角度晶界两侧晶粒的取向差较大,但其过渡区却很窄(仅有几个埃),其中原子排列在多数情况下很不规则,少数情况下有一定的规律性,因此很难用位错模型来描述。一般大角度晶界的界面能大致在 $0.5\sim 0.6\text{J/m}^2$ 左右,与相邻晶粒的取向差无关。但也有些特殊取向的大角度晶界的界面能比其它任意取向的大角度晶界的界面能低,为了解释这些特殊晶界的性质,提出了大角度晶界的重合位置点阵(coincidence site lattice 即CSL)模型,0点阵模型,DSC点阵模型等。

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

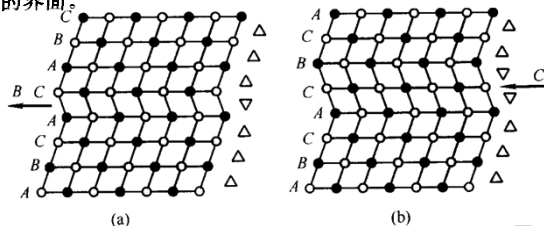
二、堆积层错

堆积层错(以下简称层错),就是指正常堆积顺序中引入不正常顺序堆积的原子面而产生的一类面缺陷。

以面心立方结构为例,当正常层序中抽走一原子层,相应位置出现一个逆顺序堆积层……ABCACABC……称抽出型(或内禀)层错;如果正常层序中插入一原子层,相应位置出现两个逆顺序堆积层……ABCACBCAB……称插入型(或外禀)层错。

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

这种结构变化,并不改变层错处原子最近邻的关系(包括配位数、键长、键角),只改变次邻近关系,几乎不产生畸变,所引起的畸变能很小。因而,层错是一种低能量的界面。



面心立方晶体中的抽出型层错(a)

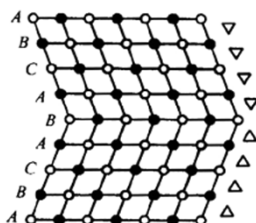
和插入型层错(b)

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

三、反映孪晶界面

面心立方结构的晶体中的正常堆积方式是六方密排面作…… $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle$ ……的完全顺顺序堆积(或与此等价,作…… $\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$ ……完全逆顺序堆积)。如果从某一层起全部变为逆时针堆积,例如…… $\triangle\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla$ ……,则这一原子面成为一个反映面,两侧晶体以此面成镜面对称。这两部分晶体成孪晶关系,由于两者具有反映关系,称反映孪晶,该晶面称孪晶界面。

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



面心立方晶体中 $\{111\}$ 面反映孪晶的 $\langle 110 \rangle$ 投影图

沿着孪晶界面,孪晶的两部分完全密合,最近邻关系不发生任何改变,只有次近邻关系才有变化,引入的原子错排很小,称共格孪晶界面。孪晶界面的能量约为层错能之半。

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

固溶体

将外来组元引入晶体结构,占据主晶相质点位置一部分或间隙位置一部分,仍保持一个晶相,这种晶体称为固溶体(即溶质溶解在溶剂中形成固溶体),也称为固体溶液。

一、固溶体的分类

二、置换型固溶体

三、间隙型固溶体

四、形成固溶体后对晶体性质的影响

五、固溶体的研究方法

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

一、固溶体的分类

(一)、根据外来组元在主晶相中所处位置，可分为置换固溶体和间隙固溶体。

(二)、按外来组元在主晶相中的固溶度，可分为连续型(无限型)固溶体和有限型固溶体。

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

(一)、根据溶质原子在主晶相中所处位置可分为：

1、**置换式固溶体**，亦称替代固溶体，其溶质原子位于点阵结点上，替代(置换)了部分溶剂原子。

金属和金属形成的固溶体都是置换式的。如，Cu-Zn系中的 α 和 η 固溶体都是置换式固溶体。

在金属氧化物中，主要发生在金属离子位置上的置换，如： $\text{MgO}-\text{CaO}$ ， $\text{MgO}-\text{CoO}$ ， $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等。

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

2、**间隙式固溶体**，亦称填隙式固溶体，其溶质原子位于点阵的间隙中。

金属和非金属元素H、B、C、N等形成的固溶体都是间隙式的。如，在Fe-C系的 α 固溶体中，碳原子就位于铁原子的BCC点阵的八面体间隙中。

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

(二)、根据外来组元在主晶相中的固溶度

1、**有限固溶体**(不连续固溶体、部分互溶固溶体)，其固溶度小于100%。

两种晶体结构不同或相互取代的离子半径差别较大，只能生成有限固溶体。如 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 系统，虽然都是NaCl型结构，但阳离子半径相差较大， $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.80$ 埃， $r_{\text{Ca}^{2+}}=1.00$ 埃，取代只能到一定限度。

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

2、**无限固溶体**(连续固溶体、完全互溶固溶体)，是由两个(或多个)晶体机构相同的组元形成的，任一组元的成分范围均为0~100%。

Cu-Ni系、Cr-Mo系、Mo-W系、Ti-Zr系等在室温下都能无限互溶，形成连续固溶体。

$\text{MgO}-\text{CoO}$ 系统， MgO 、 CoO 同属NaCl型结构， $r_{\text{Co}^{2+}}=0.80$ 埃， $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.80$ 埃，形成无限固溶体，分子式可写为 $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ， $x=0\sim 1$ ；

PbTiO_3 与 PbZrO_3 也可形成无限固溶体，分子式写成： $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ， $x=0\sim 1$ 。

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

二、置换型固溶体

(一)、形成置换固溶体的影响因素

1. 原子或离子尺寸的影响-Hume-Rothery经验规则

2、晶体结构类型的影响

3、离子类型和键性

4、电价因素

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

1. 原子或离子尺寸的影响-Hume-Rothery经验规则

以 r_1 和 r_2 分别代表半径大和半径小的溶剂(主晶相)或溶质(杂质)原子(或离子)的半径,

•当 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} < 0.15$ 时, 溶质与溶剂之间可以形成连续固溶体。

•当 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1}$ 这是形成连续固溶体的必要条件, 能形成有限型| 而不是充分必要条件。

•当 $\frac{r_1 - r_2}{r_1} > 30\%$ 时, 溶质与溶剂之间很难形成固溶体或不能形成固溶体, 而容易形成中间相或化合物。因此 Δr 愈大, 则溶解度愈小。

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

2. 晶体结构类型的影响

若溶质与溶剂晶体结构类型相同, 能形成连续固溶体, 这也是形成连续固溶体的必要条件, 而不是充分必要条件。

NiO-MgO都具有面心立方结构, 且 $\Delta r < 15\%$, 可形成连续固溶体;

MgO-CaO两两结构不同, 只能形成有限型固溶体或不形成固溶体。

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

3. 离子类型和键性

化学键性质相近, 即取代前后离子周围离子间键性相近, 容易形成固溶体。

4. 电价因素

形成固溶体时, 离子间可以等价置换也可以不等价置换。

在硅酸盐晶体中, 常发生复合离子的等价置换, 如 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$, 使钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 和钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 能形成连续固溶体。又如, $\text{Ca}^{2+} = 2\text{Na}^+$, $\text{Ba}^{2+} = 2\text{K}^+$ 常出现在沸石矿物中。

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

(二)、注意事项

以上几个影响因素, 并不是同时起作用, 在某些条件下, 有的因素会起主要因素, 有的会不起主要作用。例如,

$r_{\text{Si}^{4+}} = 0.26$ 埃, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.39$ 埃, 相差达45%以上, 电价又不同, 但Si—O、Al—O键性接近, 键长亦接近, 仍能形成固溶体, 在铝硅酸盐中, 常见 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 形成置换固溶体的现象。

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

三、间隙型固溶体

形成间隙型固溶体的条件

填隙式固溶体的固溶度仍然取决于离子尺寸、离子价、电负性、结构等因素。

1 杂质质点大小

即添加的原子愈小, 易形成固溶体, 反之亦然。

2 晶体(基质)结构

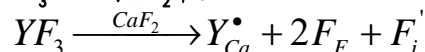
离子尺寸是与晶体结构的关系密切相关的, 在一定程度上来说, 结构中间隙的大小起了决定性的作用。一般晶体中空隙愈大, 结构愈疏松, 易形成固溶体。

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

3 电价因素

外来杂质原子进入间隙时, 必然引起晶体结构中电价的不平衡, 这时可以通过生成空位, 产生部分取代或离子的价态变化来保持电价平衡。

例如 YF_3 加入到 CaF_2 中:



当F⁻进入间隙时, 产生负电荷, 由 Y^{3+} 进入 Ca^{2+} 位置来保持位置关系和电价的平衡。

间隙式固溶体的生成, 一般都使晶格常数增大, 增加到一定的程度, 使固溶体变成不稳定而离解, 所以填隙型固溶体不可能是连续的固溶体。晶体中间隙是有限的, 容纳杂质质点的能力 $\leq 10\%$ 。

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

实例

在面心立方结构中，例如MgO中，氧八面体间隙都被Mg离子占满，只有氧四面体间隙是空的。在TiO₂中，有二分之一的八面体空隙是空的。在萤石结构中，氟离子作简单立方排列，而正离子Ca²⁺只占据了有立方体空隙的一半，在晶胞中有一个较大的间隙位置。在沸石之类的具有网状结构的硅酸盐结构中，间隙就更大，具有隧道型空隙。因此，对于同样的外来杂质原子，可以预料形成填隙式固溶体的可能性或固溶度大小的顺序将是沸石>萤石>TiO₂>MgO。实验证明是符合的。

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

四、形成固溶体后对晶体性质的影响

- 1、稳定晶格，阻止某些晶型转变的发生
- 2、活化晶格
- 3、固溶强化
- 4、形成固溶体后对材料物理性质的影响

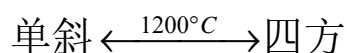
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1、稳定晶格，阻止某些晶型转变的发生

(1) PbTiO₃是一种铁电体，纯PbTiO₃烧结性能极差，居里点为490℃，发生相变时，晶格常数剧烈变化，在常温下发生开裂。PbZrO₃是一种反铁电体，居里点为230℃。两者结构相同，Zr⁴⁺、Ti⁴⁺离子尺寸相差不多，能在常温生成连续固溶体Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃，x=0.1~0.3。在斜方铁电体和四方铁电体的边界组成Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃处，压电性能、介电常数都达到最大值，烧结性能也很好，被命名为PZT陶瓷。

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

(2) ZrO₂是一种高温耐火材料，熔点2680℃，但发生相变时



伴随很大的体积收缩，这对高温结构材料是致命的。若加入CaO，则和ZrO₂形成固溶体，无晶型转变，体积效应减少，使ZrO₂成为一种很好的高温结构材料。

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

2、活化晶格

形成固溶体后，晶格结构有一定畸变，处于高能量的活化状态，有利于进行化学反应。如，Al₂O₃熔点高（2050℃），不利于烧结，若加入TiO₂，可使烧结温度下降到1600℃，这是因为Al₂O₃与TiO₂形成固溶体，Ti⁴⁺置换Al³⁺后， Ti_{Al}^{\bullet} 带正电，为平衡电价，产生了正离子空位，加快扩散，有利于烧结进行。

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

3、固溶强化

定义：固溶体的强度与硬度往往高于各组元，而塑性则较低，称为固溶强化。

固溶强化的特点和规律：固溶强化的程度(或效果)不仅取决于它的成分，还取决于固溶体的类型、结构特点、固溶度、组元原子半径差等一系列因素。

1) 间隙式溶质原子的强化效果一般要比置换式溶质原子更显著。

2) 溶质和溶剂原子尺寸相差越大或固溶度越小，固溶强化越显著。

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

实际应用：铂、铑单独做热电偶材料使用，熔点为 1450°C ，而将铂铑合金做其中的一根热电偶，铂做另一根热电偶，熔点为 1700°C ，若两根热电偶都用铂铑合金而只是铂铑比例不同，熔点达 2000°C 以上。

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

4、形成固溶体后对材料物理性质的影响

固溶体的电学、热学、磁学等物理性质也随成分而连续变化，但一般都不是线性关系。固溶体的强度与硬度往往高于各组元，而塑性则较低。

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

五、固溶体的研究方法

- (一)、固溶体组成的确定
- (二)、固溶体类型的大略估计
- (三)、固溶体类型的实验判别

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

(一)、固溶体组成的确定

1、点阵常数与成分的关系—Vegard定律

内容：点阵常数正比于任一组元(任一种盐)的浓度。

实际应用：当两种同晶型的盐(如 KCl - KBr)形成连续固溶体时，固溶体的点阵常数与成分成直线关系。

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

2、物理性能和成分的关系

固溶体的电学、热学、磁学等物理性质随成分而连续变化。

实际应用：通过测定固溶体的密度、折光率等性质的改变，确定固溶体的形成和各组成间的相对含量。如钠长石与钙长石形成的连续固溶体中，随着钠长石向钙长石的过渡，其密度及折光率均递增。通过测定未知组成固溶体的性质进行对照，反推该固溶体的组成。

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

(二)、固溶体类型的大略估计

- 1. 在金属氧化物中，具有氯化钠结构的晶体，只有四面体间隙是空的，不大可能生成填隙式固溶体，例如 MgO 、 NaCl 、 CaO 、 SrO 、 CoO 、 FeO 、 KCl 等都不会生成间隙式固溶体。
- 2. 具有空的氧八面体间隙的金红石结构，或具有更大空隙的萤石型结构，金属离子能填入。例如 CaF_2 、 ZrO_2 、 UO_2 等，有可能生成填隙式固溶体。

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

(三)、固溶体类型的实验判别

对于金属氧化物系统，最可靠而简便的方法是写出生成不同类型固溶体的缺陷反应方程，根据缺陷方程计算出杂质浓度与固溶体密度的关系，并画出曲线，然后把这些数据与实验值相比较，哪种类型与实验相符合即是什么类型。

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

1、理论密度计算

理论密度 $d_{\text{理}} = \frac{\text{(含有杂质的) 固溶体的晶胞质量 } W}{\text{晶胞体积 } V}$

由此可见，固溶体化学式的写法至关重要。

计算理论密度时，先写出可能的缺陷反应方程。

2) 根据缺陷反应方程式写出固溶体

可能的化学式

3) 由化学式可知晶胞中有几种质点，计算出晶胞中*i*质点的质量：

i 质点质量 $W_i = \frac{i \text{ 的晶胞分子数} \times i \text{ 实际所占分数} \times i \text{ 的原子量}}{\text{阿佛加德罗常数 } N_0}$

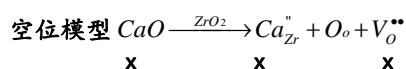
据此，计算出晶胞质量 $W = \sum_{i=1}^n W_i$

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

2、固溶体化学式的写法

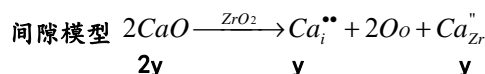
以CaO加入到ZrO₂中为例，以1mol为基准，掺入xmol CaO。

形成置换式固溶体：



则化学式为：Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}

形成间隙式固溶体：



则化学式为：Zr_{1-y}Ca_{2y}O₂

x、y为待定参数，可根据实际掺入量确定。

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

3、举例

以添加了0.15mol CaO的ZrO₂固溶体为例。

置换式固溶体：化学式 Ca_xZr_{1-x}O_{2-x} 即 Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} ZrO₂属立方晶系，萤石结构，Z=4，晶胞中有Ca²⁺、Zr⁴⁺、O²⁻三种质点。

$$\text{晶胞质量 } W = \sum W_i = \frac{4 \times \frac{0.15}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{0.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{1.85}{2} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} = 75.18 \times 10^{-23} (\text{g})$$

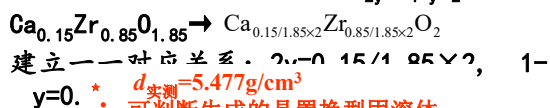
x射线衍射分析晶胞常数 a=5.131埃，

晶胞体积 $V = a^3 = 135.1 \times 10^{-24} \text{cm}^3$

$$d_{\text{理置}} = \frac{W}{V} = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.563 \text{g/cm}^3$$

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

间隙式固溶体：化学式 Ca_{2y}Zr_{1-y}O₂



建立一一对应关系：Ca=0.15/1.85×2，Zr=0.85/1.85×2，1-y=0. ∴可判断生成的是置换型固溶体。

得 y=0.15/1.85

间隙式固溶体化学式为Ca_{0.3/1.85}Zr_{1.7/1.85}O₂

$$\text{晶胞质量 } W = \sum W_i = \frac{4 \times \frac{0.3/1.85}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{1.7/1.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{2/2}{1} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} = 81.25 \times 10^{-23} (\text{g})$$

$$d_{\text{理间}} = \frac{W}{V} = \frac{81.25 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 6.014 \text{g/cm}^3$$

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

非化学计量化合物

实际的化合物中，有一些化合物不符合定比定律，负离子与正离子的比例并不是一个简单的固定的比例关系，这些化合物称为非化学计量化合物。

非化学计量化合物的特点：

1) 非化学计量化合物产生及缺陷浓度与气氛性质、压力有关；

2) 可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体；

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

3) 缺陷浓度与温度有关, 这点可以从平衡常数看出;

4) 非化学计量化合物都是半导体。

半导体材料分为两大类: 一是掺杂半导体, 如Si、Ge中掺杂B、P, Si中掺P为n型半导体; 二是非化学计量化合物半导体, 又分为金属离子过剩(n型)(包括负离子缺位和间隙正离子)和负离子过剩(p型)(正离子缺位和间隙负离子)

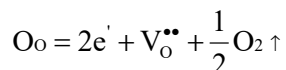
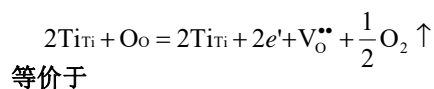
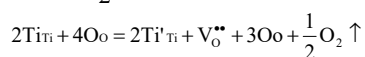
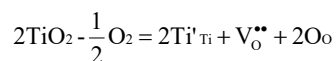
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

一、由于负离子缺位, 使金属离子过剩

TiO_2 、 ZrO_2 会产生这种缺陷, 分子式可写为 TiO_{2-x} 、 ZrO_{2-x} , 产生原因是环境中缺氧, 晶格中的氧逸出到大气中, 使晶体中出现了氧空位。

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

缺陷反应方程式应如下:



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

根据质量作用定律, 平衡时, $[e'] = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$

$$K = \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][P_{\text{O}_2}]^{1/2}[e']^2}{[\text{O}_{\text{O}}]} \quad V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

- 1) ∴ TiO_2 的非化学计量对氧压力敏感. 在还原气氛中才能形成 Ti^{2+} . 电导率随温度的升高而呈指数规律增加, 反映了缺陷浓度与温度的关系。
- 2) $e' \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$

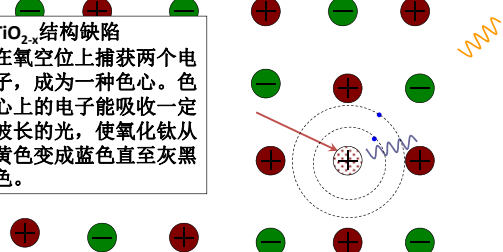
- 3) 若 P_{O_2} 不变, 则

$$[e'] = \frac{2K^{1/3}}{4^{1/3} P_{\text{O}_2}^{1/6}} \quad [e'] \propto K = \exp\left\{-\frac{\Delta G}{RT}\right\}$$

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

TiO_{2-x} 结构缺陷示意图 (I)

TiO_{2-x} 结构缺陷
在氧空位上捕获两个电子, 成为一种色心。色心上的电子能吸收一定波长的光, 使氧化钛从黄色变成蓝色直至灰黑色。



为什么 TiO_{2-x} 是一种n型半导体?

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

色心、色心的产生及恢复

“色心”是由于电子补偿而引起的一种缺陷。

某些晶体, 如果有x射线, γ 射线, 中子或电子辐照, 往往会产生颜色。由于辐照破坏晶格, 产生了各种类型的点缺陷。为在缺陷区域保持电中性, 过剩的电子或过剩正电荷(电子空穴)就处在缺陷的位置上。在点缺陷上的电荷, 具有一系列分离的允许能级。这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级, 能吸收一定波长的光, 使材料呈现某种颜色。

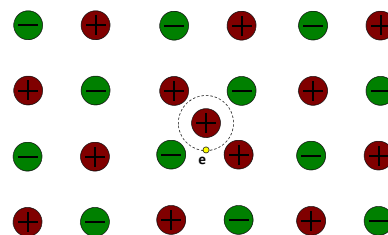
把这种经过辐照而变色的晶体加热, 能使缺陷扩散掉, 使辐照破坏得到修复, 晶体失去颜色。

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

二、由于间隙正离子，使金属离子过剩

$Zn_{1+x}O$ 和 $Cd_{1+x}O$ 属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置，带正电，为了保持电中性，等价的电子被束缚在间隙位置金属离子的周围，这也是一种色心。例如 ZnO 在锌蒸汽中加热，颜色会逐渐加深，就是形成这种缺陷的缘故。

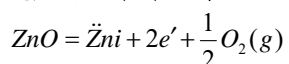
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



由于间隙正离子，使金属离子过剩型结构 (II)

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

缺陷反应可以表示如下：



或 $Zn(g) = \ddot{Z}ni + 2e'$

按质量作用定律

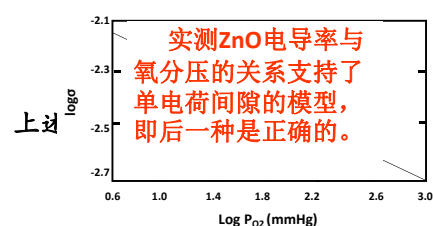
$$K = \frac{[\ddot{Z}ni][e']^2}{P_{Zn}}$$

间隙锌离子的浓度与锌蒸汽压的关系为：

$$[\ddot{Z}ni] \propto P_{Zn}^{1/3}$$

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

如果 Zn 离子化程度不足，可以有



在650℃下， ZnO 电导率与氧分压的关系

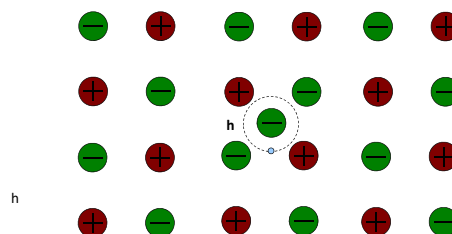
$$[\ddot{Z}ni][e']^2 = [e']^2 P_{O_2}^{1/2} \quad [e'] \propto P_{O_2}^{1/4}$$

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

三、由于存在间隙负离子，使负离子过剩

具有这种缺陷的结构如图所示。目前只发现 UO_{2+x} ，可以看作 U_2O_8 在 UO_2 中的固溶体，具有这样的缺陷。当在晶格中存在间隙负离子时，为了保持电中性，结构中引入电子空穴，相应的正离子升价，电子空穴在电场下会运动。因此，这种材料是P型半导体。

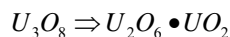
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



由于存在间隙负离子，使负离子过剩型的结构 (III)

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

对于 UO_{2+x} 中的缺陷反应可以表示为:



随着氧压力的增大, 间隙氧的浓度增大, 这种类型的缺陷化合物是P型半导体

根据质量作用定律

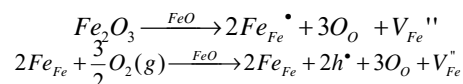
$$\text{又 } [h^{\bullet}] = 2[O_i^{\bullet}] \text{ 由此可得: } \frac{[O_i^{\bullet}][h^{\bullet}]}{P_{O_2}^{1/2}} \propto P_{O_2}^{1/6}$$

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

四、由于正离子空位的存在, 引起负离子过剩

Cu_2O 、 FeO 属于这种类型的缺陷。以 FeO 为例

缺陷的生成反应:



$$\text{等价于: } \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons O_O + 2h^{\bullet} + V_{Fe}^{\prime\prime}$$

从中可见, 铁离子空位本身带负电, 为了保持电中性; 两个电子空穴被吸引到这空位的周围, 形成一种V-色心。

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

根据质量作用定律

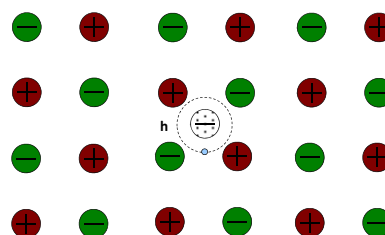
$$K = \frac{[O_O][h^{\bullet}]^2[V_{Fe}^{\prime\prime}]}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$[O_O] \approx 1 \quad [h^{\bullet}] = 2[V_{Fe}^{\prime\prime}]$$

$$\text{由此可得: } [h^{\bullet}] \propto P_{O_2}^{1/6}$$

随着氧压力的增大, 电子空穴浓度增大, 电导率也相应增大。

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



由于正离子空位的存在, 引起负离子过剩型结构缺陷 (IV)

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

小结: 非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及大小有关, 这是它和别的缺陷的最大不同之处。此外, 这种缺陷的浓度也与温度有关。这从平衡常数K与温度的关系中反映出来。以非化学计量的观点来看问题, 世界上所有的化合物, 都是非化学计量的, 只是非化学计量的程度不同而已,

典型的非化学计量的二元化合物

类型	半导体	化合物	类型	半导体	化合物
I	n	KCl, NaCl, KBr, TiO ₂ , CeO ₂ , PbS	IV	P	Cu ₂ O, FeO, NiO, ThO ₂ , KBr, KI, PbS, SnS, CuI, FeS, CrS
II	n	ZnO, CdO			
III	p	UO ₂			

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