

01

点缺陷

02

点缺陷符号

03

本征缺陷

04

缺陷形成热力学



**点缺陷
(零维缺陷)**

空位

间隙原子

错位原子或离子

外来原子或离子

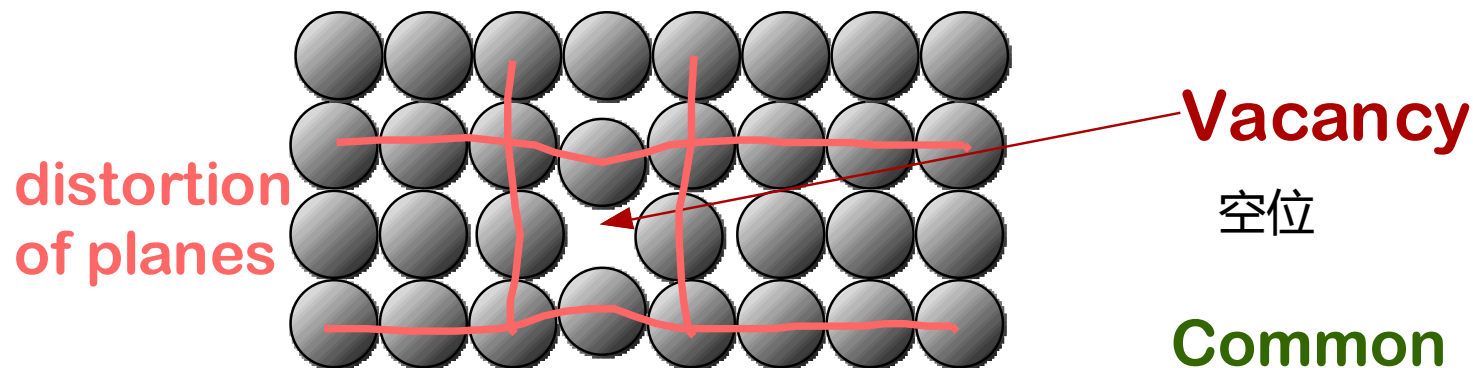
双空位等复合体



点缺陷

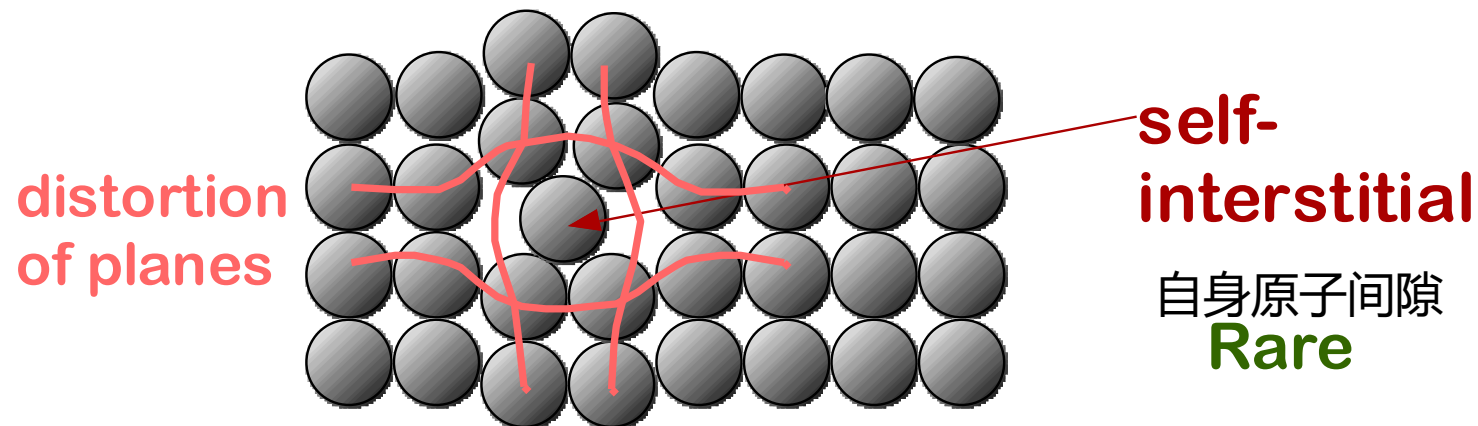
Vacancies:

-vacant atomic sites in a structure.



Self-Interstitials:

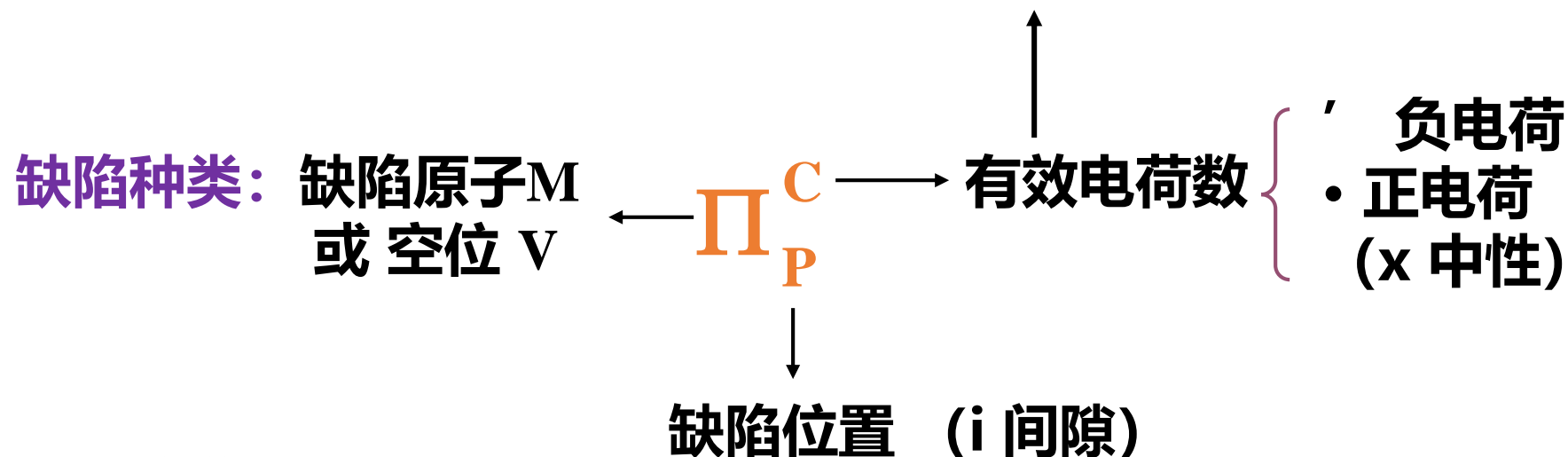
-"extra" atoms positioned between atomic sites.





点缺陷符号

总结符号规则： $\text{Max. } C = \Pi \text{ 的电价} - P \text{ 上的电价}$
 (V, i 的电价 = 0)



注： 有效电荷 \neq 实际电荷。
 对于电子、空穴及原子晶体，二者相等；
 对于化合物晶体，二者一般不等。

点缺陷符号

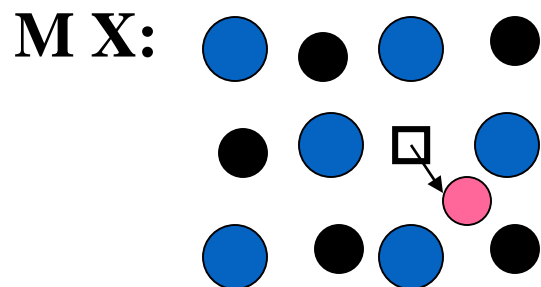
化学缺陷符号	含义
V_M	金属离子空位
M_i	金属离子处在晶格间隙
X_M	非金属阴离子处在金属阳离子位置上
M_X	金属阳离子处在非金属阴离子位置上
$(V_M V_X)$ 或 $(M_i X_i)$	缺陷缔合
L_M	引入的溶质L处在金属离子的位置上
S_X	引入的溶质S处在非金属离子的位置上
e'	电子
$h\cdot$	空穴



本征缺陷 intrinsic point defects

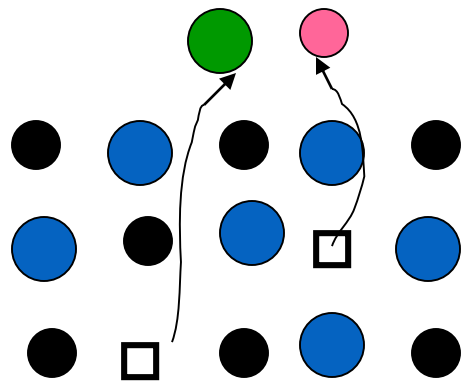
$T \uparrow$ $E \uparrow$ 热起伏(涨落) \uparrow $E_{\text{个别原子}} > E_{\text{平均}}$
原子脱离其平衡位置 \longrightarrow 在原来位置上产生一个空位

① 间隙位置 (结构空隙大)



Frenkel 缺陷

② 表面位置 (间隙小/结构紧凑)



Schottky 缺陷



完整晶体

$$G_{\text{perf}} = H_{\text{perf}} - T S_{\text{perf}}$$

位形熵

$$S = S_{\text{config}} + S_T = S_T$$

熵

$$S_T = 3Nk \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right)$$

$$G_{\text{perf}} = H_{\text{perf}} - TS_{\text{perf}} = H_{\text{perf}} - 3NkT \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right)$$



形成一个缺陷的焓变 h_d ，形成 n_v 个缺陷的焓变为：

$$H_{\text{def}} = H_{\text{perf}} + n_v h_d$$

缺陷晶体

位形熵

$$S_{\text{config}} = -k \left(N \ln \frac{N}{N + n_v} + n_v \ln \frac{n_v}{N + n_v} \right)$$

假定近邻缺陷的原子的震动频率与无缺陷状态晶体的原子不同, 为 ν' . Thus

$$S_T = k(N - \zeta n_v) \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right) + n_v \zeta k \left(\ln \frac{kT}{h\nu'} + 1 \right)$$

不受影响位置的原子振动熵

受影响位置的原子振动熵

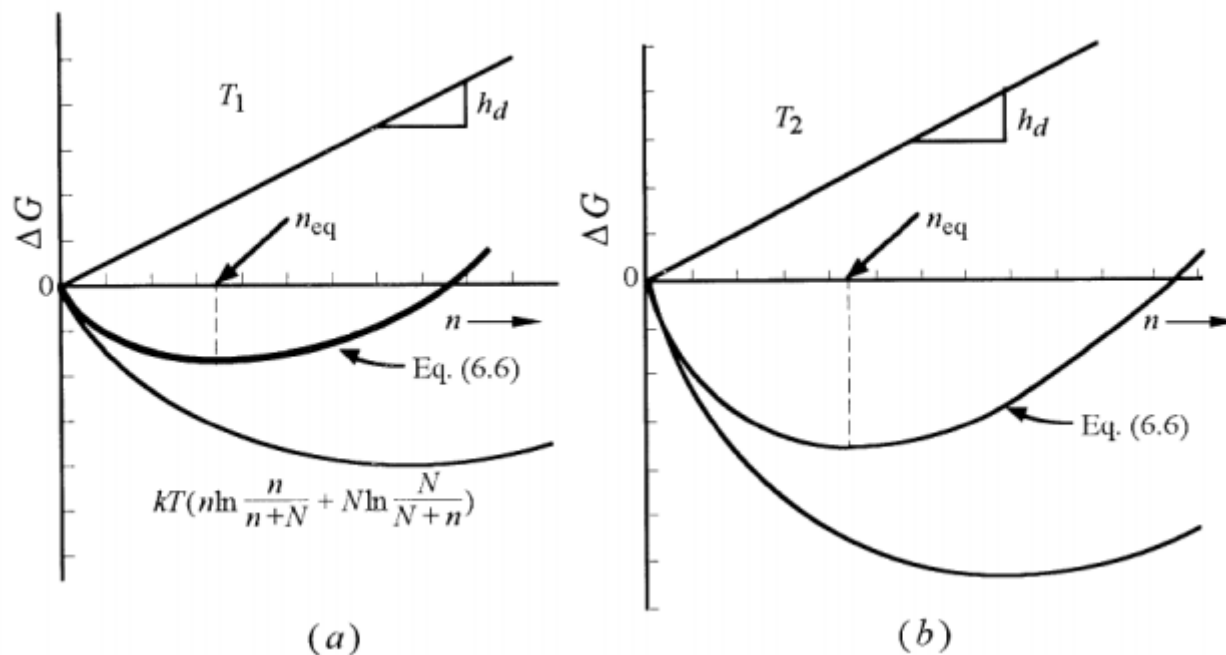


$$G_{\text{def}} = H_{\text{perf}} + n_{\nu} h_d - kT \left[(N - n_{\nu} \zeta) \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right) + n_{\nu} \zeta \left(\ln \frac{kT}{h\nu'} + 1 \right) - N \ln \frac{N}{n_{\nu} + N} - n_{\nu} \ln \frac{n_{\nu}}{n_{\nu} + N} \right]$$

在完整晶体中形成缺陷的自由能变化为

$$\Delta G = G_{\text{def}} - G_{\text{perf}} = n_{\nu} h_d + kT n_{\nu} \zeta \ln \frac{\nu'}{\nu} + kT \left(N \ln \frac{N}{n_{\nu} + N} + n_{\nu} \ln \frac{n_{\nu}}{n_{\nu} + N} \right)$$

作图





$$\frac{n_{\text{eq}}}{n_{\text{eq}} + N} \approx \frac{n_{\text{eq}}}{N} \approx \exp\left(-\frac{h_d - T\Delta s_{\text{vib}}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta g_d}{kT}\right)$$

$$\Delta g = h_d - T \Delta s_{\text{vib}}$$

$$\Delta s_{\text{vib}} = k \ln(\nu/\nu')$$



缺陷化学反应

缺陷产生 \longleftrightarrow 复合 \rightleftharpoons 化学反应 $A \rightleftharpoons B + C$

对于缺陷反应式 \prod_P^C


➤ 质量平衡 $P \longleftrightarrow$ 化学反应式中的“配平” (V的质量=0)

四个规则:

➤ 电中性 C: 晶体必须保持电中性 $\sum c_i = 0$

➤ 格点数比例关系: 晶体 $A_a B_b$ $N_A : N_B = a : b$

➤ 格点增殖:



空位的引入或消除

格点数的增加或减少

- 引起格点增殖的缺陷有: V_M 、 V_X 、 M_M 、 M_X 、 X_M 、 X_X 等;
- 不发生格点增殖的缺陷有: e' 、 h' 、 M_i 、 X_i 等



弗兰克尔缺陷

{ 金属晶体：形成等量的金属离子空位和间隙中的金属离子；
离子晶体：形成等量的正离子间隙和正离子空位
($\cdot\cdot$ 正负离子半径大小不同)；

以离子晶体MX为例：

其弗兰克尔缺陷就是 V_M 和 M_i ， $[V_M]$ 和 $[M_i]$ 分别表示它们的浓度，由热缺陷的波尔兹曼分布，有如下的式子成立：

$$[V_M] \times [M_i] = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

其中， E ：生成一个正离子间隙和一个正离子空位所需要的能量；

E_m ：生成一摩尔正离子间隙和一摩尔正离子空位所需要的能量，简称缺陷的生成能。

$$[M_i] = [V_M] = \exp\left(-\frac{E_m}{2RT}\right)$$



肖特基缺陷

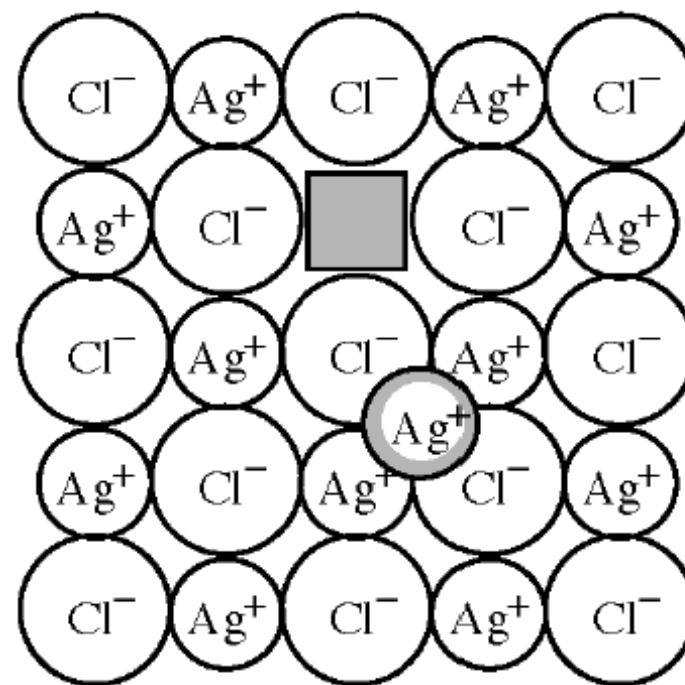
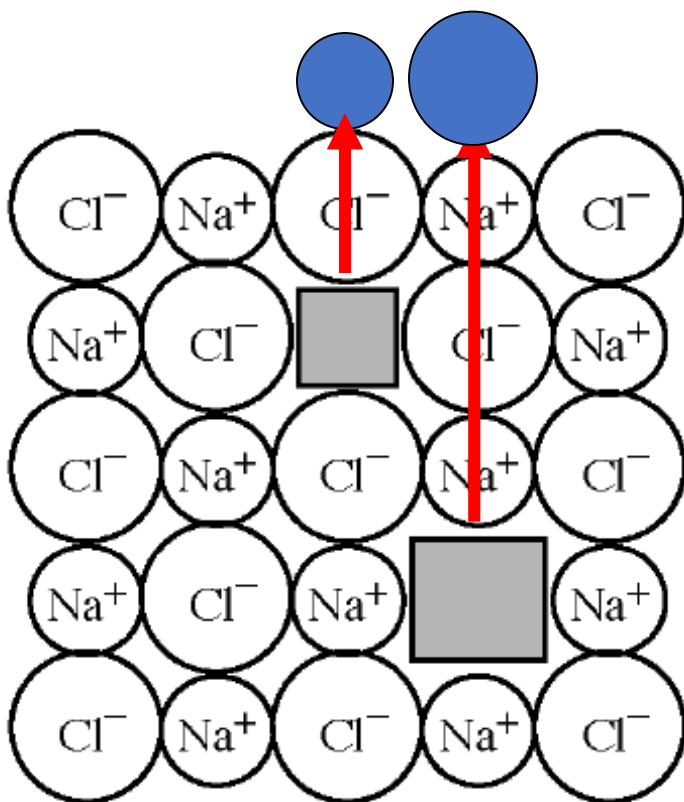
- 金属：形成金属离子空位；
- 离子晶体：形成等量的正离子和负离子空位，即 V_m 和 V_x ；

以MgO为例：

$$[V_{Mg}] \times [M_O] = \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \quad , \quad [V_{Mg}] = \exp\left(-\frac{E_m}{2RT}\right)$$



缺陷与反应的化学计量



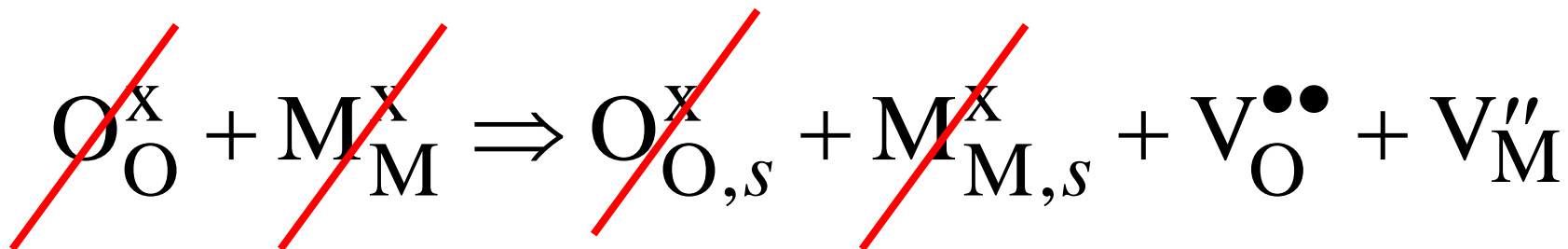
位置比例是否改变?

阳离子的位置是否变化?

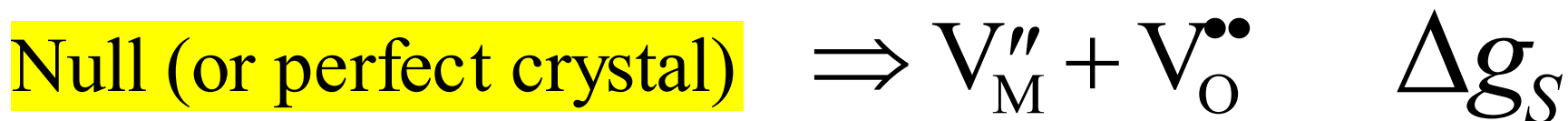
阴离子的位置是否变化?



肖特基缺陷反应



正常晶体:



In Al_2O_3 oxide:



In MOOMOO oxide:





对于 M_aX_b 化合物

$$a(X_X + V_X) = b(M_M + V_M)$$

$$\frac{M_M + V_M}{X_X + V_X} = \frac{a}{b}$$

如 Al_2O_3 :

$$\frac{M_{Al} + V_{Al}}{X_O + V_O} = \frac{2}{3}$$



肖特基缺陷浓度

$$[V_a] = [V_c] = \exp \frac{\Delta s_s}{2k} \exp \left(-\frac{\Delta h_s}{2kT} \right)$$

不随温度变化项

$$[V_c] = \frac{V_{\text{cat}}}{V_{\text{cat}} + N_{\text{cat}}}$$

$$[V_a] = \frac{V_{\text{an}}}{V_{\text{an}} + N_{\text{an}}}$$

方括号表示缺陷摩尔分数!
无量纲!



弗兰克尔缺陷浓度

N^* = 晶体内部所有间隙位置. n_i 被填隙位置

$$\frac{V_{\text{cat}}^{\text{eq}} n_i^{\text{eq}}}{N_T N^*} \approx \exp\left(-\frac{\Delta g_F}{kT}\right) \approx \exp\left/\frac{T\Delta S_F}{kT}\right/ \exp\left(-\frac{\Delta h_F}{kT}\right)$$

T indep. term



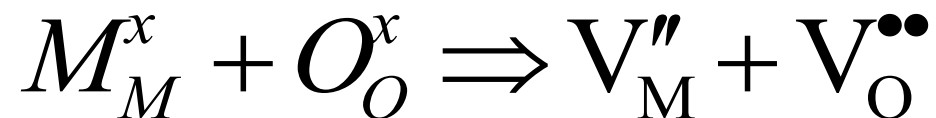
质量作用定理



$$\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = K^{\text{eq}}$$



缺陷反应平衡（肖特基缺陷）



$$\frac{[V_O^{\bullet\bullet}][V_M'']}{[O_O^x][M_M^x]} = \exp\left(-\frac{\Delta g_S}{kT}\right) = K_S$$

$$\frac{V_{an}^{eq} V_{cat}^{eq}}{(N_{an} + V_{an}^{eq})(V_{cat}^{eq} + N_{cat})} \approx \frac{V_{an}^{eq} V_{cat}^{eq}}{N_{an} N_{cat}} = \exp\left(-\frac{\Delta h_S - T \Delta s_S}{kT}\right)$$



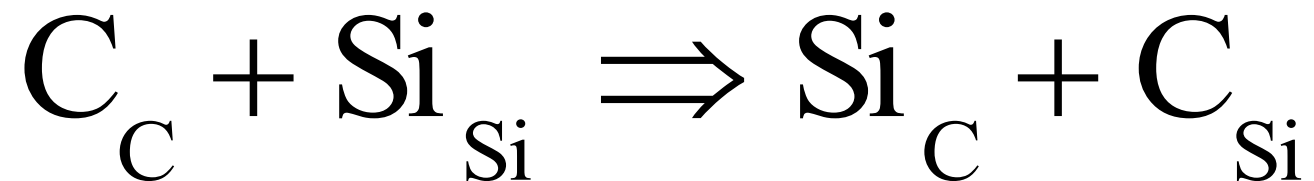
缺陷反应平衡（弗兰克尔缺陷）



$$\frac{[M_i^{\circ\circ\circ}][V_M''']}{[M_M^x]} = \exp\left(-\frac{\Delta g_F}{kT}\right) = K_F$$



反结构缺陷



- 离子晶体不可能，即便形成也不重要。
- 在三元氧化物如 BaTiO_3 或钙钛矿结构很重要



缺陷浓度的表示

定义：体系中缺陷或杂质 (1) 在本体(2)中的含量

几种表述:

质量百分比 (wt%) $C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$

原子百分比 (at%) $C'_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \times 100$

质量, m_1 , 与摩尔数, n_1 , 的关系:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

M_1 – 原子量



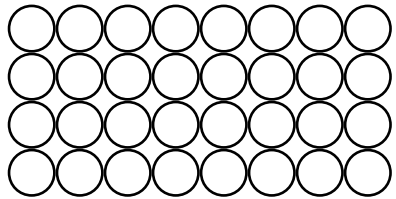
点缺陷的平衡浓度

- Point defect concentration varies with temperature!

No. of defects $\rightarrow N_D$

No. of potential defect sites. $\rightarrow N$

Each lattice site is a potential vacancy site


$$\frac{N_D}{N} = \exp\left(\frac{-Q_D}{kT}\right)$$

Activation energy $\rightarrow Q_D$

Boltzmann's constant $\rightarrow k$
(1.38×10^{-23} J/atom K)
(8.62×10^{-5} eV/atom K)

Temperature $\rightarrow T$

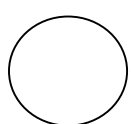
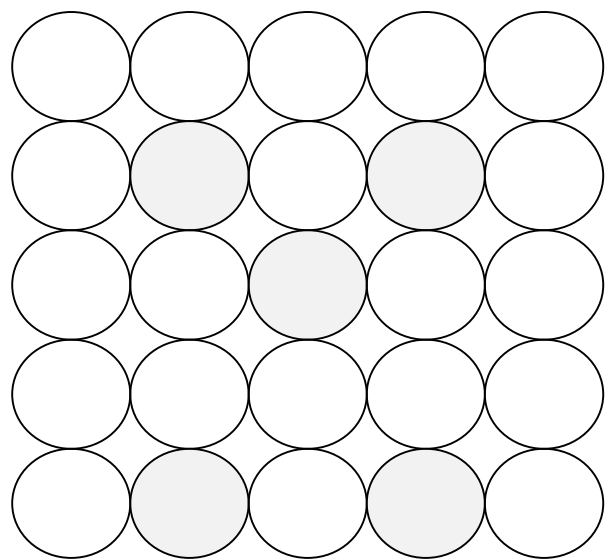


(由于外来原子进入晶体而产生的缺陷)

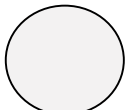
能量效应

体积效应

取代式



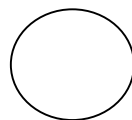
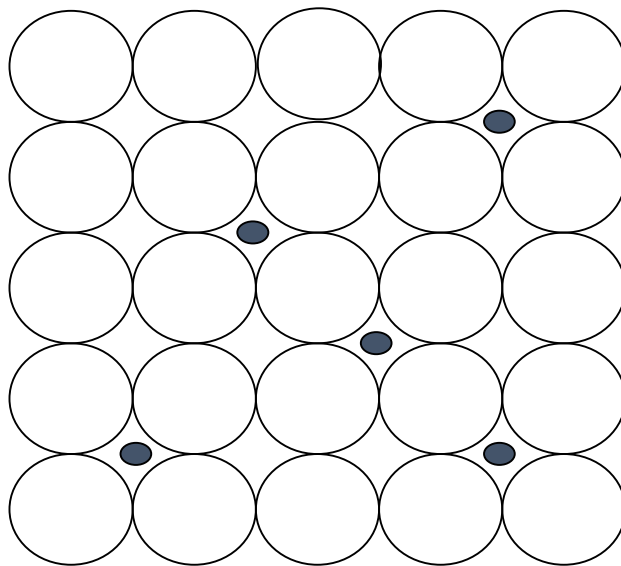
基质原子



杂质原子

间隙式

体积效应



基质原子

● 杂质原子



陶瓷中的杂质缺陷





Solvent – 溶剂

Solute – 溶质

1. 原子半径差小于15%
2. 相同晶体结构
3. 相同电负性
4. 相同化学价

If one or more of the above rules is violated only partial solubility is possible.



基本的缺陷反应方程

1. 具有夫伦克耳缺陷（具有等浓度的晶格空位和填隙缺陷）的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：
$$M_M^{\times} = M_i^{\cdot\cdot} + V_M^{\prime\prime}$$

2. 具有反夫伦克耳缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：

$$X_X^{\times} = X_i^{\cdot\cdot} + V_X^{\prime\prime}$$

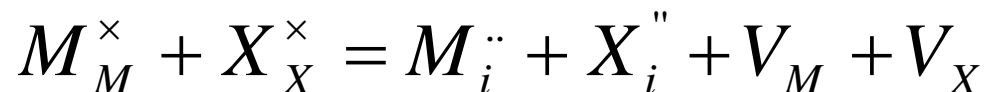
3. 具有肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：（无缺陷态）

$$0 = V_M^{\prime\prime} + V_X^{\cdot\cdot}$$

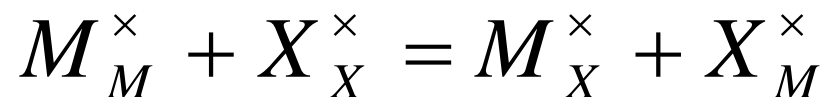


基本的缺陷反应方程

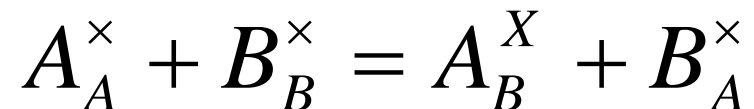
4. 肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$:



5. 具有结构缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$:



例如: 在某些尖晶石型结构的化合物 AB_2O_4 中具有这种缺陷, 即

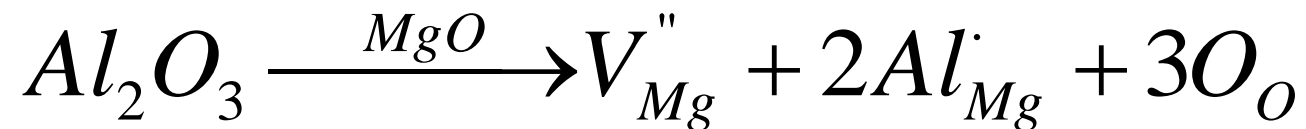




例1. NaCl中掺入 CaCl_2 , 缺陷反应方程式为:



例2 中掺入 Al_2O_3 和 Al_2O_3 中掺入 的方程式分别为:





化学式

举例如下：（1mol基体对应x mol置换离子）

① 向1mol ZrO_2 中掺入x mol CaO 发生置换反应：

的化学式：



(x mol CaO 提供x mol的钙离子，置换了x mol的锆离子，并由于置换离子的价数不同，在基体中造成了x mol氧空位)

电中性原则检验：

$$-2(2-x) + 2x + 4(1-x) = 0$$

电中性原则



② 向1mol ZrO_2 中掺入 CaO 发生反应:



与①的不同之处在于: 一部分钙离子置换了锆离子, 另一部分钙离子填在氧化锆晶格的间隙中形成间隙离子的化学式为: $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$

③ 向1mol的 Al_2O_3 中掺入x mol MgO 发生置换反应:



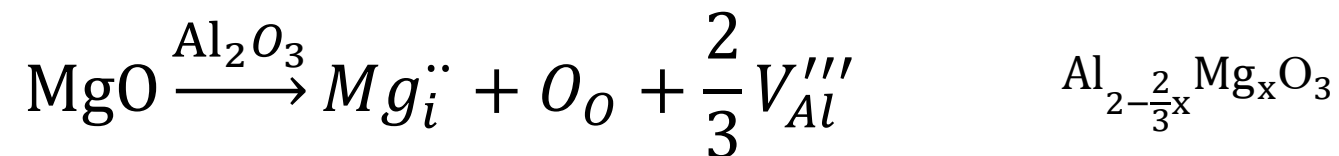
Al_2O_3 的化学式为: $\text{Al}_{2-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-x}$

02缺陷化学反应

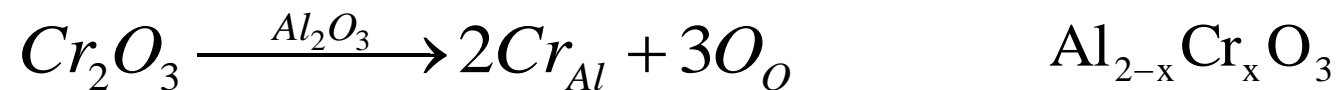


材料化学

④ 向1mol的 Al_2O_3 中掺入 x mol MgO 发生填隙反应:



⑤ 向1mol的 Al_2O_3 中掺入 x mol Cr_2O_3 发生等价置换反应:



⑥ 向1mol Al_2O_3 中再掺入 x mol NiO , 发生置换反应: 的化学式为 $\text{Al}_{2-x-y}\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\frac{1}{2}y}$



6. 化合物理论密度计算

密度：单位晶胞内所有原子总质量与单位晶胞体积的商，

表示为：

$$\rho = \frac{W}{V} \quad (\text{单位: g/cm}^3)$$

设一个晶胞中有n个原子，则：

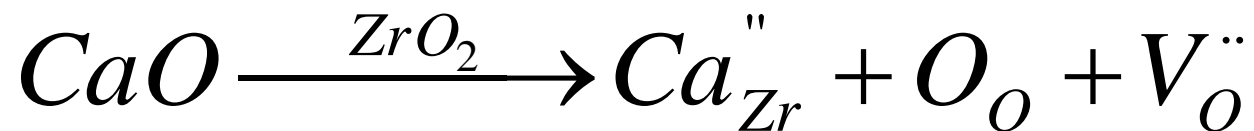
$$W = \sum_i W_i = \sum_i \frac{(\text{晶胞中}i\text{原子的位置数}) \bullet (\text{实际占据的分数}) \bullet (i\text{原子的原子量})}{N_A}$$

化合物的密度计算的应用：

判断在给定的化学式中，掺杂的物质是以填隙还是置换的形式进入基体的，因为填隙型和置换型化合物的密度不同，一般而言，置换型的密度较填隙型的小。



举例：计算氧化锆中添加 $x=0.15\text{CaO}$ 的固溶体的密度，置换式的缺陷反应方程式为：



添加 $x=0.15$ 的 CaO 的氧化锆固溶体的分子式为：



氧化锆为萤石结构单位晶胞中有4个阳离子和8个阴离子位置所以单位晶胞质量为：

$$W = \frac{4 \times 0.85 \times 91.22 + 4 \times 0.15 \times 40.08 + (8 \times 1.85 / 2) \times 16}{6.02 \times 10^{23}} = 75.18 \times 10^{-23} \text{g}$$

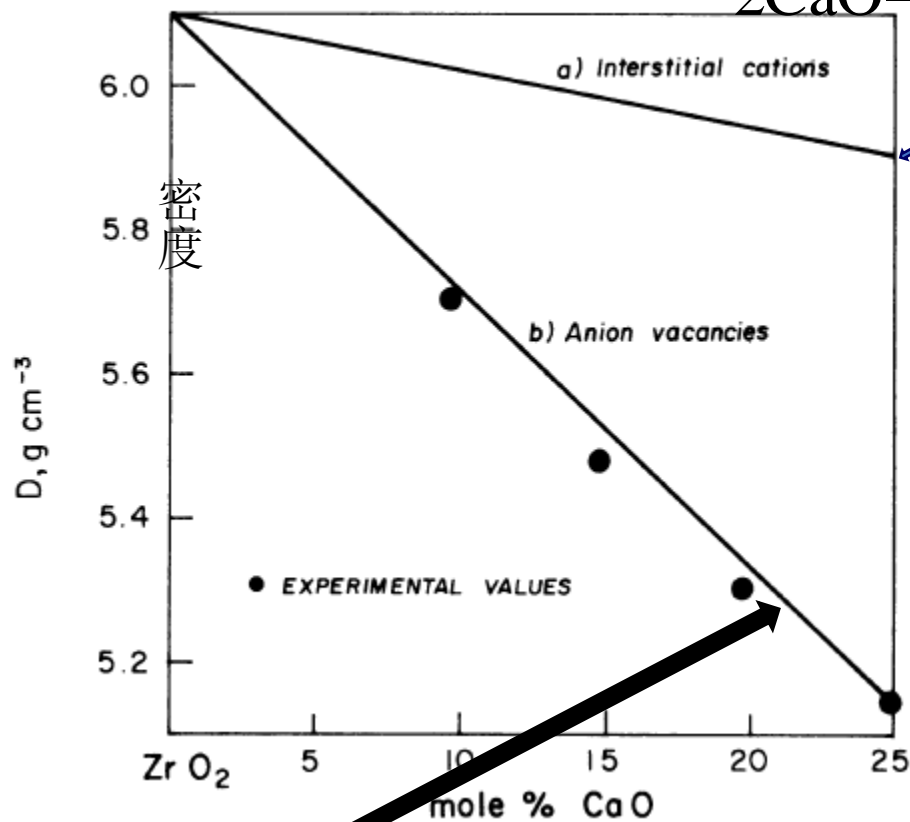
晶格常数为 5.131\AA ，氧化锆为立方晶系，体积为： $135.1 \times 10^{-24} \text{cm}^3$

密度为： 5.565g/cm^3 ，实验测得 5.477g/cm^3



氧化钙掺杂氧化锆为例

Anion Vacancies or Interstitial Cations



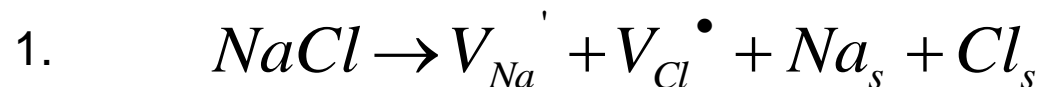
根据理论计算与实验值对比可以确定缺陷反应方程式



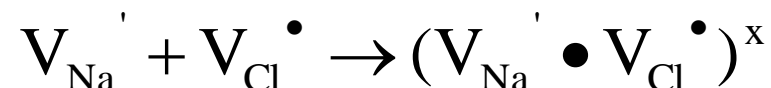
ZrO₂中掺杂CaO后理论密度和CaO掺杂量之间的关系



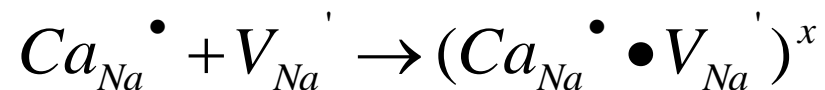
缺陷缔合反应



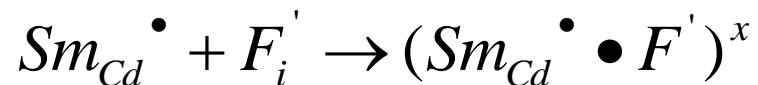
(下标S: surface)



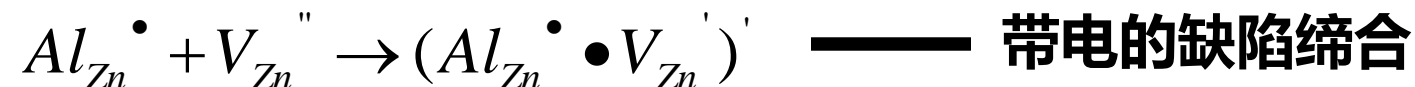
2. 向 $NaCl$ 中加入 $CaCl_2$:

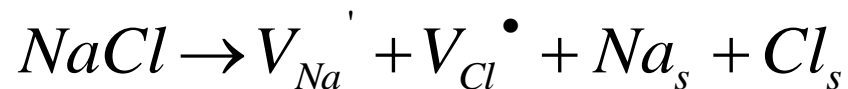


3. 向 CdF_2 中加入 Sm^{3+} :



4. 向 ZnS 中加入 Al^{3+} :





一定条件下，部分 Na^+ 和 Cl^- 空位组合形成缺陷缔合：



(Δg_s : 一个肖脱基缺陷的生成能, Δg_a : 一个缺陷缔合的缔合能)

平衡常数 K:

$$K = \frac{[(V_{Na}^{\cdot\cdot} \bullet V_{Cl}^{\cdot\cdot})]}{[V_{Na}^{\cdot\cdot}] \bullet [V_{Cl}^{\cdot\cdot}]} = \exp\left(-\frac{\Delta g_a}{kT}\right)$$

$$\text{又} \because [V_{Na}^{\cdot\cdot}] \bullet [V_{Cl}^{\cdot\cdot}] = \exp\left(-\frac{\Delta g_s}{kT}\right)$$

得：

$$[(V_{Na}^{\cdot\cdot} \bullet V_{Cl}^{\cdot\cdot})] = \exp\left(-\frac{\Delta g_a + \Delta g_s}{kT}\right)$$



吉布斯自由能变与焓变及熵变有如下关系

$$\Delta g_a = \Delta h_a - T \bullet \Delta S_a ,$$

$$\Delta g_s = \Delta h_s - T \bullet \Delta S_s$$

(其中, ΔS_a 又称作“位形熵”, Δh_a 又称作“相互作用能”)

代入

$$[(V_{Na}^{\bullet} \bullet V_{Cl}^{\bullet})] = \exp\left(-\frac{\Delta g_a + \Delta g_s}{kT}\right)$$

得:

$$[(V_{Na}^{\bullet} \bullet V_{Cl}^{\bullet})] = K' \bullet \exp\left(-\frac{\Delta h_a + \Delta h_s}{kT}\right)$$



$$K' = \exp\left(\frac{\Delta S_a + \Delta S_s}{k}\right) \approx \text{常数 (一定温度范围内)}$$

式中,

$$\Delta h_a \approx -\frac{q_1^{\bullet} q_2^{\bullet}}{R \bullet \epsilon} (eV)$$

温度升高使热骚动加剧, 从而促进肖脱基缺陷的生成而不利于缺陷缔合;
另外, 缺陷缔合能为负绝对值较大的, 有利于缺陷缔合。

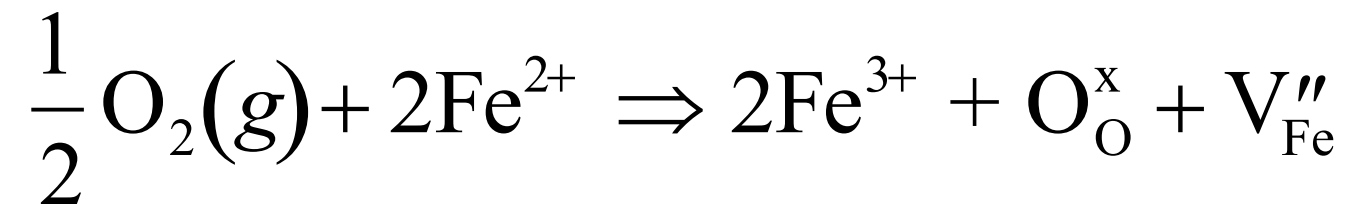


非化学计量化合物

定义：某些金属与非金属的化合物的成分随合成气氛的不同而变化，并不一定严格遵守化学式中的计量配比，称这种化合物为非化学计量化合物



晶体中的氧化还原反应(氧化铁)



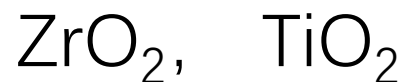
在过渡族金属的情况下，在给定温度下改变氧化状态很容易产生非化学计量！



非化学计量化合物举例

1. 缺阴离子型

典型化合物：

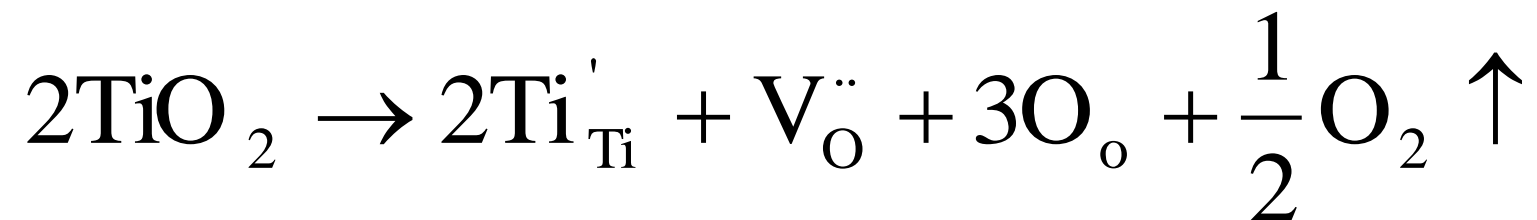


特点：在还原气氛下易失氧而产生弱束缚电子。

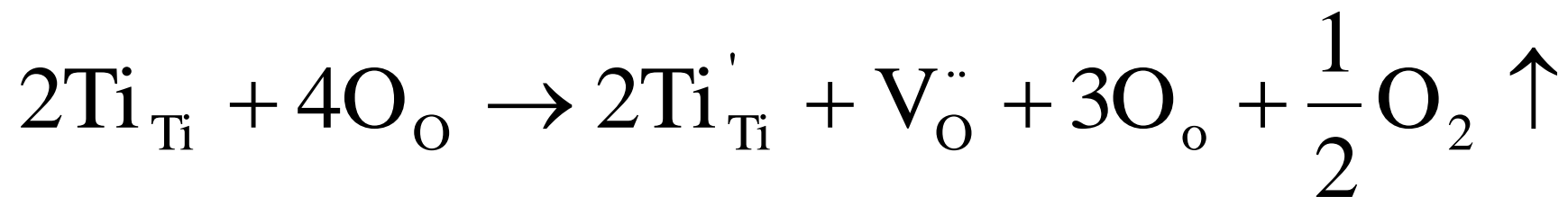
如： TiO_2 在还原气氛中形成氧离子空位，正四价的钛离子降为正三价，过程如下：

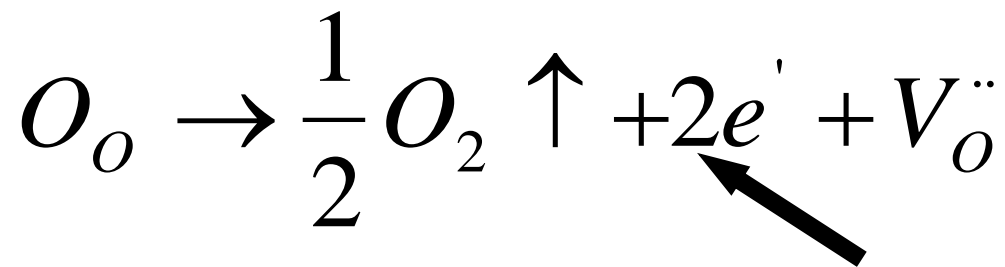
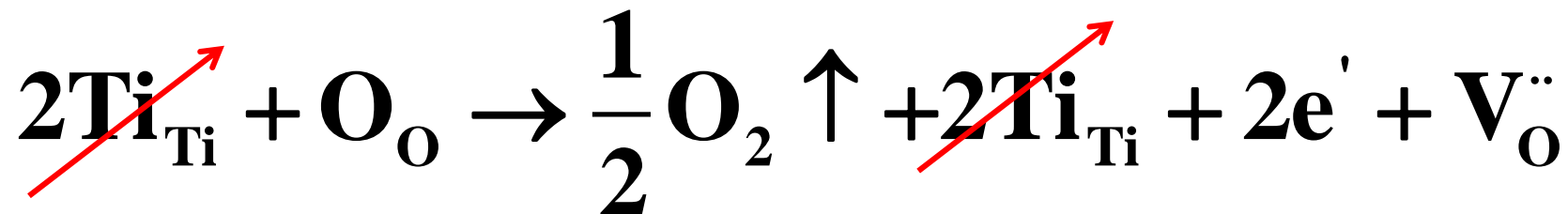
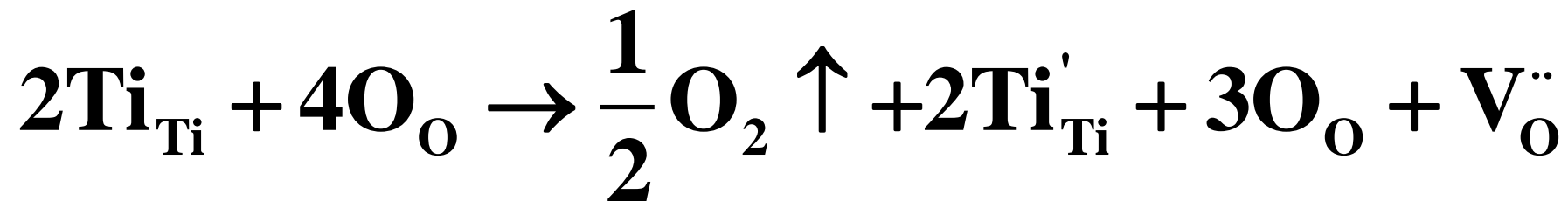


TiO₂在还原气氛中失去部分氧，生成TiO_{2-x}可写成

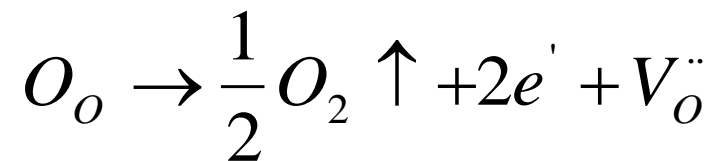


或写成





弱束缚电子



反应达平衡时, $K = \frac{P_{O_2}^{1/2} [V_o^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2}{[O_o]}$ (K为平衡常数)

$$\therefore [O_o] \approx 100\% \quad [e'] = 2[V_o^{\bullet\bullet}]$$

$$\therefore K = \frac{1}{2} P_{O_2}^{1/2} \cdot [e']^3$$

$$\text{又} \therefore K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = f(T)$$



则在温度一定的情况下，由

得： $[e'] \propto P_{O_2}^{-1/6}$

$$\begin{cases} K = \frac{1}{2} P_{O_2}^{1/2} \cdot [e']^3 \\ K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = f(T) \end{cases}$$

TiO_2 是电子导电，故其电导率与氧分压的关系如：

$$\delta \propto P_{O_2}^{-1/6}$$

此类关系的应用：氧分压传感器、氧离子导体和燃料电池；

区别



TiO_2 : 电子

ZrO_2 : 氧离子空位扩散

导电



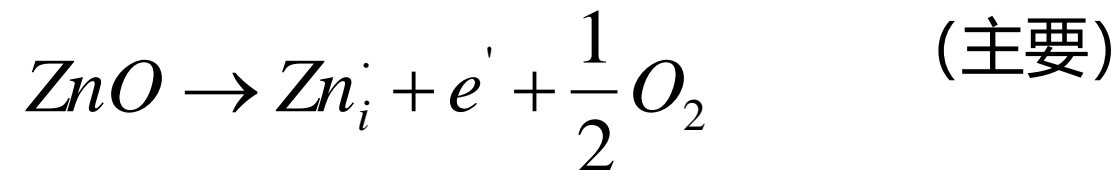
非化学计量化合物举例

2. 阳离子间隙型

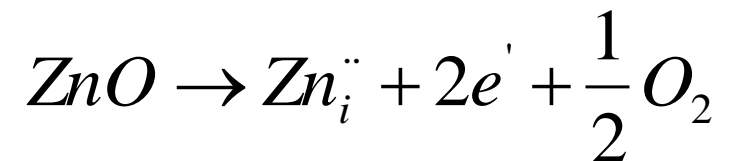
- ✓ 典型化合物：ZnO和CdO
- ✓ 特点：阳离子处在晶格间隙的类型，并由此产生弱束缚电子，是N型半导体材料。

如：将ZnO放入Zn蒸汽中加热或脱氧，Zn进入ZnO的晶格间隙，

脱氧反应方程式为：



或

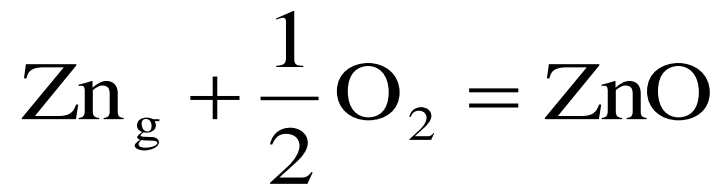


• Zn完全电离为 $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$
比较困难



$$[\text{Zn}_i^{\cdot}] = [e']$$

$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot}] \cdot [e']}{P_{\text{Zn}}} = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot}]^2}{P_{\text{Zn}}}$$



$$K = \frac{1}{P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\sigma \propto [e'] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4}$$



反应式 $ZnO \rightarrow Zn_i^{\cdot} + e' + \frac{1}{2}O_2$ 的平衡常数为：

$$K = \frac{[ZnO]}{[Zn_i^{\cdot}] \cdot [e'] \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

$\therefore ZnO$ 的电导率为： $\delta \propto [e'] \propto P_{O_2}^{-1/4}$

反应的实质： $\mathbf{MO \rightarrow M_i^{\cdot} + e' + \frac{1}{2}O_2 \uparrow}$



非化学计量化合物举例

3. 阴离子间隙型

✓ 典型化合物: UO_2

✓ 特点: 空穴导电, 是p型半导体材料。

电导率: $\sigma \propto [h^\cdot] \propto P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}}$

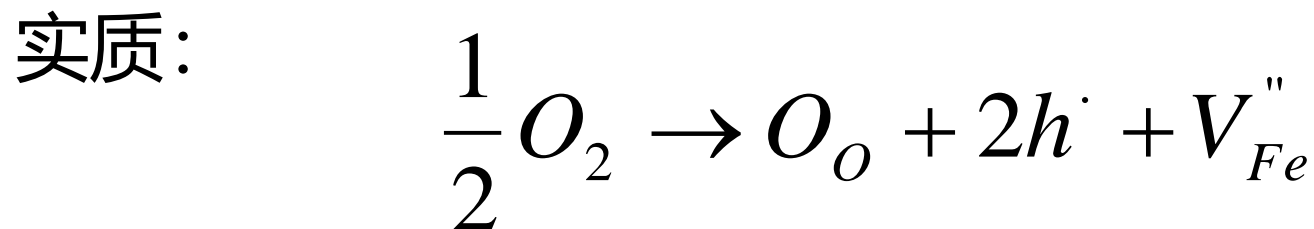
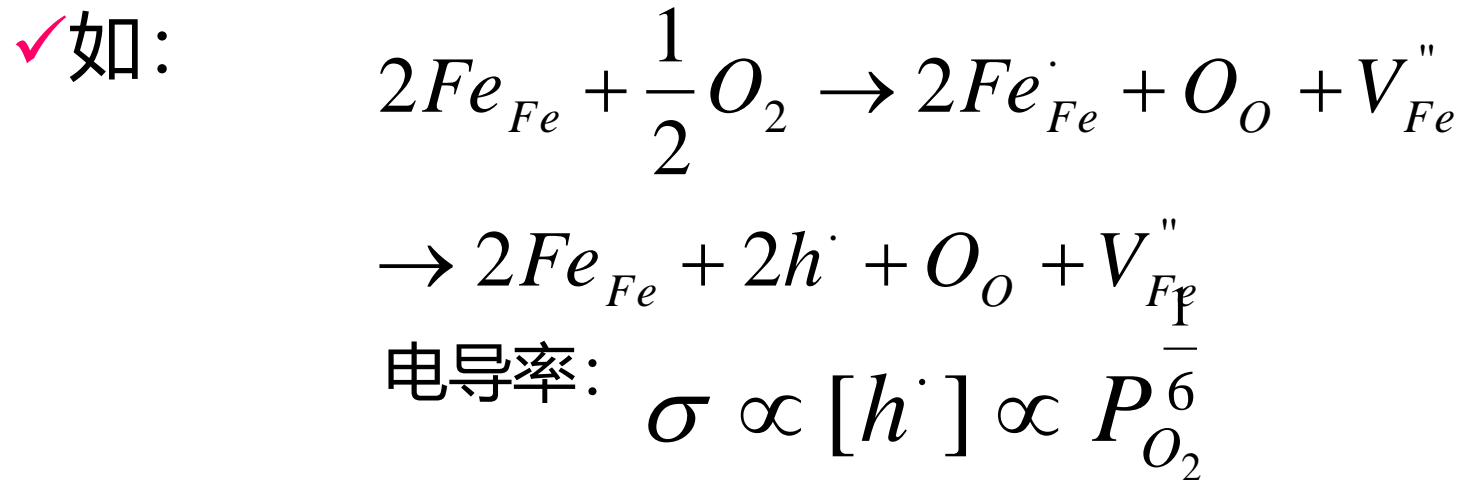
✓ 反应: $\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_i'' + 2h^\cdot$



非化学计量化合物举例

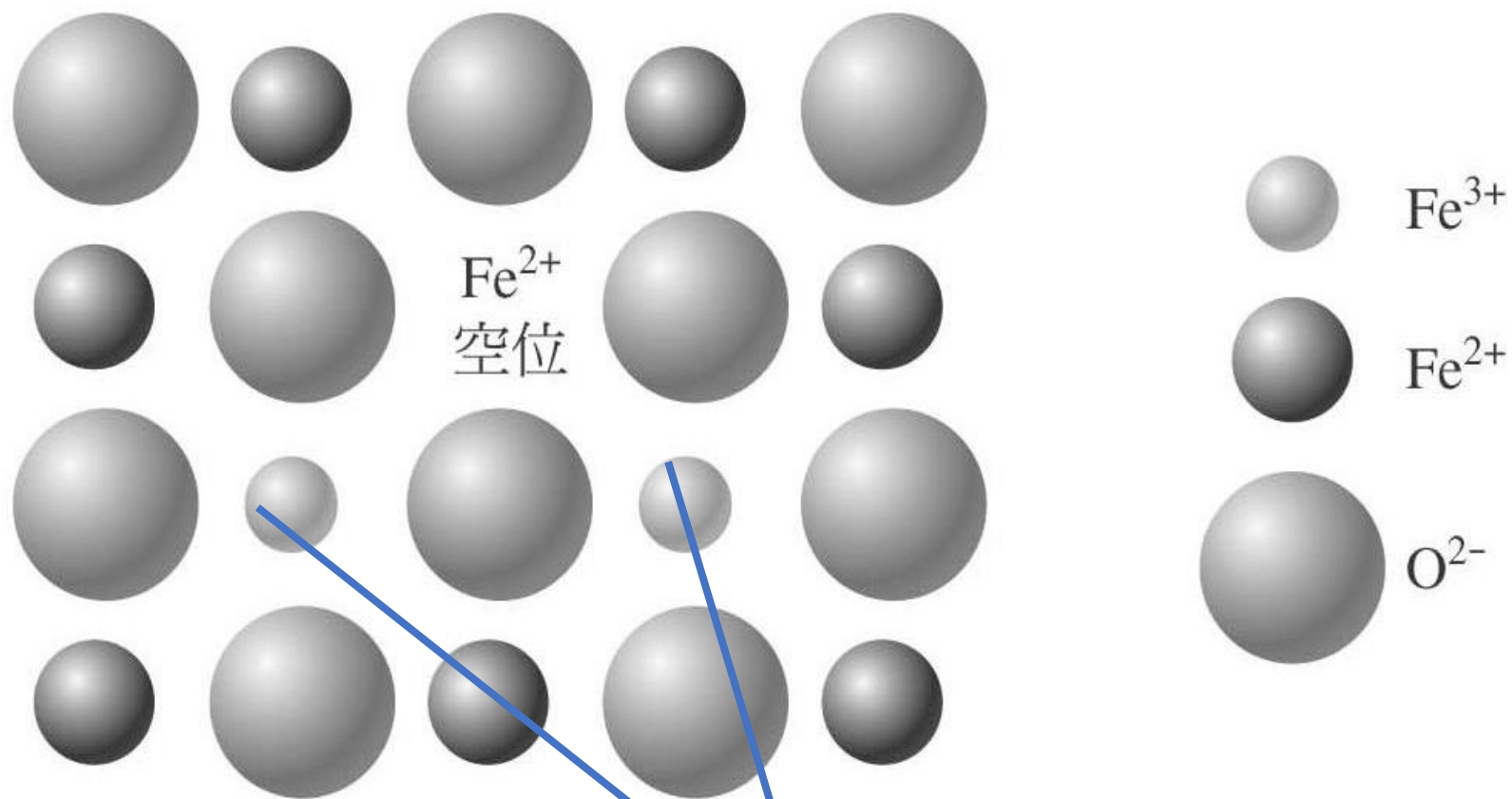
4. 缺阳离子型

- ✓ 典型化合物：FeO （非化学整比化合物）
- ✓ 特点：阳离子化合价升高，产生空位。





缺阳离子型



Fe^{2+} 空位是由于两个 Fe^{3+} 造成的



四类非化学计量化合物之代表物

- I 型（缺阴离子型）： ZrO_{2-x} , TiO_{2-x} , KCl_{1-x} , NaCl_{1-x} , KBr_{1-x}
- II型（阳离子间隙型）： Zn_{1+x}O , Cd_{1+x}O
- III型（阴离子间隙型）： UO_{2+x}
- IV型（缺阳离子型）： Cu_{2-x}O , Fe_{1-x}O , Ni_{1-x}O , Co_{1-x}O , $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$,
 K_{1-x}Br , K_{1-x}I , Fe_{1-x}S , Pb_{1-x}S , Cu_{1-x}S
- 注：① 对某种化合物来说，分类并不是固定的；
② 上述非化学计量化合物的电导率都与氧分压的次方成比例，故可以做图 $\ln \delta \sim \ln P_{\text{O}_2}$ ，从斜率判断该化合物的导电机制。



当环境中气氛变化导致晶体中发生氧化还原反应时其电子、空穴和缺陷浓度随气氛中氧分压发生变化的规律

不考虑产生间隙缺陷时体系中同时存在的未知变量

非化学计量化合物中缺陷为： n, p, V_O, V_M

当求解 n, p, V_O, V_M **时需什么联立公式**？需要什么信息？

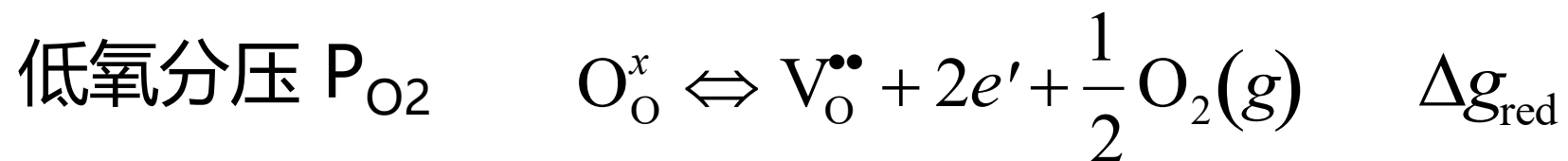
需几个公式求解：?? 是否可以得到解？



缺陷平衡和Kroger-Vink 图

$$\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{kT}\right) = K^{\text{eq}}$$

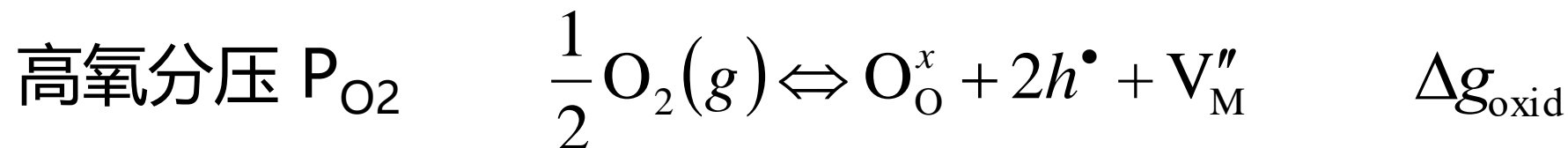
- 假定质量作用定律适用于缺陷反应.
- 假定为理想状态.
- 联立同时求解缺陷反应方程.
- 把缺陷浓度与热力学参量关系作图.



$$\frac{[V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{O_2}^{1/2}}{[O_O^x]} = K_{red} = \exp\left(-\frac{\Delta g_{red}}{kT}\right)$$



$$\frac{[V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}]}{[M_M^x] [O_O^x]} = K_s = \exp\left(-\frac{\Delta g_s}{kT}\right)$$



$$\frac{[O_O^x] [V_M''] [h^\bullet]^2}{P_{O_2}^{1/2}} = K_{oxid} = \exp\left(-\frac{\Delta g_{red}}{kT}\right)$$



体系中同时存在的未知变量

$$n, p, V_O, V_M?$$

当求解 n, p, V_O, V_M 时需什么联立公式? 需要什么信息?

$$n = [e'], \quad p = [h^\bullet]$$

$$0 = e' + h^\bullet$$

$$n \cdot p = K_i = \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right)$$



电中性原则和Brower 近似

$$\sum \text{positive charges (m}^{-3}\text{)} = \sum \text{negative charges (m}^{-3}\text{)}$$

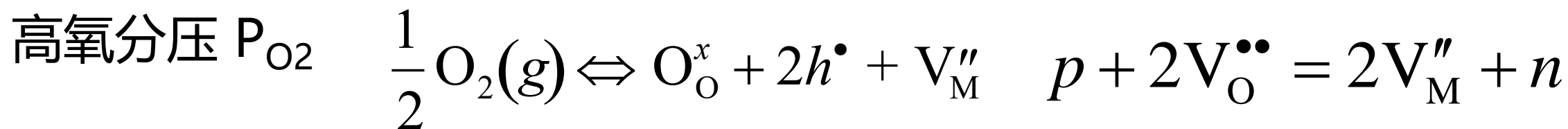
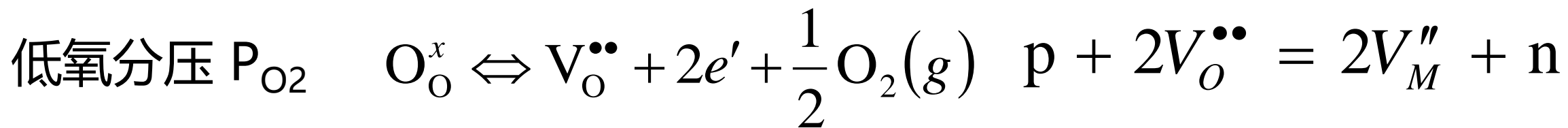
最重要.
$$p + 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} = 2V_{\text{M}}'' + n$$

注: 上式中, p , n , V_{O} 和 V_{M} 的单位是: 缺陷个数/ m^3

Brower近似很简单, 就是在各种氧分压下. 各类缺陷成对出现.



由此可以得到





低氧分压 P_{O_2} 条件下 得到:
$$\frac{[V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{O_2}^{1/2}}{[O_O]} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{O_2}^{1/2} = K_{red}$$

$$n \approx 2V_O^{\bullet\bullet} \gg \Sigma(\text{all other defects})$$

$$n = 2V_O^{\bullet\bullet} = [2K_{red}]^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

中氧分压 P_{O_2} 条件下 得到:
$$\frac{[V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}]}{[M_M^x] [O_O^x]} = [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}] = K_S$$

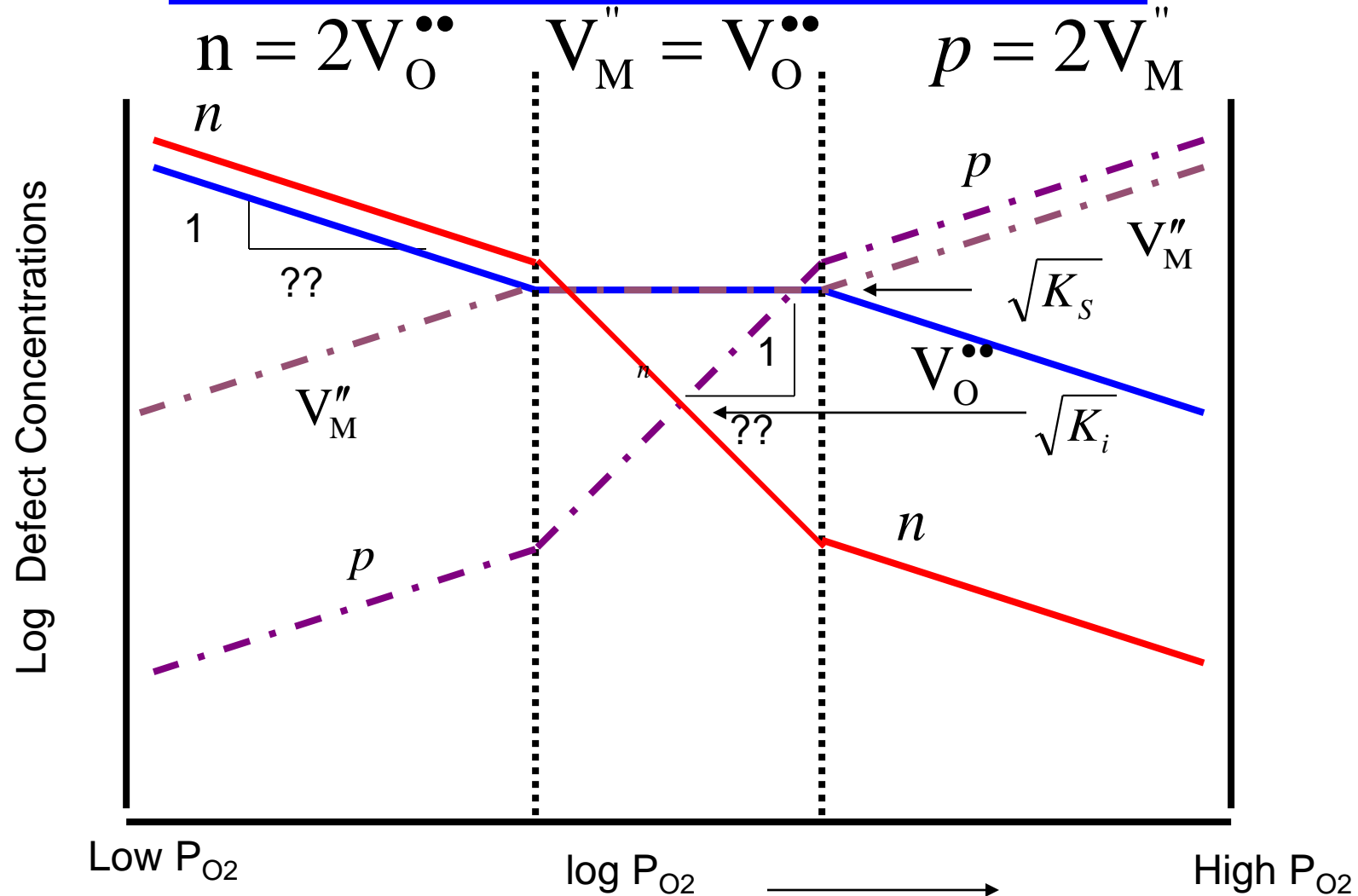
$$V_O^{\bullet\bullet} = V_M'' \gg \text{other defects}$$

$$[V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}] = \sqrt{K_S}$$

So what is
 P_{O_2} dependence?

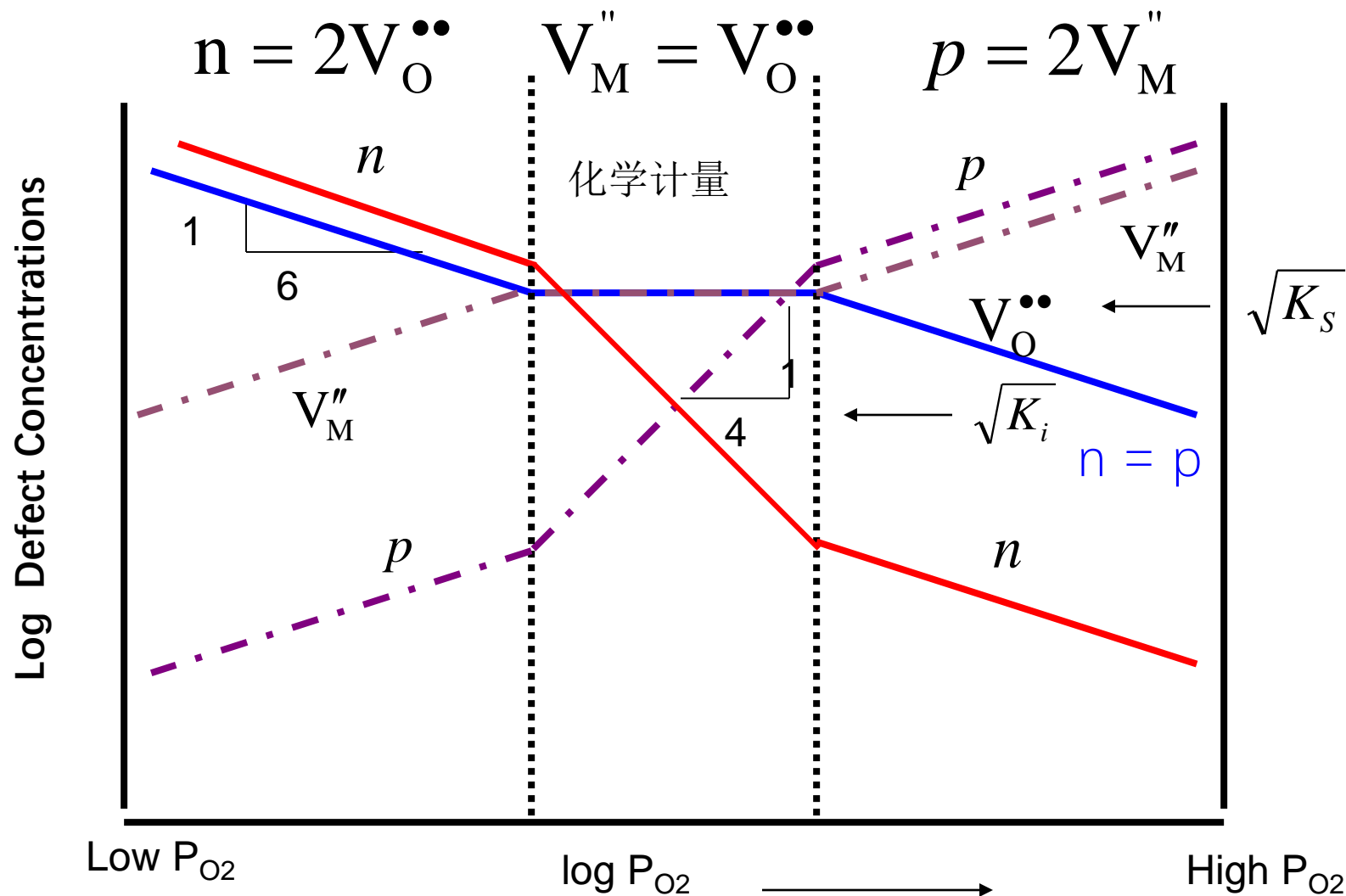


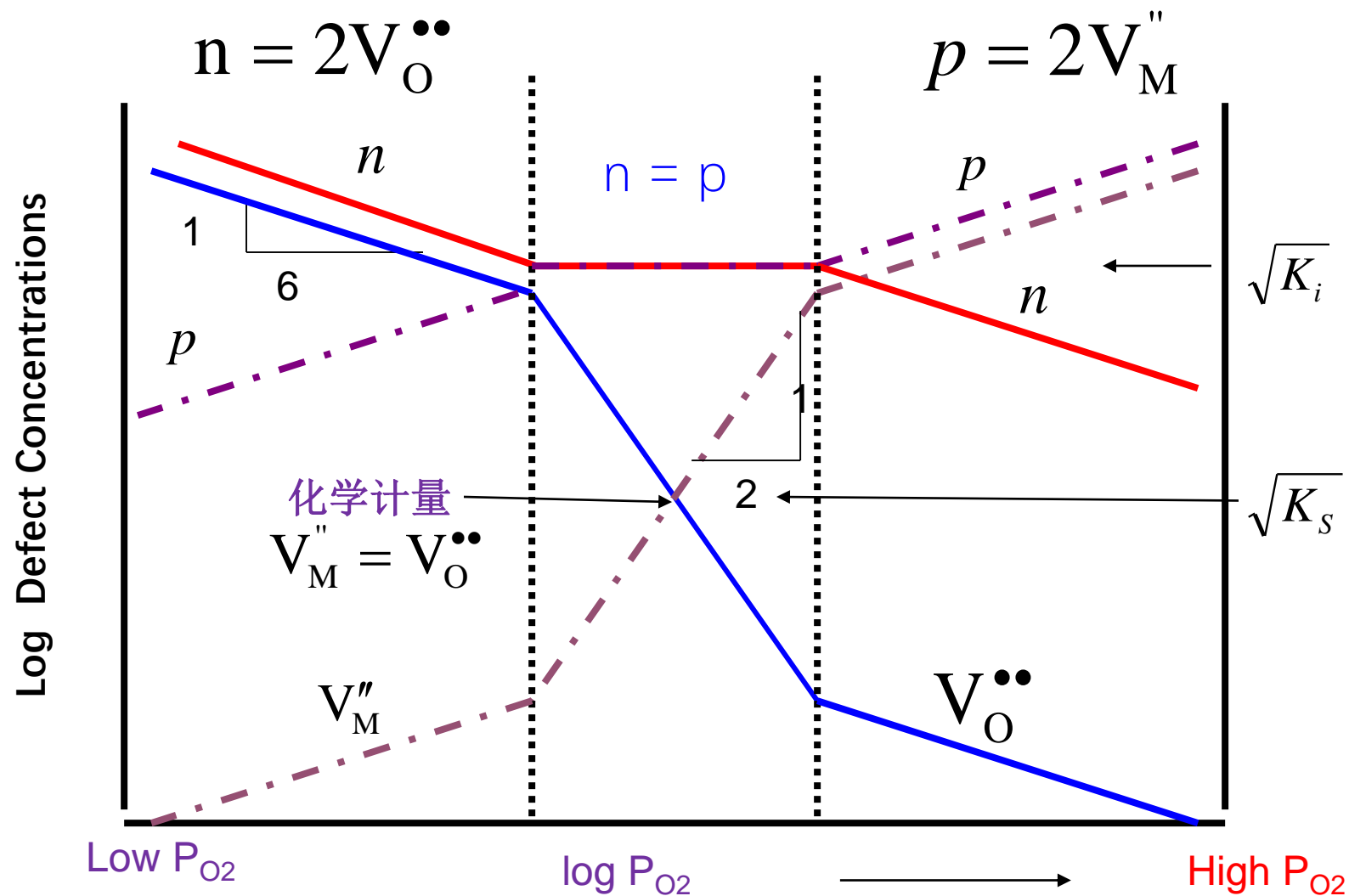
$$\log n = \log 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \text{ proportional to } -\frac{1}{6} \log P_{\text{O}_2}$$





Kroger-Vink 图对于 $K_s \gg K_i$



Kroger-Vink 图对于 $K_i \gg K_s$ 

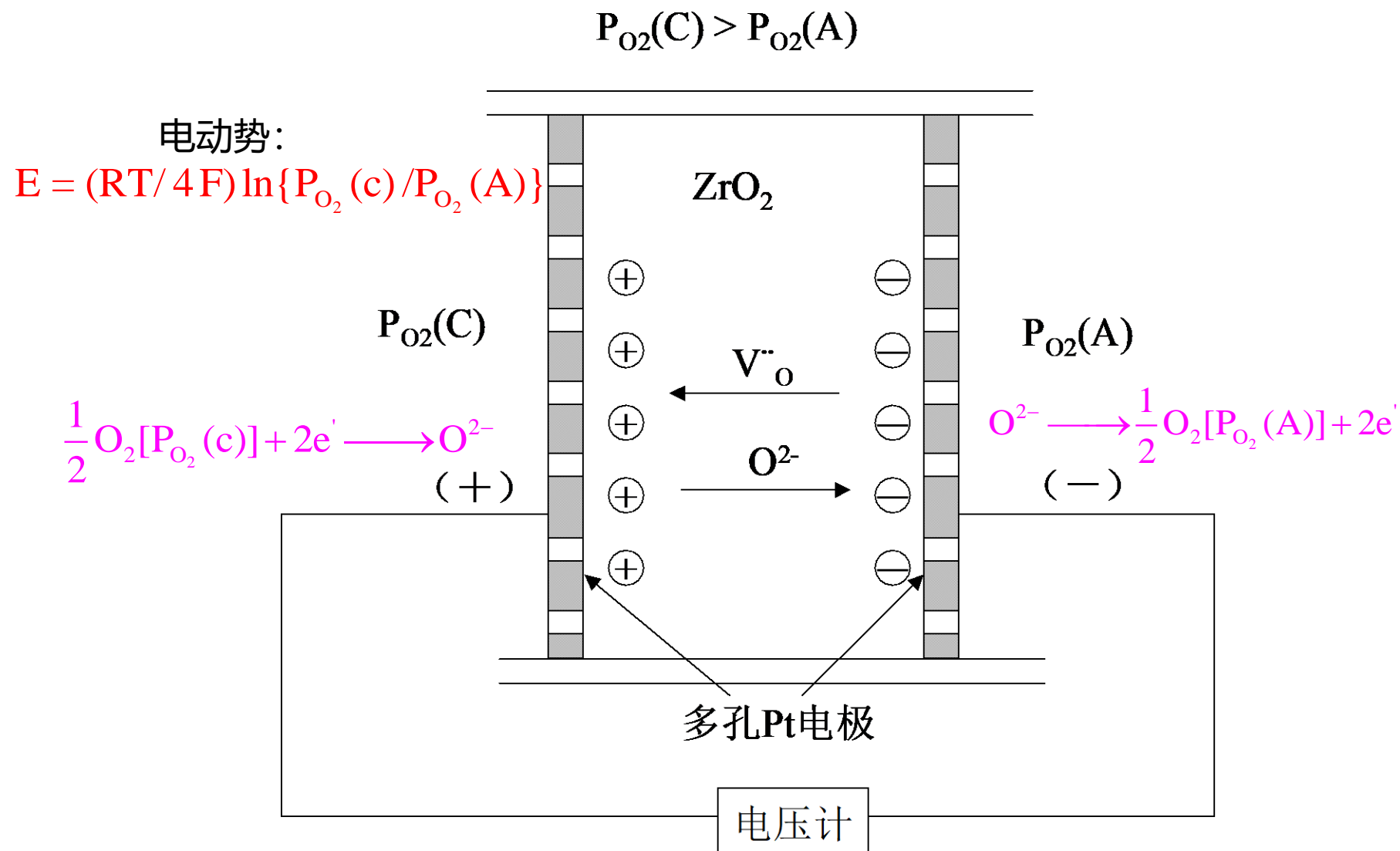


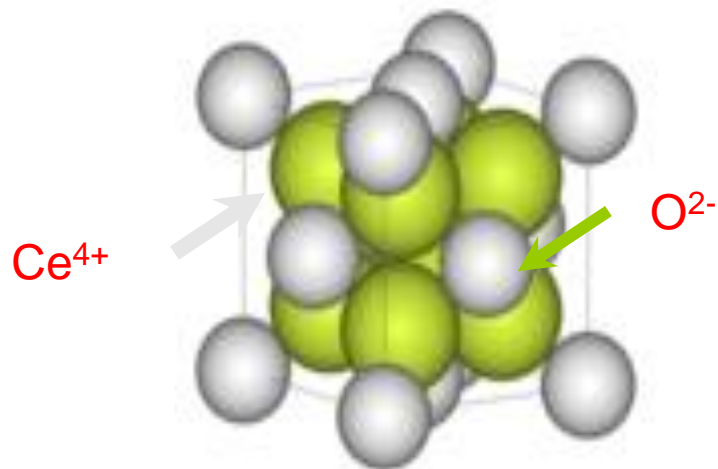
缺陷化学的应用





氧分压传感器示意图



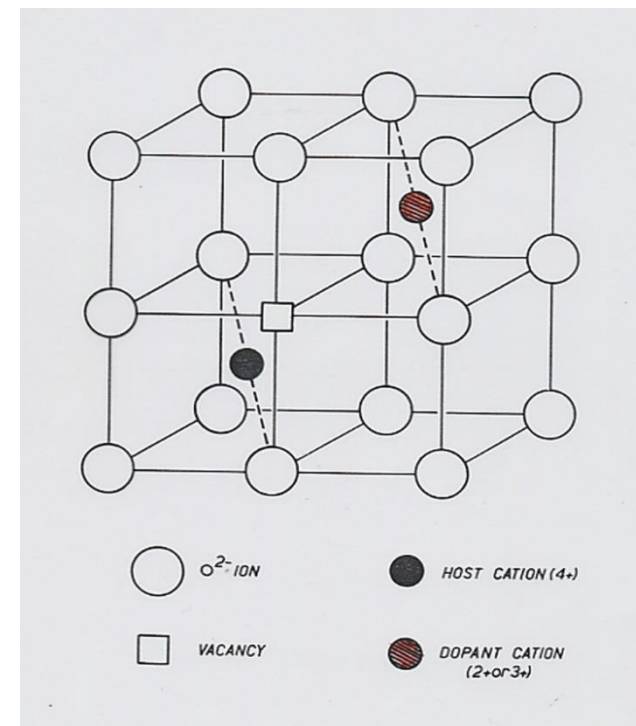


萤石结构为AX₂ type

Ex: CeO₂、CaF₂

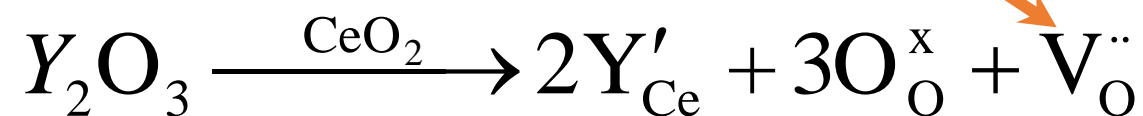
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ce}^{4+}: \text{Fcc晶格点位置} \end{array} \right.$

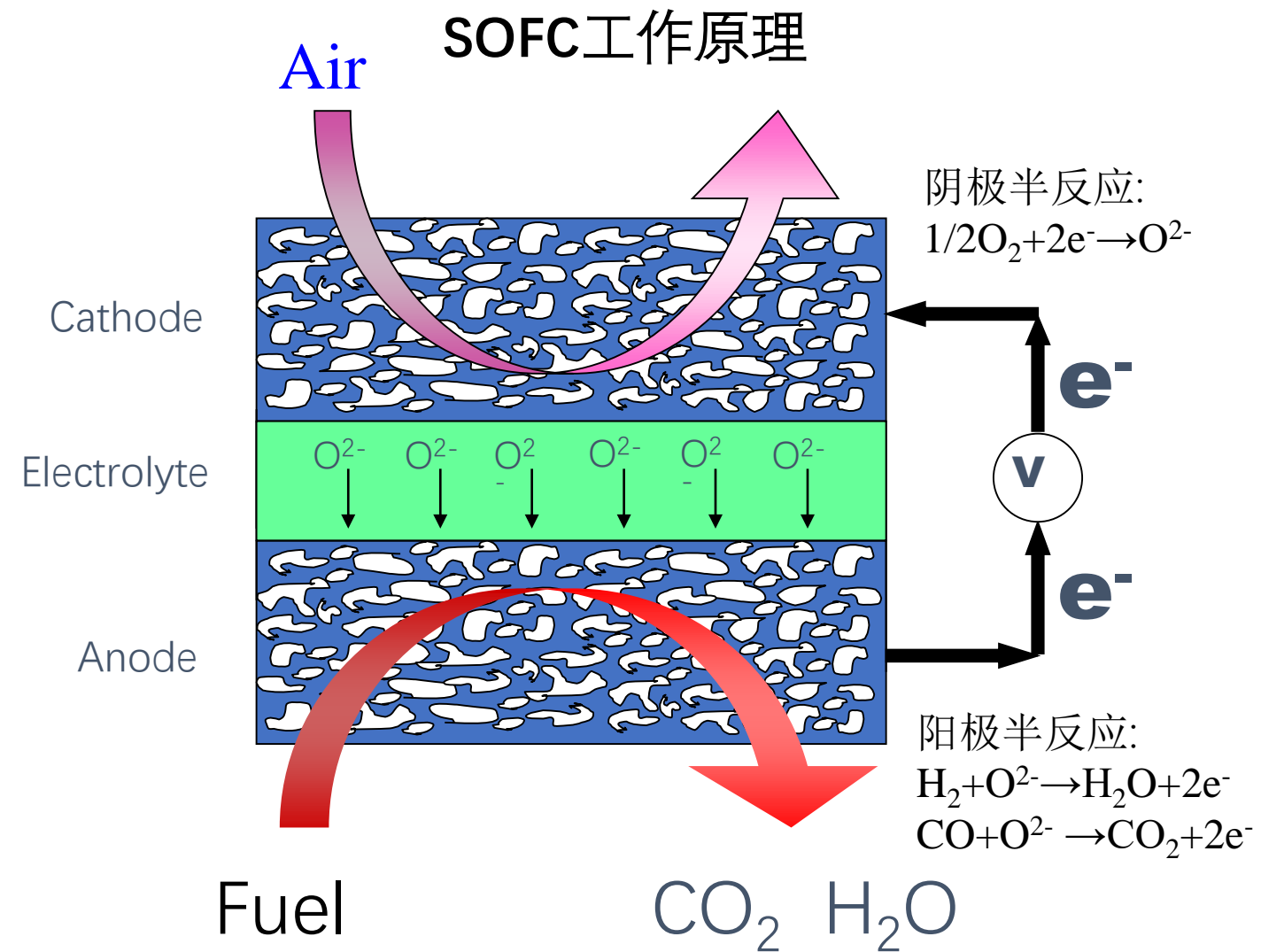
O^{2-} : 所有四面体格隙位置



Defect chemistry:

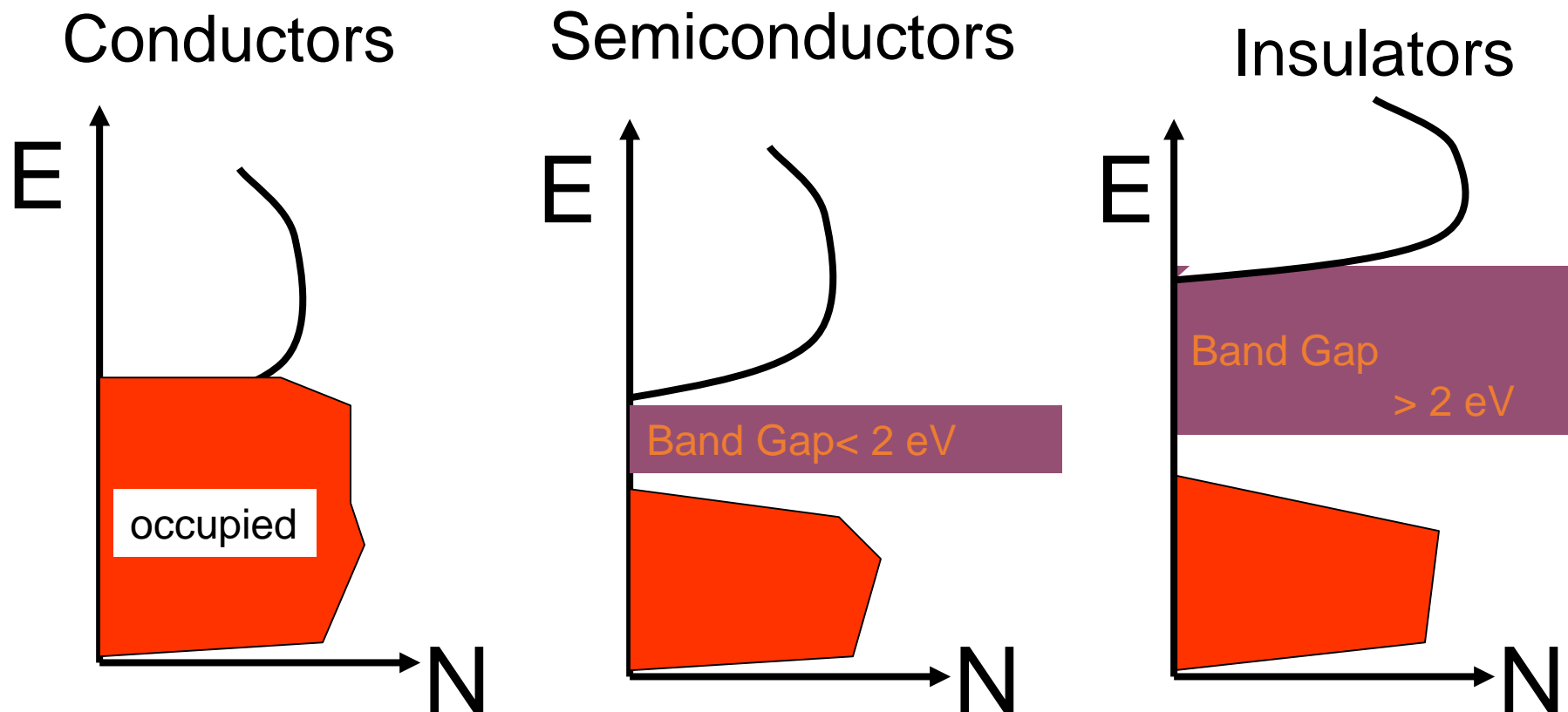
氧空位







缺陷与半导体 (电子与空穴)



能带结构和电子密度

Wires

Switches

Barriers



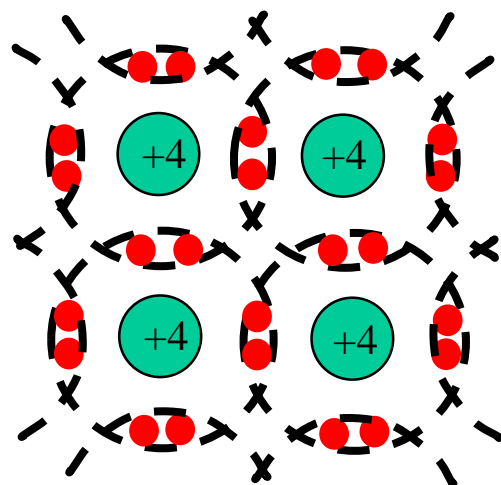
半导体的基本知识

导电能力介于导体和绝缘体之间的物质称为半导体，半导体器件中用的最多的是硅和锗。

半导体的特点：

- 当受外界热和光的作用时，它的导电能力明显变化。
- 往纯净的半导体中掺入某些杂质，会使它的导电能力明显改变。

形成共价键后，每个原子的最外层电子是八个，构成稳定结构。



共价键有很强的结合力，使原子规则排列，形成晶体。

共价键中的两个电子被紧紧束缚在共价键中，称为**束缚电子**，常温下束缚电子很难脱离共价键成为自由电子，因此**本征半导体中的自由电子很少**，所以本征半导体的导电能力很弱。



本征半导体的导电机理

1. 载流子、自由电子和空穴

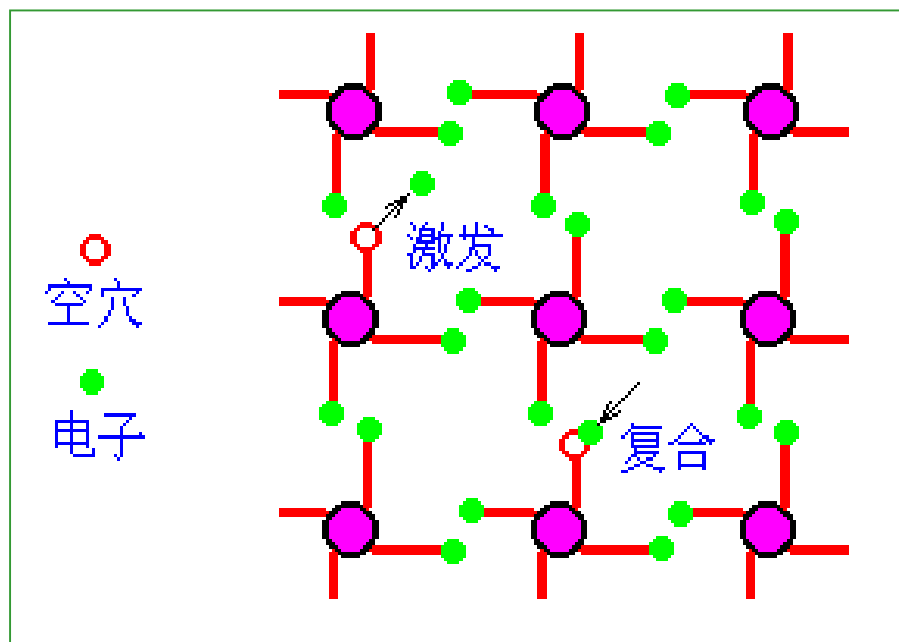
在绝对0度 ($T=0\text{K}$) 和没有外界激发时,价电子完全被共价键束缚着, 本征半导体中没有可以运动的带电粒子 (即**载流子**), 它的导电能力为 0, 相当于绝缘体。

在常温下, 使一些价电子获得足够的能量而脱离共价键的束缚, 成为**自由电子**, 同时共价键上留下一个空位, 称为**空穴**。

这一现象称为**本征激发**, 也称**热激发**。



本征激发和复合的过程

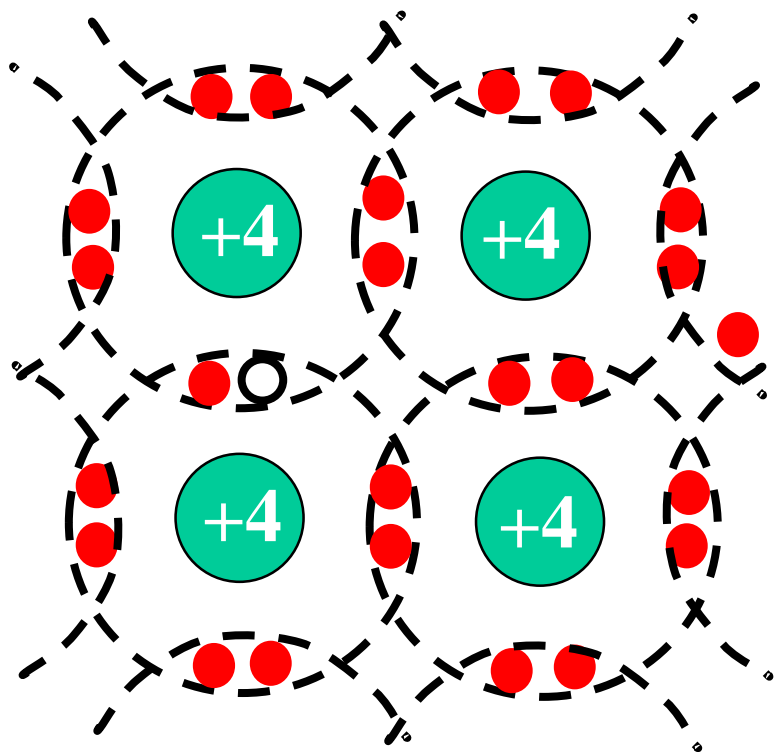


可见因热激发而出现的自由电子和空穴是同时成对出现的，称为**电子空穴对**。游离的部分自由电子也可能回到空穴中去，称为**复合**，如图所示。

本征激发和复合在一定温度下会达到动态平衡。

本征半导体的导电机理

本征半导体中存在数量相等的两种载流子，即自由电子和空穴。



在外场作用下，空穴吸引附近的电子来填补，这样的结果相当于空穴的迁移，而空穴的迁移相当于正电荷的移动，因此可以认为空穴是载流子。



本征半导体中电流由两部分组成：

1. 自由电子移动产生的电流。
2. 空穴移动产生的电流。

本征半导体的导电能力取决于载流子的浓度。

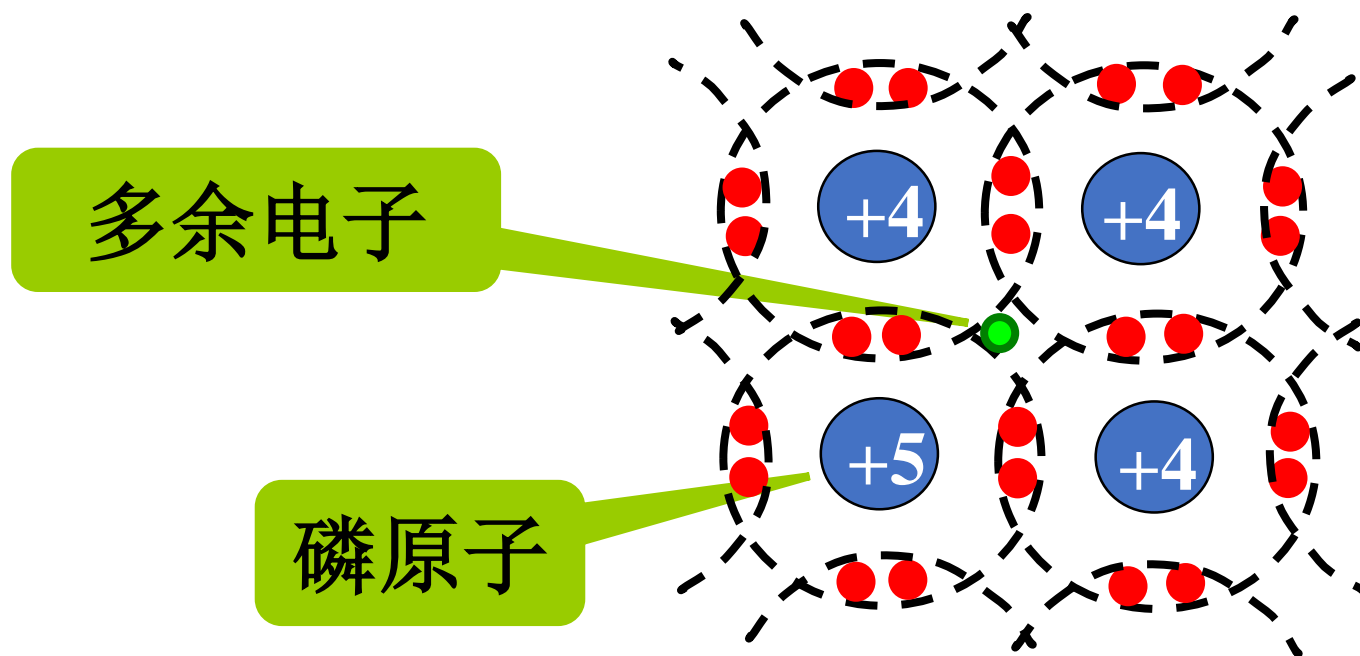
温度越高，载流子的浓度越高。因此本征半导体的导电能力越强，温度是影响半导体性能的一个重要的外部因素，这是半导体的一大特点。

掺杂半导体

在本征半导体中掺入某些微量的杂质，就会使半导体的导电性能发生显著变化。其原因是掺杂半导体的某种载流子浓度大大增加。

***N*型半导体**：自由电子浓度大大增加的掺杂半导体，称为电子半导体。

***P*型半导体**：空穴浓度大大增加的掺杂半导体，称为空穴半导体。



N型半导体中的载流子是什么？

- 1、由施主原子提供的电子，浓度与施主原子相同。
- 2、本征半导体中成对产生的电子和空穴。

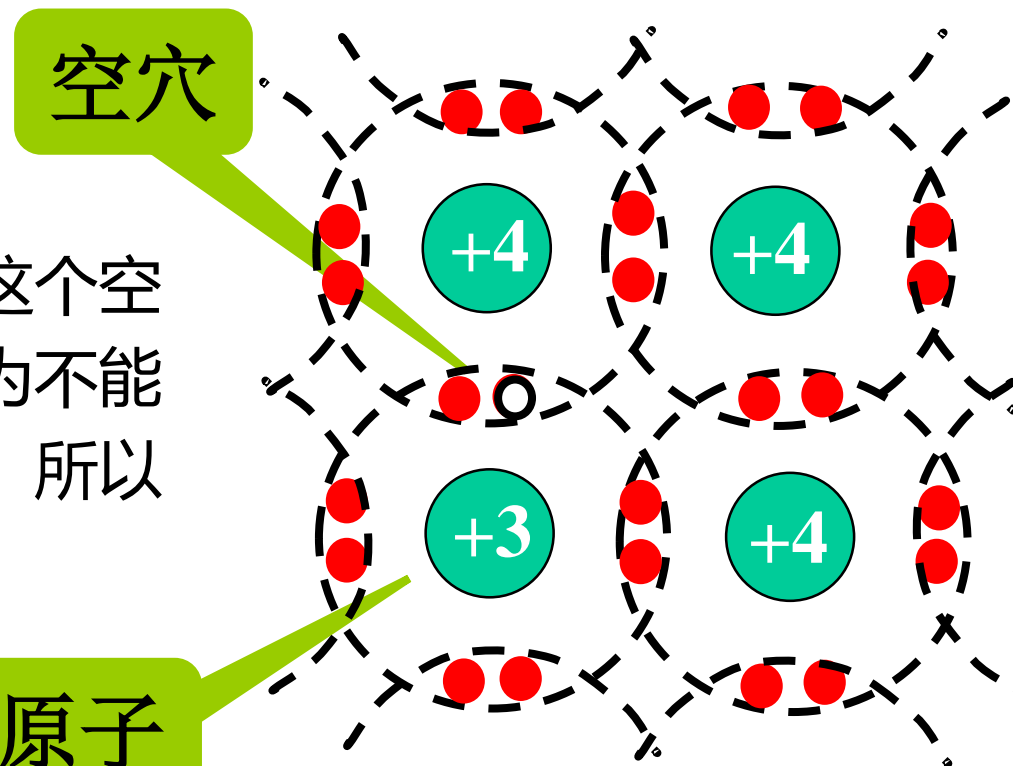
掺杂浓度远大于本征半导体中载流子浓度，所以，自由电子浓度远大于空穴浓度。自由电子称为多数载流子（多子），空穴称为少数载流子（少子）。



P型半导体

在硅或锗晶体中掺入少量的三价元素，如硼（或镓），晶体点阵中的某些半导体原子被杂质取代，硼原子的最外层有三个价电子，与相邻的

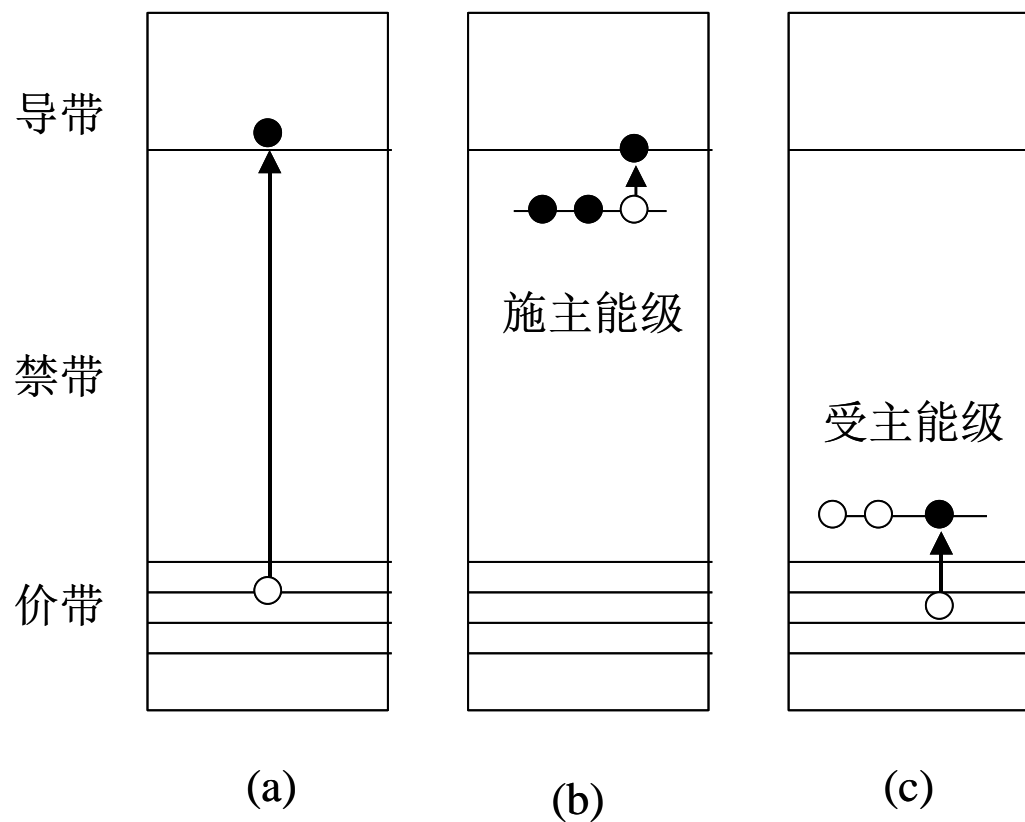
半导体原子形成共价键时，产生一个空穴。这个空穴可能吸引束缚电子来填补，使得硼原子成为不能移动的带负电的离子。由于硼原子接受电子，所以称为受主原子。



P型半导体中空穴是多子，电子是少子。



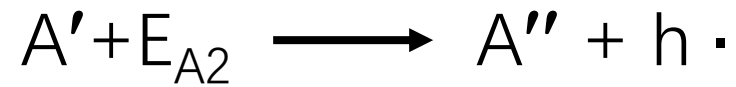
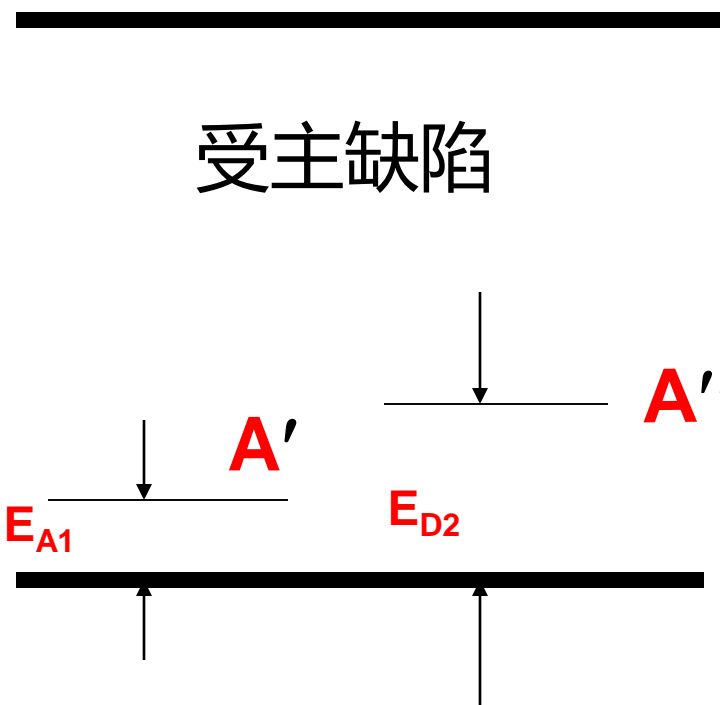
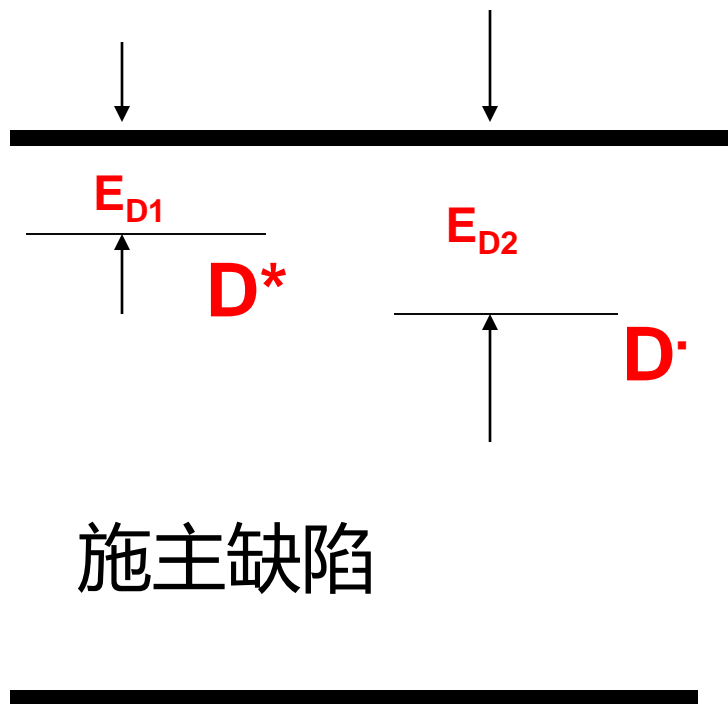
掺杂的局域能级



电子缺陷示意图

非金属固体中由于出现了空穴和电子而带正电荷和负电荷，故在原子周围形成了一个附加电场，进而引起周期性势场的畸变，造成晶体的不完整性而产生的缺陷称为**电子缺陷**(或称**电荷缺陷**)。

纯硅的室温带隙宽度大约 1.12eV ，锗约为 0.79eV

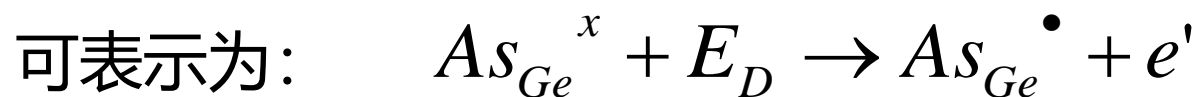




掺杂后的点缺陷的局域能级

在本征半导体中进行不等价掺杂，形成的点缺陷处在禁带中接近导带底或价带顶的局域能级上，使价电子受激到导带中或使空穴受激到价带中变得容易，大大增加了受激的电子或空穴的数量。

1) Ge中加入VA族的 As :



(式中, E_D : 缺陷所处的局域能级距离导带底的能隙)

$$\because E_D = 0.0127 eV \ll E_g(Ge)$$

即：As的掺杂，产生了局域能级，使电子易于被激到导带中。

“施主缺陷”：能提供“准自由电子”的缺陷叫“施主缺陷”，对应的As掺杂Ge是n型半导体。



掺杂后的点缺陷的局域能级

2) Ge中加入VA族的B :

B的外层有3个电子，B 进入Ge的晶格后，容易使价带中的电子被激至一距离价带顶很近的局域能级上去，形成 B_{Ge}' 缺陷，同时在价带内形成空穴。

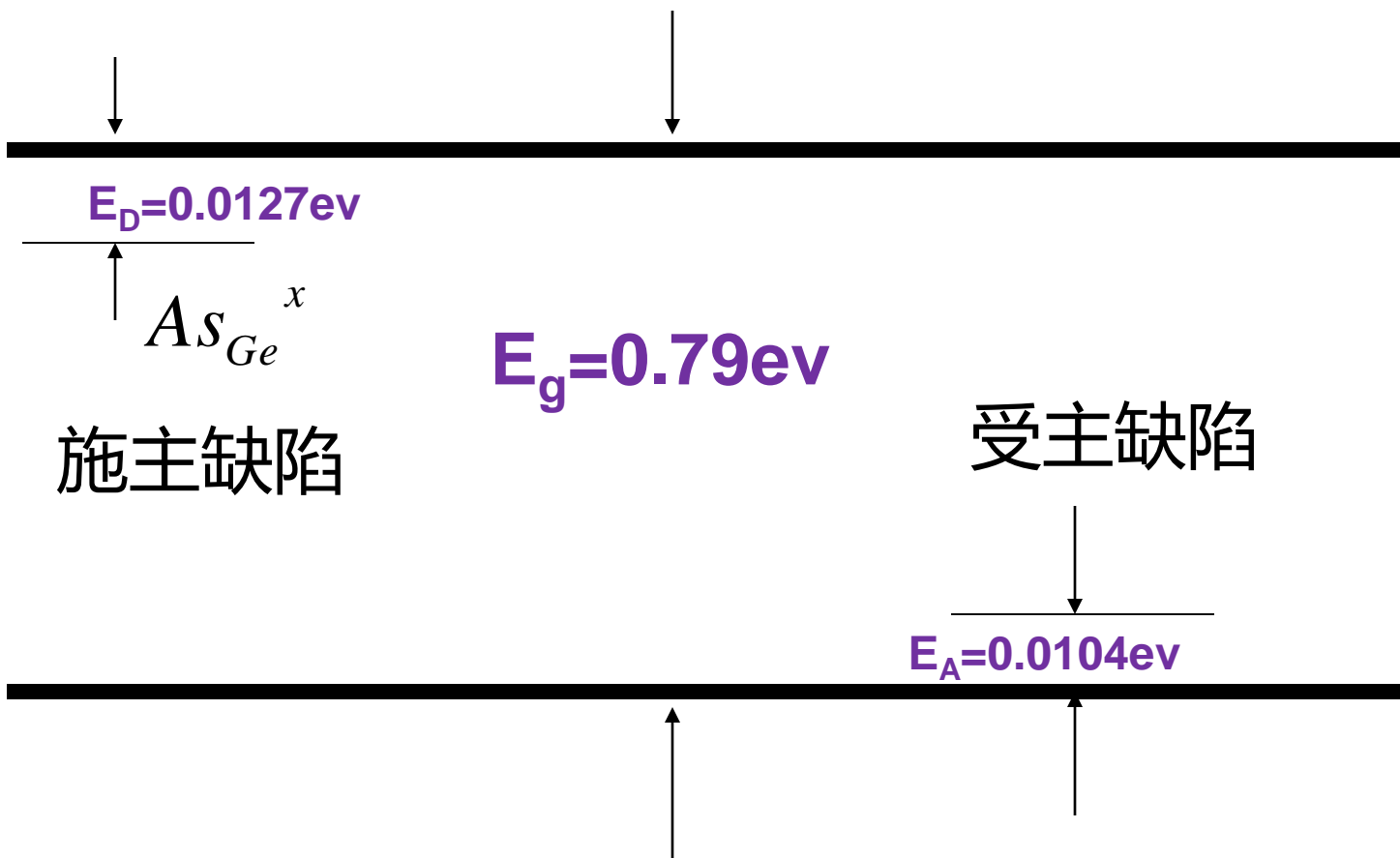
表示为：

$$B_{Ge}^x + E_a \rightarrow B_{Ge}' + h^\bullet$$

$$\because E_a = 0.0104\text{eV} \ll E_g(\text{Ge}) \quad (E_a: B_{Ge}' \text{缺陷所在能级与价带顶的能隙})$$

即：由于B的掺入，产生了局域能级，使空穴易于被激发到价带中。

“受主缺陷”：“吸引”价带中的电子而在价带中产生空穴的缺陷，对应的B掺杂 Ge是p型半导体。



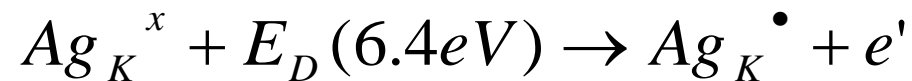


掺杂后的点缺陷的局域能级

“两性缺陷” (amphoteric defects) :

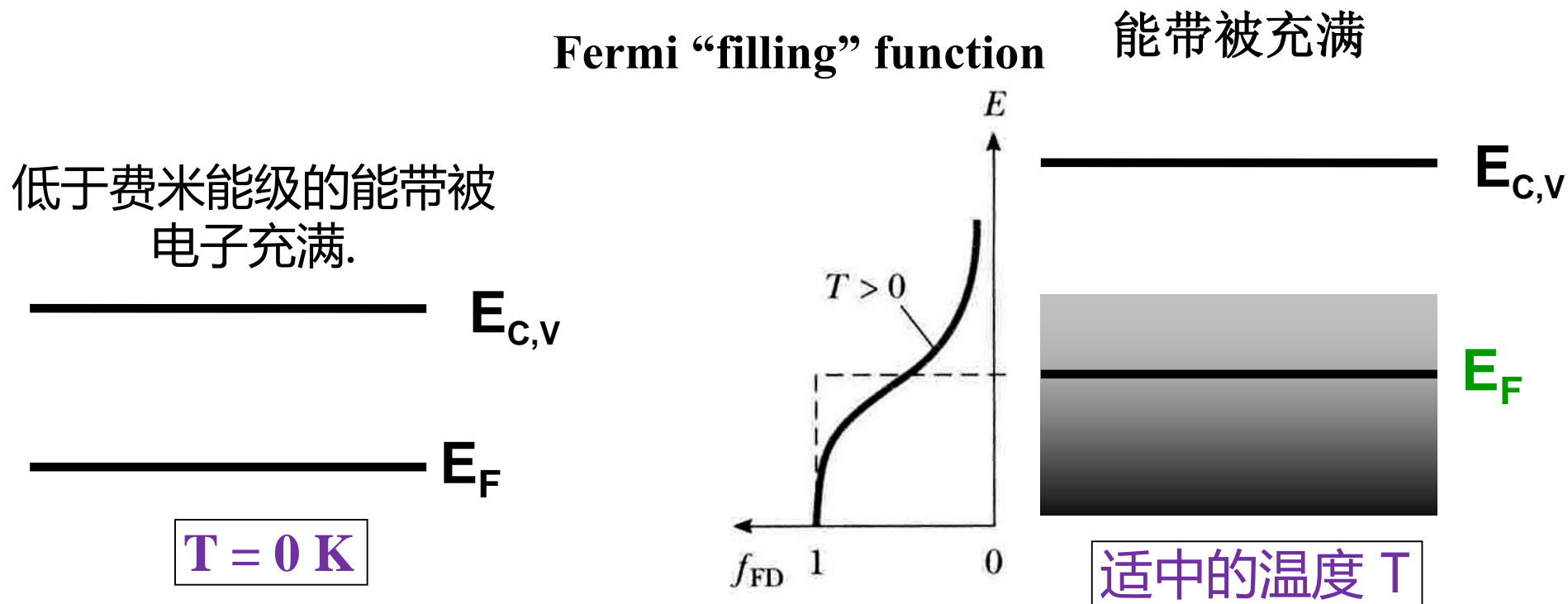
把既可以给出电子到导带, 也可以“吸引”价带中的电子从而在价带中形成空穴的缺陷称为两性缺陷。

如: 将 Ag^+ 加入 KCl 中, 生成 Ag_K^x 缺陷, 表达式如下:





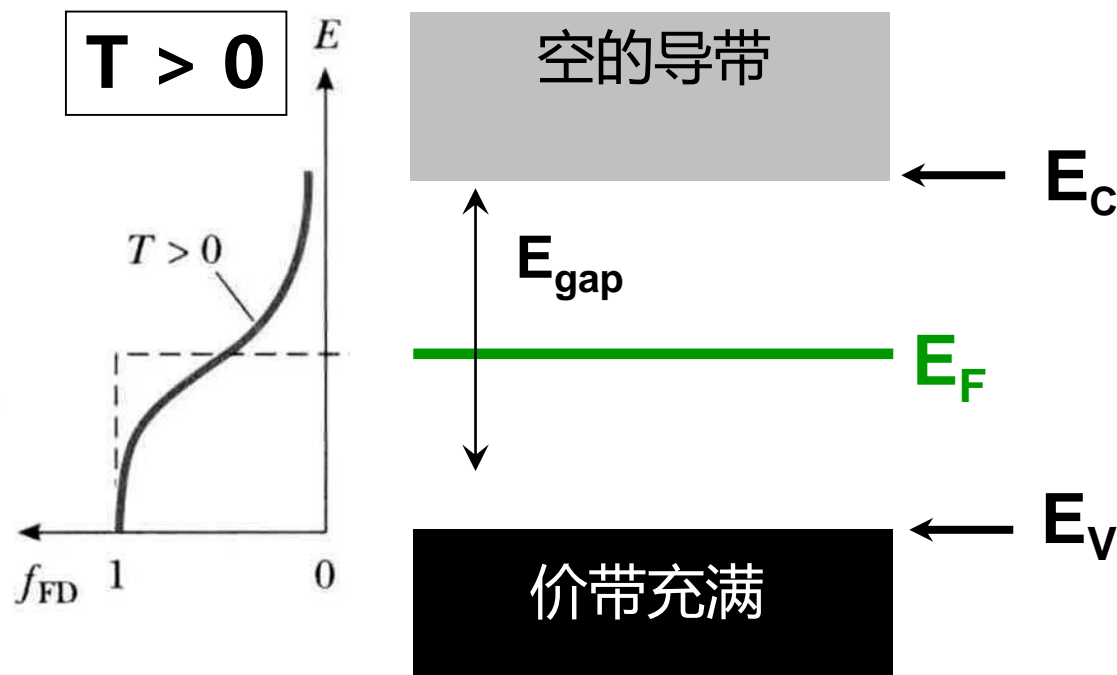
能带图:金属能带结构



- 当 $T = 0$, 费米 E_F 以下能级轨道被电子充满, 费米能级 E_F 以上轨道是空的. 电子在很小的电场左右下很容易进入空的导带形成导电
- 当 $T > 0$, 电子很容易受热激发进入高于费米能级



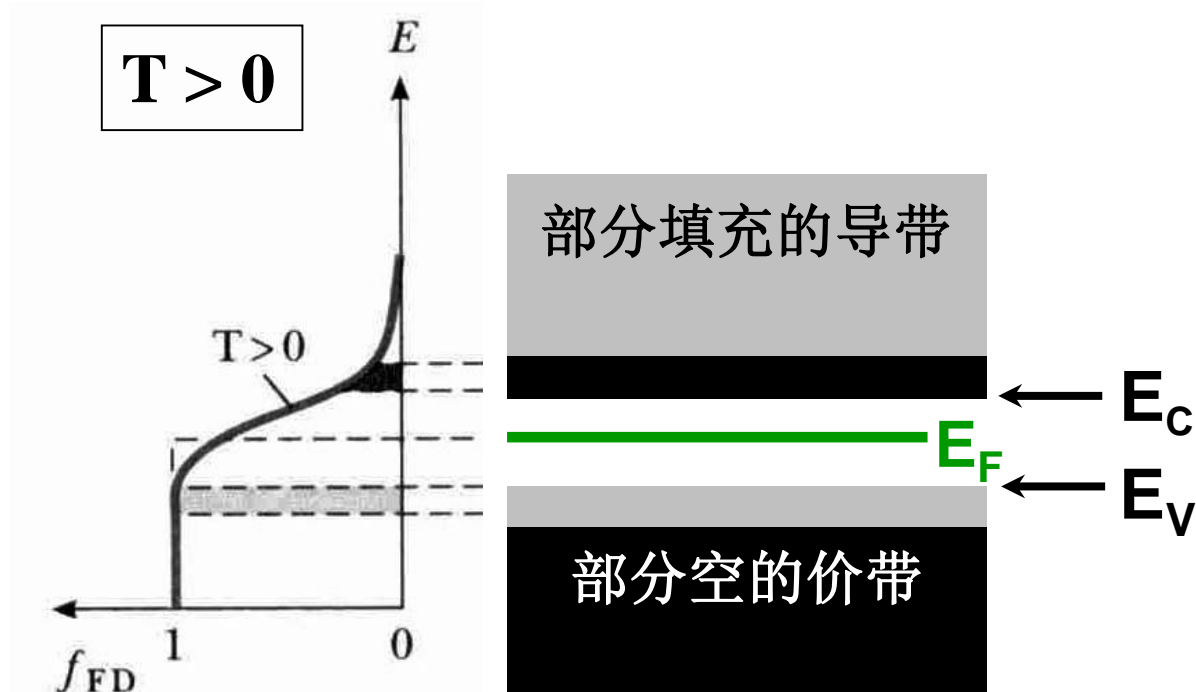
能带图: 宽禁带的绝缘体材料 E_{gap}



- 在 $T = 0$, 价带充满电子, 导带是空的. 不导电
 - 费米能级 E_{F} 在宽禁带 (2-10 eV) 的中央
 - 在 $T > 0$, 电子不能被热激发到导带中, 因此电导率为零。



能带图: 半导体的中等禁带宽 E_{gap}



- 在 $T = 0$, 价带充满电子, 导带是空的.
- 当 $T > 0$, 电子受热激发进入导带, 产生部分空的价带和部分填充的导带

当 $T > 0$ 电导率发生什么变化? —— 由于载流子浓度增大, 则电导率上升

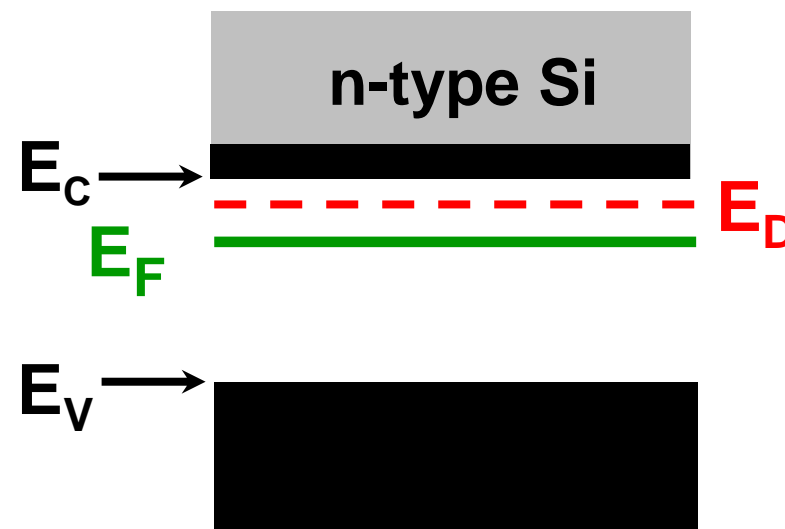
当温度变化时导带和禁带发生什么变化? —— 导带底出现电子, 价带顶出现空穴



半导体掺杂的能带结构

掺杂可以提高电导率(instead of heating it!)

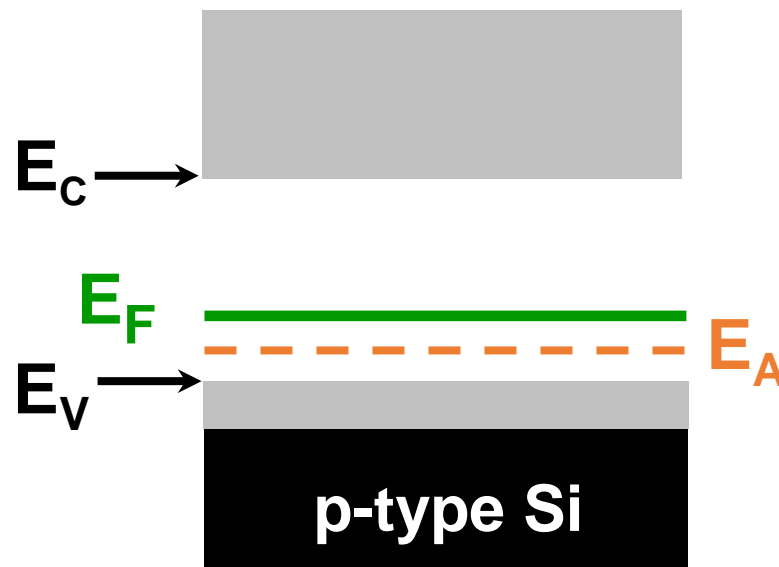
- 5价元素掺杂入4价半导体形成n型半导体
- 处在导带 E_C 下端的施主能级 E_D
 - 提高载流子浓度 n 可以增强电子导电.
- 更多的载流子导致费米能级 E_F 向高端移动





能带结构: 半导体的受主掺杂

- 四价Si中三价元素形成受主掺杂
- 价带中的电子被束缚在 高于价带顶端 E_v 的局域能级 E_A 上.
 - 形成价带中的空穴导致电导率升高.
- 由于空穴载流子浓度的提高导致费米能级 E_F 下移.





半导体能带结构和电子密度

半导体中受激的电子浓度 n_e 可表示如下: $n_e = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_f}{kT}\right)$

式中, $N_C = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ $\left(m_e^* : \text{电子的有效质量; } h : \text{普朗克常数}\right)$
电子态密度

E_C : 导带底的能级 E_f : 费米能级

半导体中受激的电子空穴浓度 n_p 表示如下: $n_p = N_V \exp\left(-\frac{E_f - E_V}{kT}\right)$

式中, $N_V = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ $\left(m_h^* : \text{空穴的有效质量; } h : \text{普朗克常数}\right)$

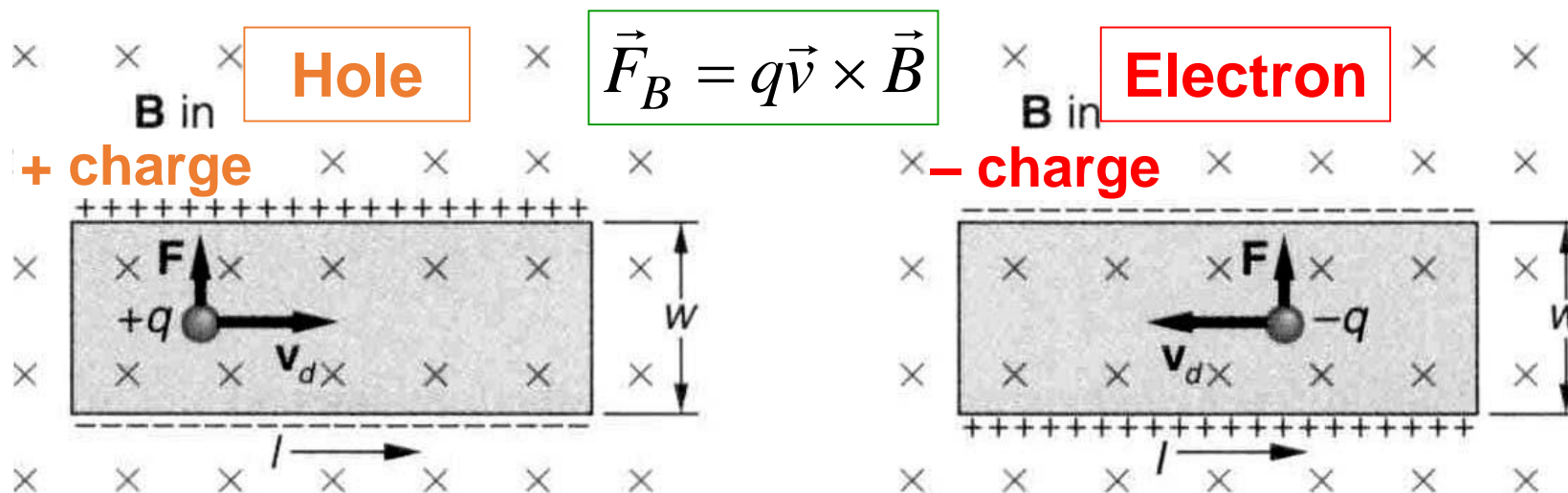
✓ 对本征半导体, $m_e^* = m_h^*$

半导体: 载流子浓度与Hall效应的关系

- 用途? 测定半导体的 载流子类型 (electron vs. hole) 和载流子浓度 n .
- 如何测? 把半导体材料放在外磁场 B 中, 沿一个方向通入电流, 测试在垂直电流方向产生的Hall 电压 V_H .

$$\text{载流子浓度 } n = \frac{(\text{电流 } I) (\text{磁场强度 } B)}{(\text{载流子电荷 } q) (\text{样品厚度 } t) (\text{Hall 电压 } V_H)}$$

- 根据罗伦兹方程 $F_E (qE) = F_B (qvB)$.

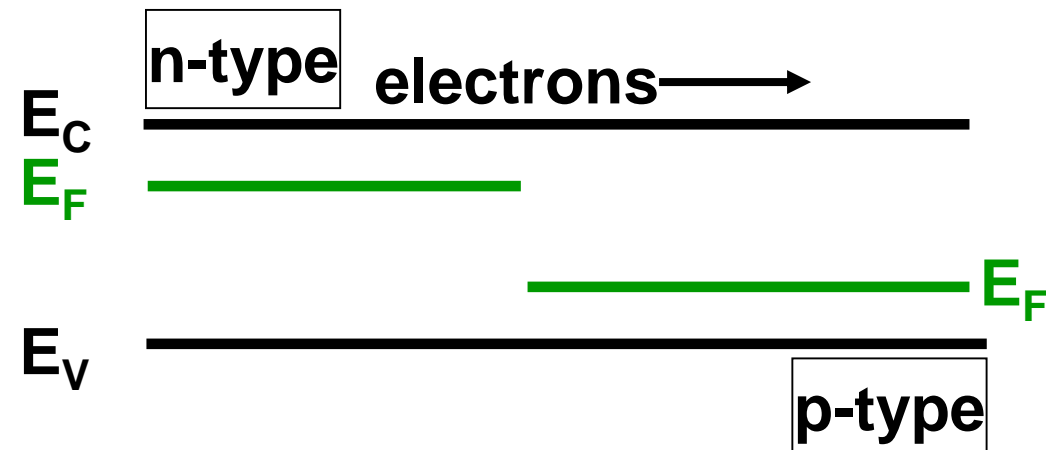




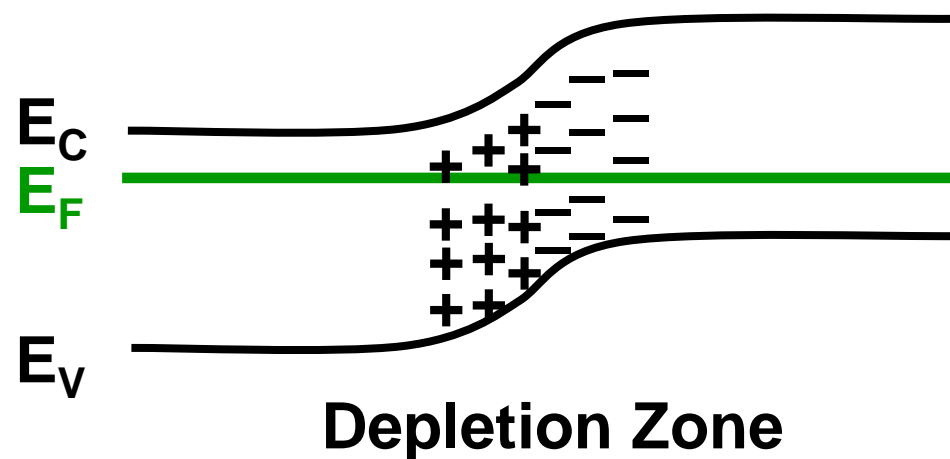
pn 结的能带结构

- 平衡状态时, 费米能级或载流子浓度必须平衡
- 因此电子由 n 扩散到 p
- **损耗区** 在pn结有离子化的区域
- 形成内电场 (10^3 to 10^5 V/cm), 阻碍进一步的扩散.

pn regions “touch” & free carriers move

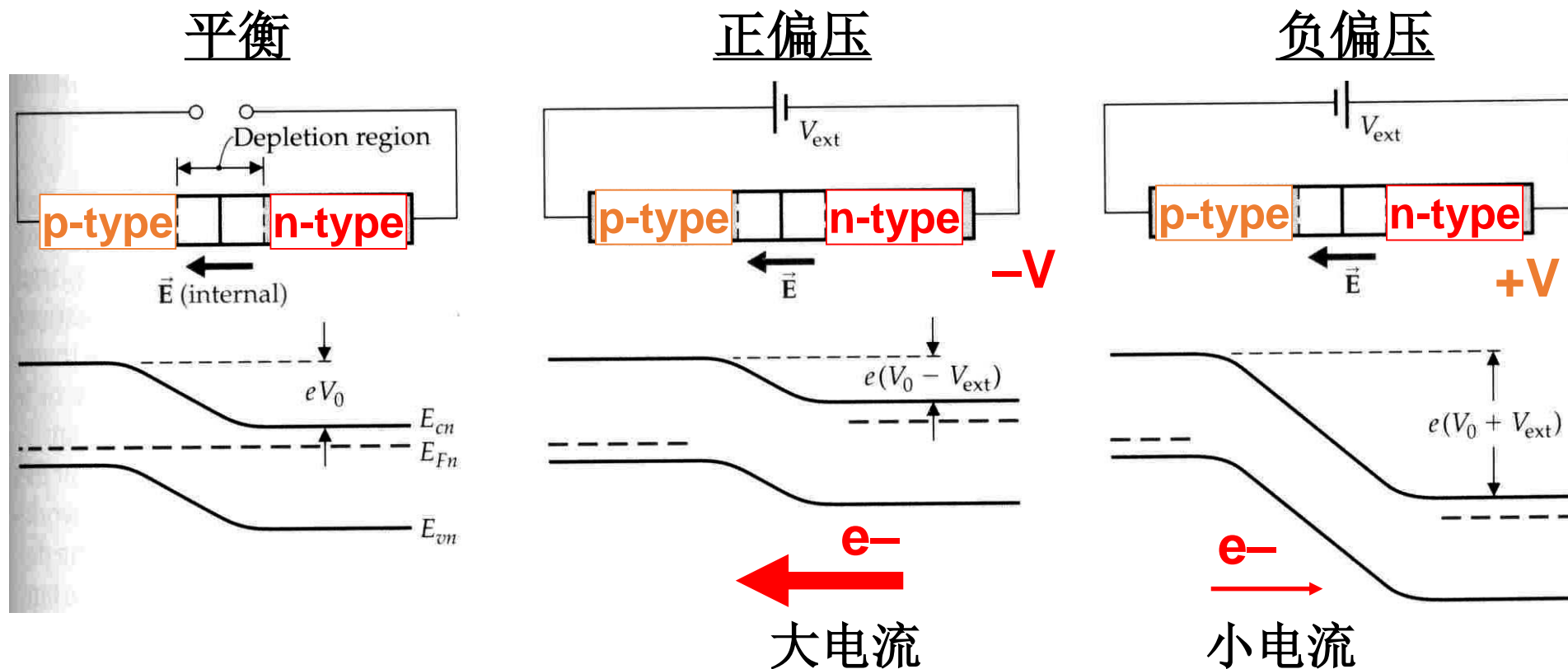


pn regions in equilibrium



PN 结: 在外加偏压时的能带结构

- 正向: 在 n-型电极加负电压 降低内界面电位 → 产生由 p 到 n 的大电流.
- 反向: 在 n-型电极加正电压 升高内界面电位 → 产生由 n 到 p 的小电流



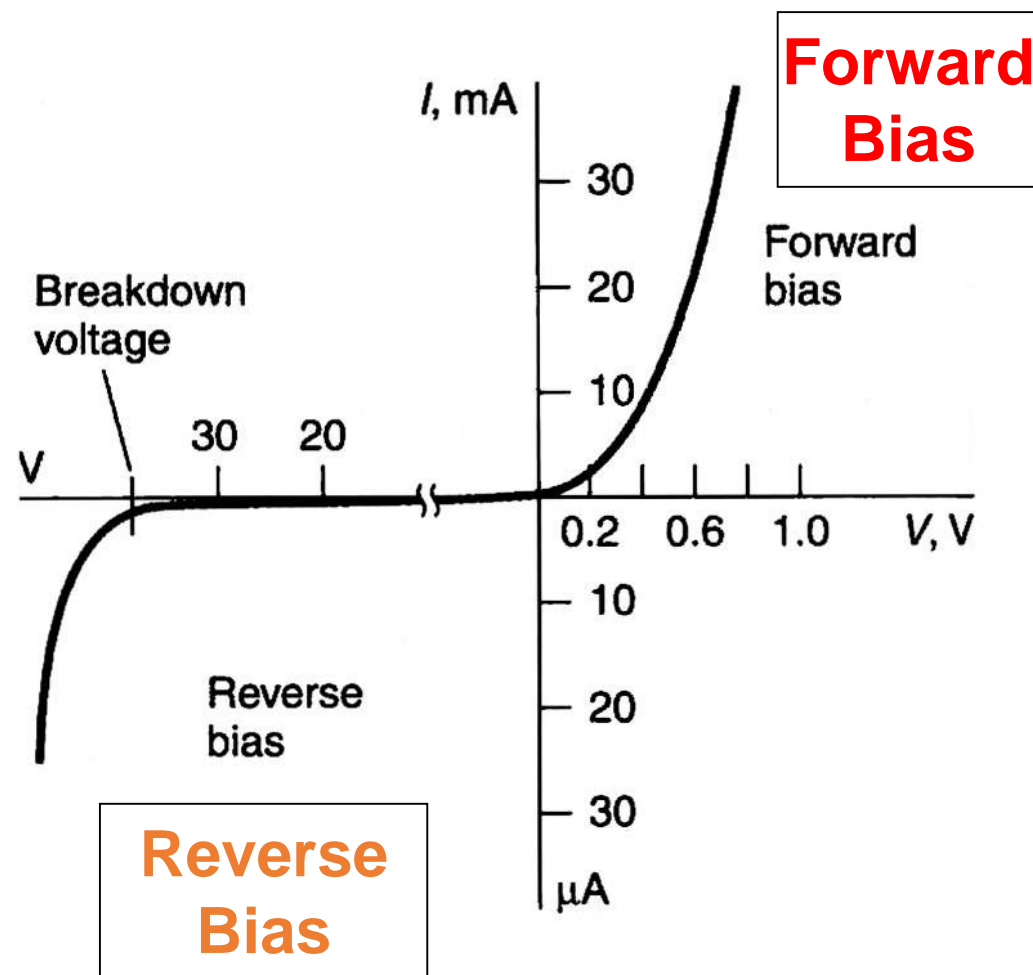


pn 结: I-V 特性

I-V 关系

$$I = I_o [e^{eV/kT} - 1]$$

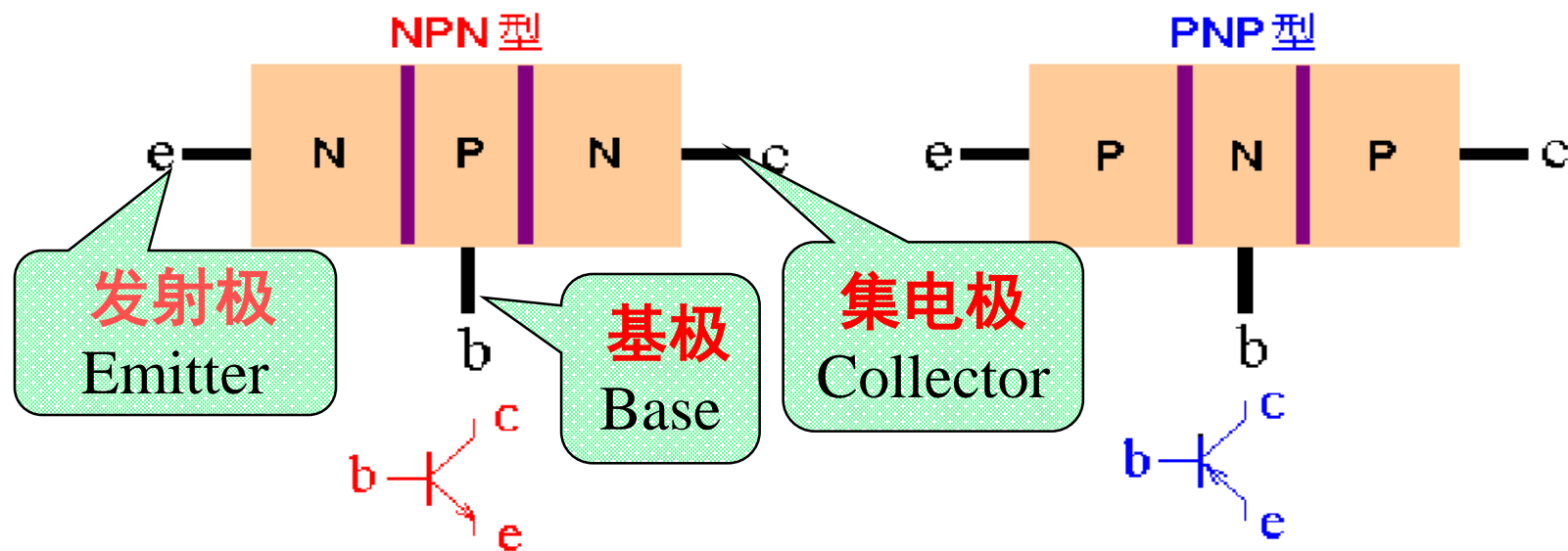
- 正偏压: 电流指数增加
- 负偏压: 漏电流 $\sim I_o$.
- “调整” pn 结 使得电流单向流动





双极性晶体管的结构及类型

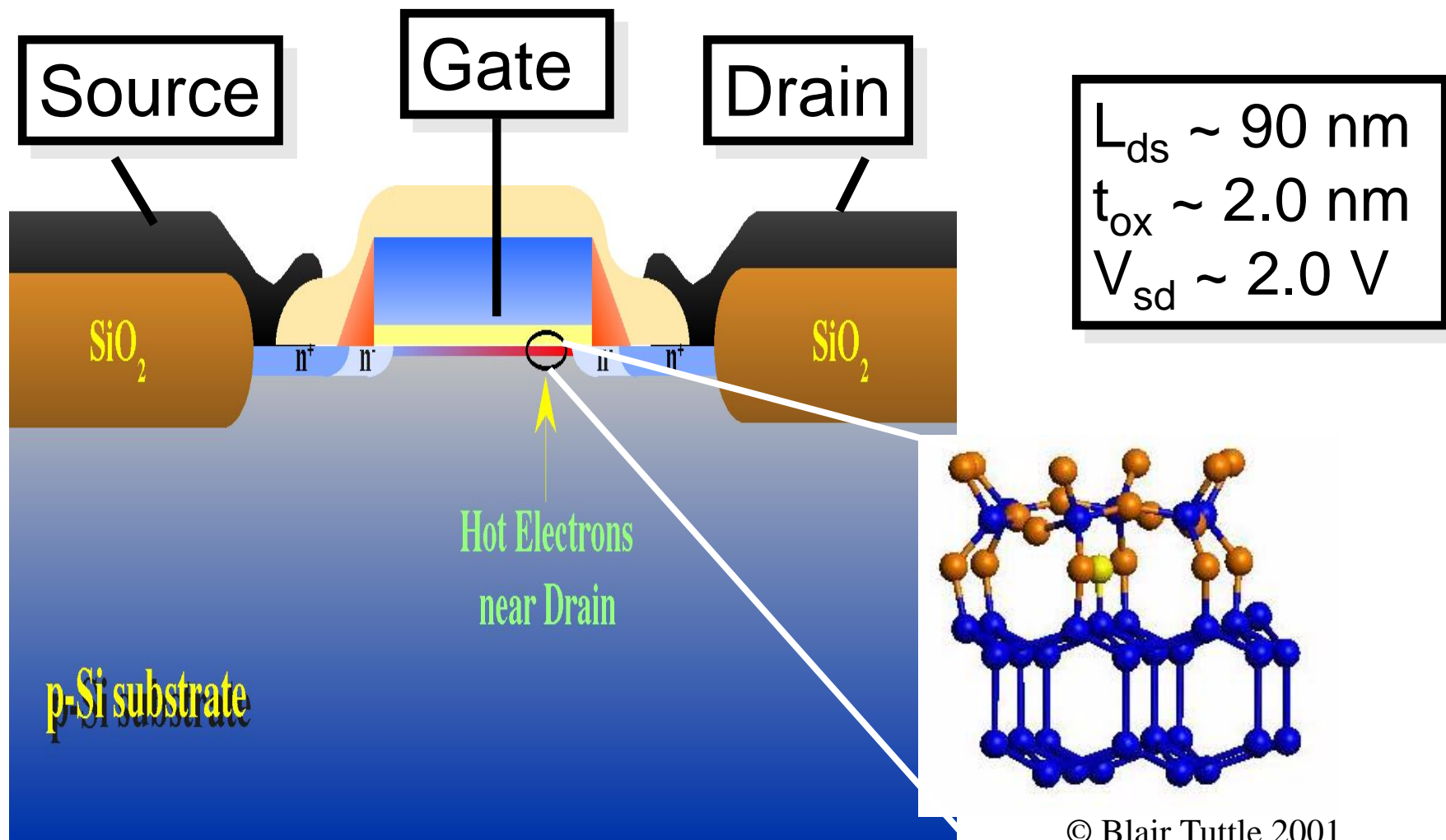
双极性晶体管的结构如图所示。它有两种类型:**NPN**型和**PNP**型。



三极管结构示意图



金属氧化物半导体 (MOSFET)





半导体的色中心

- 绝缘体的禁带宽度大，纯净的离子晶体大致几个电子伏特以上， Al_2O_3 为9eV， NaCl 为8eV，所以从可见光到红外区不会发生光吸收，透明的。但是对紫外光不透明。
- 掺杂后造成部分较低的局域能级，如 Cr^{3+} 有未充满的电子组态 $3d^5 4s^1$ ，形成局域能级（1.7eV）可以吸收较高能量的光（蓝，绿光），造成氧化铝显红颜色。



光的基本性质电磁波谱

可见光七彩颜色的波长和频率范围

光色	波长(nm)	频率(Hz)	中心波长 (nm)
红	760~622	$3.9 \times 10^{14} \sim 4.8 \times 10^{14}$	660
橙	622~597	$4.8 \times 10^{14} \sim 5.0 \times 10^{14}$	610
黄	597~577	$5.0 \times 10^{14} \sim 5.4 \times 10^{14}$	570
绿	577~492	$5.4 \times 10^{14} \sim 6.1 \times 10^{14}$	540
青	492~470	$6.1 \times 10^{14} \sim 6.4 \times 10^{14}$	480
兰	470~455	$6.4 \times 10^{14} \sim 6.6 \times 10^{14}$	460
紫	455~400	$6.6 \times 10^{14} \sim 7.5 \times 10^{14}$	430

人眼最为敏感的光是黄绿光，即500~600nm 附近。



色中心

- **现象：**白色的 Y_2O_3 在真空中煅烧，变成黑色，再退火，又变成白色。
- **原因：**晶体中存在缺陷，阴离子空位能捕获自由电子，阳离子空位能捕获电子空穴，被捕获的电子或空穴处在某一激发态能级上，易受激而发出一定频率的光，从而宏观上显示特定的颜色。
- **色心：**这种捕获了电子的阴离子空位和捕获了空穴的阳离子空位叫色中心。

$\because Y_2O_3$ 中易形成氧空位，捕获自由电子。真空煅烧，色心形成，显出黑色；退火时色心消失，又恢复白色。



色中心

➤ 分类：

- 1) 带一个正电荷的阴离子空位

—— α 中心 \dot{V}_X^{\cdot}

- 2) 捕获一个电子的阴离子空位

——F色心 $(\dot{V}_X^{\cdot} + e')^x$

- 3) 捕获两个电子的阴离子空位

——F'色心 $(\dot{V}_X^{\cdot} + 2e')'$

- 4) 捕获一个空穴的阳离子空位

—— V_1 中心 $(\dot{V}_M' + h^{\cdot})^x$

- 5) 捕获两个空穴的阳离子空位

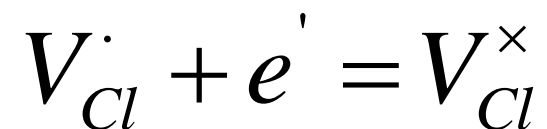
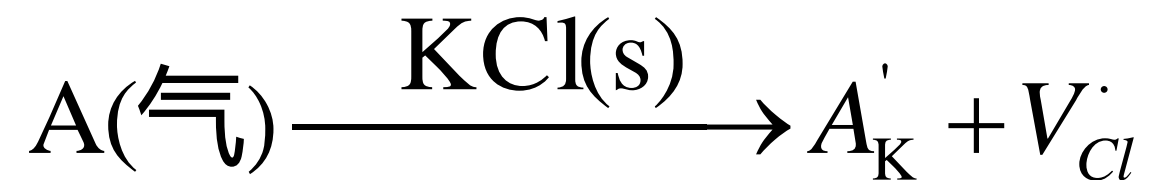
—— V_2 中心 $(\dot{V}_M' + 2h^{\cdot})^{\cdot}$



4 色心及色心的应用

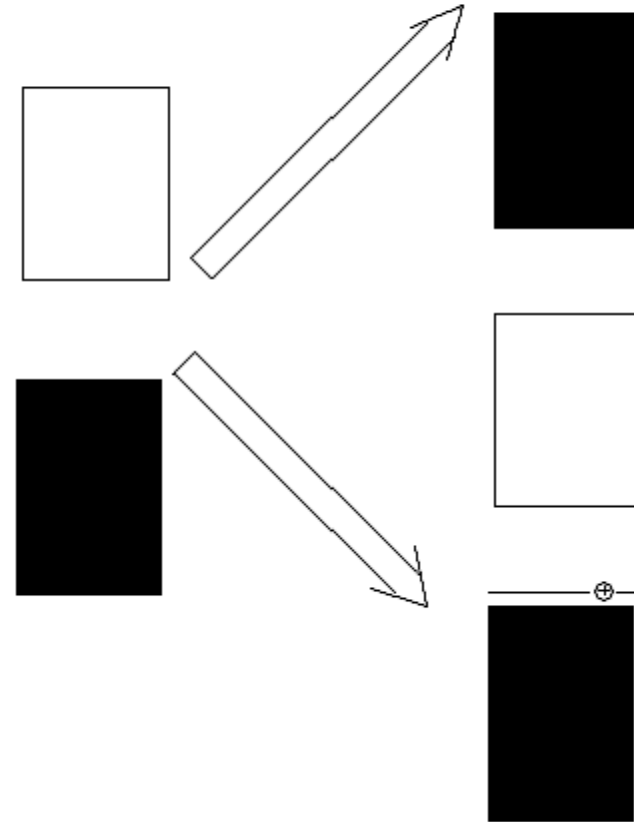
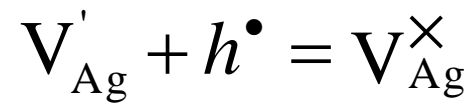
(1) 产生色心的机理

- F心 $[V_X^\bullet + e']$





V心 [$V_m' + h \cdot$]



AX色心的光谱数据

化合物	氟化物		氯化物		溴化物	
	λ_{max}	颜色	λ_{max}	颜色	λ_{max}	颜色
Li	224	/	388	黄绿	459	橙色
Na	344	/	459	橙色	539	紫红
K	459	橙色	563	紫色	620	蓝绿
Rb			620	蓝绿	689	蓝绿



(3) 色心的类型 (缺陷的缔合)

色心名称	形成	符号
α 中心	阴离子空位	V_X^\bullet
F中心	阴离子空位缔合电子	$[V_X^\bullet + e']$
F'中心	F中心缔合电子	$[V_X^\bullet + 2e']$
V_1 中心	阳离子空位缔合空穴	$[V_M' + h^\bullet]$
V_2 中心	相邻的两个阳离子空位缔合两个孔穴	$[2V_M' + 2h^\bullet]$
F_A 中心	杂质阳离子A缔合阴离子空位	$[V_X^\bullet + A_B^\times]$



- 光学材料着色，宝石着色

- 色心激光晶体

(4)色心的应用

- 光敏材料，光致变色材料：
信息存储与读写。

