

无机材料基础

主讲：李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第 5 章 点缺陷与缺陷化学

- 晶体缺陷的含义与类型
- 缺陷化学反应
- 非化学计量化合物



I、晶体缺陷的含义与类型

1.1 晶体缺陷的含义

理想晶体：原子排列长程有序，质点严格按空间点阵排列，在三维空间遵循严格的完整的周期性。

实际晶体存在各种尺度上的结构不完整性，即晶体点阵中周期性势场的畸变，即**晶体缺陷**。

正是由于缺陷的存在，才使晶体表现出各种性质(电、磁、声、光、热和力学性能)，使材料加工使用过程中的各种性能得以有效控制和改变，使材料性能的改善和复合材料的制备得以实现。



I、晶体缺陷的含义与类型

1.1 晶体缺陷的含义

概述——

- 1、**缺陷定义**：实际晶体与理想晶体相比有一定程度的偏离或不完美性，把这种结构发生偏离的区域叫**缺陷**。
- 2、**缺陷产生的原因**：热振动、杂质、应力(应变)、外场。。。。。
- 3、**研究缺陷的意义**：导电、半导体、发色(色心)、发光、扩散、烧结、固相反应、材料变形、材料加工。。。。。

按几何形状分：点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷、电子缺陷
按形成原因分：热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷及其它原因缺陷。



I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类

点缺陷



线缺陷

面缺陷

体缺陷

点缺陷(零维缺陷): 缺陷尺寸处于原子大小的数量级上(缺陷的尺寸在三维方向上都很小)。

空位缺陷(vacancy defect): 正常格点位置出现的原子或离子空缺;

间隙缺陷(interstitial defect): 原子或离子进入正常格点位置之间的间隙位置而形成的缺陷;

杂质缺陷(impurity defect): 晶体组分以外的原子或离子进入晶体中、取代正常晶格位子的原子(或离子)或进入晶格间隙位置而形成的缺陷。

点缺陷与材料的电学性质、光学性质、材料的高温动力学过程等密切相关。

I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类

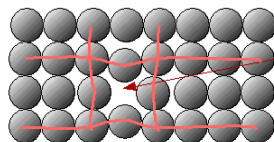
点缺陷

线缺陷

面缺陷

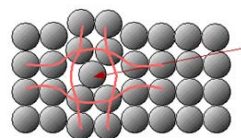
体缺陷

空位



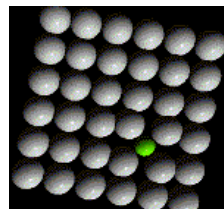
正常结点没有被原子或离子所占据成为空节点

间隙



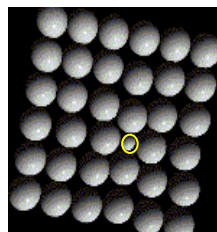
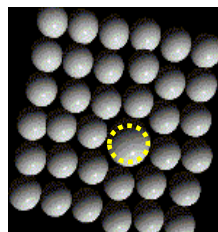
原子进入晶体正常结点之间的间隙位置，称为填隙原子或间隙原子

间隙杂质



外来原子或离子进入晶格就成为晶体中的杂质。取代(置换)原子(离子); 间隙杂质原子(离子)。

置换杂质



I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类

点缺陷

线缺陷

面缺陷

体缺陷

按点缺陷产生的原因，可分为以下4种：

热缺陷：处于晶格结点上的原子(离子)，由于热振动的能量起伏而离开正常位置、造成的缺陷。是材料固有的缺陷，是本征缺陷的主要形式。可分为Frenkel、Schottky缺陷两种。

杂质缺陷：外来杂质原子(离子)进入晶体造成缺陷并可能形成固溶体。

非化学计量缺陷：有一些化合物，其化学组成随周围气氛性质和分压变化而偏离化学计量组成而形成的缺陷。也有学者把它归类到本征缺陷。

电子缺陷和带电缺陷：在实际晶体中，由于存在着点缺陷，导致在导带中有电子、价带中有空穴（即电子缺陷）。过剩电子或正电荷被束缚在缺陷位置上，形成附加电场，引起晶格势场的变化，即带电缺陷。**严格地讲，电子缺陷并不属于点缺陷的讨论范围。**

I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类

点缺陷

线缺陷

面缺陷

体缺陷



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、规则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。如各种**位错**(dislocation)。

从几何角度看,位错属于一种线缺陷,可视为晶体中已滑移部分与未滑移部分的分界线,其存在对材料的物理性能(尤其是力学性能)具有极大的影响。

线缺陷的产生及运动与材料的力学性质(塑性变形、韧性、脆性等)密切相关。



I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类

点缺陷

线缺陷

面缺陷

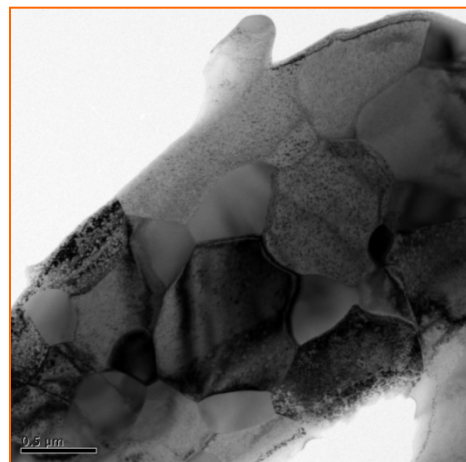
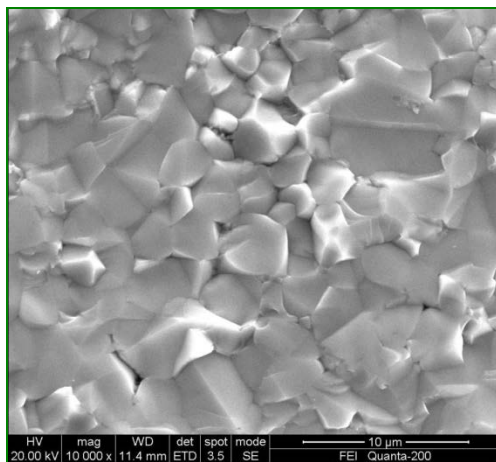
体缺陷



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。

如晶界、表面、堆积层错、镶嵌结构等。

面缺陷的取向及分布与材料的断裂韧性有关。



左：ATO陶瓷断口的SEM图；右：CeO₂陶瓷的TEM图

显示晶界的存在

I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类

绝大多数晶态材料都是以多晶体的形式存在的。每一个晶粒都是一个单晶体。多晶体中不同取向的晶粒之间的界面称为**晶界**。

晶界附近的原子排列比较紊乱，构成了面缺陷。陶瓷多晶体的晶界效应调控是改善陶瓷性能的主要手段之一。

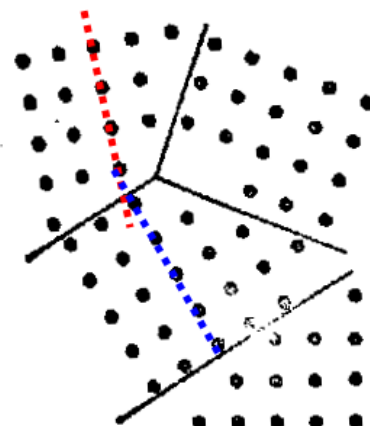
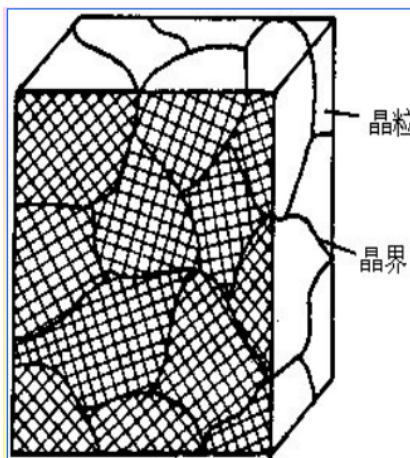
结构陶瓷的界面强化、电子陶瓷的界面电性能

点缺陷

线缺陷

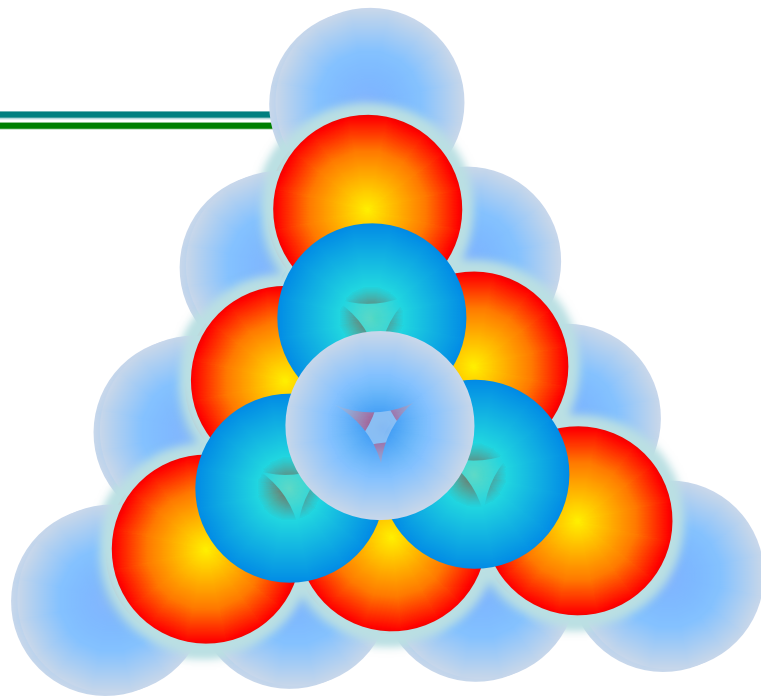
面缺陷

体缺陷



I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类



点缺陷

线缺陷

面缺陷

体缺陷



如果紧密堆积排列的原子平面(即密排面)一层层堆放时, 堆垛的顺序发生错误, 例如在立方最紧密堆积时出现 ABCABC/BCABC 这样的缺少一个 A 原子层的情况, 就形成了堆垛层错。这也是一类面缺陷。



I、晶体缺陷的含义与类型

1.2 晶体结构缺陷分类

点缺陷

线缺陷

面缺陷

体缺陷



三维缺陷，局部在三维空间偏离理想晶体的周期性而产生的缺陷。

第二相粒子团、空位团等

体缺陷与物系的分相、偏聚等过程有关。



II、晶体中的热缺陷

定义：当晶体的温度高于0K时，由于晶体内原子(离子)热振动，使部分能量较大的原子离开平衡位置造成缺陷，称为热缺陷。也称为本征缺陷。

产生原因：晶格振动和热起伏

两种基本类型的热缺陷：

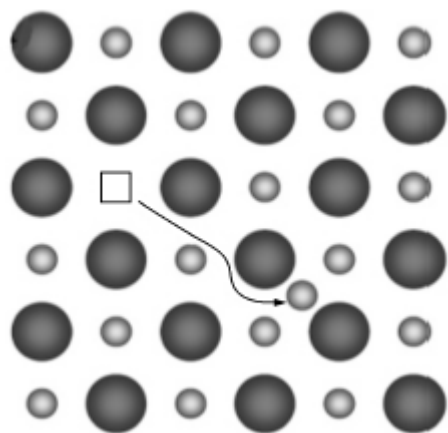
- 弗伦克尔缺陷 (Frenkel defect)
- 肖特基缺陷 (Schottky defect)



II、晶体中的热缺陷

2.1 Frenkel缺陷

由于热振动，一部分能量较大的原子(或离子)**离开正常位置，进入间隙**变成间隙原子(或离子)，并在原来的位置留下一个空位。



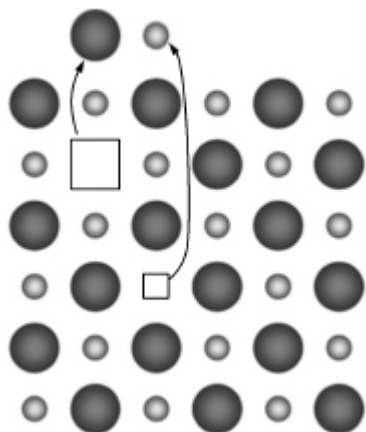
特点

- 空位、间隙原子成对出现，两者数量相等；
- 晶体的体积不发生改变，只是晶体内部局部晶格畸变；
- 间隙：晶体密堆中的四面体和八面体空隙；
- 不需要自由表面；
- 一般情况下，离子晶体中阳离子比阴离子小(即正负离子半径相差大)，易形成Frenkel缺陷。

II、晶体中的热缺陷

2.2 Schottky缺陷

正常格点上的质点在热起伏过程中获得能量**离开平衡位置、迁移到晶体的表面**，而在晶体内部正常格点上留下空位。



特点

- 只有空位，没有填隙原子(离子)；
- 对于离子晶体，阳离子空位和阴离子空位成对出现，两者数量相等，保持电中性；
- 需要有自由表面；
- 伴随新表面的产生，晶体体积增加；
- 正负离子半径相差不大时，Schottky缺陷为主；

II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷 浓度

以 Schottky 缺陷为例

设：构成完整单质晶体的原子数为 N ，在 T K温度时形成了 n 个孤立的空位。

每个空位的形成能为 Δh 。相应地，这个过程自由能变化为 ΔG ，热焓的变化为 ΔH ，熵的变化为 ΔS ，则可以得到

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta h - T\Delta S \quad [1-1]$$

ΔS 由两部分组成：组态熵(或混合熵) ΔS_c 、振动熵 ΔS_v ，

于是[1-1]式可以写成

$$\Delta G = n\Delta h - T(\Delta S_c + \Delta S_v) \quad [1-2]$$



II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷 浓度

根据统计物理知识可知，组态熵可由下式得出：

$$S_c = k \ln W \quad [1-3]$$

式中 k 为玻耳兹曼常数， W 为缺陷可能出现的热力学概率。

热力学几率 W 是指 n 个空位在 $n+N$ 个晶格位置不同分布时排列总方式数，即

$$W = C_{N+n}^n = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad [1-4]$$



II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷 浓度

[1-4]代入[1-3]、再代入[1-2]，并在平衡时， $\partial\Delta G/\partial n = 0$ ，故[1-2]式有

$$\frac{\partial\Delta G}{\partial n} = \Delta h - T\Delta S_v - \frac{d[\ln \frac{(N+n)!}{N!n!}]}{dn} kT \quad [1-5]$$

$$= \Delta h - T\Delta S_v - \left[\frac{d \ln(N+n)!}{dn} - \frac{d \ln N!}{dn} - \frac{d \ln n!}{dn} \right] kT$$

$$= \Delta h - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n}$$

$$= 0 \quad [1-6]$$

根据斯特令(String)近似公式，当 $x \gg 1$ 时， $\ln x! = x \ln x - x$ ，
即： $d(\ln x!)/dx = \ln x$



II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷浓度

由[1-6]式得：（注意 $n \ll N$ ）

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left(-\frac{\Delta h - T\Delta S_f}{kT}\right)$$



$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

[1-7]

式中的 ΔG_f 是缺陷形成自由焓，在此可以近似地视作不随温度变化的常数。

n/N 为热缺陷浓度，随温度升高而呈指数增加。



II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷 浓度

在离子晶体中，必须考虑正、负离子点缺陷成对出现，如 Frenkel 缺陷或 Schottky 缺陷。

因此推导过程中应该考虑正离子数 n_M 和负离子数 n_X 。这种情况下，微观状态数由于正负离子同时出现，应该写成 $W = W_M \times W_X$ ，最终得到

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT}\right) \quad [1-8]$$



II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷浓度

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT}\right)$$

影响热缺陷浓度的因素

- [1] 温度：热缺陷浓度随温度的升高呈指数增加；
- [2] 缺陷形成能：温度不变，缺陷浓度随缺陷形成能的升高而下降。

- ❖ 同一晶体中，形成Schottky 缺陷与Frenkel 缺陷的能量（缺陷形成能）往往存在很大的差别。
- ❖ Schottky缺陷形成的能量小于Frenkel 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。



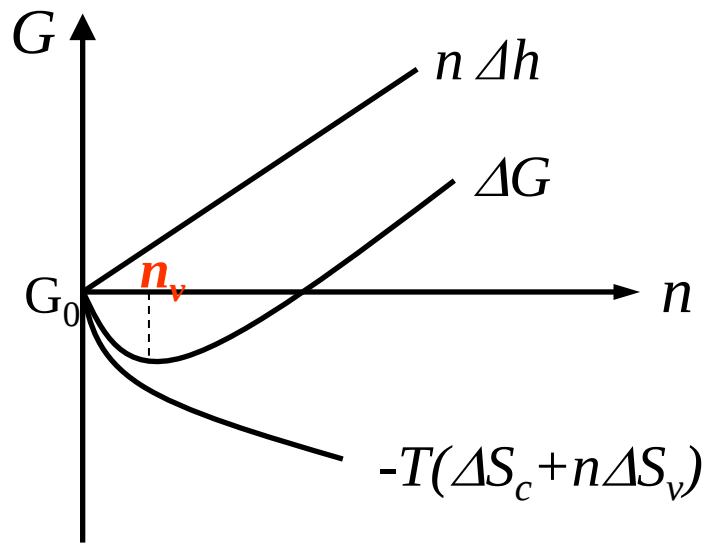
II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷 浓度

空位是一种热力学平衡缺陷，即一定温度下，晶体中总会有一定浓度的空位缺陷存在，这时体系的能量处于最低状态。

也就是说：

具有平衡缺陷浓度的晶体比理想晶体在热力学上更稳定。



点缺陷浓度与晶体自由能关系示意图

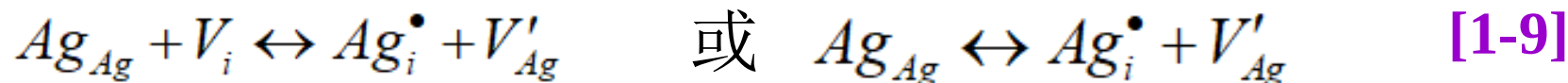


II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷 浓度

举例说明——Frenkel缺陷

如AgBr晶体中，适当的温度下， Ag^+ 亚晶格上会形成Frenkel缺陷空位：



根据质量平衡原则，在平衡时，有(平衡常数为K)：

$$K = \frac{[\text{Ag}_i^\bullet][V'_{\text{Ag}}]}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}][V_i]} \quad \text{或} \quad K = \frac{[\text{Ag}_i^\bullet][V'_{\text{Ag}}]}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}]} \quad [1-10]$$

$[V'_{\text{Ag}}] = n_v/N$ 为Ag离子空位浓度。其他类似。

某个晶胞，由于某原因变成几个更小的、具有晶体周期单元特性的小晶胞，那原来的晶胞的及称为超晶胞（超晶格superlattice），小的晶胞则称为亚晶胞(亚晶格 sublattice)。

II、晶体中的热缺陷

2.2 热缺陷浓度

举例说明——Frenkel缺陷

当缺陷浓度很小时, $[Ag_{Ag}] \approx 1$ 和 $[V_i] \approx 1$

因为间隙原子与空位成对出现, 故有 $[Ag_i^\bullet] = [V'_{Ag}]$

所以, 结合[1-8]式, 可为:

$$K = [Ag_i^\bullet]^2 = A \exp(-\Delta G_F / kT) \quad [1-11]$$

$$[Ag_i^\bullet] = A \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad [1-12]$$

ΔG_F 为形成一个弗仑克尔缺陷的自由能



III、杂质缺陷

- **杂质缺陷**是由外来杂质的引入所产生缺陷，亦称为组成缺陷或非本征缺陷。
- 杂质缺陷有 **置换型缺陷、间隙型缺陷**。
- **特征**：如果杂质的含量在固溶体的固溶度范围内，则杂质缺陷的浓度与温度无关。这与热缺陷是不同的。
- **对材料性能的影响**：由于外来杂质的影响使材料原有性质发生改变(如周期性势场、晶格畸变、价态、物理性质等)。
- **如在陶瓷材料及半导体材料中，为了得到特定性能的材料，往往有意添加杂质**。这些外来杂质常常可以替代的方式存在于点阵中，也可以存在于点阵的间隙位置。



IV、电子与空穴

在理想晶体中不存在杂质和缺陷。

➤ 在0K时，该晶体中的电子均位于最低能级。根据能带理论，此时，价带中的能级完全被电子占据，导带中没有电子。

➤ 在 $T > 0K$ 时，一些电子被激发到导带的能级中，同时，价带中原来被电子占据的轨道就没有了电子而表现为可移动的正电荷，即空穴(electron hole)。

导带

禁带

价带



IV、电子与空穴

- 一个电子由价带进入导带，同时在价带中产生一个空穴，即产生一个电子-空穴对，其所需的能量相当于禁带宽度的能量 E_g 。
- 反之，也可能发生导带中的电子返回价带空穴处，发生电子-空穴复合。
- 在平衡时，电子-空穴对的产生和复合的速度相等。因此，在一定的温度下，导带中的电子浓度是一定的，等于价带中的空穴浓度。

导带

禁带

价带

无杂质的本征半导体常呈现以上现象，产生本征导电。



IV、电子与空穴

- 在实际晶体中总是含有微量杂质的，并且在研究和使用半导体材料时，人们总是有意地在半导体中掺入一定量的杂质。
- 含有极微的杂质或点缺陷，可显著地导致晶体中电子或空穴的产生，改变半导体的能带结构，并决定着晶体中电子或空穴的浓度及运动，从而对晶体的半导体特性产生重大影响。

导带

禁带

价带

当晶体中存在点缺陷时，可能会提供哪些载流子、形成n型还是p型材料？以下举例说明。



IV、电子与空穴

[1] As-doped Ge

中性的 V_A 族元素(如As)的原子掺入锗的晶体中, 形成取代杂质缺陷 As_{Ge} 。

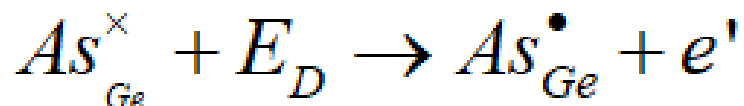
- As的价电子(5个)比Ge(4个)多一个电子, 其中4个价电子与周围的四个Ge原子的价电子形成共价键; 杂质缺陷 As_{Ge} 成为一个正电中心As离子和一个多余的价电子。
- 这个多余的电子虽然依然受到As原子实正电中心的束缚, 但是砷原子缺陷对该电子的势场(作用力或作用能)要比正常格点锗原子对其价电子的势场弱一些。因此杂质缺陷 As_{Ge} 对这个多余的电子的束缚并不太强。



IV、电子与空穴

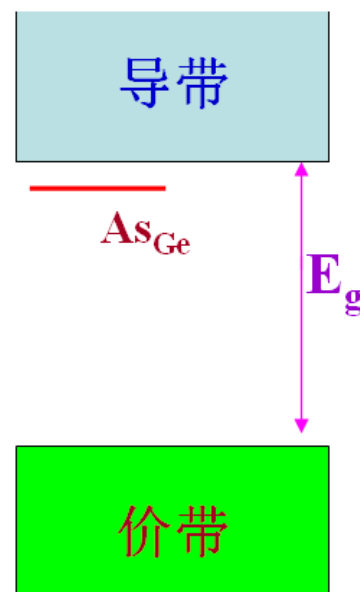
[1] As-doped Ge

即这个 As_{Ge} 缺陷处多余的电子的能量高于一般价带中的其他电子，其能级不在价带中。这个电子很容易受激发(如热激发)而电离并跃迁到导带中，形成准自由电子。因而，该准自由电子是在导带底以下的禁带中的某个能级位置，如图。其过程可表示为(E_D 为激发能(即施主能级), 0.0127 eV):



As_{Ge} 是一个能为体系给出电子的缺陷，叫施主缺陷(donor defect)，它所在的能级为施主能级。

这种掺杂半导体中的载流子为电子，是一种n型半导体。

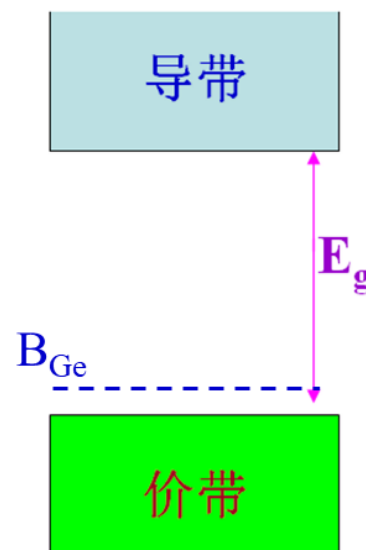
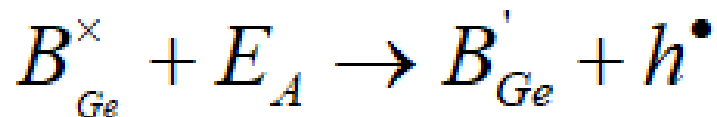


IV、电子与空穴

[2] B-doped Ge

当把III族元素硼(B)掺入Ge中，B原子只有3个价电子，与邻近的Ge原子形成共价键时(sp³杂化键轨道)，尚缺一个电子，即还有一个空轨道，或者说杂质缺陷的负电中心B_{Ge}束缚着一个带正电荷的空穴。

点缺陷B_{Ge}电离时，把一个空穴电离到价带中，其电离方程式为(E_A为空穴电离能(即受主能级))：



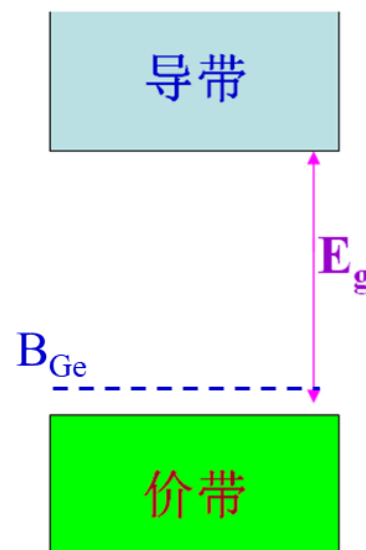
IV、电子与空穴

[2] B-doped Ge

B_{Ge} 缺陷的局域能级位于价带顶之上的禁带中，电离导致Ge的价带上缺少了一个电子而出现一个空穴，而B原子接受了一个电子成为负离子。

这类杂质能接受电子而被成为受主(acceptor)。

含有受主缺陷的半导体为p型半导体，其载流子为空穴。



V、非化学计量缺陷

组成化合物的原子或离子一般具有固定的计量比。具有确定组成、符合化合价规则而且各种元素的原子互成简单整数比的化合物称为**化学计量化合物(stoichiometric compound)**。

一些化合物的化学组成会明显地随着环境的气氛和压力的变化而发生组成偏离化学计量的现象。其各元素的原子（或离子）组成可以一定的比例范围内波动，它们的组成不符合化合价规则、不服从组成定律、不能用简单整数来表示，这类化合物称为**非化学计量化合物(nonstoichiometric compound)**。

这种偏离化学计量而产生的晶体缺陷称为**非化学计量缺陷**。



V、非化学计量缺陷

特点:

- 某些化学组成随环境气氛的性质及其分压大小而变化, 如还原气氛中形成的 TiO_{2-x} ;
- 其形成需要存在多价态元素组分(如过渡金属氧化物);
- 不同种类的离子或原子数之比不能用简单整数表示, 如 Fe_{1-x}O 、 SnO_{2-x} 等。

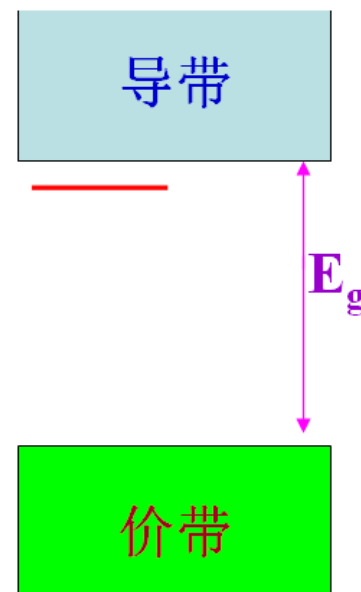
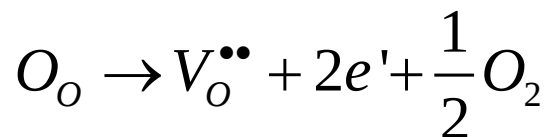
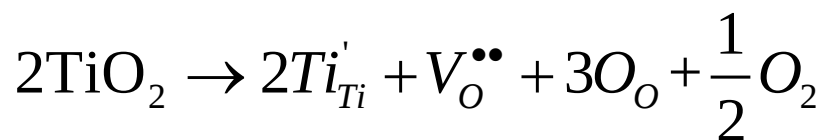
在氧化物半导体中, 非化学计量结构缺陷使晶体的导带中出现电子或价带中出现空穴, 生成n型半导体或p型半导体。



V、非化学计量缺陷

如：还原气氛中产生的 TiO_{2-x} ，晶体结构中出现氧离子空位，为保持电中性，部分钛离子由4+价变成3+价。

氧离子的缺失使部分被电离的钛外层电子得以保留(Ti^{3+})，可以看做是氧化钛晶体的导带存在电子，形成n型半导体。



VI、缺陷化学反应

6.1 点缺陷化学反应方程式

缺陷反应的位置增殖(包括负增殖)

A、能引起位置变化的缺陷：空位(V_M)、置换杂质原子(不等价)(M_X 、 X_M)、表面位置(M_S)等。在正常格点上，会引起位置变化。

如：形成Schottky缺陷时增加了位置数目；

当表面原子迁移到内部与空位复合时，则减少了位置数目(M_M 、 X_X)。

B、不发生位置增殖的缺陷： e' ， h' ， M_i 等。它们不在正常格点上，不引起位置变化。



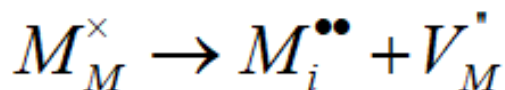
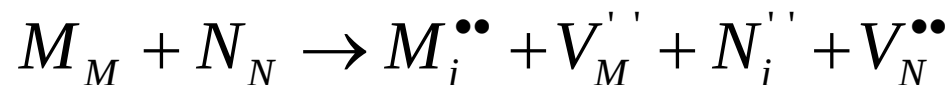
VI、缺陷化学反应

6.1 点缺陷化学反应方程式--基本类型

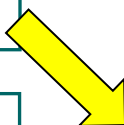
Frenkel缺陷



具有Frenkel缺陷的化合物 $M^{2+}N^{2-}$ (等浓度的晶格空位和间隙原子的缺陷)。



Schottky缺陷



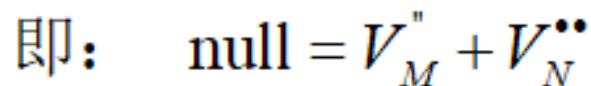
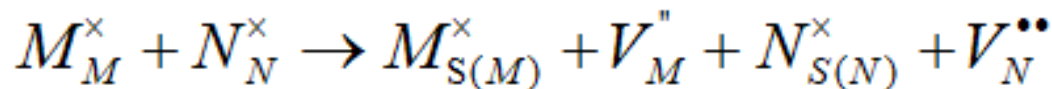
缺陷的缔合

反结构缺陷

杂质缺陷

非化学计量

具有Schottky缺陷的化合物 $M^{2+}N^{2-}$



VI、缺陷化学反应

6.1 点缺陷化学反应方程式--基本类型

Frenkel 缺陷

Schottky 缺陷

缺陷的缔合



在有Schottky缺陷和Frenkel缺陷的晶体中，有效电荷符号相反的点缺陷间产生缔合作用。对于离子晶体 $M^{2+}N^{2-}$ ，可能产生空位缔合：
$$V_M'' + V_N^{\bullet\bullet} \rightarrow (V_M'' V_N^{\bullet\bullet})$$

缺陷浓度愈大，各缺陷处于相应格点几率增大，带异号电荷缺陷之间的缔合几率增大；两缺陷之间距离愈近，愈易缔合；温度愈高，缔合缺陷浓度愈小。

空位和空位之间，置换杂质和空位或填隙原子之间以及一对以上的缺陷之间也可形成缔合中心。

相同的缺陷也可聚集在一起形成簇。

如，半导体掺杂有一个合适的量，掺杂量过多，反而会增加电阻。

VI、缺陷化学反应

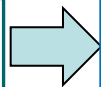
6.1 点缺陷化学反应方程式--基本类型

Frenkel缺陷

Schottky缺陷

缺陷的缔合

反结构缺陷

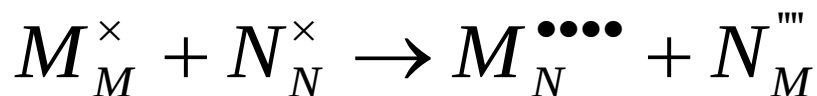


杂质缺陷

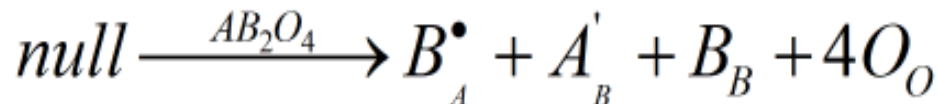
非化学计量

反结构缺陷一般只存在电负性差别较小的金属间化合物材料中；在无机非金属材料中，当两不同晶格位置的离子半径相差不大时，也可能发生，如 AB_2O_4 尖晶石结构。

化合物 $M^{2+}N^{2-}$:



AB_2O_4 尖晶石:



VI、缺陷化学反应

6.1 点缺陷化学反应方程式--基本类型

Frenkel 缺陷

Schottky 缺陷

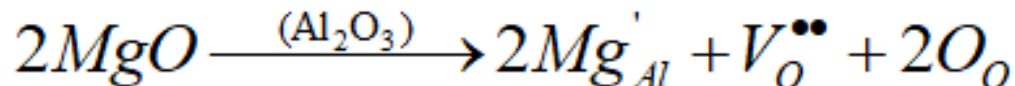
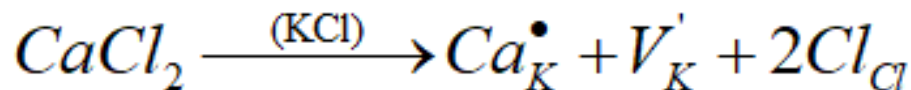
缺陷的缔合

反结构缺陷

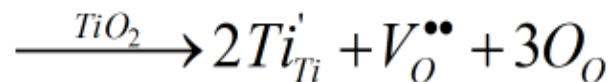
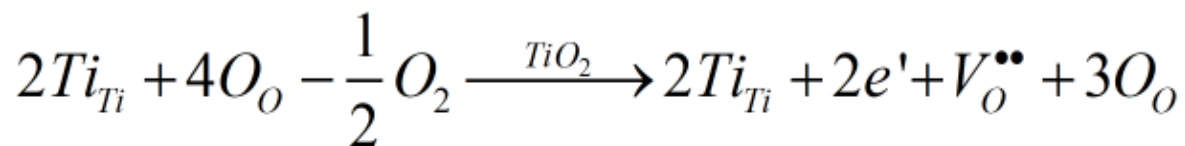
杂质缺陷

非化学计量

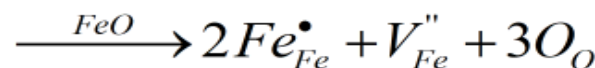
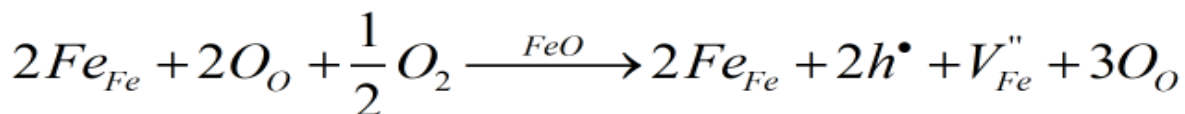
外来杂质引起的缺陷 —— 固溶体



还原气氛中的TiO₂



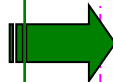
氧化气氛中的FeO



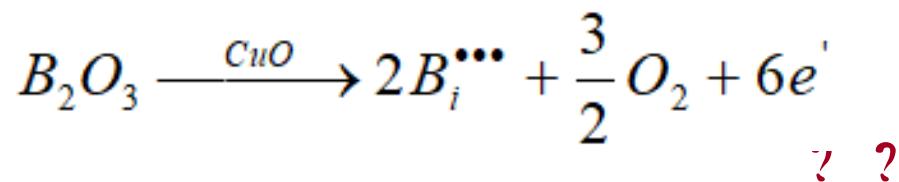
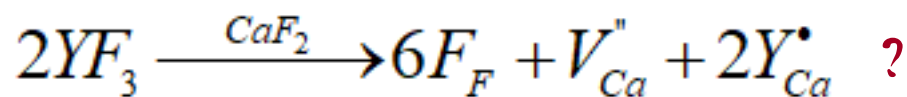
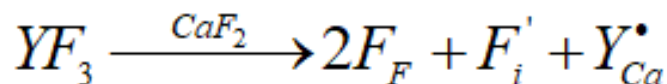
VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体



杂质离子进入间隙位置时，会引起晶体结构中局部电价的不平衡，这可以通过生成空位或产生部分置换来满足电中性条件。如：



异价置换固溶体

混合置换固溶体

间隙型固溶体的形成，一般都能使主晶体的晶胞参数增大，但增大到一定程度时，固溶体变得不稳定而形成分相。



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

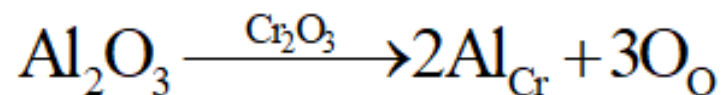
等价置换固溶体



异价置换固溶体

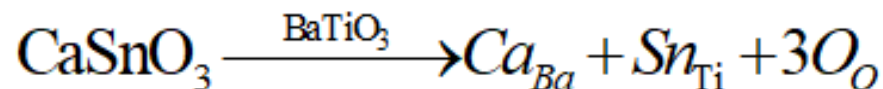
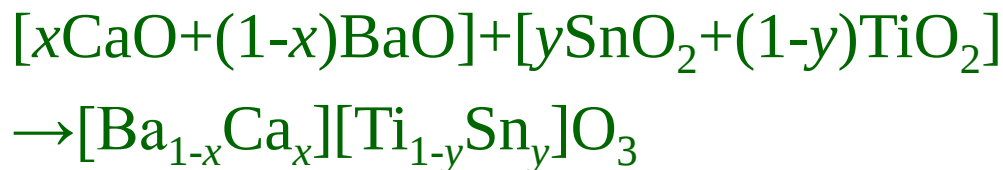
混合置换固溶体

Al_2O_3 固溶进入 Cr_2O_3



复合钙钛矿型固溶体,

如 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$



VI、缺陷化学反应

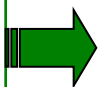
6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

等价置换固溶体

异价置换固溶体

混合置换固溶体



空位机制

填隙机制

变价机制

补偿机制



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

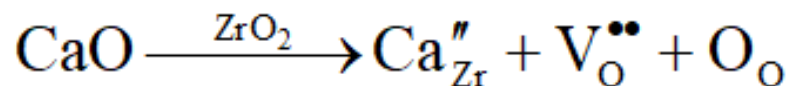
等价置换固溶体

异价置换固溶体

混合置换固溶体

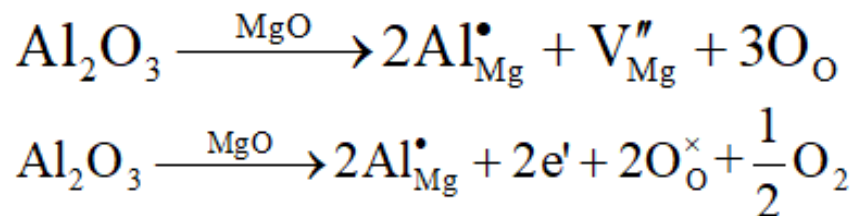
空位机制

A: 低价阳离子置换高价阳离子,
其占据了主晶体中高价离子的格点, 且带入的氧离子比主晶格离子的少, 造成氧离子不足、产生氧空位并补偿至电中性。



B: 高价阳离子置换低价阳离子,
与A相反, 导致氧过剩(当阳离子与氧离子的结合能明显大或环境氧压较高)和阳离子不足, 为满足位置和电中性, 产生阳离子空位。

或



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

等价置换固溶体

异价置换固溶体

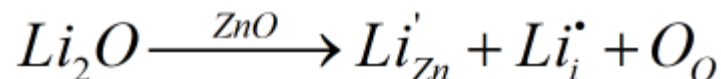
混合置换固溶体

间隙机制

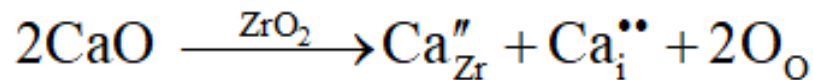
(尺寸较大的离子相对难形成间隙!!)

A、低价阳离子置换高价阳离子,

当离子半径较小时, 可以进行:



在某些特殊情况下, 大离子也可能存在于间隙位置, 但这类情况很少。一般不要考虑这种反应。如在高温(2073 K)时把CaO加入到ZrO₂中, 当掺入量很低时, 可能造成阳离子间隙 (Ca²⁺离子较大):



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

等价置换固溶体

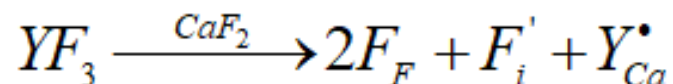
异价置换固溶体

混合置换固溶体

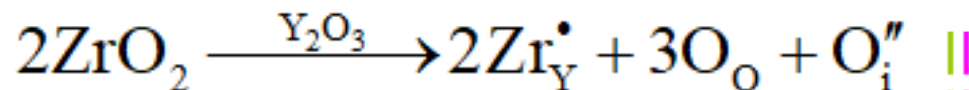
间隙机制

(尺寸较大的离子相对难形成间隙!!)

B、高价阳离子置换低价阳离子,



如将 ZrO_2 融入到 Y_2O_3 中, 可形成氧离子间隙(但式中置换型缺陷的浓度是间隙型的2倍, 所以一般认为生成的是置换固溶体, 且阴离子尺寸明显大。该反应也难以进行, 除非是高压氧环境):



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

等价置换固溶体

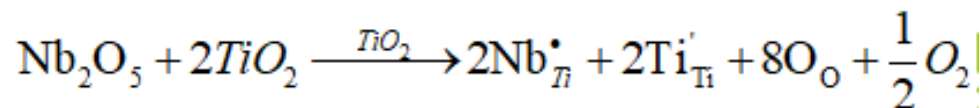
异价置换固溶体

混合置换固溶体

变价机制

如果形成固溶体的金属元素中有1种或2种是可变价的(如具有未填满的次外层d电子的过渡金属等), 则可以通过变价的形式满足电中性条件, 而不出现间隙或空位缺陷。

如, 在 TiO_2 中引入高价的 Nb_2O_5 时, 可能出现Ti离子的变价方式:



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

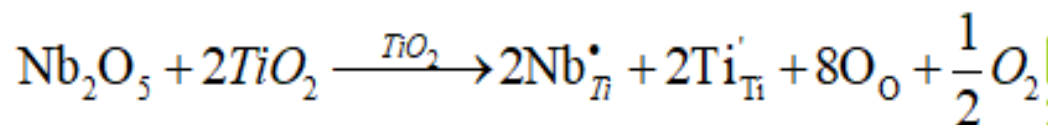
间隙型固溶体

等价置换固溶体

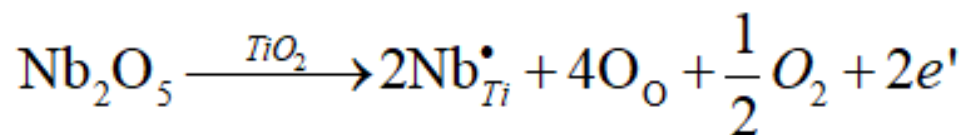
异价置换固溶体

混合置换固溶体

变价机制



一般地，高价离子置换低价离子，如上式中所形成的 $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$ 缺陷可通过Ti的3d电子构成的导带来补偿(Ti_{Ti}')，所以上式可简化为：



建议更多采用这种形式，以便于理解



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

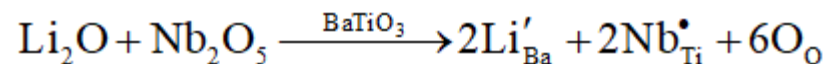
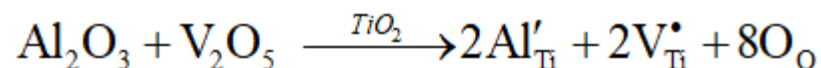
等价置换固溶体

异价置换固溶体

混合置换固溶体

补偿机制

对于某种氧化物，即使主晶体本身是可变化的，如果同时溶入半径相当、化学价和数目相应的高价和低价的两种氧化物，即可形成补偿型置换固溶体，而不会出现变价、间隙或空位等。



VI、缺陷化学反应

6.2 形成固溶体的缺陷反应

间隙型固溶体

等价置换固溶体

异价置换固溶体

混合置换固溶体



在氧化铝中掺杂摩尔百分数分别为
0.5% 的 NiO 和 0.02% 的 Cr₂O₃, 制成
金₂ $2\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 是形成了
置₂ $2\text{Ni}'_{\text{Al}} + 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 5\text{O}_{\text{O}} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$



VII、非化学计量化合物

7.1 非化学计量化合物的含义

非化学计量化合物的特点

- 非化学计量化合物内部缺陷的产生及浓度往往与环境（气氛性质、温度、压力）有关；
- 它们呈现很宽的组成范围，并且组成与具体结构之间没有简单的对应关系。
- 从点阵结构上看，偏离值可能很小，不能用常规的化学分析、XRD等觉察出来，但化合物的光学、电学或磁学性质能明显呈现。
- 易发生在具有可变价态的阳离子组成的化合物中，可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体；
- 非化学计量化合物通常是半导体。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

按晶体缺陷种类的不同，非化学计量化合物的几种类型：

阴离子空位型



由于负离子缺位，使金属离子过剩。

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型

- TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 CdO 等常会产生这种缺陷，分子式可写为 TiO_{2-x} 、 ZrO_{2-x} 等。
- 产生原因是环境中缺氧、晶格中的氧逸出使晶体中出现了氧空位。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型



例如， TiO_2 中的 Ti-O 比为 1:2。

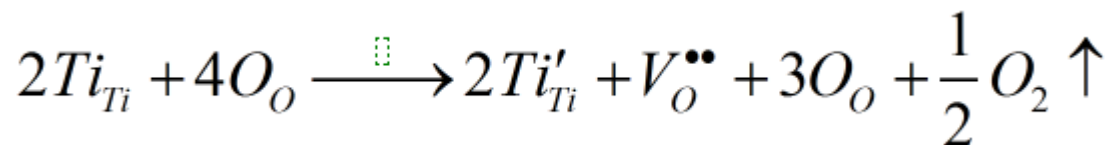
阴离子填隙型

阳离子空位型

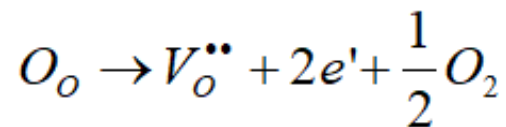
阳离子填隙型

但实际上，由于氧离子不足，在晶体中存在氧空位。 TiO_2 的非化学计量范围较大，可由 TiO 到 TiO_2 连续变化。

缺氧的 TiO_2 可以看作 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 氧化物的 SS，缺陷反应为：



缺陷反应可简写为：



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

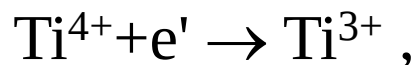


Ti'_{Ti} 是三价钛位于四价钛的位置上，这种离子变价现象总是和电子缺陷相联系的。

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型



电子 e 并不固定在一个特定的 Ti^{4+} 上。由于氧空位带有效正电荷，容易捕获电子，形成一种负离子空位和电子的缔合。可把 e 看作在负离子空位周围。

在电场激发下缔合电子可以迁移，形成电子导电，可以看做是n型半导体。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型



由于激发电子脱离氧空位的能量在可见光范围，因此，负离子空位和电子缔合体又称为F-色心。

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型

因为 TiO_2 晶体中F-色心的存在，晶体在氧化气氛下呈黄色或白色，而在还原气氛下转为蓝色甚至灰黑色。

F-色心还大量存在与碱金属卤化物上。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子缺位型

阳离子填隙型

阴离子填隙型

阳离子空位型

氧分压与空位浓度关系

由 $2Ti_{Ti} + 4O_o \longrightarrow 2Ti'_{Ti} + V_o^{\bullet\bullet} + 3O_o + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$

可简写成: $O_o \rightleftharpoons V_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2e'$

平衡常数 $K = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}][P_{O_2}]^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[O_o]}$

假定 $[O_o] \approx 1$, 又 $2[V_o^{\bullet\bullet}] = [e']$

$$K = 4[V_o^{\bullet\bullet}]^3 [P_{O_2}]^{\frac{1}{2}}$$

➡ $[V_o^{\bullet\bullet}] \propto [P_{O_2}]^{-\frac{1}{6}}$



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型



阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型

氧分压与空位浓度关系

1) TiO_2 的非化学计量对氧压力敏感，在还原 (或氧不足) 气氛中能形成 TiO_{2-x} 。

烧结时，氧分压不足会导致 $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 升高，得到灰黑色的 TiO_{2-x} ，n型半导体。

实际应用： TiO_2 材料如金红石质电容器在烧结时对氧分压是十分敏感的，如在强氧化气氛中烧结，获得金黄色介质材料。

2) $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$ ，电导率随氧分压升高而降低。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型



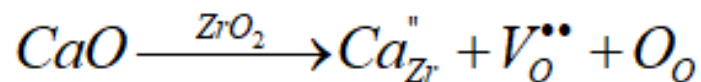
阴离子填隙型

阳离子空位型

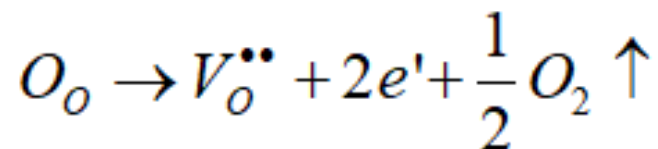
阳离子填隙型

与异质元素掺杂产生氧空位的关系

在CaO固溶到ZrO₂的缺陷反应中有：



而非化学计量阴离子缺陷的反应为：



这说明，非化学计量化合物实际上是异价不等数离子置换固溶体的一个特例。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

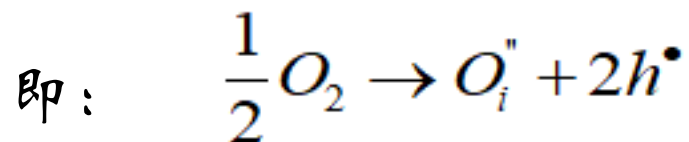
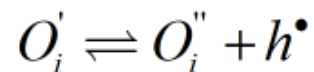
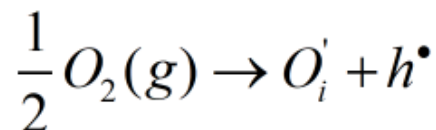
阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型

很少，因为阴离子一般大于阳离子。

由于结构中有阴离子过剩形成间隙阴离子。为保持电中性，结构中出现电子空穴，反应式为：



有化学平衡得：

$$[O_i''] \propto [P_{O_2}]^{1/6}$$


VII、非化学计量化合物

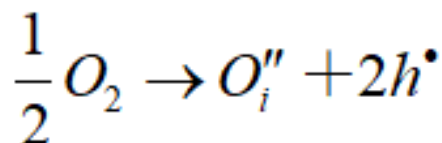
7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型



这过程可这样理解：气氛中与阴离子成分相同的 O_2 溶入化合物中，占据间隙位置；间隙氧原子在电离的同时，产生准自由电子空穴，保证整个晶体的电中性。

$h^\bullet$ 也不局限于特定的正离子，它在电场下运动，所以是p型半导体。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

阴离子填隙型

阳离子空位型

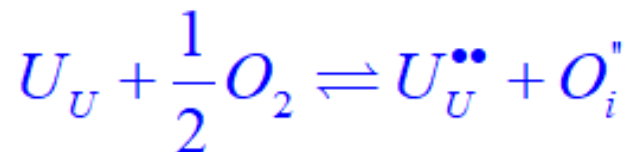
阳离子填隙型



如 UO_2 在氧化气氛中加热可产生 UO_{2+x} 。

可以看作 UO_3 在 UO_2 中的SS ($2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$)。
(即原有的 U^{4+} 离子得到两个正电或相当于失去2个电子<提供给了间隙氧离子?>, 电价升高形成 U^{6+} 离子)。

缺陷生成反应式:



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

阴离子填隙型

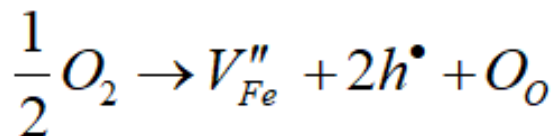
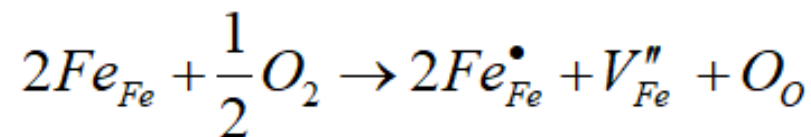
阳离子空位型

阳离子填隙型

如FeO, CuO, NiO, CoO, MnO, FeS等

Fe_{1-x}O可以看作是Fe₂O₃{即Fe_{2/3}O}在FeO中的固溶体，即Fe³⁺取代Fe²⁺。为了保持电中性，在正离子空位周围捕获h[•]，是p型半导体。

缺陷生成的反应为：



VII、非化学计量化合物

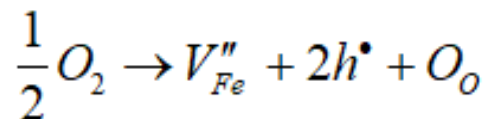
7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型



这个过程可以理解为：气氛中的氧溶入到FeO中、占据着正常晶格位置（相当于晶胞数增多了）；这样Fe:O的比例就不是1:1了，而是小于1。

假设不改变原来晶体结构，则相当于Fe离子少了<即产生Fe离子空位>。氧原子变成氧离子需要电子，只好由原有的Fe²⁺提供电子，使得Fe²⁺变成Fe³⁺、同时产生Fe空位。为了保持电中性，在形成V_{Fe}空位的同时，导致准自由电子空穴。



VII、非化学计量化合物

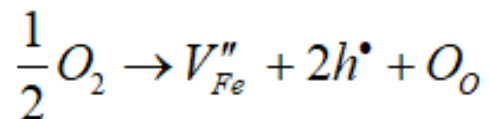
7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型



平衡常数: $K = \frac{[O_O][V_{Fe}''] [h^{\bullet}]^2}{[P_{O_2}]^{1/2}}$

其中 $[O_O]=1; \quad 2[V_{Fe}''] = [h^{\bullet}]$

$\Rightarrow [V_{Fe}''] \propto [P_{O_2}]^{1/6}$

氧分压增大，导致带负电铁离子空位的浓度增加、空穴浓度增大、电导率增大（p性半导体）；V-色心浓度增加。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型



过剩的金属离子进入间隙位置，相应数目的准自由电子被束缚于间隙位置的金属离子周围。

为了保持整体电中性，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。

Zn_{1+x}O 和 Cd_{1+x}O 属于这种类型。

例如 ZnO 在锌蒸汽（或还原气氛）中加热，颜色会逐渐加深，就是形成这种缺陷的缘故。



VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

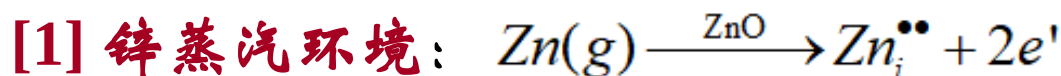
阴离子空位型

阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型

Zn完全电离为 Zn^{2+} ，缺陷反应可写成：

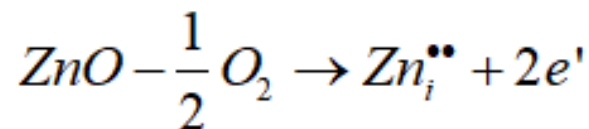


间隙锌离子的浓度与锌蒸汽的关系为：

$$K = \frac{[Zn_i^{\bullet\bullet}][e']^2}{[P_{Zn}]}$$

➡ $[Zn_i^{\bullet\bullet}] \propto [P_{Zn}]^{1/3}$

[2] 氧不足条件：（晶胞数量减少了？）



得：

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

➡ $[Zn_i^{\bullet\bullet}] \propto [P_{O_2}]^{-1/6}$

VII、非化学计量化合物

7.2 非化学计量化合物的类型

阴离子空位型

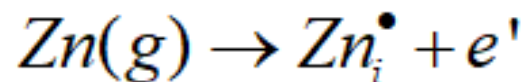
阴离子填隙型

阳离子空位型

阳离子填隙型



如果锌蒸汽进入晶体后，Zn原子的离子化程度不足，缺陷反应可写成：



平衡常数：

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

得：

$$[\text{Zn}_i^\bullet] \propto [P_{\text{Zn}}]^{1/2}$$



$$[\text{Zn}_i^\bullet] \propto [P_{\text{O}_2}]^{-1/4}$$

这种方式叫单电荷填隙锌模型。

相应地，前一种为双电荷填隙锌模型

