八：晶体中缺陷的平衡

Thursday, March 19, 2020 2:03 AM

1. 处理化合物晶体中点缺陷平衡问题步骤及方法：
   a. 根据制备或热处理时的工艺条件判断可能产生的缺陷，并书写出所产生却显得缺陷化学反应式；
   b. 依缺陷反应式写出相应的质量作用定律表达式；
   c. 写出相应条件下的电中性方程并进行简化；
   d. 利用电中性方程和质量作用方程，推出缺陷浓度表达式及氧分压的关系；
   e. 讨论缺陷浓度与T, P_{0_2}以及杂志浓度的关系；

   注意：

   化学质量作用定律：$aA + bB = cC + dD$

   反应的平衡常数：$k = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
2. 满足化学计量比组成的氧化物晶体中的缺陷平衡：

   满足化学计量比组成的MO晶体中的固有缺陷类型分别为弗伦克尔缺陷、反弗伦克尔缺陷、肖特基缺陷和反肖特基缺陷等；
   a. 写出缺陷化学反应式：
      i. 弗伦克尔缺陷：
         $M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V_M^{''}$
      ii. 反弗伦克尔缺陷：
         $X_X^{\times} \leftrightharpoons X_i^{''} + V_X^{\cdot\cdot}$
      iii. 肖特基缺陷：
         $0 \leftrightharpoons V_M^{''} + V_X^{\cdot\cdot}$
      iv. 反肖特基缺陷：
         $M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + X_i^{''}$
   b. 根据质量作用定律：
      i. 弗伦克尔缺陷：
         $K_F = [M_i^{\cdot\cdot}][V_M^{''}]$
      ii. 反弗伦克尔缺陷：
         $K_F' = [O_i^{''}][V_O^{\cdot\cdot}]$
      iii. 肖特基缺陷：
         $K_S = [V_M^{''}][V_X^{\cdot\cdot}]$
      iv. 反肖特基缺陷：
         $K_S' = [M_i^{\cdot\cdot}][O_i^{''}]$
   c. 电中性条件(晶体有严格的化学计量比组成，且不含杂质)：
      i. 弗伦克尔缺陷：
         $[M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M^{''}] = K_F^{\frac{1}{2}}$
      ii. 反弗伦克尔缺陷：
         $[O_i^{''}] = [V_O^{\cdot\cdot}] = K_F'^{\frac{1}{2}}$
      iii. 肖特基缺陷：
         $[V_M^{''}] = [V_X^{\cdot\cdot}] = K_S^{\frac{1}{2}}$
      iv. 反肖特基缺陷：
         $[M_i^{\cdot\cdot}] = [O_i^{''}] = K_S'^{\frac{1}{2}}$

d. 结论：

在无外来杂质且满足化学计量比组成的氧化物晶体中，缺陷的形成及其浓度与氧分压P_{O_2}和金属分压P_M无关。而且由于施主浓度与受主浓度相等，缺陷对电导无贡献。因此可以说晶体中虽然有缺陷也不一定会发生化学计量比偏离；

3. 具有非化学计量比组成的氧化物晶体中的缺陷平衡：

a. 写出缺陷反应方程式：

i. 金属过剩：

金属过剩型氧化物晶体，其主导原子缺陷通常是间隙金属离子；

典型的由ZnO等；

$$\begin{cases} MO \leftrightharpoons M_i^{\times} + \frac{1}{2}O_2(g) \\ M_i^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot} + \mathrm{e}'(\text{一次电离}) \\ M_i^{\cdot} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + e'(\textit{二次电离}) \end{cases}$$

ii. 氧缺位：

氧空位通常是由于晶体表面失氧造成的；

少数蒸汽压高的氧化物(例如PbO)，气相中的金属原子也可能进入体表面形成新的原子层，从而形成氧空位；

iii. 金属缺位：

一般是伴随气相中的氧原子进入晶体表面形成新的原子层而配位产生的；

iv. 氧过剩：

金属原子挥发或外来氧原子进入间隙形成的；

b. 根据质量作用定律：

i. 金属过剩：

$$\begin{cases} K_1 = [M_i^{\times}]P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \\ K_2 = \dfrac{[M_i^{\cdot}][e']}{[M_i^{\times}]} \\ K_3 = \dfrac{[M_i^{\cdot\cdot}][e']}{[M_i^{\cdot}]} \end{cases}$$

ii. 氧缺位：

Type equation here.

c. 电中性条件：

i. 金属过剩：

$$[e'] = [M_i^{\cdot}] + 2[M_i^{\cdot\cdot}]$$

1) 电子缺陷：

a) 低温区：

以单电离间隙金属离子为主；

$$[e'] = [M_i^{\cdot}] = (K_1K_2)^{\frac{1}{2}}P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

b) 高温区：

间隙金属离子全部电离；

$$[e'] = 2[M_i^{\cdot\cdot}] = (2K_1K_2K_3)^{\frac{1}{3}}P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

c) 中温区：

单电离和双电离间隙原子同时存在：

$[e'] = [M_i^{\cdot}] + 2[M_i^{\cdot\cdot}]$

$[e'] = [M_i] + 2[M_i^{\cdot\cdot}]$

$\Rightarrow [e']^3 = K_1 K_2 P_{O_2}^{\frac{1}{2}} (2K_3 + [e'])$

2) 原子缺位：

a) 中性间隙金属原子缺陷占优时：

$[M_i^{\times}] \gg [M_i^{\cdot}] + [M_i^{\cdot\cdot}]$

$\Rightarrow [M_i^{\times}] = K_1 P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$

b) 单电离间隙金属离子缺陷占优时：

$[M_i^{\cdot}] \gg [M_i^{\times}] + [M_i^{\cdot\cdot}]$

$\Rightarrow [M_i^{\cdot}] = (K_1 K_2)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$

c) 双电离间隙金属离子缺陷占优时：

$[M_i^{\cdot\cdot}] \gg [M_i^{\times}] + [M_i^{\cdot}]$

$[M_i^{\cdot\cdot}] = \left(\frac{1}{4} K_1 K_2 K_3\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$

d. 结论：

i. 金属过剩：

1) 电子缺陷：

a) 低温区：

电子浓度$[e']$与氧分压的$\left(-\frac{1}{4}\right)$次幂成正比；

b) 高温区：

电子浓度$[e']$与氧分压的$\left(-\frac{1}{6}\right)$次幂成正比；

c) 中温区：

电子浓度$[e']$与氧分压的$\left(-\frac{1}{5}\right)$次幂成正比；

2) 原子缺位：

a) 中性间隙金属原子缺陷占优时：

间隙金属原子浓度$[M_i^{\times}]$与氧分压的$(-\frac{1}{2})$次幂成正比；

b) 单电离间隙金属离子缺陷占优时：

间隙金属离子浓度$[M_i^{\cdot}]$与氧分压的$(-\frac{1}{4})$次幂成正比；

c) 双电离间隙金属离子缺陷占优时：

间隙金属离子浓度$[M_i^{\cdot\cdot}]$与氧分压的$(-\frac{1}{6})$次幂成正比；

4. 暂停在PPT13