九：杂质对氧化物晶体中缺陷平衡的影响

Tuesday, March 24, 2020 12:34 AM

1. 杂质对满足化学计量比组成的氧化物晶体中的缺陷平衡的影响：
   a. 固溶型杂质引入到具有弗伦克尔缺陷得MO氧化物中得情况：
      i. 高价掺杂：

$$M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V_M''$$
$$F_2O_3 \leftrightharpoons 2F_M^{\cdot} + V_M'' + 3O_O$$

由质量作用定律：

$$K_F = [M_i^{\cdot\cdot}] + [V_M'']$$
$$K = [F_M^{\cdot}]^2[V_M'']$$

电中性方程：

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

1) 极端情况1：杂质浓度远大于本征离子缺陷浓度；

$$[F_M^{\cdot}] = 2[V_M'']$$
$$or \quad [V_M''] = \frac{1}{2}[F_M^{\cdot}]$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = \frac{K_F}{[V_M'']} = \frac{2K_F}{[F_M^{\cdot}]}$$

2) 极端情况2：杂质浓度远小于本征离子缺陷浓度；

$$[M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M'']$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M''] = K_F^{\frac{1}{2}}$$

结论：当杂质浓度远小于本征离子浓度时，实际上杂质并没有起作用，仍以本征离子缺陷为主，当杂质浓度远大于本征离子浓度时，杂质浓度便控制了缺陷浓度；

      ii. 低价掺杂：

$$F_2O + M_M \leftrightharpoons 2F_M' + M_i^{\cdot\cdot} + O_O$$
$$M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V_M''$$

由质量作用定律：

$$K = [F_M']^2[M_i^{\cdot\cdot}]$$
$$K_F = [M_i^{\cdot\cdot}][V_M'']$$

电中性方程：

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

1) 极端情况1：杂质浓度远大于本征离子缺陷浓度；

$$[F_M'] = 2[M_i^{\cdot\cdot}]$$
$$or \quad [M_i^{\cdot\cdot}] = \frac{1}{2}[F_M']$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = \frac{K_F}{[V_M'']} = \frac{2K_F}{[F_M']}$$

2) 极端情况2：杂质浓度远小于本征离子缺陷浓度；

$$[M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M'']$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M''] = K_F^{\frac{1}{2}}$$

结论：当杂质浓度远小于本征离子浓度时，实际上杂质并没有起作用，仍以本征离子缺陷为主，当杂质浓度远大于本征离子浓度时，杂质浓度便控制了缺陷浓度；

      iii. 注意：

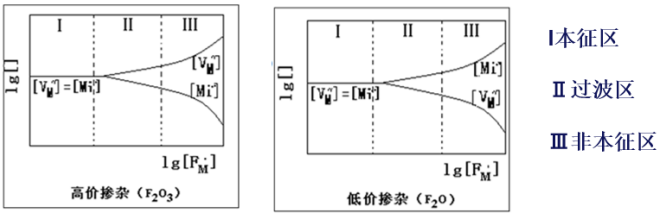
1) 晶格氧离开变为气相是形成非化学计量比得成因，上面没有考虑这个反应：

$$F_2O_3 \leftrightharpoons 2F_M^{\cdot} + 2e' + 2O_O + \frac{1}{2}O_2(g)$$

2) 电中性条件：

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

3) 结论：掺杂不对电子或空穴浓度产生影响，只影响M_i和V_M；



Ⅰ本征区

Ⅱ过波区

Ⅲ非本征区

iv.

1. PPT13注意加权项；
2. $$2F_2O_3 + M_i^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons 4F_M^{\cdot} + 2e' + M_M + 5O_O + \frac{1}{2}O_2(g)$$
3.