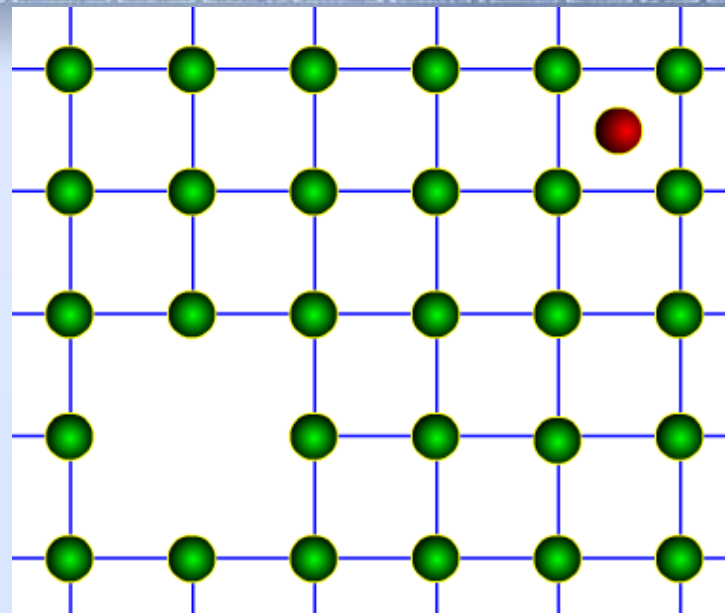


# 第三章 缺陷化学

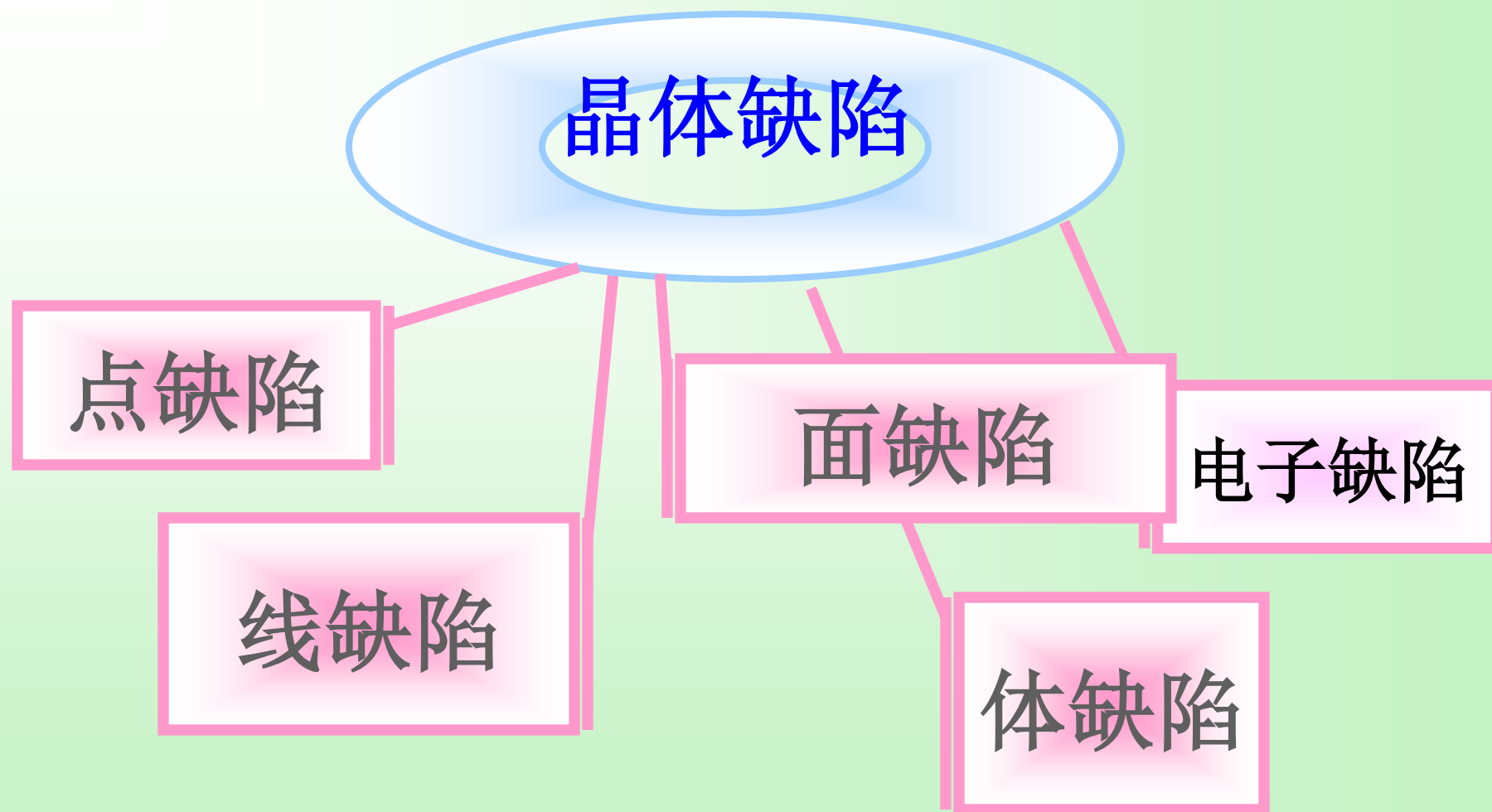


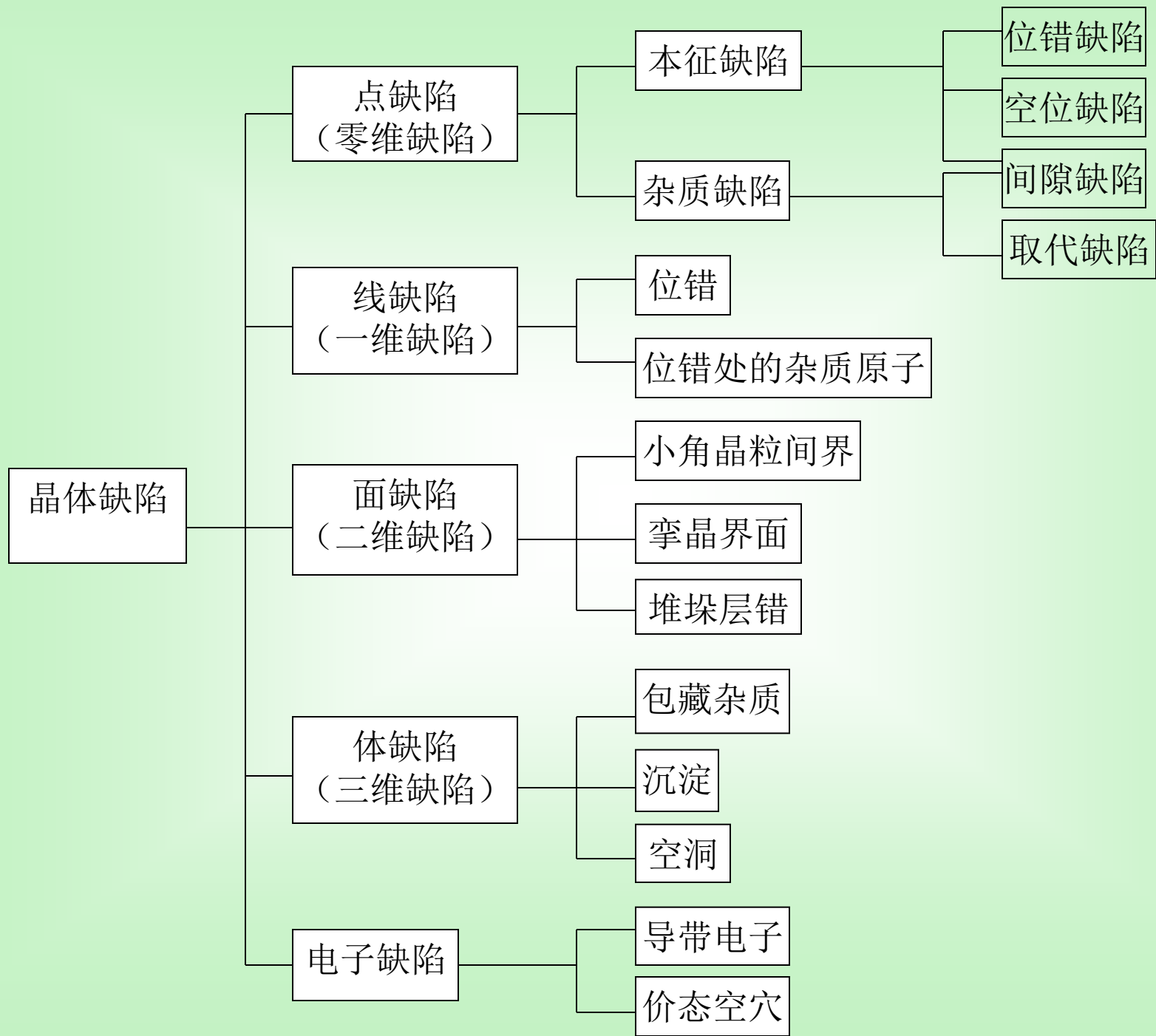
Defect Chemistry

# 本章内容

- § 3.1 缺陷化学基础
- § 3.2 缺陷化学反应
- § 3.3 非化学计量化合物
- § 3.4 缺陷与半导体
- § 3.5 材料与光的相互作用
- § 3.6 热电材料及应用

# § 3.1 晶体缺陷的分类

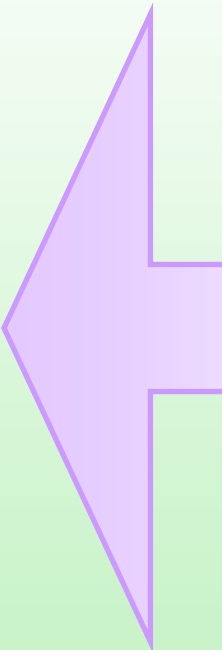




# § 3.1 点缺陷

## Point Defect

点缺陷  
(零维缺陷)



空位

间隙原子

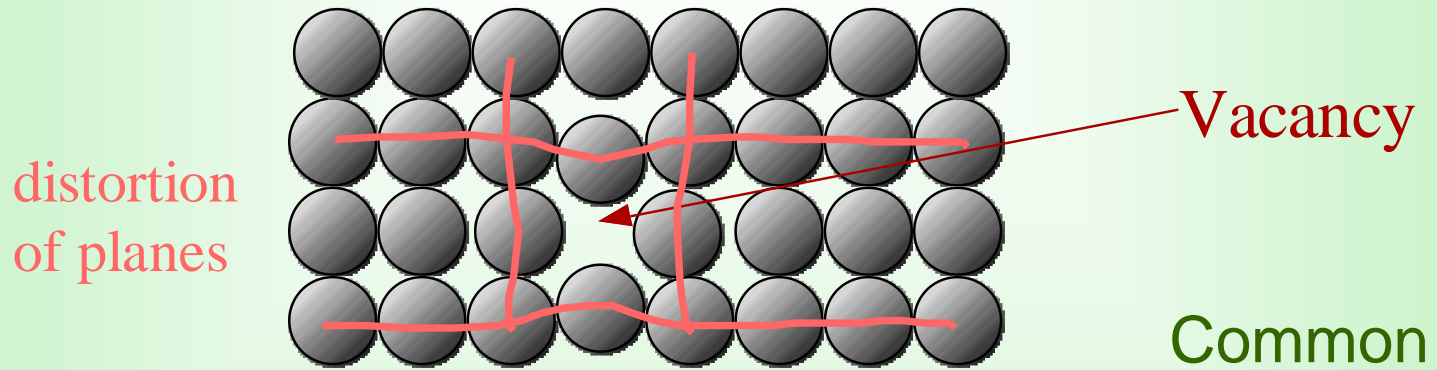
错位原子或离子

外来原子或离子

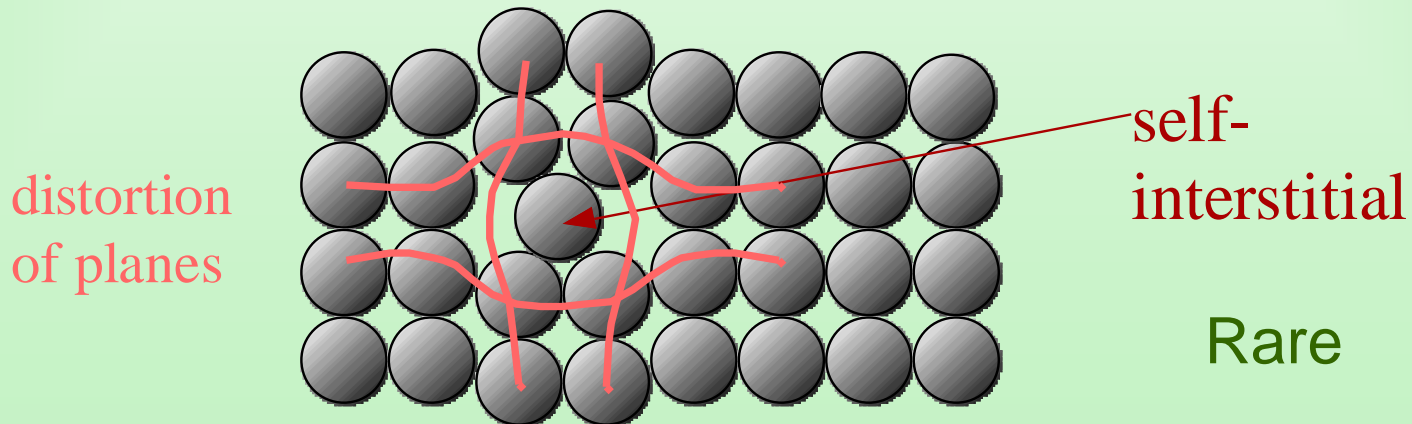
双空位等复合体

# 点缺陷

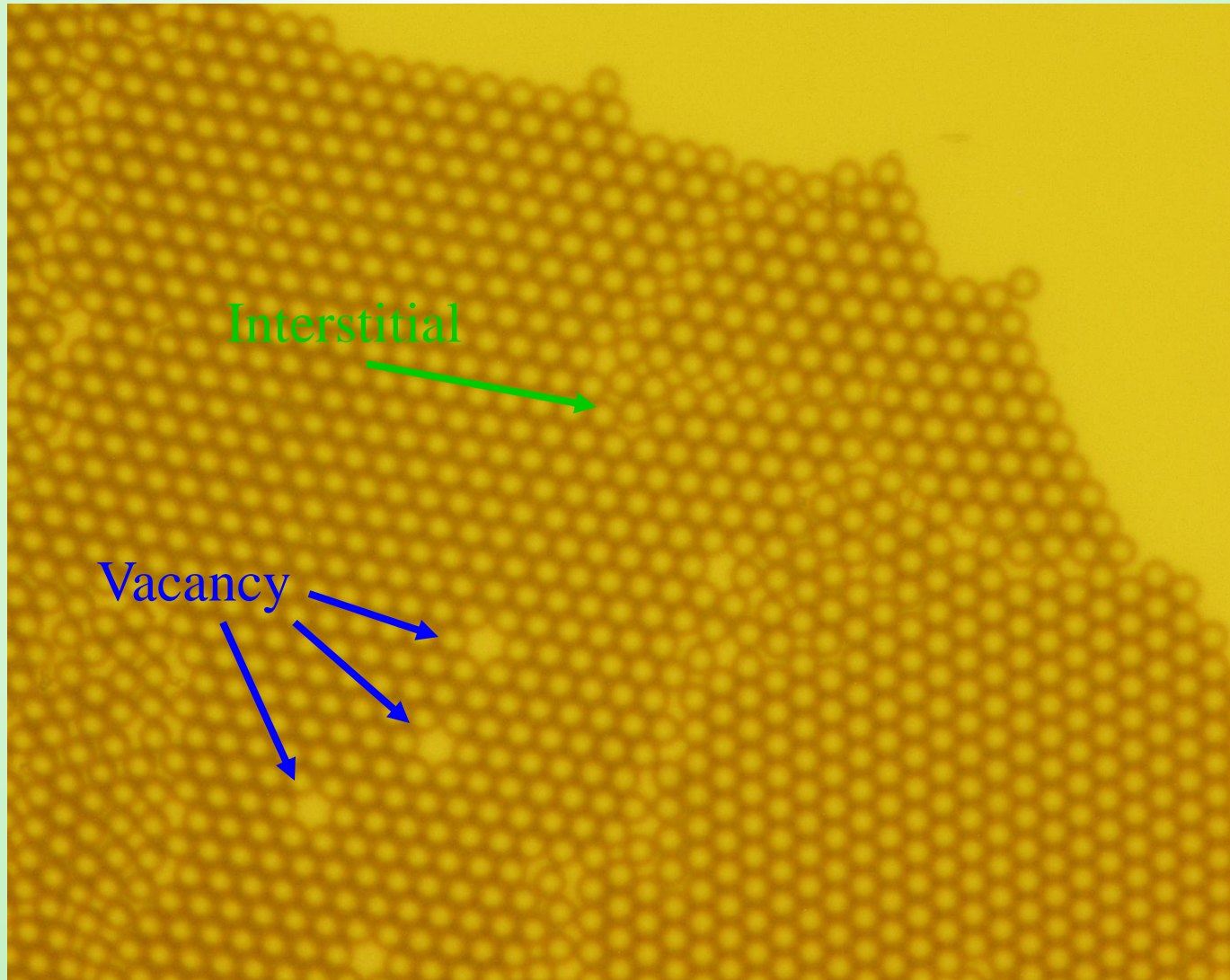
- **Vacancies:**  
-vacant atomic sites in a structure.



- **Self-Interstitials:**  
-"extra" atoms positioned between atomic sites.



# 缺陷图示





# 点缺陷形成热力学

为什么晶体中点缺陷不可避免:

a thermodynamic necessity...

**Approach:** 完整晶体与缺陷晶体的自由能表达式G;

the one with the lower (more negative G) wins...



# 完整晶体

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

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

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

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

# 缺陷晶体

形成一个缺陷的焓变 $h_d$ ，形成 $n_v$ 个缺陷的焓变为：

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

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

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 $\nu'$ . Thus

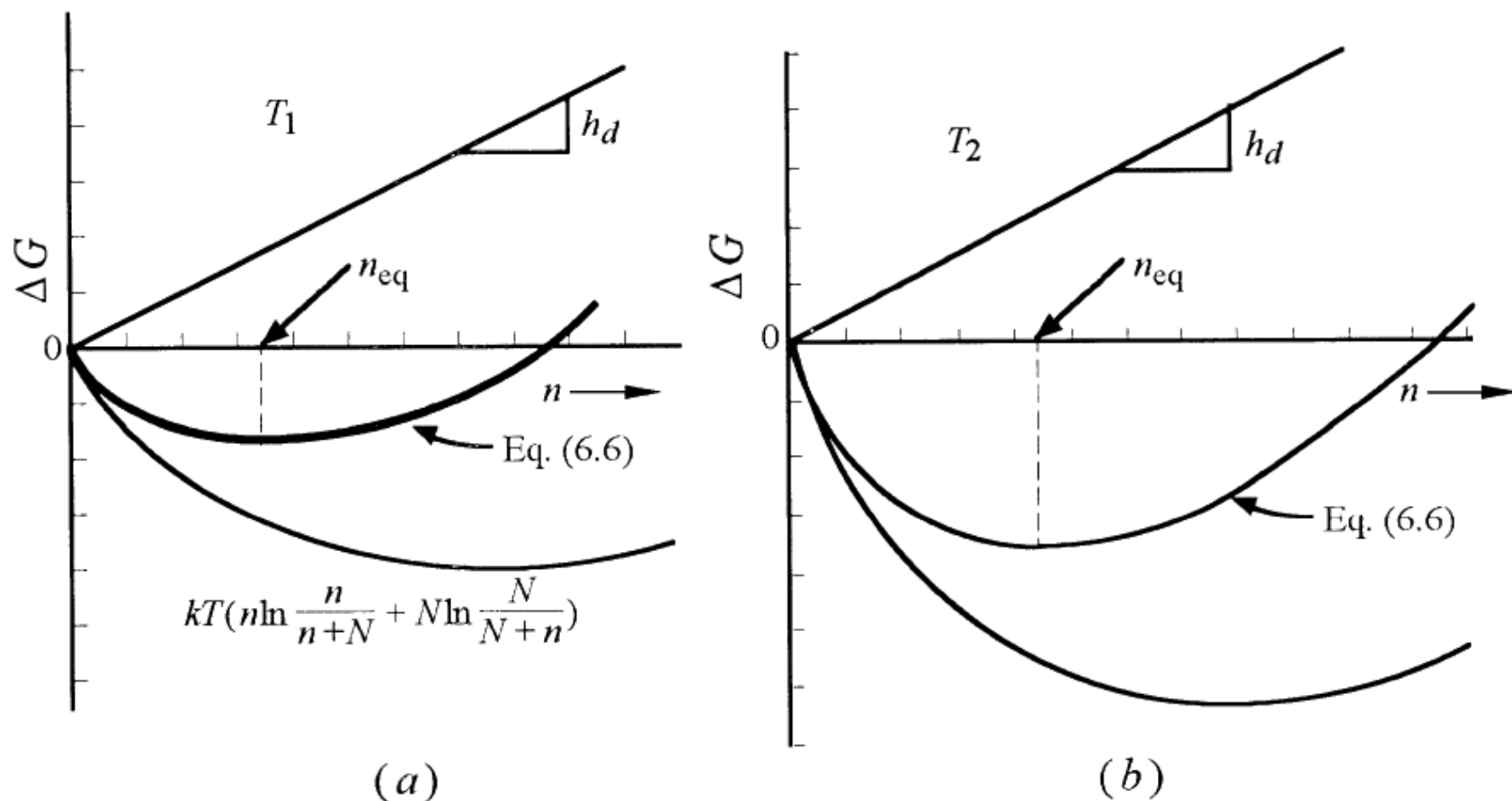
$$S_T = k(N - \zeta n_v) \left( \ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right) + n_v \zeta k \left( \ln \frac{kT}{h\nu'} + 1 \right)$$

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

- 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



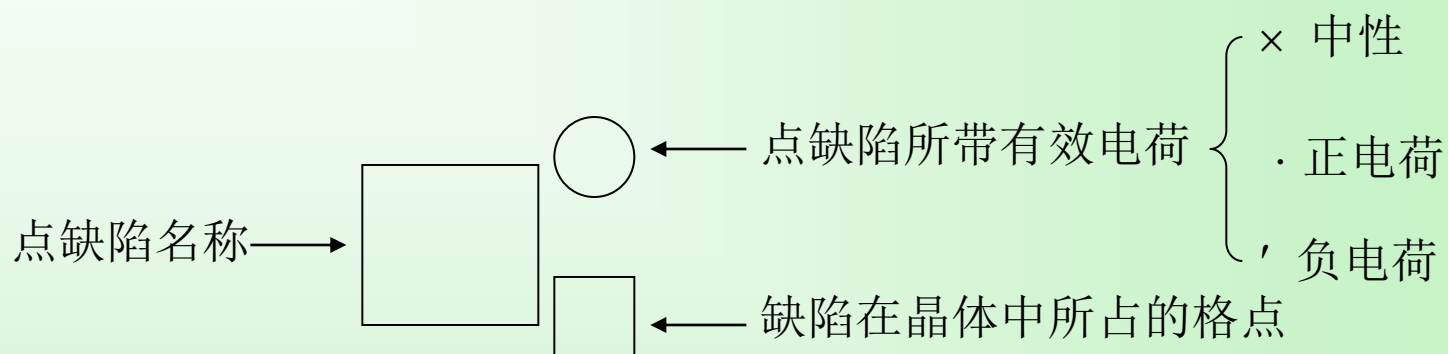
**Figure 6.2** (a) Free-energy change as a function of number of defects  $n_v$ . The top line represents the energy needed to create the defects. The lower curve is the free energy gained as a result of the configuration entropy. The centerline represents the sum of the two components [i.e., a plot of Eq. (6.6)], which clearly goes through a minimum. (b) Same plot as in (a) except at a higher temperature. Note that the equilibrium number of

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

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

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

# § 3.1 缺陷化学符号



## 3.1 化学缺陷符号

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



# 3.1 Kroger-Vink 记号

## 总结符号规则:

Max.  $C = \Pi$  的电价 -  $P$  上的电价  
( $V, i$  的电价 = 0)

缺陷种类: 缺陷原子  $M$   
或空位  $V$

$\Pi_P C$

有效电荷数

{  
' 负电荷  
· 正电荷  
( $x$  中性)

缺陷位置 ( $i$  间隙)

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。

# 缺陷化学反应

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


## ◆ 四个规则:

对于缺陷反应式  $\Pi_P^C$

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

■ 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;

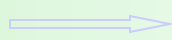
• 不发生格点增殖的缺陷有:  $e'$ 、 $h^\bullet$ 、 $M_i$ 、 $X_i$ 等

# 3.1 本征缺陷 intrinsic point defects

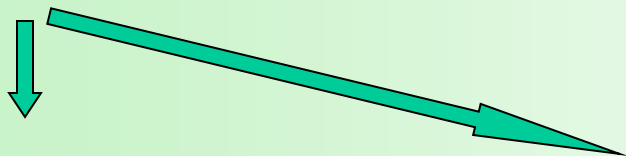
T ↑ E ↑ 热起伏(涨落) ↑

$$E_{\text{原子}} > E_{\text{平均}}$$

原子脱离其平衡位置

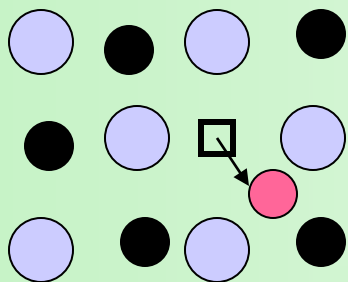


在原来位置上产生一个空位



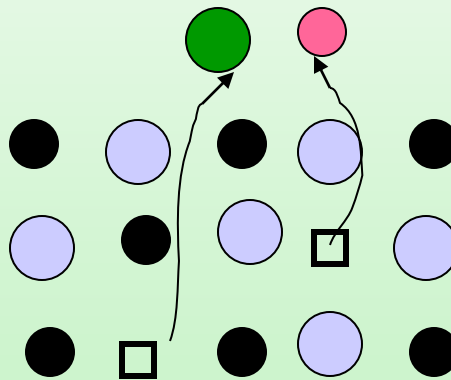
① 间隙位置 (结构空隙大)

**MX:**



Frenkel 缺陷

② 表面位置 (间隙小/结构紧凑)



Schottky 缺陷

## • 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 (∵ 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:

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

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。

- 无外界干扰  $\longrightarrow$  间隙与空位等量，则

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

### ✓ 肖特基缺陷：

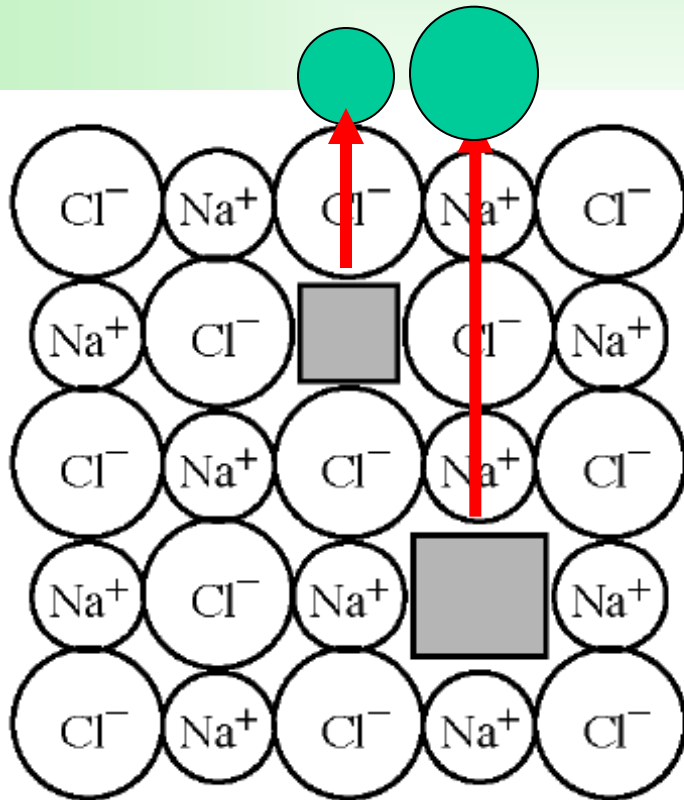
- { 金属：形成金属离子空位；
- { 离子晶体：形成等量的正离子和负离子空位，  
即  $V_M$  和  $V_X$  ；

- 以  $MgO$  为例：

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

# 缺陷与反应的化学计量

Stoichiometric defect do NOT  
change the chemistry of the crystal



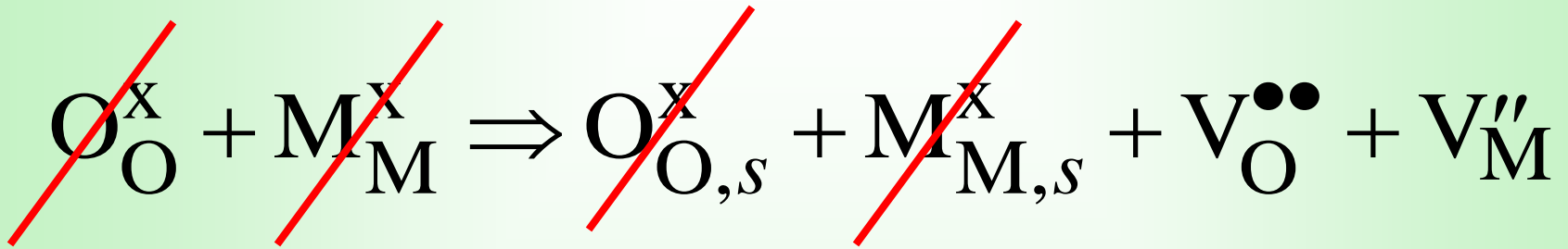
位置比例是否改变?

阳离子的位置是否变化?

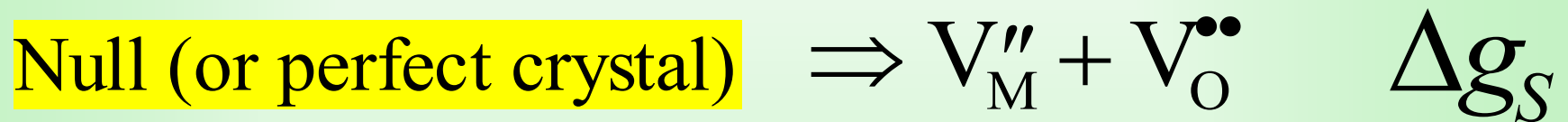
阴离子的位置是否变化?



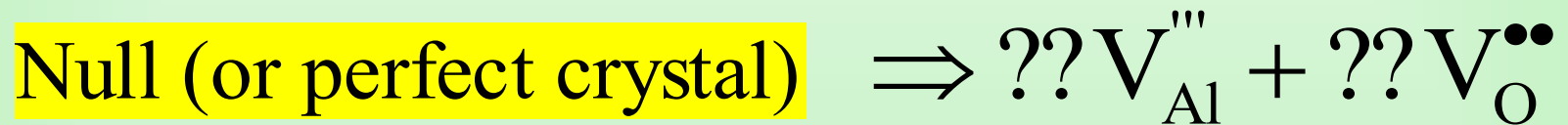
# 肖特基缺陷反应



正常晶体:



In  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 $Al_2O_3$ :

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

永远正确！.

# 肖特基缺陷热力学

# 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

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

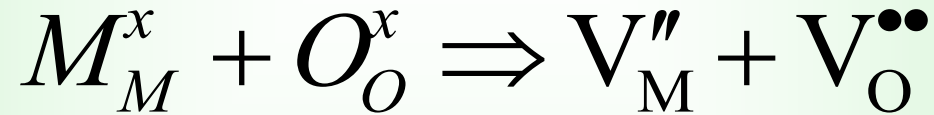
T indep. term

## 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



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

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

# 缺陷反应平衡

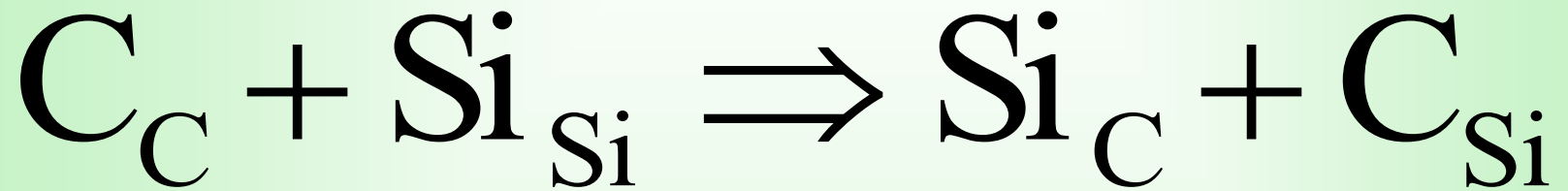


$$\frac{[M_i^{\bullet\bullet}][V_M''']}{[M_M^x]} = \exp\left(-\frac{\Delta g_F}{kT}\right) = K_F$$

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



# 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<sub>3</sub>或钙钛矿结构很重要

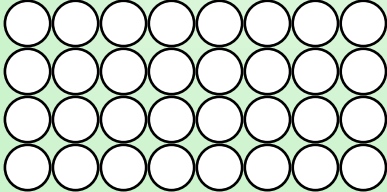
## 3.1 点缺陷的平衡浓度

- 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  $\rightarrow k$

Temperature  $\rightarrow T$

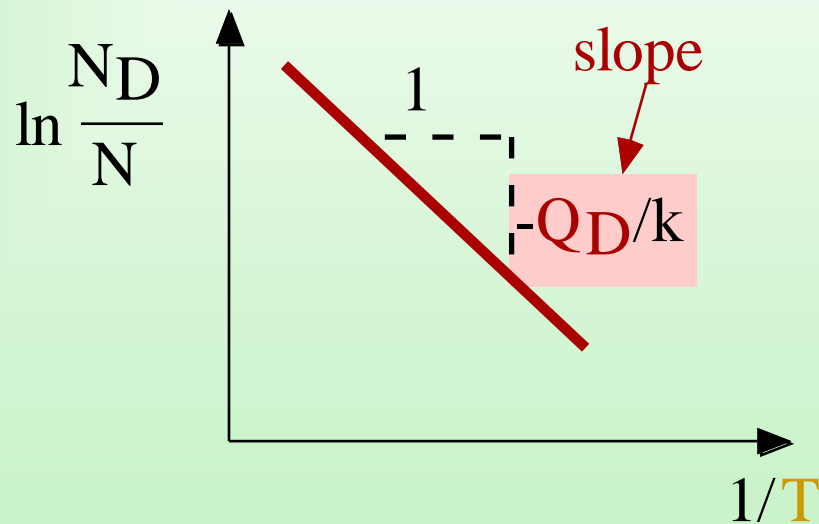
$(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/atom K})$

$(8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atom K})$

## 3.1 缺陷活化能

- We can get  $Q$  from an experiment.

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



## 3.1 缺陷浓度的表示

定义：体系中杂质 (2) 在本体(1)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:

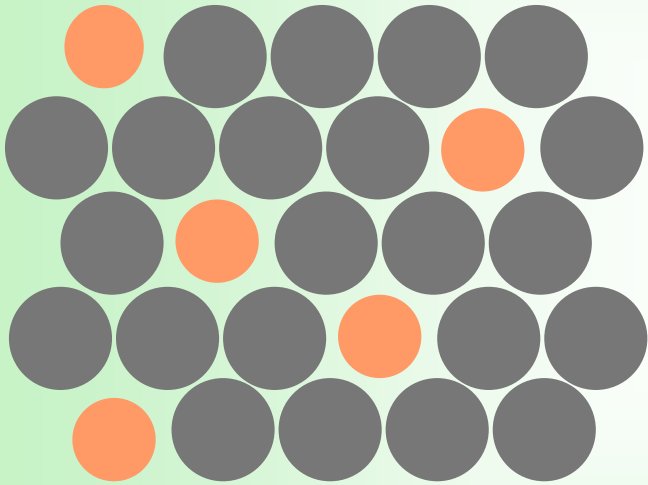
$$n_1 = \frac{m_1}{A_1}$$

$A_1$  - 原子量

## 3.1 固体中的杂质

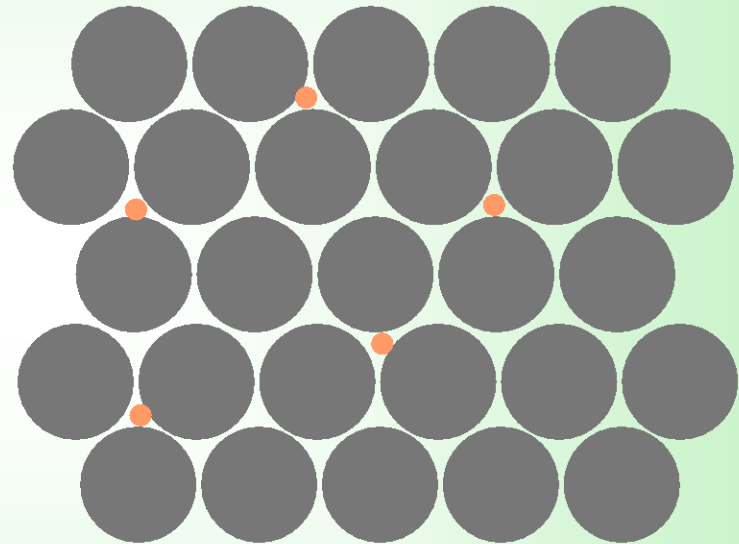
杂质的两种典型掺入方式

- **Solid solution** of **B** in A (i.e., random dist. of point defects)



**Substitutional** alloy  
(e.g., **Cu** in Ni)

或



**Interstitial** alloy  
(e.g., **C** in Fe)

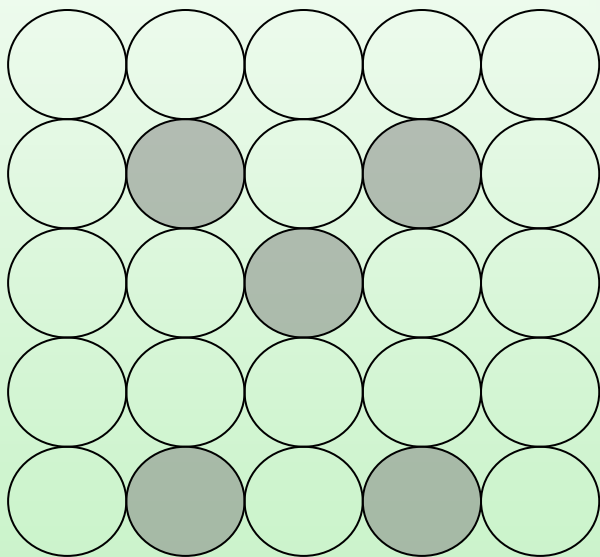
# 3.1 杂质缺陷

(由于外来原子进入晶体而产生的缺陷)

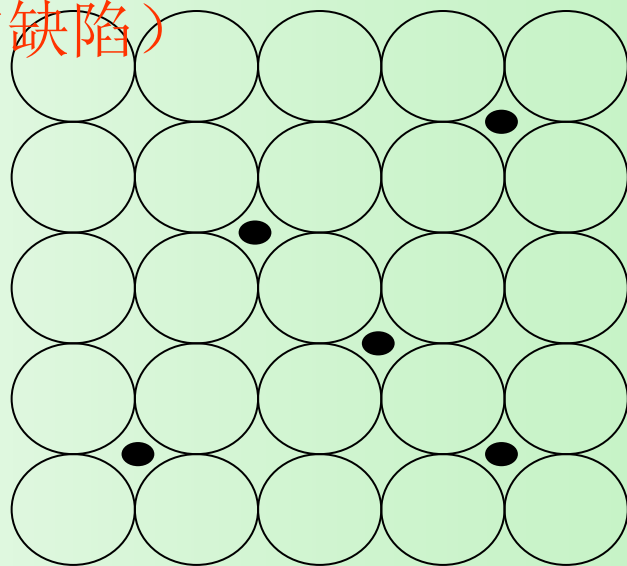
能量效应

体积效应

取代式



○ 基质原子 ● 杂质原子



○ 基质原子 ● 杂质原子

间隙式

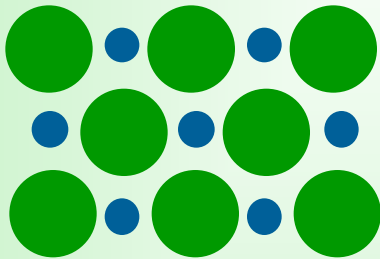
体积效应

# 3.1 陶瓷中的杂质

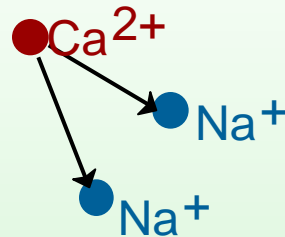
- Impurities must also satisfy charge balance



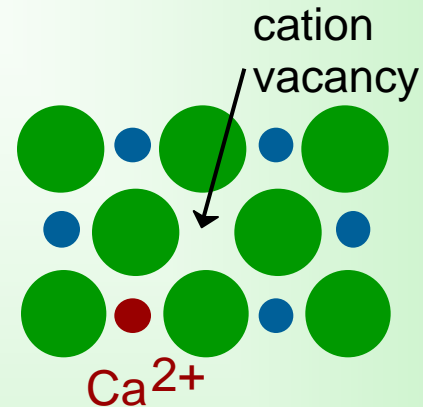
- Substitutional cation impurity



initial geometry

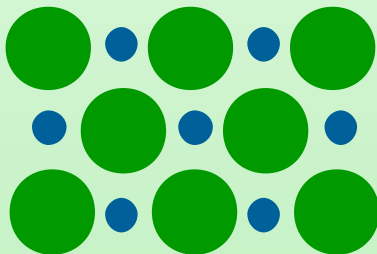


$\text{Ca}^{2+}$  impurity

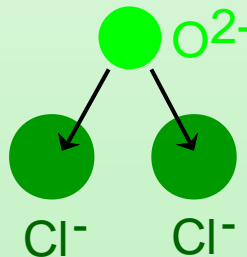


resulting geometry

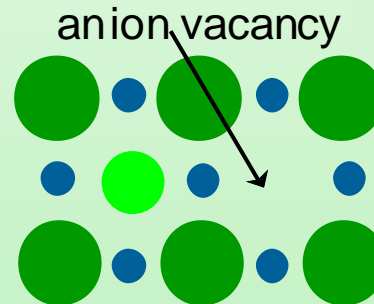
- Substitutional anion impurity



initial geometry



$\text{O}^{2-}$  impurity



resulting geometry



### 3.1 陶瓷中的杂质



# 3.1 陶瓷中的杂质-固溶体

Solvent – 溶剂

Solute – 溶质

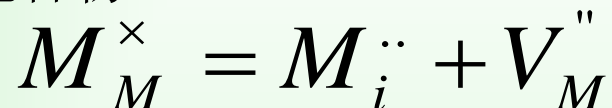
For complete miscibility to occur in metallic solid solutions, the two metals must be quite similar as defined by the Hume-Rothery rules

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.

## 3.2 基本的缺陷反应方程

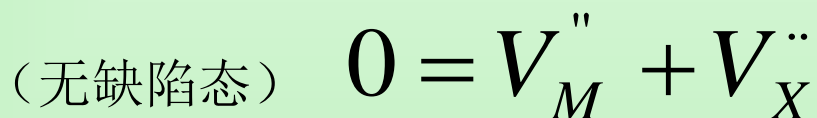
- 1. 具有夫伦克耳缺陷（具有等浓度的晶格空位和填隙缺陷）的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ :



- 2. 具有反夫伦克耳缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ :

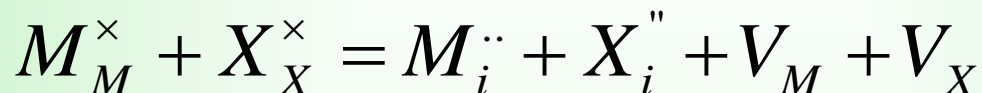


- 3. 具有肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ :

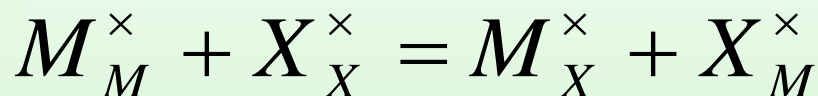


## ◆ 基本的缺陷反应方程

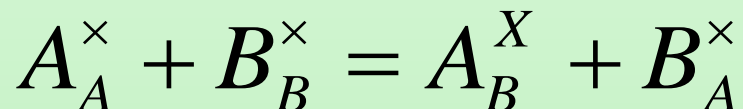
- 4. 肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ :



- 5. 具有结构缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ :



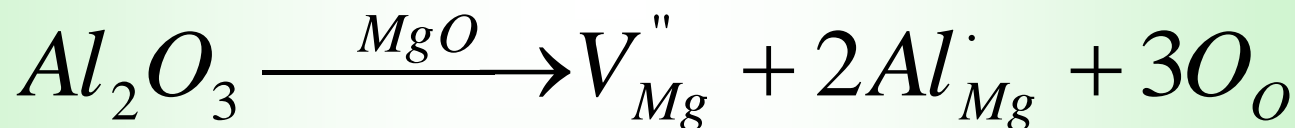
例如: 在某些尖晶石型结构的化合物 $AB_2O_4$ 中具有这种缺陷, 即



- 例1. NaCl中掺入  $\text{CaCl}_2$ , 缺陷反应方程式为:



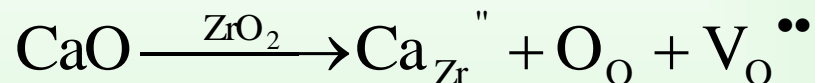
- 例2. MgO中掺入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中掺入 MgO的方程式分别为:



## 3. 2化学式

◆ 举例如下：（1mol基体对应x mol置换离子）

◆ ① 向1mol  $\text{ZrO}_2$  中掺入x mol  $\text{CaO}$  发生置换反应：



$\text{ZrO}_2$  的化学式： $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$

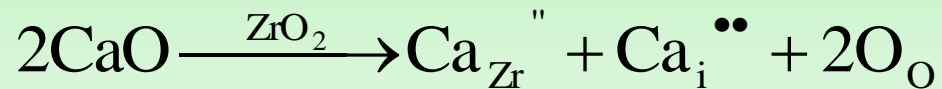


(x mol  $\text{CaO}$  提供x mol的钙离子，置换了x mol的锆离子，并由于置换离子的价数不同，在基体中造成了x mol氧空位)

电中性原则检验： $-2(2-x) + 2x + 4(1-x) = 0$

电中性原则

- ◆ ② 向1mol  $\text{ZrO}_2$ 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。

$\therefore \text{ZrO}_2$  的化学式为:  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$

- ◆ ③ 向1mol的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中掺入x mol  $\text{MgO}$ 发生置换反应:



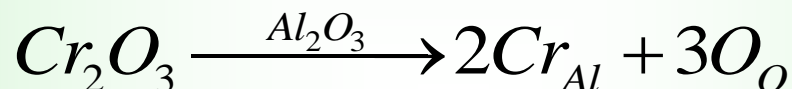
$\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学式为:  $\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\frac{1}{2}x}$

- ◆ ④ 向1mol的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入x mol  $\text{MgO}$  发生填隙反应:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学式为:  $\text{Al}_{2-\frac{2}{3}x}^{\text{red}} \text{Mg}_x^{\text{red}} \text{O}_3$

- ◆ ⑤ 向1mol的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入x mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  发生等价置换反应:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学式为:  $\text{Al}_{2-x}^{\text{red}} \text{Cr}_x^{\text{red}} \text{O}_3$

- ◆ ⑥ 向1mol  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  中再掺入x mol  $\text{NiO}$ , 发生置换反应:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学式为:  $\text{Al}_{2-x-y}^{\text{red}} \text{Cr}_x^{\text{red}} \text{Ni}_y^{\text{red}} \text{O}_{3-\frac{1}{2}y}$



## 3. 2化合物密度

### • 6. 化合物密度计算

**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：  $\rho = \frac{W}{V}$  （单位：g/cm<sup>3</sup>）

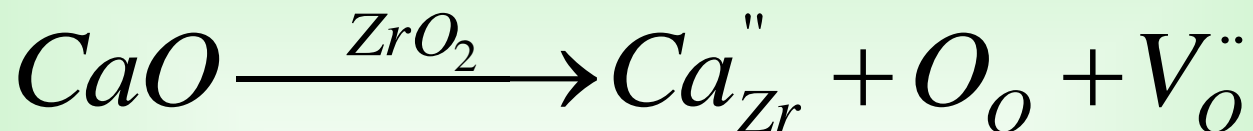
设一个晶胞中有n个原子， 则：

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

#### ➤ 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 $x=0.15$ 的CaO的固溶体的密度，  
置换式的缺陷反应方程式为：



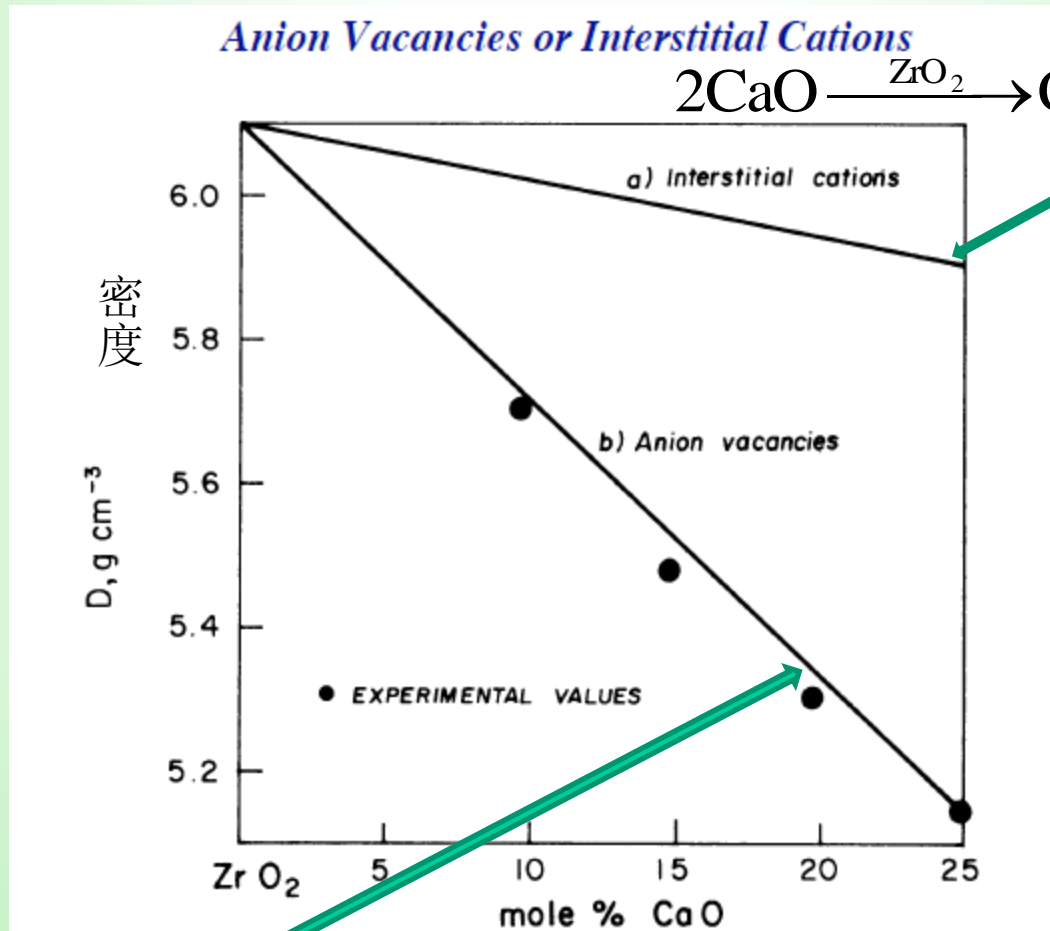
添加 $x=0.15$ 的CaO的氧化锆固溶体的分子式为：  
 $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$   $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$

氧化锆为萤石结构单位晶胞中有4个阳离子位置和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 $5.131 \text{\AA}$ ，氧化锆为立方晶系，体积为： $135.1 \times 10^{-24} \text{cm}^3$   
所以密度为： $5.565 \text{g/cm}^3$ ，实验测得 $5.477 \text{g/cm}^3$

➤ 以氧化钙掺杂氧化锆为例:



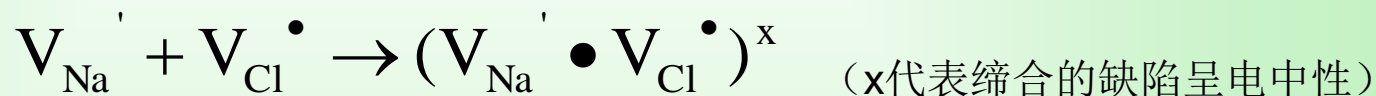
ZrO<sub>2</sub>中掺杂CaO后理论密度和CaO掺杂量之间的关系

## 3.2缺陷缔合反应

- 以“NaCl的热缺陷产生”来说明：



一定条件下，部分 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 空位组合形成**缺陷缔合**：



平衡常数  $K$ ：

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

( $\Delta g_a$ ：一个缺陷缔合的缔合能)

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

( $\Delta g_s$ ：一个肖脱基缺陷的生成能)

得：

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

∴ 热力学中，吉布斯自由能变与焓变及熵变有如下关系：

$$\Delta g_a = \Delta h_a - T \bullet \Delta S_a, \quad \Delta g_s = \Delta h_s - T \bullet \Delta S_s$$

(其中,  $\Delta S_a$  又称作“位形熵”,  $\Delta h_a$  又称作“相互作用能”)

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

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

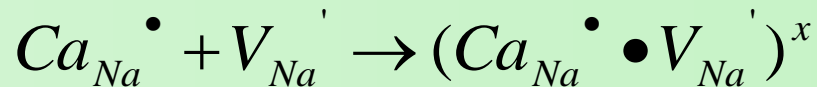
$K' = \exp\left(\frac{\Delta S_a + \Delta S_s}{k}\right) \approx \text{常数 (一定温度范围内)}$

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

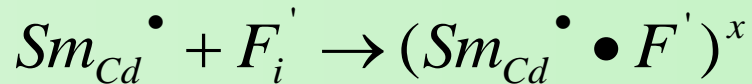
温度升高使热骚动加剧，从而促进肖脱基缺陷的生成而有利于缺陷缔合；另外，缺陷缔合能为负绝对值较大的，有利于缺陷缔合。

## □ 例如:

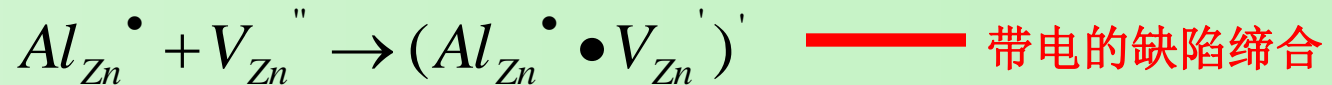
1. 向  $NaCl$  中加入  $CaCl_2$ :



2. 向  $CdF_2$  中加入  $Sm^{3+}$  :



3. 向  $ZnS$  中加入  $Al^{3+}$  :



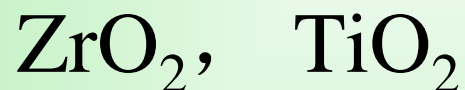
## 3.3非化学计量化合物

- **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。

## 3.3非化学计量化合物举例

- 1. 缺阴离子型

✓ 典型化合物：



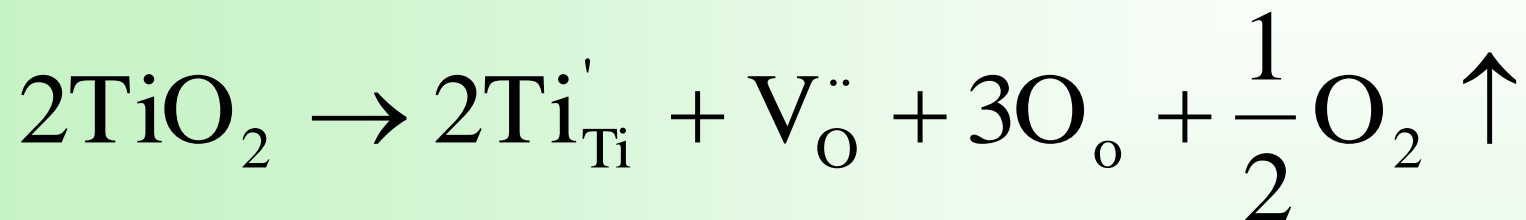
✓ 特点：在还原气氛下易失氧而产生弱束缚电子。

如：  $\text{TiO}_2$  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：

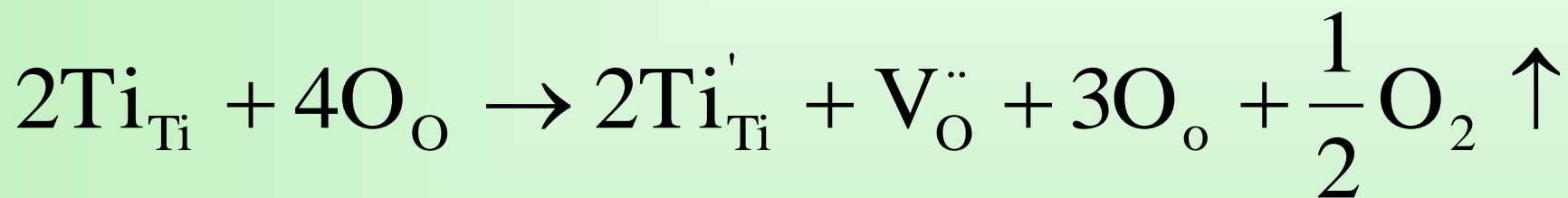


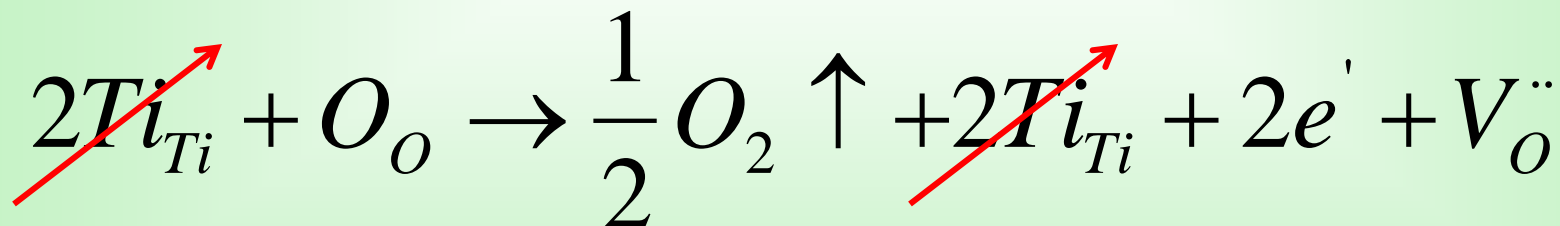
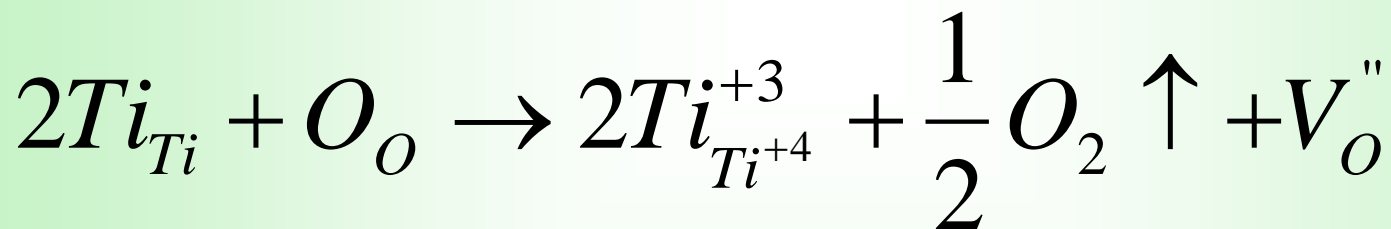
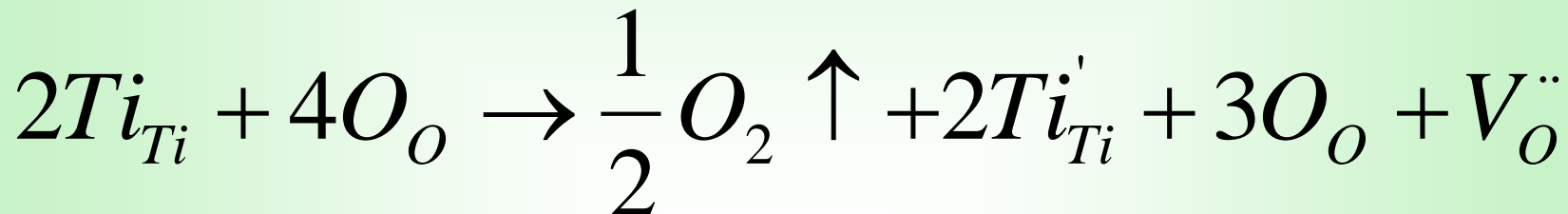
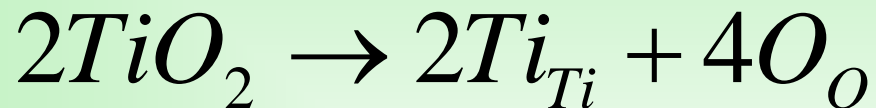
例如:

$\text{TiO}_2$ 在还原气氛中失去部分氧, 生成 $\text{TiO}_{2-x}$ 应可写成

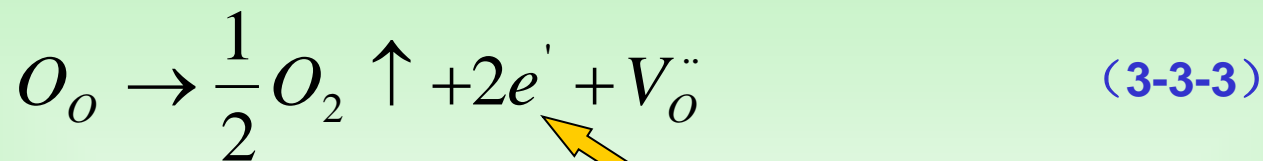


或写成





上述过程实质为:



式3-3-3的反应达平衡时,

弱束缚电子

$$K = \frac{P_{O_2}^{1/2} [V_o^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2}{[O_o]} \quad (K \text{ 为平衡常数})$$

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

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

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

则在温度一定的情况下，由 
$$\begin{cases} K = \frac{1}{2} P_{O_2}^{1/2} \cdot [e']^3 \\ K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = f(T) \end{cases}$$

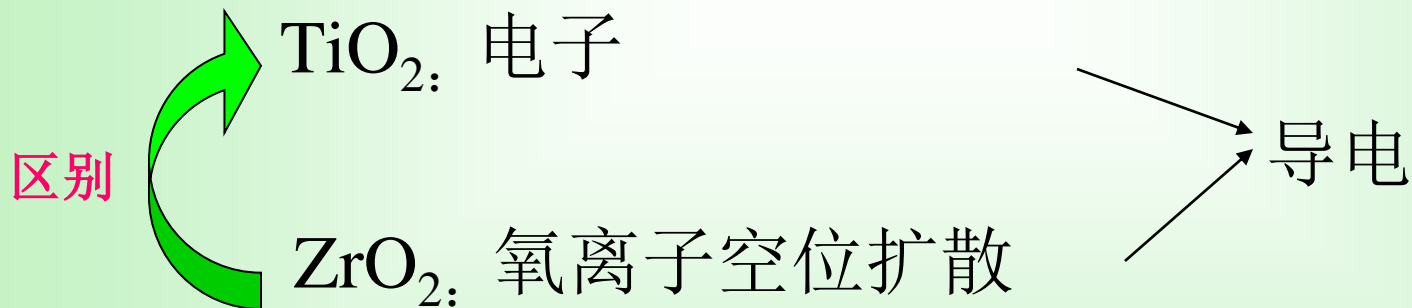
得：  $[e'] \propto P_{O_2}^{-1/6}$

∴  $TiO_2$  是电子导电，

故其电导率与氧分压的关系如下：

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

此类关系的**应用**：氧分压传感器、氧离子导体和燃料电池；



## 3.3非化学计量化合物举例

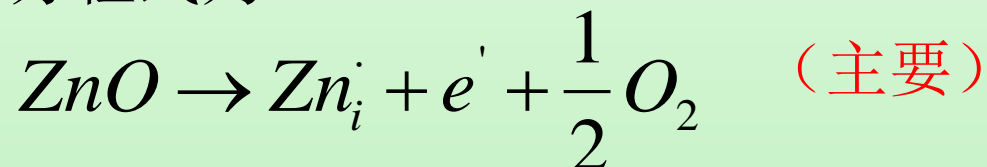
### • 2. 阳离子间隙型

✓ 典型化合物：ZnO和CdO

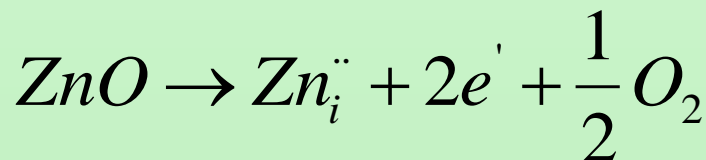
✓ 特点：阳离子处在晶格间隙的类型，并由此产生弱束缚电子，是N型半导体材料。

• 如：将ZnO放入Zn蒸汽中加热或脱氧，Zn进入ZnO的晶格间隙，

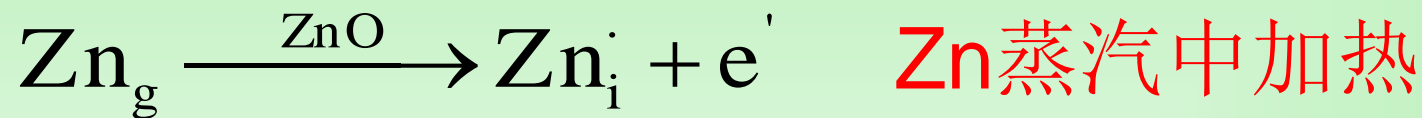
脱氧反应方程式为：



或

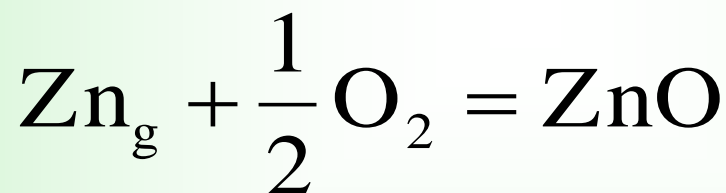


• Zn完全电离为  $\text{Zn}_i^{\cdot}$   
比较困难



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

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



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

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

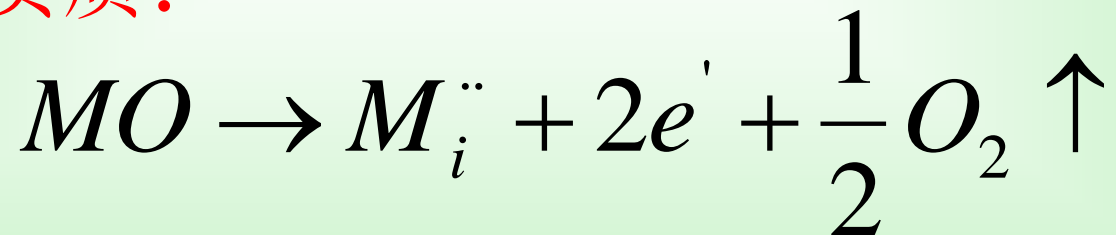
- 反应式  $ZnO \rightarrow Zn_i^{\cdot} + e' + \frac{1}{2} O_2$  的平衡常数为:

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

$\therefore ZnO$  的电导率为:

$$\delta \propto [e'] \propto P_{O_2}^{-1/4}$$

✓ 反应的实质:



## 3.3非化学计量化合物举例

### • 3. 阴离子间隙型

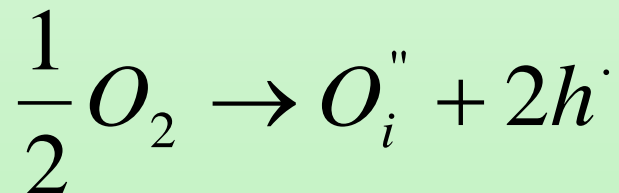
✓ 典型化合物：UO<sub>2</sub>

✓ 特点：电子空穴导电，是p型半导体材料。

电导率：

$$\sigma \propto [h^\cdot] \propto P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$$

✓ 反应：





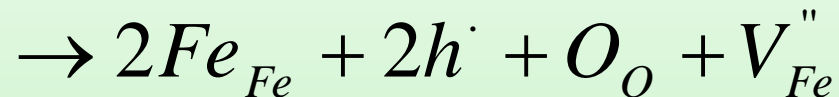
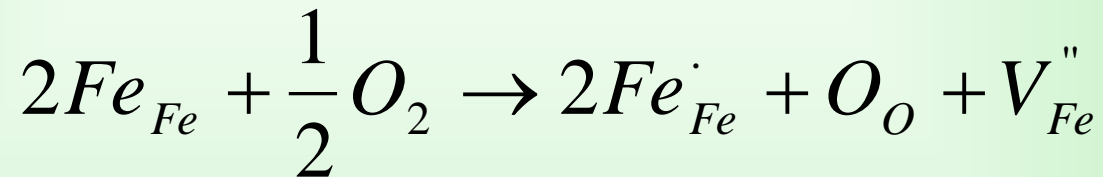
# 3.3非化学计量化合物举例

## • 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。

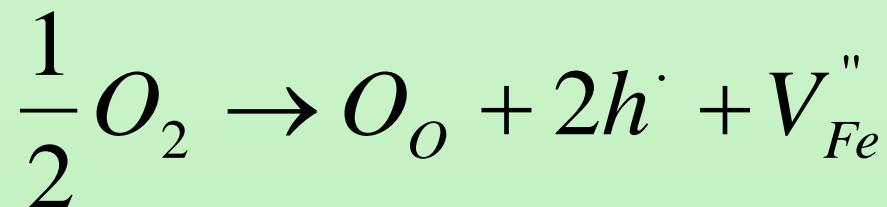
✓ 如：



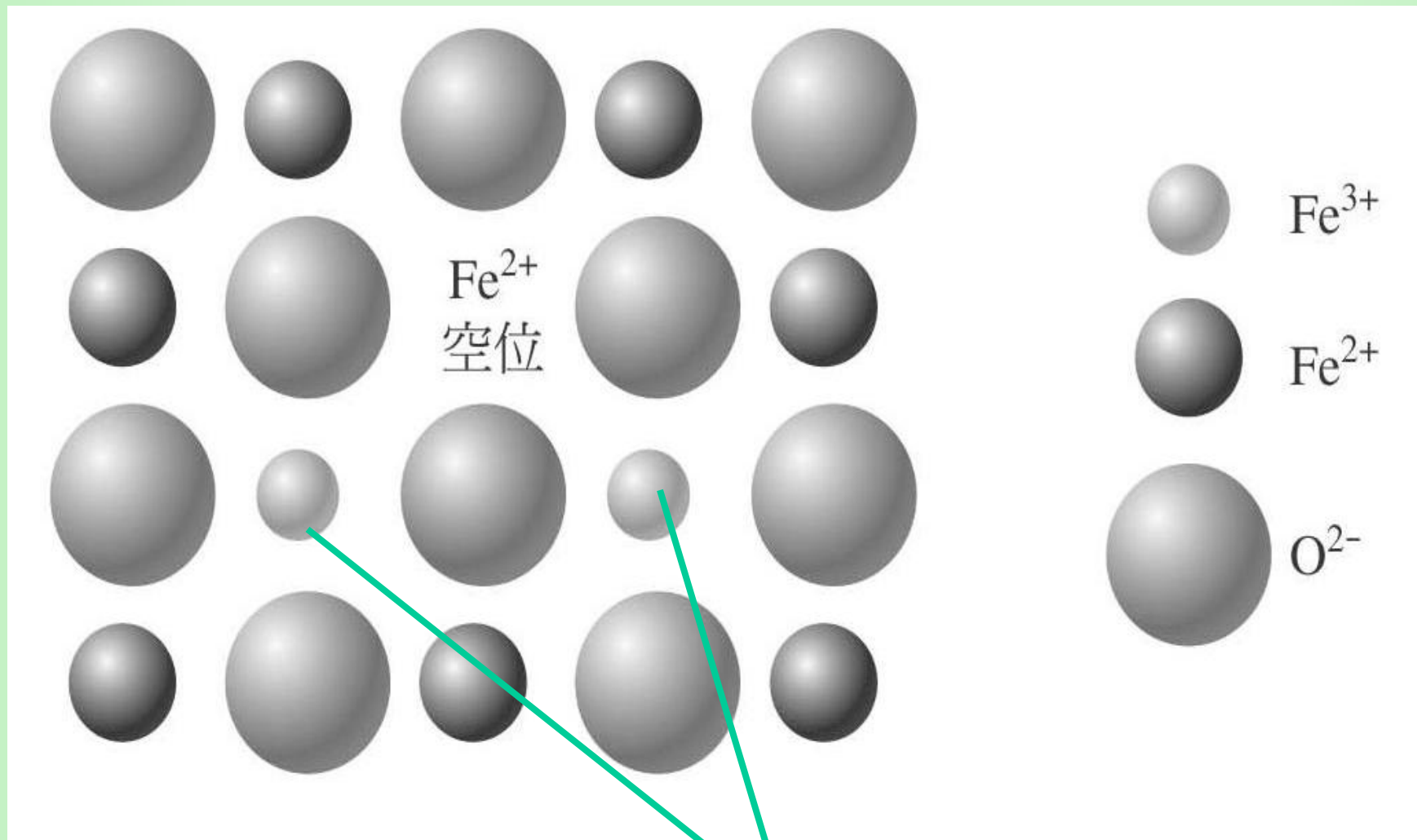
电导率：

$$\sigma \propto [h^{\cdot}] \propto P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$$

• 实质：



# 缺阳离子型



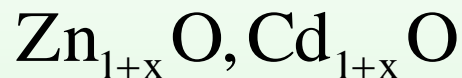
$\text{Fe}^{2+}$ 空位是由于两个 $\text{Fe}^{3+}$ 造成的

## ➤ 小结： 四类非化学计量化合物之代表物

- I 型（缺阴离子型）：

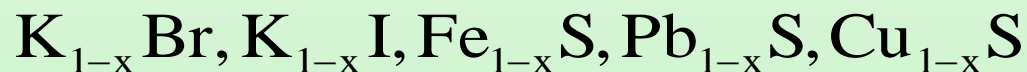
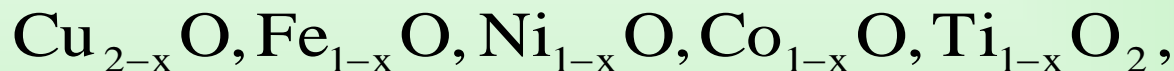


- II 型（阳离子间隙型）：



- III型（阴离子间隙型）：  $\text{UO}_{2+x}$

- IV 型（缺阳离子型）：



- 注：① 对某种化合物来说，分类并不是固定的；

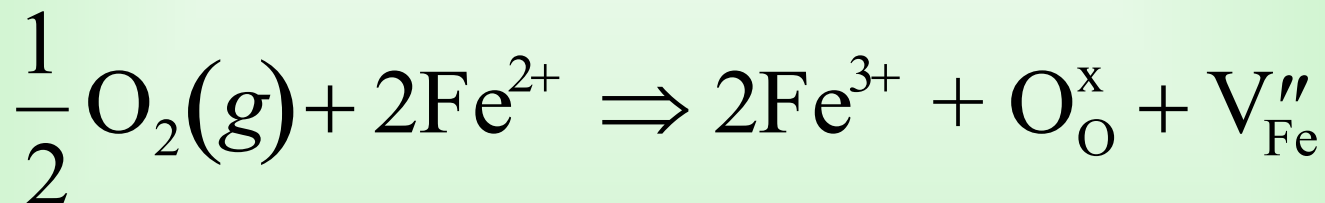
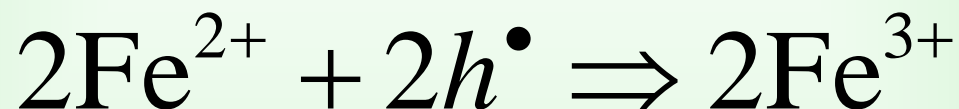
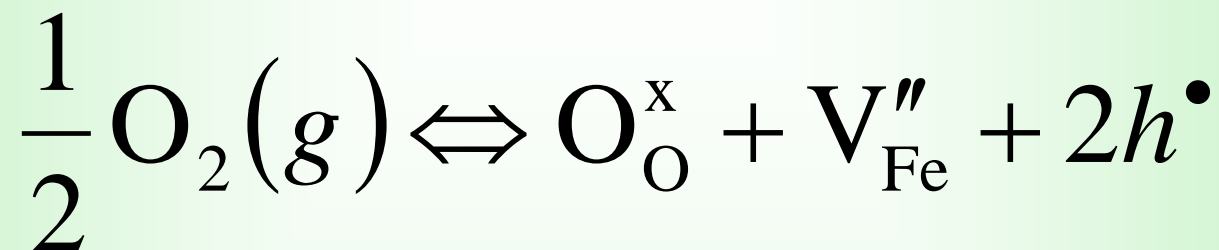
② 上述非化学计量化合物的电导率都与氧分压的次方成比例，故可以做图  $\ln \delta \sim \ln P_{\text{O}_2}$ ，从斜率判断该化合物的导电机制。

一般说来:

高温下把任何一种氧化物放在低氧分压环境中都会失去氧...

高温下把任何一种氧化物放在高氧分压环境中都会增加氧...

# 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！

# 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

不考虑间隙缺陷时体系中同时存在的未知变量

$$n, p, V_O, V_M$$

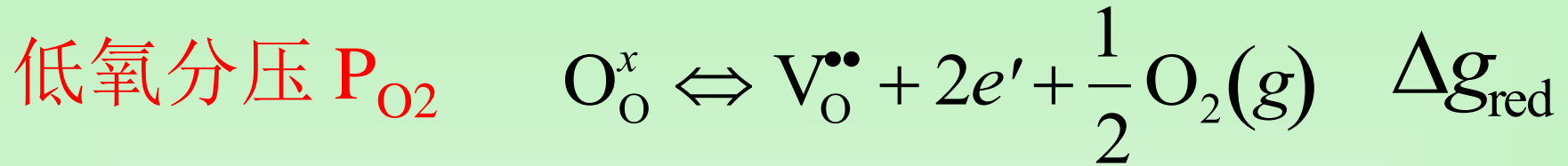
当求解 $n, p, V_O, V_M$ 时需什么联立公式? 需要什么信息?

需几个公式求解: ??是否可以得到解?

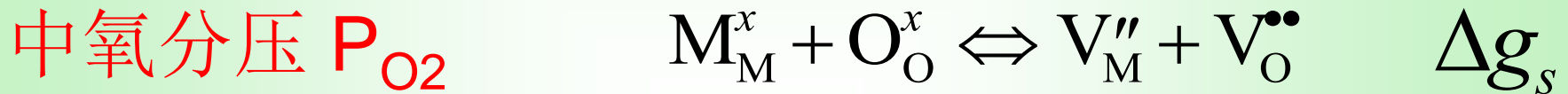
# 缺陷平衡和Kroger-Vink 图

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

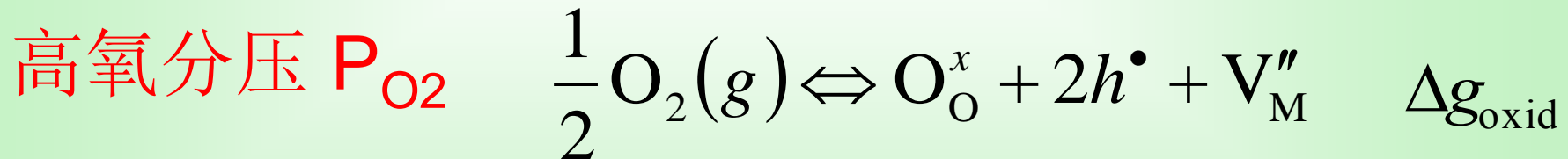
- 假定质量作用定律适用于缺陷反应.
- 假定为理想状态.
- 联立同时求解缺陷反应方程.
- 把缺陷浓度与热力学参量关系作图.



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



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



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



# 体系中同时存在的未知变量

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

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

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

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

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

# 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.

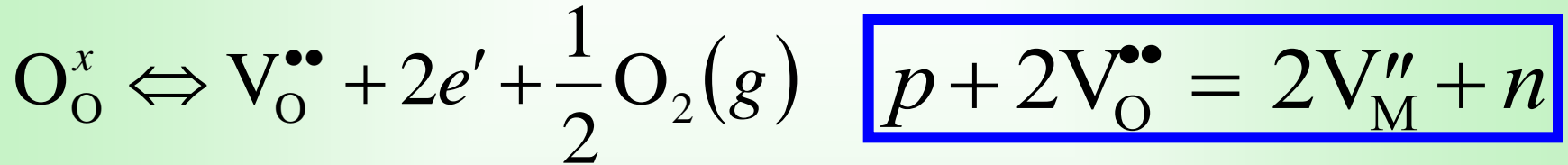
$$p + 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} = 2V_{\text{M}}'' + n$$

注: 上式中,  $p$ ,  $n$ ,  $V_{\text{O}}$  和  $V_{\text{M}}$  的单位是  $\text{numbers/m}^3$

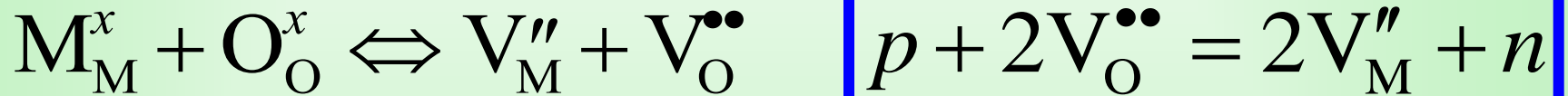
- Brower近似很简单, 就是在各种氧分压下. 各类缺陷成对出现.

# 我们由此可以得到

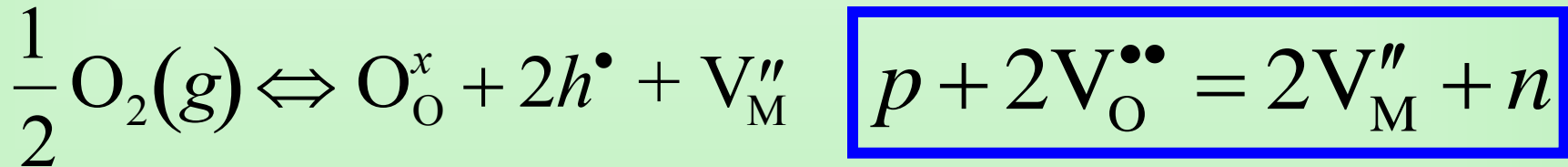
- 低氧分压  $P_{O_2}$



- 中氧分压  $P_{O_2}$



- 高氧分压  $P_{O_2}$



低氧分压 $P_{O_2}$ 条件下 得到:

$$\frac{[V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{O_2}^{1/2}}{[O_O]} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{O_2}^{1/2} = K_{\text{red}}$$

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

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

中氧分压 $P_{O_2}$ 条件下 得到:

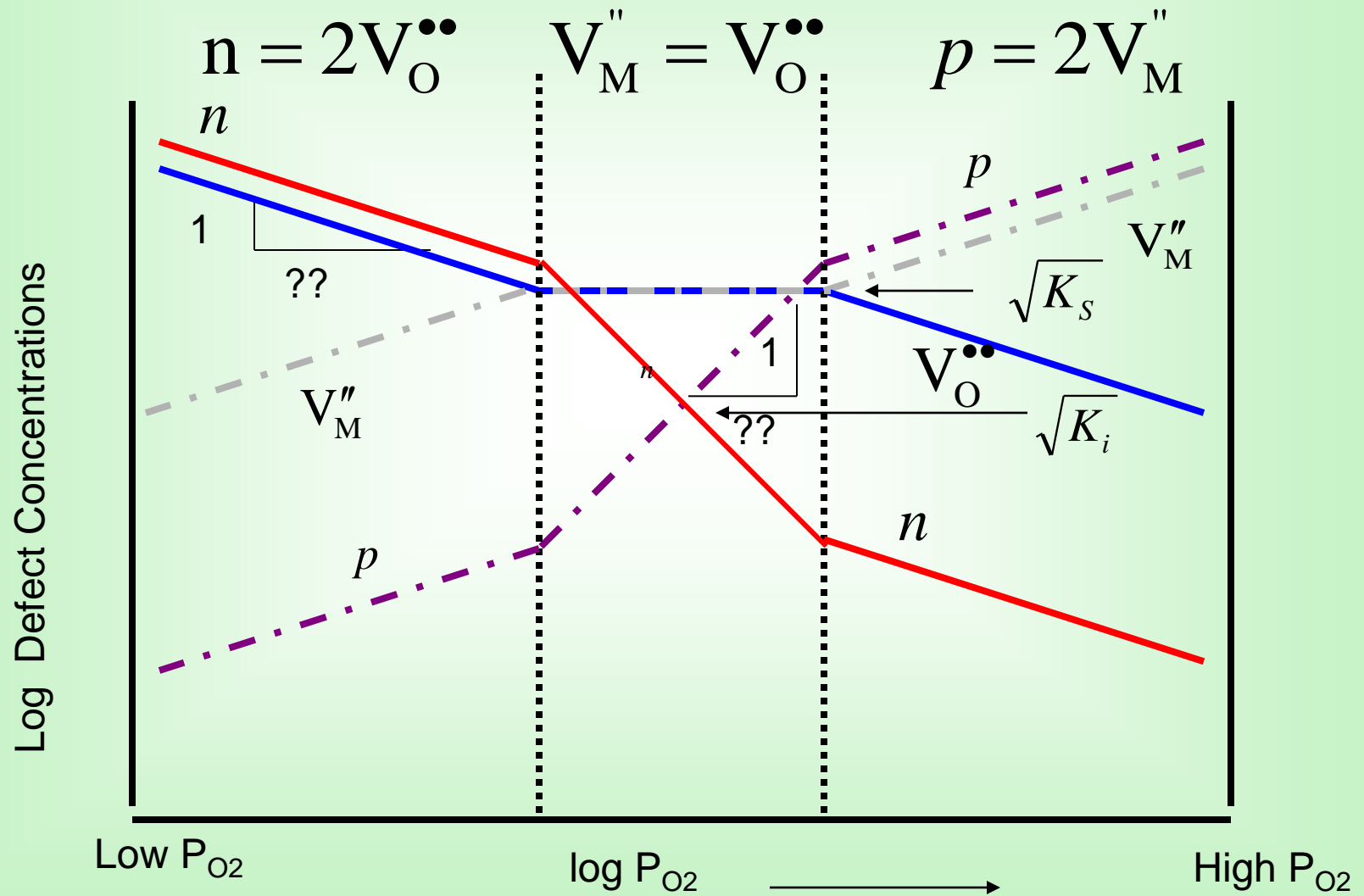
$$\frac{[V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}]}{[M_M^x] [O_O^x]} = [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}] = K_S$$

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

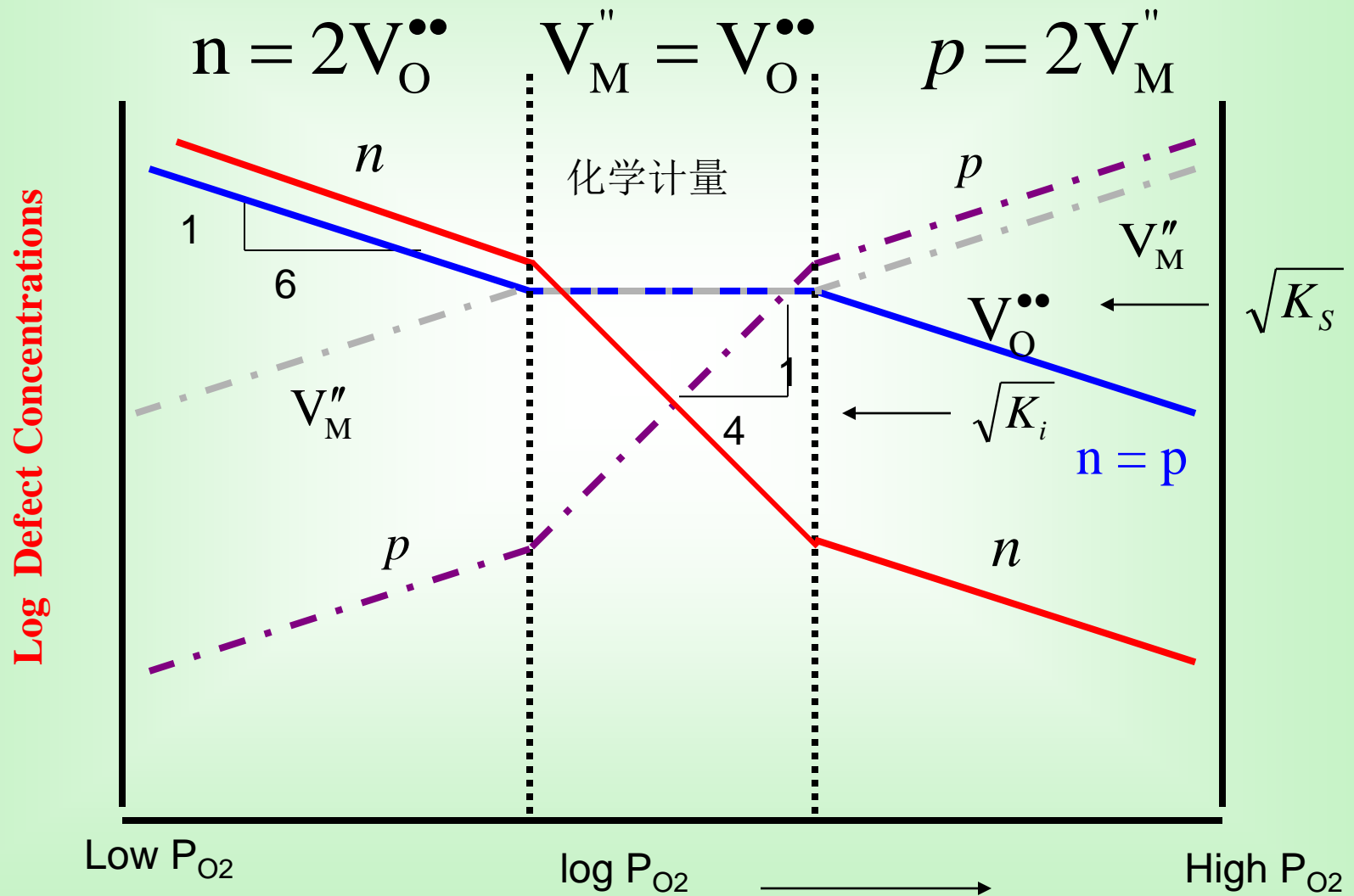
$$[V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}] = \sqrt{K_S}$$

So what is  
 $P_{O_2}$  dependence?

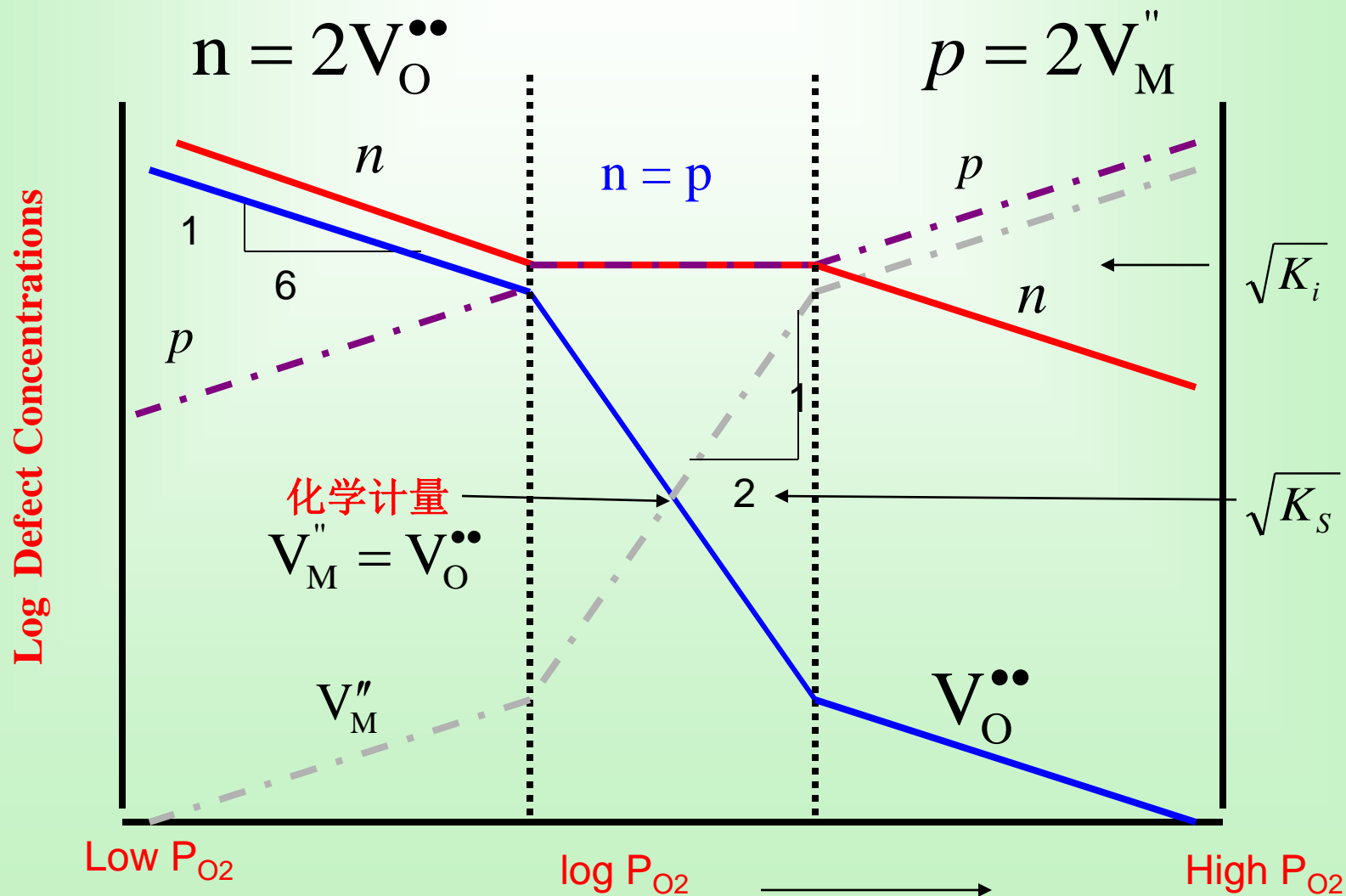
$$\log n = \log 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \text{ proportional to } -\frac{1}{6} \log P_{\text{O}_2}$$



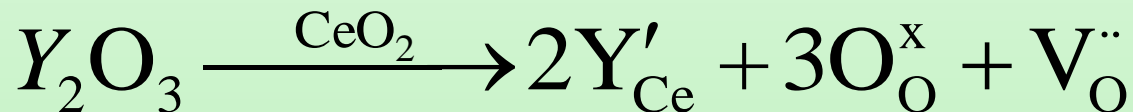
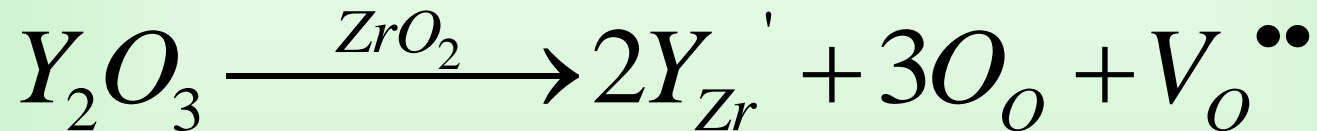
# Kroger-Vink 图对于 $K_s \gg K_i$



# Kroger-Vink 图对于 $K_i \gg K_s$



# 缺陷化学的应用



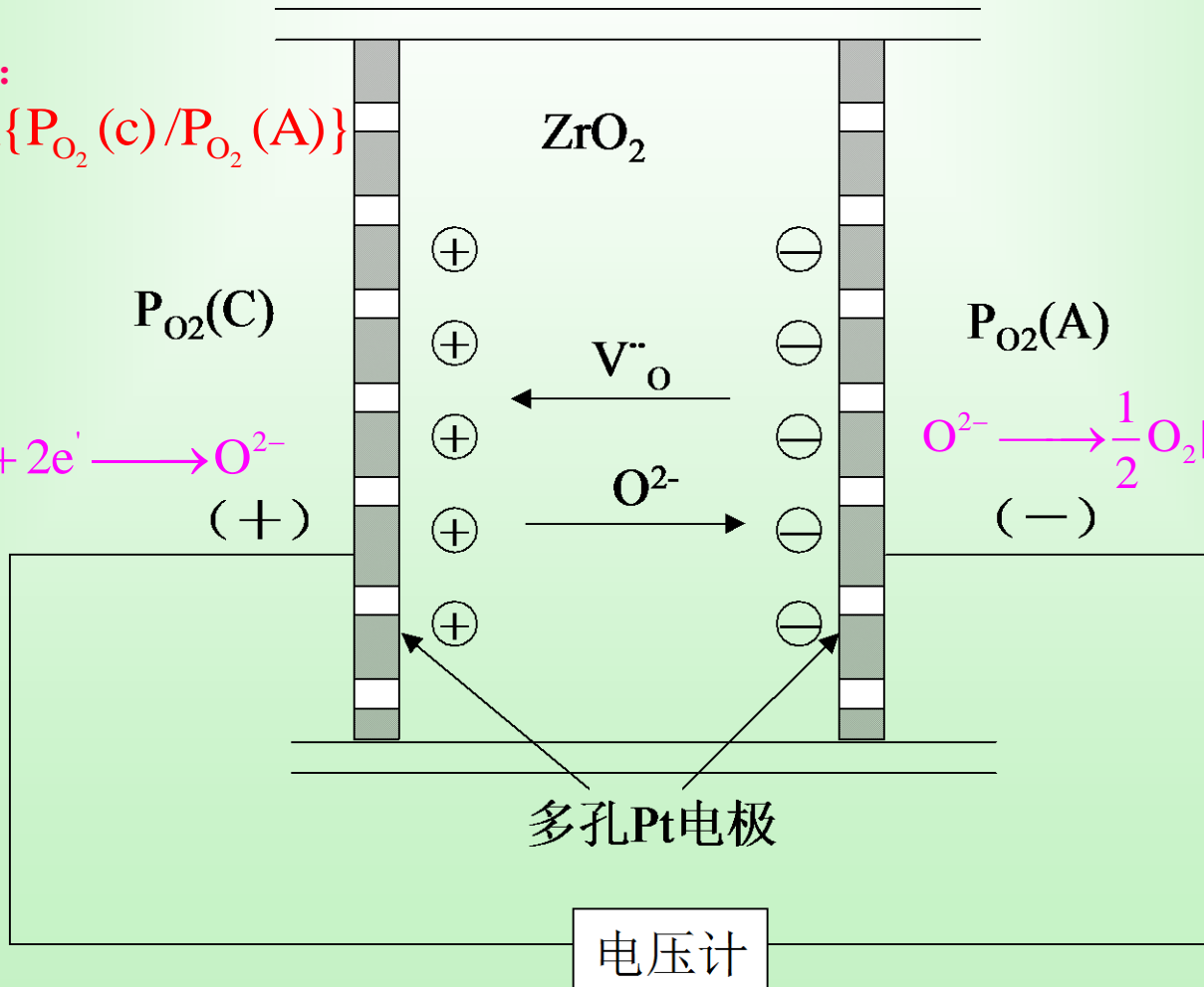
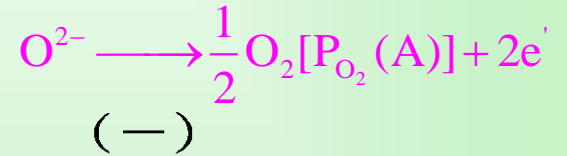
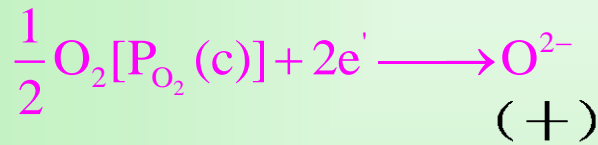


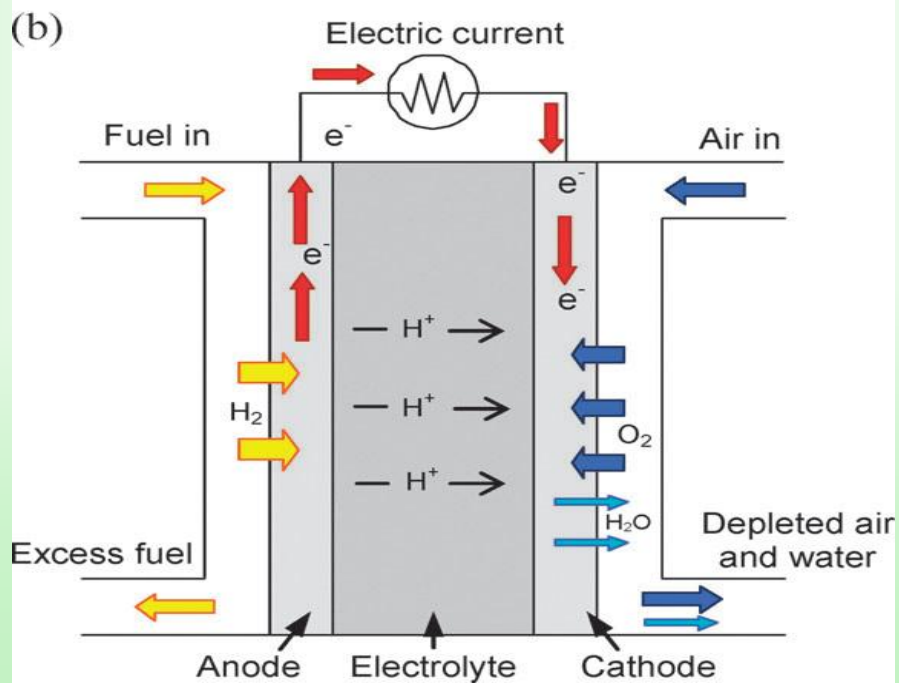
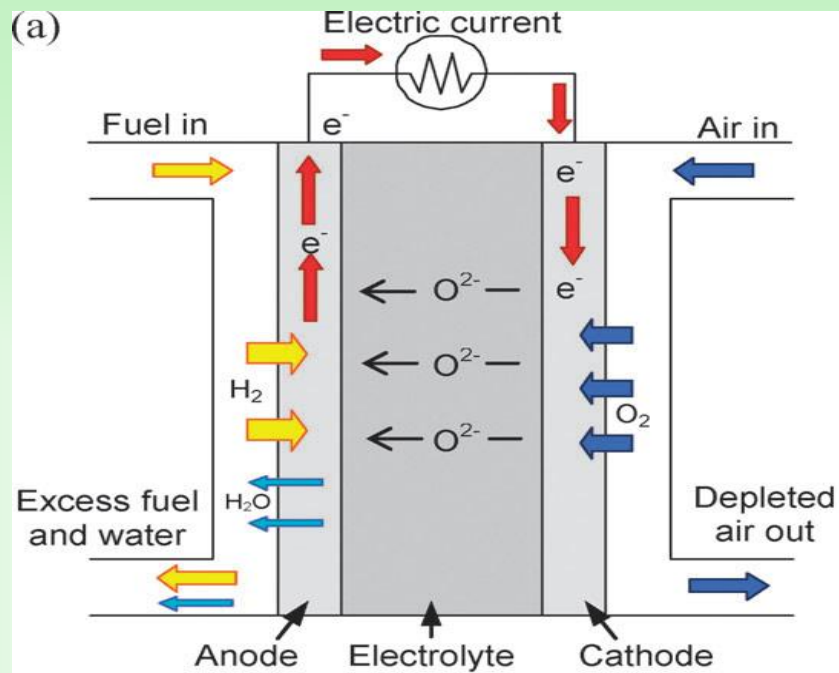
# 氧分压传感器示意图

$$P_{O_2}(C) > P_{O_2}(A)$$

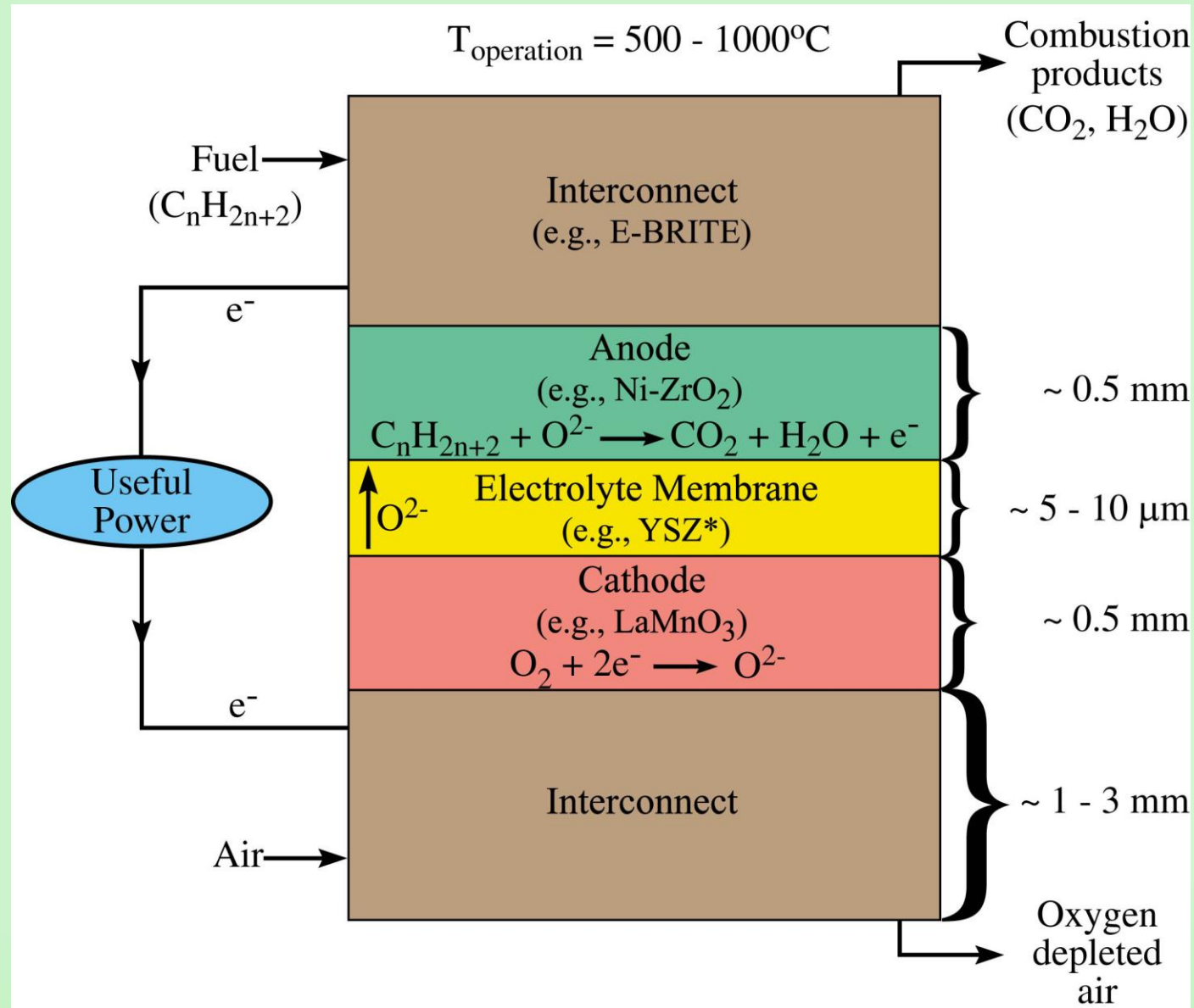
电动势:

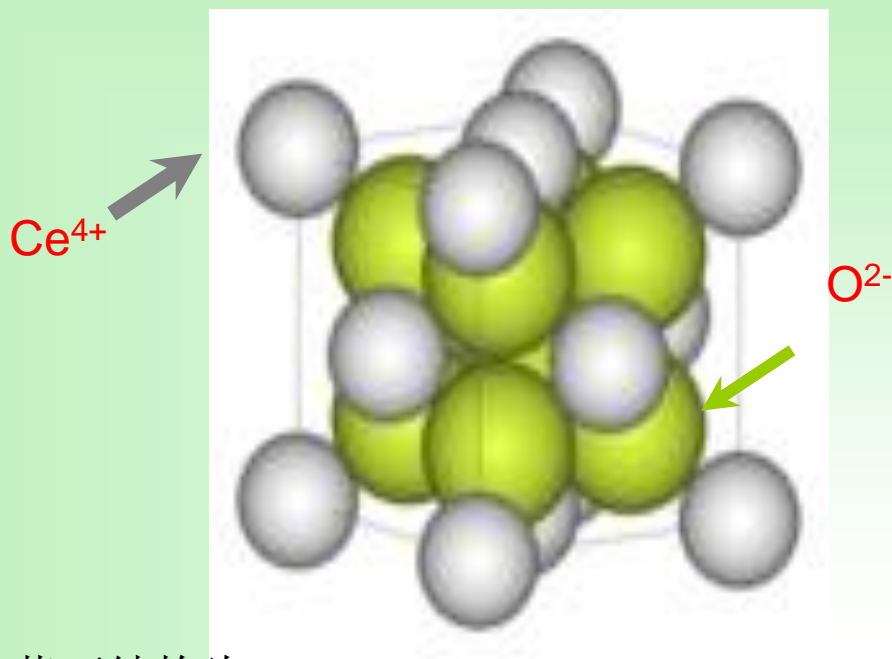
$$E = (RT/4F) \ln \{ P_{O_2}(C) / P_{O_2}(A) \}$$





# 固态氧化物燃料电池



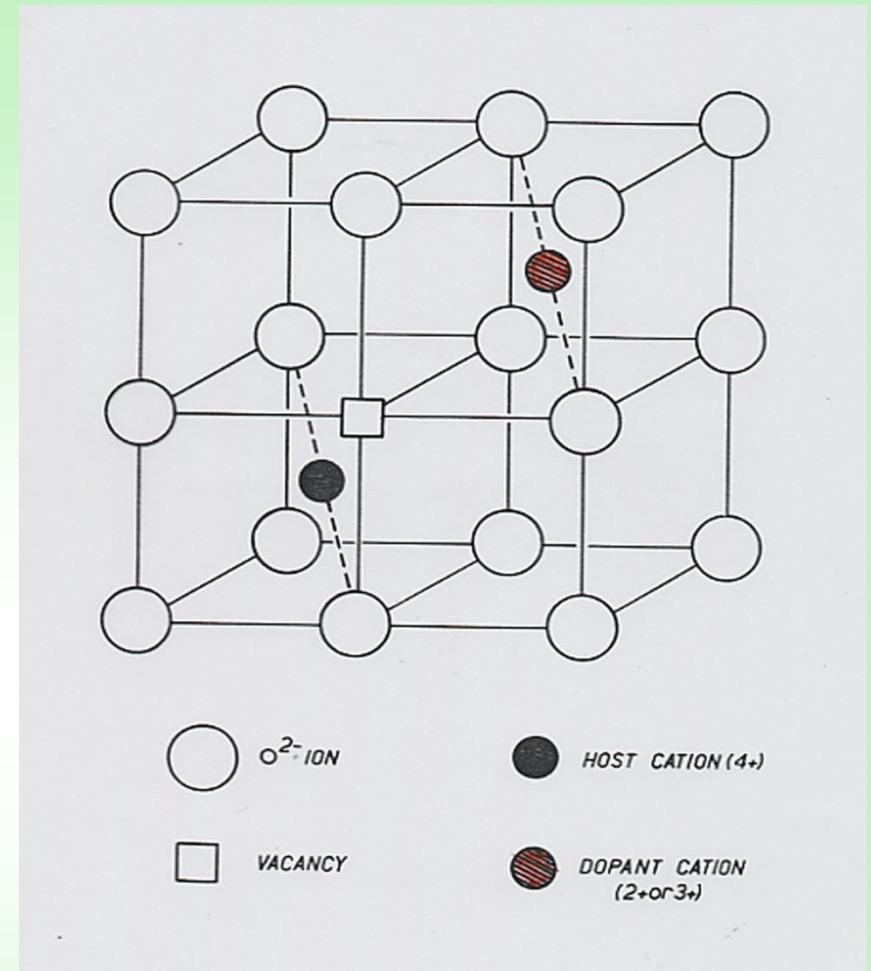


萤石结构为 $\text{AX}_2$  type

Ex:  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CaF}_2$

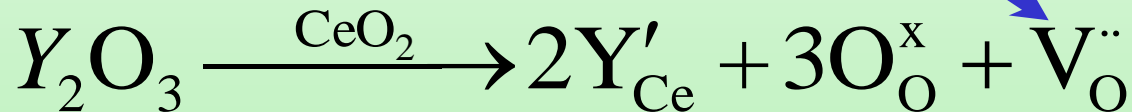
$\text{Ce}^{4+}$ : Fcc晶格点位置

$\text{O}^{2-}$ : 所有四面体格隙位置

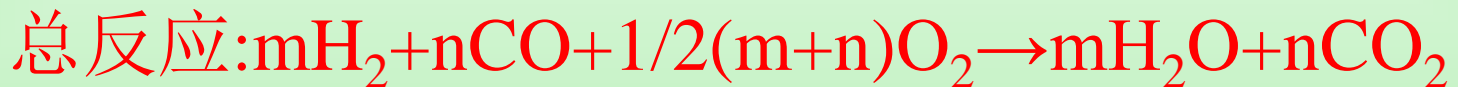
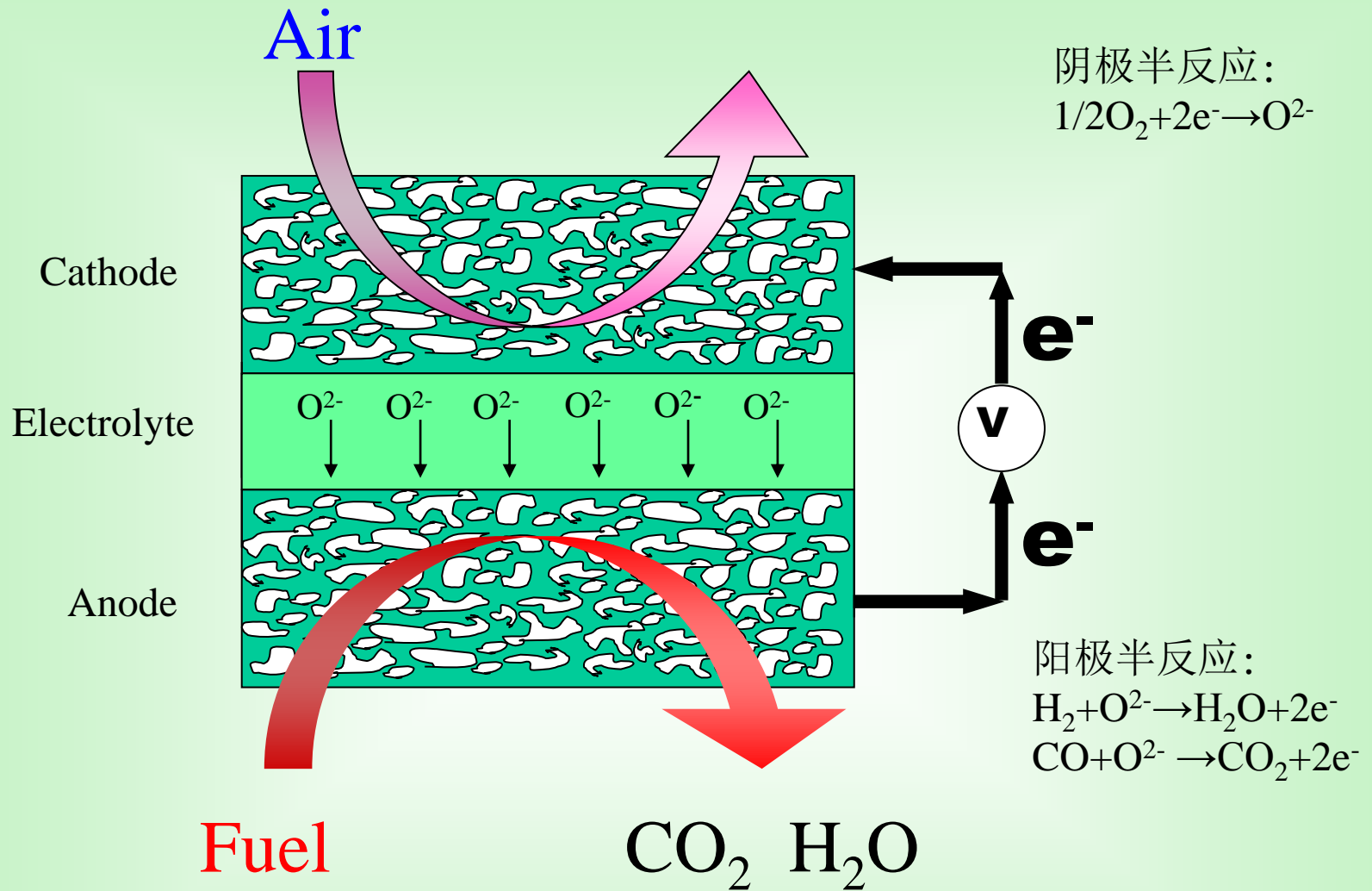


Defect chemistry:

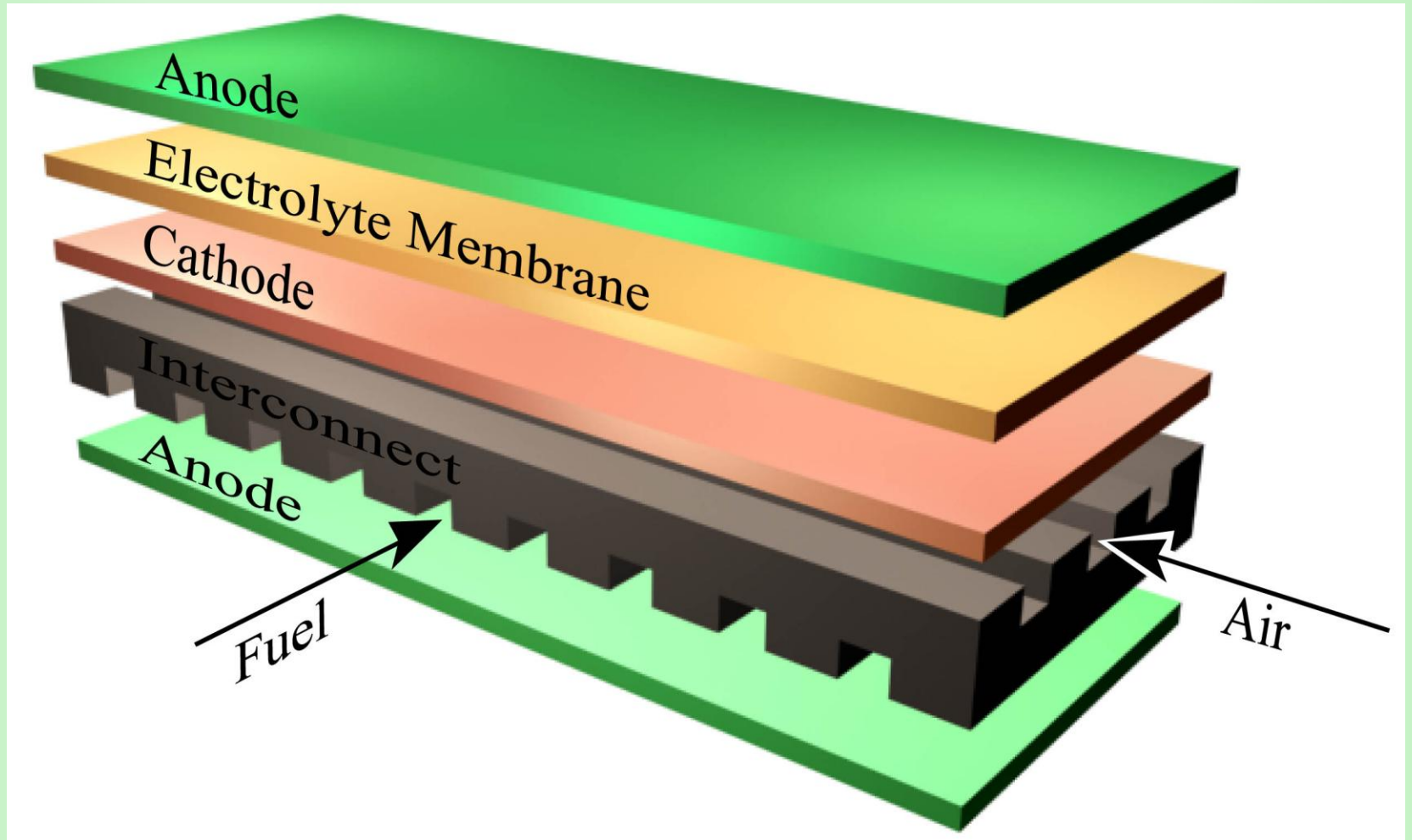
氧空位



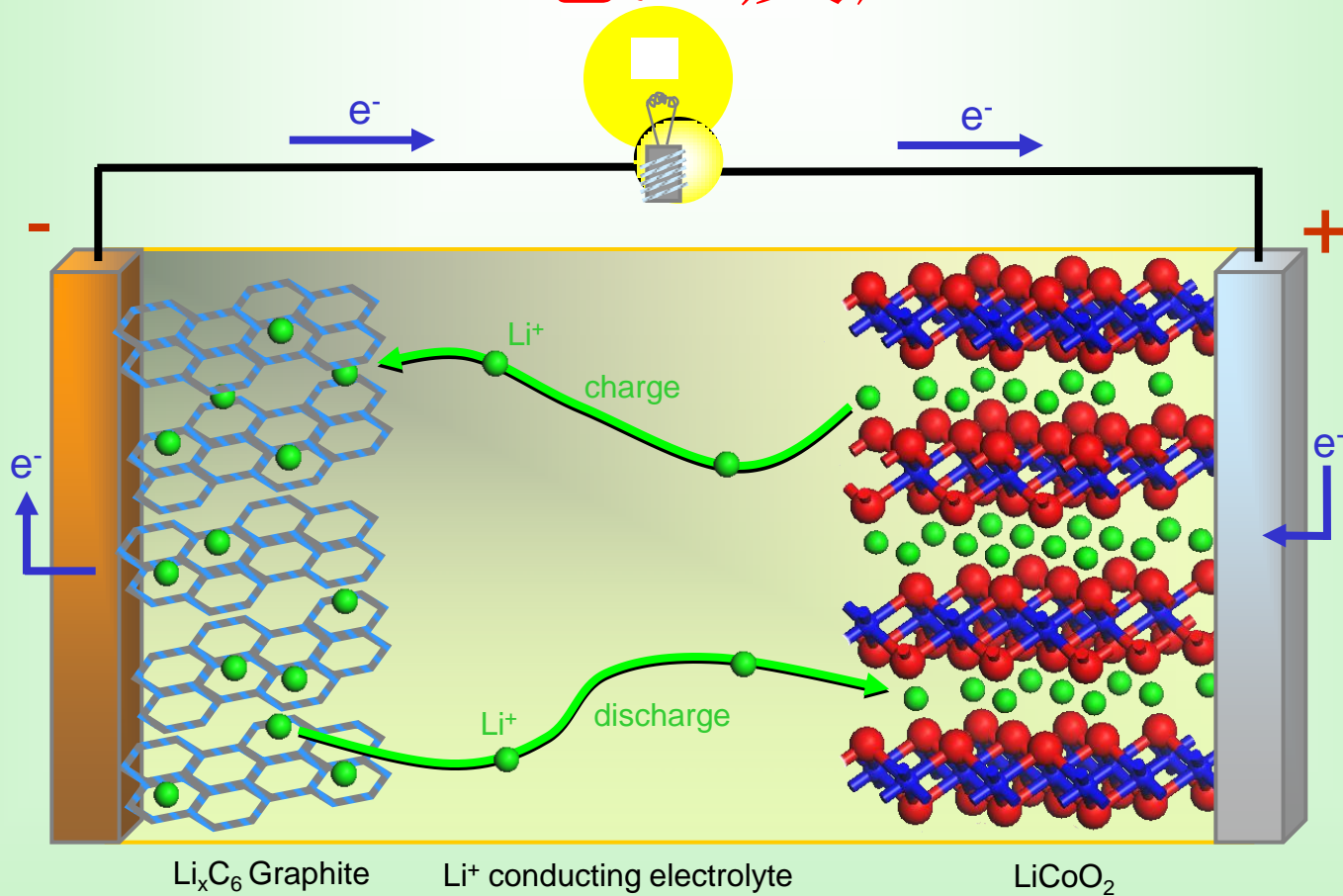
# SOFC工作原理



# 固态氧化物燃料电池



# 锂电池反应



- 充电时的电极氧化还原:

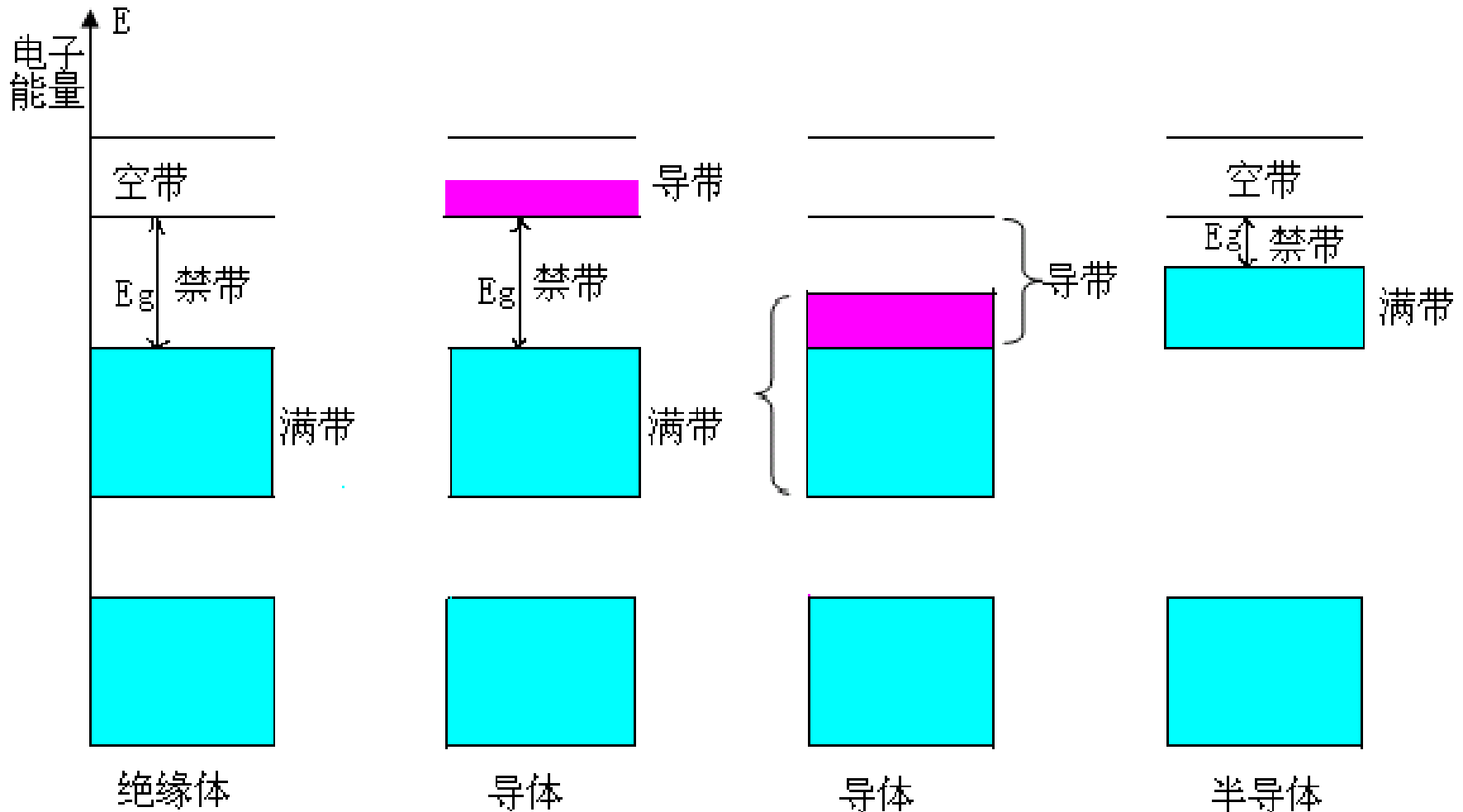
阴极 Cathode oxidation :  $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$

阳极 Anode reduction :  $x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C}_6 \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$

放电时相反

# 3.4缺陷与半导体（电子与空穴）

## 能带结构和电子密度





## 3.4 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。

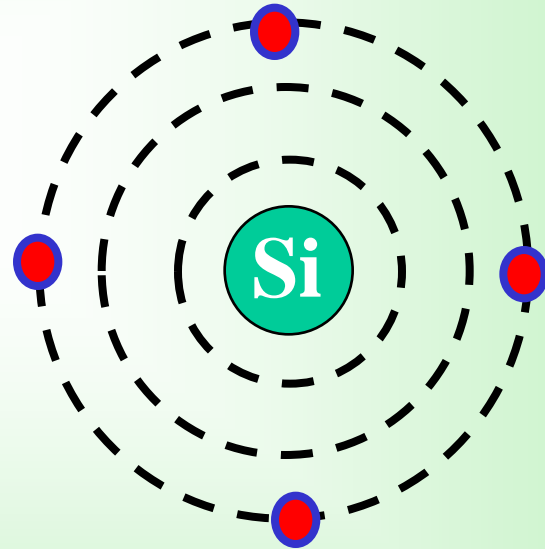
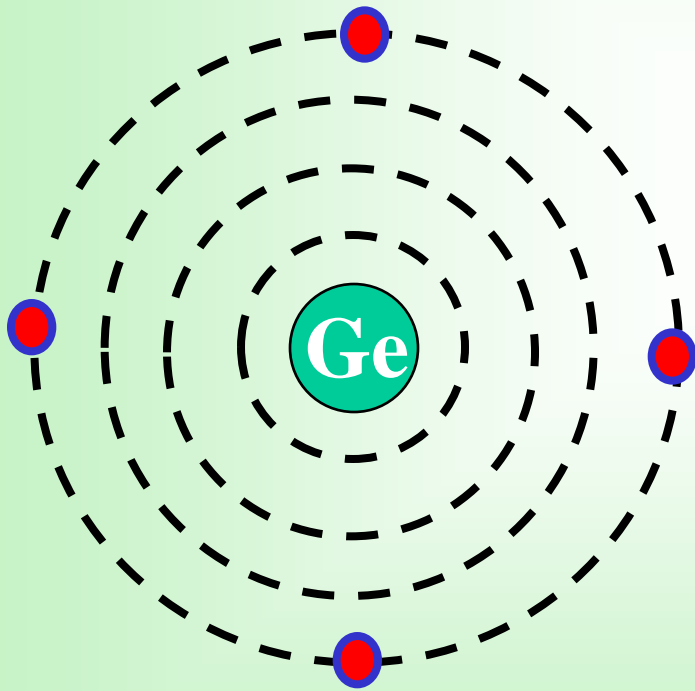
**半导体**的特点：

- 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。

### 3.4 本征半导体

#### 一、本征半导体的结构特点

现代电子学中，用的最多的半导体是硅和锗，它们的最外层电子（价电子）都是四个。



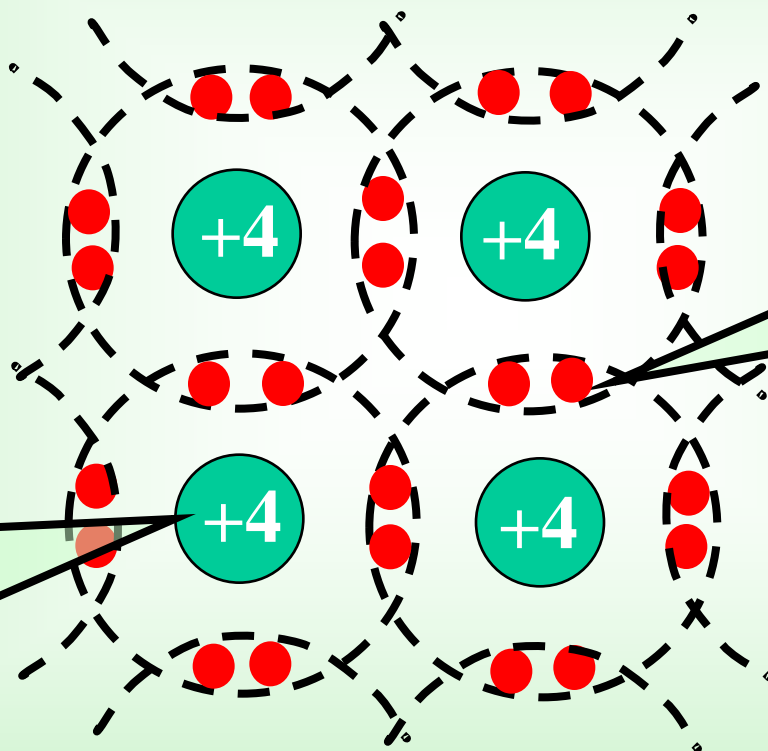
通过一定的工艺过程，可以将半导体制成**晶体**。

本征半导体——化学成分纯净的半导体。

制造半导体器件的半导体材料的纯度要达到99.99999999%，常称为“九个9”。

它在物理结构上呈单晶体形态。

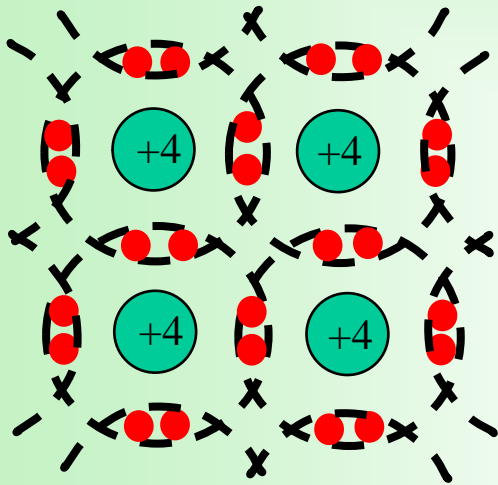
# 硅和锗的共价键结构



+4表示除  
去价电子  
后的离子

共价键共  
用电子对

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。

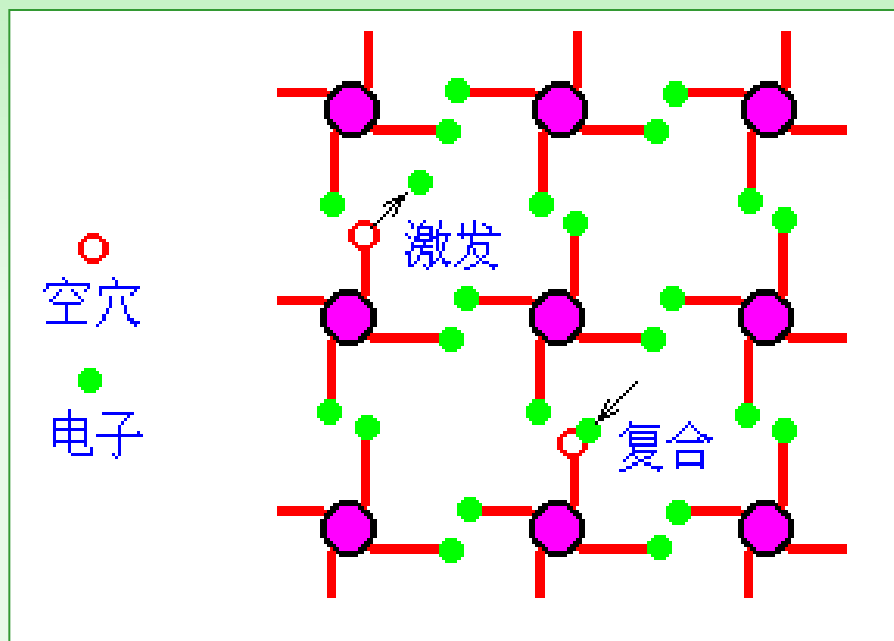
### 3.4本征半导体的导电机理

#### 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**。

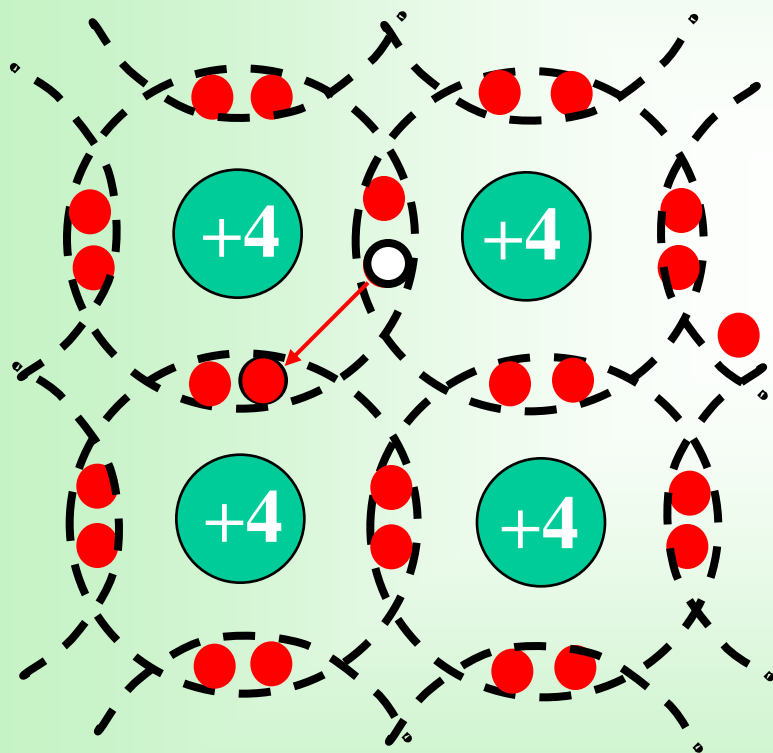


本征激发和复合的过程

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。

### 3.4.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。

### 3.4 杂质半导体

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。

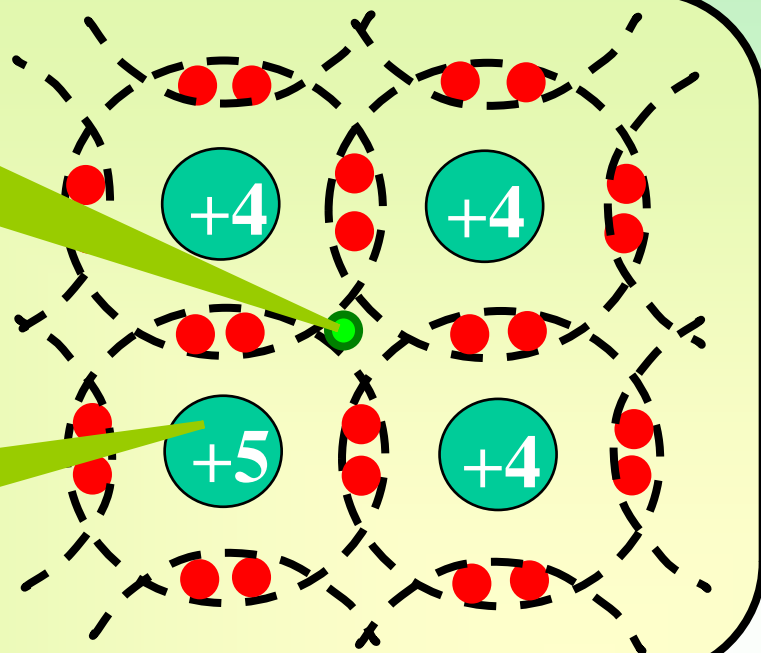
***N* 型半导体：**自由电子浓度大大增加的杂质半导体，也称为（电子半导体）。

***P* 型半导体：**空穴浓度大大增加的杂质半导体，也称为（空穴半导体）。

## 一、N型半导体

在硅或锗晶体中掺入少量的五价元素磷（或锑），晶体点阵中的某些半导体原子被杂质取代，磷原子的最外层有五个价电子，其中四个与相邻的半导体原子形成共价键，必定多出一个电子，这个电子几乎不受束缚，很容易被激发而成为自由电子，这样磷原子就成了不能移动的带正电的离子。每个磷原子给出一个电子，称为**施主原子**。

多余  
电子



磷原子

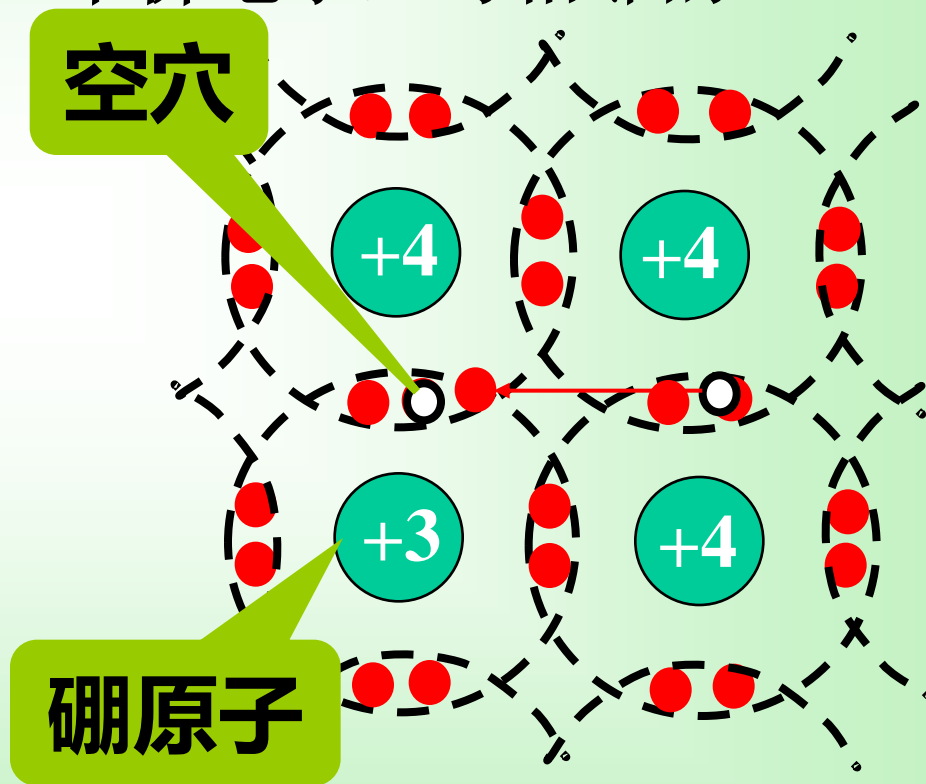
*N* 型半导体中的载流子是什么？

- 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**）。

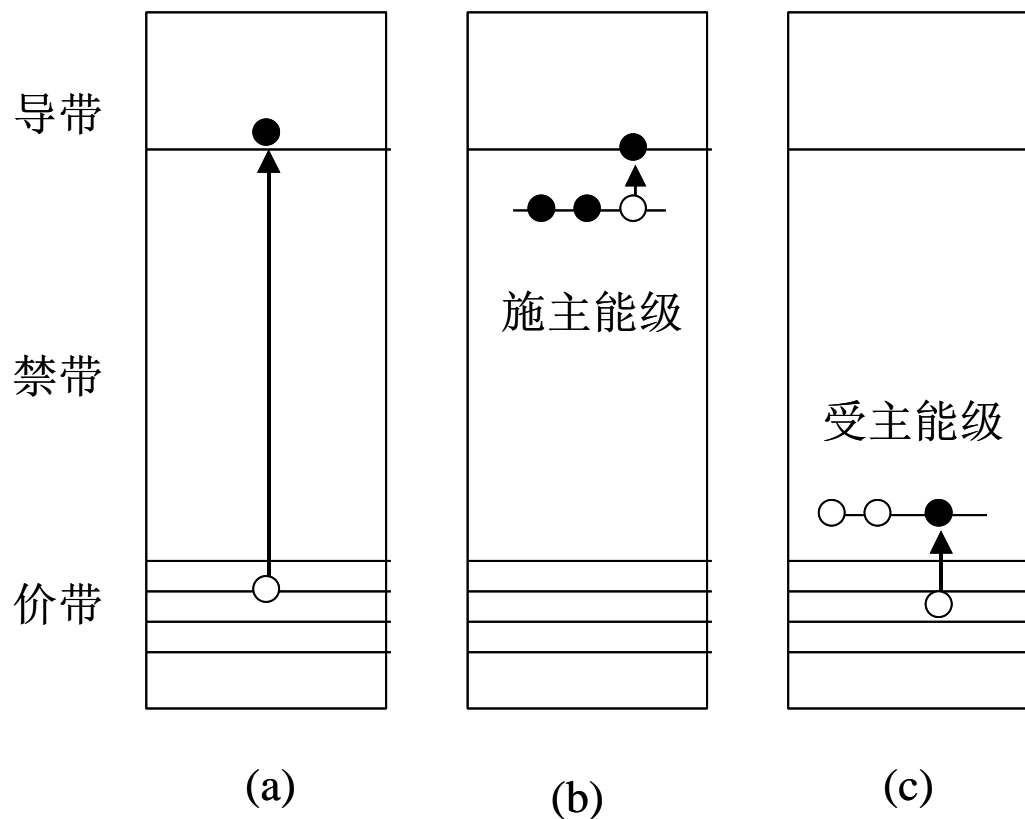
## 二、P 型半导体

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。

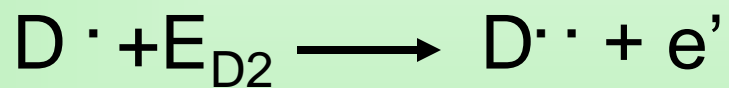
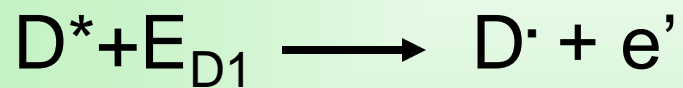
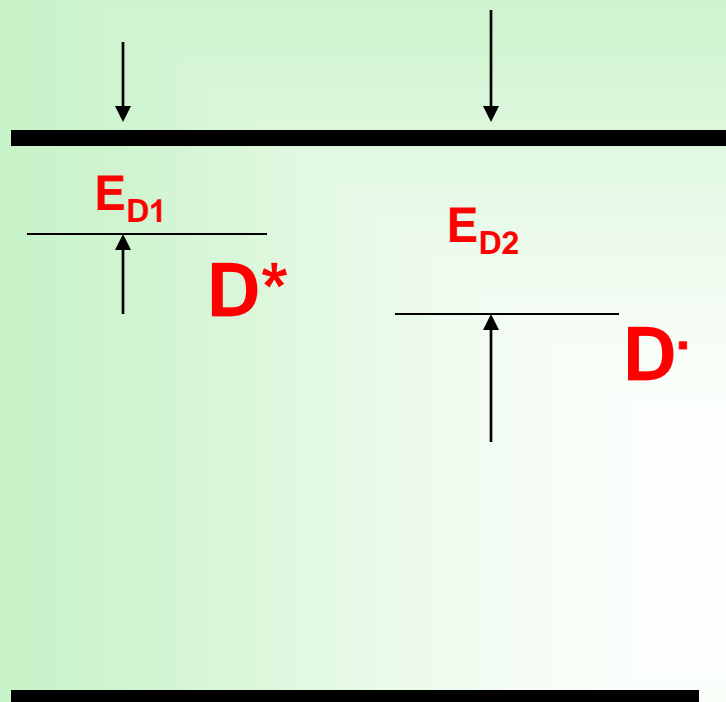
# 掺杂的局域能级



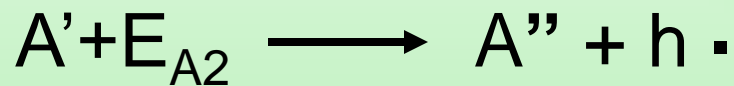
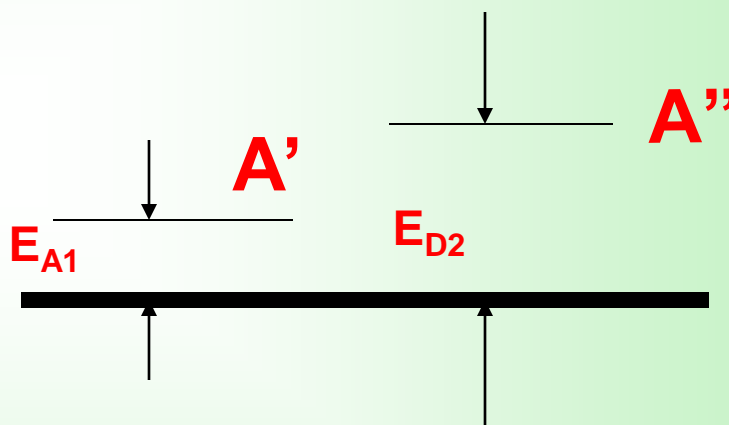
非金属固体中由于出现了空穴和电子而带正电荷和负电荷，故在原子周围形成了一个附加电场，进而引起周期性势场的畸变，造成晶体的不完整性而产生的缺陷称为**电子缺陷**(或称**电荷缺陷**)。

电子缺陷示意图

## 施主缺陷



## 受主缺陷



## 3.4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:

可表示为:  $As_{Ge}^x + E_D \rightarrow As_{Ge}^\bullet + e'$

(式中,  $E_D$ : 缺陷所处的局域能级距离导带底的能隙)

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

**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。



## 3.4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发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。

$$\text{表示为: } B_{Ge}^x + E_a \rightarrow B_{Ge}' + h^\bullet$$

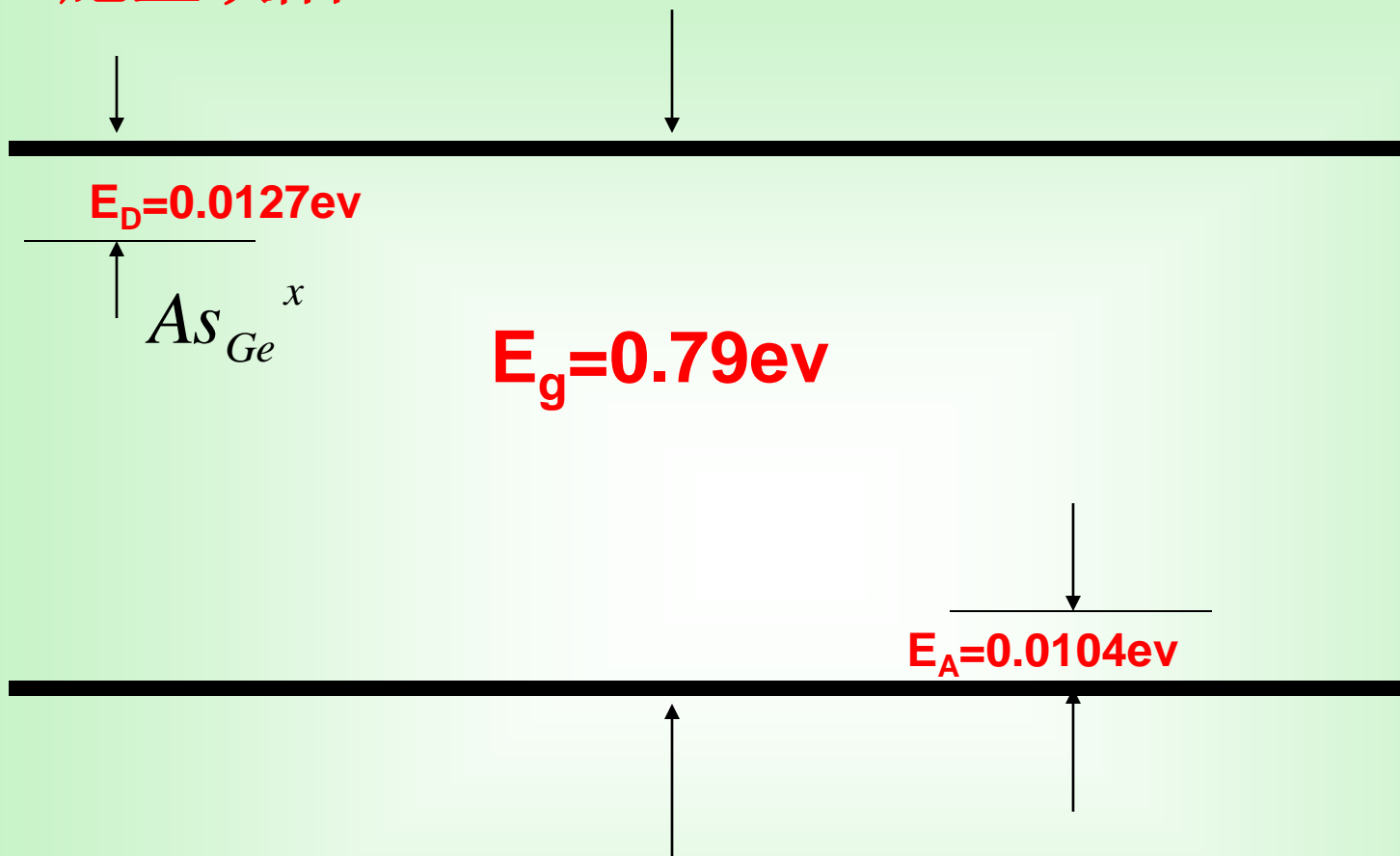
( $E_a$ :  $B_{Ge}'$  缺陷所在能级与价带顶的能隙)

$$\because E_a = 0.0104\text{eV} \ll E_g(\text{Ge})$$

**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。

施主缺陷



## 3.4 掺杂后的点缺陷的局域能级

### “两性缺陷”（amphoteric defects）：

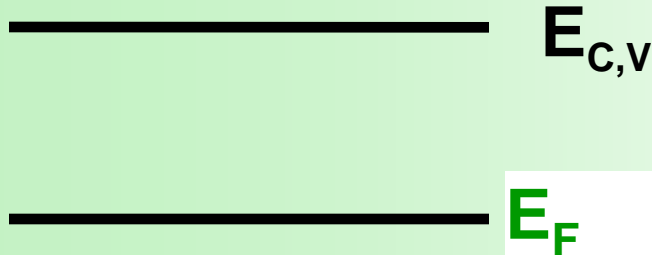
把既可以给出电子到导带，也可以“吸引”价带中的电子从而在价带中形成空穴的缺陷称为两性缺陷。

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

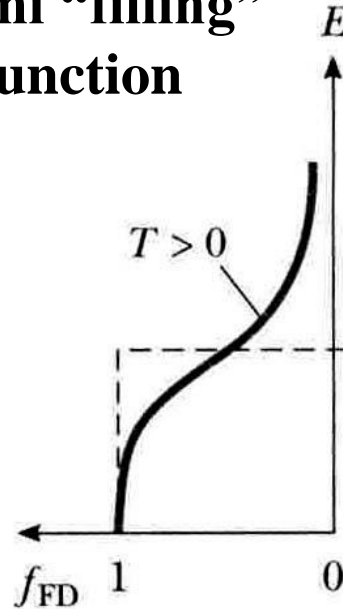


## 能带图:金属能带结构

低于费米能级的能带被  
电子充满



Fermi “filling”  
function



能带被充满

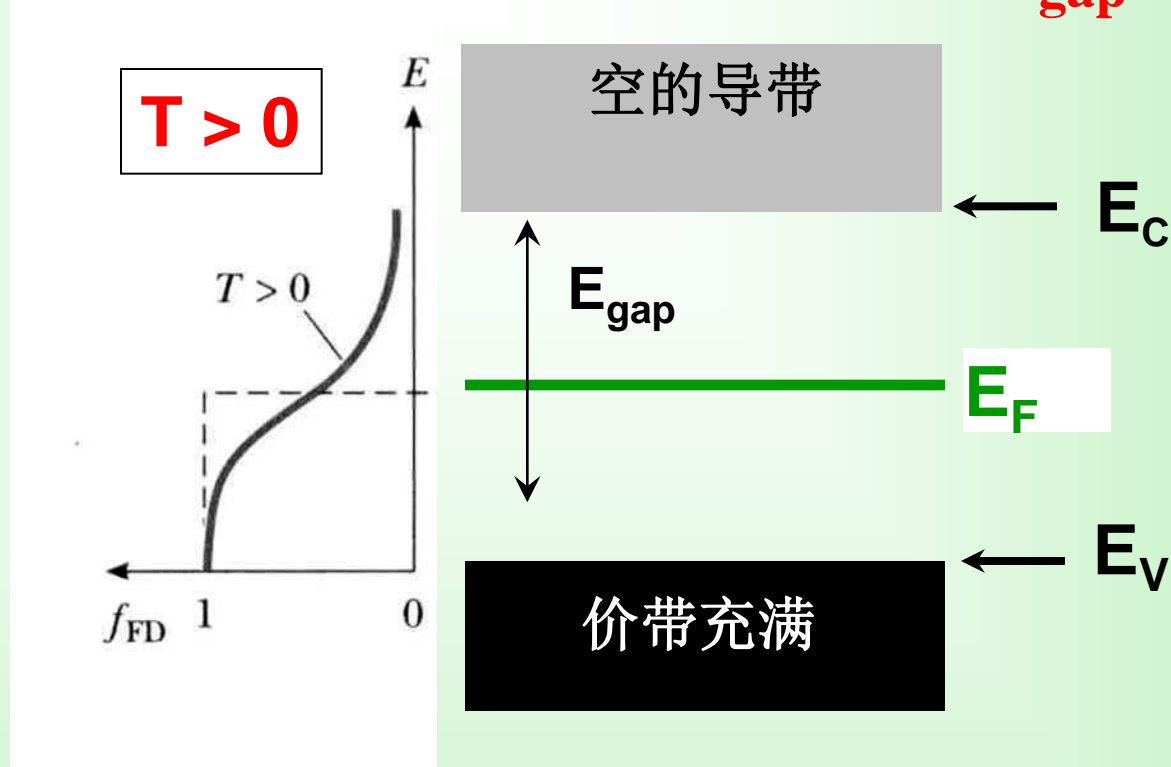
$E_{C,V}$

$E_F$

适中的温度  $T$

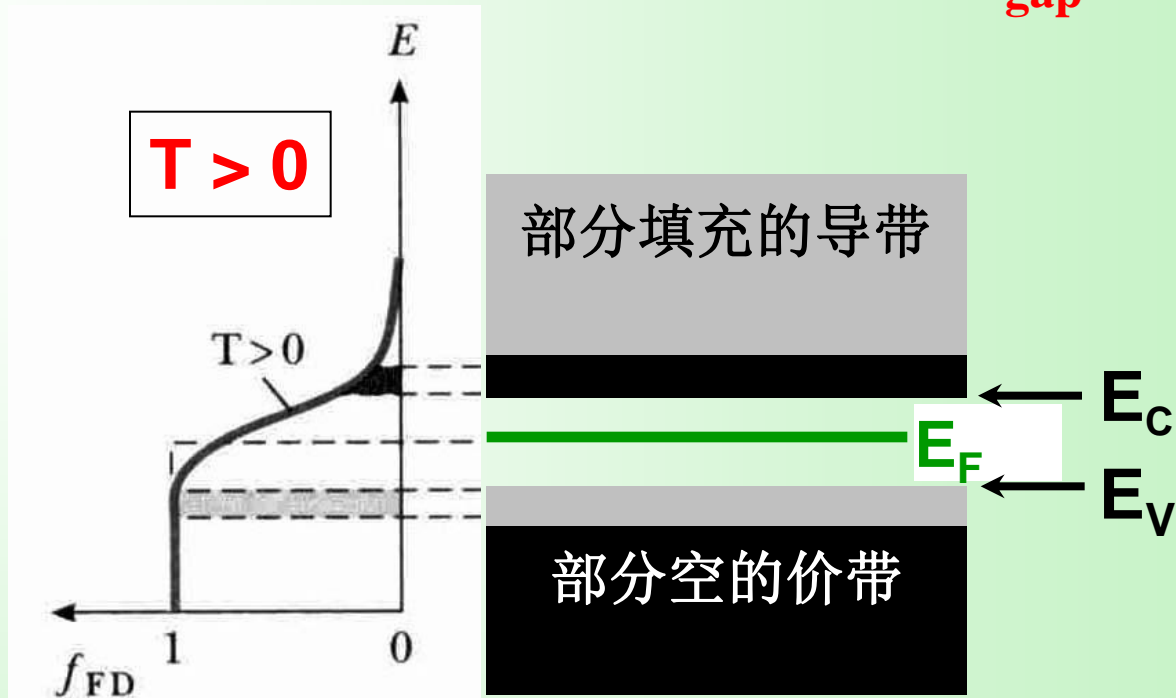
- 当  $T = 0$ , 费米  $E_F$  一下能级轨道被电子充满, 费米能级  $E_F$  以上轨道是 空的.
- 电子在很小的电场下很容易进入空的导带形成导电
- 当  $T > 0$ , 电子很容易受热激发进入高于费米能级

# 能带图: 宽禁带的绝缘体材料 $E_{\text{gap}}$



- 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 $E_{\text{gap}}$



- 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

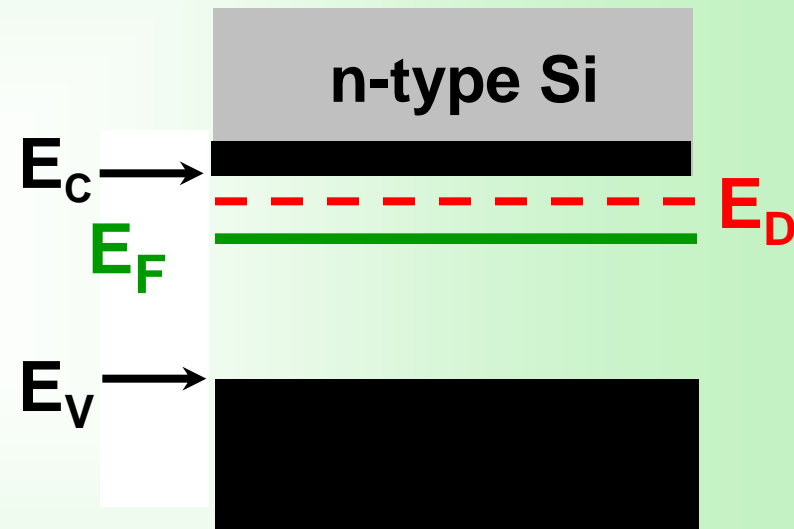
当  $T > 0$ ? 电导率发生什么变化?

当温度变化时导带和禁带发生什么变化?

# 半导体掺杂的能带结构

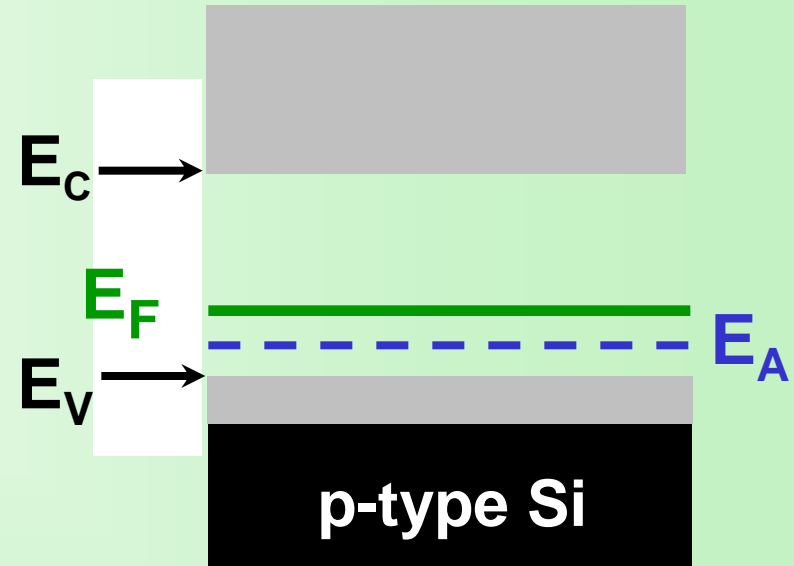
- 掺杂可以提高电导率(instead of heating it!)

- 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.





### 3.4 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：

$$n_e = N_C \bullet \exp\left(-\frac{E_C - E_f}{kT}\right)$$

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

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

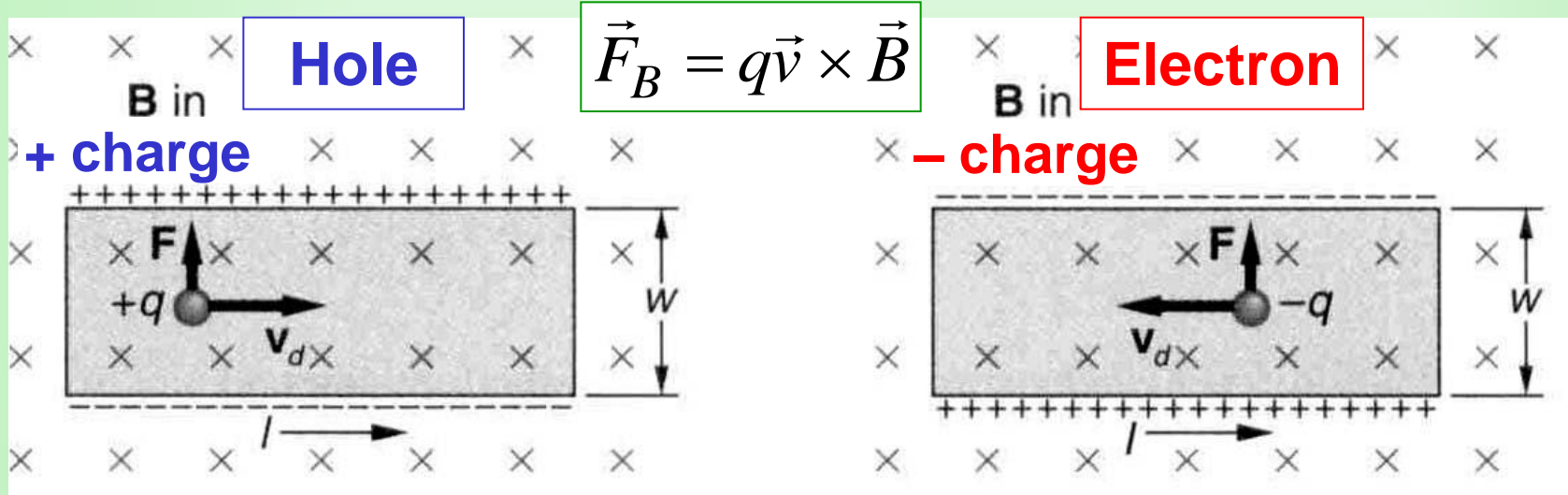
✓ 对本征半导体,  $m_e^* = m_h^*$

### 3.4 半导体: 掺杂浓度与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  $V_H$ .

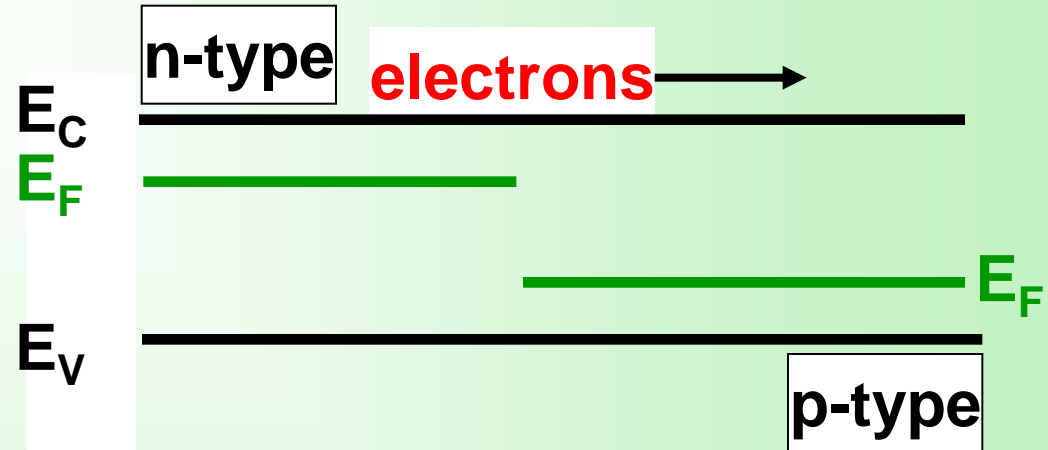
$$\text{载流子浓度 } n = \frac{(\text{电流 } I)(\text{磁场强度 } B)}{(\text{载流子电荷 } q)(\text{样品厚度 } t)(\text{Hall 电压 } V_H)}$$

- 根据洛伦兹方程  $F_E (qE) = F_B (qvB)$ .



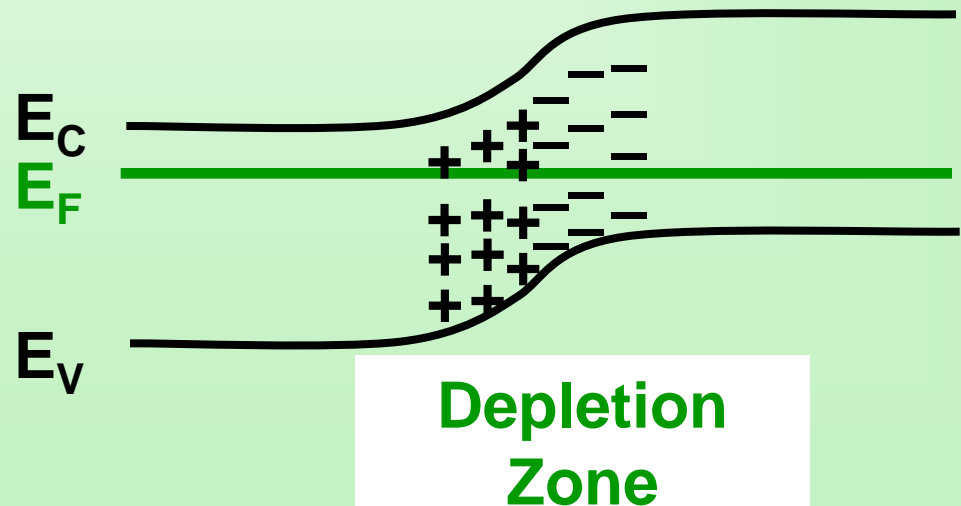
# pn 结的 能带结构

pn regions “touch” & free carriers move



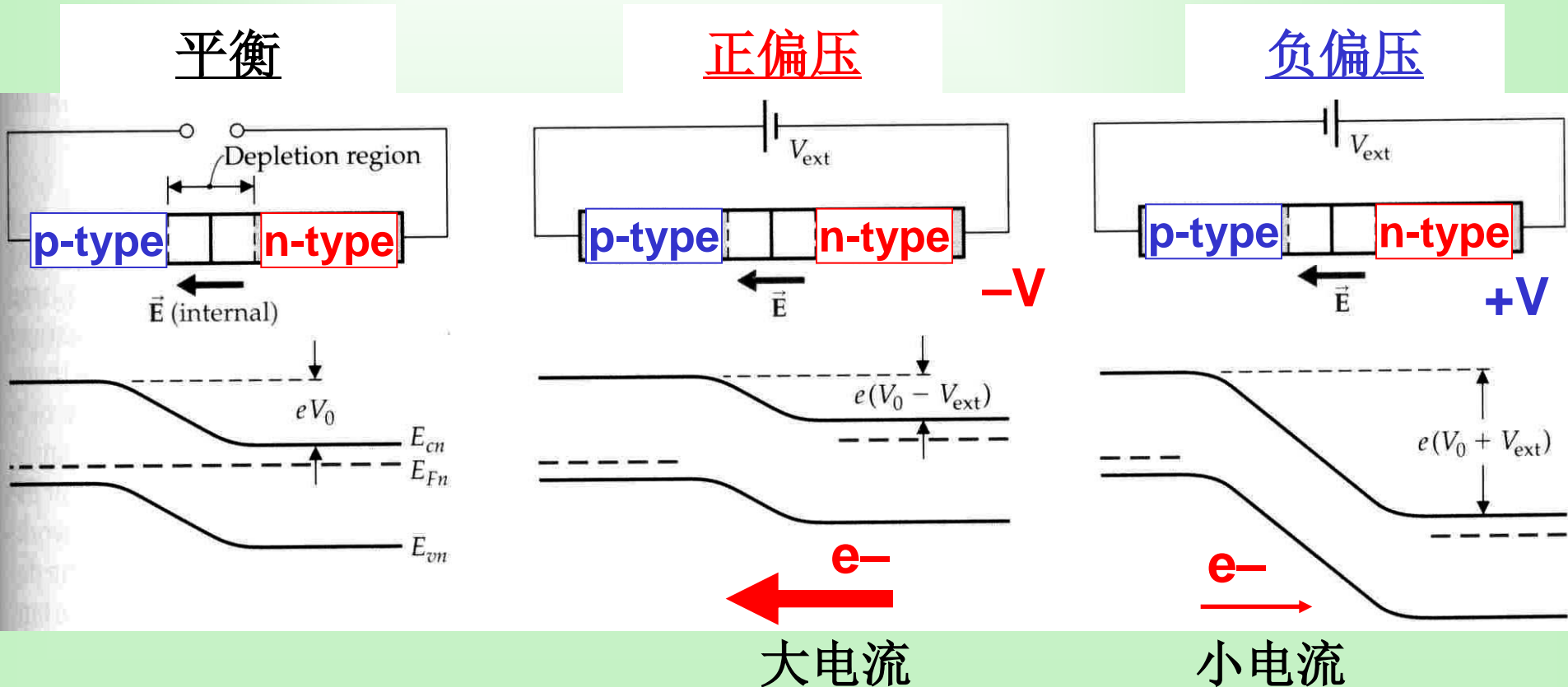
- 平衡状态时, 费米能级或载流子浓度必须平衡
- 因此电子由 n 扩散到 p
- 损耗区 在pn结有离子化的区域
- 形成内电场 ( $10^3$  to  $10^5$  V/cm), 阻碍进一步的扩散.

pn regions 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  $\rightarrow$  产生由 n 到 p 的大电流.
- 反向:** 在 n-型电极加正电压 升高内界面电位  $\rightarrow$  产生由 n 到 p 的小电流

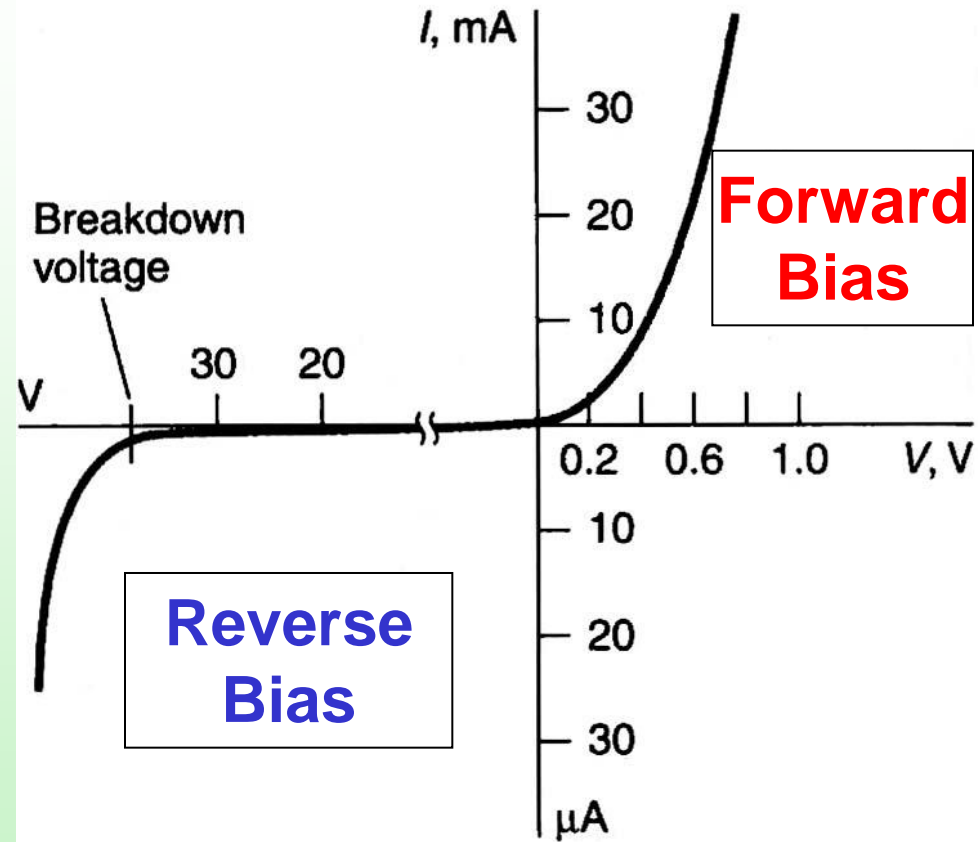


# pn 结: I-V 特性

- A-V 关系

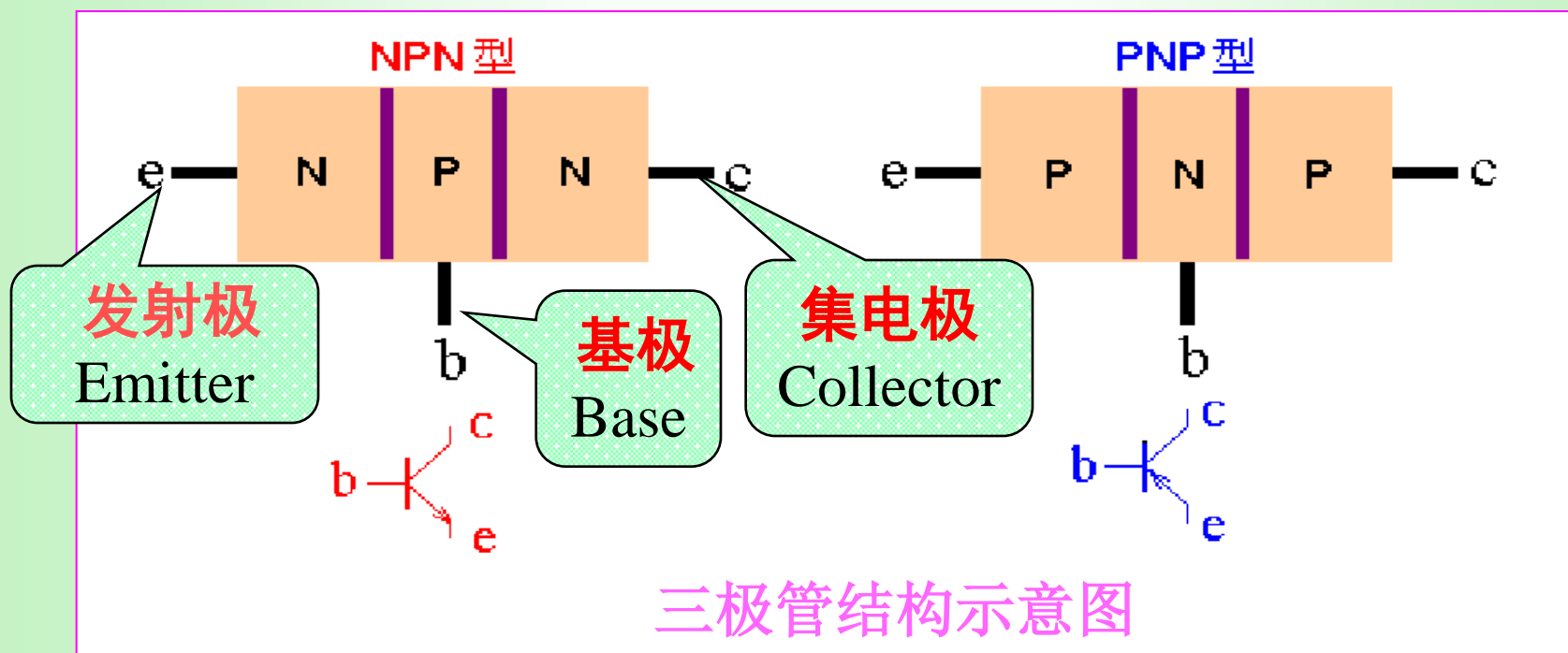
$$I = I_o [e^{eV/kT} - 1]$$

- 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。



## 3.5半导体的光学性质

- 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， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Cr}^{3+}$ 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。

## 3. 5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  $555 \text{ nm}$  附近。



## 3.5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。

## 3.5色中心

### ➤ 分类:

- 1) 带一个正电荷的阴离子空位

—— $\alpha$ 中心:  $V_X^\bullet$

- 2) 捕获一个电子的阴离子空位

——F色心:  $(V_X^\bullet + e')^x$

- 3) 捕获两个电子的阴离子空位

——F'色心:  $(V_X^\bullet + 2e')'$

- 4) 捕获一个空穴的阳离子空位

—— $V_1$ 中心:  $(V_M' + h^\bullet)^x$

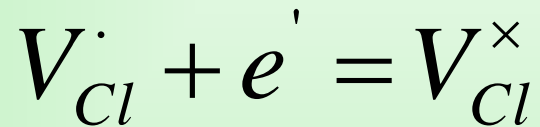
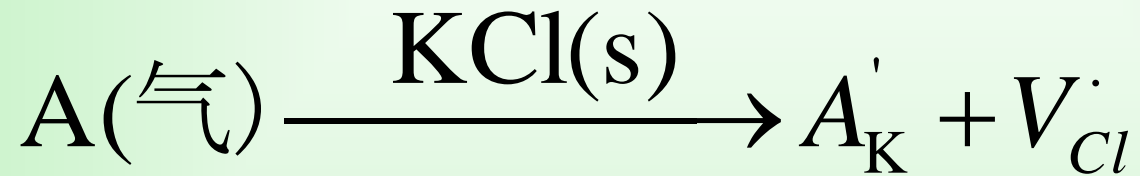
- 5) 捕获两个空穴的阳离子空位

—— $V_2$ 中心:  $(V_M' + 2h^\bullet)^\bullet$

## 4 色心及色心的应用

### (1) 产生色心的机理

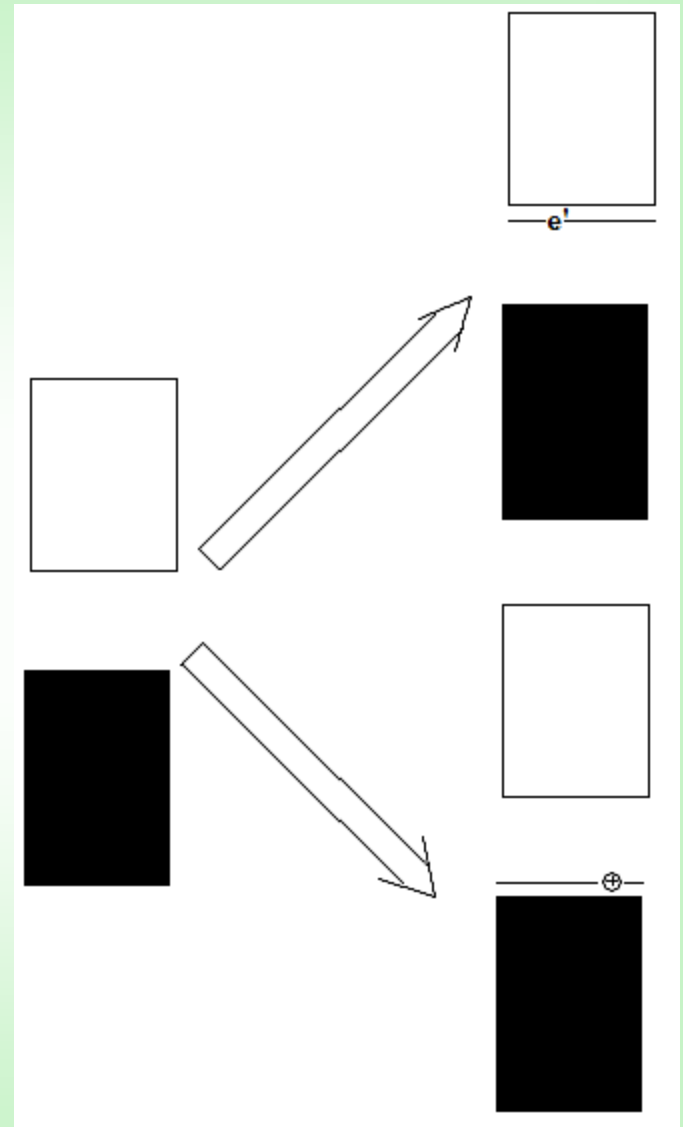
- F心 $[V_X^\bullet + e']$



$$V_{\text{心}}[V_m' + h \bullet]$$



$$V_{\text{Ag}}' + h^{\bullet} = V_{\text{Ag}}^{\times}$$



# • AX色心的光谱数据

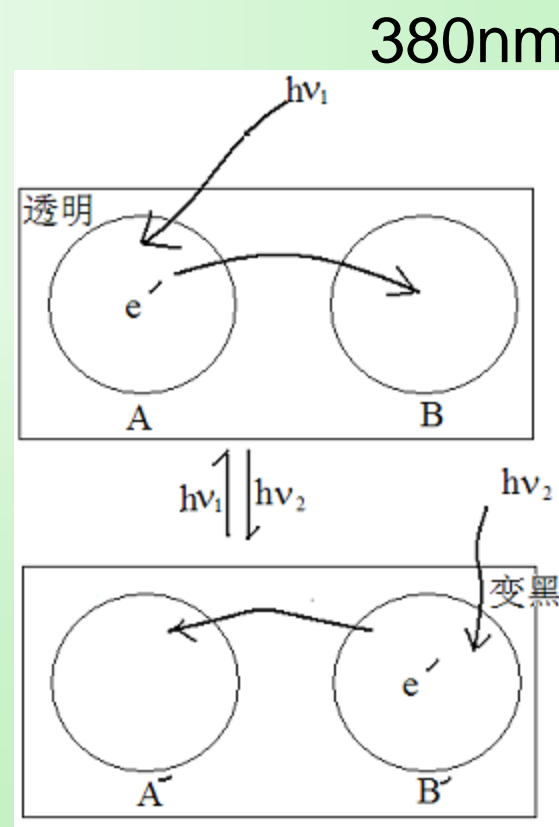
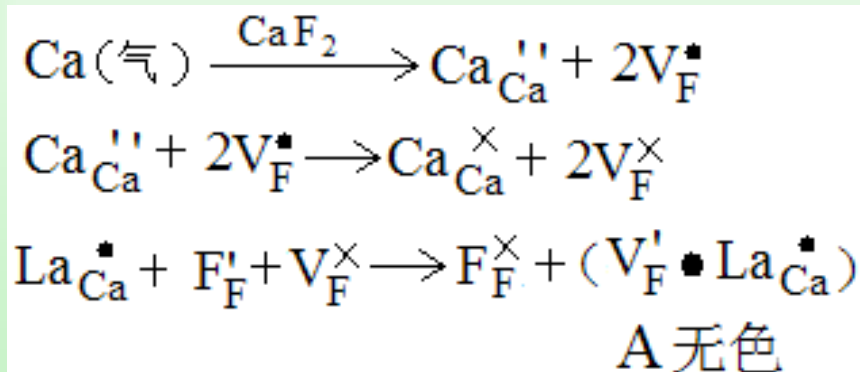
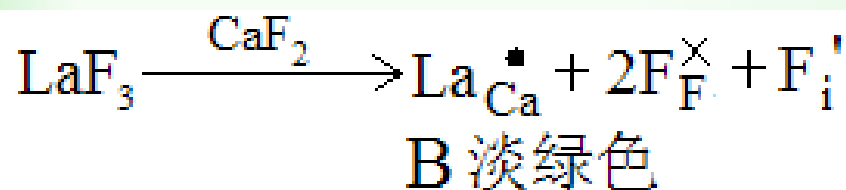
化合物	氟化物		氯化物		溴化物	
	$\lambda_{\max}$	颜色	$\lambda_{\max}$	颜色	$\lambda_{\max}$	颜色
Li	224	/	388	黄绿	459	橙色
Na	344	/	459	橙色	539	紫红
K	459	橙色	563	紫色	620	蓝绿
Rb			620	蓝绿	689	蓝绿

### (3) 色心的类型 (缺陷的缔合)

色心名称	形成	符号
$\alpha$ 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	$[V_X^\bullet + A_B^\times]$

## (4)色心的应用

- 光学材料着色，宝石着色
- 色心激光晶体
- 光敏材料，光致变色材料：信息存储与读写。



# 3.5物质与光的作用

## (介质对光的吸收)

- 定义

- 由于光是一种能量流，在光通过材料传播时，会引起材料的电子跃迁或使原子振动，从而使光能的一部分变成热能，导致光能的衰减，这种现象称为材料**对光的吸收**。



# 介质对光的吸收

- 在光束通过物质时，它的传播情况将要发生变化。首先光束越深入物质，它的光强将越减弱，这是由于一部分光的能量被物质所吸收，而另一部分光向各个方向散射所造成的，这就是光的吸收和散射现象。
- 光在物质中的速度小于光在真空中的速度，并随频率而改变，这称为光的色散现象，光的吸收、散射和色散这三种现象，都有是由于光与物质的相互作用引起的，实质上是由光与原子中的电子相互作用引起的。
- 这是不同物质光学性质的主要表现，对它们的讨论可以为我们提供关于原子、分子和物质结构的信息。如红外光谱分析，拉曼光谱分析等技术

# 介质对光的吸收

## 一 吸收定律 – 布格定律

- 光通过物质时，光波中的振动着的电矢量，将使物质中的带电粒子作受迫振动，光的部分能量将用来提供这种受迫振动所需要的能量。
- 这些带电粒子如果与其它原子或分子发生碰撞，振动能量就会转变为平动动能，从而使分子热运动能量增加，物体发热。
- 光的部分能量被组成物质的微观粒子吸收后转化为热能，从而使光的强度随着穿进物质的深度而减小的现象，称为光的吸收（absorption）。

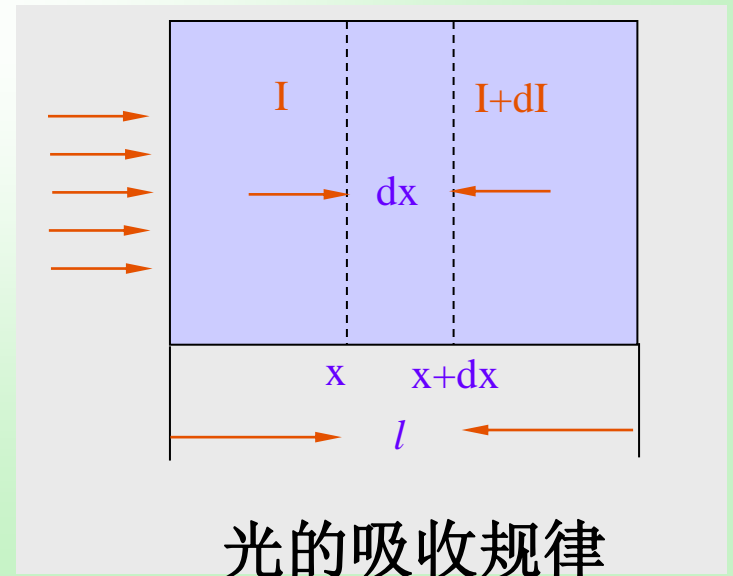
# 介质对光的吸收

如图所示，光强为 $I_0$ 的单色平行光束沿x轴方向通过均匀物质，在经过一段距离x后光强已减弱到 $I$ ，再通过一无限薄层 $dx$ 后光强变为 $I + dI$  ( $dI_0$ )。实验表明，在相当宽的光强度范围内， $-dI$ 相当精确地正比于 $I$ 和 $dx$ ，即

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha_a I$$

式中 $\alpha_a$ 是与光强无关的比例系数，称为该物质的吸收系数

（absorption coefficient）。于是，上式是光强的线性微分方程，表征了光的吸收的线性规律。



# 介质对光的吸收

- 为了求出光束穿过厚度为 $l$ 的物质后光强的改变，可将上式改写为

$$dI / I = -\alpha_a dx$$

然后对 $x$ 积分，即可得

$$\ln I - \ln I_0 = -\alpha_a l$$

- 换言之，若入射光强为 $I_0$ ，则通过 $l$ 的物质后的光强为

$$I = I_0 e^{-\alpha_a l}$$

称为布格定律（Bouguer law）或朗伯定律。

- 该定律是布格（P.Bouguer, 1698—1758）在1729年发现的，后来朗伯（J.H.Lambert, 1728—1777）在1760年又重新作了表述。

# 介质对光的吸收定律

## 二 吸收定律 – 比尔定律

- 实验表明，当光被透明溶剂中溶解的物质吸收时，吸收系数 $\alpha_a$ 与溶液的浓度 $C$ 成正比，即 $\alpha_a = AC$ ，其中 $A$ 是一个与浓度无关的常量。这时可以写成

$$I = I_0 e^{-AC}$$

称为**比尔定律**（Beer law）。

- 根据比尔定律，可以测定溶液的浓度，这就是吸收光谱分析的原理。
- 比尔定律表明，被吸收的光能是与光路中吸收光的分子数成正比的，这只有每个分子的吸收本领不受周围分子影响时才成立。
- 事实也正是这样，当溶液浓度大到足以使分子间的相互作用影响到它们的吸收本领时就会发生对比尔定律的偏离。

# 材料对光的吸收机理

- 电子受激吸收光子而越过禁带进入导带；
- 电子吸收光受激进入位于禁带中的杂质或缺陷能级上；
- 只有当入射光子的能量与材料的某两个能态之间的能量差值相等时，光量子才可能被吸收。同时，材料中的电子从较低能态跃迁到高能态。
- 光的吸收是材料与光相互作用中表现出的能量交换过程。

- 可见光中波长最短的是紫光，波长最长的是红光：

$$\lambda_{\max} = 0.4\mu\text{m}, (E_g)_{\max} = \frac{hC}{\lambda_{\min}} = 3.1\text{eV}$$
$$\lambda_{\min} = 0.7\mu\text{m}, (E_g)_{\min} = \frac{hC}{\lambda_{\max}} = 1.8\text{eV}$$

- 所以， $E_g < 1.8\text{eV}$ 的半导体材料，是不透明的，
  - 因为所有可见光都可以通过激发价带电子向导带转移而被吸收。
- $E_g = 1.8 \sim 3.1\text{eV}$ 的非金属材料，是带色透明的，
  - 因为只有部分可见光通过激发价带电子向导带转移而被材料吸收。
- $E_g > 3.1\text{eV}$ 的非金属材料，是透明的。

# 介质对光吸收的物理机制

- 禁带较宽的介电固体材料也可以吸收光波，但吸收机理不是激发电子从价带跃迁到导带，而是因其杂质在禁带中引进了附加能级，使电子能够吸收光子后实现从价带到受主能级或从施主能级到导带的跃迁。



# 介质对光的一般吸收和选择吸收

- 除了真空，没有物质对所有波长的电磁波都是绝对透明的。
- 任何物质，对某些波长范围内的光可以是透明的，而对另一些波长范围内的光却是不透明的。
- 例如，在光学材料中，石英对所有可见光几乎都透明的，在紫外波段也有很好的透光性能，且吸收系数不变，这种现象为一般吸收；但是对于波长范围为 $3.5\text{—}5.0\ \mu\text{m}$ 的红外光却是不透明的，且吸收系数随波长剧烈变化，这种现象为**选择吸收**。换言之，石英对可见光和紫外线的吸收甚微，而对上述红外光有强烈的吸收。

# 介质对光的一般吸收和选择吸收

- 又例如，普通玻璃对可见光是透明的，但是对红外线和主紫外线都有强烈的吸收，是不透明的。
- 因此在红外光谱仪中，棱镜常用对红外线透明的**氯化钠**晶体和**氟化钙**晶体制作；而紫外光谱仪中，棱镜常用对紫外线透明的**石英**制作。
- 任何光学材料，在紫外和红外端都有一定的透光极限。
- 任何物质都有这两种形式的吸收只是出现的波长范围不同而已。

# 介质对光的吸收光谱

用具有连续谱的光（例如白光）通过具有选择吸收的物质，然后利用摄谱仪或分光光度计，可以观测到在连续光谱的背景上呈现一条条暗线或暗带，这表明某些波长或波段的光被吸收了，因而形成了吸收光谱（absorption spectrum）。

# 光与固体的相互作用

## 电子能态转变

- 电磁波的吸收和发射包含电子从一种能态转变到另一种能态的过程；
- 材料的原子吸收了光子的能量之后可将较低能级上的电子激发到较高能级上去，电子发生的能级变化 $\Delta E$ 与电磁波频率有关： $\Delta E = h\nu$
- 受激电子不可能无限长时间地保持在激发状态，经过一个短时期后，它又会衰变回基态，同时发射出电磁波，即自发辐射。

## 3.5 p-n结的辐射发光

- 受激发电子越过能隙(禁带)与空穴结合，会产生半导体发光。
- 如果n型半导体导带中有自由电子，价带中空穴，则不会发光。
- 如果p型半导体价带中有空穴，导带中无自由电子，也不会发光。
- n与p半导体结合成为p-n结，则在p-n结处使得电子与空穴复合发光。
- 一般要在p-n结处施加一个小的正向偏压。

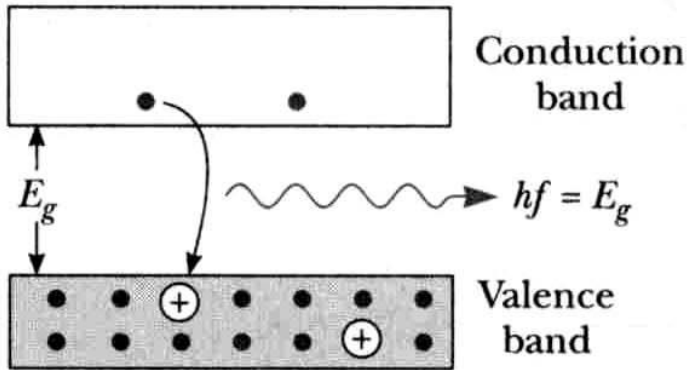
## 3.5光导电现象

- 由于光激发造成自由电子和空穴均可以成为载流子，对光导电产生贡献。
- 半导体材料中载流子存在激发，复合，俘获等现象。
- 被光激发的载流子，可以被复合中心消灭，也会在被消灭前在外电场的作用下运动一段距离。称为漂移。
- 外电场强度加大，则自由电子的漂移距离就增大

## 3.5 PN 器件: LED 和太阳能 Cell

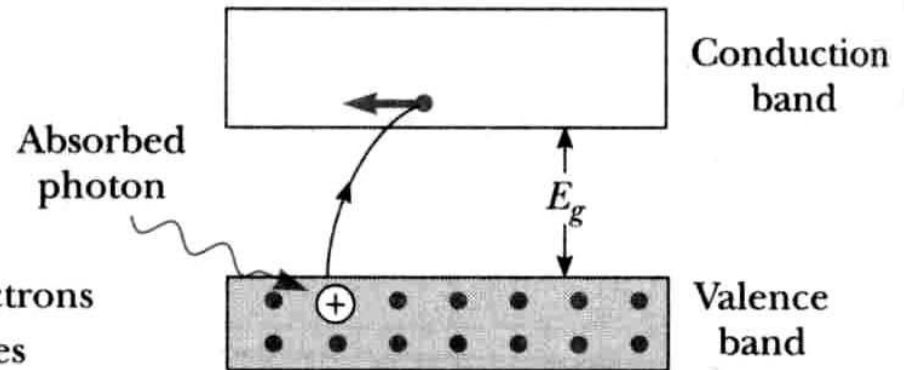
- 发光二极管 (LED)
  - 转换电为光输出: electron in → photon out
  - 生活光源, 低能耗, 集成设计.
  - 应用: 交通指示和汽车照明, 大型显示器.
- 太阳能电池
  - 转换光为电输出: photon in → electron out  
(由pn 结的电场将光激发的电子输送除去)
  - 可再生能源!

### LED



(a) Light emission

### Solar Cell



(b) Light absorption

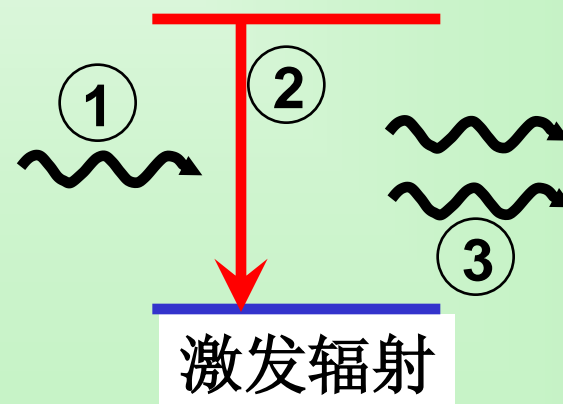
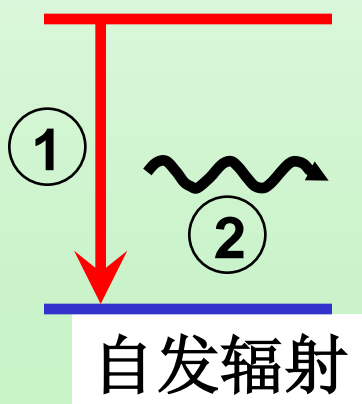
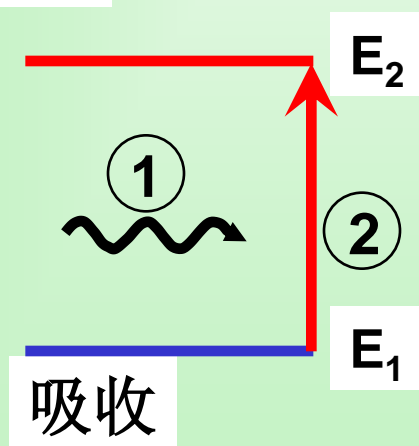
## 3.5光相关器件:

- 光与材料的相互作用:

- **吸收**: 吸收光子产生电子和空穴对 (**solar cell**).
- **自发辐射**: 电子空穴对自发湮灭放出光子 (**LED**).
- **激发辐射**: 入射光子激发电子空穴对湮灭同时放出光子, 一个进 → 两个出 (激光).

$$\frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1$$

Energy

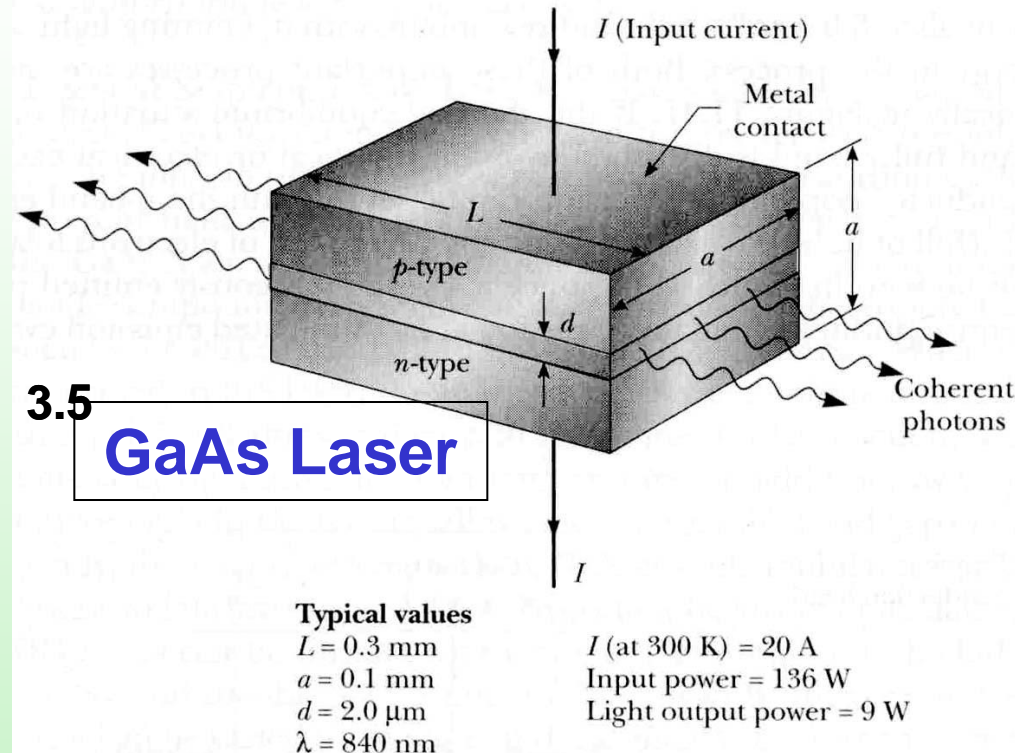




## 3.5器件：激光

激光 = 光被受激发射而放大

- Laser creates inverted population of electrons in upper energy levels and then stimulates them to all coherently decay to lower energy levels.



- Applications: fiber optics, CD player, machining, medicine, etc.
  - e.g. GaAs laser: 25% efficiency, 100 yr lifetime, mm size, IR to visible

# 透明导电薄膜

随着光电产业的快速发展，各种新材料不断被开发，而透明导电膜是近年来产业应用最多的新材料，它可以应用在液晶显示器(liquid crystal display, LCD)、等离子显示器(plasma display panel, PDP)、LED、OLED、光侦测器、太阳能电池等。

所谓透明导电膜是在可见光范围内(约400nm~800nm的波段)具有80%以上穿透率，且电阻率低于 $10^{-3}\Omega/\text{cm}$ 的薄膜。

透明导电膜的材料大致可分为**薄金属材料与金属氧化物材料**。其中薄金属为**Au、Ag、Al、Pt及Cu**等，在其厚度约低于**10nm**时，具有某种程度的透光率，但厚度薄的金属会形成岛状不连续膜所以电阻率会增高，且导电率会受表面效应与杂质影响而降低。

因此使用金属氧化膜来代替薄金属，例如： **$\text{SnO}_2$ 、 $\text{InO}_2$ 、ITO、 $\text{ZnO}$** ，其中以铟锡氧化膜(**ITO**)的应用最为广泛。但**ITO在高温应用时表现不稳定**，因此光特性和电特性可与之相抗衡的**氧化锌**薄膜逐渐受到重视。氧化锌薄膜在**成本低、资源丰富、不具毒性**的特点，近二十年来，已经有许多相关研究。

# ZnO晶体结构及特性

氧化锌(**zinc oxide**, **ZnO**), 为II-VI族宽能隙的半导体材料, 其结构为闪锌矿结构(**Wurzite hexagonal structure**), 属于六方最密堆积, 其能隙宽度(**band gap**)约为**3.3eV**, 在可见光范围具有高穿透率。

氧化锌材料也具半导体(**semiconducting**)特性、光电导(**photoconductive**)特性、压电特性、声光效应以及电光效应等, 因此, 广泛的应用在光检测器、表面声波组件、气体侦测计以及调变器、紫外光**LED**以及激光等组件中。

为了提高氧化锌薄膜的导电率，通常为掺入异价元素，如：**铝、镓、铟**等，其导电性会大幅提高。比较未掺杂氧化锌薄膜，掺入异价的元素可以提高**ZnO**薄膜的载流子浓度。

制造氧化锌薄膜的方法很多，在薄膜的工艺方面有相当多的方法可以成长**ZnO**膜，如**有机金属化学气相沉积法(MOCVD)**、**分子束外延法(MBE)**、**脉冲激光沉积法(PLD)**、**热分解法(Spray pyrolysis)**以及**溅镀法(Sputtering)**等等；随着工艺条件的不同，**ZnO**薄膜也呈现出不同的材料特性。

# 电致变色材料

- 变色材料是指化合物吸收外部的能量(光、电或热)产生颜色变化并将其纪录或记忆的材料。
- 依驱动材料改变颜色的原理可分成三大类型：
  - (1) 电致变色
  - (2) 热致变色
  - (3) 光致变色

# 电致变色的应用

- 调节室内阳光入射量的智能型窗户
- 汽车的顶窗玻璃
- 反强光后视镜
- 飞机驾驶舱的挡风玻璃
- 安全眼镜
- 各类图案
- 数字显示器



# 电致变色各项重要的特性

- 低驱动电压
- 具记忆效应
- 穿透率可受电压控制
- 变色效果均一
- 适度的响应时间
- 着去色对比大
- 循环寿命
- 机械性质
- 环境寿命

# 电致变色材料归纳为三类

已发现的电致变色材料可归纳为以下三类：

- (1) 过渡金属氧化物
- (2) 价间嵌入化合物
- (3) 有机化合物

# 着色方式的不同可归类为三种

- (1)还原态着色(Cathodic coloration)
- (2)氧化态着色(Anodic coloration)
- (3)还原态/氧化态均着色(Cathodic/Anodic coloration)

# 具有电致变色性质的氧化物的过渡金属元素

Electrochromic Oxides:

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Cathodic coloration

Anodic coloration



Cathodic coloration

Anodic coloration

电致变色材料中最常见的是过渡金属氧化物，基本上都为半导体，包括氧化钨（ $\text{WO}_3$ ）、氧化钼（ $\text{MoO}_3$ ）、氧化铬（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）、氧化钒（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）、氧化铌（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、氧化钛（ $\text{TiO}_2$ ）钛酸锶（ $\text{SrTiO}_3$ ）、氧化铱（ $\text{IrO}_2$ ）、氧化铑（ $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ）、氧化镍（ $\text{NiO}$ ）、氧化锰（ $\text{MnO}_2$ ）以及混合的氧化物，以上氧化物的化学组成实际组成依氧化状态而来，颜色变化也深浅有别。

# 氧化钨

- 氧化钨薄膜在1969年被Deb发现具有电致变色性质，是最受瞩目的电致变色材料，此方面的研究成果最多，也最早被设计为电致变色组件，其具有高的着色效率（**Coloration efficiency**）、可逆性佳、相对价格低、寿命最长且无毒等优点

# 电致变色材料—氧化钨薄膜

- 电致变色材料可简单定义为『将电压施加于系统中，使系统内的物质产生氧化或还原的可逆反应而导致颜色变化的现象』
- 已发现的电致变色材料包含过渡金属氧化物、普鲁士蓝、有机化合物及导电高分子及聚合物等

# 不同着色状态的电致变色材料分类

	代表性材料	氧化態	還原態
還原態著色	$\text{WO}_3$ $\text{MoO}_3$ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{TiO}_2$	透明 透明 透明 透明	深藍色 深藍色 淡藍色 淡藍色
氧化態著色	$\text{NiO}_x$ $\text{IrO}_2$ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Prussian blue)	深青銅色 黑色 深藍色	透明 透明 透明
還原態及氧化態均著色	$\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{CoO}_x$ $\text{Rh}_2\text{O}_3$	灰色 紅 黃	黃色 藍色 綠色



# 电致变色组件构造

电致变色的结构一般是一种三明治式的多层电化学装置。当施加电压于装置上，使系统内的物质产生氧化或还原可逆反应而导致颜色变化的。

# 电致色变组件可分为两种

电致色变组件在可见光波段的装置可概分为穿透式组件与反射式组件。

基材若都为透明的导电玻璃，即为穿透式组件，可应用于智能型窗户及滤光板。光线穿透量的多寡可由导电基材上的电位决定。

反射式组件装置具有反射性质的不透光导电基材，导电基材可为白金或铱合金等反射层。反射式组件可应用于反强光后视镜及显示器。

# 电致变色结构分别为

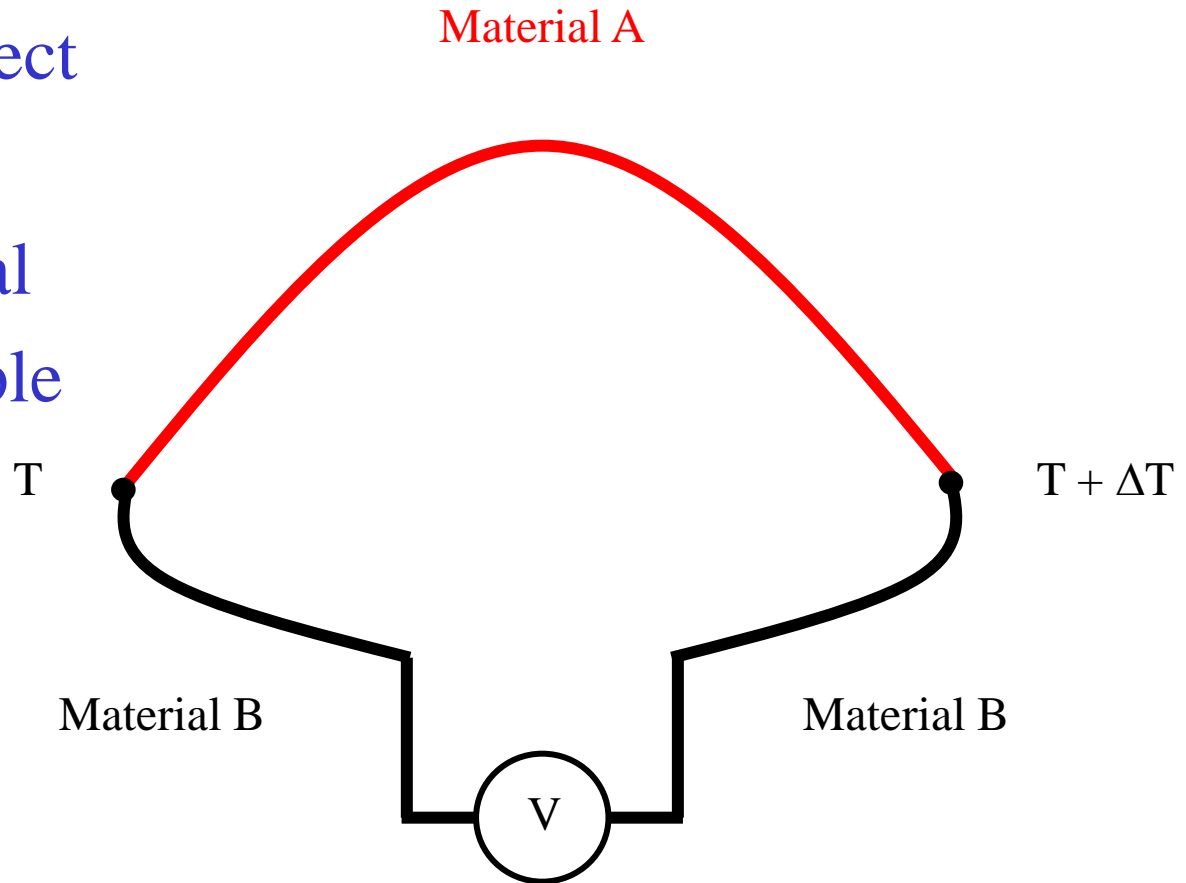
- 导电基材层
- 辅助电极层
- 工作电极层
- 导离电解质层

## 3.6 热电材料及其应用

Seebeck Effect

Differential  
Thermocouple

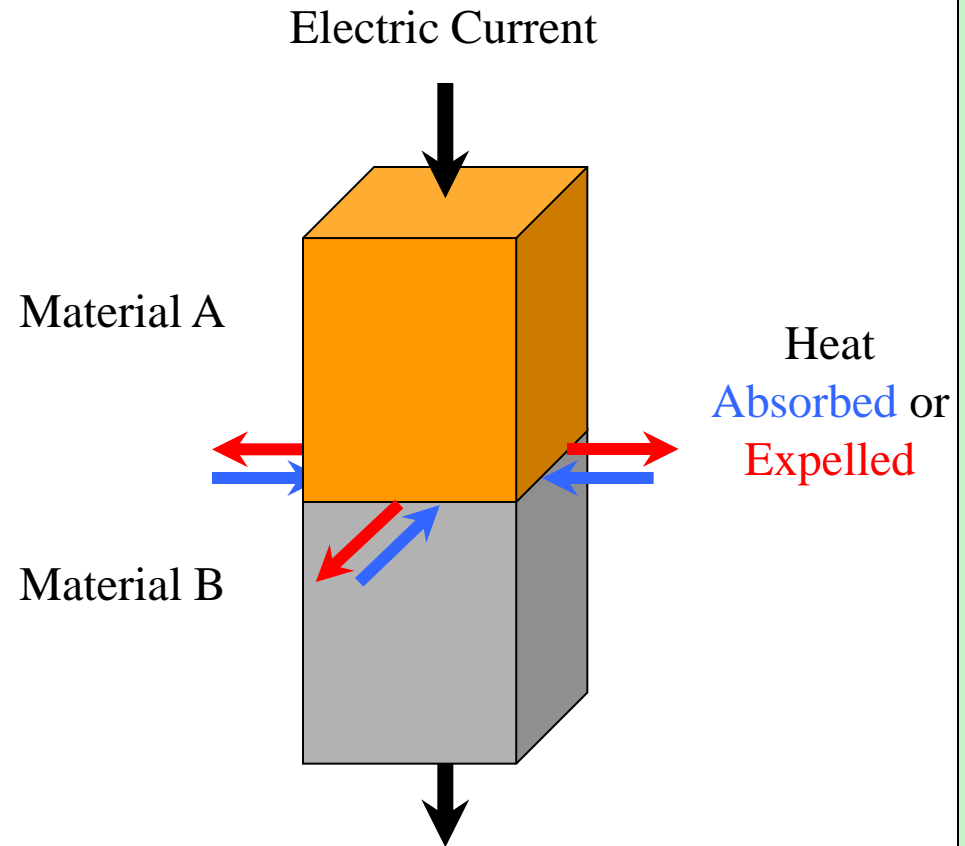
$$\alpha = \frac{V_{ab}}{\Delta T}$$



## 3.6 热电材料及其应用 TE Effects

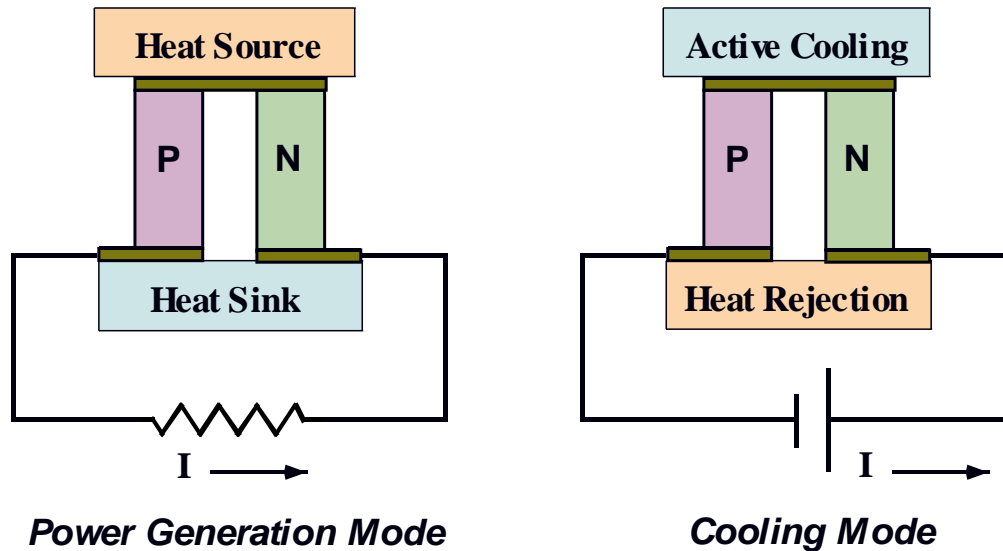
### Peltier Effect

Difference in  
 $\epsilon_F$  between  
Materials A and B



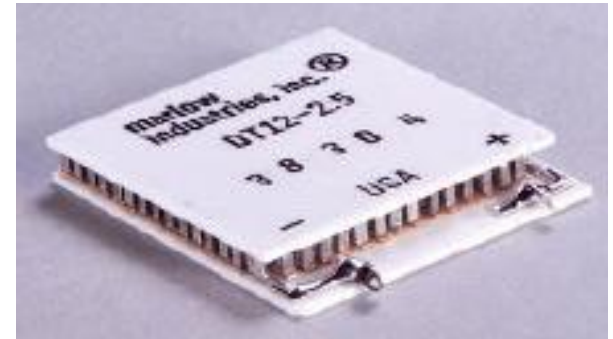
# 3.6 热电材料及其应用

## TE Couple and Module



Operating Modes of a  
Thermoelectric Couple

T. M. Tritt, *Science* **31**, 1276 (1996)



Modules

## 3.6 热电材料及其应用

### Thermoelectric Materials

Figure of Merit:

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho(\kappa_e + \kappa_g)}$$

$\alpha$  – Seebeck Coefficient

$\rho$  – Electrical Resistivity

$\kappa$  – Thermal Conductivity

$\kappa_e$  – Electronic  $\approx L_0 T / \rho$  (W-F relation)

$\kappa_g$  – Lattice

## 3.6 热电材料及其应用

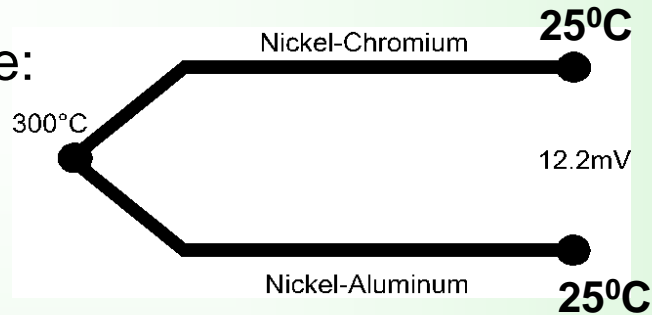
### Thermoelectric Applications

- 主动加热和冷却
  - CPUs 冷却
  - 生物样品保存
- 商业用途的冷却和加热器
- 豪华轿车的座位加热和冷却



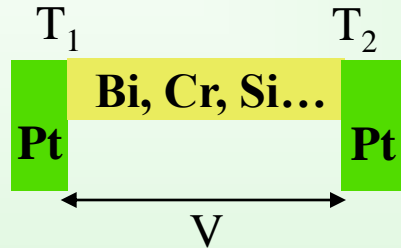
# Thermoelectrics

- Thermocouple:



- Seebeck effect:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$



- Thermoelectric refrigeration:  
no toxic CFC, no moving parts

- Electronics



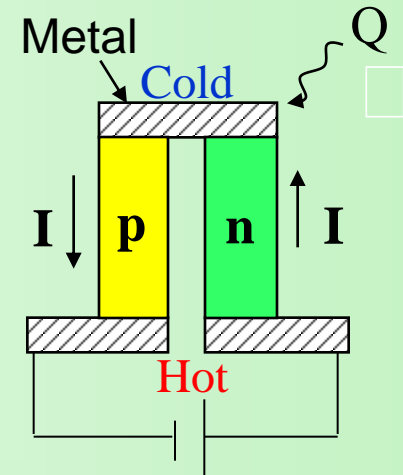
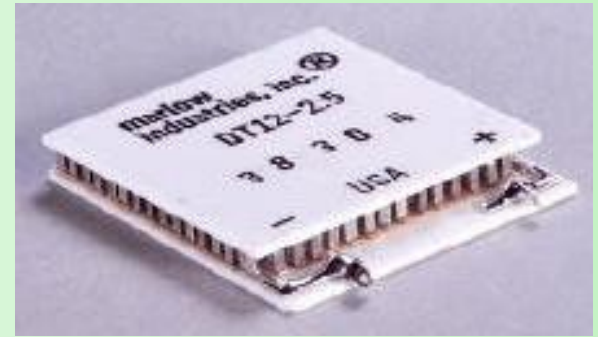
- Optoelectronics



- Automobile



- Thermoelectric (Peltier) cooler:





*Relax!*