

第1章 缺陷化学

所有的固体（包括材料），无论是天然的，还是人工制备的，都必定包含缺陷，缺陷可以是晶体结构的不完善，也可以是材料的不纯净，它对固体物的性质有极大的影响，规定了材料，特别是晶体材料的光学、电学、声学、力学和热学等方面的性质及其应用水平。材料的缺陷控制既是过去和现用材料的主要问题，也是现在和将来新材料研制开发的挂念。材料的缺陷控制既可以通过减少材料中的缺陷种类和降低缺陷浓度来改善其性能，也可以通过引入某种缺陷而改变材料的某方面性质。如半导体材料通过引入某些类型的杂质或缺陷而使之获得导带电子或价带空穴，从而大大增强半导体的导电性。可以说，现在几乎没有哪个工业技术部门或者基础理论研究领域不涉及到固体缺陷的理论研究和应用研究的问题。而缺陷化学（Defect Chemistry）是研究固体物质（材料）中的微观、显微微观缺陷（主要是点缺陷）的产生，缺陷的平衡，缺陷存在对材料性质的影响以及如何控制材料中缺陷的种类和浓度问题。缺陷化学是固体化学的一个重要分支学科，属材料科学的范畴。

1.1 缺陷化学基础

近几十年来，在晶体缺陷的研究中已经取得了许多杰出的成果，已经建立起关于晶体缺陷的一整套理论，并成为材料科学基础理论的重要组成部分。在这个领域中，特别值得提出的是瓦格纳(Wagner)首先把固体的缺陷和缺陷运动与固体物性及化学活性联系起来研究；克罗格-文克（Kröger-Vink）应用质量作用定律处理晶格缺陷间的关系，提出了一套缺陷化学符号。加上固体科学及现代检测技术的发展以及后人的工作，从而将其逐渐发展成为一个新的学科领域—缺陷化学。

1.1.1 晶体缺陷的分类

1. 晶体缺陷的主要类型

晶体缺陷的种类繁多，一般按其几何线度分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等；也可按缺陷的形式和结构分类。晶体中重要缺陷的分类如图 3-1 所示。

点缺陷

指在晶体各个方向的延伸都很小，属于原子尺度的缺陷，又叫零维缺陷。这类缺陷包括点阵结构位置上可能存在的空位、取代的外来杂质原子、间隙原子；也包括固体化合物（AB）中部分原子互相错位，即 A 原子占据了 B 原子的位置，B 原子占据了 A 原子的位置，或者

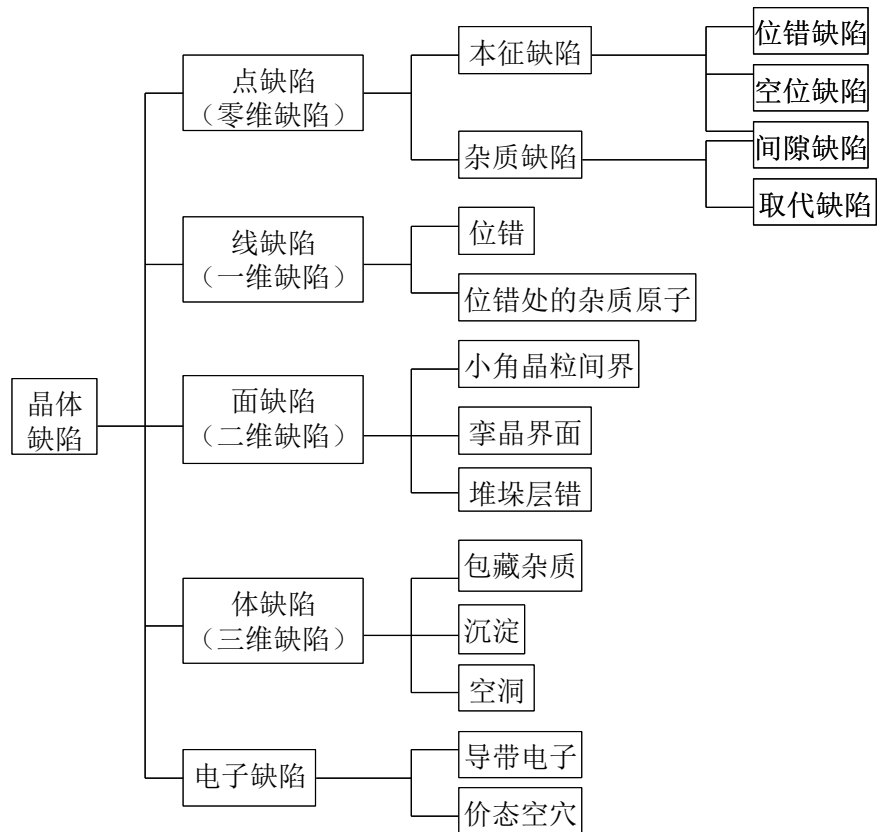


图 3-1 晶体中重要缺陷的分类

在亚晶格点阵上存在有错位原子和变价的原子；还包括由空位、间隙原子和杂质原子等基本点缺陷组成的尺寸很小的复合体，如双空位、空位—溶质组元复合体等。

2)线缺陷

指晶体中沿某一条线附近的原子的排列偏离了理想晶体点阵结构的缺陷，又叫一维缺陷，例如晶体中的位错等。

3)面缺陷

固体材料的二维缺陷有：表面、晶界、亚晶界、相界和堆垛层错等。它们对塑性变形与断裂，固态相变，材料的物理、化学和力学性能有显著影响。

外表面：晶体表面结构与晶体内部不同，由于表面是原子排列的终止面，另一侧无固体中原子的键合，其配位数少于晶体内部，导致表面原子偏离正常位置，并影响了邻近的几层原子，造成点阵畸变，使其能量高于体内。由于表面能来源于形成表面时，破坏的结合键，不同的晶面为外表面时，所破坏的结合键数目不等，故表面能具有各向异性。一般外表面通常是表面能低的密排面。杂质的吸附会显著改变表面能，所以外表面会吸附外来杂质，与之形成各种化学键，其中物理吸附是依靠分子键，化学吸附是依靠离子键或共价键。

4)体缺陷

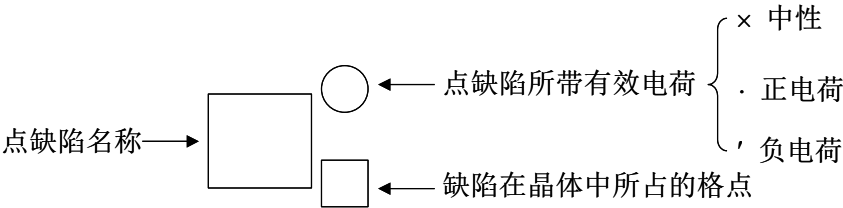
指晶体中在三维方向上相对尺寸比较大的缺陷，所以也叫三维缺陷。例如，晶体中包藏的杂质、沉淀和空洞等。这些缺陷和基质晶体已经不属于同一物相，是异相缺陷。

在理想的、完善的晶体中，电子均位于最低的能级，价带中的能级完全被占据着，导带中没有电子，全部空着。但在实际晶体中，由于点缺陷的存在，导致在导带中有电子载流子(用 e' 表示)，在价带中有空穴载流子(用 h^* 表示)。这类电子和空穴也是一种缺陷，总称为电子

缺陷。满带中的空穴和导带中的部分电子是使半导体导电的主要原因，可见，实际晶体中的微量杂质和其他缺陷改变了晶体的能带结构并控制着其中电子和空穴的浓度及其运动，对晶体的性能具有重要的影响。固体材料中最基本和最重要的是点缺陷，包括本征缺陷和杂质缺陷，缺陷化学所研究的对象主要也是点缺陷，其次是电子缺陷和位错(即线缺陷)等。

2. 缺陷化学符号

为了描述在离子晶体中可能出现的不同类型的原子尺度的缺陷，克罗格—文克（Kröger-Vink）提出了一套缺陷化学符号，现已成为国际上通用的符号。他们发展了应用质量作用定律来处理晶格缺陷间关系的缺陷化学。符号形式如下：



对化合物 $M^{2+}X^{2-}$ 而言，各种点缺陷的克罗格—文克符号如下表示： M 表示正电荷高的组分，符号 X 则表示负电荷高的组分；用符号 F 表示异类杂质；在 M 和 X 中出现空位时，用符号 V 表示，符号 i 表示间隙位置。质点的具体分布位置的情况，用下表注明。例如， V_A 表示晶体格点 A 上的空位，这个位置本来应由 A 原子占据但未占据；用 A_i 表示间隙原子 A ； F_A 表示晶格 A 的格点被杂质原子 F 占据； A_A 表示正常格点 A 上的 A 原子； V_i 表示未被占据（空着）的间隙。若 MX 中产生位错原子，则 X 原子占据了应该由 M 原子正常占据的位置就由 X_M 表示。符合缺陷时一种缺陷，是与其他缺陷缔合起来而形成的，如 $V_M V_X$ 表示相邻的 M 和 X 在晶格上同时出现的空位缔合在一起。带电缺陷一般在缺陷符号的右上角标明所带的有效电荷数，“ \times ”表示缺陷是中性的，“ \cdot ”表示缺陷带有正电荷，“ $^{\prime}$ ”表示缺陷带有负电荷。一个缺陷总共带有几个单位的电荷，则用几个这样的符号。详见表 3-1：

表 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

例如 V_{Na}^{\prime} 表示一个钠离子空位，相对于周围环境显出一个单位的负电； Mg_i^{\cdot} 表示一个镁

离子处在晶格间隙，相对于周围环境显出两个单位的正电。另外，缺陷之间的关系也可以通过如下的式子反映出来： $V_{Na} + e' \rightarrow V_{Na}^{\cdot}$ ， $V_{cl} + h^{\cdot} \rightarrow V_{cl}^{\cdot}$ 。一般情况下阴离子半径远大于阳离子半径，故 V_M 和 M_i 容易形成，而 V_x 和 X_i 不易形成，表中也没有列出。

其中要注意的是有效电荷不同于实际电荷，有效电荷相当于缺陷及其四周的总电荷减去理想晶体中同一区域处的电荷之差。对于电子和空穴而言，它们的有效电荷与实际电荷相等。在原子晶体中，如硅、锗的晶体，因为正常晶格点上的原子不带电荷，所以带电的取代杂质缺陷的有效电荷就等于该杂质离子的实际电荷。在化合物晶体中，缺陷的有效电荷一般是不等于其实际电荷的。例如从含有少量 $CaCl_2$ 的 $NaCl$ 熔体中生长出来的 $NaCl$ 晶体中，可以发现少量的 Ca^{2+} 离子取代了晶格位上的 Na^+ 离子，同时也有少量的 Na^+ 离子格点空位。这两种点缺陷可以分别用符号 Ca_{Na}^{\cdot} ，和 V_{Na}^{\cdot} 来表示。若在 HCl 气氛中焙烧 ZnS 时，晶体中将产生 Zn^{2+} 离子空位和 Cl^- 离子取代 S^{2-} 离子的杂质缺陷，这两种缺陷则可分别用符号 V_{Zn}'' 和 Cl_S^{\cdot} 来表示。又如在 SiC 中，当用 N^{5+} 取代 C^{4+} 时，生成的缺陷可表示为 N_C^{\cdot} 。在 Si 中，当 B^{3+} 取代 Si^{4+} 时，生成的缺陷可用符号 B_{Si}' 表示。

1.1.2 点缺陷和电子缺陷

1. 本征缺陷

导致点缺陷的有两方面因素：晶体那些不含有外来杂质原子的，由于粒子热运动而形成的缺陷称为本征缺陷或热缺陷，如晶体的组成偏离定比定律、空位、间隙原子、错位等；而外来杂质进入晶体而引起的缺陷，称为杂质缺陷。基本的本征点缺陷有两种。

1) 弗兰克尔缺陷(Frenkel defect)

在晶体中，原子一般以其平衡位置为中心作热振动，但当温度升高时，其中某些原子的振动加剧，脱离其平衡位置，进入结构间隙中，原来的位置变成空位。这时空位与间隙原子成对出现，数量相等，称之为弗兰克尔缺陷，如图 3-2 所示。在离子晶体中，通常负离子较正离子大得多，产生一个负离子弗兰克尔缺陷所引起的晶格畸变要比产生一个正离子弗兰克尔缺陷所引起的大得多。因此，离子晶体的弗兰克尔缺陷主要是正离子的弗兰克尔缺陷。弗兰克尔缺陷的产生，既不会改变晶体的体积，也不会破坏晶体的电中性。在这里，空位和填隙原子的数目相等，在一定的温度下，弗兰克尔缺陷的产生和复合的过程相平衡。

2) 肖特基缺陷(Schottky defect)

若晶体中的某一原子脱离其平衡位置后，并不在晶体内部构成间隙原子，而跑到晶体表面上的正常点阵位置，构成新的一层原子。这种在晶体内部只有空位而无间隙原子的本征缺陷，称为肖特基缺陷，如图 3-3 所示。在离子晶体中，由于晶体电中性的要求，肖特基缺陷是由相等数量的正离子空位和负离子空位共同构成的，同时伴随有晶体体积的增加，这是肖特基缺陷的特点。形成弗兰克尔缺陷所需的能量比形成肖特基缺陷所需的能量大些。

热运动和能量的起伏使晶体中点缺陷不断产生、运动；也不断消失。在一定的温度条件下，单位时间内产生、消失的空位或填隙的数量具一定的平衡关系。弗兰克尔和肖特基缺陷及其反型体的最大特点之一是它们的产生主要与热力学条件有关，它们可以在热力学平衡的晶体中存在，是热力学稳定的缺陷，故又可称之为热缺陷。

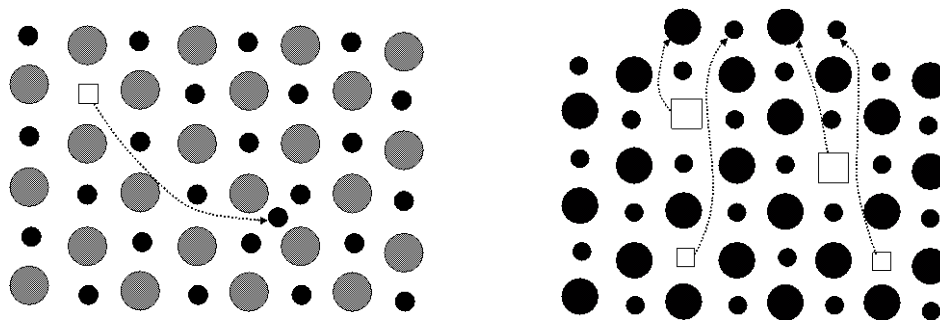


图 3-2 弗兰克尔缺陷图 3-3 肖特基缺陷

2. 杂质缺陷

由于外来原子进入晶体中而产生的缺陷，称为杂质缺陷。杂质缺陷又可分为取代式杂质缺陷和间隙式杂质缺陷两类。

1) 取代式杂质缺陷

一种杂质原子能否进入基质的晶体中，并取代其中某个原子，这取决于取代时的能量效应（包括离子间的静电作用能、键合能）以及相应的体积效应等因素。杂质原子应到与它的电负性相近的原子位置上去。若晶体的各组成原子的电负性彼此相差不大，或杂质原子的电负性介于它们之间时，则杂质原子的大小等几何因素便成为决定掺杂过程能否进行的主要因素。

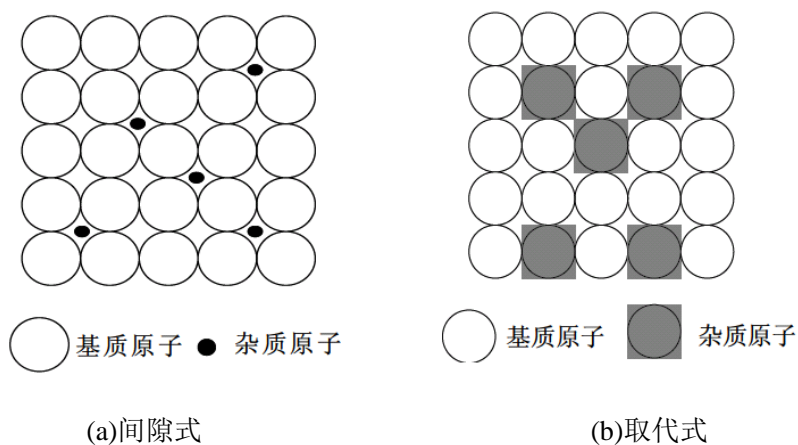


图 3-4 杂质缺陷类型

在各种金属间化合物或共价化合物中，原子半径相近的（相差不大于 15%）元素可以互相取代。例如，Si 在 InSb 中占据 Sb 的位置；但在 GaAs 晶体中，Si 既可占据 Ga 的位置，也可占据 As 的位置。Ge 在 InSb 中可以占据 In 的位置，但在 GaSb 中则可占据 Sb 的位置。

2) 间隙式杂质缺陷

杂质原子能否进入晶体原子间隙，主要取决于原子的体积效应，只有那些半径较小的原子或离子才能成为间隙式杂质缺陷。例如 H 原子、Li⁺ 和 Cu⁺ 等。H 原子可以大量地进入由 Zr 原子密堆积所形成的四面体间隙中，生成 ZrH_{2.8} 半金属性氢化锆，事实上氢化锆是原子核工业中优良的慢化剂。杂质原子取代点阵格位上的原子或者进入间隙位置时，一般说来并不改变基质晶体的原有结构，如图 3-4 所示。外来的杂质原子，可以以原子的形式存在，也可以以离子化的形式存在，即以失去电子或束缚着的电子状态存在。如果外来的杂质原子以离子化的形式存在，当杂质离子的价态和它所取代的基质晶体中的离子的价态不同时，则会带有额

外电荷，这些额外电荷必须同时由具有相反电荷的其他杂质离子来加以补偿，以保持整个晶体的电中性，从而使掺杂反应得以进行。例如，在 BaTiO_3 晶体中，如果其中少量的 Ba^{2+} 被 La^{3+} 所取代，则必须同时有相当数量的 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} ，生成物的组成为 $\text{Li}_8\text{Ba}_{1-\delta}\text{Ti}_{\delta}^{3+}\text{Ti}_{1-\delta}^{4+}\text{O}_3$ ，这种材料是一种 N 型半导体。又如彩色电视荧光屏中的蓝色发光粉 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ，C1 中含有相等数量的、各约为 10^{-4} 原子分数的杂质缺陷 Ag'_{Zn} 和 $\text{Cl}^\bullet_{\text{S}}$ ，晶体的电荷才能呈中性。利用上述掺杂过程按电中性原则进行的原理，可以制备具有指定载流子浓度的材料，这方面的例子是很多的，此处就不一一列举了。

电子缺陷

从能带理论分析，非金属固体具有价带、禁带或导带。当温度为 0K 时，导带全部空着，而价带全部被电子填满。由于热能作用或其他能量传递过程，价带中电子得到能量而被激发到导带中，此时在价带留一空穴，在导带中也存在一个电子，如图 3-5 所示。这时，虽然未破坏原子排列的周期性，但由于出现了空穴和电子而带正电荷和负电荷。因此在它们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)。产生电子缺陷的材料其组成都有偏离化学计量的现象，因而电子缺陷也可称为非化学计量缺陷，它是生成 N 型(电子导电)或 P 型(空穴导电)半导体的重要基础。例如， TiO_2 在还原气氛下形成 TiO_{2-x} ($x=0$ 或 1)，它是一种 N 型半导体。

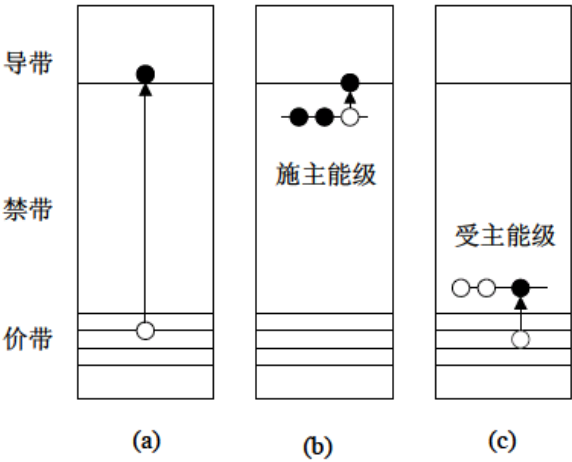


图 3-5 电子缺陷示意图

3. 色心

在离子晶格中，点缺陷还可俘获电子或空穴。当光波入射晶体中时，可使电子发生迁移并与缺陷发生作用、吸收某些波长的光波的能量而呈色。这种能吸收某些光波能量而使晶体呈色的点缺陷又称之为色心。

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。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或简称为色心。 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。

分类：1) 带一个正电荷的阴离子空位—— α 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： $(V_M' + 2h^\bullet)^\bullet$

以上所说的是完全纯净的和结构完整的本征半导体的情况，而在实际的晶体中总会含有一些杂质或其他点缺陷，而且在研究和应用半导体材料时，人们总是有控制地把一定量的杂质或缺陷引入晶体中。含量极微的杂质或其他点缺陷的存在，将改变晶体的能带结构，明显地导致电子和空穴的产生，并规定着晶体中电子和空穴的浓度及其运动，从而对晶体的各种性质产生决定性的影响。

1.2 缺陷化学反应方程式

缺陷的相互作用可以用缺陷反映方程式来表示。缺陷反映方程式应遵守下列四个规则：

1) 质量平衡原则

缺陷反应方程式两边的物质的质量应保持平衡。注意缺陷符号的下标只是表示缺陷位置，对质量平衡无作用，如 V_A 只表示 A 位置上空位，它不存在质量。

2) 格点数比例关系原则

在给定化合物(M_aX_b)中，M 的格点数目必须永远与 X 的格点数目成一个正确的比例。

例如在 Al_2O_3 中的 $Al:O=2:3$ 。只要保持比例不变，每一种类的格点总数可以改变。如果在实际晶体中，M 与 X 的比例不符合原有的格点比例关系，则表明晶体中存在缺陷。例如 TiO_2 中的 $Ti:O=1:2$ ，当它在还原气氛中，由于晶体中氧不足而形成 TiO_{2-x} ，此时在晶体中生成氧空位，因而 Ti 与 O 的质量比由原来的 1:2 变为 1: (2-x)，而两者格点比仍为 1:2，其中包括 x 个 V_{O}^{\bullet} 。

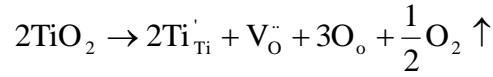
3) 格点增殖原则

当缺陷发生变化时，有可能引入 M 空位 V_M ，也可能把 V_M 消除。当引入空位或消除空位时，相当于增加或减少 M 格点数。但发生这种变化时，要服从格点数比例关系。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。例如，发生肖特基缺陷时，晶体中原子迁移到晶体表面（用 S 表示表面格点，如 M 原子从

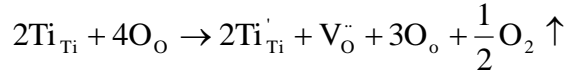
晶体内迁移到表面时，可用 M_s 表示），在晶体内留下空位，增加了格点数目。但这种增殖在离子晶体中是成对出现的，因而它是服从格点数比例关系的。

4) 电中性原则

在缺陷反应前后，晶体必须保持电中性，即缺陷反应方程式两边的有效电荷应该相同。例如， TiO_2 在还原气氛中失去部分氧，生成 TiO_{2-x} 应可写成



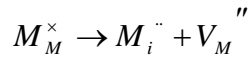
或写成



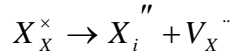
以上方程式表示，晶体中的氧以电中性的氧分子形式逸出，同时在晶体中产生带正电荷的氧空位和与符号相反的带负电荷的 Ti_{Ti}^{\cdot} 来保持电中性，方程式两边总有效电荷都等于零。 Ti_{Ti}^{\cdot} 可以看成是 Ti^{4+} 原为 Ti^{3+} ， Ti^{3+} 据了 Ti^{4+} 的位置，因而带一个有效负电荷。而 2 个 Ti^{3+} 替代了 2 个 Ti^{4+} ， $Ti:O$ 由原来的 2:4 变成 2:3，因而晶体中出现了一个氧空位。

基本的缺陷反应方程有如下几种：

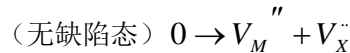
- ①、具有弗兰克尔缺陷（具有等浓度的晶格空位和填隙缺陷）的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



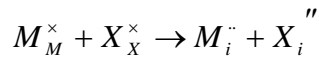
- ②、具有反弗兰克尔缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



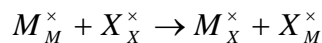
- ③、具有肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



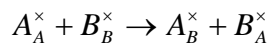
- ④、肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



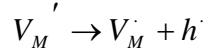
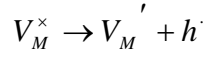
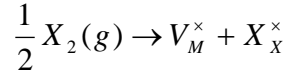
- ⑤、具有结构缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



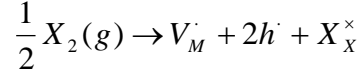
例如在某些尖晶石型结构的化合物 AB_2O_4 中具有这种缺陷，即



- ⑥、非整比化合物 $M_{1-y}X$ （阳离子缺位）：

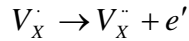
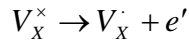
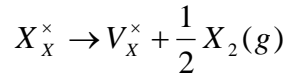


如缺陷反应按上述过程充分进行反应，则有下列式成立：

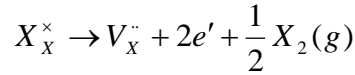


如材料内能导通电流的载流子主要为 h^\cdot ，则这类材料称为 P 型半导体材料。例如 $Ni_{1-y}O$ ， $Fe_{1-y}O$ ， $Co_{1-y}O$ ， $Mn_{1-y}O$ ， $Cu_{2-y}O$ ， $Ti_{1-y}O$ ， $V_{1-y}O$ 等在一定条件下均可制成 P 型半导体材料。

⑦、非整比化合物 MX_{1-y} （阴离子缺位）：

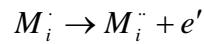
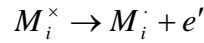
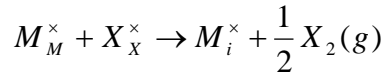


如缺陷反应按上述过程充分进行反应，则有下列式成立：

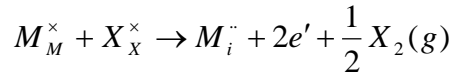


如材料内能导通电流的载流子主要为 e' ，则这类材料称为 N 型半导体材料。例如 TiO_{2-y} ， ZrO_{2-y} ， Nb_2O_{5-y} ， CeO_{2-y} ， WO_{2-y} 等在一定条件下均可制成 N 型半导体材料。

⑧、非整比化合物 $M_{1+y}X$ （阳离子间隙）：

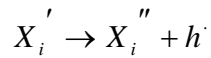
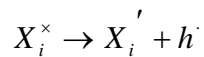
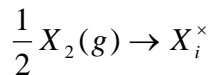


如反应按上述过程充分进行，则有如下反应式：

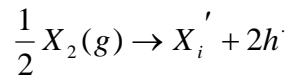


可见， $M_{1+y}X$ 在一定条件下可制成 N 型半导体材料。 $Zn_{1+y}O$ 在一定条件下可制成半导体气敏材料。

⑨、非整比化合物 MX_{1+y} （阴离子间隙）



如反应按上述过程充分进行，则有如下反应式：

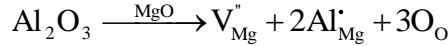


可见， MX_{1+y} 在一定条件下为 P 型半导体材料。如 TiO_{1+y} ， VO_{1+y} ， UO_{2+y} 等属于此类型。

例 1. NaCl 中掺入 CaCl_2 ，缺陷反应方程式为：



例 2. MgO 中掺入 Al_2O_3 和 Al_2O_3 中掺入 MgO 的方程式分别为：



1.3 非化学计量化合物

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。这种非化学计量化合物是陶瓷材料半导体化的原料。掌握这些非化学计量化合物的性质和缺陷化学反应式对研究离子导体的导电性有重要的意义。

作为基础知识，首先要了解晶体中的本征缺陷浓度及其生成能的关系。从缺陷的形成途径来分，有热缺陷和掺杂缺陷（即固溶缺陷）两类。前者是由于热涨落导致的，与材料自身的性能和结构有关，所以又称“本征缺陷”。

热缺陷主要包括弗兰克尔缺陷和肖特基缺陷。弗兰克尔缺陷是在晶体中形成等量的空位和间隙原子，对金属晶体，就是形成等量的金属离子空位和间隙中的金属离子；对离子晶体，由于前述的正负离子半径大小不同的原因，只形成等量的正离子间隙和正离子空位。以离子晶体 MX 为例，形成的弗兰克尔缺陷就是 V_{M} 和 M_{i} 。用 $[\text{V}_{\text{M}}]$ 和 $[\text{M}_{\text{i}}]$ 分别表示它们的浓度，则根据热缺陷的波尔兹曼分布，有如下的式子成立：

$$[\text{V}_{\text{M}}] \cdot [\text{M}_{\text{i}}] = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_{\text{m}}}{RT}\right) \quad 3-3-1$$

式中 k 为波尔兹曼常数， R 为常数， E 为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} 为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。在无外界干扰的情况下，因间隙和空位是等量的，有：

$$[\text{V}_{\text{M}}] = \exp\left(-\frac{E_{\text{m}}}{2RT}\right) \quad 3-3-2$$

肖脱基缺陷是空位缺陷。对金属，就是形成金属离子空位；对离子晶体，就是形成等量的正离子和负离子空位，即 V_{m} 和 V_{x} 。缺陷浓度与其生成能的关系有类似于式 3-3-1 和 3-3-2 的表达式。以 MgO 为例：

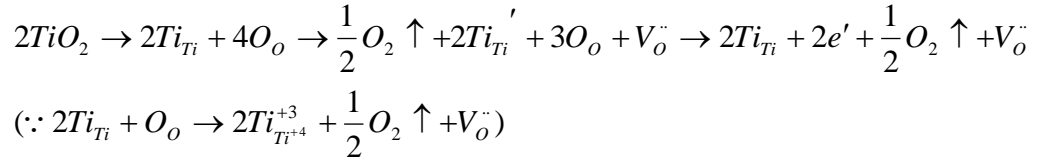
$$[\text{V}_{\text{Mg}}] \cdot [\text{V}_{\text{O}}] = \exp\left(-\frac{E_{\text{m}}}{RT}\right), \quad [\text{V}_{\text{Mg}}] = \exp\left(-\frac{E_{\text{m}}}{2RT}\right)$$

下面介绍几种不同类型的非化学计量化合物，并研究它们离子电导与氧分压的关系。

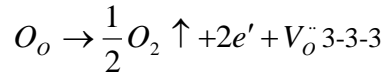
1.3.1 非化学计量化合物主要类型

1. 阴离子空位型

这种类型以 ZrO_2 , TiO_2 , KCl , NaCl , KBr 为代表, 其特点是在还原气氛下易失氧而产生弱束缚电子。如 TiO_2 在还原气氛中容易形成氧离子空位, 并使正四价的钛离子降为正三价, 具体过程可以用如下的一系列缺陷反应方程式来表示:



实质为:



由于吸附在 Ti 上的电子的非局域性, 这种非化学计量的 TiO_2 有一定的电子导电性, 是 N 型半导体材料 (氧离子迁移速率远小于电子迁移速率, 故氧化钛是一电子导电为主)。这种非局域性的电子也叫“弱束缚电子”。

式 3-3-3 的反应达平衡时, 由物理化学知识, 可以得到平衡常数 K 与反应物、生成物浓度的关系:

$$K = \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [\text{V}_\text{O}''] \cdot [e']^2}{[\text{O}_\text{O}]}$$

考虑到体系中失去的氧很少, 认为 $[\text{O}_\text{O}] \approx 100\%$; 从反应式中可得 $[e'] = 2[\text{V}_\text{O}'']$, 则

$$K = \frac{1}{2} P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [e']^3 \quad 3-3-4$$

平衡常数 K 与反应吉布斯自由能变的关系为:

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

即对一定的反应, K 是温度的函数。则温度一定的情况下, 由式 3-3-4 有:

$$[e'] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

由于 TiO_2 是电子导电, 其电导率 $\delta \propto [e']$, 所以 $\delta \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 。

从以上的推导中, 我们得到了 TiO_2 电导率与氧分压的关系, 其它的缺阴离子型非化学计量化合物也有类似的关系成立。利用这种关系, 可以制作氧分压传感器、氧离子导体和燃料电池。 ZrO_2 与 TiO_2 不同之处在于: ZrO_2 氧离子空位扩散速度快, 氧离子通过空位的扩散是电导的主要因素。图 3-6 为 ZrO_2 氧分压传感器示意图。

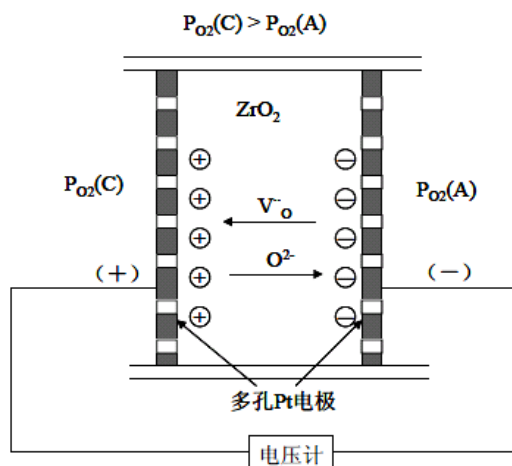
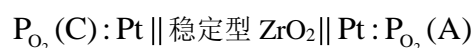
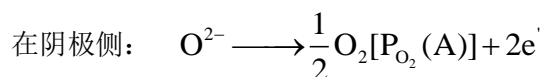
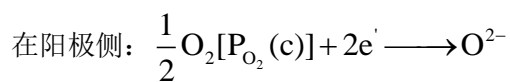


图 3-6 ZrO_2 氧分压传感器的示意图



$\text{P}_{\text{O}_2}(\text{C}) > \text{P}_{\text{O}_2}(\text{A})$ 氧离子 O^{2-} 从高氧分压侧 $\text{P}_{\text{O}_2}(\text{C})$ 向低氧分压侧 $\text{P}_{\text{O}_2}(\text{A})$ 移动，结果在高氧分压侧产生电荷积累，在低氧分压侧产生负电荷积累，即



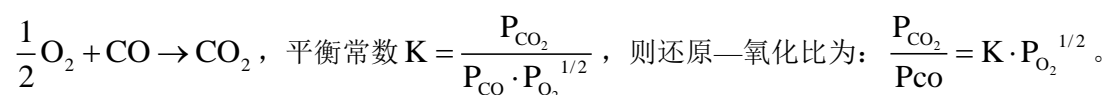
按照能斯特理论，产生的电动势为：

$$E = (RT/4F) \ln\{\text{P}_{\text{O}_2}(\text{c})/\text{P}_{\text{O}_2}(\text{A})\}$$

式中， R 为气体常数， F 为法拉第常数， T 是热力学温度。当一侧的氧分压已知的条件下，可以检测另一侧的氧分压的大小。 ZrO_2 氧敏元件广泛应用于汽车锅炉燃烧空燃比的控制、冶炼金属中氧浓度以及氧化物热力学数据的测量等。若从外部施加电压，还可以用作控制氧浓度的化学泵。

可以把 ZrO_2 看作氧离子导体，当其两侧的氧分压不同时，在 ZrO_2 内部会产生由高氧分压到低氧分压的氧离子流。用这种性质制作的氧分压传感器可以用来测燃烧过程中的还原—氧化比。

CO 和 CO_2 的分压比可以看作燃烧过程的还原—氧化比，其反应式为：

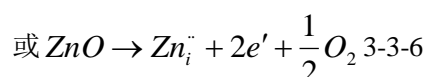
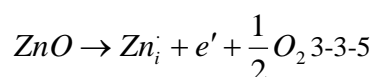


查得此反应的平衡常数，再用氧分压传感器测氧分压，代入上式，即可得出还原—氧化比。若将某一侧的氧气换成氢气或一氧化碳，控制该侧的氧分压，则在两侧形成固定的电势差，可制成无汞无污染的“燃料电池”，有很好的前景。

2. 阳离子间隙型

以 ZnO 和 CdO 为代表，它们都是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。

将 ZnO 放入 Zn 蒸汽中加热，Zn 会进入 ZnO 的晶格间隙，缺陷反应方程式为：



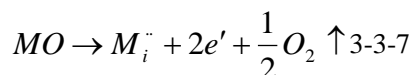
一般以式 3-3-5 为主，因为 Zn 完全电离为 $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ 比较困难。式 3-3-5 对应的反应平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{ZnO}]}{[\text{Zn}_i^{\cdot}] \cdot [e'] \cdot [P_{\text{O}_2}]^{1/2}}$$

从而得到 ZnO 的电导率为：

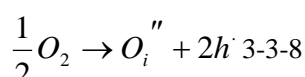
$$\delta \propto [e'] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

对于阳离子间隙型化合物，其缺陷反应的实质就是：



3. 阴离子间隙型

以 UO_2 为代表，其缺陷反应实质为：

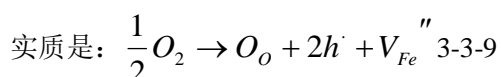
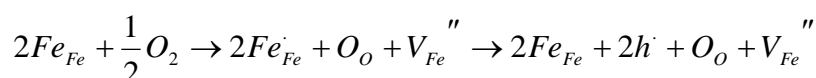


可见阴离子间隙型化合物的导电机制是电子空穴导电，所以是 p 型半导体材料。同样，用平衡常数表达式可以推出其电导率为：

$$\delta \propto [h^{\cdot}] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

4. 阳离子空位型

以 FeO 为例，FeO 中总有正二价的亚铁离子变成正三价的铁离子，并产生二价铁离子空位。一般也称 FeO 为“非化学整比化合物”，其缺陷反应方程式如下：



$$K_{eq} = \frac{[V_{Fe}''] \cdot [h_{Fe}^\bullet]^2}{\sqrt{p_{O_2}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \text{ 而且 } [h^\bullet] = 2[V_{Fe}'']$$

$$[V_{Fe}''] = (1/4)^{1/3} \exp\left(-\frac{\Delta G}{3kT}\right) (p_{O_2})^{1/6}$$

由平衡常数表达式推出的电导率为：

$$\delta \propto [h^\bullet] \propto P_{O_2}^{1/6}$$

FeO 电导率和氧分压之间的关系可用图 3-7 表示。

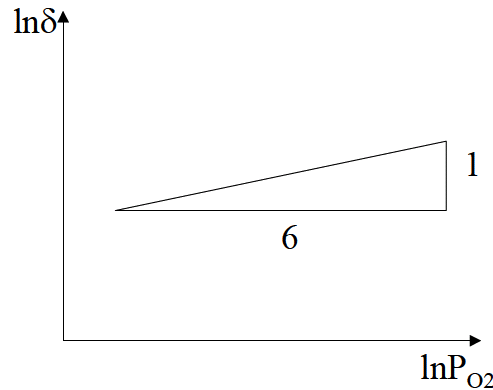


图 3-7 FeO 电导率和氧分压之间的关系

以上给出了四种常见的非化学计量化合物的缺陷反应式，它们的导电机制和电导率与氧分压的关系。为方便查询，将这四种的代表化合物的化学式列出：

I 型（缺阴离子型）： ZrO_{2-x} , TiO_{2-x} , KCl_{1-x} , $NaCl_{1-x}$, KBr_{1-x}

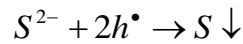
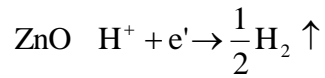
II 型（阳离子间隙型）： $Zn_{1+x}O$, $Cd_{1+x}O$

III 型（阴离子间隙型）： UO_{2+x}

IV 型（缺阳离子型）： $Cu_{2-x}O$, $Fe_{1-x}O$, $Ni_{1-x}O$, $Co_{1-x}O$, $Ti_{1-x}O_2$,
 $K_{1-x}Br$, $K_{1-x}I$, $Fe_{1-x}S$, $Pb_{1-x}S$, $Cu_{1-x}S$

可以看出：首先，对某种化合物来说，分类并不是固定的。如 TiO_2 ，在不同的氧分压下其导电机制是不同的。低氧分压下是电子导电，高氧分压下是空穴导电；其次，由于以上的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 $\ln \delta \sim \ln P_{O_2}$ 图，从斜率就可判断该化合物的导电机制。

ZnO 这种材料容易受激，产生弱束缚的电子和空穴。若将 ZnO 放在 H_2S 水溶液中，并用紫外光照射激发，则产生的弱束缚电子和空穴会与 H_2S 反应：

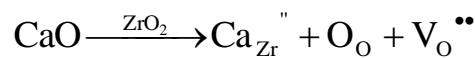


从而除去硫化氢。由于石油裂解过程是在氢气气氛下进行，石油中的硫会形成硫化氢。所以 ZnO 可用于石油的脱硫。

1.3.2 化学式

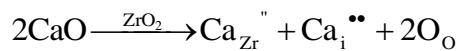
化学式的写法要遵守电中性原则。一般考虑 1mol 基体对应 xmol 置换离子。举例如下：

1) 向 1mol 的 ZrO_2 中掺入 xmol CaO 发生置换反应，方程式为：



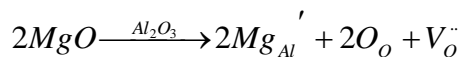
则 ZrO_2 的化学式为： $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ ，它表示 xmol CaO 提供 xmol 的钙离子，置换了 xmol 的锆离子，并由于置换离子的价数不同，在基体中造成了 xmol 氧空位。用电中性原则检验有： $-2(2-x) + 2x + 4(1-x) = 0$ 。

2) 向 1mol 的 ZrO_2 中掺入 CaO 发生反应：



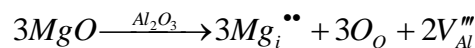
即一部分钙离子置换了锆离子，另一部分钙离子填在氧化锆晶格的间隙中形成间隙离子。仍以置换离子数为 xmol，则共有 2xmol 钙离子反应， ZrO_2 的化学式为： $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$ 。

3) 向 1mol 的 Al_2O_3 中掺入 xmol MgO 发生置换反应，方程式为：



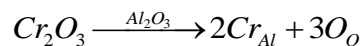
按前述原则， Al_2O_3 的化学式为： $\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\frac{1}{2}x}$ 。

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



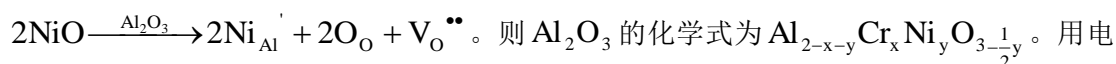
按上述原则， Al_2O_3 的化学式为： $\text{Al}_{2-\frac{2}{3}x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 。

5) 向 1mol 的 Al_2O_3 中掺入 Cr_2O_3 发生置换反应：



此为等价置换，认为掺杂的铬离子为 xmol，则 Al_2O_3 的化学式为 $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 。

6) 1mol 的 5) 中形成的 $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 中再掺入 $x\text{mol NiO}$ ，发生置换反应：



中性条件检验： $3(2-x-y)+3x+2y-2(3-0.5x)=0$ 。

1.3.3 化合物密度计算

定义化合物的密度为单位晶胞内所有原子总质量与单位晶胞体积的商。若用 ρ 表示密度，用 W 表示单位晶胞内所有原子总质量，用 V 表示单位晶胞体积，则有 $\rho = \frac{W}{V}$ （单位： g/cm^3 ）。可以看出，要求出化合物密度，需知道晶体类型和晶格常数（可通过 x 射线衍射得到）。

设一个晶胞中有 i 个原子，则：

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

其中 N_A 为阿佛加德罗常数。

比如对于化学式为 $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ 的化合物，其基体是氧化锆，萤石结构，即一个晶胞中有 4 个锆离子和 8 个氧离子；化学式中各元素的下标反映其实际占据的分数（可以认为一个锆离子位置上有 0.85 个锆离子和 0.15 个钙离子，而两个氧离子位置上有 1.85 个氧离子，或一个氧离子位置上有 1.85/2 个氧离子）。

$$W_{\text{Zr}} = \frac{4 \times 0.85 \times 91.22}{N_A}, \quad W_{\text{Ca}} = \frac{4 \times 0.15 \times 40}{N_A}, \quad W_{\text{O}} = \frac{8 \times \frac{1.85}{2} \times 16}{N_A}$$

$$\rho = \frac{W_{\text{Zr}} + W_{\text{Ca}} + W_{\text{O}}}{V_{\text{ZrO}_2}} = 5.565 \text{g}/\text{cm}^3$$

对致密的材料，计算出的结果和用阿基米德法测出的密度符合较好。注意式中氧离子的实际占据分数要按化学式中的下标除以 2 来计算，否则是错误的。

化合物的密度计算可用来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，笼统来说，置换型的密度较填隙型的小。仍以氧化钙掺杂氧化锆为例，实验发现：1600℃时测出的密度符合置换型的计算密度，而 1800℃时测出的密度符合填隙型的计算密度；氧化钙掺杂浓度小时符合填隙型，而浓度

大时符合置换型。图 3-8 所示的两条线分别为按照 CaO 完全填隙和完全置换计算出的理论密度随 CaO 浓度变化的趋势：

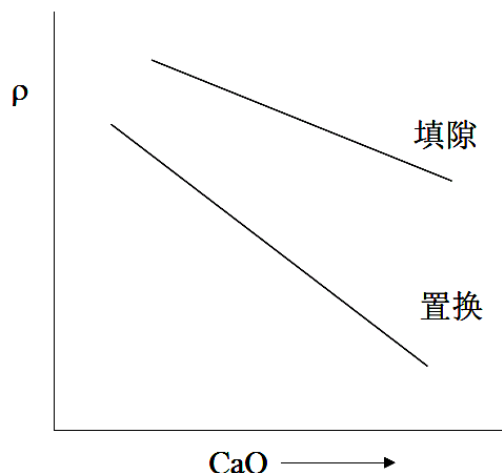


图 3-8ZrO₂ 中掺杂 CaO 后理论密度和 CaO 掺杂量之间的关系

其原因是温度升高使晶格松弛，从而填隙变得容易；而氧化钙浓度小时填隙为主，填隙达饱和后，再增多氧化钙只能发生置换。

可以先分别测出某化合物置换型和填隙型密度与掺杂物质浓度的曲线，这样，当给定该化合物的一个化学式时，先按照置换型来计算其理论密度，再按照化学式中给出的浓度查图，与实测的置换型密度相比：若接近，说明该化学式代表的是置换型；若相差较大，说明该化学式代表的是填隙型。也可以用阿基米德法测出样品的密度，与图线相比，与哪个符合就说明是什么型。

1.4 缺陷缔合

以上讨论了晶体中的缺陷产生，实际上，缺陷在一定条件下可以组合形成缺陷缔合。

考虑 NaCl 的热缺陷产生： $\text{NaCl} \rightarrow V_{\text{Na}}'' + V_{\text{Cl}}^{\bullet\bullet} + \text{Na}_s + \text{Cl}_s$ ，即 NaCl 中产生钠离子和氯离子空位，同时脱离晶格位置的钠离子和氯离子跑到了表面成为自由离子（式中用 s 代表 surface）。在一定条件下，有部分钠离子和氯离子空位组合形成缺陷缔合：

$V_{\text{Na}}' + V_{\text{Cl}}^{\bullet} \rightarrow (V_{\text{Na}}' \cdot V_{\text{Cl}}^{\bullet})^x$ ，其中的 x 代表缔合的缺陷呈电中性。形成缺陷缔合的反应式

$$\text{的平衡常数 } K = \frac{[(V_{\text{Na}}' \cdot V_{\text{Cl}}^{\bullet})]}{[V_{\text{Na}}'] \cdot [V_{\text{Cl}}^{\bullet}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \text{ 式 3-4-1}$$

其中 k 为波尔兹曼常数， ΔG_a 代表一个缺陷缔合的缔合能。

由肖脱基缺陷的浓度与生成能关系： $[V_{\text{Na}}'] \cdot [V_{\text{Cl}}^{\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right)$ ，其中 ΔG_s 为一个肖脱基缺陷的生成能。代入式 3-4-1，得到：

$$[(V_{Na}^{\bullet} \cdot V_{Cl}^{\bullet})] = \exp\left(-\frac{\Delta G_a + \Delta G_s}{kT}\right) \text{ 式 3-4-2}$$

这里的生成能和缔合能实际上是吉布斯自由能变的含义,由热力学中吉布斯自由能变与焓变和熵变的关系,有: $\Delta G_a = \Delta h_a - T \bullet \Delta S_a$, $\Delta G_s = \Delta h_s - T \bullet \Delta S_s$ 。其中的 ΔS_a 又称作“位形熵”, Δh_a 又称作“相互作用能”。将上述关系代入式 3-4-2 得:

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

令 $K' = \exp\left(\frac{\Delta S_a + \Delta S_s}{k}\right)$, 因为熵变在一定范围内随温度变化不大, 可以认为 K' 是个与温度无关的常数, 则

$$[(V_{Na}^{\bullet} \cdot V_{Cl}^{\bullet})] = K' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_a + \Delta h_s}{kT}\right) \text{ 式 3-4-3}$$

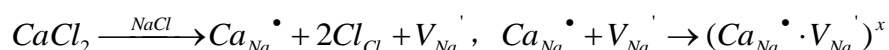
如果再考虑到相互作用能 Δh_a 与一些微观量的关系, 我们有:

$$\Delta h_a \approx -\frac{q_1 \cdot q_2}{R \cdot \epsilon} (eV) \text{ 式 3-4-4}$$

其中 q_1 和 q_2 分别为缔合的两缺陷带电荷数, 单位为电子电量; R 为两相邻缺陷间的距离, 可以用原子间距代替, 单位为埃 (\AA); ϵ 为晶体的静态介电常数。 Δh_s 通常是可测的。这样就把缺陷缔合的浓度与微观量联系起来了。

从式 3-4-2 中还可以看出: 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。缺陷缔合有多种, 也不一定是电中性, 现举例如下:

1) 向 $NaCl$ 中加入 $CaCl_2$:



2) 向 CdF_2 中加入 Sm^{3+} : $Sm_{Cd}^{\bullet} + F_i^{\bullet} \rightarrow (Sm_{Cd}^{\bullet} \cdot F_i^{\bullet})^x$

这里氟离子虽然是阴离子, 但是由于它半径小, 容易进入间隙, 故形成了 F_i^{\bullet} 。对硼、碳离子等也有此规律。

3) 向 ZnS 中加入 Al^{3+} : $Al_{Zn}^{\bullet} + V_{Zn}^{\bullet} \rightarrow (Al_{Zn}^{\bullet} \cdot V_{Zn}^{\bullet})^{\bullet}$

这就是一个带电的缺陷缔合。

1.5 电子结构（电子与空穴）

1.5.1 能带结构和电子密度

导体、半导体和绝缘体的电子能带结构如图 3-9。

可见导体的价带和导带是有重叠的，在外电场的作用下，大量共有化电子很易获得能量，集体定向流动形成电流，从能级图上来看，是因为其共有化电子很易从低能级跃迁到高能级上去。

半导体的价带和导带之间有较窄的能隙，称为禁带，一般禁带宽度 $E_g < 2eV$ ；绝缘体的禁带则较宽，从能级图上来看，是因为满带与空带之间有一个较宽的禁带（ E_g 约 $3\sim 6eV$ ），共有化电子很难从低能级（满带）跃迁到高能级（空带）上去。正是由于这种电子结构的差异，才有导电性能的差异。当外电场非常强时，它们的共有化电子还是能越过禁带跃迁到上面的空带中的，绝缘体和半导体可能会发生击穿。

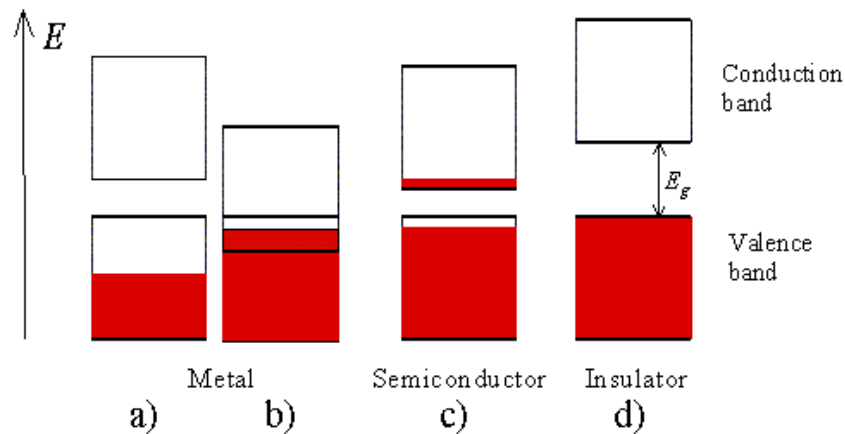


图 3-9 导体、半导体和绝缘体的能带结构

由固体物理的知识，半导体中受激的电子浓度 n_e 是与导带中的有效态密度 N_C 、导带底的能级 E_C 、费米能级 E_f 和温度 T 等有关的，可用下式表述：

$$n_e = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_f}{kT}\right) \text{ 式 3-5-1}$$

其中的 $N_C = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ ， m_e^* 是电子的有效质量， h 是普朗克常数；当

$T = 300K$ 时，硅的 N_C 为 $2.8 \times 10^{19} / cm^3$ ，砷化镓的 N_C 为 $4.7 \times 10^{17} / cm^3$ 。

对于被激发的电子空穴浓度，也有：

$$n_p = N_V \exp\left(-\frac{E_f - E_V}{kT}\right) \text{ 式 3-5-2}$$

其中价带中空穴的态密度 $N_V = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ ， m_h^* 是空穴的有效质量，当 $T = 300K$ 时，求出硅的 N_V 为 $1.04 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ，砷化镓的 N_V 为 $7.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 。对本征半导体， $m_e^* = m_h^*$ 。

1.5.2 掺杂后的点缺陷的局域能级

在本征半导体如 Si ($E_g = 1.09\text{eV}$) 或 Ge ($E_g = 0.71\text{eV}$) 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 A_s ：由于 Ge 是 VI 族元素，外层有四个电子，而 A_s 是 VA 族，外层有五个电子，进入 Ge 的晶格后，多余的电子成为非局域性的“准自由电子”，或者说：形成的 As_{Ge}^x 缺陷的能级距导带底很近，容易受激而使该“准自由电子”跃迁到导带中，对电导形成贡献。见图 3-10

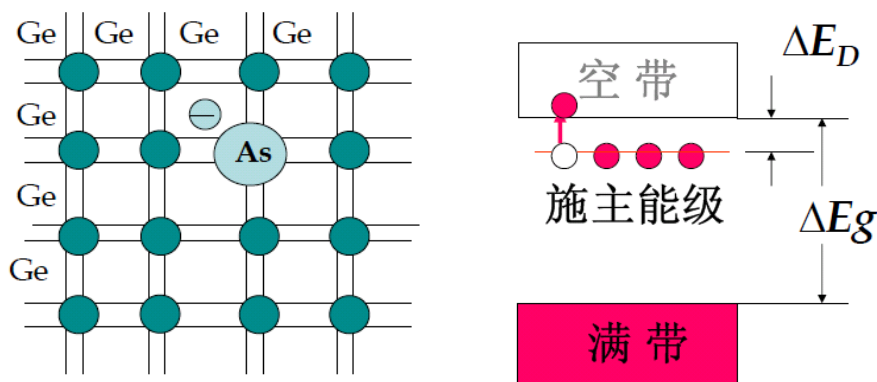


图 3-10 半导体的 N 型掺杂

可以用 $As_{Ge}^x + E_D \rightarrow As_{Ge}^\bullet + e'$ 来描述这一过程，此式中的 E_D 就是 As_{Ge}^x 缺陷所处的局域能级距离导带底的能隙，实验测出 $E_D = 0.0127\text{eV} \ll E_g(\text{Ge})$ 。也就是说，由于 A_s 的掺杂，产生了局域能级，使得电子被激到导带中去变得容易了。类似于 As_{Ge}^x 这样能提供“准自由电子”的缺陷叫“施主缺陷”，对应的 A_s 掺杂 G_e 是 n 型半导体。

2) G_e 中加入 IIIA 族的 B: B 的外层有 3 个电子, B 进入 G_e 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。

见图 3-11

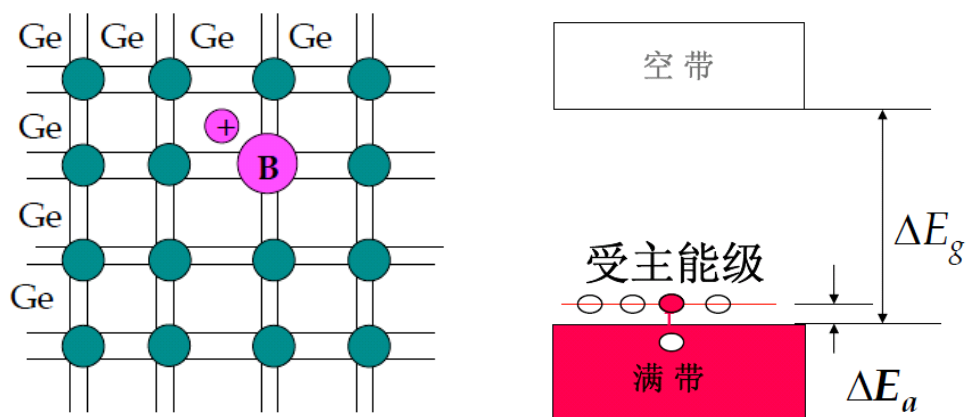


图 3-11 半导体的 P 型掺杂

用 E_a 表示 B_{Ge}' 缺陷所在能级与价带顶的能隙, 测出的 $E_a = 0.0104\text{eV} \ll E_g(\text{Ge})$ 。也就是说, 由于 B 的掺入, 产生了局域能级, 使得空穴被激发到价带中去变得容易了。类似于 B_{Ge}' 这样能“吸引”价带中的电子而在价带中产生空穴的缺陷叫“受主缺陷”, 对应的 B 掺杂 G_e 是 p 型半导体。

类似的例子还有很多, 比如: ZnS 在真空中加热, 会由于 S 的逸出而在晶体内留下硫空位和准自由电子: $\text{Vs} + 2e' \rightarrow \text{Vs}''$, 形成的 Vs'' 就是一个施主缺陷; 但若 ZnS 在硫蒸气中加热, 就会产生锌空位和空穴: $\text{V}_{\text{Zn}} + 2h^\bullet \rightarrow \text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}$, 或者说 $\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}$ 提供空穴, 自身变成 V_{Zn} , 则 V_{Zn} 就是一个受主缺陷。见图 3-12

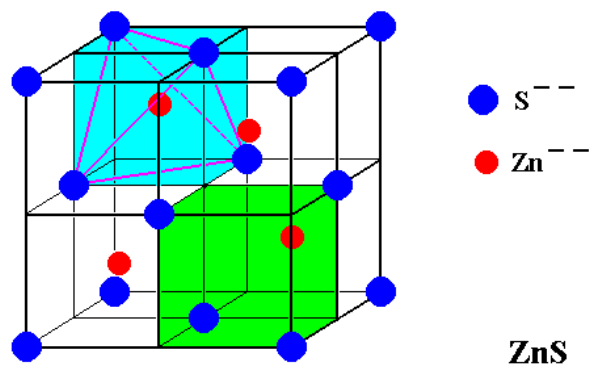


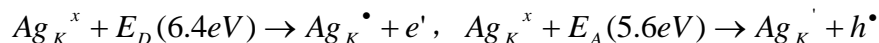
图 3-12 硫化锌的结构示意图

若将 Al^{3+} 加入 ZnS 中，由于是不等价掺杂，情况类似于 Ge 中加入 As：



故第二步难度较大。

若将 Ag^+ 加入 KCl 中，生成 Ag_K^x 缺陷。此缺陷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，故称为“两性缺陷”（amphoteric defects）。表达式为：



有关的趣味知识：

向掺杂的化合物或某些能产生准自由电子的非化学计量化合物（如 TiO_2 ）提供光、热等能量时，受激产生的准自由电子或空穴相当于处在电离态，有强氧化性。利用这种性质可制成有自净化和抑菌功能材料如自净化玻璃等。这种玻璃在光照下会由于准自由电子或空穴的激发而使有机物、油污等不易附着，也叫“光催化效果”。

1.6 半导体的光学性质

如果用适当波长的光照射半导体，那么电子在吸收了光子后将由价带跃迁到导带，而在价带上留下一个空穴，这种现象称为光吸收。半导体材料吸收光子能量转换成电能是光电器件的工作基础。光垂直入射到半导体表面时，进入到半导体内的光强遵照吸收定律：

$$I_x = I_0(1-r)e^{-\alpha x}$$

式中， I_x ：距离表面 x 远处的光强； I_0 ：入射光强； r ：材料表面的反射率； α ：材料吸收系数，与材料、入射光波长等因素有关；

1.6.1 本征吸收

半导体吸收光子的能量使价带中的电子激发到导带，在价带中留下空穴，产生等量的电

子与空穴，这种吸收过程叫本征吸收。

要发生本征光吸收必须满足能量守恒定律，也就是被吸收光子的能量要大于禁带宽度 E_g ，即

$$h\nu \geq E_g \quad (3-6-1)$$

从而有

$$\begin{aligned} \nu_0 &\geq E_g/h \\ \lambda_0 &\leq h/E_g = 1.24 \mu\text{m} \cdot \text{eV}/E_g \end{aligned}$$

其中 h 是普朗克常量， ν 是光的频率， C 是光速， ν_0 ：材料的频率阈值， λ_0 ：材料的波长阈值，表 3-2 列出了常见半导体材料的波长阈值。

表 3-2 几种重要半导体材料的波长阈值

材料	温度/K	E_g/eV	$\lambda/\mu\text{m}$	材料	温度/K	E_g/eV	$\lambda/\mu\text{m}$
Se	300	1.8	0.69	InSb	300	0.18	6.9
Ge	300	0.81	1.5	GaAs	300	1.35	0.92
Si	290	1.09	1.1	Gap	300	2.24	0.55
PbS	295	0.43	2.9				

电子被光激发到导带而在价带中留下一个空穴，这种状态是不稳定的，由此产生的电子、空穴称为非平衡载流子。隔了一定时间后，电子将会从导带跃迁回价带，同时发射出一个光子，光子的能量也由式（3-6-1）决定，这种现象称为光发射。光发射现象有许多的应用，如半导体发光管、半导体激光器都是利用光发射原理制成的，只不过其中非平衡载流子不是由光激发产生，而是由电注入产生的。发光管、激光器发射光的波长主要由所用材料的禁带宽度决定，如半导体红色发光管是由 GaP 晶体制成，而光纤通讯用的长波长（ $1.5\mu\text{m}$ ）激光器则是由 $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}$ 或 $\text{GaIn}_{1-x}\text{AsyP}_{1-y}$ 合金制成的。

1.6.2 非本征吸收

[各种非本征吸收的示意图，表示出不同能量光子的不同吸收]。非本征吸收包括杂质吸收、自由载流子吸收、激子吸收和晶格吸收等。

1.6.3 杂质吸收

杂质能级上的电子（或空穴）吸收光子能量从杂质能级跃迁到导带（空穴跃迁到价带），这种吸收称为杂质吸收。杂质吸收的波长阈值多在红外区或远红外区。

1.6.4 自由载流子吸收

导带内的电子或价带内的空穴也能吸收光子能量，使它在本能带内由低能级迁移到高能级，这种吸收称为自由载流子吸收，表现为红外吸收。

1.6.5 激子吸收

价带中的电子吸收小于禁带宽度的光子能量也能离开价带，但因能量不够还不能跃迁到导带成为自由电子。这时，电子实际还与空穴保持着库仑力的相互作用，形成一个电中性系统，称为激子。能产生激子的光吸收称为激子吸收。这种吸收的光谱多密集与本征吸收波长阈值的红外一侧。

1.6.6 晶格吸收

半导体原子能吸收能量较低的光子，并将其能量直接变为晶格的振动能，从而在远红外区形成一个连续的吸收带，这种吸收称为晶格吸收。

半导体对光的吸收主要是本征吸收。对于硅材料，本征吸收的吸收系数比非本征吸收的吸收系数要大几十倍到几万倍。

不是所有的半导体都能发射光。例如：最常见的半导体硅和锗就不能发射光，这是由它们的能带性质所决定的。它们的能带称为间接能带，电子从导带通过发射光跃迁到价带的几率非常小，而只能通过其它方式，如同时发射一个声子跃迁至价带。因此硅和锗这两种在微电子器件中已得到广泛应用的材料，却不能用作光电子材料。其它的III-V族化合物，如GaAs、InP等的能带大部分是直接能带，能发射光，因此被广泛用来制作发光管和激光器。目前科学家正在努力寻求能使硅发光的方法，例如制作硅的纳米结构、超晶格微结构，如果能够成功，则将使微电子器件、光电子器件都做一个硅片上，能大大提高效率，降低成本，这称为光电集成。

1.6.7 半导体的光学性质有如下特点

1) 绝缘体的禁带宽度大，纯净的离子晶体大致为几个电子伏特以上，三氧化二铝为 9eV，氯化钠为 8eV，所以从可见光到红外区不会发生光吸收，是透明的，但对紫外光不透明。

2) 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。

1.6.8 发光二极管

发光二极管是由III-IV族化合物，如 GaAs (砷化镓)、GaP (磷化镓)、GaAsP (磷砷化镓) 等半导体，其核心是 PN 结。因此它具有一般 P-N 结的 I-N 特性，即正向导通，反向截止、击穿特性。此外，它还具有发光特性。在正向电压下，电子由 N 区注入 P 区，空穴由 P 区注入 N 区。进入对方区域的少 (少数) 一部分与多数载流子 (多子) 复合而发光，如图 3-13 所示。

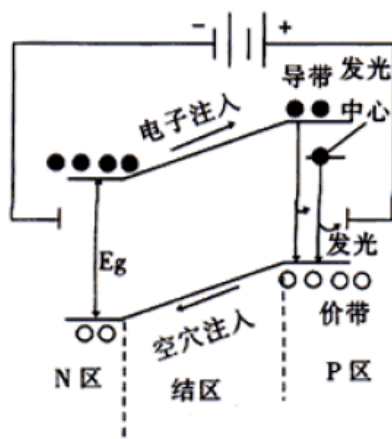


图 3-13PN 结发光二极管示意图

假设发光是在 P 区中发生的，那么注入的电子与价带空穴直接复合而发光，或者先被发光中心捕空穴复合发光。除了这种发光复合外，还有些电子被非发光中心 (这个中心介于导带、价带中间附近) 后再与空穴复合，每次释放的能量不大，不能形成可见光。发光的复合量相对于非发光复合量的比越大光子效率越高。由于复合是在少数载流子扩散区内发光的，所

以光仅在靠近 PN 结面数微米以内产生。

P—N 结的辐射发光特点：

- (1) 受激发电子越过能隙（禁带）与空穴结合，会发生半导体发光；
- (2) N 型半导体导带中有电子，价带中无空穴，故不发光；
- (3) P 型半导体价带中有空穴，导带中无自由电子，也不发光；
- (4) n 与 p 型半导体结合成为 p—n 结处使得电子与空穴复合发光；
- (5) 一般要在 p—n 结处施加一个小的正向偏压。

1.6.9 光电导现象

在光线作用，电子吸收光子能量从键合状态过渡到自由状态，而引起材料电导率的变化，这种现象被称为光电导效应。当光照射到半导体材料时，材料吸收光子的能量，使非传导态电子变为传导态电子，引起载流子浓度增大，因而导致材料电导率增大。具有如下特点：

- (1) 由于光激发造成自由电子和空穴均可成为载流子，对光电导产生贡献；
- (2) 半导体材料中载流子存在激发、复合、俘获等现象；
- (3) 被光激发的载流子可被复合中心消灭，也会在被消灭前在外电场的作用下运动一段距离；
- (4) 外电场强度越大，则自由电子的漂移距离就增大。

当光照射到半导体材料上时，价带中的电子受到能量大于或等于禁带宽度的光子轰击，并使其由价带越过禁带跃入导带，如图，使材料中导带内的电子和价带内的空穴浓度增加，从而使电导率变大。

半导体无光照时为暗态，此时材料具有暗电导；有光照时为亮态，此时具有亮电导。如果给半导体材料外加电压，通过的电流有暗电流与亮电流之分。亮电导与暗电导之差称为光电导，亮电流与暗电流之差称为光电流。设： τ ：在激发态停留时间称为载流子寿命； n ：载流子数量/单位体积。暗态下，单位时间内被复合中心消灭的电子数 n/τ ，在平衡状态下，产生的载流子密度与被消灭的相等。 A ：单位体积单位时间热激发产生的载流子数

$$A = n_0/\tau$$

亮态下，即存在光照时， $B = \Delta n/\tau$ ， $A + B = (n_0 + \Delta n)/\tau$ ， N ：单位体积中复合中心的数目

$(N = n_0 + \Delta n)$ ， V ：载流子的漂移速度， S ：载流子漂移的截面积

$$\tau = \frac{1}{NVS} \text{ cm}^{-3} \text{ 则 } A + B = (n_0 + \Delta n)NVS$$

$$\therefore n_0 + \Delta n = [(A + B)/VS]^{1/2}$$

对于绝缘体

$$n_0 \ll \Delta n, A \ll B$$

$$\Delta n \approx (B/NS)^{1/2}$$

$$\Delta \sigma (\text{光电导率}) = \Delta n e \mu (\text{电子迁移速度})$$

1.6.10 光电导弛豫过程

光电导材料从光照开始到获得稳定的光电流是要经过一定时间的。同样光照停止后光电流也是逐渐消失的。这些现象称为弛豫过程或惰性。

对光电导体受矩形脉冲光照时，常有上升时间常数 τ_r 和下降时间常数 τ_f 来描述弛豫过

程的长短。 τ_r 表示光生载流子浓度从零增长到稳态值 63% 时所需的时间， τ_f 表示从停光前稳态值衰减到 37% 时所需的时间。

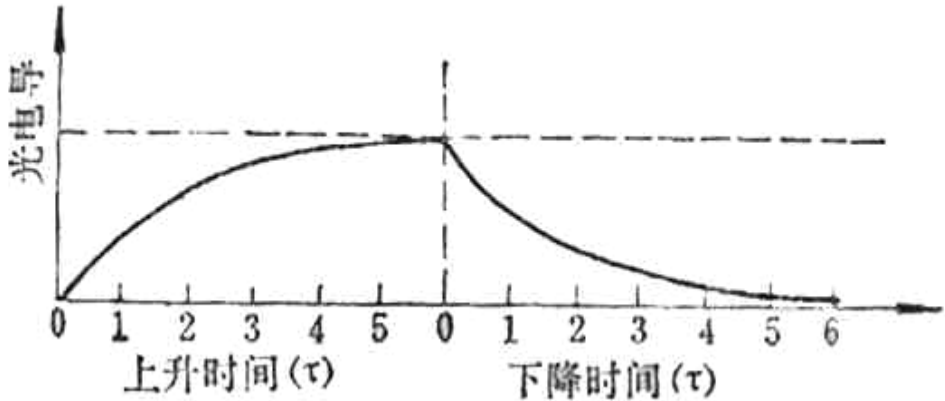


图 3-14 矩形脉冲光照弛豫过程图

当输入光功率按正弦规律变化时，光生载流子浓度（对应于输出光电流）与光功率频率变化的关系，是一个低通特性，说明光电导的弛豫特性限制了器件对调制频率高的光功率的响应：

$$\Delta n = \frac{\Delta n_0}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}$$

Δn_0 ：中频时非平衡载流子浓度， ω ：圆频率， $\omega=2\pi f$ ， τ ：非平衡载流子平均寿命，在这里称时间常数。

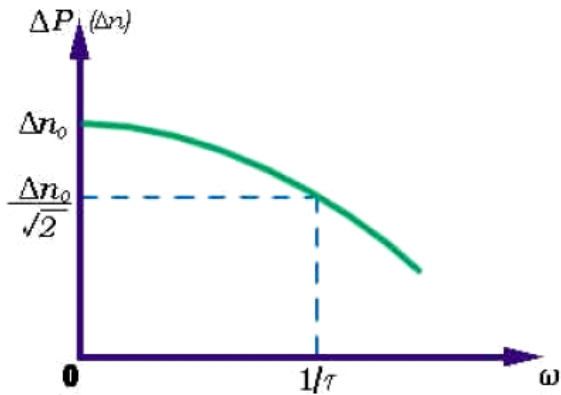


图 3-15 正弦光照弛豫过程图

可见 Δn 随 ω 增加而减小，当 $\omega=1/\tau$ 时， $\Delta n=\Delta n_0/\sqrt{2}$ ，称此时 $f=1/2\pi\tau$ 为上限截止频率或带宽。

光电增益与带宽之积为一常数， $Mf=(\tau_n/t_n+\tau_p/t_p)\cdot(1/2\pi\tau)=(1/t_n+1/t_p)\cdot(1/2\pi)=\text{常数}$ 。表明材料的光电灵敏度与带宽是矛盾的：材料光电灵敏度高，则带宽窄；材料带宽宽，则光电灵敏度低。此结论对光电效应现象有普遍性。

基于光电效应的光电器件有光敏电阻(光电导型)和反向工作的光敏二极管、光敏三极管(光电结型)。

①光敏电阻(光导管)：光敏电阻是一种电阻元件，具有灵敏度高，体积小，重量轻，光谱响应范围宽，机械强度高，耐冲击和振动，寿命长等优点。下图为光敏电阻的工作原理图。在黑暗的环境下，它的阻值很高，当受到光照并且光辐射能量足够大时，光导材料禁带中的电子受到能量大于其禁带宽度 $\frac{\Delta E_g}{e}$ 的光子激发，由价带越过禁带而跃迁到导带，使其导带

的电子和价带的空穴增加，电阻率变小。光敏电阻常用的半导体材料有硫化镉(CdS , $\Delta E_g=2.4eV$)和硒化镉($CdSe$, $\Delta E_g=1.8eV$)。

②光敏二极管和光敏三极管：光敏管的工作原理与光敏电阻是相似的，其差别只是光照在半导体结上而已。