

## 第二章：晶体结构缺陷

### References:

1. “Defects and Transport in Crystalline Solids”  
Truls Norby, University of Oslo, Spring
2. “Solid State Chemistry” Anthony R. West, 2th  
Edition
3. “The Defect Chemistry of Metal Oxides” D. M.  
Smyth, 西安交通大学出版社

## 引言

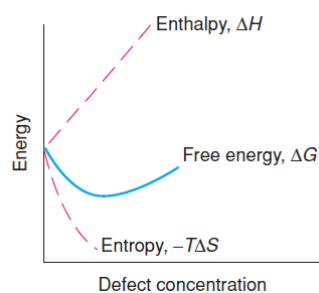
- 早期（19世纪），人们认为晶体中原子或者结构组元是完美的（完美晶体：格位原子（离子、或分子）一个不少、一个不错、一个不动），成分是化学计量的。
- 在20世纪30年代，Wagner 和Schottky在对混合相的晶体进行研究时提出晶体的结构是不完美的，比如存某些位置的原子存在空缺（空位）或着某些原子到了间隙位，组分上也不是化学计量的。
- 以完美晶体作为参考，实际晶体都存在着不完美性和非化学计量，这些结构的不完美被称为缺陷。化学计量的晶体也只是在理论上存在。

## 晶体中的缺陷

- 缺陷（即便缺陷浓度很低<ppm）将显著影响材料的性质（性能）。缺陷工程是材料性能设计和剪裁的重要手段。
- 缺陷影响的物理性质或者材料制备过程举例：
  - 扩散：缺陷的存在极大影响固体中的原子扩散、固相反应、陶瓷烧结和高温的蠕变特性。
  - 影响离子电导率。
  - 电子缺陷影响电子电导、电光性质以及催化性质。

## 缺陷存在的必然性

- 形成缺陷需要消耗一定能量 $\Delta H$
- 同时熵 $S$ 也增加  $S = k \ln W$   
 $W$ : 缺陷占据位置的热力学概率,  $k$  波尔兹曼常数
- 总的自由能  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- 在一定温度下, 自由能出现极小值（在一定的温度下必然存在一定浓度的缺陷）



自由能与缺陷浓度的关系

## 缺陷存在的必然性

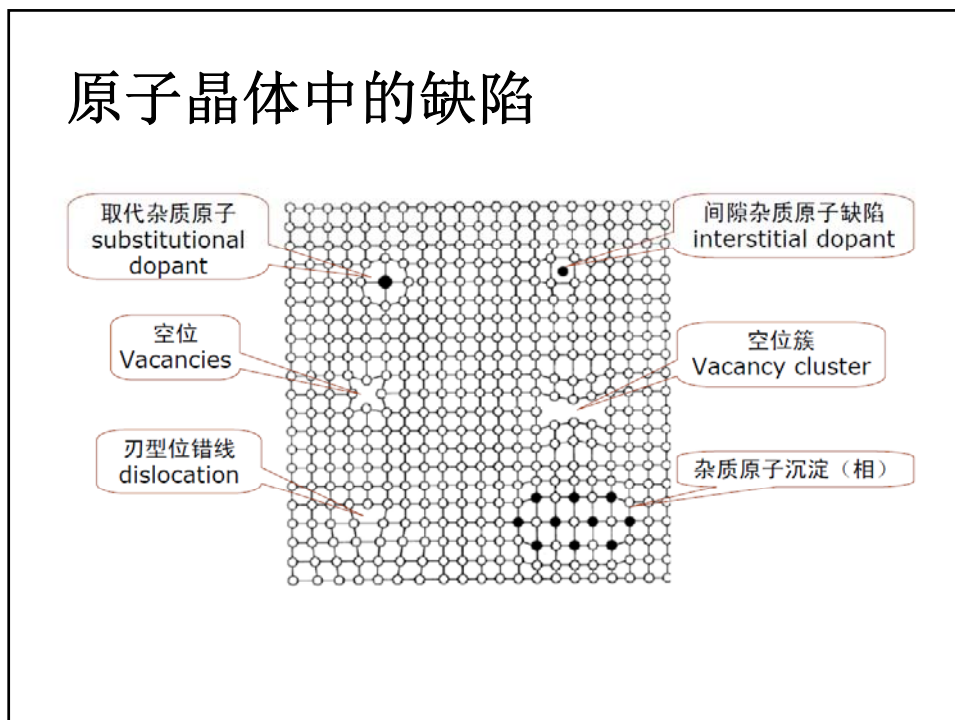
- 在低缺陷浓度， $\Delta G$ 由于缺陷产生导致 $\Delta S$ 的变化而降低，可以继续产生缺陷。
- 在高缺陷浓度下，因为晶体中已经十分无序，继续产生缺陷 $S$ 相对来说变化比较小， $H$ 相对来说比较大，因此不利于继续产生缺陷。
- 在上述两种情况下，缺陷浓度有一个平衡值。
- 从上面的图上可以看到，如果 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 与温度无关，那么如果 $T$ 越高， $-T\Delta S$ 越负， $\Delta G$ 的最低点向高浓度移动。即温度越高，浓度越高。
- 如果产生缺陷的 $\Delta H$ 比较小，平衡浓度向高浓度移动。不同种类的缺陷 $\Delta H$ 不同，易于产生的缺陷称为主要的缺陷。

## 晶体中缺陷分类

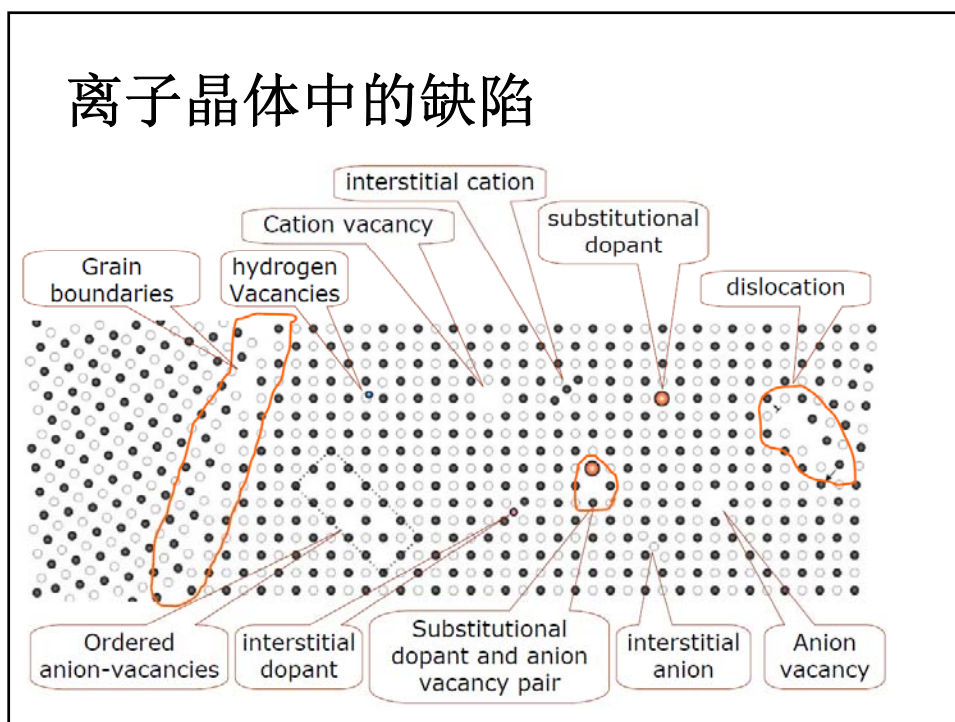
各种分类方法：

- 化学计量缺陷，缺陷产生没有引起组分变化；非化学计量缺陷，与此相反。
- 根据“缺陷”的尺度，点缺陷，只涉及一个原子或位置；线缺陷，面缺陷，体缺陷。非点缺陷又被称为扩展缺陷（extended defect）。
- 结构缺陷和电子缺陷：结构缺陷，晶体结构上的不完美，比如空位、位错、晶界。电子缺陷：一些结构缺陷（比如点缺陷）的产生相关的可以在晶格中相对自由移动的电子或空穴。

## 原子晶体中的缺陷



## 离子晶体中的缺陷



## 第二节 非点缺陷

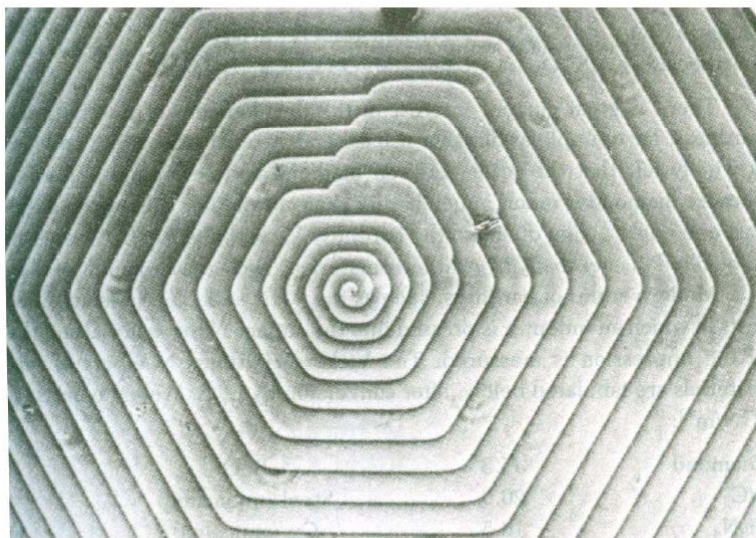
### 非点缺陷（线、面、体缺陷）

- “非点缺陷”或“扩展缺陷” (**extended defects**)  
，线、面、体缺陷，点缺陷的聚集体。
- 非点缺陷影响材料的工程力学性能以及光学、电学、催化等性能。
- 非点缺陷是工程材料的重要研究内容。

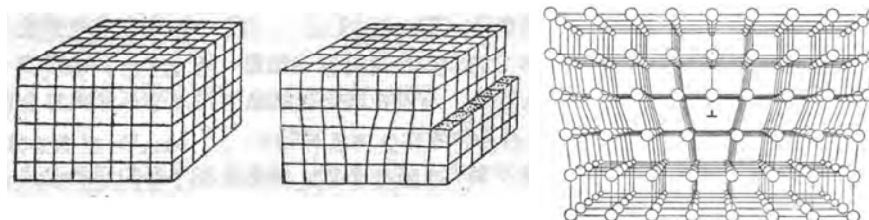
## 位错缺陷

- 是化学计量的线型缺陷，有两种：刃型位错(**edge dislocation**) 和螺型位错(**screw dislocation**)
- 是一种十分重要的晶体缺陷：
  - 导致金属力学性能比理论值弱的或者硬化处理后比较高的硬度。
  - 从溶液或者气体生长晶体包含着位错的作用
  - 固相反应经常发生在与来源于晶体内部位错缺陷相关的反应活性比较高的表面位置。

### 实际SiC单晶中所观察到的螺线生长螺型位错



## 刃位错 (Edge Dislocation)



(a)完整晶体

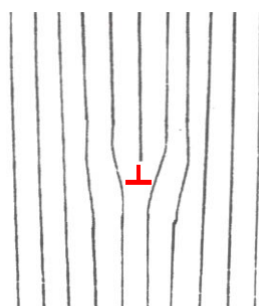
(b)刃型位错

- 晶体在切应力的作用下发生局部滑移，滑移后在垂直的方向出现了多余的半原子面，产生了缺陷。刃状多余的半原子面。
- 在这个变形的中心是一条贯穿晶体的线，被称为位错线

## 刃位错 (Edge Dislocation)

刃型位错：

终止于晶体内部的（半）晶面。  
符号： $\perp$ / $\top$  表示正/负位错。

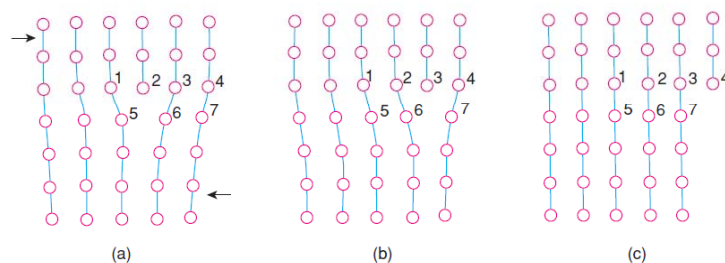


位错线贯穿晶粒(未见有终止于晶粒内)。

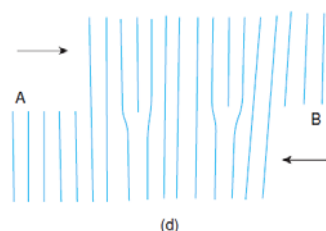
材料塑性变 $\leftrightarrow$ 刃位错移动。

退火金属位错密度： $10^4 \sim 10^7$ 根/cm<sup>2</sup>，  
冷加工使位错密度增加： $10^{12} \sim 10^{13}$ 根/cm<sup>2</sup>。

## 刃位错 (Edge Dislocation)



刃位错在剪切力作用下的移动



A-B面 被称为滑移面

## 螺型位错 (Screw dislocation)

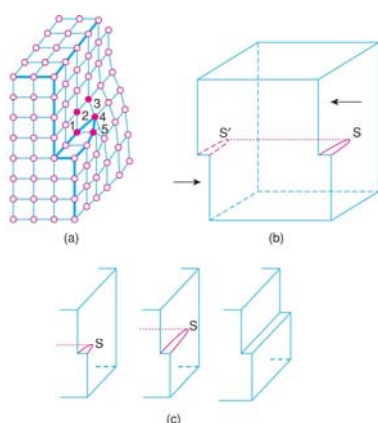


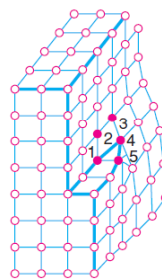
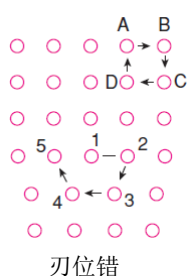
Figure 2.22 Screw dislocation.

*Solid State Chemistry and its Applications, Second Edition, Student Edition, Anthony R. West, © 2014 John Wiley & Sons, Ltd. Published 2014 by John Wiley & Sons, Ltd. Companion Website: <http://www.wiley.com/go/west/solidstatechemistrystudent>*

- 螺型位错：沿某晶面“半劈”晶体，然后沿劈面（晶面），以刀刃（线）为界，上、下错动左、右晶体一个原子间距。这样，切变部分的上、下表面各出现一个台阶；在螺型位错线(SS'线)附近原子的位置发生移动（几个原子范围，而其它区域，原子按完美晶体排列）。

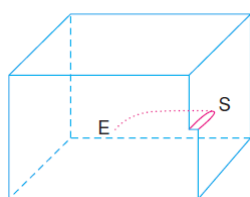


## 柏氏矢量 (Burgers vectors)

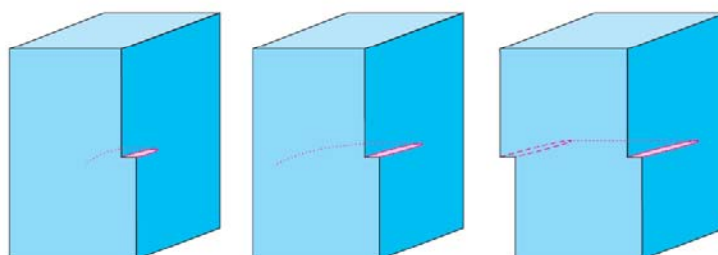


- 在没有缺陷的晶格画一个闭合环路
- 同样的方法画一个经过位错附近的原子的环路，图中原子1和5不重合。柏氏矢量大小为1-5的距离，方向为1-5或5-1的方向。
- 柏氏矢量：刃位错垂直于位错线；螺型位错平行于位错线

## 位错环 (Dislocation Loop)



- 刃位错和螺型位错在晶体内相交。
- 刃位错移动速度比较快，最后形成主要是具有螺型位错性质的位错



## 位错对力学性能的影响

- 位错大大降低了金属的力学性能。特别是金属处于长期比较低的应力的情况下，其破坏比较难以预测。
- 另一方面，位错在杂质原子附近会被捕获，位错无法移动，强化金属的力学性能。
- 加工硬化的产生也与邻近位错间的相互排斥以及大量位错的堆积相关，位错不能移动。
- 通过退火处理可以降低位错密度。

## 位错与晶体结构

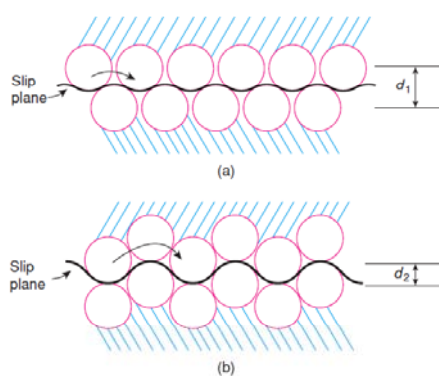


Figure 2.27 Slip occurs more easily if the slip plane is a cp plane, as in (a).

- 在密堆结构中，滑移在密堆平面更容易

## 面或者界面缺陷

- 晶体中面缺陷主要包括：晶界、亚晶粒界、反相畴界、堆垛层错、以及结晶学剪切结构等。
- 晶体的表面也可认为是面缺陷，在表面的原子处于较内部原子较高的能量状态（表面原子键不饱和造成的）。降低能量一种方法是降低面积。

## 晶界(Grain boundaries)

- 陶瓷由微细粉料烧结而成，这些颗粒发育成晶粒并逐渐长大相遇形成晶界。
- 晶界占据了陶瓷的大量体积(晶粒尺寸1微米，晶界体积50%)，对材料的力、热、光、电性能有很大的影响。
- 晶界的原子排列比较疏松，易被腐蚀；是原子或离子快速扩散通道，易引起杂质原子偏聚；晶界原子排列混乱，存在着大量空位和位错等缺陷，是固态反应优先成核的区域。

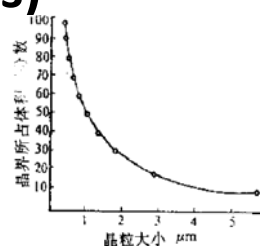


图4-13 晶粒大小与晶界所占体积百分比的关系

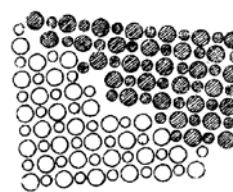
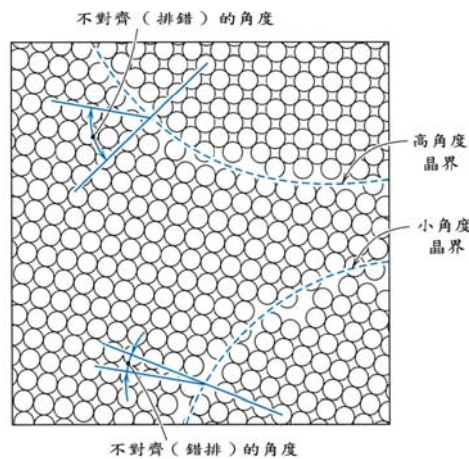


图4-11 晶界结构示意图(两晶面彼此相对转10°)

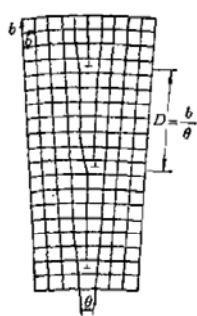
## 晶界(Grain boundaries)

- 晶粒间可能存在着不同结晶学取向不同，晶界是两个晶粒的过渡区。如果两个晶粒位向相差很小( $2-3^\circ$ )，被称为小角度晶界(small angle grain boundary)，反之也存在着大角度晶界。

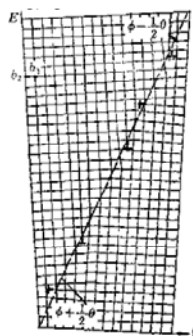


## 晶界(Grain boundaries)

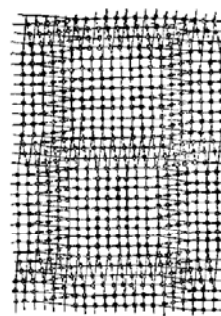
小角晶界的位错模型:



a) 对称倾转晶界



b) 不对称倾转晶界



c) 扭转晶界  
(螺型位错晶界)

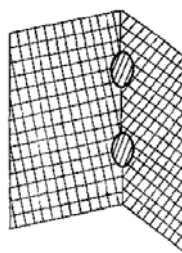
## 晶界(Grain boundaries)

### 大角晶界的过渡结构模型和小岛模型



a) 过渡结构模型

晶界区原子的排列处于两晶粒取向的中间折中位置。

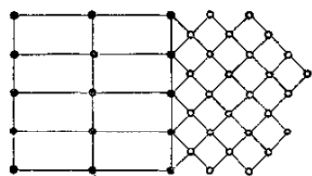


b) 小岛结构模型

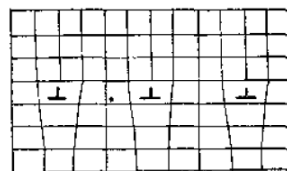
晶界区一部分原子的排列与两晶粒的严格匹配(好区); 另一部分晶界区原子的排列与两晶粒的不匹配(坏区)。好、坏区在晶界交替排列。

## 异相晶粒晶界（相界）

异相晶粒间的晶界，结构更复杂多样，尽管非常重要，但人们了解的不够多，下面是两种最简单的晶界模型。



a) 共格相界面模型



b) 半共格相界面模型

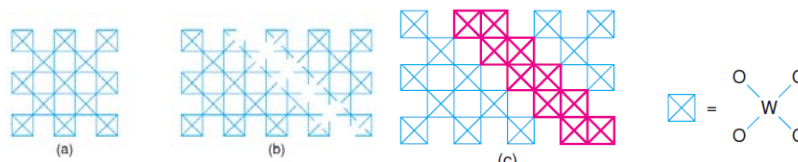
## 异相晶粒晶界

- 共格晶界或相界是一类特殊而常见的低能界面，结构特征是界面上的原子同时位于其两侧晶格的结点上，即界面两侧的晶格点阵彼此衔接，界面上的原子为两者共有。
- 两相具有相同或相似的晶体结构，晶格常数差别小于10%，在相界面附近的原子可以通过收缩或扩张等方式，使两侧的原子排列，保持一定的相位关系，这种界面称为准共格相界面。
- 半共格界面特征：沿相界面每隔一定距离产生一个刃型位错，除刃型位错线上的原子外，其余原子都是共格的。
- 若晶格常数差别进一步增大，交界处原子的收缩或扩张程度增大，弹性畸变过于严重，则相界结构不稳定，而失去准共格特征。

## 结晶学剪切结构 (Crystallographic shear Structure)

- 人们发现，某些过渡金属氧化物，可以制得表观化学计量比在一定范围内变化的一系列样品，如 $\text{WO}_{3-x}$ ， $\text{MoO}_{3-x}$ ， $\text{TiO}_{2-x}$ 等。根据Magneli的工作结果，它们并不是一种固溶体，而是随 $x$ 变化，生成有一系列化学式非常接近和结构密切相关，且可以分离的同源物相(或同系相, homologous series of phases)。例如 $\text{TiO}_2$ ，除金红石相外，人们已制备出了通式为 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ( $n=3-11$ )的其他同系相，如 $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  ( $\text{TiO}_{1.875}$ ) 和 $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$  ( $\text{TiO}_{1.889}$ )。
- Magneli, Wadsley等人提出了“结晶学剪切结构”的概念解释这些同源物质所涉及的缺陷。

## 结晶学剪切结构 (Crystallographic shear Structure)



正常 $\text{WO}_3$ 结构: “ $\text{WO}_6$ ”共顶构成3D  
 缺氧富集晶面:  $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$ , 出现氧空位  
 缺氧面结构改组和形成Crystallographic shear (CS) 薄层:

- 随着还原的进行, 氧空位浓度的增大, 这些氧空位不是随机分布但处于一定的晶面, 导致结构部位定当达到一定程度发生结构倒塌、改组和形成平行分布的缺氧CS薄层, 原共顶“ $\text{WO}_6$ ”结构变为部分“ $\text{WO}_6$ ”共棱结构, 以消除氧空位。

## 结晶学剪切结构 (Crystallographic shear Structure)

- CS面, 可以是随机分布 (Wadsley Defects), 也可以是均匀间隔平行分布。其间隔取决于 $x$ 。
- 在还原的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Nb、Ti混合氧化物, Nb、W混合氧化物中, 同时出现两套正交的CS层, 将完善的晶体分割成无限的柱或块结构, 连接形成“双剪切 (double shear)”结构。

## 堆垛层错(stacking faults)

- 堆垛层错通常发生在层状结构的材料中，尤其是那些具有结构多型性的材料。
- Co金属中同时具有多型性和堆垛层错缺陷结构。Co由两种主要结构，即ccp和hcp两种密堆结构。这两种密堆2D平面密堆的形式相同，差别仅在第三方向的堆积次序，ccp为ABCABC...，hcp为ABAB...

堆垛层错：...ABABA BCA BABAB...

缺陷层 (B右边没有正常的A,  
A左边没有正常的B)

## 亚晶粒界(Subgrain boundaries)

- 对于许多晶体，结构的不完美是一个单晶内出现许多所谓的畴(domain)或镶嵌织构(mosaic texture)。畴的典型尺寸为~10000埃，每一个小畴内的结构相对完美，而畴与畴之间的取向角不同。这种不同比 $1^\circ$ 还要小几个数量级。这就是所谓的亚晶粒界(Subgrain boundaries)，通常用位错理论处理。

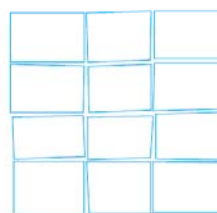
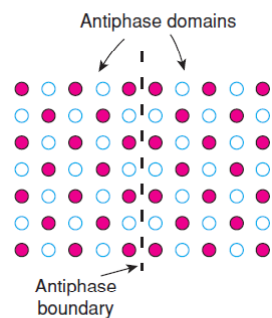


Figure 2.18 Domain texture in a single crystal.



## 反相畴界(anti-phase boundaries)

- 界面两边原子排列完美，经过界面后原子排列顺序反转，比如图中的原子层排列顺序相对于界面均为ABAB....。如果将两层原子看成一个波的正负两部分，那么界面两端的相位相差 $\pi$ ，所以被命名为反相畴界



反相畴界模型

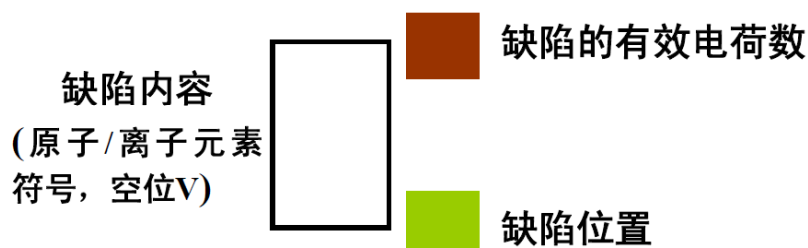
### 第三节 点缺陷和缺陷反应方程式

## 点缺陷

- 缺陷化学 (defect chemistry) 重点研究点缺陷，包括：缺陷形成 (缺陷反应)，影响缺陷浓度的因素 (缺陷类化学平衡)，以及缺陷对材料性质的影响。
- 点缺陷的符号书写：Kröger-Vink符号
- 缺陷反应方程式的书写
- 本征缺陷
- 掺杂缺陷 (非本征缺陷)

## (点)缺陷的符号 (Kröger-Vink Notation)

- 点缺陷：缺陷只涉及到一个原子或者格位，虽然这个缺陷附近会受到一定的影响
- 历史上提出多种点缺陷记录符号。目前普遍采用：**Kröger-Vink Notation**



## Kröger-Vink Notation

- 空位 (vacancy) 用V来表示, 符号中的右下标表示缺陷所在位置,  $V_M$  含义即M原子位置是空的。
- 间隙原子 (interstitial) 亦称为填隙原子, 用 $M_i$ 、 $X_i$ 来表示, 其含义为M、X原子位于晶格间隙位置。
- 一个空的间隙位可以写成 $V_i$ 。
- 一个原子占据其正常位置, 比如对于MO,  $M_M$ 和 $O_O$ 。
- 错位原子错位原子用 $M_X$ 、 $X_M$ 等表示,  $M_X$ 的含义是M原子占据X原子的位置。 $X_M$ 表示X原子占据M原子的位置。
- 缺陷所带电荷的表达: 上标 “x” 电中性, 上标 “-” 一个负电荷, 上标 “.” 一个正电荷。
- 自由电子 (electron) 与电子空穴 (hole) 分别用 $e'$ 和 $h\cdot$ 来表示。

### 点缺陷Kröger-Vink符号举例 (MO晶体) :

- 与理想晶体比较,  $M^{2+}$ 在 $M^{2+}$ 的位置上:
- 与理想晶体比较,  $O^{2-}$ 在 $O^{2-}$ 位置上:
- 与理想晶体比较, 对应于 $M^{2+}$ 的位置空:
- 与理想晶体比较, 对应于 $O^{2-}$ 的位置空:  
与理想晶体比较, 某间隙位多了一个 $M^{2+}$ :
- 与理想晶体比较, 某间隙位多了一个 $O^{2-}$ :
- 与理想晶体比较, 对应于 $M^{2+}$ 位置的 $M^{2+}$ 被其它金属离子 $A^{z+}$ 取代:
- 与理想晶体比较, 对应于 $O^{2-}$ 位置的 $O^{2-}$ 被其它阴离子 $X^{z-}$ 取代:

## 缺陷的电荷数

- The effective charge of a species is the real charge of the species minus the real charge the perfect reference lattice would have had in the same volume element.

$A^{z+}$ 取代MO中的M:  $Z=1$ , 缺陷的电荷数为 $1-2=-1$ ;  
 $z=2$ ,  $2-2=0$ ;  $Z=3$ ,  $3-2=1$

$$z=2: A_M^{\times}; z=1: A_M^{\cdot}; z=3: A_M^{\bullet}$$

$X^{z-}$ 取代MO中的O:  $Z=1$ , 缺陷的电荷数为 $-1-(-2)=1$ ;  
 $z=2$ ,  $-2-(-2)=0$ ;  $Z=3$ ,  $-3-(-2)=-1$

$$z=2: X_O^{\times}; z=1: X_O^{\cdot}; z=3: X_O^{\bullet}$$

## 点缺陷Kröger-Vink符号举例 (MO晶体) :

- 与理想晶体比较,  $M^{2+}$ 在 $M^{2+}$ 的位置上:  $M_M^{\times}$
- 与理想晶体比较,  $O^{2-}$ 在 $O^{2-}$ 位置上:  $O_O^{\times}$
- 与理想晶体比较, 对应于 $M^{2+}$ 的位置空:  $V_M^{\cdot}$
- 与理想晶体比较, 对应于 $O^{2-}$ 的位置空:  $V_O^{\bullet}$
- 与理想晶体比较, 某间隙位多了一个 $M^{2+}$ :  $M_i^{\bullet}$
- 与理想晶体比较, 某间隙位多了一个 $O^{2-}$ :  $O_i^{\cdot}$
- 与理想晶体比较, 对应于 $M^{2+}$ 位置的 $M^{2+}$ 被其它金属离子 $A^{z+}$ 取代:  $z=2: A_M^{\times}; z=1: A_M^{\cdot}; z=3: A_M^{\bullet}$
- 与理想晶体比较, 对应于 $O^{2-}$ 位置的 $O^{2-}$ 被其它阴离子 $X^{z-}$ 取代:  $z=2: X_O^{\times}; z=1: X_O^{\cdot}; z=3: X_O^{\bullet}$

## 电荷平衡

- 晶体一般被认为是电中性的，即使存在带电缺陷。
- 晶体的电中性条件可写为： $\Sigma$ 正有效电荷= $\Sigma$ 负有效电荷  
即 $\Sigma z[S^z]=0$ ，其中 $z$ 是 $S^z$ 带电粒子的电荷。
- 举例：  
MO晶体中存在着氧空位、间隙金属离子以及电子缺陷，除了这些缺陷，其他晶格保持了电中性，所以晶体的电中性条件可写为：

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + 2[M_i^{\bullet\bullet}] - [e'] = 0$$

## 化学计量和非化学计量

- 化学计量：如果一种物质的化学式为 $M_aO_b$ ，实际晶体中M和O的原子数严格按照a/b的比例，那么这种材料被人为是化学计量的。
- 在实际的晶体中，化学计量只是理论上存在。但如果一种晶体偏离化学式很小（无法利用实验方法确定其偏离化学计量比），这种晶体可以被认为是化学计量的。
- 非化学计量：一些晶体相对于名义化学式有很大的偏差，被认为是非化学计量的，比如氧化亚铁的名义化学式可写成FeO，但一些温度和气氛环境下，其分子式为 $Fe_{1-y}O$ ，其实际价态也不是整数。

## 晶体中的化学计量和非化学计量缺陷

- 化学计量晶体的缺陷：
  - Schottky缺陷（或无序）：对于MO晶体，晶体中出现等电荷量的  $V_M''$  和  $V_O^{\bullet\bullet}$
  - Frenkel缺陷（或无序）：对于MO晶体，晶体中出现等电荷量的  $V_M''$  和  $M_i^{\bullet}$
  - Schottky缺陷一般出现在阴阳离子尺寸比较接近的晶体，而Frenkel缺陷比较容易出现在阴阳离子尺寸差别比较大的晶体中，另外在晶体结构堆积比较密实的晶体中会优先产生Schottky缺陷。
  - 原子位置互换产生缺陷：离子晶体比较困难，金属中可能实现。
- 非化学计量缺陷，以MO晶体为例：
  - 缺金属：  $M_{1-y}O$ ，晶体中存在  $V_M''$
  - 富金属：  $M_{1+y}O$ ，晶体中存在  $M_i^{\bullet}$
  - 缺氧：  $MO_{1-y}$ ，晶体中存在  $V_O^{\bullet\bullet}$
  - 富氧：  $MO_{1+y}$ ，晶体中存在  $O_i^{\bullet}$
  - 一些晶体不同环境下可产生不同缺陷，比如其主要缺陷随环境变化可由  $V_O^{\bullet\bullet}$  变成  $M_i^{\bullet}$ ，化学式可写为：  $M_{1+y}O_{1-y}$

## 缺陷的缔合、缺陷簇

- 点缺陷在低浓度下（比如 $<0.01$ ）可看成没有相互作用，独立的缺陷。
- 在高浓度下，由于点缺陷产生互作用（力或者静电作用），形成缺陷缔合体、缺陷簇，扩展缺陷等。
- 形成原因：构型熵（configurational entropy）与缺陷缔合的焓的平衡。
- 举例：
  - $Fe_{1-y}O$  ( $0.05 < y < 0.15$ ): 研究发现，其缺陷不是简单的Fe空位，同时还存在着Fe间隙离子。Fe空位和Fe间隙离子形成大的缺陷簇，两者比例为3或4。
  - $UO_{2+x}$  ( $x$ 可达0.25): 不仅仅存在氧间隙，还存在着氧空位

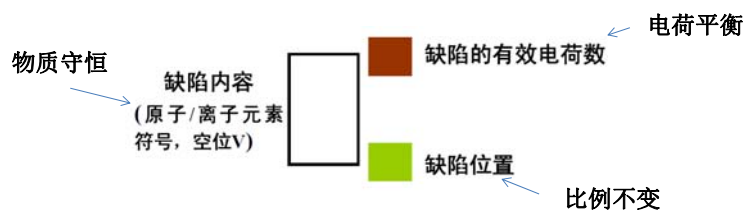
## 缺陷反应方程式

- 当研究与缺陷浓度相关的性质时，我们需要知道缺陷浓度与温度等因素的关系，这时我们需要写出类似于化学反应的表达缺陷产生或者消失的方程式。
- 与一般的化学反应相类似，书写缺陷反应方程式时，应该遵循下列基本原则：

- (1) **物质守恒**（空位、电子和空穴，不计质量）
- (2) **电中性原则**（反应前后总有效电荷数相等）
- (3) **格位比例不变原则**。

## 缺陷反应方程式的原则

- 物质守恒：与化学反应方程式相同，缺陷反应方程式两边的质量应该相等。需要注意的是缺陷符号的右下标表示缺陷所在的位置，对质量平衡无影响。
- 电中性：电中性要求缺陷反应方程式两边的有效电荷数必须相等。
- 格位比例不变，比如对于MO，格位比例1: 1， $M_2O_3$ 格位比例2: 3。

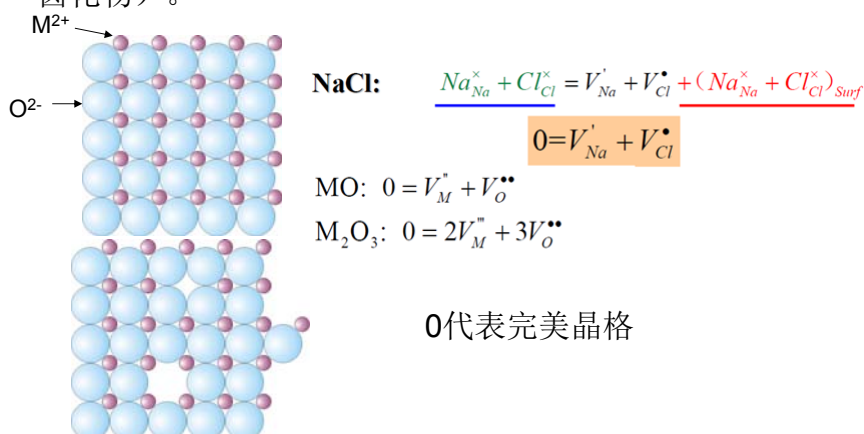


## 缺陷反应方程式的原则

- 值得注意的是，第三个原则强调形成缺陷时，晶体中正负离子格位数之比保持不变，并非格位数保持不变。缺陷方程可能包含着格位数的产生和消灭。
- 形成电子缺陷时，不产生格位。
- 缺陷方程考虑的是块体材料，一个基本的假设是晶体尺寸足够大，表面原子的数目相对来说很少。
- 缺陷方程一般而言不会改变表面原子的数目。比如在体内形成空位，原子扩散到表面，但原来的表面原子变成了体内原子。

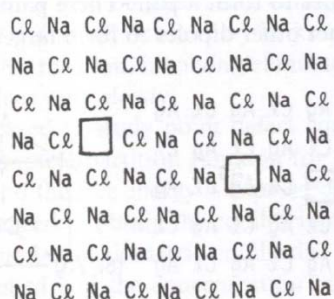
## Schottky defects

- 正常格位上的阴离子和阳离子受激等电量地扩散到晶体表面（或晶界），而在晶体内留下阴、阳离子空位缺陷对。Schottky's defect-pair 易出现于典型离子晶体（如，碱金属卤化物）。





## Schottky defects in a crystal of NaCl :



缺陷对: “ $V'_{Na}$  and  $V^{\bullet}_{Cl}$ ”

随机分布

或成缔合缺陷对:  $[V'_{Na}V^{\bullet}_{Cl}]$

(associated defect pairs)

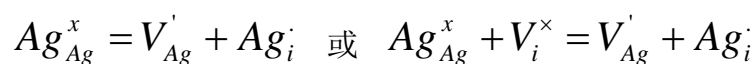
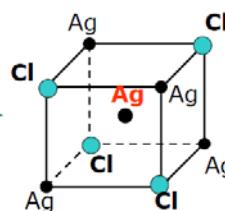
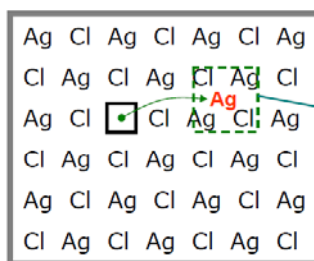
或形成缺陷簇 (clusters)。

- @R.T,  $[V'_{Na}] = [V^{\bullet}_{Cl}] \approx 10^{-15}$ 。尽管缺陷浓度很低，但引起NaCl密度、电学、光学等性质的明显变化。
- 缺陷对  $[V'_{Na}V^{\bullet}_{Cl}]$  的解理能（结合能）：~1.3 eV

## Frenkel defects

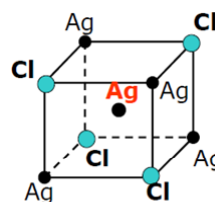
- 正常格位上的离子受激进入间隙（位），对应的格位留下空位缺陷，形成“空位-间隙”缺陷对。

以AgCl晶体为例：



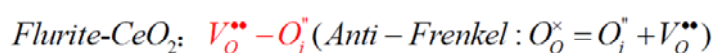
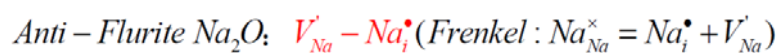
## Frenkel defects

- AgCl和AgBr具有NaCl结构，Ag离子可由正常的格位，进入四面体空隙，同时在原来格位形成一个空位。
- Ag<sup>+</sup>外层具有填满的d电子层，具有较强的可极化性 — “软离子”，比较容易挤入和填入比较小的四面体空隙。同样为岩盐结构的NaCl，由于Na离子较“硬”，就不易于形成Na-Frenkel缺陷。
- 间隙Ag<sup>+</sup>周围有四个Cl<sup>-</sup>和四个Ag<sup>+</sup>，但由于Cl<sup>-</sup>比较大，使得对间隙Ag<sup>+</sup>的吸引成为主要的静电作用，稳定了缺陷。



## Anti-Frenkel defect

- Frenkel defects主要针对阳离子，而阴离子形成空位和间隙缺陷被称为anti-Frenkel defect。
- 结构中有较大尺寸的间隙位,利于形成Frenkel缺陷。反-萤石型结构的Na<sub>2</sub>O，易于形成阳离子Frenkel缺陷；萤石型结构化合物易形成反-弗兰克尔（Anti-Frenkel）缺陷。



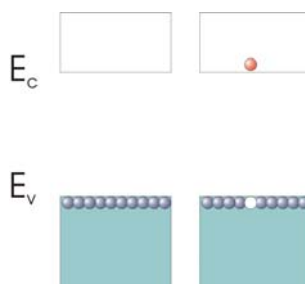
## Electronic defects

- 电子的本征电离：价带电子受激而形成准自由电子和空穴

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

- 考虑物质平衡  $e^x = e' + h^\bullet$

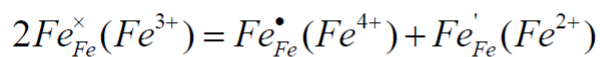
- 考虑激发的位置：  $e_v^x + h_c^x = e_c' + h_v^\bullet$



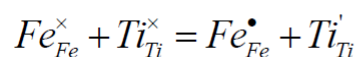
## 价电子缺陷(valence defects)

- 电子缺陷可能定域化 (localized electrons)

例如，结构中 $Fe^{3+}$ 的歧化：



又如，在 $FeTiO_3$ 结构中， $Fe^{2+}$ 与 $Ti^{4+}$ 之间电荷转移  
( $Fe^{2+} + Ti^{4+} = Fe^{3+} + Ti^{3+}$ )，(定域)电子缺陷反应：

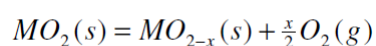


## 非化学计量氧化物的缺陷

- 整比化合物（晶体材料）本征缺陷（Schottky, Frenkel/Anti-Frenkel, electronic defects），缺陷形成和存在，不影响（不破坏）材料组成元素的整比性（stoichiometry）。
- 如果材料与环境发生组成元素的交换，使氧化物（或化合物）不再具有组成元素整比性（即：整比性被破坏）。这时形成所谓的非化学计量氧化物（non-stoichiometric oxides）和对应的缺陷。
- 非化学计量意味着某种阳离子或者阴离子过多或缺乏，如果由于非化学计量导致的主缺陷带电，那么氧化物中会出现相应的电子缺陷保持电荷平衡。

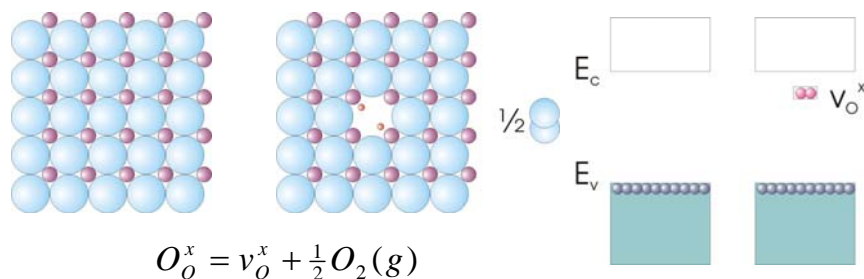
## 非化学计量氧化物的缺陷

- 以二元氧化物为例，主要有以下几种情况：
  - 氧缺损金属氧化物（Oxygen deficient Oxides）： $ZnO_{1-x}$ ， $SnO_{1-x}$ ， $CeO_{2-x}$ ， $TiO_{2-x}$
  - 富氧金属氧化物（Oxygen excess oxides）： $UO_{2+x}$
  - 金属缺损金属氧化物（Metal deficient Oxides）： $Co_{1-x}O$ ， $Fe_{1-x}O$ ， $Ni_{1-x}O$ ， $Cu_{2-x}O$
  - 富金属氧化物（Metal excess oxides）： $Cd_{1+x}O$
- 以下面反应为例，降低氧分压反应向右进行，产生氧缺乏。



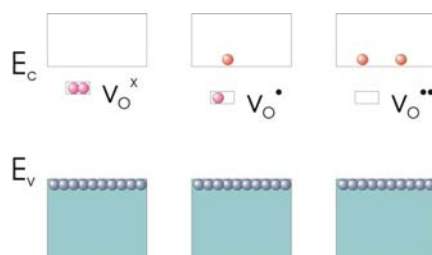
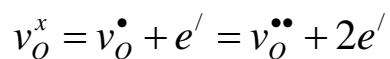
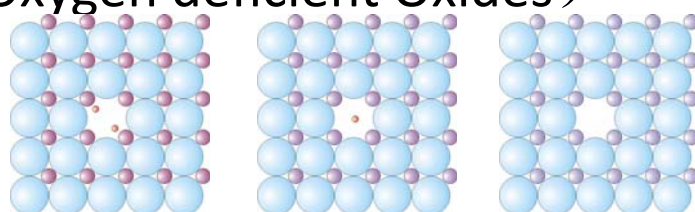
- 后面的缺陷反应主要考虑与氧气相互作用。

## 氧缺损金属氧化物 ( $M_aO_{b-x}$ , Oxygen deficient Oxides)



- 如果氧格位形成氧气的电子还留在原来位置，形成  $v_O^x$
- 其能级位置靠近导带底，比较容易激发到导带。

## 氧缺损金属氧化物 ( $M_aO_{b-x}$ , Oxygen deficient Oxides)



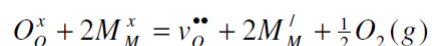
## 氧缺损金属氧化物 ( $M_aO_{b-x}$ , Oxygen deficient Oxides)

- 缺陷反应:
 
$$O_o^x = v_o^x + \frac{1}{2}O_2(g)$$

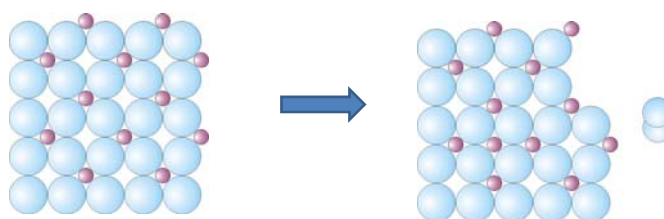
$$v_o^x = v_o^\bullet + e'$$

$$v_o^\bullet = v_o^{\bullet\bullet} + e'$$

$$O_o^x = V_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2(gas) + 2e'$$
- 一些氧化物如  $ZnO_{1-x}$ ,  $SnO_{1-x}$ ,  $CeO_{2-x}$ ,  $TiO_{2-x}$ , 主缺陷为氧空位, 如果氧空位处于电离状态, 通过电子平衡电荷。
- 如果电子在金属离子格位局域化:



## 富金属氧化物 ( $M_{a+x}O_b$ , Metal excess oxides)

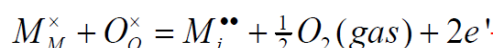


一种  $MO_2$  晶体形成富金属氧化物

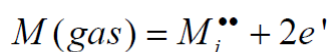
- 富金属是由于氧格位变成气态氧造成的。

## 富金属氧化物 ( $M_{a+x}O_b$ , Metal excess oxides)

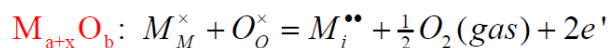
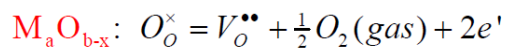
- 比如 $Cd_{1+x}O$ , 主缺陷为金属填隙原子, 通过电子缺陷平衡电荷。
- 缺陷反应, 以 $M_{1+x}O$ 为例, 假设主缺陷完全电离



- 如果富金属的产生是由于控制金属气氛造成的:

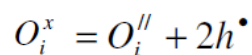
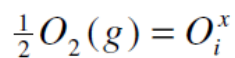


- 注意和缺氧氧化物的比较:

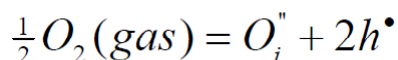


## 富氧金属氧化物 ( $M_aO_{b+x}$ , Oxygen excess oxides)

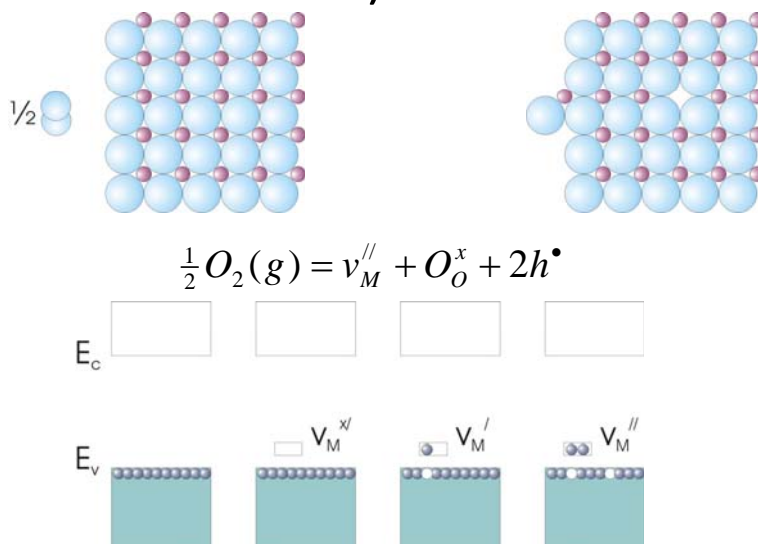
- 比如 $UO_{2+x}$ , 主缺陷为氧间隙原子, 通过空穴保持电中性。
- 缺陷反应:



- 完全电离后的总的缺陷方程

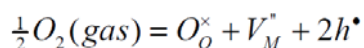
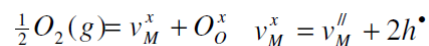


## 金属缺损金属氧化物(Metal deficient Oxides )

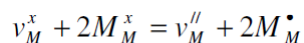


## 金属缺损金属氧化物(Metal deficient Oxides )

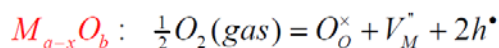
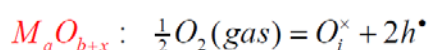
- 比如 $Co_{1-x}O$ ,  $Fe_{1-x}O$ ,  $Ni_{1-x}O$ ,  $Cu_{2-x}O$ 等。
- 主缺陷为金属空位，通过空穴补偿电荷。缺陷反应，以 $M_{1-x}O$ 为例：



- 形成的空穴可被阳离子捕获，形成价电子缺陷



- 比较以下两种情况：

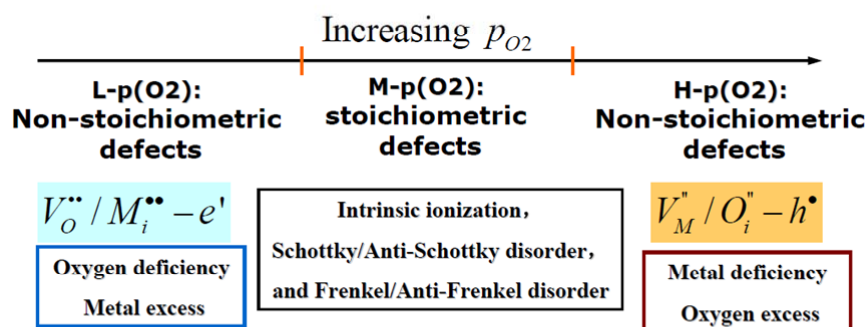




## 简单氧化物缺陷（小结）

<b>Schottky:</b>	$0 = V_M'' + V_O''$ .....	$V_M'' + V_O''$
<b>Frenkel:</b>	$M_M^\times = M_i'' + V_M''$ .....	$M_i'' + V_M''$
<b>Anti-Frenkel:</b>	$O_O^\times = O_i'' + V_O''$ .....	$O_i'' + V_O''$
<b>Electronic:</b>	$0 = e' + h^\bullet$ .....	$e', h^\bullet$
<b>MO<sub>1-x</sub> :</b>	$O_O^\times = V_O'' + 2e' + \frac{1}{2}O_2(gas)$ .....	$V_O'', e'$
<b>M<sub>1+x</sub>O:</b>	$M_M^\times + O_O^\times = M_i'' + \frac{1}{2}O_2(gas) + 2e'$ .....	$M_i'', e'$
	or $M(gas) = M_i'' + 2e'$	
<b>M<sub>1-x</sub>O</b>	$\frac{1}{2}O_2(gas) = V_M'' + 2h^\bullet + O_O^\times$ .....	$V_M'', h^\bullet$
<b>MO<sub>1+x</sub></b>	$\frac{1}{2}O_2(gas) = O_i'' + 2h^\bullet$ .....	$O_i'', h^\bullet$

## 金属氧化物缺陷与氧分压关系

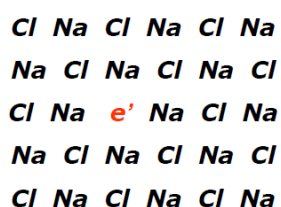


未完全电离的氧空位和金属间隙离子可产生电子（类似于施主杂质）

未完全电离的金属空位和氧间隙离子可产生空穴（类似于受主杂质）

## 色心

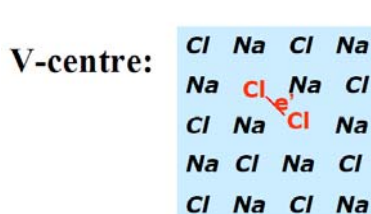
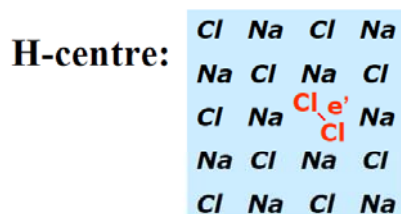
- 著名的F-centre (Farbenzentre)：碱金属的卤化物在碱金属蒸汽中加热后，晶体颜色变化。比如NaCl在Na蒸汽中处理后呈现greenish yellow颜色。
- 产生过程，Na被NaCl表面吸收并电离。电子迁移到内部。而内部的Cl<sup>-</sup>扩散到表面保持电中性。而电子被束缚在Cl<sup>-</sup>空位附近。
- NaCl 在K蒸汽中有同样的greenish yellow 色，但 KCl 在K 蒸汽中加热是淡紫色。



F-centre的物理模型：“electron in a energy box”。势能箱中电子有若干能级，若电子从一个能级向另一个能级跃迁能量变化在可见光范围内，即出现色心现象（无色晶体变有色）。箱中电子的能级结构，仅与主晶体的结构有关，而与电子的来源（气化碱金属）无关。

## 色心

- H色心：Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>占据一个格位；V色心：Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>占据两个格位。
- 产生过程：一个Cl<sup>-</sup>形成中性的Cl，并与邻近的Cl<sup>-</sup>形成共价键。



(the axis of the Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> parallel to the [101])

(the axis of the Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> parallel to the [101])

## 其他色心

- **F'-centre**, which is two electron trapped on an anion vacancy .
- **FA-centre**, which is an F-centre, one of whose six cations neighbours is a foreign monovalent cation, e.g.  $K^+$  in NaCl.
- **M-centre**, which is a pair of nearest neighbour F-Centres.
- **R-centre**, which is three nearest neighbour F-Centres located on a (111) plane.

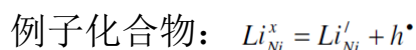
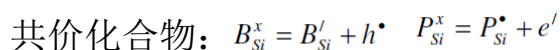
## 第四节：金属氧化物掺杂缺陷

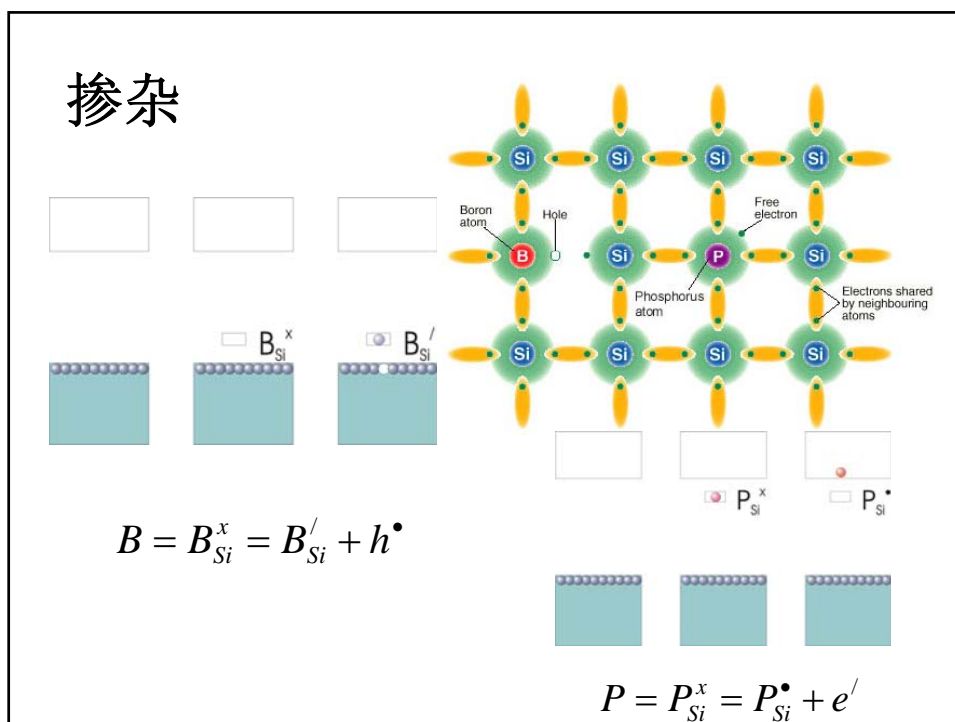
## 金属氧化物掺杂缺陷

- 掺杂是实现材料性能设计和剪裁的最重要手段。
- 掺杂的各种类型
  - 取代/间隙掺杂(substitution/interstitial doping)
  - 等价/异价（取代）掺杂（homovalent/ heterovalent doping)
  - 施主/受主掺杂(donor/acceptor dopant),
  - 固定/变化（过饱和）浓度掺杂：固定浓度掺杂，掺杂缺陷浓度不随环境条件变化，不存在掺杂平衡问题；过饱和掺杂：掺杂缺陷与富掺杂元素第二相同时存在，两者之间成动平衡关系，随环境条件变化。

## 掺杂

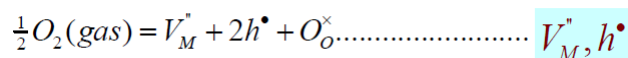
- 外加的杂质或者掺杂原子对材料的本来存在的缺陷有着很大影响。这种影响很大取决于掺杂和被掺杂原子间的相对的价态以及占据的位置。外加原子可与原来占据那个格位的原子同价或者异价。
- 在价态不同的情况下，掺杂后的缺陷会给出电子或者接受电子而带电。



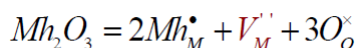


## 缺金属氧化物 $M_{1-x}O$ 的高价掺杂

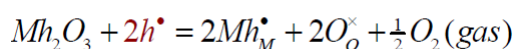
- 未掺杂前的缺金属氧化物的缺陷方程



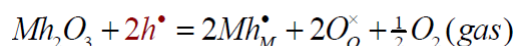
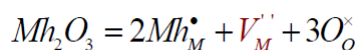
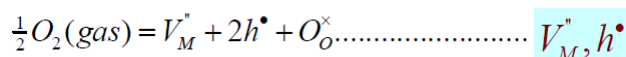
- 晶体中存在 $V_M^{\bullet}$ 和 $h^{\bullet}$
- 如果高价掺杂, 即( $Mh_2O_3$ )掺杂 $M_{1-x}O$ , 那么会形成 $Mh_M^{\bullet}$ 缺陷。这种缺陷带一个正电荷, 需要带负电的缺陷的产生或者消耗带正电的缺陷, 保持电中性。这样缺陷方程可写成掺杂后的正电荷被金属空位所平衡:



消耗了原来的空穴:

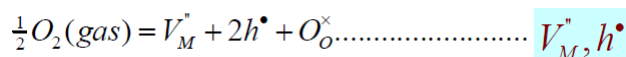


## 缺金属氧化物 $M_{1-x}O$ 的高价掺杂

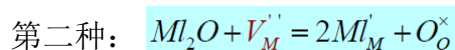
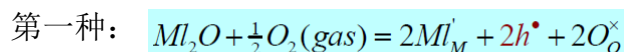


- 上面的第一个方程与其他两个中的任意一个相加或相减，可得到第三个。原因是由于第一个方程，金属空位和空穴浓度是相互关联的。
- 两个写法反映了思考角度的不同，一个从缺陷的产生角度，一个从缺陷被消耗的角度。两个过程都是发生的。
- 一般而言，缺陷产生的写法比较有意义，它反映了掺杂产生的缺陷超过了未掺杂状态以及反映了掺杂造成的主要缺陷种类。

## $M_{1-x}O$ 的低价( $MI_2O$ )掺杂

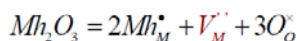
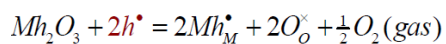


- $MI_2O$ 掺杂后形成  $MI_M^{\prime}$ ，可以通过空穴补偿或者消耗金属空位缺陷
- 两种写法：

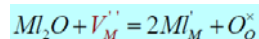
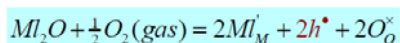


## 比较

- $M_{1-x}O$ 的高价掺杂



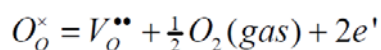
- $M_{1-x}O$ 的低价掺杂



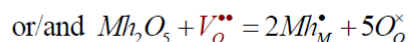
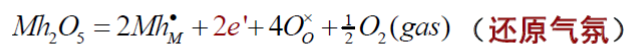
- 高价掺杂和低价掺杂对缺陷浓度的影响正好相反。
- 上述两种掺杂里，第一个方程式的写法涉及到了氧气的吸收与放出，这个过程中产生电子缺陷；而第二个方程式的写法只涉及了点缺陷，没有涉及氧气的吸收与放出或氧化与还原。

## 缺氧氧化物 $MO_{2-x}$ 的高和低价掺杂

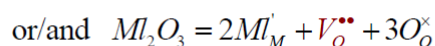
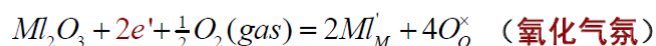
- $MO_{2-x}$ 中的缺陷氧空位和电子



### a) $Mh_2O_5$ -doped $MO_{2-x}$ :

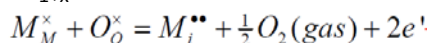


### b) $Ml_2O_3$ -doped $MO_{2-x}$ :



## 富金属氧化物 $M_{1+x}O$ 的高和低价掺杂

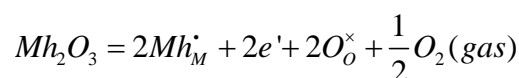
- 富金属氧化物 $M_{1+x}O$



缺陷对为  $M_i^{2+}$  和  $e'$

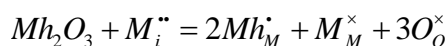
- $Mh_2O_3$ 高价掺杂，掺杂缺陷为  $Mh_M^+$

产生已有的种类的缺陷  $e'$ :



(一个 $Mh_2O_3$ 取代两个 $MO$ ， $Mh_2O_3$ 中多的氧生成氧气)

消耗原来存在的缺陷  $M_i^{2+}$

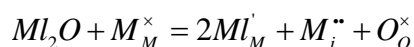


(一个 $Mh_2O_3$ 取代三个 $MO$ ， $Mh_2O_3$ 中 $Mh$ 只占据了两个 $M$ 格位，间隙 $M$ 进入格位)

## 富金属氧化物 $M_{1+x}O$ 的高和低价掺杂

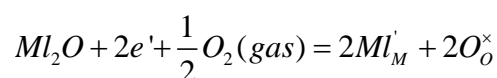
- $Ml_2O$ 低价掺杂，掺杂缺陷为  $Ml_M^+$

产生已有的种类的缺陷 $M_i^{2+}$ :



(一个 $Ml_2O$ 取代一个 $MO$ ，缺一个金属格位， $MO$ 格位上的 $M$ 进入间隙，空出一个格位)

消耗原来存在的缺陷  $e'$

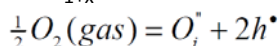


(一个 $Ml_2O$ 取代两个 $MO$ ， $Ml_2O$ 提供一个氧格位，缺的氧从气氛中获得)



## 富氧氧化物 $MO_{1+x}$ 的高和低价掺杂

- 富氧氧化物 $MO_{1+x}$



缺陷对为 $O_i^{\bullet}$ 和 $h^{\bullet}$

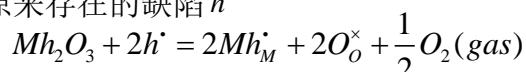
- $Mh_2O_3$ 高价掺杂，掺杂缺陷为 $Mh_M^{\bullet}$

产生已有的种类的缺陷 $O_i^{\bullet}$ :



(一个 $Mh_2O_3$ 取代两个 $MO$ ， $Mh_2O_3$ 中多的氧生成间隙氧)

消耗原来存在的缺陷 $h^{\bullet}$

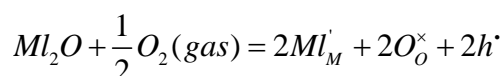


(一个 $Mh_2O_3$ 取代两个 $MO$ ， $Mh_2O_3$ 中氧只占据了两个氧格位，多余的氧生成氧气)

## 富氧氧化物 $MO_{1+x}$ 的高和低价掺杂

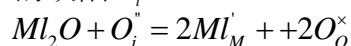
- $MI_2O$ 低价掺杂，掺杂缺陷为 $MI_M^{\bullet}$

产生已有的种类的缺陷 $h^{\bullet}$ :



(一个 $MI_2O$ 取代两个 $MO$ ， $MI_2O$ 提供了一个格位氧，缺少的氧通过气氛获得)

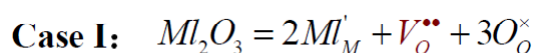
消耗原来存在的缺陷 $O_i^{\bullet}$



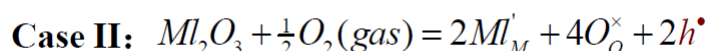
(一个 $MI_2O$ 取代两个 $MO$ ， $MI_2O$ 提供了一个格位氧，缺少的氧通过氧间隙提供)

## 氧化物的掺杂

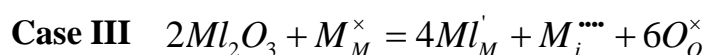
低价掺杂 (e.g.  $Ml_2O_3$  doped  $MO_2$ )



$Ml_2O_3$ 进入两个 $MO_2$ 的格位， $MO_2$ 的四个氧位中的一个成为氧空位，产生的氧空位补偿电荷。



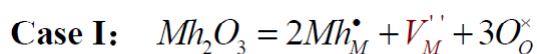
$Ml_2O_3$ 进入两个 $MO_2$ 的格位，由于 $Ml_2O_3$ 比两个 $MO_2$ 少一个氧，可通过氧气氛获得补偿。产生的空穴补偿电荷。



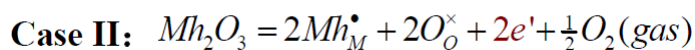
两个 $Ml_2O_3$ 进入三个 $MO_2$ 的格位，缺少的M格位可以由正常的M格位提供，同时这个格位的M原子进入间隙。

## 氧化物的掺杂

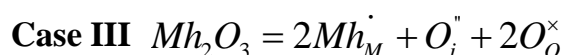
高价掺杂 (e.g.  $Mh_2O_3$  doped  $MO$ )



$Mh_2O_3$ 进入三个 $MO$ 的格位，三个 $MO$ 中的一个M格位成为M空位，产生的M空位补偿电荷。



$Mh_2O_3$ 进入两个 $MO$ 的格位， $Mh_2O_3$ 中的一个氧原子成为氧气，并释放电子补偿电荷。



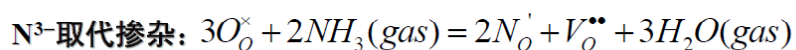
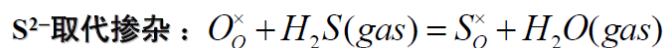
$Mh_2O_3$ 进入两个 $MO$ 的格位， $Mh_2O_3$ 中的多余的一个氧原子成为氧间隙。

## 掺杂反应举例

- $\text{CaCl}_2$ 溶解在KCl中
  - 第一种情况:  $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_K' + V_K' + 2\text{Cl}_{\text{Cl}}^x$
  - 第二种情况:  $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_K' + \text{Cl}_{\text{Cl}}^x + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e'$
  - 第三种情况:  $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_K' + \text{Cl}_{\text{Cl}}^x + \text{Cl}_i'$
  - 第四种情况:  $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_i' + 2V_K' + 2\text{Cl}_{\text{Cl}}^x$
- 第三种情况，阴离子进入间隙，不合理；而第四种情况，在存在两个K空位的情况下，Ca不太可能进入间隙位

## 氧化物中的异类阴离子

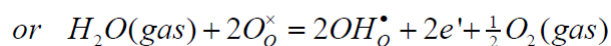
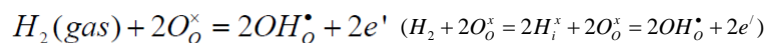
氧化物也可以进行阴离子取代掺杂，等价 (homovalent) 掺杂（如 $\text{S}^{2-}$ 离子取代 $\text{O}^{2-}$ ）或异价 (heterovalent) 掺杂（如 $\text{F}^-$ 或 $\text{N}^{3-}$ 离子取代 $\text{O}^{2-}$ ）。相关缺陷反应：



思考：如果是空穴补偿电荷应该怎么写？

## 氧化物中溶解氢

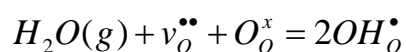
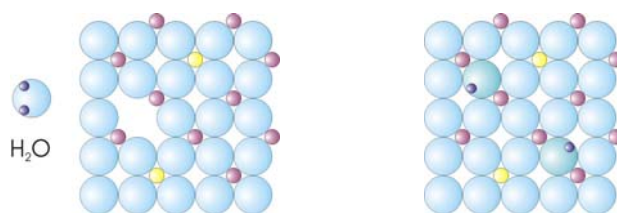
- 当金属氧化物暴露于水蒸气或其他含氢的气体中，氢原子会溶解于氧化物中。在氧化或者温和的还原气氛中，氢原子被电离成质子，质子会与晶格氧结合，形成  $OH_o^\bullet$ ，缺陷反应



- 反应的控制因素包括含氢气体和氧气的分压。
- 质子扩散速度快而且易于控制水蒸气气氛，因此很容易获得所需要的溶解量或者改变质子的含量。
- 氢原子在晶体中的存在形式：
  - 与晶格氧结合，形成  $OH_o^\bullet$ ，或者写成  $H_i^\bullet$
  - 还原气氛下，可形成  $H_i^\bullet$
  - 在更强的还原气氛下，可取代晶格氧，形成  $H_o^\bullet$

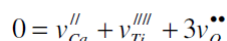
## 氧化物中溶解氢

- 对于缺氧化合物，溶解氢的过程中消耗氧空位。

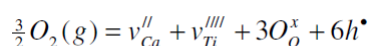


## 多元氧化物中的缺陷

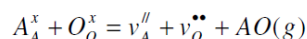
- $\text{CaTiO}_3$ 的Schottky缺陷反应:



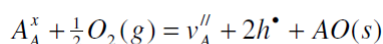
- $\text{CaTiO}_3$ 吸收氧形成新格位



- 多元化合物中，非化学计量不仅仅涉及到与二元氧化物类似的阴阳离子比例，还存在着阳离子之间的比例，比如对于钙钛矿，很难达到A位和B位阳离子比例为1。高温下易形成形成A位阳离子空位:

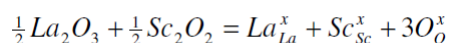


- 氧化气氛下，亦可能出现以下缺陷方程



## 多元氧化物中的缺陷

- 二元氧化物掺杂时，掺杂元素很直接，但对于多元化合物，并不是那么直接。比如CaO掺杂 $\text{LaScO}_3$ 。
- 首先写出正常合成法反应:



- 然后将被掺杂的元素换掺杂元素，写出缺陷方程

