

第三章：金属氧化物中的缺陷平衡

References:

1. “Defects and Transport in Crystalline Solids”
Truls Norby, University of Oslo, Spring 2004
2. “Solid State Chemistry and its Applications”
Anthony R. West, 2th Edition2.
3. “The Defect Chemistry of Metal Oxides” D. M.
Smyth, 西安交通大学出版社

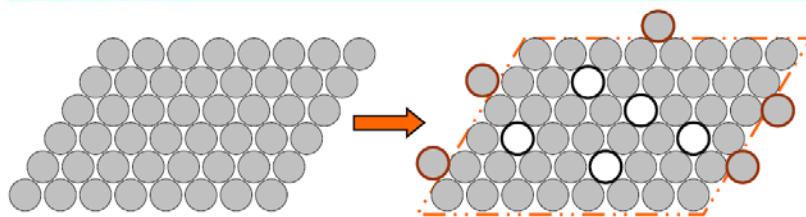
第一节：缺陷化学平衡热力学

引言

- 当我们研究与缺陷相关的材料性质时，我们需要知道缺陷浓度与温度以及气氛的关系，这是我们研究缺陷平衡将要解决的问题。
- 我们将在上一章中所学的缺陷方程的基础上，研究缺陷平衡。
- 在一个晶体中，理论上在0K以上存在着缺陷，而且理论上各种缺陷都可以产生。但在特定的晶体中某种缺陷可能成为主要缺陷。
- 我们处理缺陷平衡的方法类似于化学反应和溶液的热力学方法。缺陷相当于溶质，而晶体本身可看作溶剂。

点缺陷统计热力学的简单模型

考虑一个由N个E原子构成的完美晶体，由于热激发形成 n_v 个空位缺陷。



$$E_E = v_E + E_E$$

$$\Delta G = n_v (\Delta H - T\Delta S_{vib}) - T\Delta S_{conf}$$

ΔH : 缺陷形成焓; ΔS_{conf} : 缺陷所致“构型”熵增; ΔS_{vib} : 缺陷所致“振动”熵增。

点缺陷统计热力学的简单模型

$$\Delta S_{conf} = k \ln W = k \ln \frac{(N + n_v)!}{N! n_v!} \quad \left(W = \frac{(N + n_v)!}{N! n_v!} \right)$$

(Ludwig Boltzmann)

applying Stirling's Approximation: $\ln x! = x \ln x - x$ ($x \gg 1$)

$$\Rightarrow \Delta S_{conf} = k \left(N \ln \frac{N + n_v}{N} + n_v \ln \frac{N + n_v}{n_v} \right)$$

$$\Delta G = n_v (\Delta H - T \Delta S_{vib}) - kT \left(N \ln \frac{N + n_v}{N} + n_v \ln \frac{N + n_v}{n_v} \right)$$

点缺陷统计热力学的简单模型

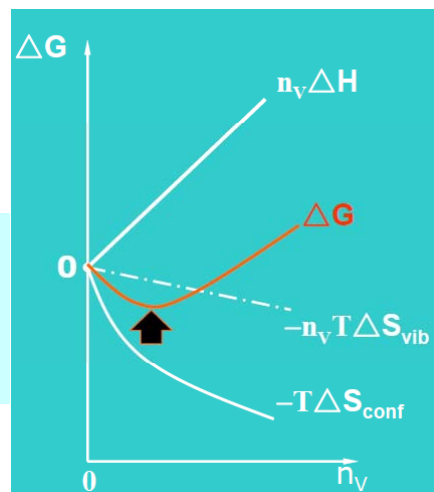
当反应平衡时:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v} = \Delta H - T \Delta S_{vib} + kT \ln \frac{n_v}{N + n_v} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{n_v}{N + n_v} &= \exp\left(\frac{S_{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{\Delta S_{vib}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \end{aligned}$$

$$K_v = a_{v_E} = X_{v_E} = \frac{n_v}{N + n_v}$$

$$K_v = \exp\left(\frac{\Delta S_{vib}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad \leftarrow \text{与下面的推导对比,}$$



从化学反应角度讨论缺陷反应

一点回顾:

在一个多组分系统中, 化学势定义: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_1,n_2,\dots}$

那么整个系统的自由能为: $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots n_i\mu_i$

由于组分变化造成的自由能变化: $dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_i dn_i$

系统平衡时: $dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i = 0$

对于一个反应: $aA + bB = cC + dD$

反应后自由能变化为: $\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - (a\mu_A + b\mu_B)$

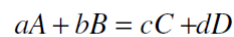
化学势可被写为: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

理想溶液: $a_i = X_i$ 非理想溶液: $a_i = \gamma_i X_i$

因此可以得到: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$

从化学反应角度讨论缺陷反应

对于一个化学反应:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

当化学平衡时: $\Delta G = 0$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad K = \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{equilibrium}}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

$$K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right)$$

两种方法的结果对比

- 从化学反应的讨论我们得到

$$K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad K^0 = \exp(\Delta S^0/R)$$

- 从统计热力学推导我们得到

$$K_v = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{vib}}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

- 从上面的对比可以看到， $K^0 = \exp(\Delta S^0/R)$ 只包含了振动熵的贡献，不包括构型熵的贡献。

- 从上式可以看到： $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$ 如果对 $\ln K$ 和 $1/T$ 画图，截距为 $\Delta S^0/R$ ，斜率为 $-\Delta H^0/R$

需要注意的问题

- 在讨论化学平衡时某一组分的化学势的概念为在其他组分不变（ T 、 P 也不变）的情况下的偏微分。对于缺陷反应，我们知道反应前后格位的比例不变。即一种格位的产生和消灭，会导致另一种格位的产生和消灭，上述条件难以满足，即我们很难定义一种缺陷的化学势。
- 解决问题的方法是，定义一个表观化学势（virtual chemical potential）

$$\zeta_i = \zeta_i^0 + RT \ln a_i$$

真正的化学势与表观化学势的差别包含在前面的系数 ζ_i^0 里，当计算总的自由能变化时，真正的化学势与表观化学势的差别被抵消了。因此我们上述利用研究化学平衡的方法研究缺陷反应是可行。

需要注意的问题

- 利用化学平衡处理缺陷反应时，我们假设一种理想状态，缺陷之间没有相互作用，随机分布在格位上。这种状态只存在比较低的浓度下，随着缺陷浓度增加，缺陷之间的相互作用增强，偏离理想状态。
- 在有比较强相互作用的缺陷体系中，可以利用Debye-Hückel理论处理缺陷间的相互作用，但比较复杂，有时结果也不理想。
- 另外一种方法是将有比较强相互作用的集中缺陷视为缺陷缔合体进行处理，比如在 Co_{1-y}O 中，在比较高缺陷浓度下，可将存在比较强相互作用的 V_{Co}^{\bullet} 和空穴当作 V_{Co}^{\bullet} 缺陷缔合体处理。

第二节：整比（二元）金属氧化物的本征缺陷平衡

Schottky缺陷浓度与温度的关系

- MO晶体的Schottky缺陷方程:

$$0 = v_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + v_{\text{M}}^{\prime\prime}$$

- 那么缺陷平衡常数可表达为:

$$K_S = a_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} a_{v_{\text{M}}^{\prime\prime}} = X_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} X_{v_{\text{M}}^{\prime\prime}} = \frac{[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][v_{\text{M}}^{\prime\prime}]}{[\text{O}][\text{M}]}$$

活度

对于点缺陷，反应活度表示为缺陷所占格位的比例（低浓度情况下）。

格位比例表达为缺陷浓度与格位浓度的比值

Schottky缺陷浓度与温度的关系

- 上述式子中的方括号表示了用摩尔分数表达的浓度，即1摩尔MO中缺陷或者格位的数目（用摩尔数表示）。对于M和O， $[\text{M}]=[\text{O}]=1$ 。
- 所以平衡常数可表达为:

$$K_S = [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][v_{\text{M}}^{\prime\prime}]$$

- 目前氧空位和金属空位的浓度都未知，需要与其他方程联立，才能知道两种缺陷的浓度。

Schottky缺陷浓度与温度的关系

- 另外，两种缺陷电荷相互补偿保持电中性，所以

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}]$$

- 所以根据上面两个方程式，我们可以得到各种缺陷的浓度：

$$[v_O^{\bullet\bullet}][v_M^{\prime\prime}] = K_S \quad \leftarrow \quad [v_O^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}]$$

$$[v_M^{\prime\prime}]^2 = K_S$$

$$[v_M^{\prime\prime}] = K_S^{1/2}$$

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}] = K_S^{1/2}$$

Schottky缺陷浓度与温度的关系

- 我们已经知道 K_S 与温度的关系

$$K_S = \exp \frac{\Delta S_S^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_S^0}{RT}$$

- 所以 $[v_O^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}] = K_S^{1/2} = \exp \frac{\Delta S_S^0}{2R} \exp \frac{-\Delta H_S^0}{2RT}$

- 通常缺陷浓度与温度的关系表达为ln 或者log 缺陷浓度vs $1/T$ 的关系 (van 't Hoff plots):

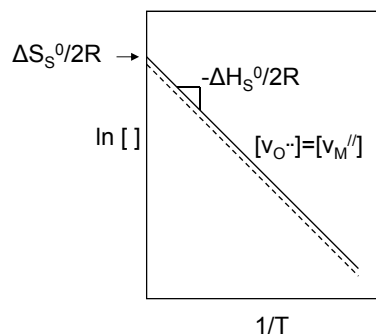
$$\ln[v_O^{\bullet\bullet}] = \ln[v_M^{\prime\prime}] = \frac{\Delta S_S^0}{2R} + \frac{-\Delta H_S^0}{2R} \frac{1}{T}$$

$$\log[v_O^{\bullet\bullet}] = \log[v_M^{\prime\prime}] = \frac{\Delta S_S^0}{2R \ln 10} + \frac{-\Delta H_S^0}{2R \ln 10} \frac{1}{T}$$

$$\ln 10 = 2.303$$

Schottky缺陷浓度与温度的关系

- van 't Hoff plot: 标准熵和焓可以从曲线与y轴的截距以及斜率分别获得。



Schottky缺陷的van' t Hoff plot

Enthalpy of Schottky defect (pair) formation in selected compounds

Compound	ΔH° (10^{-19} J)	ΔH° (eV)
MgO	10.75	6.60
CaO	9.77	6.10
LiF	3.75	2.34
LiCl	3.40	2.12
LiBr	2.88	1.80
LiI	2.08	1.30
NaCl	3.69	2.30
KCl	3.62	2.26

Remark:

$$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$k(k_B) = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$$

练习:

- 计算KCl在300K和1000K时的Schottky缺陷浓度 (假定: $K^0=1$)。
- 已知ZrO₂在T=333K时的Schottky缺陷形成焓 $\Delta H^{\circ}=4.10\text{eV}$, 请计算Schottky缺陷浓度 (假定: $K^0=1$); 另, 已知 $K^0=3.091$, 计算schottky缺陷浓度, 并与前者相比较。

提示

$$K_s = \exp \frac{\Delta S_s^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_s^0}{RT}$$

$$K^0 = \exp(\Delta S^0/R)$$

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}] = K_s^{1/2} = (K^0)^{1/2} \exp \frac{-\Delta H_s^0}{2RT}$$

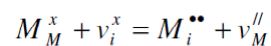
需要注意的是如果 ΔH_0 用的是产生一对缺陷的焓值，相应的上述公式中R要变为波尔兹曼常数k

(300K, 1.04×10^{-19} , 1000K, 2.02×10^{-6})

Frenkel缺陷浓度与温度的关系

对于MO晶体，产生弗伦克尔缺陷：

缺陷反应：



平衡方程：

$$K_F = \frac{X_{M_i^{\bullet\bullet}} X_{v_M^{\prime\prime}}}{X_{M_M^x} X_{v_i^x}} = \frac{[M_i^{\bullet\bullet}][v_M^{\prime\prime}]}{[i][M]} = \frac{[M_i^{\bullet\bullet}][v_M^{\prime\prime}]}{[M_M^x][v_i^x]}$$

假设一个MO中只有一个间隙位，那么 $[M_M^x] = [v_i^x] = 1$

电中性条件 $[M_i^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}]$

所以

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}] = K_F^{1/2} = \exp\left(\frac{\Delta S_F}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_F}{2RT}\right)$$

Frenkel缺陷浓度与温度的关系

Enthalpy of Frenkel defect (pair) formation in selected compounds

Compound	ΔH° (10^{-19} J)	ΔH° (eV)	* $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
UO ₂	5.45	3.40	
ZrO ₂	6.57	4.10	
CaF ₂	4.49	2.80	
SrF ₂	1.12	0.70	
AgCl	2.56	1.60	
AgBr	1.92	0.70	

练习:

1. 计算T=1000K时AgCl的Frenkel缺陷浓度 (假定 $K^{\circ}=1$)。

(9.33×10^{-5})

关于本征缺陷

- 对于本征缺陷，缺陷浓度

$$[] \propto \exp \frac{\Delta S_s^{\circ}}{nk} \exp \frac{-\Delta H_s^{\circ}}{nkT}$$

- 通常， ΔH_s° 为几个eV， $\frac{\Delta H_s^{\circ}}{k} \approx 10^4$ (1eV)
- $\frac{\Delta S_s^{\circ}}{k}$ 通常在10左右。比如NaCl的肖特缺陷， $\frac{\Delta S_s^{\circ}}{k} = 9.3$ ，CaF₂中的反弗伦克尔缺陷， $\frac{\Delta S_s^{\circ}}{k} = 13.5$
- 缺陷的浓度主要取决于 ΔH_s°

本征缺陷的浓度

- 假设 $[f] = K_S^{1/2} = (K^0)^{1/2} \exp \frac{-\Delta H_S^0}{2kT}$

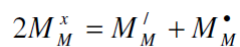
那么可以估算本征缺陷的典型浓度，在室温下本征缺陷浓度很低。

Values of n_s/N

T / K	$\Delta H_S = 5 \times 10^{-19} \text{ J}$	$\Delta H_S = 1 \times 10^{-19} \text{ J}$
300	6.12×10^{-27}	5.72×10^{-6}
1000	1.37×10^{-8}	2.67×10^{-2}

价电子缺陷

- 价电子缺陷 (valence defects)，以 MO_a 为例，其缺陷方程为：



- 平衡常数为：

$$K_i = \frac{[M_M^\bullet][M_M']}{[M_M^x]^2}$$

- 如果上述两种缺陷为主缺陷，那么 $[M_M^\bullet] = [M_M']$

- 所以

$$[M_M^\bullet] = [M_M'] = [M_M^x] K_i^{1/2} = [M_M^x] \exp\left(\frac{\Delta S_i}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{2RT}\right)$$

电子本征缺陷浓度

- 缺陷方程为： $0 = e' + h\cdot$

- 平衡常数可写为
$$K_i = a_{e'} a_{h\cdot} = \frac{[e'] [h\cdot]}{N_C N_V} = \frac{n}{N_C} \frac{p}{N_V}$$

- 值得注意的是上式中使用的是电子或空穴浓度相对于导带或价带态密度的比值。原因是电子或空穴被激发时占据的是能级而不是格位。

- 我们可以用上述类似的方法处理电子缺陷浓度与温度的关系

$$K_i = \frac{n}{N_C} \frac{p}{N_V} = \exp \frac{-\Delta G_i^0}{RT} = \exp \frac{\Delta S_i^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_i^0}{RT}$$

- 但在物理中，人们常用另一种表达方式

$$K_i' = [e'] [h\cdot] = n p = N_C N_V \exp \frac{-E_g}{RT}$$

电子本征缺陷浓度

- 从下面两个式子：

$$K_i = \frac{n}{N_C} \frac{p}{N_V} = \exp \frac{-\Delta G_i^0}{RT} = \exp \frac{\Delta S_i^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_i^0}{RT}$$

$$K_i' = [e'] [h\cdot] = n p = N_C N_V \exp \frac{-E_g}{RT}$$

可以看到 E_g 可近似对应于吉布斯自由能的变化或者主要对应于焓变

- 于是可进一步推导： $n = p$

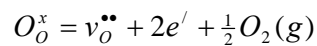
$$n p = n^2 = K_i' = N_C N_V \exp \frac{-E_g}{RT}$$

$$n = p = K_i'^{1/2} = (N_C N_V)^{1/2} \exp \frac{-E_g}{2RT}$$

第三节：非化学计量金属氧化物缺陷平衡

缺氧氧化物缺陷平衡

- 首先讨论缺氧氧化物的情况，即MO在还原气氛条件下部分还原，生成 MO_{1-x} 。其缺陷方程为：



- 上述缺陷反应的平衡常数可写为：

$$K_{vO} = \frac{a_{v_o^{\bullet\bullet}} a_{e'}^2 a_{O_2(g)}^{1/2}}{a_{O_o^x}} = \frac{\frac{[v_o^{\bullet\bullet}]}{[O]} \left(\frac{n}{N_C}\right)^2 \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0}\right)^{1/2}}{\frac{[O_o^x]}{[O]}} = \frac{[v_o^{\bullet\bullet}]}{[O_o^x]} \left(\frac{n}{N_C}\right)^2 \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0}\right)^{1/2}$$

- 上述方程可写为

$$K'_{vO} = N_C^2 K_{vO} = [v_o^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

其中 $[O_o^x]=1$ 和 $p_{O_2}^0=1 \text{ bar}$

缺氧氧化物缺陷平衡

- 假设氧缺陷和电子是晶体中的主缺陷，电中性条件：

$$2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = n$$

- 将上式代入 $K'_{\text{vO}} = [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$
- 我们可以得到 $K'_{\text{vO}} = 4[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^3 p_{\text{O}_2}^{1/2}$

- 于是我们可以得到缺陷浓度与氧分压得关系：

$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K'_{\text{vO}}\right)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

$$n = 2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = (2K'_{\text{vO}})^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

缺氧氧化物缺陷平衡

- 一方面，我们可以将 K'_{vO} 分解为熵和焓两部分，可以得到

$$n = 2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = (2K'_{\text{vO}})^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6} = (2K'_{\text{vO},0})^{1/3} \exp\left(\frac{-\Delta H'_{\text{vO}}}{3RT}\right) p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

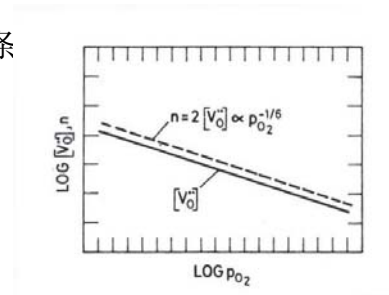
- 如果画 $\ln(\text{缺陷浓度})$ 与 $1/T$ 关系可以得到线性关系。
- 上式中的3表示有三个缺陷产生。

缺氧氧化物缺陷平衡

- 我们已经得到: $n = 2[v_{O}^{\bullet\bullet}] = (2K'_{vO})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$
- 所以进一步处理我们得到:

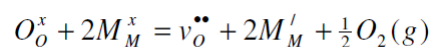
$$\log n = \log 2 + \log[v_{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{3} \log(2K'_{vO}) - \frac{1}{6} \log p_{O_2}$$

- 所以 $\log n$ vs. $\log p_{O_2}$ 曲线为一条直线, 斜率为-1/6。右图被称为 Brouwer diagram。
- 需要注意的是 $\log[v_{O}^{\bullet\bullet}]$ 平行于 $\log n$ 线但比 $\log n$ 低 $\log 2 = 0.30$



缺氧氧化物缺陷平衡

- 如果氧空位电离的电子被金属阳离子捕获, 那么缺陷方程可写为:



- 缺陷平衡方程可写为:

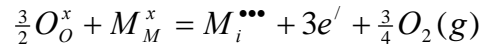
$$K_{vO} = \frac{X_{vO}^{\bullet\bullet} X_{M_M'}^2}{X_{O_O^x} X_{M_M^x}^2} p_{O_2}^{1/2} = \frac{[v_O^{\bullet\bullet}] [M_M']^2}{[O_O^x] [M_M^x]^2} p_{O_2}^{1/2}$$

- 电荷平衡方程可写为: $[M_M'] = 2[v_O^{\bullet\bullet}]$
- 假设为MO晶体, $[M_M^x] = [O_O^x] = 1$

$$[M_M'] = 2[v_O^{\bullet\bullet}] = (2K_{vO})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} = 2^{1/3} \exp\left(\frac{\Delta S_{vO}}{3R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{vO}}{3RT}\right) p_{O_2}^{-1/6}$$

富金属氧化物缺陷平衡

- 以 $M_{2+x}O_3$ 为例，其缺陷方程为：



- 平衡常数可写为

$$K_{Mi}' = [M_i^{\bullet\bullet\bullet}]n^3 p_{O_2}^{3/4} [O_O^x]^{-3/2} [M_M^x]^{-1} = [M_i^{\bullet\bullet\bullet}]n^3 p_{O_2}^{3/4}$$

- 如果金属间隙缺陷和电子缺陷为主缺陷，那么

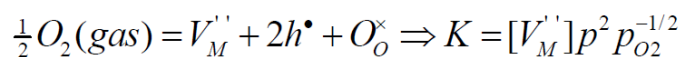
$$3[M_i^{\bullet\bullet\bullet}] = n = (3K_{Mi}')^{1/4} p_{O_2}^{-3/16}$$

- 所以 $[M_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ 和 n 正比于 $p_{O_2}^{-3/16}$ ，在 Brouwer diagram 图上斜率为 -3/16。

缺金属氧化物的缺陷平衡

- 以 $M_{1-x}O$ 为例

缺陷反应及平衡常数：



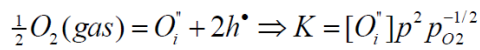
电中性条件： $p = 2[V_M^{\prime\prime}]$

$$p = 2[V_M^{\prime\prime}] = (2K)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (\propto p_{O_2}^{1/6}) \quad \text{Brouwer diagram?}$$

富氧化物的缺陷平衡

具有萤石结构的氧化物（如 UO_2 ， CeO_2 等），易表现为 MO_{2+x} ，其主缺陷是间隙氧和电子空穴。

缺陷反应和应用质量作用定律：

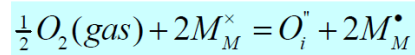


$$p = 2[\text{O}_i^\bullet] \Rightarrow p = 2[\text{O}_i^\bullet] = (2K)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

Case II: $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{gas}) + M_M^\times = \text{O}_i^\bullet + M_M^{\bullet\bullet}$ 半导体材料，电子/电子空穴与晶格间有较强的耦合。

$$\Rightarrow K = [\text{O}_i^\bullet][M_M^{\bullet\bullet}] p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$$[M_M^{\bullet\bullet}] = [\text{O}_i^\bullet] \Rightarrow [M_M^{\bullet\bullet}] = [\text{O}_i^\bullet] = (K)^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}$$



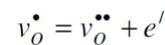
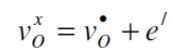
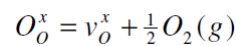
$$\Rightarrow K = [\text{O}_i^\bullet][M_M^\bullet]^2 p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$$[M_M^\bullet] = 2[\text{O}_i^\bullet] \Rightarrow [M_M^\bullet] = 2[\text{O}_i^\bullet] = (2K)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

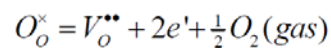
第四节多缺陷（对）共存的复杂缺陷平衡体系

MO_{2-x}中存在部分电离氧空位的缺陷平衡

- 以上讨论，仅考虑某一缺陷的（反应）平衡。事实上，一个材料在一定条件下可能同时存在有多种缺陷，是一个多缺陷共存的平衡体系。例如MO_{2-x}，即便只考虑氧缺损非化学计量缺陷，一定条件下可能的缺陷包括V_o^x，V_o[•]以及V_o^{••}
- 产生这些缺陷的缺陷方程为



- 总的缺陷方程为：



MO_{2-x}中存在部分电离氧空位的缺陷平衡

V_o^x，V_o[•]，V_o^{••}，e' 平衡共存：

$$O_o^x = V_o^x + \frac{1}{2}O_2(gas) \Rightarrow K_1 = [V_o^x]p_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

$$V_o^x = V_o^\bullet + e' \Rightarrow K_2 = \frac{[V_o^\bullet]}{[V_o^x]}n \dots\dots\dots(2)$$

$$V_o^\bullet = V_o^{\bullet\bullet} + e' \Rightarrow K_3 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^\bullet]}n \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{Electrostatic neutrality: } n = [V_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \text{ or } n = \left(1 + 2\frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^\bullet]}\right)[V_o^\bullet] \dots\dots\dots(4)$$

四种缺陷，四个独立关系式。

$$O_o^{\times} = V_o^{\times} + \frac{1}{2}O_2(\text{gas}) \Rightarrow K_1 = [V_o^{\times}]p_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

$$V_o^{\times} = V_o^{\bullet} + e' \Rightarrow K_2 = \frac{[V_o^{\bullet}]}{[V_o^{\times}]}n \dots\dots\dots(2)$$

$$V_o^{\bullet} = V_o^{\bullet\bullet} + e' \Rightarrow K_3 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]}n \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{Electrostatic neutrality: } n = [V_o^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \text{ or } n = \left(1 + 2\frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]}\right)[V_o^{\bullet}] \dots\dots\dots(4)$$

$$\mathbf{K_3 \text{ 代入(4):}} \quad n = \left(1 + \frac{2K_3}{n}\right)[V_o^{\bullet}] \Rightarrow n^2 = (n + 2K_3)[V_o^{\bullet}] \quad (5)$$

$$\mathbf{(5) \text{ 代入(2):}} \quad [V_o^{\times}] = \frac{n^3}{(n + 2K_3)K_2} \quad (6)$$

$$\mathbf{(6) \text{ 代入} K_1:} \quad K_1 = \frac{n^3}{(n + 2K_3)K_2} p_{O_2}^{1/2} \Rightarrow n^3 = K_1 K_2 (2K_3 + n) p_{O_2}^{-1/2}$$

$$O_o^{\times} = V_o^{\times} + \frac{1}{2}O_2(\text{gas}) \Rightarrow K_1 = [V_o^{\times}]p_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

$$V_o^{\times} = V_o^{\bullet} + e' \Rightarrow K_2 = \frac{[V_o^{\bullet}]}{[V_o^{\times}]}n \dots\dots\dots(2)$$

$$V_o^{\bullet} = V_o^{\bullet\bullet} + e' \Rightarrow K_3 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]}n \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{Electrostatic neutrality: } n = [V_o^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \text{ or } n = \left(1 + 2\frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]}\right)[V_o^{\bullet}] \dots\dots\dots(4)$$

$$\Rightarrow n^3 = K_1 K_2 (2K_3 + n) p_{O_2}^{-1/2}$$

$$\mathbf{Case I:} \quad \boxed{2K_3 \gg n \quad ([V_o^{\bullet\bullet}] \gg [V_o^{\bullet}])} \quad O_o^{\times} = V_o^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(\text{gas})$$

$$n^3 = K_1 K_2 (2K_3 + n) p_{O_2}^{-1/2} \Rightarrow n^3 = 2K_1 K_2 K_3 p_{O_2}^{-1/2}$$

$$\Rightarrow n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = (2K_1 K_2 K_3)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (\propto p_{O_2}^{-1/6})$$

$$O_o^{\times} = V_o^{\times} + \frac{1}{2} O_2(\text{gas}) \Rightarrow K_1 = [V_o^{\times}] p_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

$$V_o^{\times} = V_o^{\bullet} + e' \Rightarrow K_2 = \frac{[V_o^{\bullet}]}{[V_o^{\times}]} n \dots\dots\dots(2)$$

$$V_o^{\bullet} = V_o^{\bullet\bullet} + e' \Rightarrow K_3 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]} n \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{Electrostatic neutrality: } n = [V_o^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \text{ or } n = \left(1 + 2 \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]}\right) [V_o^{\bullet}] \dots\dots\dots(4)$$

$$\Rightarrow n^3 = K_1 K_2 (2K_3 + n) p_{O_2}^{-1/2}$$

Case II : $n \gg 2K_3$ ($[V_o^{\bullet}] \gg [V_o^{\bullet\bullet}]$) $O_o^{\times} = V_o^{\bullet} + e' + \frac{1}{2} O_2(\text{gas})$

$$n^3 = K_1 K_2 n p_{O_2}^{-1/2} \Rightarrow n^2 = K_1 K_2 p_{O_2}^{-1/2} \Rightarrow n = (K_1 K_2)^{1/2} p_{O_2}^{-1/4}$$

$$[V_o^{\bullet}] = n = (K_1 K_2)^{1/2} p_{O_2}^{-1/4}$$

MO_{2-x} 中存在部分电离氧空位的缺陷平衡

$$O_o^{\times} = V_o^{\times} + \frac{1}{2} O_2(\text{gas}) \Rightarrow K_1 = [V_o^{\times}] p_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

$$V_o^{\times} = V_o^{\bullet} + e' \Rightarrow K_2 = \frac{[V_o^{\bullet}]}{[V_o^{\times}]} n \dots\dots\dots(2)$$

$$V_o^{\bullet} = V_o^{\bullet\bullet} + e' \Rightarrow K_3 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]} n \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{Electrostatic neutrality: } n = [V_o^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \text{ or } n = \left(1 + 2 \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[V_o^{\bullet}]}\right) [V_o^{\bullet}] \dots\dots\dots(4)$$

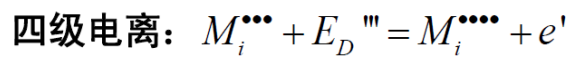
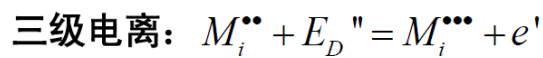
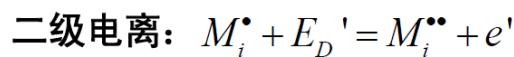
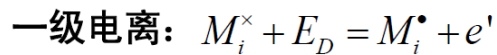
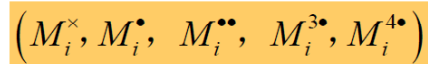
三种情况: $V_o^{\bullet\bullet}$ 主导: $n \propto p_{O_2}^{-1/6}$

V_o^{\bullet} 主导: $n \propto p_{O_2}^{-1/4}$

V_o^{\times} 主导: $[V_o^{\times}] \propto p_{O_2}^{-1/2}$

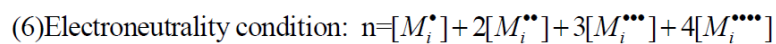
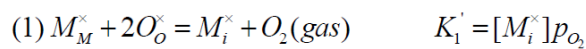
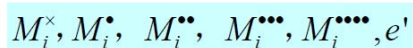
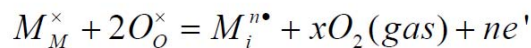
例2: $M_{1+x}O_2$ 的间隙金属缺陷有不同的电离形式:

不同电离形式的间隙金属缺陷:



$M_i^{\times}, M_i^{\bullet}, M_i^{\bullet\bullet}$ and $M_i^{\bullet\bullet\bullet}$, all are donors

$M_{1+x}O_2$ 不同电离形式的间隙金属平衡共存:



6种缺陷, 6个独立关系式。

不同条件下, $M_{1+x}O_2$ 主缺陷浓度:

- (1) $M_M^x + 2O_O^x = M_i^x + O_2(gas) \rightarrow K_1'$
- (2) $M_i^x = M_i^\bullet + e' \rightarrow K_2$
- (3) $M_i^\bullet = M_i^{\bullet\bullet} + e' \rightarrow K_3$
- (4) $M_i^{\bullet\bullet} = M_i^{\bullet\bullet\bullet} + e' \rightarrow K_4$
- (5) $M_i^{\bullet\bullet\bullet} = M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + e' \rightarrow K_5$
- (6) Electroneutrality condition: $n = [M_i^\bullet] + 2[M_i^{\bullet\bullet}] + 3[M_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]$

(1) $K_5 \gg (K_4, K_3, K_2, K_1)$, 即: $M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ 为主缺陷。

$[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]$, $[M_i^{\bullet\bullet}]$, $[M_i^\bullet]$, and $[M_i^x] \approx 0$

主缺陷反应: $M_M^x + 2O_O^x = M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + O_2(gas) + 4e'$

电中性条件: $n = [M_i^\bullet] + 2[M_i^{\bullet\bullet}] + 3[M_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \Rightarrow n \approx 4[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]$

主缺陷浓度: $n = 4[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] = (4K)^{1/5} p_{O_2}^{-1/5}$

- (1) $M_M^x + 2O_O^x = M_i^x + O_2(gas) \rightarrow K_1'$
- (2) $M_i^x = M_i^\bullet + e' \rightarrow K_2$
- (3) $M_i^\bullet = M_i^{\bullet\bullet} + e' \rightarrow K_3$
- (4) $M_i^{\bullet\bullet} = M_i^{\bullet\bullet\bullet} + e' \rightarrow K_4$
- (5) $M_i^{\bullet\bullet\bullet} = M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + e' \rightarrow K_5$
- (6) Electroneutrality condition: $n = [M_i^\bullet] + 2[M_i^{\bullet\bullet}] + 3[M_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]$

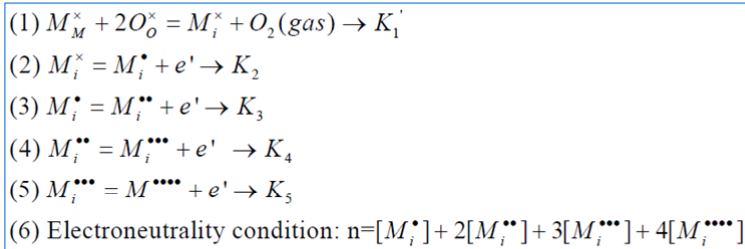
(2) 若 $K_3 \gg (K_4, K_5)$, 即: $M_i^{\bullet\bullet}$ 为主缺陷,

$[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]$, $[M_i^{\bullet\bullet\bullet}]$, $[M_i^\bullet]$, and $[M_i^x] \approx 0$

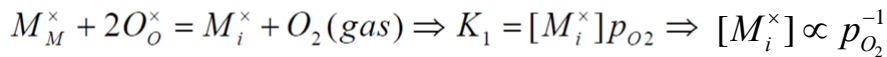
主缺陷反应: $M_M^x + 2O_O^x = M_i^{\bullet\bullet} (M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2e') + 2e' + O_2(gas)$

电中性条件: $n = [M_i^\bullet] + 2[M_i^{\bullet\bullet}] + 3[M_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4[M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \Rightarrow n \approx 2[M_i^{\bullet\bullet}]$

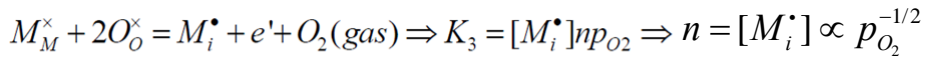
主缺陷浓度: $n = 2[M_i^{\bullet\bullet}] = (2K)^{1/3} p_{O_2}^{-1/3}$



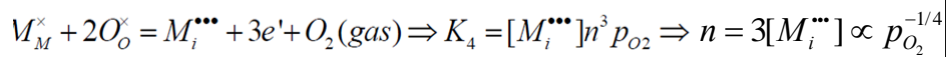
同理，当 $M_i^x (M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4e')$ 为主缺陷：



当 $M_i^{\bullet} (M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3e')$ 为主缺陷：

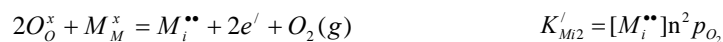


当 $M_i^{\bullet\bullet\bullet} (M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + e')$ 为主缺陷：



可以产生氧空位和金属间隙的氧化物缺陷平衡

- 对于一种二元氧化物，即可以产生金属间隙缺陷也可以产生氧空位缺陷，其化学式可写成 $M_{1+x}O_{2-y}$ 。
- 氧空位电离为 $V_O^{\bullet\bullet}$ ，间隙金属电离为 $M_i^{\bullet\bullet}$
- 缺陷方程为：



- 电中性条件可写为： $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + 2[M_i^{\bullet\bullet}]$
- 我们将针对电中性条件进行简化处理，减少计算的复杂性。

可以产生氧空位和金属间隙的氧化物缺陷平衡

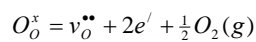
- 我们首先考虑氧空位缺陷占主导的情况，即：

$$[v_o^{\bullet\bullet}] \gg [M_i^{\bullet\bullet}]$$

- 此时，电中性条件可表达为：

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}]$$

- 将上式代入下面的缺陷平衡对应的方程式中：



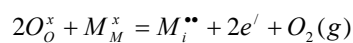
$$K'_{vO} = [v_o^{\bullet\bullet}]n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

- 于是我们可以得到：

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}] = (2K'_{vO})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

可以产生氧空位和金属间隙的氧化物缺陷平衡

- 将上式代入与少量缺陷相关的缺陷平衡方程式：



$$K'_{Mi2} = [M_i^{\bullet\bullet}]n^2 p_{O_2}$$

我们可以得到：

$$K'_{Mi2} = [M_i^{\bullet\bullet}]n^2 p_{O_2}$$

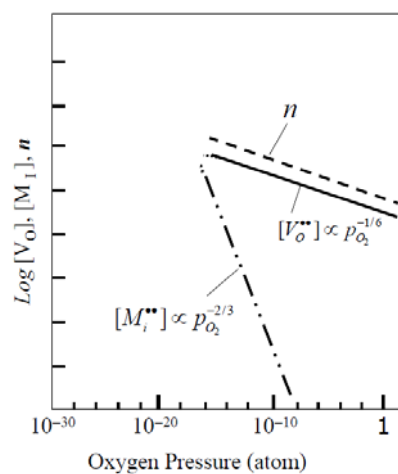
$$= [M_i^{\bullet\bullet}](2K'_{vO})^{2/3} p_{O_2}^{-1/3} p_{O_2}$$

$$= [M_i^{\bullet\bullet}](2K'_{vO})^{2/3} p_{O_2}^{2/3}$$

- 于是我们可以得到：

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = K'_{Mi2}(2K'_{vO})^{-2/3} p_{O_2}^{-2/3}$$

Brouwer diagram:

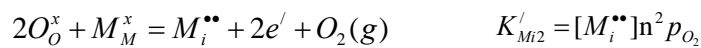


可以产生氧空位和金属间隙的氧化物缺陷平衡

- 当金属间隙缺陷占主导时，电中性原则可写为：

$$[M_i^{**}] \gg [v_o^{**}] \quad n = 2[M_i^{**}]$$

- 这时占主导的缺陷方程为：



- 我们可以得到：

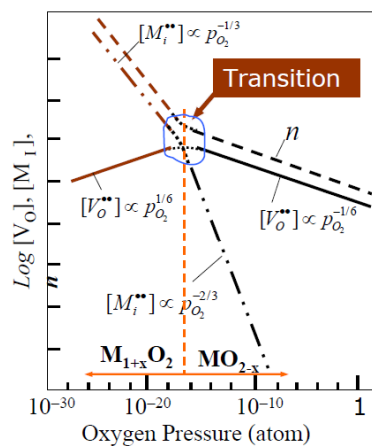
$$n = 2[M_i^{**}] = (2K'_{Mi2})^{1/3} p_{O_2}^{-1/3}$$

- 利用与上页同样的方法，我们可以得到氧空位与氧分压的关系：

$$[v_o^{**}] = K'_{vo} (2K'_{Mi2})^{-2/3} p_{O_2}^{1/6}$$

可以产生氧空位和金属间隙的氧化物缺陷平衡

Brouwer diagram



氧空位缺陷主导 (MO_{2-x}):

$$n = 2[V_o^{2\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/6}$$

$$[M_i^{**}] \propto p_{O_2}^{-2/3}$$

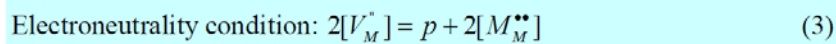
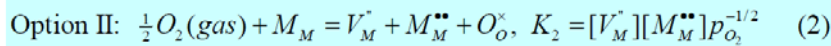
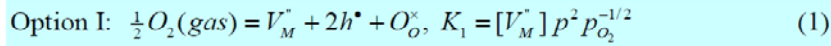
间隙金属缺陷主导 ($M_{1+x}O_2$):

$$n = 2[M_i^{2\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/3}$$

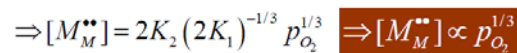
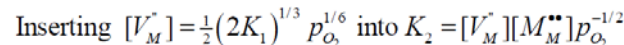
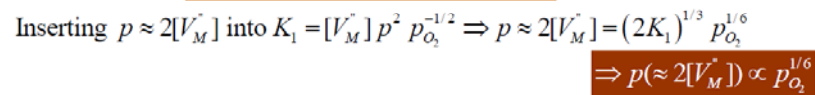
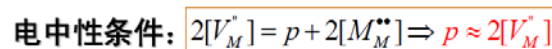
$$[V_o^{**}] \propto p_{O_2}^{1/6}$$

电子缺陷和点缺陷共同电补偿的缺陷平衡

氧化气氛条件下，考虑 $M_{1-x}O$ 缺陷反应：

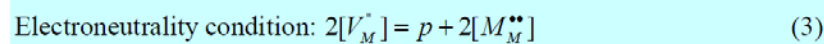
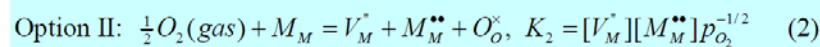
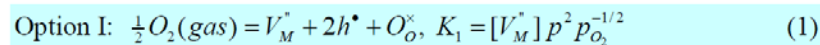


Case I: Option I 主导 ($V_M^{\bullet}, h^{\bullet}$) :

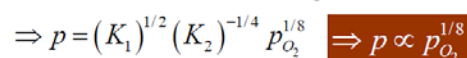
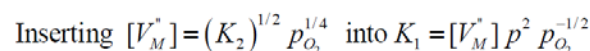
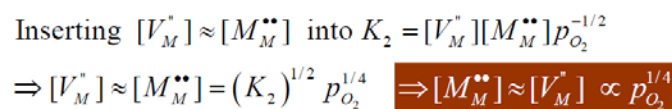
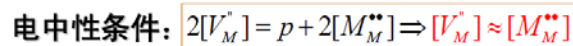


电子缺陷和点缺陷共同电补偿的缺陷平衡

$M_{1-x}O$ 中的缺陷反应和平衡：

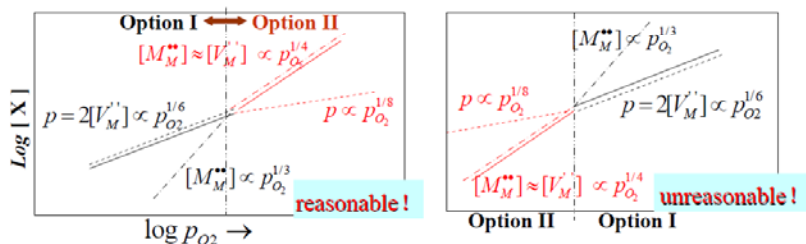
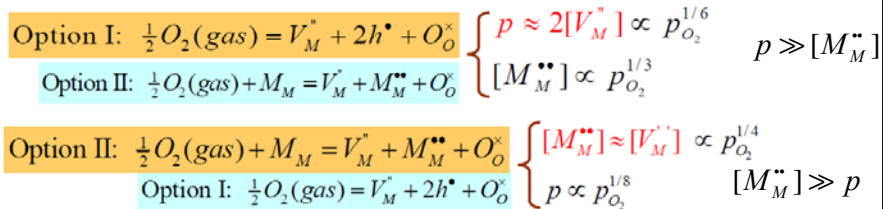


Case II: Option II 主导 ($V_M^{\bullet}, M_M^{\bullet\bullet}$) :



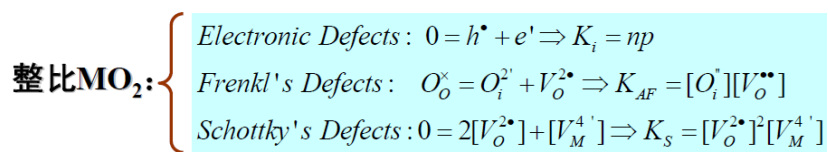
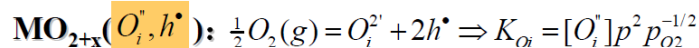
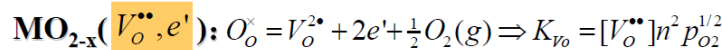
电子缺陷和点缺陷共同电补偿的缺陷平衡

Brouwer diagram:



可以缺氧和富氧的金属氧化物缺陷平衡

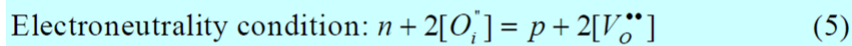
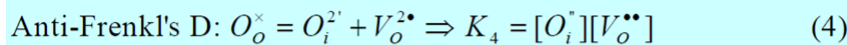
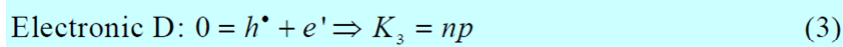
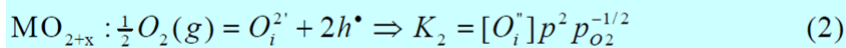
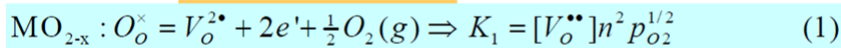
某些高价金属氧化物，例如萤石型 UO_2 (U的氧化态有+3, +4, +5, +6, 氧化物有 UO_2 , UO_3 和 $U_3O_8=2UO_3 \cdot UO_2$)，还原气氛下表现为 UO_{2-x} ，氧化气氛下表现为 UO_{2+x} ，中等氧分压气氛，又以整比化合物缺陷主导。例如：



简化处理：仅考虑 MO_{2-x} 、 MO_{2+x} 、电子缺陷和 Anti-Frenkel，缺陷完全电离，忽略 Schottky 缺陷

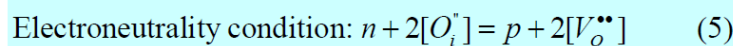
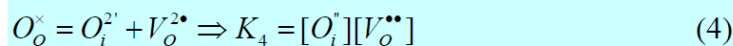
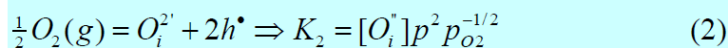
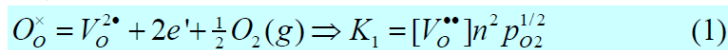


共4种缺陷： h^{\bullet} , e' , $V_o^{\bullet\bullet}$ and O_i^{\bullet}

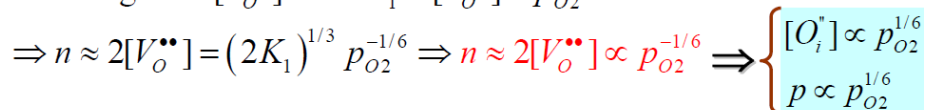
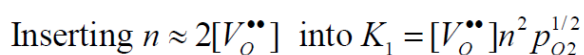
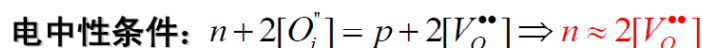


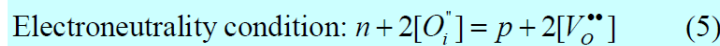
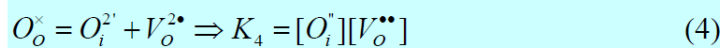
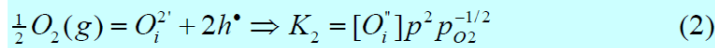
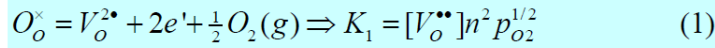
4种缺陷，5个方程，但只有4个独立方程（ $(K_3)^2 K_4 = K_1 K_2$ ）。

讨论：



Case I：强还原气氛条件 \Rightarrow 缺陷反应 (1) 主导：

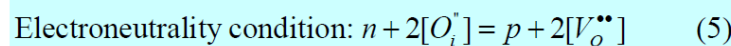
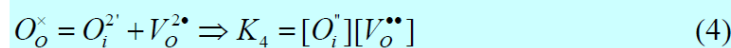
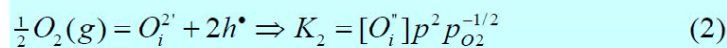
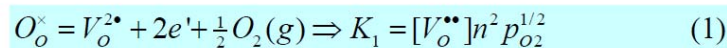


Case II : 强氧化气氛条件⇒缺陷反应 (2) 主导:

$$\text{电中性条件: } n + 2[O_i^{2\prime}] = p + 2[V_o^{2\bullet}] \Rightarrow p \approx 2[O_i^{2\prime}]$$

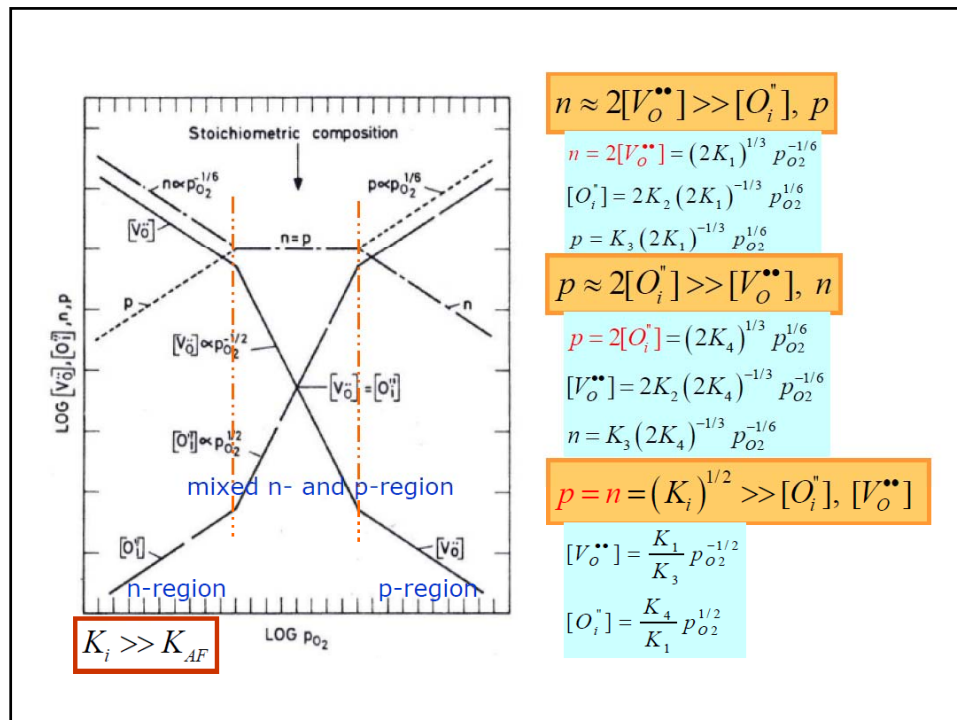
Inserting $p \approx 2[O_i^{2\prime}]$ into $K_2 = [O_i^{2\prime}]p^2 p_{O_2}^{-1/2}$

$$\Rightarrow p \approx 2[O_i^{2\prime}] = (2K_2)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \Rightarrow p \approx 2[O_i^{2\prime}] \propto p_{O_2}^{1/6} \Rightarrow \begin{cases} n \propto p_{O_2}^{-1/6} \\ [V_o^{2\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/6} \end{cases}$$

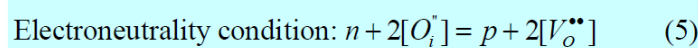
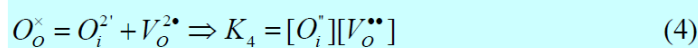
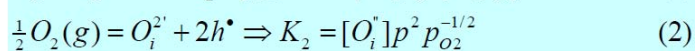
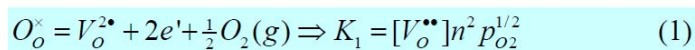
Case III : 中等氧化-还原气氛条件下, 本征电子缺陷主导:

电中性条件:

$$n + 2[O_i^{2\prime}] = p + 2[V_o^{2\bullet}] \Rightarrow n \approx p \Rightarrow \begin{cases} n \approx p = K_3^{1/2} \\ [V_o^{2\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/2} \\ [O_i^{2\prime}] \propto p_{O_2}^{1/2} \end{cases}$$



Case IV: 中等氧化-还原条件下, O^{2-} -Frenkel-缺陷主导

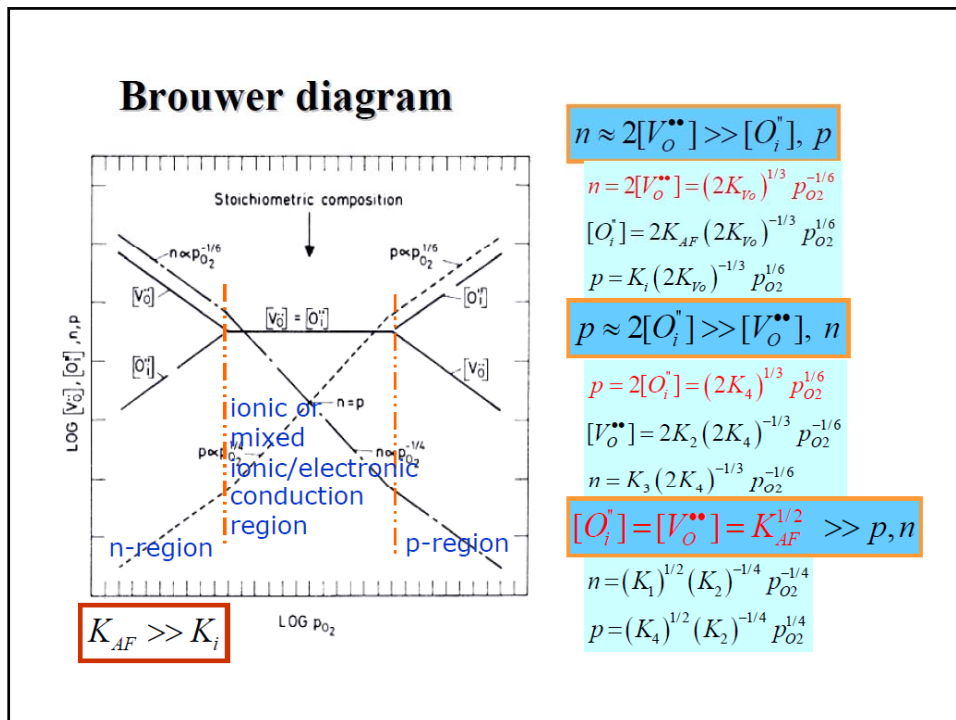


电中性条件: $2[V_o^{\bullet\bullet}] + p = 2[O_i^{\bullet}] + n \Rightarrow [O_i^{\bullet}] \approx [V_o^{\bullet\bullet}]$

Inserting $[O_i^{\bullet}] \approx [V_o^{\bullet\bullet}]$ into $K_4 \Rightarrow [O_i^{\bullet}] \approx [V_o^{\bullet\bullet}] = K_4^{1/2}$

Inserting $[V_o^{\bullet\bullet}] = K_4^{1/2}$ into K_1

$$\Rightarrow n = (K_1)^{1/2} (K_2)^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} \Rightarrow n \propto p_{O_2}^{-1/4} \text{ and } p \propto p_{O_2}^{1/4}$$



第五节 掺杂体系的缺陷平衡 — 恒定掺杂浓度

杂质或掺杂

- 掺杂是材料性能设计或剪裁的有效手段。外加的原子可以取代或则进入间隙位。少量的外加物或者杂质一般被称为掺杂物 (dopant)，如果大量的外加物取代晶格中的某些原子，有时候被称为取代物 (substituent)。这些掺杂物类似于溶液中溶质，而主结构相当于溶剂。
- 外加的物质可以同价 (homovalent) 取代原来结构中的原子也可以异价 (aliovalent or heterovalent) 取代原来的原子。
- 掺杂或取代的原子与原来的原子如果尺寸存在差异，可导致晶格中的应力，或者价态的不一致，导致产生带电荷的缺陷，从而影响性能。

恒定浓度或变化浓度掺杂掺杂

当 MfO_a 中的 Mf 掺杂到 MO_b 中时，存在两种情况：

- 在比较低的温度下，由于可能存在的掺杂原子的传输比较慢，掺杂或取代原子的浓度被冻结了，掺杂或取代物的浓度是恒定的，这存在着三种情况：
 - 掺杂或取代量低于固溶的极限，这个系统是稳定的。
 - 掺杂或取代量低于固溶的极限，但存在富掺杂或着取代物的第二相，这个系统是亚稳的。
 - 掺杂或取代量超过固溶的极限，这个系统是亚稳的。
- 在比较高的温度下，掺杂原子的传输比较快，掺杂或取代原子处于化学平衡状态，存在两种情况：
 - 掺杂量低于固溶极限，也没有富掺杂或取代物的第二相，掺杂或取代物的浓度是恒定的。
 - 掺杂量高于固溶极限，存在富掺杂或取代物的第二相，掺杂或取代物的浓度是变化的。

高价阳离子掺杂对Schottky缺陷平衡的影响

以 Mh_2O_3 -doped MO为例

Schottky: $0 = V_M'' + V_O''$, $K_s = [V_M''] [V_O'']$ ($[V_M''] = [V_O''] = K_s^{1/2}$)

Doping Reaction: $Mh_2O_3 = 2Mh_M^\bullet + V_M'' + 3O_O^\times$ ($[Mh_M^\bullet] = \text{constant}$)

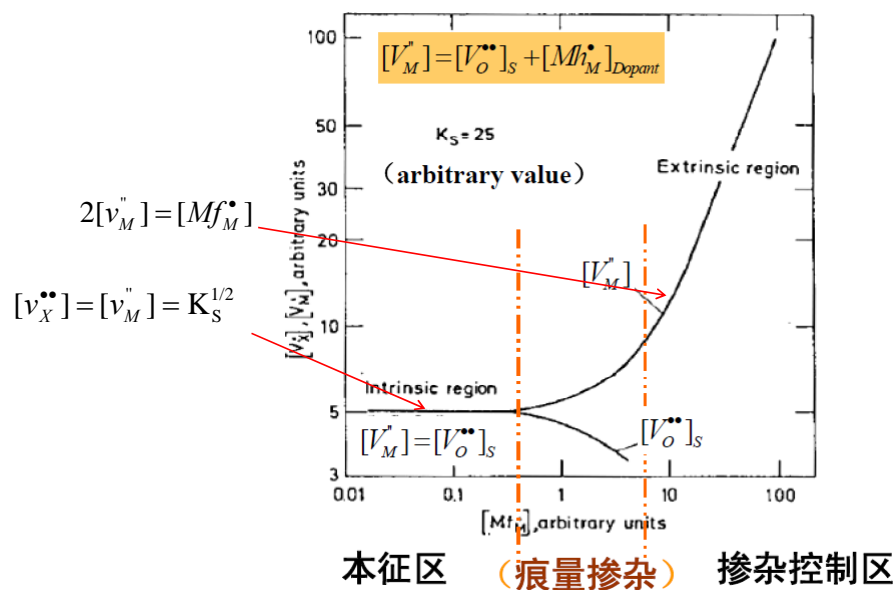
电中性条件: $2[V_O''] + [Mh_M^\bullet] = 2[V_M'']$

当掺杂量足够多, 但小于极限掺杂量 ($[Mh_M^\bullet] \gg [V_O'']$), 则

$2[V_O''] + [Mh_M^\bullet] = 2[V_M''] \Rightarrow [Mh_M^\bullet] \approx 2[V_M'']$

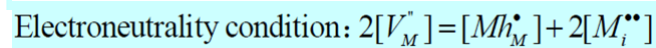
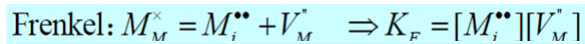
$$[V_O'']_s = \frac{K_s}{[V_M'']} = \frac{2K_s}{[Mh_M^\bullet]} (= [V_M'']_s)$$

缺陷浓度与掺杂浓度的关系



高价阳离子掺杂(donor dopants) 对 Frenkel 缺陷平衡的影响

以 Mh_2O_3 -doped MO 为例，掺杂缺陷为 Mh_M

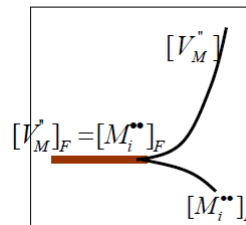


当掺杂量足够多（小于极限掺杂量， $[Mh_M^\bullet] \gg [M_i^{**}]$ ）：

$$2[V_M^\bullet] = [Mh_M^\bullet] + 2[M_i^{**}] \Rightarrow 2[V_M^\bullet] \approx [Mh_M^\bullet]$$

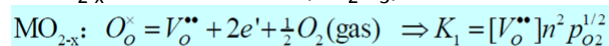
$$[M_i^{**}]_F = \frac{K_F}{[V_M^\bullet]} = \frac{2K_F}{[Mh_M^\bullet]}$$

缺陷浓度与掺杂浓度的关系与上页类似



缺氧氧化物的低价氧化物掺杂

以 MO_{2-x} 的低价氧化物 (Ml_2O_3) 掺杂为例，掺杂后的缺陷为 Ml_M'



电中性条件： $2[V_o^{**}] = [Ml_M'] + n$

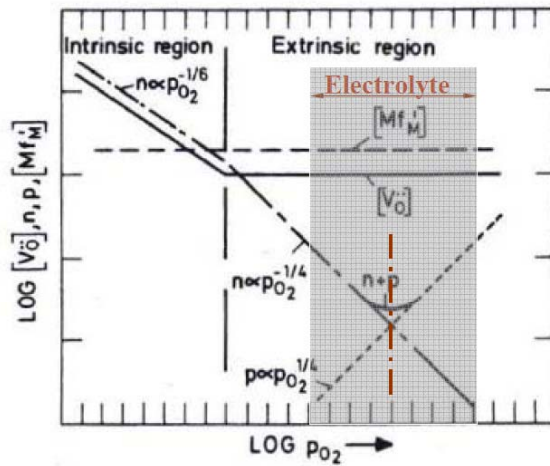
Case I: 掺杂量足够多，且环境氧分压又不太低，掺杂缺陷为主导缺陷。此时，

$$n + [Ml_M'] = 2[V_o^{**}] \Rightarrow [Ml_M'] \approx 2[V_o^{**}] \Rightarrow \begin{aligned} n &= (2K_1/[Ml_M'])^{1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (\propto p_{O_2}^{-1/4}) \\ p &\propto p_{O_2}^{1/4} \end{aligned}$$

Case II: 气氛氧分压很低， MO_{2-x} 为主导缺陷。

$$n + [Ml_M'] = 2[V_o^{**}] \Rightarrow n \approx 2[V_o^{**}] \Rightarrow \begin{aligned} n &\approx 2[V_o^{**}] = (2K_1)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (\propto p_{O_2}^{-1/6}) \\ p &\propto p_{O_2}^{1/6} \end{aligned}$$

Brouwer Diagram (YSZ, SDC低氧分压区) :



掺杂主导区:

$$[M'_M] \approx 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$$

$$n \propto p_{O_2}^{-1/4}$$

$$p \propto p_{O_2}^{1/4}$$

MO_{2-x}主导区:

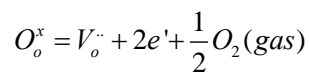
$$n \approx 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/6}$$

$$p \propto p_{O_2}^{1/6}$$

$$[M'_M] = \text{const.}$$

缺氧氧化物的高价氧化物掺杂

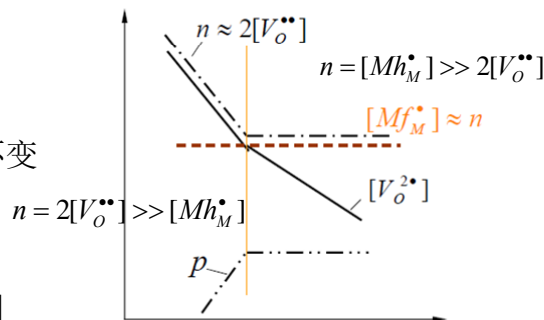
- 比如Mh₂O₅掺杂MO_{2-x}, 形成MO_{2-x}的缺陷方程为:



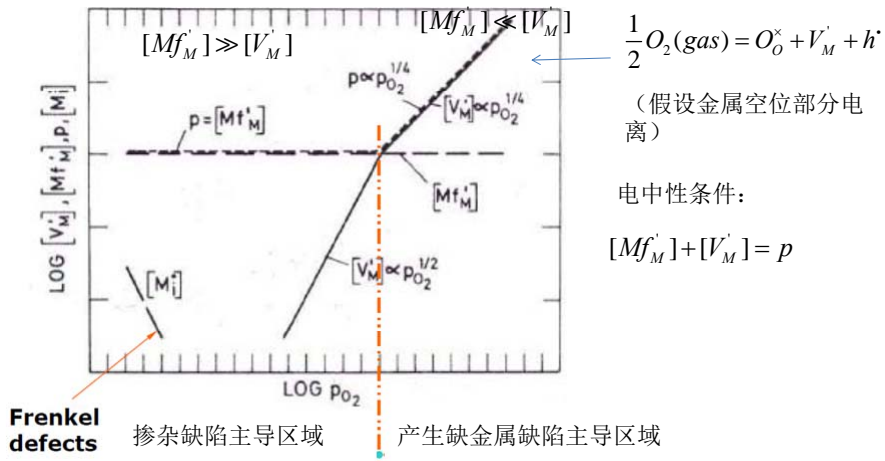
- 掺杂缺陷为Mh_M[•], 浓度不变

- 电中性条件:

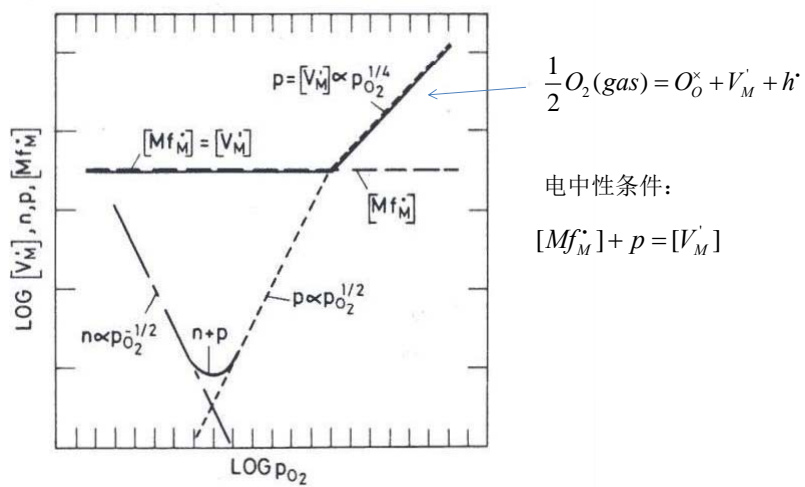
$$n = [Mh_M^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$



M_{1-x}O的低价金属离子掺杂



M_{1-x}O的高价金属离子掺杂



可以缺氧或缺金属氧化物的低价掺杂

- 低价 (M10) 掺杂 M_2O_3 氧化物, 在不同的氧分压下, M_2O_3 氧化物可以为缺氧或缺金属的非化学计量氧化物, 即 $M_{2-x}O_3$ 或 M_2O_{3-x} 。
- 考虑的缺陷反应:

$$\text{电子缺陷: } 0 = e' + h^\bullet \Rightarrow K_1 = np$$

$$\text{Schottky缺陷: } 0 = 2V_M^{3'} + 3V_O^{\bullet\bullet} \Rightarrow K_2 = [V_M^{3'}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3$$

$$\text{缺氧缺陷 (还原气氛): } O_O^\times = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(\text{gas}) \Rightarrow K_3 = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$$\text{缺金属缺陷 (氧化气氛): } \frac{3}{2}O_2(\text{gas}) = 3O_O^\times + 2V_M^{3'} + 6h^\bullet \Rightarrow K_4 = [V_M^{3'}]^2 p^6 p_{O_2}^{-3/2}$$

- 电中性条件:

$$n + [M'_M] + 3[v_M^{///}] = p + 2[v_O^{\bullet\bullet}]$$

Case I: 中偏低环境氧分压(M_2O_{3-x}), 掺杂缺陷主导。

$$\text{电中性条件: } n + [M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \Rightarrow n + [M'_M] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

➤ 掺杂缺陷主导 ($[M'_M] \gg n$):

$$\text{电中性条件: } [M'_M] + n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \Rightarrow [M'_M] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}] = C$$

➤ 非主缺陷浓度:

$$\text{Inserting } [M'_M] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}] \text{ into } K_2 = [V_M^{3'}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 \text{ and } K_3 = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$$\Rightarrow [V_M^{3'}] = (8K_2)^{1/2} [M'_M]^{-3/2} = \text{const.}$$

$$\text{and } n = (2k_3 / [M'_M])^{1/2} p_{O_2}^{-1/4} \text{ and } p \propto p_{O_2}^{1/4}$$

$$[M'_M] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}] = C$$

$$[V_M^{3'}] = \text{const.} (\rightarrow 0)$$

$$n \propto p_{O_2}^{-1/4}$$

$$p \propto p_{O_2}^{1/4}$$

Case II : 环境氧分压很低, M_2O_{3-x} 本征缺陷为主导缺陷。

电中性条件: $n + [M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p + 2[V_O^{2''}] \Rightarrow n + [M'_M] \approx 2[V_O^{2''}]$

➤ M_2O_{3-x} 本征缺陷主导 ($n, [V_O^{2''}] \gg [M'_M]$) :

电中性条件: $[M'_M] + n = 2[V_O^{2''}] \Rightarrow n \approx 2[V_O^{2''}]$

Inserting $n \approx 2[V_O^{2''}]$ into $K_3 = [V_O^{2''}]n^2 p_{O_2}^{1/2} \Rightarrow n \approx 2[V_O^{2''}] = (2K_3)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$

➤ 非主缺陷浓度: $[M'_M] = \text{const.}$

Inserting $2[V_O^{2''}] = (2K_3)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$ into $K_2 = [V_M^{3'}]^2 [V_O^{2''}]^3 \Rightarrow$

$[V_M^{3'}] = (8K_2)^{1/2} (2K_3)^{-1/2} p_{O_2}^{1/4} \left([V_M^{3'}] \propto p_{O_2}^{1/4} \right)$

Inserting $n \propto p_{O_2}^{-1/6}$ into $K_1 = np \Rightarrow p \propto p_{O_2}^{1/6}$

$$n \approx 2[V_O^{2''}] = (2K_3)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

$$[M'_M] = \text{const.}$$

$$[V_M^{3'}] \propto p_{O_2}^{1/4}$$

$$p \propto p_{O_2}^{1/6}$$

$$O_O^{\times} = V_O^{2''} + 2e' + \frac{1}{2} O_2(\text{gas}) \Rightarrow K_3 = [V_O^{2''}]n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

Case III : 中偏高环境氧分压(M_2-xO_3), 掺杂缺陷主导。

电中性条件: $n + [M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p + 2[V_O^{2''}] \Rightarrow [M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p$

➤ 掺杂缺陷主导 ($[M'_M] \gg [V_M^{3'}]$) :

电中性条件: $[M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p \Rightarrow p \approx [M'_M] = C$

➤ 非主缺陷浓度:

Inserting $p \approx [M'_M] = C$ into $K_1 = np \Rightarrow n = C'$

Inserting $p = C$ into $K_4 = [V_M^{3'}]^2 p^6 p_{O_2}^{-3/2} \Rightarrow [V_M^{3'}] = (K_4 / C^6)^{1/2} p_{O_2}^{3/4}$

$\Rightarrow [V_M^{3'}] \propto p_{O_2}^{3/4}$

Inserting $[V_M^{3'}] = (K_4 / C^6)^{1/2} p_{O_2}^{3/4}$

into $K_2 = [V_M^{3'}]^2 [V_O^{2''}]^3 \Rightarrow [V_O^{2''}] \propto p_{O_2}^{-1/2}$

$$p \approx [M'_M] = C$$

$$n = C'$$

$$[V_M^{3'}] \propto p_{O_2}^{3/4}$$

$$[V_O^{2''}] \propto p_{O_2}^{-1/2}$$

Case IV : 环境氧分压很高, $M_{2-x}O_3$ 缺陷主导。

电中性条件: $n + [M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p + 2[V_O^{**}] \Rightarrow [M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p$

➤ $M_{2-x}O_3$ 本征缺陷主导 ($p, [V_M^{3'}] \gg [M'_M]$) :

电中性条件: $[M'_M] + 3[V_M^{3'}] = p \Rightarrow p \approx 3[V_M^{3'}]$

Inserting $p \approx 3[V_M^{3'}]$ into $K_4 = [V_M^{3'}]^2 p^6 p_{O_2}^{-3/2}$

$\Rightarrow p \approx 3[V_M^{3'}] = (9K_4)^{1/8} p_{O_2}^{3/16} (\propto p_{O_2}^{3/16})$

$p \approx 3[V_M^{3'}] \propto p_{O_2}^{3/16}$

$[M'_M] = \text{const.}$

$n \propto p_{O_2}^{-3/16}$

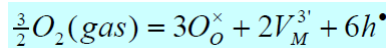
$[V_O^{**}] \propto p_{O_2}^{-1/8}$

➤ 非主缺陷浓度: $[M'_M] = \text{const.}$

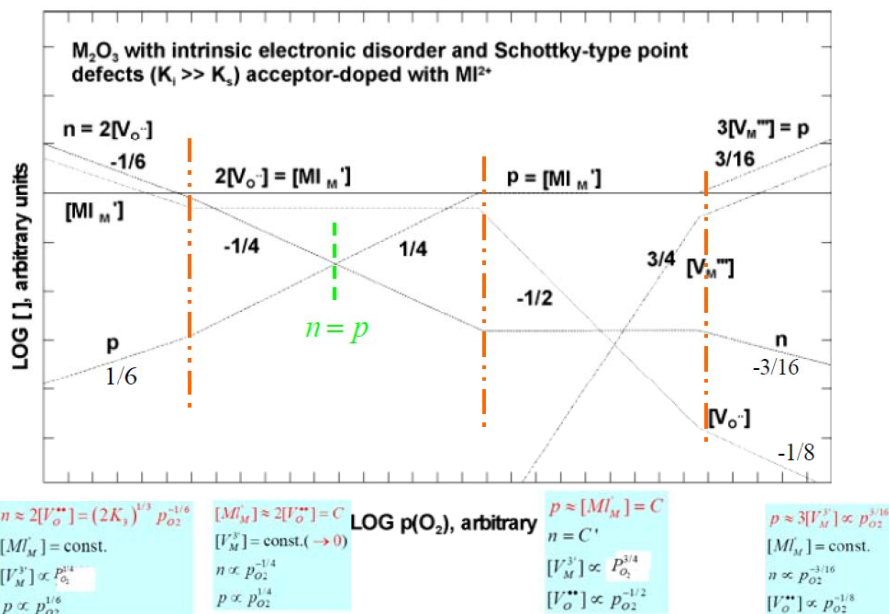
Inserting $p \approx 3[V_M^{3'}] = (9K_4)^{1/8} p_{O_2}^{3/16}$ into

$K_1 = np$ and $K_2 = [V_M^{3'}]^2 [V_O^{**}]^3 \Rightarrow$

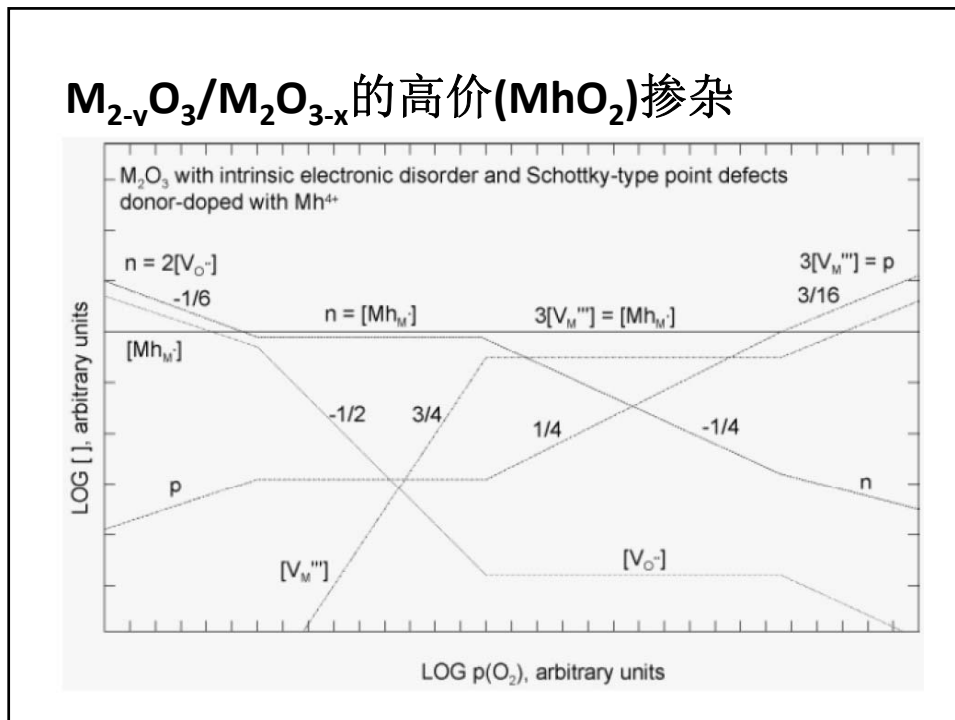
$n \propto p_{O_2}^{-3/16}$ and $[V_O^{**}] = (9K_2)^{1/3} (9K_4)^{1/12} p_{O_2}^{-1/8} ([V_O^{**}] \propto p_{O_2}^{-1/8})$



Brouwer diagram ($M_{2-y}O_3/M_{2-x}O_3$ 的低价(M/O)掺杂):



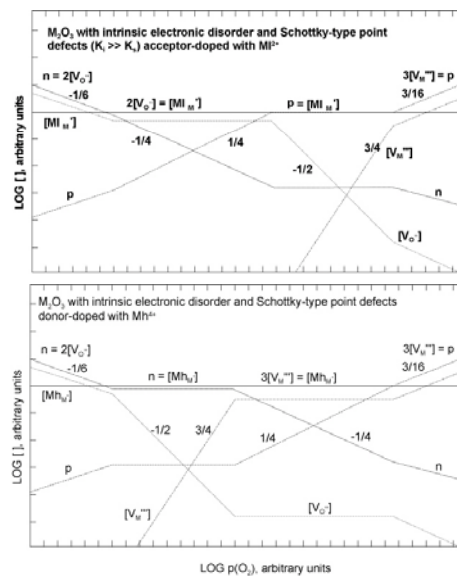
$M_{2-x}O_3/M_2O_{3-x}$ 的高价(MhO_2)掺杂



比较

存在的异同:

- 在高氧分压和低氧分压区域, 缺陷浓度与氧分压关系与未掺杂前一致。
- 原来的中间本征区, 由于掺杂被扩展, 形成两个区域, 一个区域的掺杂缺陷与电子缺陷电荷平衡, 另外一个区域与离子性的点缺陷电荷平衡。
- 在中间的区域, 低价掺杂(受主掺杂)在高氧分压区为电子空穴导电, 在低氧分压区为离子导电; 而高价掺杂(施主掺杂), 在高氧分压区为离子导电, 低氧分压区为电子导电。



可以缺氧和富氧金属氧化物的低价掺杂

- 我们讨论在低氧分压条件下： $\text{MO}_2 \Rightarrow \text{MO}_{2-x}$ 。但随氧分压升高，在高氧分压条件下，可能出现： $\text{MO}_2 \Rightarrow \text{MO}_{2+x}$ 。

$$\text{Doping: } Mf_2O_3 = 2Mf_M^{\cdot} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^{\times} \quad ([Mf_M^{\cdot}] = \text{constant}) \quad (1)$$

$$\text{H-}p_{O_2}: \quad \frac{1}{2}O_2(\text{gas}) = O_i^{\cdot} + 2h^{\cdot} \Rightarrow K_{2a} = [O_i^{\cdot}]p^2 p_{O_2}^{-1/2} \quad (2a)$$

$$\frac{1}{2}O_2(\text{gas}) + V_O^{\bullet\bullet} = O_O^{\times} + 2h^{\cdot} \Rightarrow K_{2b} = p^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} p_{O_2}^{-1/2} \quad (2b)$$

$$\text{L-}p_{O_2}: \quad O_O^{\times} = V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2(\text{gas}) + 2e^{\cdot} \Rightarrow K_3 = [V_O^{\bullet\bullet}]n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{Electroneutrality condition: } [Mf_M^{\cdot}] + 2[O_i^{\cdot}] + n = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (4)$$

Case I: 在环境氧分压足够低时，缺陷反应 (3) 主导。

$$\text{ENC: } [Mf_M^{\cdot}] + 2[O_i^{\cdot}] + n = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \Rightarrow n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

$$\Rightarrow \begin{cases} n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/6} \\ [Mf_M^{\cdot}] = \text{const.} \\ p \propto p_{O_2}^{1/6} \\ [O_i^{\cdot}] \propto p_{O_2}^{1/6} \end{cases}$$

$$\text{Doping: } Mf_2O_3 = 2Mf_M^{\cdot} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^{\times} \quad ([Mf_M^{\cdot}] = \text{constant}) \quad (1)$$

$$\text{H-}p_{O_2}: \quad \frac{1}{2}O_2(\text{gas}) = O_i^{\cdot} + 2h^{\cdot} \Rightarrow K_{2a} = [O_i^{\cdot}]p^2 p_{O_2}^{-1/2} \quad (2a)$$

$$\frac{1}{2}O_2(\text{gas}) + V_O^{\bullet\bullet} = O_O^{\times} + 2h^{\cdot} \Rightarrow K_{2b} = p^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} p_{O_2}^{-1/2} \quad (2b)$$

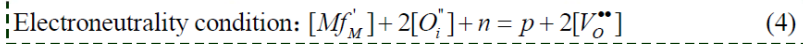
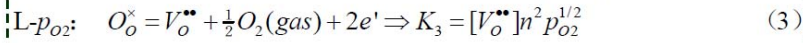
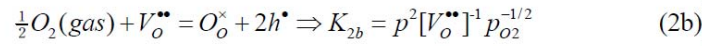
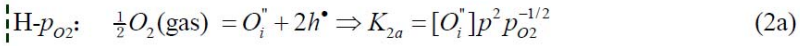
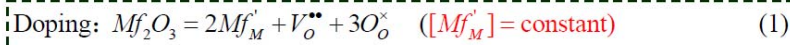
$$\text{L-}p_{O_2}: \quad O_O^{\times} = V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2(\text{gas}) + 2e^{\cdot} \Rightarrow K_3 = [V_O^{\bullet\bullet}]n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{Electroneutrality condition: } [Mf_M^{\cdot}] + 2[O_i^{\cdot}] + n = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (4)$$

Case II: 随环境氧分压升高（稍高高），缺陷反应 (3) 弱化，掺杂主导。

$$\text{ENC: } [Mf_M^{\cdot}] + 2[O_i^{\cdot}] + n = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \Rightarrow [Mf_M^{\cdot}] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

$$\Rightarrow \begin{cases} [Mf_M^{\cdot}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = \text{const.} \\ n \propto p_{O_2}^{-1/4} \\ p \propto p_{O_2}^{1/4} \\ [O_i^{\cdot}] = \text{const.} \end{cases}$$

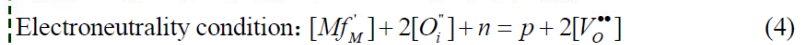
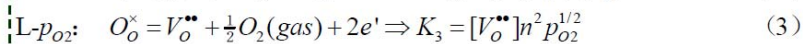
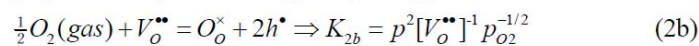
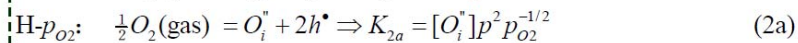
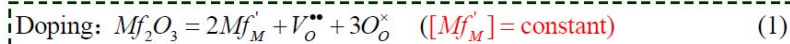


Case III: 随环境氧分压继续升高，反应（3）继续弱化，反应（2）不断强化，体系由掺杂缺陷和电子空穴主导。

$$\text{ENC: } [Mf'_M] + 2[O_i^{\bullet}] + n = p + 2[V_o^{**}] \Rightarrow [Mf'_M] \approx p$$

$$\Rightarrow$$

$$\begin{aligned} [Mf'_M] &= p = \text{const.} \\ n &= \text{const.}' \\ [O_i^{\bullet}] &\propto p_{O_2}^{1/2} \\ [V_o^{**}] &\propto p_{O_2}^{-1/2} \end{aligned}$$

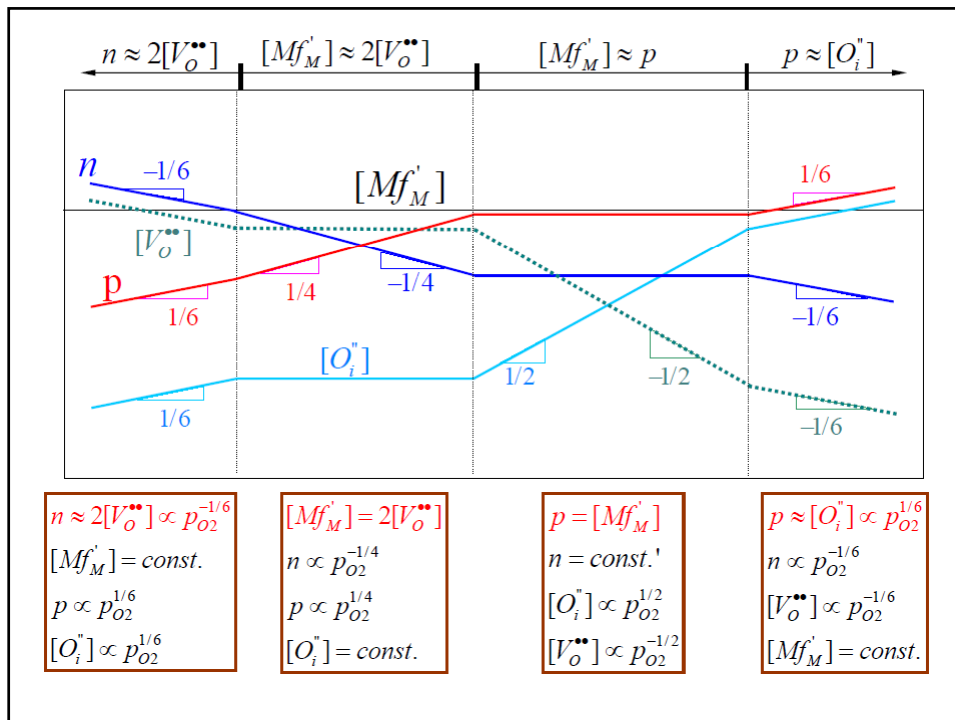


Case IV: 环境氧分压继续升高（足够高），反应（2）不断继续强化，体系由(2a)主导。

$$\text{ENC: } [Mf'_M] + 2[O_i^{\bullet}] + n = p + 2[V_o^{**}] \Rightarrow 2[O_i^{\bullet}] \approx p$$

$$\Rightarrow$$

$$\begin{aligned} p &\approx [O_i^{\bullet}] \propto p_{O_2}^{1/6} \\ n &\propto p_{O_2}^{-1/6} \\ [V_o^{**}] &\propto p_{O_2}^{-1/6} \\ [Mf'_M] &= \text{const.} \end{aligned}$$



第五节 掺杂体系的缺陷平衡 — 变化掺杂浓度

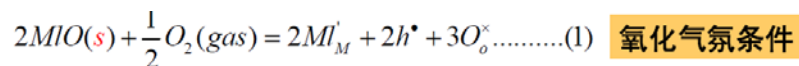
掺杂缺陷浓度变化体系的缺陷平衡

采用掺杂技术进行材料的改性（性能剪裁），掺杂量（掺杂缺陷浓度）通常低于极限掺杂量（极限固溶度），掺杂缺陷浓度几乎不随条件变化，即所谓固定浓度掺杂。

但实际也可能有另一种情况，即：“掺杂元素”的量大于极限掺杂量（极限固溶度），掺杂体系与**富掺杂元素第二相**（或析出第二相）共存，富掺杂元素第二相与掺杂体系之间存在着掺杂元素的平衡。这时，掺杂缺陷浓度将随温度、气氛条件等条件而变化。这就是下面要讨论的**掺杂缺陷浓度变化体系**。

过量MIO掺杂M₂O₃

- 掺杂后，缺陷 Ml'_M 带一个负电荷，可以通过空穴和氧空位进行电荷补偿。
- 首先考虑通过空穴补偿：



$$\Rightarrow K_1 = \frac{[Ml'_M]^2 p^2 [O_o^\times]^3}{a_{MIO(s)}^2} p_{O_2}^{-1/2} = [Ml'_M]^2 p^2 p_{O_2}^{-1/2} \quad (a_{MIO(s)} = 1, [O_o^\times] = 1)$$

电中性条件： $[Ml'_M] = p$

Inserting $[Ml'_M] = p$ into K_1 , $\Rightarrow [Ml'_M] = p = (K_1)^{1/4} p_{O_2}^{1/8}$

(饱和) 掺杂缺陷浓度与温度和环境氧分压有关。

过量MIO掺杂M₂O₃

- 在低氧分压情况下，通过氧空位来进行补偿：



- 于是我们得到：

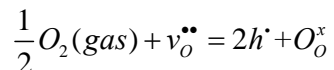
$$K_v = [\text{MI}'_M]^2 [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$$

$$[\text{MI}'_M] = 2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = (2K_v)^{1/3}$$

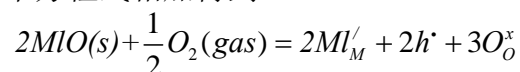
- 掺杂缺陷的浓度与氧分压无关（但可以与温度有关），氧化气氛有利提高掺杂量。

变浓度与恒定浓度掺杂的区别

- 变浓度掺杂的缺陷方程为平衡方程，而恒定浓度掺杂的缺陷方程没达到平衡，但可以通过控制异号的缺陷来控制缺陷浓度。
- 理解变浓度掺杂

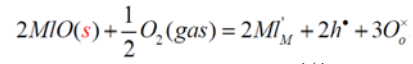


上述两个方程式相加得到

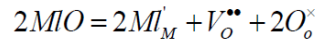


- 所以在高氧分压下，第一个缺陷方程产生的氧空位被消耗了，导致了掺杂浓度的提高。

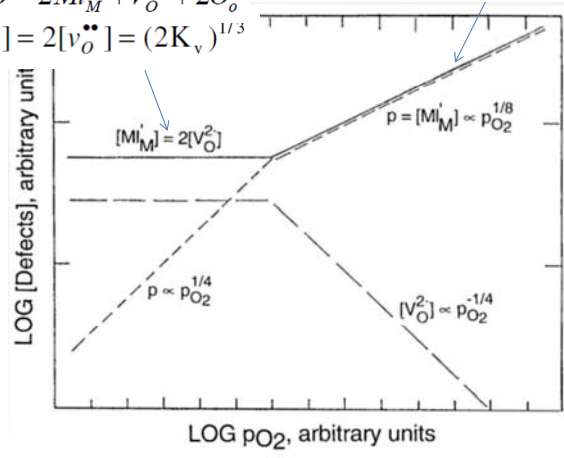
过量MIO掺杂M₂O₃



$$[M'_M] = p = K_p^{1/4} p_{O_2}^{1/8}$$



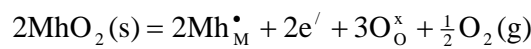
$$[M'_M] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = (2K_v)^{1/3}$$



低价过量掺杂的Brouwer 图

过量 MhO₂掺杂 M₂O₃

- 在低氧分压情况下，2Mh_M[•]与电子保持电中性：



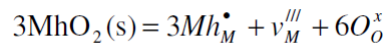
$$K'_n = [Mh_M^\bullet]^2 n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

- 将电中性条件代入

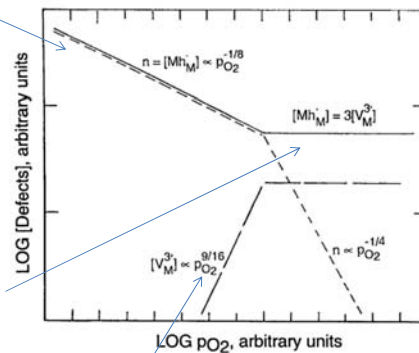
$$[Mh_M^\bullet] = n$$

$$n = [Mh_M^\bullet] \propto p_{O_2}^{-1/8}$$

- 在高氧分压下，缺陷方程为



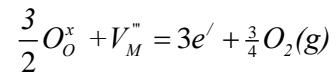
- 所以掺杂缺陷和金属空位浓度与氧分压无关



有误，斜率3/8

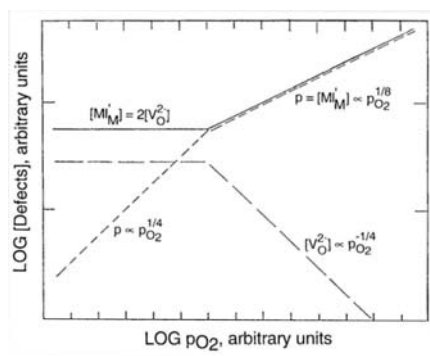
过量 MhO_2 掺杂 M_2O_3

- 隐含的缺陷方程:

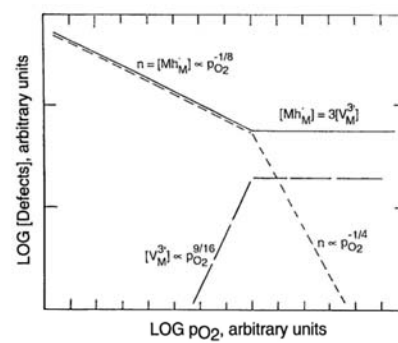


- 还原气氛消耗金属空位, 使得反应向右进行。

比较



低价过量掺杂

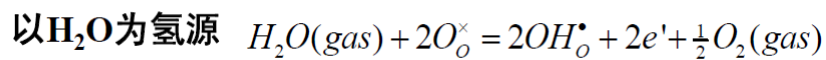
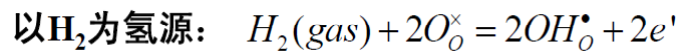


高价过量掺杂

- 高氧分压有利于低价掺杂, 低氧分压有利于高价掺杂

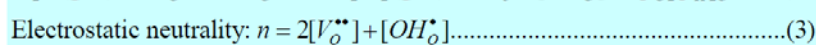
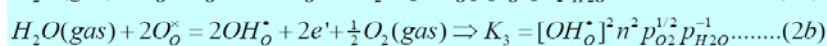
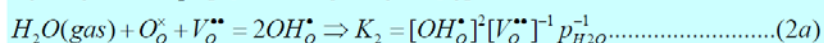
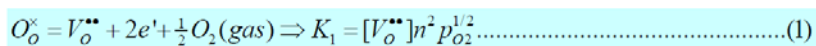
氧化物氢掺杂

- 我们知道，氢可以以各种形式溶解到氧化物中，比如质子 H^+ ，原子 H ，分子 H_2 ，或者 H^- 。我们这里只讨论质子。氢原子以间隙 H_i^\cdot 或者等效的 OH_o^\cdot 缺陷存在。
- 氢的来源可以是氢气或者水蒸气。由于湿大气环境中“取之不尽”的水蒸汽（氢），所以这时材料的氢掺杂属于变化浓度掺杂。
- 相关的缺陷反应为



- H_2 和 H_2O 处于平衡: $H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(g)$

缺氧氧化物 M_2O_{3-x} 的氢掺杂



Case I: 当环境大气湿度较低时, (1)主导:

电中性条件: $n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\cdot] \Rightarrow n \approx 2[V_o^{\bullet\bullet}]$

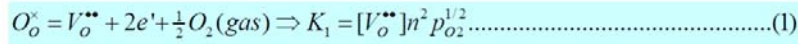
$$\Rightarrow n \approx 2[V_o^{\bullet\bullet}] = (2K_1)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \text{ and}$$

$$[OH_o^\cdot] = (\frac{1}{2}K_2)^{1/2} (2K_1)^{1/6} p_{O_2}^{-1/12} p_{H_2O}^{1/2}$$

氢掺杂量（平衡浓度）同时受温度、环境氧分压和湿度的影响。

缺氧氧化物 M_2O_{3-x} 的氢掺杂

Case II: 环境大气湿度较高, 反应(2b)主导 (M_2O_{3-x} 中的氧空位消耗殆尽) :



$$\text{Electrostatic neutrality: } n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] \dots\dots\dots(3)$$

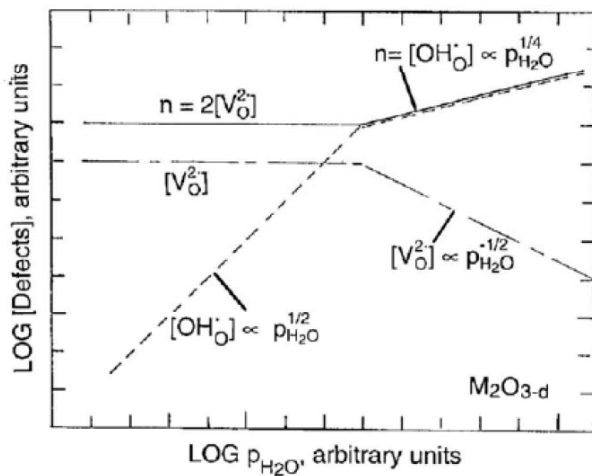
电中性条件: $n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] \Rightarrow n \approx [OH_o^\bullet]$

$$\Rightarrow n \approx [OH_o^\bullet] = (K_4)^{1/4} p_{O_2}^{-1/8} p_{H_2O}^{1/4} (\propto p_{H_2O}^{1/4}) \text{ and}$$

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = K_1 (K_4)^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} p_{H_2O}^{-1/2} (\propto p_{H_2O}^{-1/2})$$

湿环境条件下, M_aO_{b-x} 的氢掺杂缺陷浓度 (吸氢量) 同时受温度、环境湿度和氧分压的影响。

Effects of $p(H_2O)$ on [defects] in M_2O_{3-x} ($p_{O_2} = \text{const.}$):



In dry environments:

$$n \approx 2[V_o^{\bullet\bullet}] (\propto p_{O_2}^{-1/6})$$

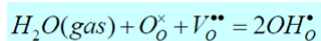
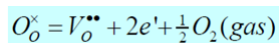
$$[OH_o^\bullet] \propto p_{H_2O}^{1/2}$$

In wet environments:

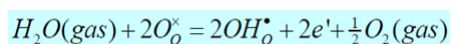
$$n \approx [OH_o^\bullet] \propto p_{H_2O}^{1/4}$$

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \propto p_{H_2O}^{-1/2}$$

缺氧氧化物 M_2O_{3-x} 的氢掺杂

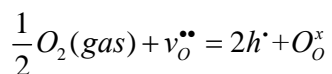


- 在高水蒸汽分压的情况下，第一个反应生成的氧空位被第二反应消耗，产生氢掺杂缺陷。
- 总的反应为两个方程式相加

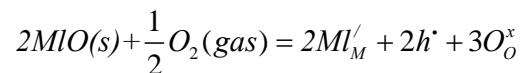


与变浓度掺杂的对比

- 过量低价MIO掺杂 M_2O_3

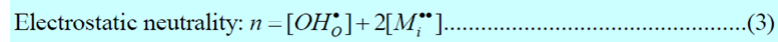
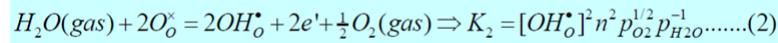
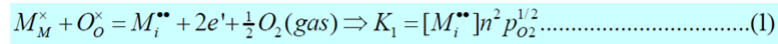


上述两个方程式相加得到

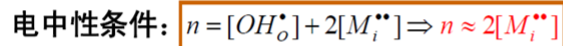


- 氢掺杂是变浓度掺杂的一个例子。

富金属氧化物 $M_{1+x}O$ 氢掺杂



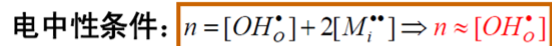
Case I: 当环境湿度较低时(干燥环境), (1)主导:



$$\Rightarrow n \approx 2[M_i^{**}] = (2K_1)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \text{ and}$$

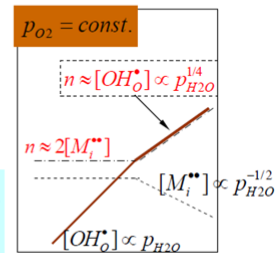
$$[OH_O^\bullet] = K_2^{1/2} (2K_1)^{-1/3} p_{O_2}^{-1/12} p_{H_2O}^{1/2}$$

Case II: 在湿大气环境下, (2)主导:



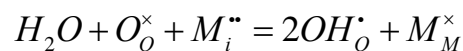
$$\Rightarrow n \approx [OH_O^\bullet] = (K_2)^{1/4} p_{O_2}^{-1/8} p_{H_2O}^{1/4} \text{ and}$$

$$[M_i^{**}] = K_1 (K_2)^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} p_{H_2O}^{-1/2}$$



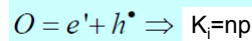
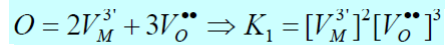
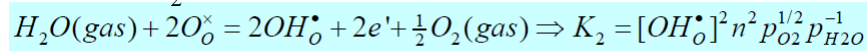
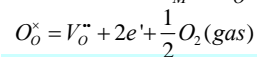
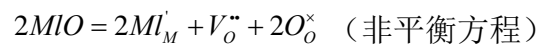
富金属氧化物 $M_{1+x}O$ 氢掺杂

- 同样的, 在高水蒸气分压下, 间隙/电子浓度发生变化的原因是间隙金属可以被消耗:



氢掺杂对于MIO-doped M_2O_3 缺陷的影响

- 几个假设: Mi'_M 量足够大(但低于掺杂极限), 为主要的带负电荷缺陷, 在干的环境下, 主要与氧空位电荷平衡, 存在肖特基缺陷。
- 缺陷方程包括



氢掺杂对于MIO-doped M_2O_3 缺陷的影响



- 在保持氧分压不变的情况下, 低水蒸气分压下,

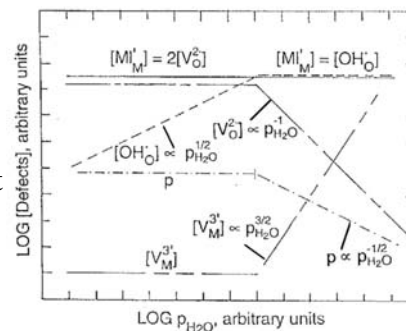
$$2[v_o^{\bullet\bullet}] = [Mi'_M]$$

所以 $2[v_o^{\bullet\bullet}] = [Mi'_M] = \text{constant}$

- 高水蒸气分压下,

$$[OH_o^{\bullet}] = [Mi'_M] = \text{constant}$$

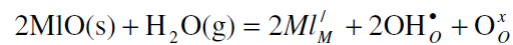
- 根据上面的电中性条件和缺陷平衡, 可以推导出其他非主要缺陷的浓度与水蒸气分压的关系。



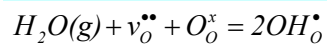
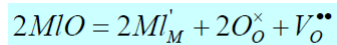
缺陷浓度与水蒸气分压的关系

氢掺杂对于MIO-doped M_2O_3 缺陷的影响

- 如果存在过量掺杂，缺陷方程可写为：

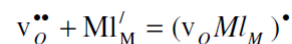


- 因此， $[OH^\bullet_O] = [MI'_M] \propto p_{H_2O}^{1/4}$
- 所以水蒸气的存在有益于合成低价掺杂（或者说受主掺杂）的固体。
- 上述平衡方程可由下面两个平衡方程获得：



点缺陷的缔合

- 由于点缺陷间的相互静电吸引以及晶格的松弛（力学），导致点缺陷的缔合。
- 比如上面例子中的 MI'_M 和 $V^{\bullet\bullet}_O$ 可形成 $(V_O MI_M)^\bullet$ ，氧空位相对比较易于移动，但形成缔合体不再易于移动。
- 相关的缺陷方程可写为：



- 平衡常数可写为：

$$K_a = \frac{[(V_O MI_M)^\bullet]}{[V^{\bullet\bullet}_O][MI'_M]}$$