

# 缺陷理论

# 序言

**理想晶体：**具有完整的点阵结构的晶体是理想化的，称为理想晶体。

理想晶体在自然界中是不存在的。在任何一个实际晶体中，原子、分子、离子等的排列总是或多或少地与理想点阵结构有所偏离。

那些偏离理想点阵结构的部位称作**晶体的缺陷**或者**晶体的不完整部位**。

完美“晶体”：其内部微粒(原子、分子或离子)按一定规则周期性排列而构成的固体。或具有格子构造的固体。

晶体构造=点阵+结构基元：晶体可以视为在点阵的每一个结点上按照一定的方位放置一定的结构基元而构成的。

完美晶体，应该是按照点阵(格子)的规定，任何一个位置都有固定的某种粒子，或是没有粒子。

否则，晶体的格子构造将遭到破坏。就会出现偏离晶体点阵结构的部位，称作晶体缺陷。

试想没有缺陷的晶体应满足什么条件？ 空间， 计量比， 温度

然而， 现实晶体都占据有限空间， 化学计量比常有偏离， 温度也达不到绝对零度， 纯净度也达不到绝对纯净。这些现实很残酷。没有缺陷的“晶体”看来只能存在于我们人类的思维中。

- ①在一个三维晶体中， 会出现那些种类的缺陷？
- ②它们如何产生、 对晶体的宏观性质有些什么影响？
- ③借助怎样的技术手段可以定量、 定性分析它们？

晶体的缺陷按其空间分布的几何形状和大小，可分为以下几种：

**点缺陷：**零维缺陷，偏离理想点阵结构的部位仅限在一个原子或几个原子的范围内。如：空位、间隙原子、杂质原子…

**线缺陷：**一维缺陷，如：位错

**面缺陷：**二维缺陷，如：固-固界面的晶界、相界…  
堆垛层错等以及晶体的外表部位

**体缺陷：**三维缺陷，如：孔洞、夹杂物、包裹物等

另外，晶体缺陷还有其它一些分类名称：

**电子缺陷：**导带电子、价带空穴

**原生缺陷：**晶体生长过程中产生的各种缺陷

**二次缺陷：**晶体加工、热处理过程中产生的缺陷、完整晶体在高能粒子的辐射或轰击过程中产生的缺陷等

**微缺陷：**点缺陷的缔合

# 第六章 点缺陷

## § 6.1 点缺陷的基本概念

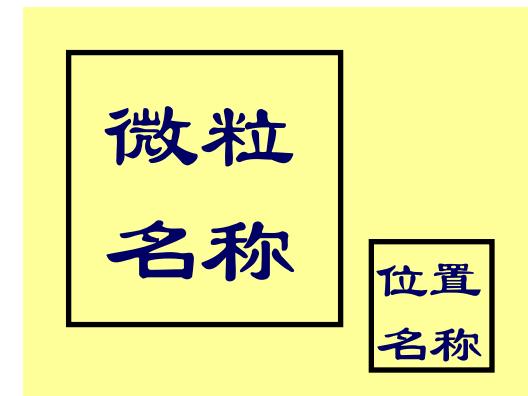
点缺陷又称零维缺陷，偏离点阵结构的部位为一个粒子(或几个粒子)。

点缺陷包括：

空位、间隙原子、替位杂质原子和间隙杂质原子。由几个这样的缺陷组成的小复合体也被看做点缺陷。

一种描述晶体中每个位置符号：

(由克罗格和文克提出)称作克文符  
号，借此可以描述晶体中每一个位置  
上的粒子。



## § 6.1 点缺陷的基本概念

晶体 $M$	符号表示					
● ● ● ● ● ●	$M_s$	$M_s$	$M_s$	$M_s$	$M_s$	$M_s$
● ● ● ● ●	$M_s$	$V_M$	$M$	$M$	$M$	$M_s$
● ● ● ● ●	$M$	$M$	$M$	$M$	$M$	$M$
● ● ● ● ●	$M_s$	$M$	$M$	$M$	$M$	$M_s$
● ● ● ● ●	$M$	$M$	$M$	$M$	$M$	
● ● ● ● ●	$M_s$	$F_M$	$M$	$M$	$M$	$M_s$
● ● ● ● ●	$M$	$M$	$F_i$	$M$	$M$	
● ● ● ● ● ●	$M_s$	$M_s$	$M_s$	$M_s$	$M_s$	$M_s$

表面格点、体内格点、空位、间隙原子、替位杂质、间隙杂质的克文符号。

## § 6.1 点缺陷的基本概念

点缺陷的种类有：空位、间隙原子、替位式杂质、间隙杂质，以及它们的复合体。

$M$ 晶体中点缺陷

{ 空 位:  $V_M$   
间隙原子:  $M_i$   
替位杂质:  $F_M$   
间隙杂质:  $F_i$

这些点缺陷的产生原因，如何定性定量、它们对晶体宏观性质有何影响？

我们将从比较简单的情况入手。

## § 6.1.1 (单质晶体中)热缺陷的分类

试想一个在绝对零度时的理想单晶体，在现实温度环境中，由于晶格热振动或是外部电磁辐射就会产生一些点缺陷。称作**本征点缺陷**。

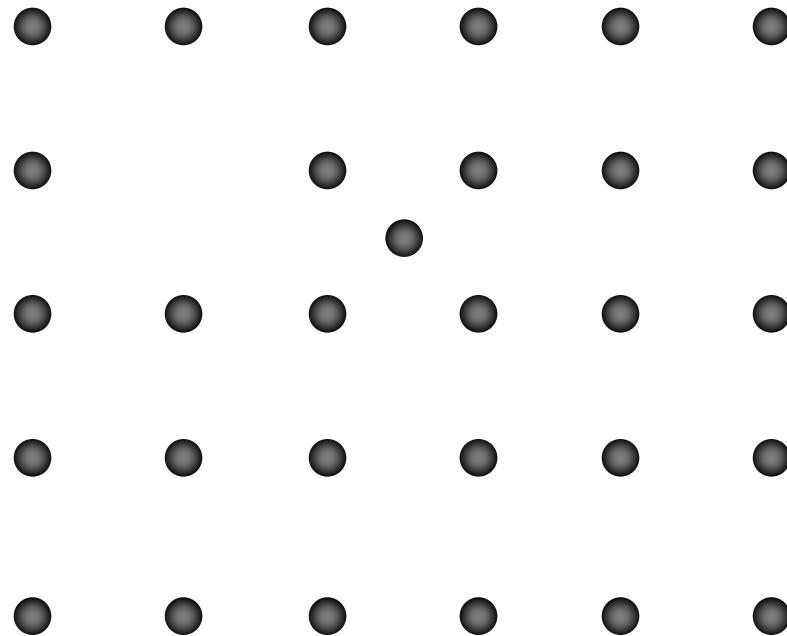
本征点缺陷与晶格原子的热振动有关，因此它的浓度依赖于温度，因而又称为**热缺陷**。可以是空位和(或)间隙原子。

请区别：“热缺陷”与“原生缺陷”。

一块单质晶体中的热缺陷的总类：空位和(或)间隙原子对于热缺陷的产生，有三种基本的模型：

- 1、弗兰克缺陷 模型；
- 2、肖特基缺陷 模型；
- 3、第三种缺陷 模型。

# 1、弗兰克缺陷模型

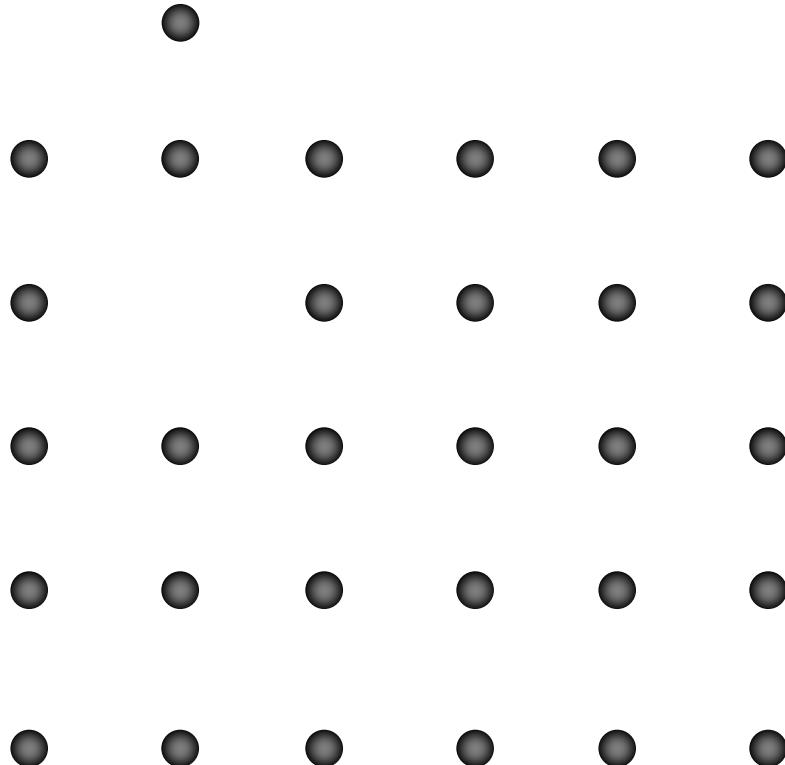


弗兰克缺陷机制，空位与间隙原子成对产生或消失。

借助克罗格和文克符号可写出反应方程：



## 2、肖特基缺陷

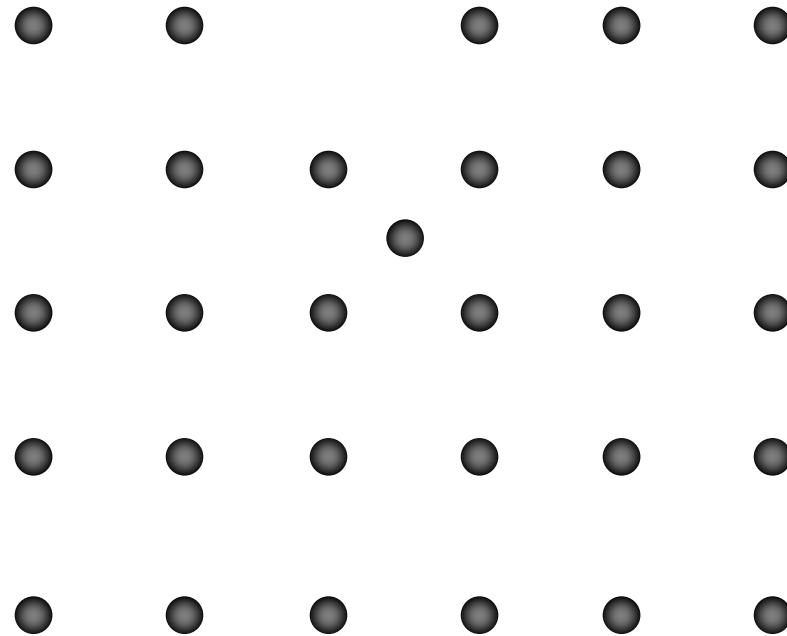


肖特基缺陷机制中，只会产生空位，不会产生间隙原子。

借助克罗格和文克符号可写出反应方程：

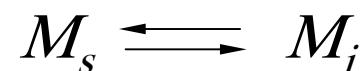


### 3、第三种缺陷



肖特基缺陷机制中，只  
会产生间隙原子，不会  
产生空位。

借助克罗格和文克符号  
可写出反应方程：



# 晶体中的热缺陷浓度遵循什么规律？

若把晶体看做一个溶液体系，正常点看作是溶剂，点缺陷是溶质。热缺陷可以看做是三个可逆的准化学平衡反应。由此可以求出晶体中热缺陷浓度。



由质量作用定律可写出三个反应的化学平衡常数  $K$ :

$$K_1 = \frac{[M_i][V_M]}{[M_M]}$$

$$K_2 = \frac{[M_s][V_M]}{[M_M]}$$

$$K_3 = \frac{[M_i]}{[M_s]}$$

粒子浓度

$$\text{空位浓度: } [V_M] = \frac{[M_M]}{[M_s]} (K_1 K_2 / K_3)^{\frac{1}{2}} = K_V(T)$$

对于一个给定的单质晶体，表面格点与体内格点数量确定，那么热缺陷空位的浓度只与三个反应的化学平衡常数有关；若不考虑电磁辐射的条件下，只与温度有关。

$$\text{间隙原子浓度: } [M_i] = [M_M] \frac{K_1}{K_V} = K_i(T)$$

平衡常数可用实验测定，也可利用热力学数据计算而得。

## § 6.1.2 (单质晶体中)热缺陷的统计计算

应用统计热力学的方法，不需考虑热缺陷产生和复合的动力学过程，根据体系平衡时满足的热力学条件(自由能  $F$  最小)，可以研究平衡条件下的一些结果。

例如：一些简单情况下热缺陷平衡浓度的计算：

肖特基热缺陷：一块单晶体材料，体内热缺陷只有空位，没有间隙原子。

思路：简化后，写出自由能  $F$  随热缺陷浓度  $n$  变化的函数  $F(n)$ ，求出函数极小值点。

## ① 一块单晶体材料，其体内热缺陷只有空位，没有间隙原子

若系统处于平衡时，空位的数目为  $n_1$ ，每形成一个空位需要耗能  $u_1$ ， $n_1$  个空位的形成使晶体的熵改变为  $S_1$ ，这样总自由能该变量为：

设  $u_1$  恒定

$T$  恒定

$$F_1 = n_1 u_1 + T S_1$$

其中熵  $S = k \cdot \ln W$ ，熵  $S$  是混乱度的量度( $W$ 为微观状态数， $k$ 为玻尔兹曼常数)

**假设：**空位的数目非常少，对振动的影响小，但对晶体的排列方式有影响， $S_0$ 是由原来的振动状态 $W_0$ 决定的，由于空位的出现，排列方式增加为 $W_1$ ， $W=W_1 \cdot W_0$ 如晶体的原子总数为N，从N中取出 $n_1$ 个形成空位，

则 
$$W_1 = C_N^{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

**那么熵的改变量** 
$$\Delta S_1 = k \cdot \ln(W_1 \cdot W_0) - k \cdot \ln W_0 = k \cdot \ln W_1 = k \cdot \ln \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

**晶体自由能的改变** 
$$\Delta F_1 = n_1 u_1 - kT \cdot \ln \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \quad (\text{F=U-TS})$$

式中的 $u_1$ 为形成一个空位所需的能量，

**假定：**

- (1) 空位的出现并不影响晶体的振动状态，只改变其排列方式；
- (2) 产生空位的数目很少；
- (3) 只有单空位 (双空位时，U不正确)

在平衡状态时，自由能小，则  $\frac{\partial F_1}{\partial n_1} = 0$

由 Stirling 公式， $\chi$ 很大时  $\ln \chi! = \chi \ln \chi - \chi$

$$dF_1 = u_1 \cdot dn_1 + KT \cdot [d \cdot \ln(N-n_1)! + d \cdot \ln n_1!]$$

$$= u_1 \cdot dn_1 + KT \cdot d[(N-n_1) \ln(N-n_1) - N + n_1] + KT \cdot d[n_1 \ln n_1 - n_1]$$

$$= u_1 \cdot dn_1 + KT \cdot \left[ -\ln(N-n_1) + (N-n_1) \cdot \frac{-1}{N-n_1} + 1 \right] \cdot dn_1 + KT \cdot \left[ \ln n_1 + n_1 \frac{1}{n_1} - 1 \right] dn_1$$

$$= u_1 \cdot dn_1 + KT \cdot [-\ln(N-n_1) + \ln n_1] \cdot dn_1$$

$$\therefore \frac{dF}{dn_1} = u_1 + KT \cdot \ln \left( \frac{n_1}{N-n_1} \right) = 0$$

$$\because n_1 \ll N \quad \frac{n_1}{N - n_1} = \exp \frac{-u_1}{KT} \quad u_1 \langle u_2$$

$$\therefore n_1 = N \cdot \exp \left( \frac{-u_1}{KT} \right)$$

同理可求间隙原子数  $n_2 = N^* \cdot \exp \left( \frac{-u_1}{KT} \right)$ ,  $N^*$  为晶体中间隙的位置数,  $u_2$  为形成一个间隙原子所需要的能量

若晶体中生成的是弗兰克缺陷, 则  $n_1 \cdot n_2 = N \cdot N^* \cdot \exp \left( -\frac{u_1 + u_2}{KT} \right)$   
由于  $n_1 = n_2 = n_F$

则  $n_F = \sqrt{N \cdot N^*} \cdot \exp \left( -\frac{E_F}{2KT} \right)$ , 式中  $E_F$  是生成空位和间隙原子所需的能量。

**结论:** (1) 空位和间隙原子的生成能越大, 其出现的几率越小;  
(2) 温度越高, 产生空位和间隙原子数越多。

② 温度越高，热缺陷的浓度越大

肖特基热缺陷浓度:  $n_1 = N \exp\left(-\frac{u_1}{kT}\right)$

其中,  $N$ 为该晶体的原子数,  $u_1$ 为一个肖特基热缺陷形成能。

第三种热缺陷浓度:  $n_2 = N^* \exp\left(-\frac{u_2}{kT}\right)$

其中,  $N^*$ 为该晶体中间隙数,  $u_2$ 为一个第三种热缺陷形成能。

弗兰克热缺陷浓度:  $n_F = \sqrt{NN^*} \exp\left(-\frac{E_F}{2kT}\right)$

其中,  $E_F$ 为一个空位-间隙原子对的形成能。

注意, 这些公式是建立在一定的假设条件下才满足的:

- (1) 只考虑一种热缺陷机制。
- (2) 缺陷不影响正常原子的状态数, 出现位置随机分布;
- (3) 每一个新的缺陷形成能与前一个都相同, 互不影响。

但有时我们发现晶体在常温时内部空位浓度也很大，并不符合上面的计算结果。

高温时空位浓度大，随着温度降低，空位要扩散到晶体表面或与间隙原子复合掉，才能达到此温度下的平衡浓度。若温度降低得很快，会有大量的空位来不及扩散而复合掉，就会被“冰结”在体内形成过饱和空位。这时并不满足热力学平衡条件。

热缺陷在平衡条件下的浓度关系式，对我们有很好的指导作用，但却万万不可教条，要视实际情况具体问题具体分析。

### 6.1.3 杂质原子（考虑单质晶体中）

与基体原子不同的外部杂质进入晶体内部构成的一种点缺陷，成为杂质原子。按照杂质所处位置，可分为替位式杂质和间隙式杂质两类。

例如Si、Ge晶体中掺杂III族元素B、Al、Ga、In，或V族元素P、As、Sb等，可以控制材料导电类型和电阻率。结构上III、V族元素与IV族元素相似，易形成替位式杂质。

而Fe、Ni、O等若在Si、Ge晶体中，由于结构与IV族元素相差较多，不易进入晶格位置，更容易形成间隙式杂质。

当然，还有一些元素，如Au、Cu处在Si、Ge晶体中，既可以形成替位式杂质，又可以形成间隙式杂质。

杂质，对晶体有什么影响呢？

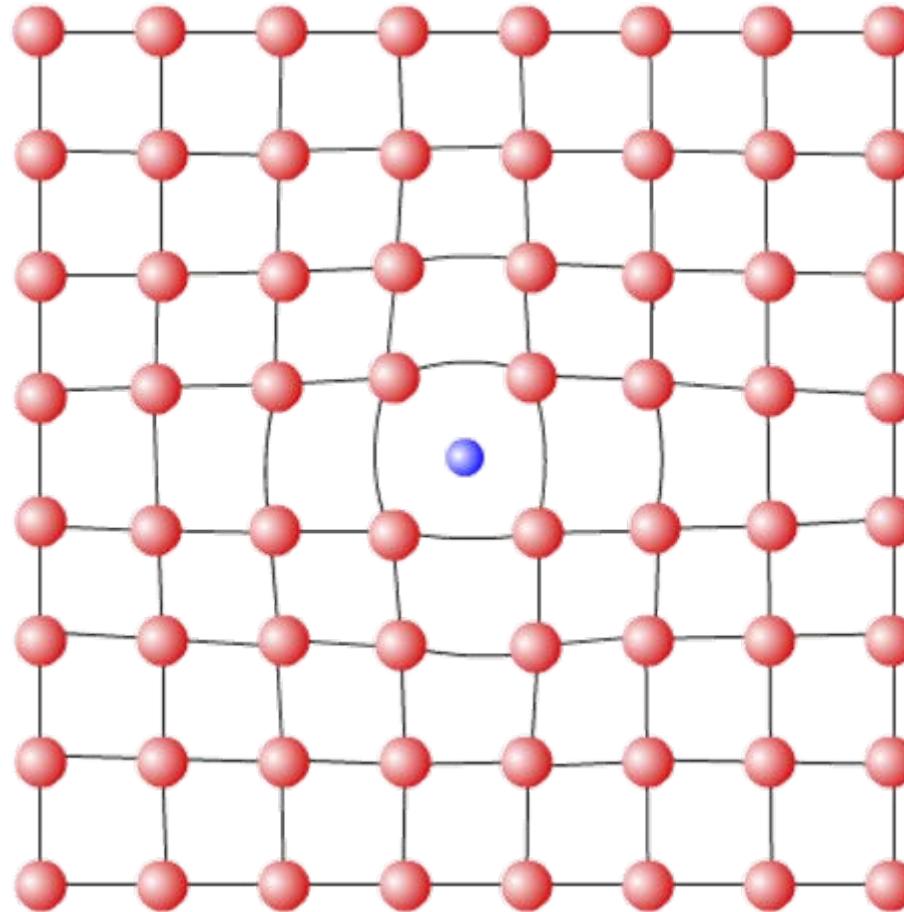


图6.1.5 间隙式杂质的存在使晶格结构发生向外膨胀

# 杂质，对晶体有什么影响呢？

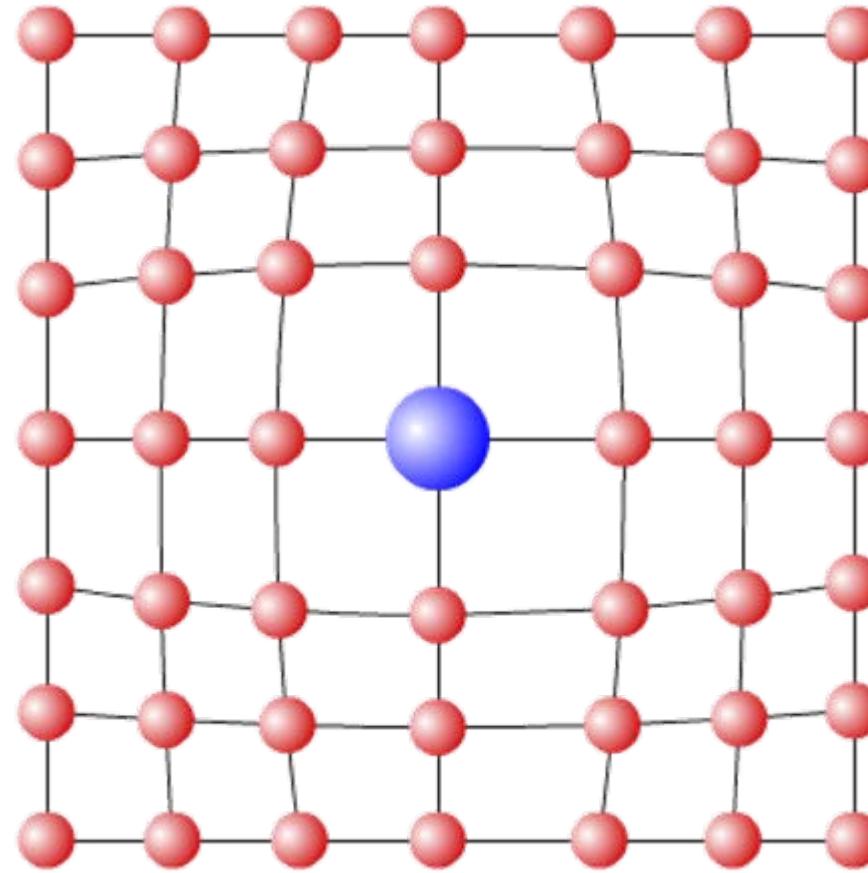


图6.1.6 (a)半径较基体大的替位杂质使晶格结构向外膨胀

# 杂质，对晶体有什么影响呢？

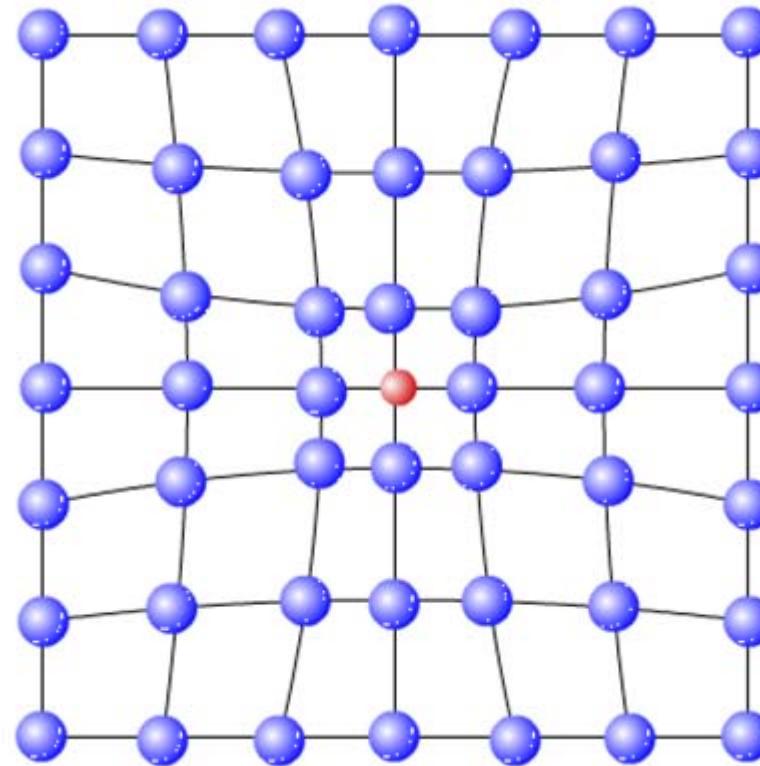


图6.1.6 (b)半径较小的替位杂质使晶格向内收缩

## 试比较概念：替位式杂质与替代式固溶体

应用中，把相同价电子数的替位杂质的晶体才称作固溶体。

例如：固溶体 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ ，固溶体 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}_{(1-y)}\text{Sb}_y$

显然，替代式固溶体中，溶质原子对溶剂晶体的晶格也会产生拉伸或膨胀的作用。在改变晶格常数上，它们很相似。

韦伽(Vegard)提出固溶体 $\text{A}_{(1-x)}\text{B}_x$ 的晶格常数为：

$$a = a_1 + x(a_2 - a_1)$$

其中， $a_1$ 和 $a_2$ 分别表示溶剂A和溶质B的晶格常数。

这一规律，可以很好的反应替代式固溶体的晶格常数随着溶质原子成分变化的情况，被称作**韦伽定律**。替位式杂质引起的晶格畸变，也可以近似的用韦伽定律来计算。

## § 6.1.3 锗硅晶体中的空位即组态

不做课堂讲解。

## 6.2 化合物半导体中的点缺陷

点缺陷对化合物材料性能的影响较单质复杂得多

- (1) 化合物晶体内部的质点由两种或两种以上的原子组成的，点缺陷的种类更为复杂；
- (2) 化合物半导体中存在着化学计量比偏离的问题；
- (3) 点缺陷间、点缺陷与其它缺陷间能发生复杂的相互作用。

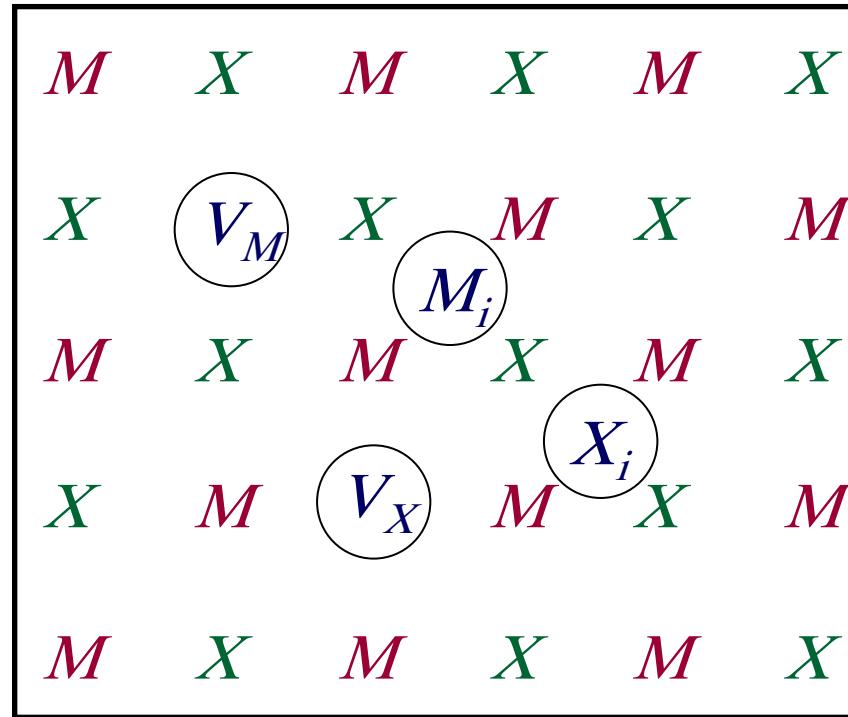
这里化合物半导体，主要讨论Ⅲ-V族，Ⅱ-VI族化合物。可视做由一种电负性较小的金属元素M和电负性较大的非金属元素X组成。我们可写出用克文符号表示的MX单晶。

M	X	M	X	M	X
X	M	X	M	X	M
	M		M		
M	X	M	X	M	X
		M		M	
X	M	X	M	X	M
	M		M		
M	X	M	X	M	X

请思考 ? ? ?

化合物晶体MX中可能出现哪些种类的点缺陷？哪些种类的热缺陷？用怎样的克文符号来表示？

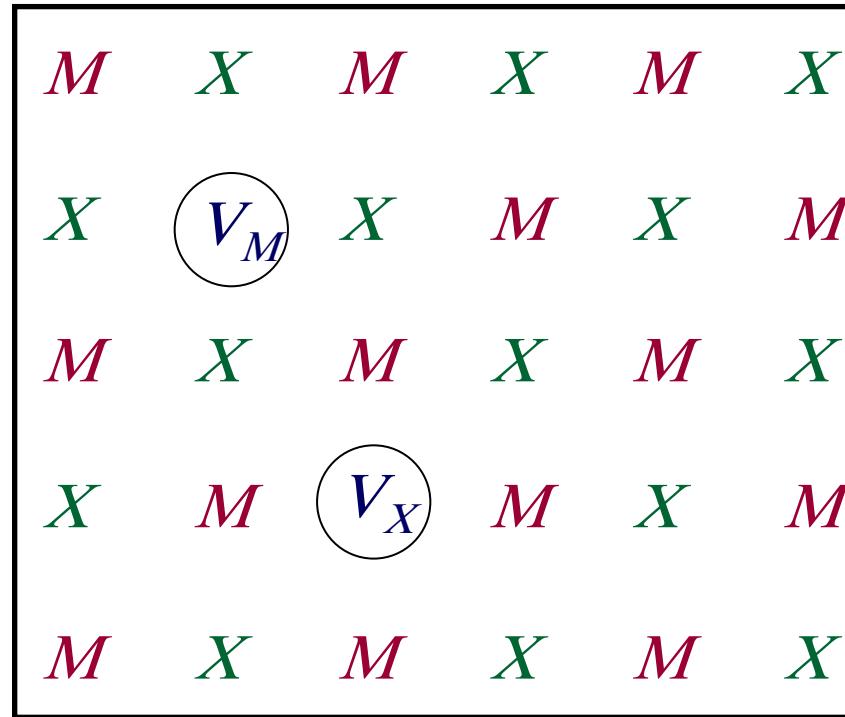
## 化合物晶体 $MX$ 中的热缺陷：



化合物晶体 $MX$ 中的热缺陷：

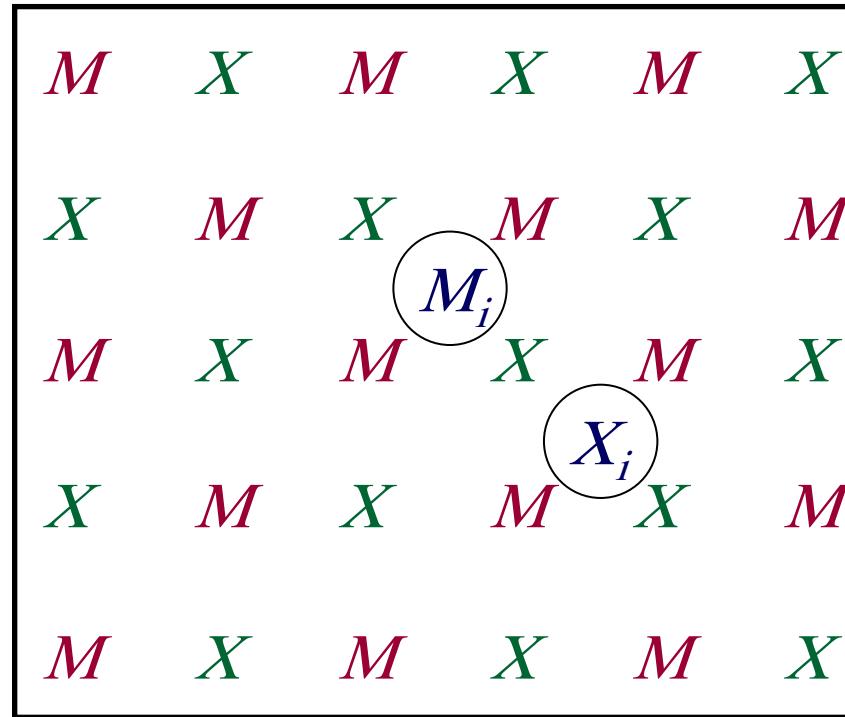
成对的  $V_M$  和  $M_i$ ,  
成对的  $V_X$  和  $X_i$ 。

## 化合物晶体 $MX$ 中的热缺陷：



化合物晶体 $MX$ 中的肖特基缺陷： $V_M$  或  $V_{X^\circ}$

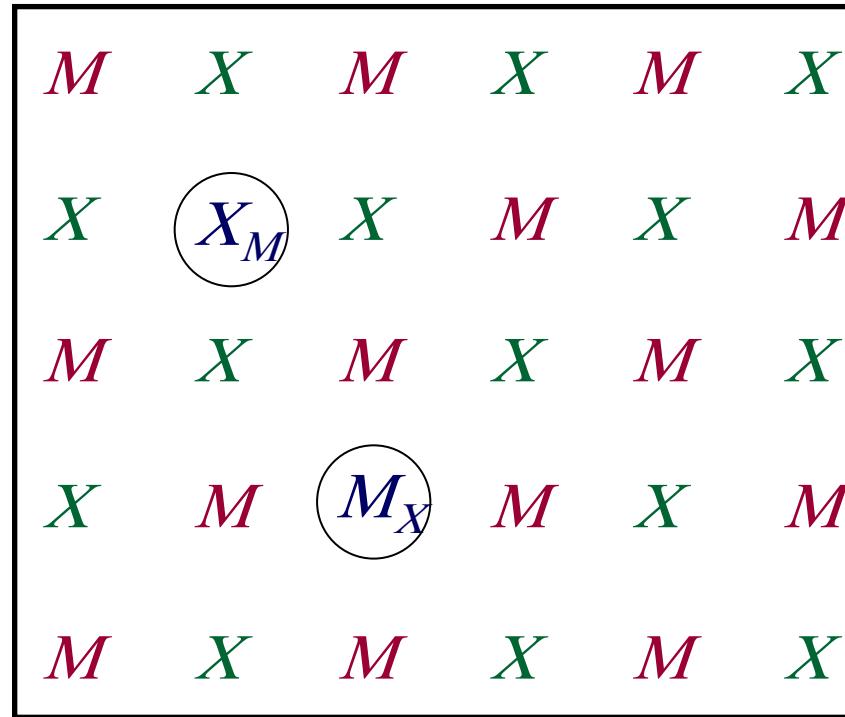
## 化合物晶体 $MX$ 中的热缺陷：



化合物晶体 $MX$ 中的第三种缺陷： $M_i$ 或 $X_i$ 。

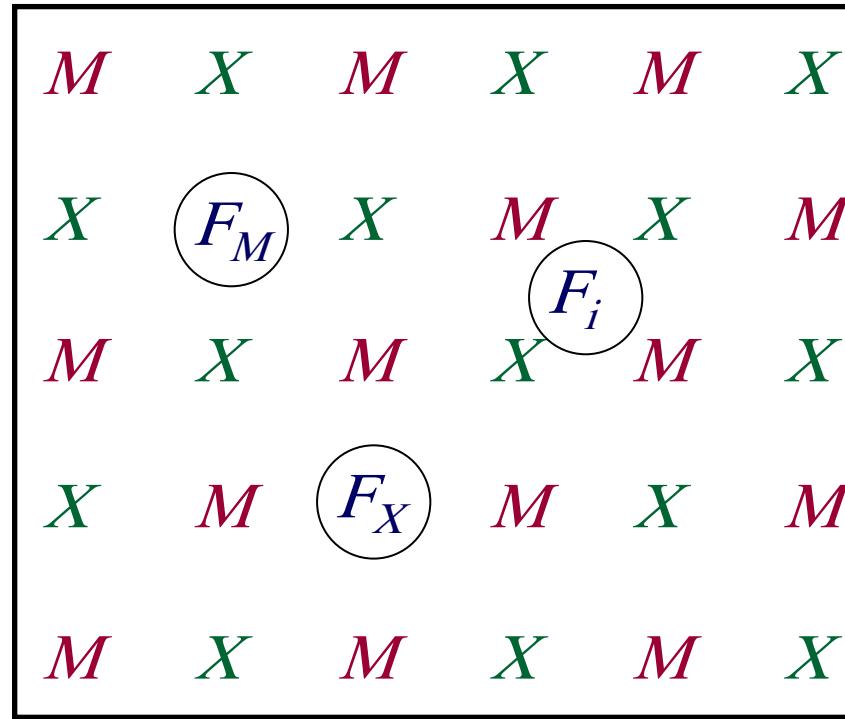
第三种缺陷 $M_i$ 和 $X_i$ 生成能较高  
实际出现的几率较小，不考虑

## 化合物晶体 $MX$ 中的热缺陷：



化合物晶体 $MX$ 中的反结构缺陷：成对的 $X_M$ 或 $M_X$ 。

# 化合物晶体 $MX$ 中引入杂质 $F$ 导致的缺陷：



化合物晶体 $MX$ 中的杂质缺陷：

替位式缺陷  $F_M$ 、 $M_X$   
间隙式缺陷  $F_i$

# 化合物晶体 $MX$ 中的全部可能的缺陷：

热缺陷

- 弗兰克缺陷：成对的  $V_M$  和  $M_i$ , 成对的  $V_X$  和  $X_i$
- 肖特基缺陷：  $V_M$  或  $V_X$
- 第三种缺陷：  $M_i$  或  $X_i$ , 生成能高，一般不考虑
- 反结构缺陷：成对的  $M_X$  和  $X_M$

在化合物晶体热缺陷中，一般认为：只产生空位的肖特基缺陷的生成能比较低，它们形成的几率和浓度比较大。

杂质点缺陷

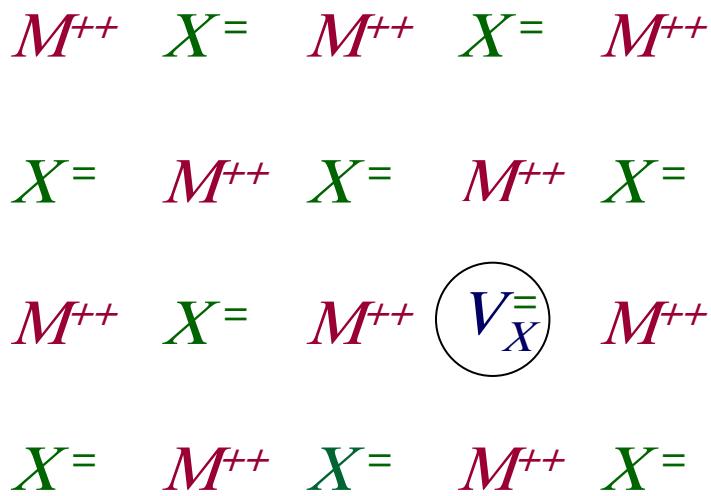
- 替位式缺陷：  $F_X$  或  $F_M$
  - 间隙式缺陷：  $F_i$
- 需要明确一点！！！  
晶体的生长过程是电中性的，缺陷是原子而非离子。

## § 6.2.2 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响

有些点缺陷会以电中性的形式存在，而有些点缺陷则会发生电离，进而引起正常晶格上出现电子缺陷——价带空穴或导带电子，从而对晶体的电学性能产生影响。

### ① 空位( $V_M$ 和 $V_X$ )在二元离子晶体中的影响

考虑二价金属离子 $M^{++}$ 与负二价非金属 $X^-$ 形成的晶体。



非金属原子的空位  $V_X$ :

相当于在 $X^-$ 的位置上拿走了一个电中性的 $X^-$ 。会留下一个 $V_X$ 和两个束缚负电荷。这两个负电荷可能会脱离 $V_X$ 而游离于正常晶格，成为导带电子。

## § 6.2.2 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响



金属原子的空位  $V_M$ :

相当于在  $M^{++}$  的位置上拿走了一个电中性的  $M$ 。会留下一个  $V_M$  和两个束缚正电荷。它也可能会脱离这个  $V_M$ ，成为游离于晶格中的正电荷，即价带空穴。

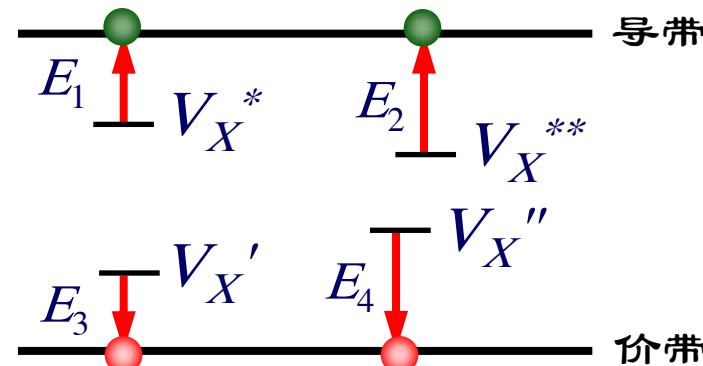
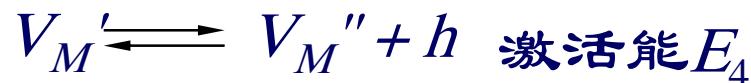
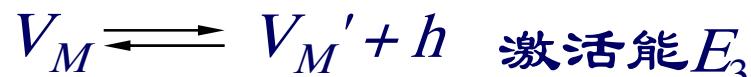


图6.2.6 化合物半导体中空位的电离

## § 6.2.2 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响

### ②间隙原子( $M_i$ 和 $X_i$ )在二元离子晶体中的作用

同样：考虑二价金属离子 $M^{++}$ 与负二价 $X^-$ 形成的晶体。

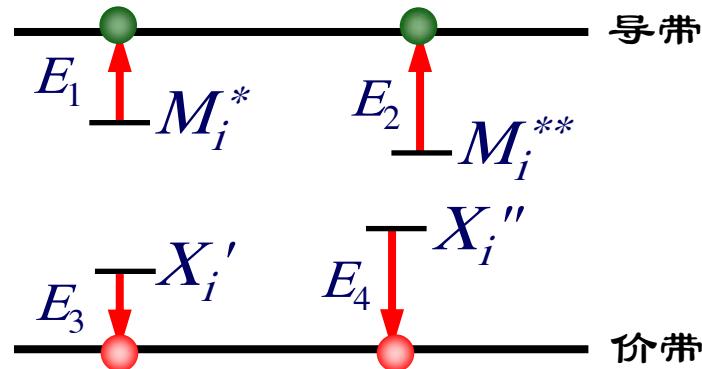
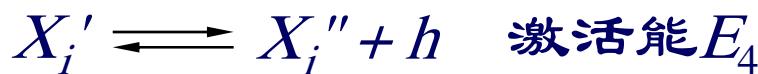


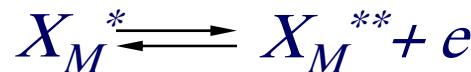
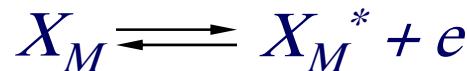
图6.2.7 化合物半导体中点缺陷的电离

可以说：金属原子 $M_i$ 起施主作用，而非金属原子 $X_i$ 起受主作用！

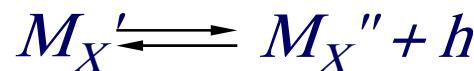
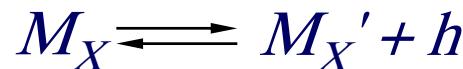
## § 6.2.2 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响

### ③ 反结构缺陷( $M_X$ 和 $X_M$ )

若电负性较大的非金属原子 $X$ 组分代替电负性小的 $M$ 组分,  $X$ 原子外层电子多, 倾向于电离释放自由电子,  $X_M$ 起施主作用。



若电负性较小的 $M$ 组分代替电负性大的 $X$ 组分,  $M$ 原子外层电子较少, 倾向于接受电子,  $M_X$ 起受主作用。



## § 6.2.2 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响

### ④ 杂质原子( $F_i$ 、 $F_M$ 、 $F_X$ )

间隙杂质原子 $F_i$ :

$F$ 为电负性小的金属性元素倾向电离释放电子起施主作用;

$F$ 为电负性大的非金属元素倾向接受电子起受主作用;

替位式杂质原子 $F_M$ :

$F$ 原子价>M原子价, 放出电子起施主作用

$F$ 原子价<M原子价, 接受电子起受主作用

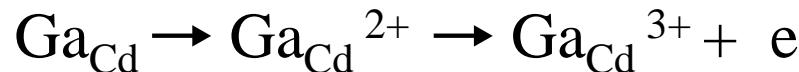
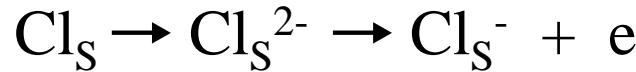
替位式杂质原子 $F_X$ :

$F$ 原子价>X原子价 接受电子起受主作用

$F$ 原子价<X原子价 放出电子起施主作用

例如： CdS 晶体中，

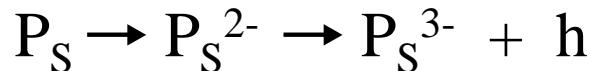
Cl代替S或Ga代替Cd起施主作用；



F原子价>M原子价 放出电子—施主

F原子价<X原子价 放出电子—施主

P代替S 或 Ag 代替 Cd 起受主作用。



F原子价<M原子价 接受电子—受主

F原子价>X原子价 接受电子—受主

## § 6.2.2 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响

表6.2 点缺陷与电学性能的关系

产生施主能级的缺陷	产生受主能级的缺陷
$M_i \ V_x \ X_M$ $F_i$ (F为金属元素)	$X_i \ V_M \ M_X$ $F_i$ (F为电负性元素)
$F_M$ ( $F$ 原子价 $>$ $M$ 原子价)	$F_M$ ( $F$ 原子价 $<$ $M$ 原子价)
$F_X$ ( $F$ 原子价 $<$ $X$ 原子价)	$F_X$ ( $F$ 原子价 $>$ $M$ 原子价)

由于离子键没有饱和性和方向性，比较容易形成点缺陷，上述讨论了离子键晶体 $MX$ 的点缺陷与电学性能关系。

那么对于极性共价键型化合物晶体 $MX$ 呢？

## § 6.2.2 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响

考虑Ⅲ-V族弱极性共价键晶体 $MX$ 。

$V_M$  空位缺少三个价电子,  
 $V_X$  空位缺少五个价电子。  
它们都倾向于从价带获得  
电子而起受主作用。

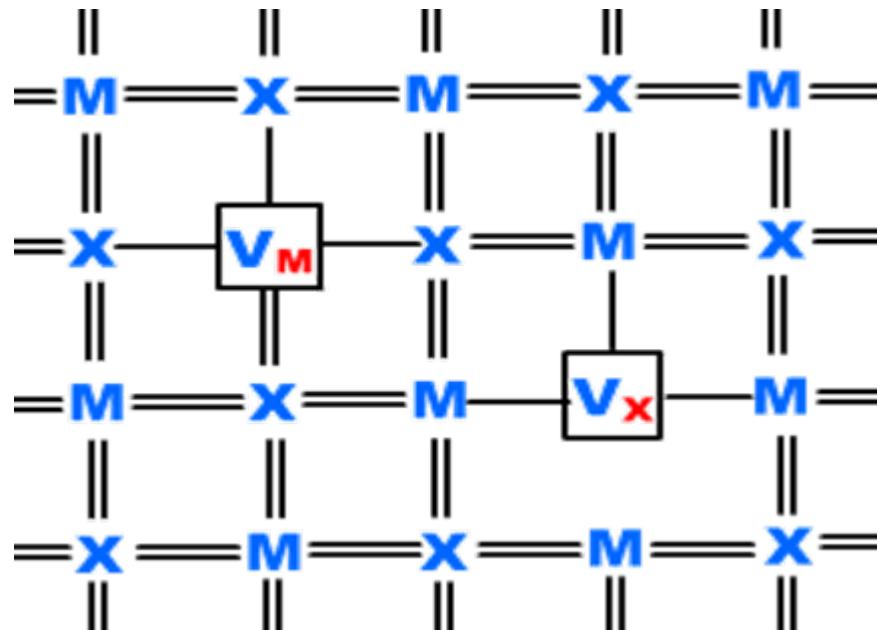


图6.2.8 Ⅲ-V族化合物 $MX$ 中空位

但GaAs等属III—V族化合物极性共价键的晶体，其点缺陷的行为比较复杂，目前还无定论。

实际晶体中，由于各种缺陷的生成能各不相同，因此它们产生的几率和浓度有很大差别。

一般只有一、二种点缺陷占主导地位，决定着材料的导电类型是N型还是P型。

### 6.2.3 点缺陷平衡浓度的计算

不做课堂讲解。

## 6.2.4 点缺陷与化学计量比

定比定律指出化合物中各元素是按一定的简单整数比结合的，这种组分比称为化学计量比或化学比。

然而，几乎所有的无机化合物都或多或少地有化学计量比偏离的问题。

当化学计量比偏离不大时，材料的化学性质与整比化合物相比差别不大。

但它们对材料的许多物理性质如：光学、电学、磁学等性质都会有显著的影响。

这与晶体中点缺陷的存在关系。

对于化学式为 $MX_s$ 的晶体，如果内部 $V_M$ ,  $X_i$ ,  $X_M$ 类型的缺陷过量存在时，则意味着X组份过量，M组份不足，称为**化学计量比的正偏离**( $d > 0$ , d称化学比偏离度)。

反之，若M组份过量，X组份不足，称为化学计量比的负偏离( $d < 0$ )，这就意味着晶体内部的 $V_X$ ,  $M_i$ ,  $M_X$ 类型的缺陷相对过量。

化学计量比偏离后，化学式为 $MX_{(S+d)}$ ，若用M、X分别表示晶体中M、X原子的摩尔数，则：

$$\frac{X}{M} = \frac{s + \delta}{1}$$

$$\delta = \frac{X - sM}{M}$$

如果在1mol的 $MX_S$ 晶体中，有 $V_M$ 、 $V_X$ 、 $M_i$ 、 $X_i$ 、 $M_X$ 、 $X_M$ 六种缺陷，则：

$$M = 1 + [M_i] + [M_X] - [V_M] - [X_M]$$

$$X = s + [X_i] + [X_M] - [V_X] - [M_X]$$

$$\delta = \frac{X - sM}{M} = \frac{[X_i] - [V_X] + s\{[V_M] - [M_i]\} + (s+1)\{[X_M] - [M_X]\}}{1 + [M_i] + [M_X] - [V_M] - [X_M]}$$

注：式中点缺陷浓度指的是总浓度，包括电中性和电离缺陷。

当化合物半导体材料产生偏离化学计量比时，对其电学性质会产生显著的影响。对于 $MX$ 化合物，产生化学比偏离时一般认为产生反结构缺陷 $M_X$ 及 $X_M$ 的几率很小。

一般，M过剩将起施主作用，材料为N型：

形成间隙原子 $M_i$ —电负性小，易释放电子；

占据格点位置形成 $V_X$ —X空位带负电荷，易激发到导带，成为自由电子。

反之，X过剩，则起受主作用，材料为P型：

形成间隙原子 $X_i$ —电负性大，易捕获电子；

或占据格点位置形成 $V_M$ —M空位带正电荷，易激发到价，成为自由空穴

许多II—VI族、III—V族化合物材料，比较容易产生化学比偏离现象。这样合成之后不经过掺杂就强烈的呈现N型或P型，由于过剩组份的补偿作用该类材料难以制作成P-N结。如：PbS、ZnS、CdS等按一定方法合成功后就是N型，只有经过特殊的方法处理之后才有可能制成P型。

化学比偏离的难易程度与化合物的键型有很大关系：

共价键成分比较强的晶体，由于共价键饱和性和方向性的限制，使组元间的固定化学比例容易保持，偏离度比较小。

而离子键成分较强的晶体，各组元间的结合不受饱和性和方向性的限制，因此更容易出现化学比偏离。

## 6.2.5 外压对点缺陷浓度的影响

在气、固共存的二元体系中， $T$ 确定，变动 $P$ （非金属组份的分压）来调节晶体内部的各种缺陷浓度以及偏离化学计量比的情况，从而控制晶体的电学性质。

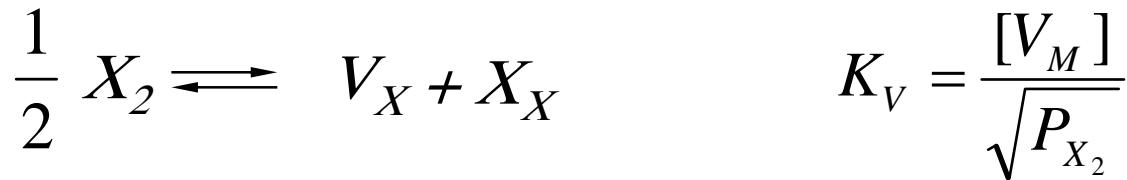
什么时候会有气固共存的二元体系呢？

下面以 $MX$ 晶体中生成肖特基缺陷为例：

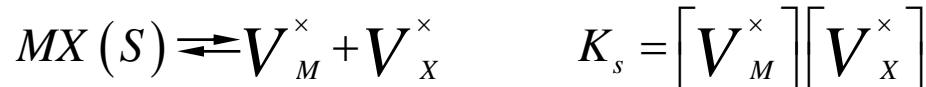
讨论 $T$ 一定，气体 $X_2$ 的分压发生变化时，在平衡条件下，晶体的点缺陷、浓度、电学性质及化学计量比偏离度的变化。

思路：写出各种可能产生电子或空穴的化学反应方程，根据化学平衡常数，还有满足电中性条件，求解。

气相组元 $X_2$ 可以在晶体中引入的点缺陷过程：



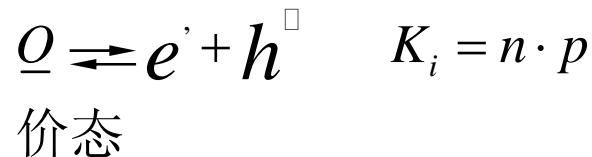
晶体内部原子迁移至表面而产生的肖特基缺陷过程：



缺陷电离：



本征激发，产生电子-空穴对：



电中性条件：

$$n + [V_M^{\cdot}] + 2[V_M^{''}] = p + [V_X^{\cdot}] + 2[V_X^{''}]$$

解方此程组十分复杂，通常要简化计算，例如：忽略二次电离缺陷的浓度。可以得到全部8种缺陷浓度随 $P_{X_2}$ 变化的关系（见书P172）。还可求得该体系的化学计量比偏离度为：

$$\delta = \frac{X - sM}{M} = \frac{\{[V_M^{\times}] + [V_M^{\cdot}] + [V_M^{''}]\} - \{[V_X^{\times}] + [V_X^{\cdot}] + [V_X^{''}]\}}{1 - \{[V_X^{\times}] + [V_X^{\cdot}] + [V_X^{''}]\}}$$

令 $d = 0$  则可解得 $MX$ 化学计量比为1:1时，体系中非金属元素的气相分压 $P_{X_2}$

## 可以定性地解决一些实际问题

$PbS$  晶体一般制备出来为N型（ $Pb$ 过量）。按图6.2.9所示置  
于封闭抽空的管子内，控制 $T_2$ ，控制硫源的分压 $P_{S2}$ ，在不同  
的 $P_{S2}$ 条件下，分别对  $PbS$  长时间灼烧、冷却，测载流子浓度  
和导电类型。

得到如图6.2.10的实验曲线，由曲线可见：

当 $P_{S2} < 100Pa$  时，材料为N型

当 $P_{S2} > 100Pa$  时，材料为P型

当 $P_{S2} \approx 100Pa$  时，基本得到化  
学计量比为1:1的近本征 $PbS$ 材  
料。

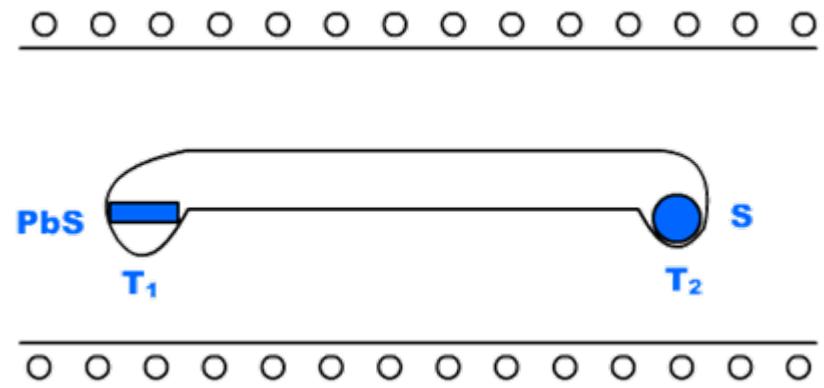


图6.2.9 两温区 $PbS$ 灼烧装置

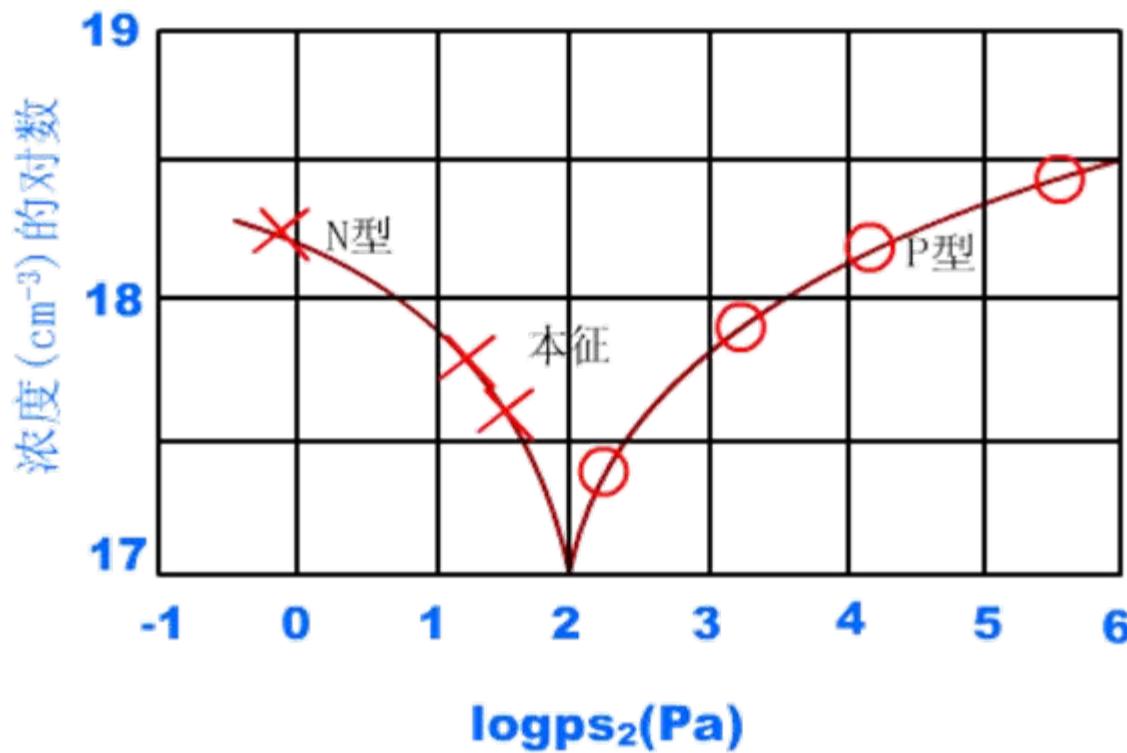


图6.2.10 载流子浓度与 $P_{S_2}$ 的关系

## 6.3 点缺陷的缔合

替位原子、杂质原子、空位以及它们电离后带电的点缺陷，并非杂乱无序地分布。当两个或多个缺陷占据相邻格点时，可以相互缔合，形成缺陷的缔合体。

引起缔合的作用力：库仑引力、偶极矩作用力、共价键、晶体的弹性作用力等。缔合的缺陷还可因体系温度升高，热运动加剧而重新分解为单一的缺陷。

因此， $T$ 低 — 容易产生缺陷缔合；

$T$ 高 — 产生缔合缺陷的浓度小。

在半导体Si晶体中，最常见的缺陷缔合体是空位缔合成空位团，空位与空位团、与杂质原子相互缔合形成复杂的缺陷组态。

对于化合物半导体材料，其缺陷的缔合物更是种类繁多，对材料的光电性能产生重大影响。有的缔合作用是有利用价值的，有的是十分有害的。

例如：纯态的ZnS并不发光

Cu、Ag、Au 才能发光  
-----激活剂  
再加入Br<sup>-</sup> - Cl<sup>-</sup> - 发光增强  
----共激活剂

深能级、色心、载流子陷阱、复合中心

# 本章小结

- 1、点缺陷的概念、分类；
- 2、单质与化合物中的点缺陷；
- 3、单质与化合物点缺陷平衡浓度计算；
- 4、点缺陷的电离及对材料性能的影响；
- 5、化学剂量比的偏离问题。