

4. Defekty chemiczne

4.1. Związki niestechiometryczne

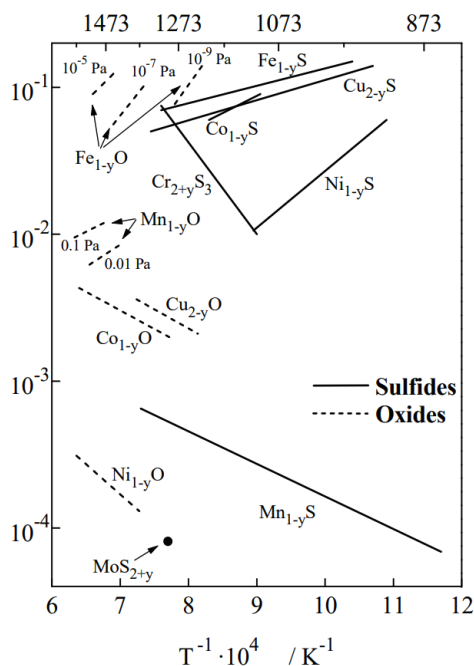
Na poprzednich zajęciach rozważaliśmy defekty punktowe, powstałe w związkach stechiometrycznych. Niestety, rzeczywistość jest dużo bardziej złożona od tak modelowego podejścia. W znacznej ilości związków mamy do czynienia z odstępstwami od składu stechiometrycznego, czyli cechują się one nadmiarem lub niedomiarem danego składnika/składników sieci. Przykłady niektórych związków niestechiometrycznych przedstawiono poniżej:

Związek "idealny"	Związek rzeczywisty	y
CoS	Co _{1-y} S	0.16
CoO	Co _{1-y} O	0.009
Cr ₂ S ₃	Cr _{2+y} S ₃	0.18
Cr ₂ O ₃	Cr _{2-y} O ₃	0.00009
MnS	Mn _{1-y} S	0.002
MnO	Mn _{1-y} O	0.016

Tab. 4.1. Przykłady niestechiometrii w związkach rzeczywistych

W jaki jednak sposób możliwe jest powstawanie takich związków? Dzieje się to na skutek chemicznego oddziaływania powierzchni kryształu z otaczającą atmosferą, co z kolei oznacza wymianę elektronów pomiędzy fazą gazową a kryształem. Jest to mechanizm krańcowo różny od tego, który omawiany był przy okazji zdefektowania samoistnego a chemiczny charakter omawianej interakcji znajduje odzwierciedlenie w nazewnictwie – defekty powstające w jej wyniku nazywamy **defektami chemicznymi**.

Pojawiające się odstępstwo od stechiometrii niesie za sobą szereg konsekwencji. Najważniejszą z nich, jest zależność stężenia defektów zarówno od temperatury układu (podobnie jak w przypadku defektów samoistnych), jak i ciśnienia w nim panującego. Przykładowe zależności odstępstwa od stechiometrii od obu tych parametrów przedstawiono poniżej:



Rys. 4.1. Zależność odstępstwa od stechiometrii od temperatury i ciśnienia parcyjnego utleniacza dla wybranych związków jonowych.

Drugą istotną konsekwencją jest kinetyka procesu – ponieważ reakcja zachodzi na powierzchni kryształu, ustalenie się równowagi termodynamicznej w całej jego objętości (wyrównanie stężenia defektów) wymaga odpowiednich warunków procesu, ze względu na termicznie aktywowany charakter ruchliwości defektów (im wyższa temperatura, tym szybciej defekty mogą się poruszać, tym krótszy czas jest potrzebny na ustalenie się stanu równowagi). Wszystkie wymienione czynniki mają kluczowe znaczenie zarówno w kwestii właściwości transportowych i użytkowych tych materiałów, jak i w kwestii możliwości badania struktury defektów w tych związkach.

4.2. Zdefektowanie w związkach niestechiometrycznych

Związki niestechiometryczne możemy podzielić na dwie podstawowe grupy:

- **Związki z przewagą składnika elektrododatniego**
 - z nadmiarem metalu ($Me_{1+y}X$) - zawierają kationy międzywęzłowe
 - z niedomiarem utleniacza (MeX_{1-y}) - zawierają wakancje w podsieci anionowej
- **Związki z przewagą składnika elektroujemnego**
 - z niedomiarem metalu ($Me_{1-y}X$) - zawierają wakancje w podsieci kationowej
 - z nadmiarem utleniacza (MeX_{1+y}) - zawierają aniony międzywęzłowe

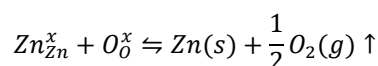
Należy tu podkreślić, że przedstawione typy zdefektowania nie wyczerpują wszystkich możliwych przypadków. Podobnie jak miało to miejsce przy zdefektowaniu samoistnym, również tutaj wszystkie rozważane przez nas równowagi mają charakter sprzężony, np. związek z rzeczywistym nadmiarem metalu może posiadać równocześnie wakancje kationowe, choć ich stężenie będzie oczywiście rzędy niższe niż dominujących kationów międzywęzłowych.

Zróbmy teraz przegląd poszczególnych podstawowych typów zdefektowań. **Przy rozpisywaniu reakcji zdefektowania, obowiązywać nas będą te same zasady co w przypadku zdefektowania samoistnego: stechiometryczny stosunek tworzących się węzłów sieci, zasada zachowania masy oraz zasada elektroobojętności.**

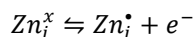
Związki typu $Me_{1+y}X$

Typowym związkiem z tej grupy jest ZnO. Tworzenie się w nim zdefektowania przebiega w następujących etapach:

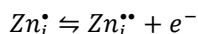
- W temperaturze powyżej 0 K, związek jest niestabilny i ulega częściowemu rozkładowi na swojej powierzchni, do cynku metalicznego i gazowego tlenu.



- W podwyższonej temperaturze, powstałe atomy cynku dyfundują w głąb sieci, zajmując w niej pozycje międzywęzłowe.
- Ponieważ proces przebiega w wysokiej temperaturze, możliwa jest jonizacja powstałych atomów międzywęzłowych (bo jest dość energii w układzie)..:

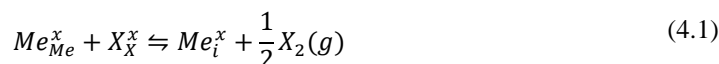


- ...a nawet podwójna jonizacja, jeśli temperatura jest wystarczająco wysoka:



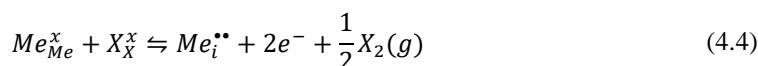
- W wyniku jonizacji powstały elektrony. Pozostają one w kryształach jako elektrony quasi-swobodne, dzięki czemu spełniony jest globalny warunek elektroobojętności.

W ogólnym przypadku, proces formowania się defektów w związkach typu $Me_{1+y}X$ można opisać równaniami:





lub w postaci zbiorczej:



Jak widać z równania (4.4), w wyniku zachodzącej reakcji, zarówno liczba kationowych jak i anionowych pozycji węzłowych ulega zmniejszeniu o 1 dla związku o rozważanej stechiometrii. Dodatkowo zwróćmy uwagę, że powstający atom/jednokrotnie zjonizowany kation międzywęzłowy spełnia w tym układzie rolę **donora elektronów** – w paśmie energii wzbronionych ZnO, defekty tego typu będą tworzyły dodatkowy stan energetyczny, poniżej dna pasma przewodnictwa. Z tego względu, jonizacja tego typu defektów będzie stosunkowo łatwa. Wrócimy do tego zagadnienia przy okazji omawiania samoistnego zdefektowania elektronowego.

Związki typu MeX_{1-y}

Przykładem związku należącego do tej grupy może być ZrO_{2-y}. W przypadku tej grupy, mechanizm tworzenia się defektu jest następujący:

- Jon utleniacza opuszcza swoją pozycję węzłową na powierzchni kryształu, zostawiając w nim jednak swoje elektrony. Jony łączą się w cząsteczki i przechodzą do fazy gazowej.
- W podsieci anionowej pozostaje luka po anionie, który uciekł.



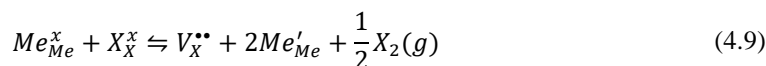
- W wakancji znajdują się elektrony, będące spuścizną po anionie. Przy odpowiednio wysokiej temperaturze, luka ta może ulec jonizacji tak samo jak zwykły atom. Ponieważ elektrony opuszczają miejsce które zajmowałyby w sieci idealnej, to nasza luka zyskuje względem takiej idealnej sieci dodatni ładunek:



Sumując równania (4.5)-(4.7) otrzymamy ogólne równanie reakcji tworzenia defektu w tego typu związku:



W tym przypadku, liczba węzłów sieci nie ulega zmianie. Podobnie jak atom/kation międzywęzłowy w poprzednim przypadku, wakancje tlenowa będzie tutaj spełniała rolę donora elektronów. Rozpisując reakcje (4.8), zakładamy, że tworzące się w jej wyniku elektrony są zdelokalizowane w paśmie przewodnictwa. Istnieje jednak możliwość, zwłaszcza w związkach w których kation może przyjmować różne stopnie utlenienia (np. związki metali przejściowych), że tworzący się elektron jest zlokalizowany na węzłowym kationie. W takiej sytuacji, równanie (4.8) przyjmie postać:



Taki zapis oznacza, że w miarę wzrostu niestechiometrii coraz większa część kationów będzie zmieniała stopień utlenienia z +2 na +1. W większości przypadków jednak, na zajęciach będziemy rozważali przypadek tworzenia się elektronów zdelokalizowanych.

Biorąc pod uwagę, że zarówno w przypadku nadmiaru kationów jak i niedomiaru utleniacza, tworzące się defekty mają charakter donatorów elektronowych i w wyniku reakcji zdefektowania powstają nam elektrony, materiały cechujące się tego typu zdefektowaniami będą wykazywały właściwości **półprzewodników typu n**.

Związki typu $Me_{1-y}X$

Do tej grupy związków zaliczyć możemy np. NiO. Mechanizm powstawania defektów w tego typu strukturach jest nieco bardziej skomplikowany:

- W pierwszej kolejności zachodzi adsorpcja **cząstek** składnika elektroujemnego z fazy gazowej na powierzchni niezdefektowanego kryształu
- Zaadsorbowane cząstki pobierają z sieci krystalicznej elektrony, co umożliwia ich rozpad na pojedyncze atomy.
- Atomy ulegają zjonizowaniu, a następnie chemisorpcji na odpowiednich centrach aktywnych sieci krystalicznej.
- Ponieważ część elektronów została "wyciągnięta" ze środka kryształu, konieczne jest powstanie wewnątrz kryształu defektów, które umożliwiają zbalansowanie ładunku - dziur elektronowych.
- Część kationów z wnętrza materiału dyfunduje w stronę powierzchni, gdzie łączy się ze świeżo przyłączonymi anionami. W rezultacie we wnętrzu kryształu tworzą się wakancje kationowe, podczas gdy na jego powierzchni sieć krystaliczna ulega nadbudowaniu. Ładunek powstałych wakancji kationowych jest równoważony w układzie poprzez ładunek dziur elektronowych.

Mimo mnogości zachodzących procesów, zdefektowanie to możemy opisać równie prostymi równaniami jak w poprzednich przypadkach:

$$\frac{1}{2}X_2(g) \rightleftharpoons V_{Me}^x + X_X^x \quad (4.10)$$

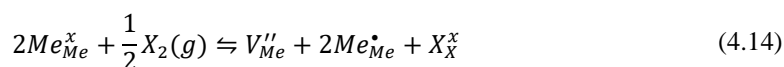
$$V_{Me}^x \rightleftharpoons V'_{Me} + h^\bullet \quad (4.11)$$

$$V'_{Me} \rightleftharpoons V''_{Me} + h^\bullet \quad (4.12)$$

Sumarycznie możemy napisać:

$$\frac{1}{2}X_2(g) \rightleftharpoons V''_{Me} + 2h^\bullet + X_X^x \quad (4.13)$$

Jak widać z (4.13), reakcja tego typu wiąże się z powstaniem ekwiwalentnej liczby pozycji węzłowych w obu podsięciach. Z punktu widzenia teorii pasmowej, luka kationowa będzie spełniała rolę **akceptora**, tworząc pasmo w okolicy wierzchołka pasma podstawowego. Dzięki temu elektrony z tego drugiego mogą stosunkowo łatwo przechodzić do pasma akceptorowego, pozostawiając w paśmie przewodnictwa dziury elektronowe. Dziury te mogą się poruszać w kryształach podobnie jak zdelokalizowane elektrony, a materiał będzie wykazywał na skutek tego właściwości **półprzewodnika typu p**. Podobnie jednak jak w poprzednim przypadku, również tutaj możemy mówić o lokalizowaniu się tworzących się defektów elektronowych na jonach sieci:



Taki zapis oznacza, że część kationów będzie ulegała utlenieniu ze stopnia +2 do stopnia +3. Analogicznie jak poprzednio, również w tym przypadku na zajęciach będziemy jednak rozważać przede wszystkim sytuację z równania (4.13).

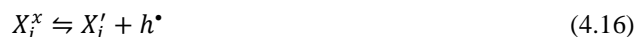
Związki typu MeX_{1+y}

Przykładem tego typu związku może być TiO. Należy tu zauważyć, że tego typu zdefektowanie jest stosunkowo rzadkie, ze względu na bardzo niekorzystny energetycznie proces wbudowywania dużych anionów w pozycje międzywęzłowe. Mechanizm powstawania defektów jest tu podobny jak poprzednio, różnice pojawiają się dopiero po etapie, w którym powstają aniony utleniacza:

- Powstałe aniony zostają wciągnięte przez pole elektrostatyczne w głąb przestrzeni międzywęzłowych, a następnie rozprzestrzeniają się w kryształach ruchem dyfuzyjnym:

$$\frac{1}{2}X_2(g) \rightleftharpoons X_i^x \quad (4.15)$$

- Aniony międzywęzłowe mają ładunek ujemny, zatem ulegają asocjacji z dziurami elektronowymi tworząc obojętne kompleksy
- W miarę wzrostu temperatury kompleksy te ulegają stopniowej jonizacji:



Podobnie jak poprzednio, możemy zapisać równanie sumaryczne:



W tym przypadku nie powstają żadne dodatkowe pozycje sieciowe. Podobnie jak wakancja kationowa, anion międzywęzłowy będzie spełniał rolę **akceptora**, a materiał będzie wykazywał właściwości **półprzewodnika typu p**.

Samoistne zdefektowanie elektronowe

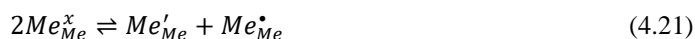
Zarówno w związkach stechiometrycznych jak i niestechiometrycznych, występuje jeszcze jeden typ zdefektowania - wspomniane w poprzednim opracowaniu samoistne zdefektowanie elektronowe. Opisuje je równanie:



Proces ten polega na przechodzeniu elektronów z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa: czyli elektron ze stanu związanego ("zero"), nabiera energii i staje się elektronem quasi-swobodnym. Równocześnie w celu zachowania ładunku powstaje dziura elektronowa. Z reguły dla elektronów nie jest wymagane stosowanie prawa zachowania masy, jednak jest to oczywiście możliwe:



Gdzie indeksy v i c opisują odpowiednio położenie w paśmie podstawowym i przewodnictwa. Również w tym przypadku może występować lokalizacja tych defektów na danych jonach, np.:



Trzeba jednak pamiętać, że reakcja (4.19) opisuje przerzucenie elektronu z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa, co jest jednoznaczne z pokonaniem całej szerokości pasma energii wzbronionych, a zatem z większym wydatkiem energetycznym niż np. przerzucenie elektronu z pasma podstawowego do akceptorowego, czy z pasma donorowego do pasma przewodnictwa. Z tego względu udział reakcji (4.19) w procesie powstawania zdelokalizowanych defektów elektronowych w materiałach jest z reguły znikomo mały i jeśli już, zaczyna odgrywać rolę dopiero w wysokich temperaturach.

4.3. Równowagi defektowe

W przypadku równowag defektowych dla defektów chemicznych, obowiązują te same zasady co dla poznanych już defektów samoistnych. Jedyną **różnicą w wyrażeniach na stałą równowagi reakcji, będzie obecność członu związanego z ciśnieniem parcjalnemu gazu** biorącego udział w reakcji. Zapiszmy teraz stałe równowagi reakcji dla związku typu MeX dla wszystkich typów zdefektowań:

Związki typu Me_{1+y}X (4.4):

$$K_1 = [Me_i^\bullet][e^-]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (4.22)$$

Związki typu MeX_{1-y} (4.8):

$$K_2 = [V_x^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (4.23)$$

Związki typu Me_{1-y}X (4.13):

$$K_3 = [V_{Me}''][h^\bullet]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

Związki typu MeX_{1+y} (4.18):

$$K_4 = [X_i''] [h^\bullet]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.25)$$

Samoistne zdefektowanie elektronowe (4.19):

$$K_e = [e^-][h^\bullet] \quad (4.26)$$

Numeracja stałych zdefektowania chemicznego nie podlega żadnej konwencji – numerujemy tak, jak w danej sytuacji jest to dla nas wygodne.

Przedstawiony powyżej zapis stałych równowagi reakcji uwzględnia pewne uproszczenia. Dodatkowo, podobnie jak w przypadku zdefektowania samoistnego, również tutaj stałe równowagi reakcji będą miały podłoże *stricte* termodynamiczne. Rozważmy następujący przykład:

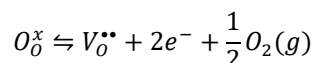
Przykład 4.1.

Rozważ przypadek tlenku o niestechiometrii MeO_{2-y}. Wyprowadź wzór na stężenie wakancji tlenowych oraz elektronów (zarówno zlokalizowanych jak i zdelokalizowanych), wyraż je korzystając z entalpii i entropii tworzenia defektu.

Rozwiązanie:

a) elektrony zdelokalizowane

Równaniem reakcji jest równanie (4.8):



Warto zwrócić uwagę, że ponieważ w tej reakcji nie tworzą się węzły sieci, to postać tego równania nie zależy od stechiometrii tlenku.

Warunek elektroobojętności:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e^-]$$

Stała równowagi reakcji:

$$K = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][e^-]^2}{[O_O^x]} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Przy relatywnie niskim stężeniu defektów, możemy założyć, że obsadzenie węzłów podsiatki tlenowej jest pełne, a zatem $[O_O^x] = 1$. Nasze równanie na stałą równowagi reakcji przyjmie zatem postać z równania (4.23):

$$K = [V_O^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Podstawiając z warunku elektroobojętności:

$$K = 2[V_O^{\bullet\bullet}]^3 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{[e^-]^3}{2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

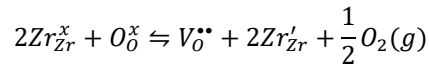
Zatem:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{K}{2} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}} = \sqrt[3]{0.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} = \sqrt[3]{0.5} \exp\left(\frac{\Delta S}{3R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{3RT}\right) p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

$$[e^-] = \sqrt[3]{2K} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} = \sqrt[3]{2} \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} = \sqrt[3]{2} \exp\left(\frac{\Delta S}{3R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{3RT}\right) p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

b) elektrony zdelokalizowane:

Korzystamy z równania (4.9):



Warunek elektroobojętności:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Zr'_{Zr}]$$

Stała równowagi reakcji:

$$K = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Zr'_{Zr}]^2}{[O_O^x][Zr_{Zr}^x]^2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Podobnie jak poprzednio zakładamy niskie stężenie defektów, a zatem przy niemal pełnym obsadzeniu pozycji węzłowych $[Zr'_{Zr}] = [O_O^x] = 1$ (pamiętamy, że stężenia mają wymiar ułamka molowego):

$$K = [V_O^{\bullet\bullet}][Zr'_{Zr}]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Reszta rozwiązania przebiega w sposób analogiczny jak w podpunkcie a).

Szczególnym przypadkiem stałej równowagi reakcji jest stała dla reakcji samoistnego zdefektowania elektronowego. Jak powiedzieliśmy poprzednio, w tej reakcji elektrony z pasma podstawowego przechodzą do pasma przewodnictwa, pokonując przerwę energetyczną E_g . Ten ostatni parametr, jest jedyną z najważniejszych wielkości w fizyce ciała stałego i w dużej mierze definiuje charakter przewodnictwa materiału. Równanie (4.26) możemy zatem zapisać jako:

$$K_e = [e^-][h^*] = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (4.27)$$

gdzie: $[e^-]$, $[h^*]$ - stężenie quasi-swobodnych elektronów i dziur odpowiednio w paśmie przewodnictwa i paśmie podstawowym, N_c i N_v - efektywne gęstości stanów na granicach obu pasm. Przy założeniu, że samoistne zdefektowanie elektronowe jest głównym źródłem defektów elektronowych w układzie, otrzymujemy:

$$[e^-] = [h^*] = \sqrt{K_e} = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2RT}\right) \quad (4.28)$$

Przykładem związków, w których samoistne zdefektowanie elektronowe odgrywa wiodącą rolę w zakresie wysokich temperatur, mogą być Fe_2O_3 oraz Cr_2O_4 .

Zastanówmy się teraz, co tak naprawdę jest nam potrzebne aby obliczyć stężenia poszczególnych defektów. Ponieważ mamy 6 niewiadomych (bo mamy 6 typów defektów), potrzebne nam będzie 6 równań – mogą to być równania (4.22)-(4.26) oraz równanie przedstawiające warunek elektroobojętności:

$$2[Me_i^{\bullet\bullet}] - 2[V''_{Me}] + 2[V_X^{\bullet\bullet}] - 2[X_i'''] + [h^*] - [e^-] = 0 \quad (4.29)$$

Podobnie jak dla defektów samoistnych, przyjęcie odpowiednich założeń pozwoli nam na znaczące uproszczenie równania (4.29).

Przykład 4.2.

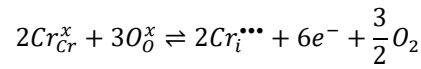
Zapisz reakcje zdefektowania, stałe równowagi reakcji, ogólny warunek elektroobojętności oraz skrócony warunek elektroobojętności dla Cr_2O_3 , zakładając:

- Nadmiar metalu ($Me_{n+y}X_m$)
- Niedobór utleniacza (Me_nX_{m-y})
- Niedobór metalu ($Me_{n-y}X_m$)
- Nadmiar utleniacza (Me_nX_{m+y})

Rozwiązanie:

Ogólny warunek elektroobojętności: $3[Cr_i^{***}] - 3[V_{Cr}'''] + 2[V_O^{**}] - 2[O_i''] + [h^*] - [e^-] = 0$

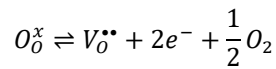
- $Cr_{2+y}O_3$



$$K_1 = [Cr_i^{***}]^2 [e^-]^6 p_{O_2}^{3/2}$$

$$3[Cr_i^{***}] - [e^-] = 0$$

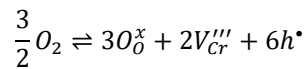
- Cr_2O_{3-y}



$$K_2 = [V_O^{**}] [e^-]^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$$2[V_O^{**}] - [e^-] = 0$$

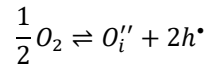
- $Cr_{2-y}O_3$



$$K_3 = [V_{Cr}''']^2 [h^*]^6 p^{-3/2}$$

$$-3[V_{Cr}'''] + [h^*] = 0$$

- Cr_2O_{3+y}



$$K_4 = [O_i''] [h^*]^2 p^{-1/2}$$

$$-2[O_i''] + [h^*] = 0$$

Zwróćmy uwagę na przypadek nadmiaru i niedomiaru kationów – zgodnie z tym co powiedzieliśmy wcześniej, w obu wypadkach konieczne jest uwzględnienie stosunku stechiometrycznego węzłów kationowych i anionowych.

Przykład 4.3.

Znajdź zależność stężenia elektronów oraz defektów jonowych od ciśnienia dla związku typu $Me_{1+y}X$. Rozważ przypadek zarówno niskiej temperatury (jednokrotna jonizacja) jak i wysokiej (dwukrotna jonizacja).

Rozwiązanie:

Rozpatrujemy reakcje opisane równaniami (4.1) - (4.3). Zapiszmy na początek stałe równowagi dla każdego z nich:

$$K_{4.1} = [Me_i^x] p_{X_2}^{1/2}$$

$$K_{4.2} = \frac{[Me_i^*][e^-]}{[Me_i]}$$

$$K_{4.3} = \frac{[Me_i^{**}][e^-]}{[Me_i^*]}$$

Po przekształceniach otrzymamy:

$$[Me_i^x] = K_{4.1} p_{X_2}^{-1/2}$$

$$[Me_i^*] = K_{4.2} \frac{[Me_i]}{[e^-]} = K_{4.1} K_{4.2} \frac{1}{[e^-]} p_{X_2}^{-1/2}$$

$$[Me_i^{**}] = K_{4.3} \frac{[Me_i^*]}{[e^-]} = K_{4.3} K_{4.2} K_{4.1} \frac{1}{[e^-]^2} p_{X_2}^{-1/2}$$

Teraz musimy powiązać stężenie elektronów ze stężeniem jonów metalu. Ponieważ mamy tak naprawdę 3 dominujące typy defektów: Me_i^\bullet , $Me_i^{\bullet\bullet}$ i e^- , w warunku elektroobojętności możemy pominąć wszystkie pozostałe typy defektów. W rezultacie:

$$[e^-] = [Me_i^\bullet] + 2[Me_i^{\bullet\bullet}]$$

Podstawiając do warunku elektroobojętności wyrażenia na stężenie poszczególnych jonów międzywęzłowych otrzymamy:

$$[e^-] = K_{4.1}K_{4.2} \frac{1}{[e^-]p_{X_2}^{1/2}} + 2K_{4.3}K_{4.2}K_{4.1} \frac{1}{[e^-]^2 p_{X_2}^{1/2}}$$

co po przekształceniu możemy zapisać jako:

$$[e^-]^3 = K_{4.1}K_{4.2}p_{X_2}^{-1/2} ([e^-] + 2K_{4.3})$$

W niskiej temperaturze, bardzo mała ilość jonów Me_i^\bullet uzyska wystarczającą energię, aby podwyższyć swój stopień jonizacji. Jest to równoznaczne ze stwierdzeniem, że wartość stałej równowagowej reakcji $K_{4.3}$ jest bardzo mała. Pozwala to nam założyć, iż warunek $[e^-] \gg 2K_{4.3}$ co prowadzi do wyrażenia:

$$[e^-] = \sqrt{K_{4.1}K_{4.2}p_{X_2}^{-1/4}}$$

W wysokiej temperaturze, mamy do czynienia z sytuacją przeciwną: reakcja (4.3) będzie zachodziła z dużą szybkością, czyli $[e^-] \ll 2K_{4.3}$. Wtedy stężenie elektronów przyjmie postać:

$$[e^-] = \sqrt[3]{2K_{4.3}K_{4.2}K_{4.1}p_{X_2}^{-1/6}}$$

Widzimy, że w zależności od stopnia jonizacji defektów jonowych, zależność stężenia quasi-swobodnych elektronów od ciśnienia parcjalego utleniacza będzie wyrażała się w potęgze z przedziału -1/4 do -1/6, przyjmując pośrednie wartości dla stanów pośrednich.

Rozwiązując ten sam zestaw równań względem stężenia defektów jonowych, otrzymamy następujące wyniki:

a) dominują defekty niezjonizowane: $[Me_i^x] \gg [Me_i^\bullet] + 2[Me_i^{\bullet\bullet}]$:

$$[Me_i^x] = K_{4.1} p_{X_2}^{-1/2}$$

b) dominują defekty jednokrotnie zjonizowane: $[Me_i^\bullet] \gg [Me_i^x] + 2[Me_i^{\bullet\bullet}]$:

dostajemy układ równań:

$$\begin{cases} [Me_i^\bullet] = K_{4.1}K_{4.2} \frac{1}{[e^-]p_{X_2}^{-1/2}} \rightarrow [Me_i^\bullet]^2 = K_{4.1}K_{4.2}p_{X_2}^{-1/2} \rightarrow [Me_i^\bullet] = \sqrt{K_{4.1}K_{4.2}p_{X_2}^{-1/4}} \\ [e^-] = [Me_i^\bullet] \end{cases}$$

c) dominują efekty dwukrotnie zjonizowane $[Me_i^{\bullet\bullet}] \gg [Me_i^x] + [Me_i^\bullet]$:

dostajemy układ równań:

$$\begin{cases} [Me_i^{\bullet\bullet}] = K_{4.3}K_{4.2}K_{4.1} \frac{1}{[e^-]^2 p_{X_2}^{-1/2}} \rightarrow 4[Me_i^{\bullet\bullet}]^3 = K_{4.3}K_{4.2}K_{4.1}p_{X_2}^{-1/2} \rightarrow [Me_i^{\bullet\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{1}{4}K_{4.3}K_{4.2}K_{4.1}p_{X_2}^{-1/6}} \\ [e^-] = 2[Me_i^{\bullet\bullet}] \end{cases}$$

Analogiczny jakościowo wynik dostaniemy stosując nieco uproszczone podejście, nie uwzględniające stałych reakcji zjonizowania na poszczególnych jego stopniach (patrz – wykład):

a) dominują defekty niezjonizowane: $Me_{Me}^x + X_X^x \rightleftharpoons Me_i^x + \frac{1}{2}X_2(g)$:

$$K_1 = [Me_i^x]p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow [Me_i^x] = K_1 p_{X_2}^{-1/2}$$

b) dominują defekty jednokrotnie zjonizowane: $Me_{Me}^x + X_X^x \rightleftharpoons Me_i^\bullet + e^- + \frac{1}{2}X_2(g)$

dostajemy układ równań:

$$\begin{cases} K_2 = [Me_i^\bullet][e^-]p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow [Me_i^\bullet] = \frac{K_2}{[e^-]}p_{X_2}^{-1/2} \rightarrow [Me_i^\bullet]^2 = K_2p_{X_2}^{-1/2} \rightarrow [Me_i^\bullet] = \sqrt{K_2p_{X_2}^{-1/4}} \\ [e^-] = [Me_i^\bullet] \end{cases}$$

c) dominują efekty dwukrotnie zjonizowane: $Me_{Me}^x + X_X^x \rightleftharpoons Me_i^{**} + 2e^- + \frac{1}{2}X_2(g)$

dostajemy układ równań:

$$\begin{cases} K_3 = [Me_i^{**}][e^-]^2p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow [Me_i^{**}] = \frac{K_3}{[e^-]^2}p_{X_2}^{-1/2} \rightarrow 4[Me_i^{**}]^3 = K_3p_{X_2}^{-1/2} \rightarrow [Me_i^{**}] = \sqrt[3]{\frac{1}{4}K_3p_{X_2}^{-1/6}} \\ [e^-] = 2[Me_i^{**}] \end{cases}$$

Widzimy, że niezależnie od przyjętych uproszczeń wynik nie ulega zmianie. W przypadku defektów jonowych, w zależności od stopnia ich zjonizowania, zależność ich stężenia od ciśnienia parcjalnego tlenu będzie się wyrażała w potęgze z przedziału $-1/2$ do $-1/6$. Ma to ogromne znaczenie z punktu widzenia eksperymentu, pozwala bowiem na łatwe określenie który typ zjonizowania dominuje w związku w danych warunkach. Innym istotnym wnioskiem jest to, że **dla związku typu $Me_{1+y}X$ stężenie zarówno defektów jonowych jak i elektronowych maleje ze wzrostem ciśnienia utleniacza**. Podobne rozważania, z odpowiednio różnymi wynikami, możemy przeprowadzić również dla związków o innym typie odstępstwa od stechiometrii.

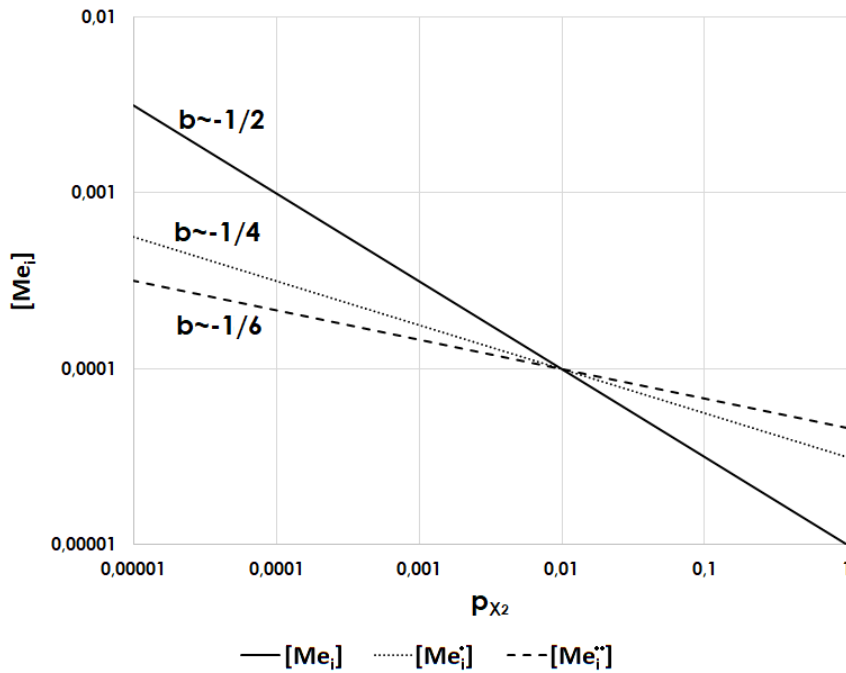
Aby ułatwić prezentację tego typu wyników, powszechnie stosuje się tzw. **wykres Brouwera**, będący podwójnie logarymicznym układem typu $\log[defekt] = f(\log[p_{O_2}])$. Przeanalizujmy teraz wyniki dla defektów jonowych z poprzedniego przykładu:

$$\begin{aligned} [Me_i^{**}] &= \sqrt[3]{\frac{1}{4}K_3p_{X_2}^{-1/6}} \\ [Me_i^\bullet] &= \sqrt{K_2p_{X_2}^{-1/4}} \\ [Me_i^x] &= K_1p_{X_2}^{-1/2} \end{aligned}$$

Logarytmując obustronnie te równania otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \log[Me_i^{**}] &= \frac{1}{3}\log K_3 - \frac{1}{6}\log p_{X_2} \\ \log[Me_i^\bullet] &= \frac{1}{2}\log K_2 - \frac{1}{4}\log p_{X_2} \\ \log[Me_i^x] &= \log K_1 - \frac{1}{2}\log p_{X_2} \end{aligned}$$

Widzimy, że tego typu operacja prowadzi do równań liniowych o postaci: $y = a + bx$, gdzie $x = \log p_{X_2}$. Przedstawiając te równania w postaci graficznej otrzymujemy:



Rys. 4.2. Schematyczny wykres Brouwera dla międzywęzłowych kationów w związku typu $Me_{1+y}X$, w zależności od stopnia ich jonizacji.

Diagram Brouwera przedstawia zależność stężenia defektu od ciśnienia parcjalego utleniacza. Co jednak z zależnością temperaturową? Wykorzystajmy ponownie wynik z przykładu 4.2:

$$[Me_i^{••}] = \sqrt[3]{\frac{1}{4}K_3 p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \left(\frac{-\Delta G^0}{RT} \right)^{\frac{1}{3}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \exp\left(\frac{\Delta S}{3R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H}{3RT}\right) p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}}$$

Zlogarytmujmy obustronnie logarytmem naturalnym:

$$\ln[Me_i^{••}] = \frac{1}{3} \ln \frac{1}{4} - \frac{1}{6} \ln p_{X_2} + \frac{\Delta S}{3R} - \frac{\Delta H}{3RT}$$

Ponownie dostajemy zależność typu $y = a + bx$, gdzie $x = \frac{1}{T}$. Analogiczne rozumowanie możemy również przeprowadzić dla defektów elektronowych. Współczynnik $b = -\frac{\Delta H}{const \cdot R}$ będzie miał wartość zawsze ujemną, a to oznacza, że stężenie defektów obu typów, wraz z temperaturą będzie rosło. **Twierdzenie to jest prawdziwe dla wszystkich typów niestechiometrii.**

Analogicznie jak w przypadku defektów samoistnych, również dla defektów chemicznych wszystkie typy zdefektowań występują jednocześnie (przy czym któryś z typów zdefektowania dominuje). Co więcej, występują one równocześnie ze zdefektowaniem samoistnym. Oznacza to, iż dla dowolnej reakcji tworzenia defektów chemicznych, możemy podać 9 stałych równowagowych, sprzężonych ze sobą.

Podajmy teraz przykładowe związki pomiędzy poszczególnymi stałymi (dla stechiometrii MeO):

$$K_1 K_3 = K_e^2 K_F \quad (4.30)$$

$$K_2 K_4 = K_e^2 K_{aF} \quad (4.31)$$

$$K_2 K_3 = K_e^2 K_S \quad (4.32)$$

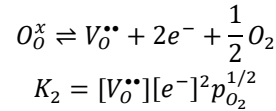
$$K_1 K_4 = K_e^2 K_{aS} \quad (4.33)$$

Możemy teraz te sprzężenia wykorzystać, aby obliczać stężenia wszystkich, a nie tylko dominujących defektów. Rozważmy następujący przykład:

Przykład 4.4.

Wiedząc, że tlenek cyrkonu charakteryzuje niedobór atomów utleniacza (ZrO_{2-y}), wyprowadź zależności na stężenia wszystkich typów defektów ($[V_O^{\bullet\bullet}]$, $[e^-]$, $[Zr_i^{4\bullet}]$, $[h^\bullet]$, $[O_O'']$, $[V_{Zr}^{4'}]$) w postaci funkcji ciśnienia tlenu. Znane są wartości wszystkich stałych równowagowych reakcji zdefektowania ($K_1, K_2, K_3, K_4, K_F, K_F', K_S, K_S', K_e$)

Rozwiązanie:



Warunek elektroobojętności:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] - [e^-] = 0 \Rightarrow [e^-] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

po podstawieniu:

$$K_2 = 4[V_O^{\bullet\bullet}]^3 p_{O_2}^{1/2} \Rightarrow [V_O^{\bullet\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{K_2}{4} p_{O_2}^{-1/6}}$$
$$[e^-] = \sqrt[3]{2K_2} p_{O_2}^{-1/6} \Rightarrow [h^\bullet] = \frac{K_e}{[e^-]} = \frac{K_e}{\sqrt[3]{2K_2}} p_{O_2}^{1/6}$$
$$[O_O''] = \frac{K_{aF}}{[V_O^{\bullet\bullet}]} = \frac{K_{aF}}{\sqrt[3]{\frac{K_2}{4}}} p_{O_2}^{1/6} = \frac{K_2 K_4}{K_e^2 \sqrt[3]{\frac{K_2}{4}}} p_{O_2}^{1/6}$$
$$K_S = [V_O^{\bullet\bullet}]^2 [V_{Zr}^{4'}] \Rightarrow [V_{Zr}^{4'}] = \frac{K_S}{[V_O^{\bullet\bullet}]^2} = \frac{K_S}{\left(\frac{K_2}{4}\right)^{2/3}} p_{O_2}^{1/3} = \frac{K_2^2 K_3}{K_e^4 \left(\frac{K_2}{4}\right)^{2/3}} p_{O_2}^{1/3}$$
$$[Zr_i^{4\bullet}] = \frac{K_F}{\frac{K_S}{\left(\frac{K_2}{4}\right)^{2/3}}} = \frac{K_1 K_3 K_e^4 \left(\frac{K_2}{4}\right)^{2/3}}{K_2^2 K_3} p_{O_2}^{-1/3}$$

Ważna uwaga – w przypadku defektów nie będących defektami dominującymi w układzie, tego typu postępowanie, czyli jednoczesne wykorzystanie uproszczonego warunku elektroobojętności i „sięganie” do tych defektów poprzez stałe sprzężone, będzie obciążone dość dużym błędem i wyniki należy traktować jakościowo a nie ilościowo.

Teraz warto zadać pytanie - co z tego wszystkiego wynika? Znajomość równowag defektowych jest kluczowa dla określenia zależności stężenia poszczególnych defektów od ciśnienia. Stężenie defektów natomiast, wpływa bezpośrednio na własności transportowe ciał stałych, często w szerszym stopniu niż mogłoby się wydawać na pierwszy rzut oka, bowiem w pierwszym przybliżeniu **przewodnictwo elektryczne proporcjonalne jest do iloczynu stężenia nośnika ładunku (czyli naszych defektów) i ich ruchliwości**. Co więcej, zgodnie z tym co powiedzieliśmy, **powstawanie defektów w kryształach prowadzi do powstawania nowych poziomów energetycznych w strukturze pasmowej materiału**, co prowadzi do powstawania materiałów półprzewodnikowych typu *n* i *p*, będących podstawą współczesnych technologii elektronicznych. W tym przypadku znajomość zależności defektów elektronowych od ciśnienia, umożliwi kontrolę typu półprzewodnika a nawet, co pokazemy sobie na kolejnych zajęciach, jego zmianę.