

6. Domieszki

Do tej pory omawialiśmy zdefektowanie samoistne i chemiczne w obrębie układów jonowych typu Me_mX_n , pokazując, że warunki panujące w układzie mogą mieć przemożny wpływ na chemię defektów, a co za tym idzie na właściwości tych związków. Jednak z aplikacyjnego punktu widzenia, nie zawsze mamy możliwość dostosowywania warunków układu do zakresów umożliwiających nam wykorzystywanie tych zjawisk. W tej sytuacji, najbardziej efektywnym sposobem na modyfikację, a nawet projektowanie chemii defektów, **jest stosowanie domieszek, czyli wprowadzanie do układu jonów lub atomów obcych substancji.**

Domieszkowanie możemy przeprowadzać na dwa podstawowe sposoby, w zależności od pozycji w której domieszka jest wbudowywana w kryształ:

- Węzłowe (substytucyjne) – jon/atom domieszki wbudowuje się w określone pozycje węzłowe sieci.
- Międzywęzłowe – jon/atom domieszki wbudowuje się w pozycje międzywęzłowe sieci.

Oba typy domieszkowania będą miały rozmaite konsekwencje dla struktury i właściwości materiału. W przypadku domieszek węzłowych, często wchodzimy w obszar tworzenia się **roztworów stałych**, podlegających empirycznym zasadom **Hume-Rothery’ego**:

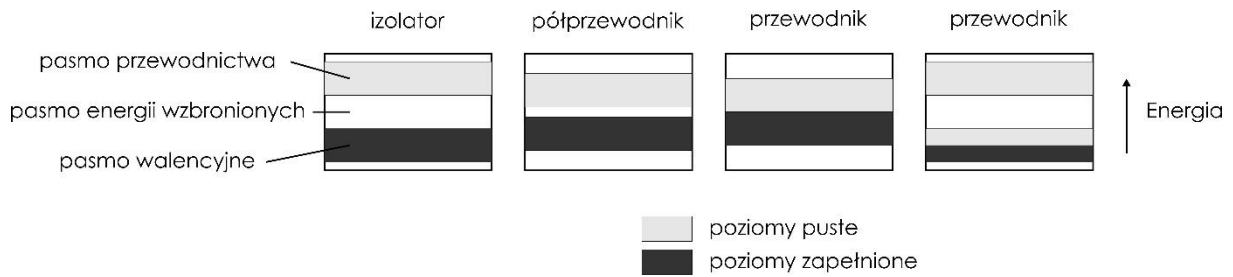
- Promień atomowy/domieszki powinien się mieścić w zakresie +/-15% w stosunku do atomu/jonu węzłowego
- Zbliżone struktury krystaliczne
- Brak chemicznej reaktywności

Należy tu zauważyć, że reguły te można sformułować na szereg różnych sposobów i ich treść zależy od tego, czy rozważamy związki metaliczne czy jonowe. W przypadku domieszkowania międzywęzłowego, praktycznie zawsze wprowadzana domieszka musi cechować się znacznie mniejszym promieniem atomowym/jonowym, ze względu na energetyczną opłacalność całego procesu.

Szczególnym przypadkiem domieszki, jest domieszka aliowalentna, czyli cechująca się inną walencyjnością niż zastępowany przez nią jon. Tego typu domieszka będzie istotnie wpływała na warunek elektroobojętności w kryształach a także na jego strukturę pasmową. Z tego powodu, wprowadzanie tego typu domieszek jest jednym z najważniejszych sposobów znanych inżynierii materiałowej, pozwalających na modyfikację funkcjonalnych właściwości materiału.

6.1. Wpływ domieszek na strukturę pasmową

Tak jak już powiedzieliśmy, wprowadzanie domieszek pozwala na modyfikację struktury pasmowej materiałów. W dużym uproszczeniu, teoria pasmowa zakłada, że występujące w kryształach dozwolone wartości energii elektronów tworzą pasma. W podstawowym przypadku rozróżniamy pasmo walencyjne, cechujące się najniższymi energiami, pasmo przewodnictwa, w którym możliwy jest ruch elektronów quasi-swobodnych oraz rozdzielającą je przerwę energetyczną E_g . Podstawowy podział materiałów ze względu na strukturę pasmową przedstawiony jest na Rys. 6.1. Pod kątem dalszej analizy, skupiać będziemy się praktycznie wyłącznie na materiałach półprzewodnikowych, które z punktu widzenia właściwości transportowych, mają największe znaczenie dla szeroko pojmowanych związków jonowych.



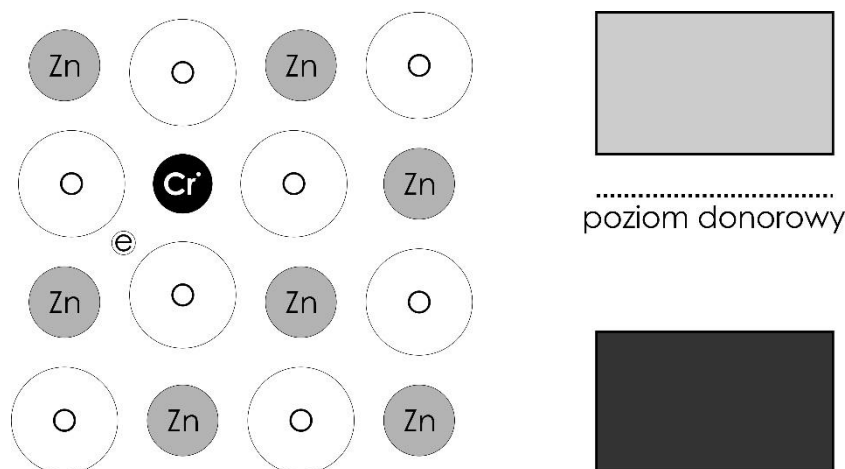
Rys. 6.1. Podział materiałów ze względu na strukturę pasmową

Dla kryształu znajdującego się w temperaturze 0 K możemy określić tzw. energię Fermiego, czyli energię najwyższego obsadzonego stanu elektronowego. Przewodność półprzewodnika samoistnego w 0 K wynosi zero - wszystkie poziomy elektronowe w paśmie walencyjnym są obsadzone, natomiast w paśmie przewodnictwa wszystkie poziomy są wolne. Jeśli zaczniemy teraz nasz układ podgrzewać - czyli dostarczać energii - to elektrony z pasma walencyjnego będą mogły nabrać wystarczającej energii żeby przeskoczyć do pasma przewodnictwa, gdzie mogą się swobodnie poruszać. **Im wyższa będzie ta temperatura, tym więcej elektronów przejdzie do pasma przewodnictwa i tym lepsze będzie przewodnictwo elektryczne materialu (prawdziwe tylko dla półprzewodnika, w przypadku metali obserwujemy odwrotną zależność – im wyższa temperatura, tym gorsze przewodnictwo).** Jednocześnie w miarę opuszczania przez elektrony poziomów energetycznych w paśmie walencyjnym, na ich miejscu będą się w nim tworzyły dziury elektronowe, których ruch również jest możliwy.

Często jednak czyste kryształy półprzewodników często cechuje zbyt mała ilość elektronów przewodnictwa, a co za tym idzie niskie przewodnictwo, będące proporcjonalne do iloczynu nośników i ich ruchliwości. Sytuację tę można zmienić poprzez stosowanie domieszek, np. wprowadzając do czystego krzemu atomy boru w proporcji 1 atom B na 10^5 atomów Si, poprawimy przewodnictwo tego drugiego 1000 razy. Należy tu zauważyć, że chociaż jako przykładu używamy czystego półmetal a nie związku jonowego, to w tych drugich będziemy obserwować analogiczne efekty. Co więcej, będą one obejmowały nie tylko związki stechiometryczne, ale co ważniejsze także niestechiometryczne, choć poziom komplikacji chemii defektów będzie w tym przypadku znacząco wyższy.

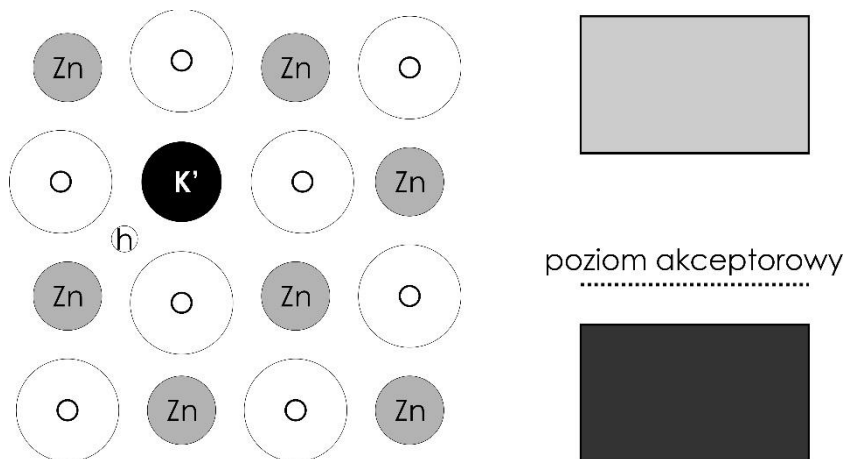
Półprzewodniki domieszkowane/niestechiometryczne możemy podzielić na dwie podstawowe kategorie:

- **typ n** - otrzymujemy, gdy do kryształu zostaje wprowadzony nadmiarowy elektron. Ma to miejsce, gdy wprowadzamy jon substancji o wyższej wartościowości, który zajmując miejsce w sieci, wymusza konieczność powstania elektronu kompensującego jego nadmiarowy ładunek dodatni. W wyniku tego powstaje w kryształce **dodatkowy poziom energetyczny, zwany poziomem donorowym** (bo atom domieszki, czyli donator "dostarcza" dodatkowy elektron):



Rys. 6.2. Tworzenie się poziomu donorowego w półprzewodniku typu n

- **typ p** - otrzymujemy, gdy w kryształzie zostanie wygenerowana nadmiarowa dziura elektronowa. Ma to miejsce, gdy wprowadzamy jon substancji o niższej wartościowości, który zajmując miejsce w sieci wymusza konieczność powstania dziury elektronowej kompensującej jego ujemny ładunek. W wyniku tego powstaje w kryształzie **dotychczasowy poziom energetyczny, zwany poziomem akceptorowym** (bo atom domieszki, czyli akceptor "wchłania" dodatkowy elektron):



Rys. 6.3. Tworzenie się poziomu akceptorowego w półprzewodniku typu p

Obecność dodatkowych pasm energetycznych ułatwia wzbudzenie elektronów do pasma przewodnictwa (muszą wykonywać "mniejsze" skoki energetyczne), co z kolei będzie drastycznie zmieniało właściwości elektryczne materiału. Jak zobaczymy jednak później, kompensacja ładunku nie będzie musiała zachodzić tylko i wyłącznie poprzez powstawanie/zanikanie defektów elektronowych, może być również związana z tworzeniem/zanikaniem defektów jonowych. Ma to niebagatelne znaczenie z punktu widzenia projektowania elektrolitów oraz materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym (ang. *Mixed Electron-Ionic Conductor, MIEC*).

6.2. Domieszki w związkach stechiometrycznych

Na początek rozważmy sytuację, gdy wprowadzamy domieszkę do związku stechiometrycznego, cechującego się zdefektowaniem samoistnym. Rozważymy dwa przypadki: dominację samoistnego zdefektowania typu Frenkla oraz dominację samoistnego zdefektowania typu Schottky'ego. Oczywiście, analogiczne rozważania możemy przeprowadzić dla przypadków anty-Frenkla i anty-Schottky'ego.

6.2.1. Dominacja zdefektowania typu Frenkla

W przypadku związku MeX w którym dominuje zdefektowanie typu Frenkla, podstawowa reakcja zdefektowania wygląda w następujący sposób:



Przy czym stała równowagi reakcji przyjmuje postać:

$$K_F = [Me_i^{\bullet\bullet}][V_{Me}''] \quad (6.2)$$

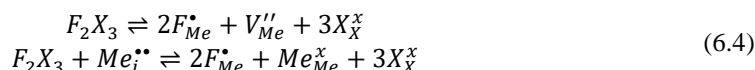
6.2.1.1. Domieszka węzłowa o charakterze donorowym (F₂X₃)

Wprowadźmy teraz w węzłowe pozycję kationowe, domieszkę donorową (o wyższym stopniu utlenienia). Możemy tą reakcję zapisać w następujący sposób (zapis skrócony, patrz: opracowania prof. Stanisława Mroweca):



Widzimy, że ze względu na wyższą wartościowość jonów F, na każde trzy obsadzone węzły podsieci anionowej (czyli nasze X_X[×]), przypadają będą dwa (a nie trzy jak w zwykłym MeX) obsadzone węzły podsieci kationowej.

Oznacza to, iż jeden z węzłów kationowych nie zostanie obsadzony - wprowadzenie domieszki zwiększy liczbę luk kationowych występujących w naszym związku. Dodatkowo węzeł, w którym nastąpiło wbudowanie się atomu domieszki, cechować się będzie wypadkowym ładunkiem dodatnim względem sieci. W rezultacie, wprowadzenie węzłowej domieszki o donorowym charakterze będzie zmniejszało stężenie kationów międzywęzłowych, przy równoczesnym wzroście stężenia wakancji kationowych. Jest to bezpośrednio widoczne gdy rozpiszemy poszczególne procesy prowadzące do zdefektowania (zapis pełny, patrz: wykłady prof. Zbigniewa Grzesika), wykorzystując oba defekty wynikające ze zdefektowania typu Frenkla:



I tutaj jedna uwaga praktyczna – praktycznie zawsze zapis reakcji zdefektowania sprowadza się do zapisania domieszki w odpowiedniej pozycji, a następnie zbilansowaniu jej ładunku odpowiednim defektem głównym i ustaleniu stechiometrii. Wpływ domieszek jest widoczny również w warunku elektroobojętności. W omawianej sytuacji przyjmie on postać:

$$[F_{Me}^{\bullet}] + 2[Me_i^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Me}''] = 0 \quad (6.5)$$

Należy tu pamiętać, że zawsze dla reakcji domieszkowania warunek elektroobojętności będzie zawierał dwa główne typy defektów jonowych/elektronowych oraz domieszkę. I tu jeszcze jedna ważna uwaga: w przypadku reakcji zdefektowania samoistnego i chemicznego, zawsze rozpisywaliśmy stałą równowagi, która np. w przypadku reakcji zdefektowania typu Frenkla mówiła nam, że ze wzrostem stężenia wakancji kationowych, spada nam stężenie kationów międzywęzłowych. **W przypadku reakcji domieszkowania, będzie na odwrót – jeśli tak jak ma to miejsce w równaniu (6.3) dany defekt tworzy się wraz z domieszką, to jego stężenie będzie rosło z jej stężeniem.** Z równań (6.2) i (6.5) wynika:

$$\begin{aligned} [V_{Me}''] &= \frac{K_F}{[V_{Me}'']} + \frac{1}{2}[F_{Me}^{\bullet}] \\ [Me_i^{\bullet\bullet}] &= \frac{K_F}{[Me_i^{\bullet\bullet}]} - \frac{1}{2}[F_{Me}^{\bullet}] \end{aligned} \quad (6.6)$$

Analizując teraz nasz warunek elektroobojętności, możemy wyodrębnić dwa graniczne przypadki:

- $\frac{K_F}{[V_{Me}'']} \ll \frac{1}{2}[F_{Me}^{\bullet}]$ - tego typu sytuacja będzie miała miejsce, gdy stężenie domieszki jest bardzo wysokie, albo wartość stałej K_F jest bardzo mała. Z tą drugą sytuacją, ze względu na termicznie aktywowany charakter procesu zdefektowania, będziemy mieli do czynienia w relatywnie niskich temperaturach. Nasz warunek (6.5) ulegnie w tej sytuacji uproszczeniu do postaci:

$$\begin{aligned} [V_{Me}''] &= \frac{1}{2}[F_{Me}^{\bullet}] \\ [Me_i^{\bullet\bullet}] &= \frac{K_F}{\frac{1}{2}[F_{Me}^{\bullet}]} \end{aligned} \quad (6.7)$$

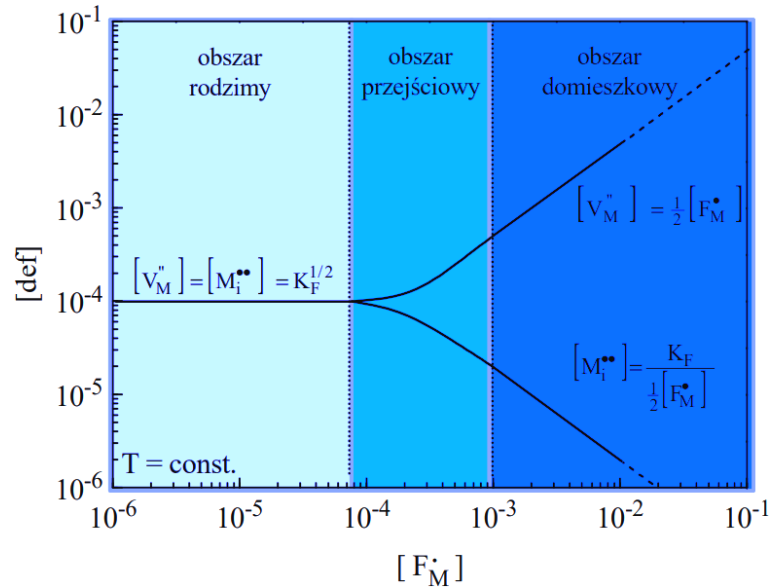
- $\frac{K_F}{[V_{Me}'']} \gg \frac{1}{2}[F_{Me}^{\bullet}]$ - z tego typu przypadek pojawi się, gdy stężenie domieszki jest niskie, albo gdy wysoka temperatura w układzie będzie powodowała intensywniejsze tworzenie się defektów samoistnych, powodując wzrost wartości stałej K_F . Warunek elektroobojętności będzie się wtedy prezentował następująco:

$$[V_{Me}''] = [Me_i^{\bullet\bullet}] = \sqrt{K_F} \quad (6.8)$$

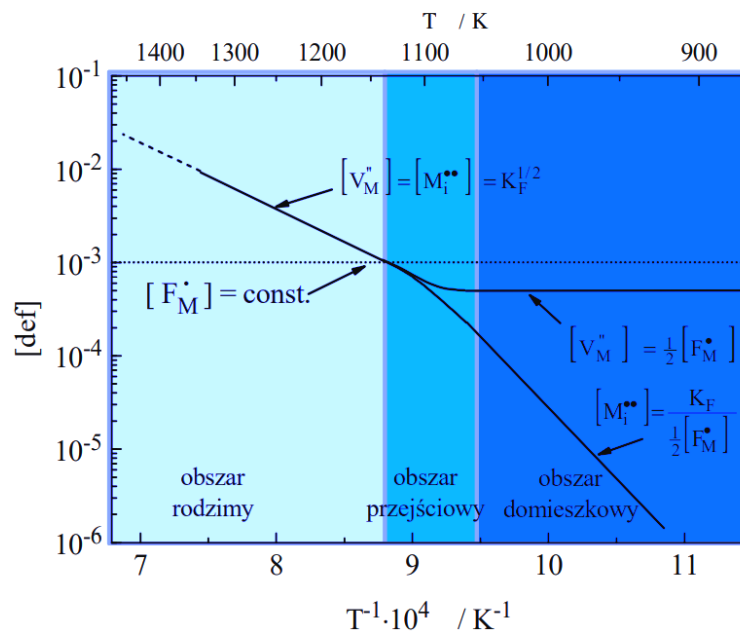
Innymi słowy, związek będzie się zachowywał w sposób niezmienny w stosunku do związku niedomieszkowanego.

Obie przedstawione sytuacje możemy teraz przedstawić na odpowiednich wykresach. Będziemy na nich rozróżniać trzy podstawowe obszary:

- Obszar rodzimy – zakres stężeń domieszki/temperatur, w którym obserwujemy dominację samoistnego zdefektowania
- Obszar domieszkowy – zakres stężeń domieszki/temperatur, gdzie domieszka dominuje nad defektowaniem samoistnym
- Obszar przejściowy



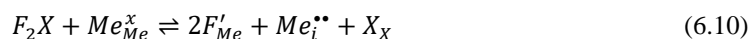
Rys. 6.4. Zależność stężenia defektów rodzimych w funkcji stężenia domieszki przy donorowej domieszce węzłowej w związku o dominującym zdefektowaniu typu Frenkla.



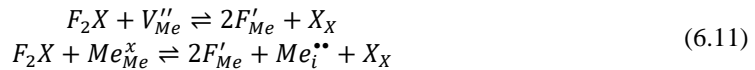
Rys. 6.5. Zależność stężenia defektów rodzimych w funkcji temperatury przy donorowej domieszce węzłowej w związku o dominującym zdefektowaniu typu Frenkla.

6.2.1.2. Domieszka węzłowa o charakterze akceptorowym (F_2X)

Rozważmy teraz przypadek, gdy domieszkujemy związek MeX węzłowo, z wykorzystaniem domieszki o akceptorowym charakterze (F_2X). Analogicznie jak w (6.3) możemy zapisać:



Pełny zapis, uwzględniający również drugie defekty z pary Frenkla, czyli wakancje kationowe, będzie tu wyglądał następująco:



W tym przypadku, zachowanie elektroobojętności kryształu możliwe jest tylko wtedy, gdy utworzone zostaną dodatkowe jony międzywęzłowe Me_i^{**} . Na podstawie (6.11) wiemy też, że wzrost ich stężenia jest równoznaczny ze spadkiem stężenia luk kationowych. Warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$-[F'_{Me}] + 2[Me_i^{**}] - 2[V''_{Me}] = 0 \quad (6.12)$$

Wykorzystując stałą zdefektowania K_F (6.2):

$$\begin{aligned} [Me_i^{**}] &= \frac{K_F}{[Me_i^{**}]} + \frac{1}{2}[F'_{Me}] \\ [V''_{Me}] &= \frac{K_F}{[V''_{Me}]} - \frac{1}{2}[F'_{Me}] \end{aligned} \quad (6.13)$$

Podobnie jak poprzednio, mamy dwa rozwiązania graniczne:

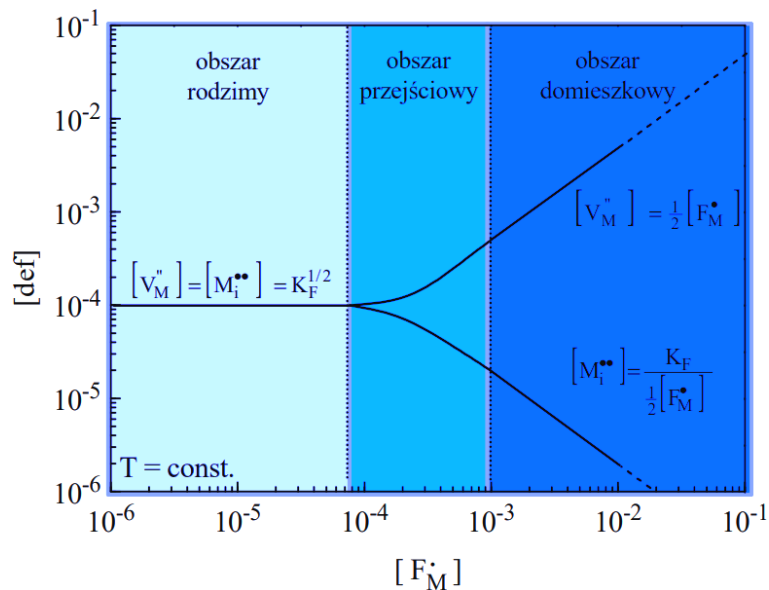
- niska temperatura/wysokie stężenie domieszki ($\frac{K_F}{[Me_i^{**}]} \ll \frac{1}{2}[F'_{Me}]$):

$$\begin{aligned} [Me_i^{**}] &= \frac{1}{2}[F'_{Me}] \\ [V''_{Me}] &= \frac{K_F}{\frac{1}{2}[F'_{Me}]} \end{aligned} \quad (6.14)$$

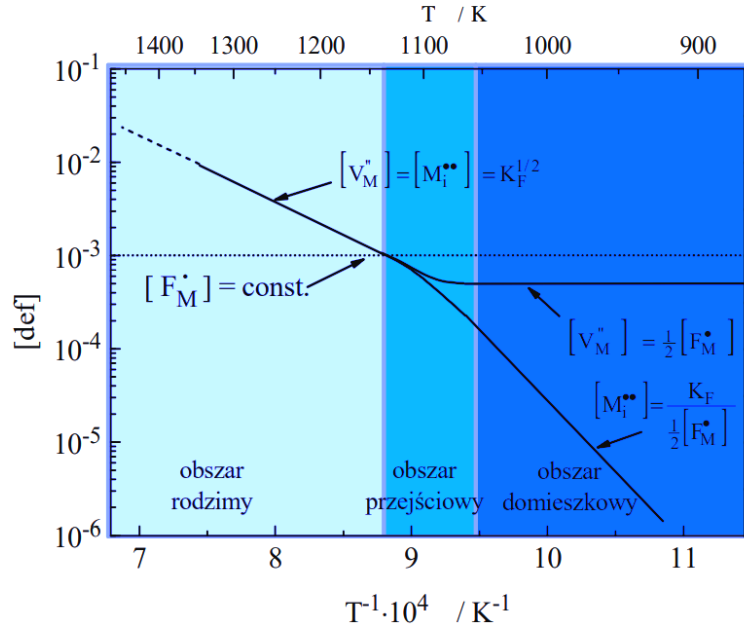
- wysoka temperatura/niskie stężenie domieszki ($\frac{K_F}{[Me_i^{**}]} \gg \frac{1}{2}[F'_{Me}]$):

$$[Me_i^{**}] = [V''_{Me}] = \sqrt{K_F} \quad (6.15)$$

Podobnie jak poprzednio, możemy przedstawić teraz stężenie głównych defektów w funkcji stężenia domieszki i temperatury:



Rys. 6.6. Zależność stężenia defektów rodzimych w funkcji stężenia domieszki przy akceptorowej domieszce węzłowej w związku o dominującym zdefektowaniu typu Frenkla.



Rys. 6.7. Zależność stężenia defektów rodzimych w funkcji temperatury przy akceptorowej domieszce węzłowej w związku o dominującym zdefektowaniu typu Frenkla.

6.2.1.3. Domieszka międzywęzłowa o charakterze donorowym

Szczególnym przypadkiem domieszki jest domieszka międzywęzłowa, która dla związków o tym samym anionie, będzie zawsze miała charakter donorowy, ponieważ bez względu na ładunek kationu domieszki, względem pozycji międzywęzłowej zawsze będzie on dodatni. Zapiszmy reakcje domieszkowania dla takiego przypadku:



Warunek elektroobojętności w tym przypadku przyjmie postać:

$$2[F_i^{••}] + 2[Me_i^{••}] - 2[V_{Me}''] = 0 \quad (6.17)$$

Dalej otrzymujemy:

$$\begin{aligned} [V_{Me}''] &= \frac{K_F}{[V_{Me}'']} + [F_i^{••}] \\ [Me_i^{••}] &= \frac{K_F}{[Me_i^{••}]} - [F_i^{••}] \end{aligned} \quad (6.18)$$

Analogicznie jak w poprzednich przypadkach możemy rozróżnić przypadki graniczne:

- niska temperatura/wysokie stężenie domieszki $\left(\frac{K_F}{[V_{Me}'']} \ll \frac{1}{2}[F_i^{••}]\right)$:

$$\begin{aligned} [V_{Me}''] &= [F_i^{••}] \\ [Me_i^{••}] &= \frac{K_F}{[F_i^{••}]} \end{aligned} \quad (6.19)$$

- wysoka temperatura/niskie stężenie domieszki $\left(\frac{K_F}{[V_{Me}'']} \gg \frac{1}{2}[F_i^{••}]\right)$:

$$[Me_i^{••}] = [V_{Me}''] = \sqrt{K_F} \quad (6.20)$$

Zależności stężenia defektów od stężenia domieszki i temperatury będą tu miały zbliżony (ale nie identyczny) charakter jak ten przedstawiony na Rys. 6.3 i Rys. 6.4.

6.2.2. Dominacja zdefektowania typu Schottky'ego

W przypadku związku MeX w którym dominuje zdefektowanie typu Schottky'ego, podstawowa reakcja zdefektowania wygląda w następujący sposób:



Przy czym stała równowagi reakcji przyjmuje postać:

$$K_S = [V_X^{\bullet\bullet}][V''_{Me}] \quad (6.22)$$

6.2.2.1. Domieszka węzłowa o charakterze donorowym (F₂X₃)

Podstawowa reakcja domieszkowania:



Widzimy zatem, że wprowadzanie domieszki będzie prowadziło do wzrostu stężenia wakancji kationowych i równoczesnego spadku stężenia wakancji anionowych (poprzez stałą K_S). Pełny zapis reakcji:



Warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$[F_{Me}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] - 2[V''_{Me}] = 0 \quad (6.25)$$

Wykorzystując stałą zdefektowania K_S (6.22):

$$\begin{aligned} [V''_{Me}] &= \frac{K_S}{[V''_{Me}]} + \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}] \\ [V_O^{\bullet\bullet}] &= \frac{K_S}{[V_O^{\bullet\bullet}]} - \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}] \end{aligned} \quad (6.26)$$

Podobnie jak poprzednio, mamy dwa rozwiązania graniczne:

- niska temperatura/wysokie stężenie domieszki $\left(\frac{K_S}{[V''_{Me}]} \ll \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}]\right)$:

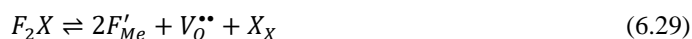
$$\begin{aligned} [V''_{Me}] &= \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}] \\ V_O^{\bullet\bullet} &= \frac{K_S}{\frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}]} \end{aligned} \quad (6.27)$$

- wysoka temperatura/niskie stężenie domieszki $\left(\frac{K_S}{[V''_{Me}]} \gg \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}]\right)$:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V''_{Me}] = \sqrt{K_S} \quad (6.28)$$

6.2.2.2. Domieszka węzłowa o charakterze akceptorowym (F₂X)

Podstawowa reakcja domieszkowania:



Pełny zapis:



Warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$-[F'_{Me}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] - 2[V''_{Me}] = 0 \quad (6.31)$$

Wykorzystując stałą zdefektowania K_S (6.22):

$$\begin{aligned} [V''_{Me}] &= \frac{K_S}{[V''_{Me}]} - \frac{1}{2} [F'_{Me}] \\ [V_{O}^{\bullet\bullet}] &= \frac{K_S}{[V_{O}^{\bullet\bullet}]} + \frac{1}{2} [F'_{Me}] \end{aligned} \quad (6.32)$$

Ponownie mamy dwa rozwiązania graniczne:

- niska temperatura/wysokie stężenie domieszki $\left(\frac{K_S}{[V_{O}^{\bullet\bullet}]} \ll \frac{1}{2} [F'_{Me}]\right)$:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [F'_{Me}] \quad (6.33)$$

- wysoka temperatura/niskie stężenie domieszki $\left(\frac{K_S}{[V_{O}^{\bullet\bullet}]} \gg \frac{1}{2} [F'_{Me}]\right)$:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [V''_{Me}] = \sqrt{K_S} \quad (6.34)$$

6.2.2.3. Domieszka międzywęzłowa o charakterze donorowym

Podstawowa reakcja domieszkowania:



Warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$2[F_i^{\bullet\bullet}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] - 2[V''_{Me}] = 0 \quad (6.36)$$

Wykorzystując stałą zdefektowania K_S (6.22):

$$\begin{aligned} [V''_{Me}] &= \frac{K_S}{[V''_{Me}]} + [F_i^{\bullet\bullet}] \\ [V_{O}^{\bullet\bullet}] &= \frac{K_S}{[V_{O}^{\bullet\bullet}]} - [F_i^{\bullet\bullet}] \end{aligned} \quad (6.37)$$

Przypadki graniczne:

- niska temperatura/wysokie stężenie domieszki $\left(\frac{K_S}{[V''_{Me}]} \ll [F_i^{\bullet\bullet}]\right)$:

$$\begin{aligned} [V''_{Me}] &= [F_i^{\bullet\bullet}] \\ V_{O}^{\bullet\bullet} &= \frac{K_S}{[F_i^{\bullet\bullet}]} \end{aligned} \quad (6.38)$$

- wysoka temperatura/niskie stężenie domieszki $\left(\frac{K_S}{[V''_{Me}]} \gg [F_i^{\bullet\bullet}]\right)$:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [V''_{Me}] = \sqrt{K_S} \quad (6.39)$$

Przykład 6.1. Zapisz odpowiednie reakcje i wpływ domieszek I, II, III i IV wartościowych na związek typu Me_2O_3 o zdefektowaniu typu Frenkela i wszystkie typy defektów jonowych. Zakładamy tylko występowanie domieszek w pozycjach węzłowych.

Rozwiązanie:

Frenkel:



Stałe zdefektowania samoistnego:

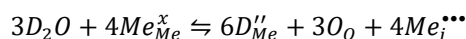
$$K_F = [Me_i^{\bullet\bullet}][V_{Me}''']$$

$$K_S = [V_{Me}''']^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3$$

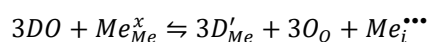
$$K_{aF} = [O_i''] [V_O^{\bullet\bullet}]$$

$$K_{aS} = [Me_i^{\bullet\bullet}]^2 [O_i'']^3$$

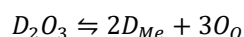
a)



b)

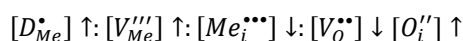
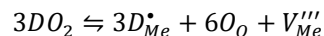


c)



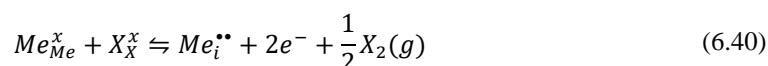
bez zmian

d)



6.3. Domieszki w związkach niestechiometrycznych

Rozważmy teraz proces domieszkowania kryształów niestechiometrycznych na przykładzie związku typu $Me_{1+y}X$. Podstawowa reakcja zdefektowania ma w nim postać:

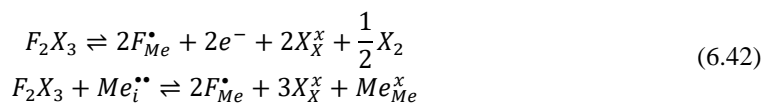


natomiast stała równowagi reakcji przyjmuje postać:

$$K_1 = [Me_i^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (6.41)$$

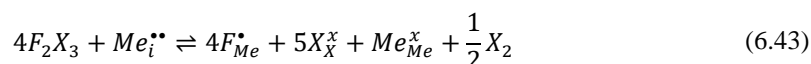
6.3.1. Domieszka donorowa F_2X_3 w związku z nadmiarem metalu $Me_{1+y}X$

Wprowadźmy teraz do naszego związku donorową domieszkę F_2X_3 analogicznie jak to robiliśmy poprzednio. Odpowiednikiem równania (6.3) będzie równanie:



W przeciwieństwie do sytuacji, z którą mieliśmy do czynienia przy zdefektowaniu samoistnym, w tym przypadku wprowadzenie domieszki o wyższej wartościowości w pozycje węzłowe nie spowodowało powstawania wakancji typu V_{Me}'' . Wynika to z faktu, iż w kryształach mamy nadmiar międzywęzłowych jonów $Me_i^{\bullet\bullet}$, które natychmiast zajmują pozycje węzłowe jeśli tylko natrafi się taka możliwość (co obrazuje drugie równanie w (6.42)). Dodając

stronami równania oba równania, otrzymamy sumaryczne wyrażenie, opisujące wpływ domieszki zarówno na defekty elektronowe jak i jonowe:



Warunek elektroobojętności przyjmie tutaj postać:

$$[F_{Me}^{\bullet}] + 2[Me_i^{**}] - [e^-] = 0 \quad (6.44)$$

Ponownie wykorzystaliśmy w nim dwa podstawowe typy defektów wynikające z równania podstawowego (6.40) oraz stężenie samej domieszki. Podstawiając teraz równanie (6.41) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} [Me_i^{**}] &= \sqrt{\frac{K_1}{[Me_i^{**}]} p_{X_2}^{-\frac{1}{4}} - \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}]} \\ [e^-] &= \frac{2K_1}{[e^-]^2} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}] \end{aligned} \quad (6.45)$$

Podobnie jak dla związków stechiometrycznych, możemy teraz rozpisac dwa przypadki graniczne:

- $[F_{Me}^{\bullet}] \ll 2[Me_i^{**}] = [e^-]$:

$$[Me_i^{**}] = \frac{1}{2} [e^-] = \sqrt[3]{\frac{K_1}{4} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}} \quad (6.46)$$

- $[F_{Me}^{\bullet}] = [e^-] \gg [Me_i^{**}]$:

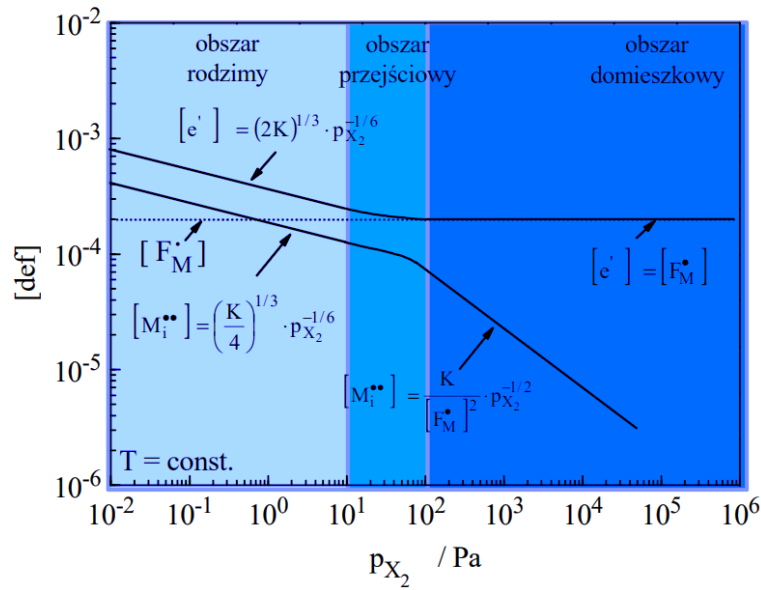
$$\begin{aligned} [e^-] &= [F_{Me}^{\bullet}] \\ [Me_i^{**}] &= \frac{2K_1}{[F_{Me}^{\bullet}]^2} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (6.47)$$

Z równania (6.47) wynika, że wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania oraz wzrostem ciśnienia, maleje stężenie defektów jonowych i może ono spaść do takiego poziomu, że defekty chemiczne przestaną być istotne i głównym typem zdefektowania będą defekty samoistne np. Frenkla (6.2). Wtedy:

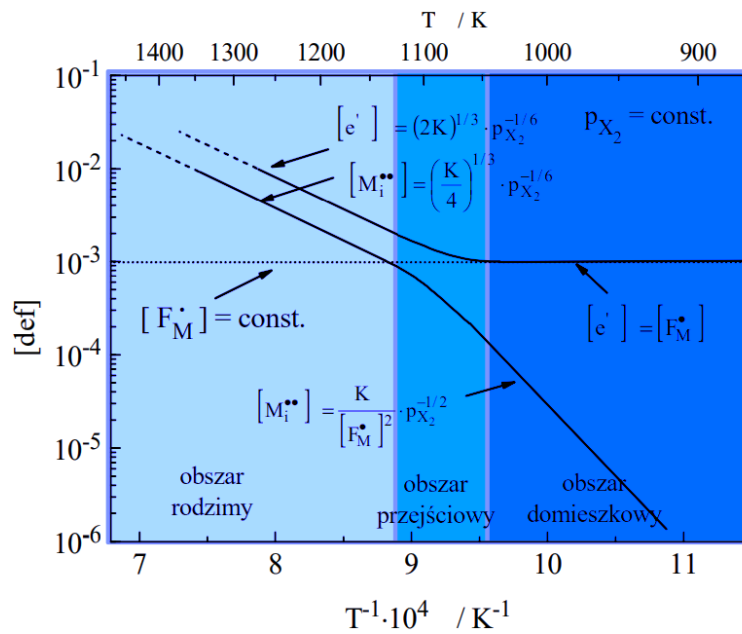
$$[V_{Me}^{''}] = \frac{K_F}{[Me_i^{**}]} = \frac{K_1}{K_F} [F_{Me}^{\bullet}]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (6.48)$$

Zgodnie z równaniem (6.48), stężenie wakancji kationowych wzrasta wraz z ciśnieniem i wzrostem stężenia domieszki (czyli dokładnie przeciwnie niż miało to miejsce dla jonów międzywęzłowych). Możliwa jest więc sytuacja, w której przeważającym typem defektów staną się luki kationowe - czyli nastąpi wtedy inwersja typu zdefektowania.

Otrzymane przez nas zależności możemy przedstawić graficznie, tym razem jednak, skupimy się na zależności od temperatury i ciśnienia parcjalego:



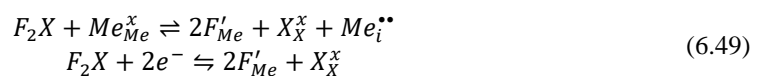
Rys. 6.8. Zależność stężenia defektów rodzimych w funkcji temperatury przy akceptorowej domieszce węglowej w związku $Me_{1+y}X$.



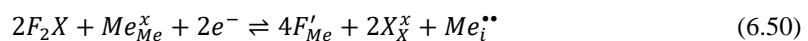
Rys. 6.9. Zależność stężenia defektów rodzimych w funkcji ciśnienia parcyjnego (diagram Brouwera) przy akceptorowej domieszce węglowej w związku $Me_{1+y}X$.

6.3.2. Domieszka akceptorowa F_2X w związku z nadmiarem metalu $Me_{1+y}X$

Sprawdźmy teraz, jak wyglądać będzie sytuacja jeśli domieszkujemy nasz związek za pomocą akceptorowej domieszki F_2X . W tym przypadku atomy domieszki będą wypychać kolejne atomy Me w pozycję międzywęzłowe:



ponownie dodajemy te równania stronami:



Warunek elektroobojętności przyjmuje postać:

$$2[Me_i^{**}] - [e^-] - [F'_{Me}] = 0 \quad (6.51)$$

Podstawiając teraz równanie (6.41) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} [Me_i^{**}] &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_1}{[Me_i^{**}]} p_{X_2}^{-\frac{1}{4}}} + \frac{1}{2} [F'_{Me}] \\ [e^-] &= \frac{2K_1}{[e^-]^2} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} - [F'_{Me}] \end{aligned} \quad (6.52)$$

Ponownie rozpisujemy przypadki graniczne:

- $[F'_{Me}] \ll 2[Me_i^{**}] = [e^-]$:

$$[Me_i^{**}] = \frac{1}{2} [e^-] = \sqrt[3]{\frac{K_1}{4} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}} \quad (6.53)$$

- $[F'_{Me}] = 2[Me_i^{**}] \gg [e^-]$:

$$\begin{aligned} [Me_i^{**}] &= \frac{1}{2} [F'_{Me}] \\ [e^-] &= \sqrt{\frac{2K_1}{[F'_{Me}]^2} p_{X_2}^{-\frac{1}{4}}} \end{aligned} \quad (6.54)$$

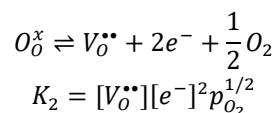
Ponownie moglibyśmy wykreślić otrzymane zależności na odpowiednich wykresach. Dodatkowo, analogiczne rozumowanie moglibyśmy teraz przeprowadzić dla związków o dowolnym typie niestechiometrii.

Znaczenie procesów domieszkowania jest trudne do przecenienia z aplikacyjnego punktu widzenia. Bez domieszki trudno byłoby mówić o współczesnych technologiach półprzewodnikowych, ogni w paliwowych i wielu innych, kluczowych dla rozwoju społeczeństwa. Aby zilustrować to na praktycznym przykładzie, rozważmy teraz jeden z najważniejszych związków dla stałotlenkowych ogni w paliwowych – YSZ (ang. *Yttrium—stabilized zirconia*). Związek ten od dekad pozostaje jednym z najbardziej rozpowszechnionych elektrolitów stałych wykorzystywanych w przemyśle. Wyjściowy związek ZrO_2-y , sam w sobie nie posiada nadzwyczajnych właściwości transportowych, jednak obecność w nim wakancji tlenowych sprawia, że potencjalnie może w nim zachodzić transport jonów tlenu, odbywający się poprzez przeskoki tych jonów pomiędzy pustymi pozycjami węzłowymi. Jednak niedomieszkowany związek posiada zdecydowanie zbyt niskie stężenie wakancji, aby proces ten mógł zachodzić efektywnie. Niezbędnym zatem jest wprowadzenie do niego domieszki o niższej walencyjności, takich jak Y^{3+} , które pozwalają na wprowadzenie ich do struktury na poziomie nieosiągalnym poprzez samo zdefektowanie chemiczne:

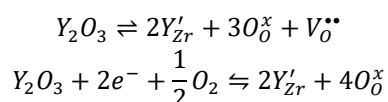
Przykład 6.2. Rozważ proces domieszkowania ZrO_2-y związkiem Y_2O_3 .

Rozwiązanie:

Zacznijmy od zapisania reakcji zdefektowania:



Zapiszmy teraz proces domieszkowania:



Warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$[Y'_{Zr}] + [e^-] = 2[V_{O}^{**}]$$

Zatem w ogólnym przypadku dostajemy:

$$[e^-] = \frac{2K_2}{[e^-]^2} p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} [Y'_{Zr}]$$

$$[V_{O}^{**}] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_2}{[V_{O}^{**}]}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} + \frac{1}{2} [Y'_{Zr}]$$

Rozważmy teraz interesujący nas przypadek, gdy stężenie domieszki dominuje nad stężeniem defektów chemicznych:

- $[Y'_{Zr}] = 2[V_{O}^{**}] \gg [e^-]$:

$$[V_{O}^{**}] = \frac{1}{2} [Y'_{Zr}]$$

$$[e^-] = \sqrt{\frac{K_2}{\frac{1}{2} [Y'_{Zr}]}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

W rezultacie, dostajemy zależność pomiędzy stężeniem wakancji a zawartością domieszki. Biorąc pod uwagę, że jednym z najpopularniejszych materiałów jest ZrO_2 domieszkowane w 15% at. Y, mówimy o związku $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$, w którym około 3.75% pozycji kationowych jest puste. Tego typu poziom niestechiometrii byłby zupełnie nieosiągalny w związku o czystym zdefektowaniu chemicznym. Co więcej, widzimy, że dzięki domieszkowaniu, zawartość wakancji jest zupełnie niezależna od ciśnienia parcjalnego tlenu, dzięki czemu materiał wykazuje jednakowe właściwości transportowe w bardzo szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu, co jest kluczowe dla elektrolitu stałego pracującego w ogniwie typu SOFC (patrz: diagramy Brouwera). Należy tu zauważyć, że nie każda domieszka akceptorowa będzie działała równie dobrze – wiele będzie zależało od jej promienia jonowego i struktury elektronowej.

Z kolei wynik uzyskany dla elektronów pokazuje nam od razu słabość naszego materiału – jeśli zejdziemy zbyt nisko z ciśnieniem parcjalnemu tlenu, stężenie elektronów będzie na tyle wysokie, że pojawi się nam niepomijalna składowa elektronowa, która dyskwalifikuje materiał do rozpatrywanej roli. To, dla jakiej dokładnie wartości ciśnienia zacznie ona odgrywać destrukcyjną rolę, również jest w dużej mierze zależne od typu dobranej domieszki (itr w tym zakresie ma bardzo dobre właściwości).