

8. Defekty chemiczne

8.1. 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. Przykłady niektórych związków niestechiometrycznych przedstawiono poniżej:

Związek "idealny"	Związek rzeczywisty	X
TiO	TiO _x	0.65 < x < 1.25
TiO ₂	TiO _x	1.998 < x < 2.0
VO	VO _x	0.79 < x < 1.29
MnO	Mn _x O	0.848 < x < 1.0
NiO	Ni _x O	0.999 < x < 1.0

Tab.8.1. Przykłady niestechiometrii w związkach rzeczywistych

Brak stechiometrii niesie z sobą szereg konsekwencji. Najważniejszą z nich, jest zależność stężenia defektów zarówno od temperatury układu, jak i ciśnienia w nim panującego. W odróżnieniu od defektów samoistnych, w związkach niestechiometrycznych defekty mogą powstać w wyniku oddziaływania chemicznego z otaczającą materiał atmosferą (dlatego będziemy je nazywać **defektami chemicznymi**). W takiej sytuacji, defekty tworzą się na powierzchni zewnętrznej kryształu, a następnie dyfundują w głąb sieci. Prędkość tej dyfuzji jest na tyle duża, że możemy mówić o ustalaniu się równowagi termodynamicznej pomiędzy zdefektowanym kryształem a otoczeniem.

8.2. Zdefektowanie w związkach niestechiometrycznych

Związki niestechiometryczne możemy podzielić na dwie podstawowe grupy:

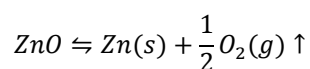
- **Związki z przewagą składnika elektrododatniego**
 - z nadmiarem metalu (Me_{1+y}X) - zawierają kationy międzywęzłowe
 - z niedomiarem utleniacza (MeX_{1-y}) - zawierają wakancje w podsieci anionowej
- **Związki z przewagą składnika elektroujemnego**
 - z niedomiarem metalu (Me_{1-y}X) - zawierają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

Zróbmy teraz przegląd poszczególnych typów zdefektowań:

Związki typu Me_{1+y}X

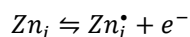
Typowym związkiem z tej grupy jest ZnO. Tworzenie się w nim zdefektowania przebiega w następujących etapach:

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

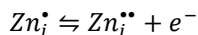


- W podwyższonej temperaturze, powstałe atomy cynku dyfundują w głąb sieci, zajmując w niej pozycje międzywęzłowe.

- 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:

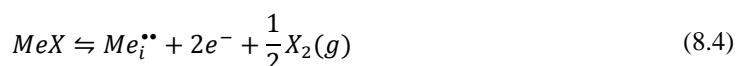


- W wyniku jonizacji powstały elektrony. Pozostają one w kryształach jako elektrony quasi-swobodne, dzięki czemu spełniony jest globalny warunek elektroobojętności.

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



lub w postaci zbiorczej:



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 podsięci 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 (8.5)-(8.7) otrzymamy ogólne równanie reakcji tworzenia defektu w tego typu związku:



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:



Sumarycznie możemy napisać:



Związki typu MeX_{1+y}

Przykładem tego typu związku może być TiO. 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:



- 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:



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. Reakcja (8.17) nie jest zbyt opłacalna od strony energetycznej, w związku z tym staje się istotna dopiero w wysokich temperaturach.

Na koniec bardzo ważna uwaga - podobnie jak w przypadku defektów samoistnych, dla defektów chemicznych obowiązuje nas zasada elektroobojętności wyrażona równaniem (7.5)!!

8.3. 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 szybkości reakcji, będzie obecność członu związanego z ciśnieniem parcjalnemu gazu** biorącego udział w reakcji. Zapiszmy teraz stałe szybkości reakcji dla związku typu MeX dla wszystkich typów zdefektowań:

Związki typu $Me_{1+y}X$ (8.4):

$$K_1 = [Me_i^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (8.18)$$

Związki typu MeX_{1-y} (8.8):

$$K_2 = [V_X^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (8.19)$$

Związki typu $Me_{1-y}X$ (8.12):

$$K_3 = [V_{Me}^{\prime\prime}][h^{\bullet}]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (8.20)$$

Związki typu MeX_{1+y} (8.16):

$$K_4 = [X_i^{\prime\prime}][h^{\bullet}]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (8.21)$$

Samoistne zdefektowanie elektronowe (8.17):

$$K_e = [e^-][h^{\bullet}] \quad (8.22)$$

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 szybkości reakcji.**

Podajmy teraz związki pomiędzy poszczególnymi stałymi (podobnie jak zrobiliśmy to w równaniu (5.10) w przypadku defektów samoistnych):

$$K_1 K_3 = K_e^2 K_F \quad (8.23)$$

$$K_2 K_4 = K_e^2 K_{aF} \quad (8.24)$$

$$K_1 K_3 = K_e^2 K_S \quad (8.25)$$

$$K_1 K_4 = K_e^2 K_{aS} \quad (8.26)$$

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 - będą to równania (8.17), (8.19)-(8.22) oraz równanie przedstawiające warunek elektroobojętności:

$$2[Me_i^{**}] - 2[V_{Me}'''] + 2[V_X^{**}] - 2[X_i'''] + [h^*] - [e^-] \quad (8.27)$$

Podobnie jak dla defektów samoistnych, przyjęcie odpowiednich założeń pozwoli nam na znaczące uproszczenie równania (8.27).

Teraz warto zadać pytanie - co z tego wszystkiego wynika? Znajomość równowag defektowych jest kluczowa, dla określenia zależności stężenia poszczególnych defektów od ciśnienia. Stężenie defektów wpływa bezpośrednio na własności transportowe ciał stałych, często w szerszym stopniu niż mogłoby się wydawać na pierwszy rzut oka. Warto sobie uświadomić, że luki obu rodzajów, wytwarzają w kryształach dodatkowe poziomy energetyczne dla elektronów - czyli umożliwiają wytworzenie półprzewodników zarówno typu n jak i p . Znajomość zależności defektów elektronowych od ciśnienia, umożliwia kontrolę typu półprzewodnika a nawet jego zmianę.

Przykład 8.1.

Znajdź zależność stężenia elektronów 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 (8.1) - (8.3). Zapiszmy na początek stałe równowagi dla każdego z nich:

$$K_{8.1} = [Me_i] p_{X_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_{8.2} = \frac{[Me_i^*][e^-]}{[Me_i]}$$

$$K_{8.3} = \frac{[Me_i^{**}][e^-]}{[Me_i^*]}$$

Po przekształceniach otrzymamy:

$$[Me_i] = K_{8.1} p_{X_2}^{-1/2}$$

$$[Me_i^*] = K_{8.2} \frac{[Me_i]}{[e^-]} = K_{8.1} K_{8.2} \frac{1}{[e^-] p_{X_2}^{1/2}}$$

$$[Me_i^{**}] = K_{8.3} \frac{[Me_i^*]}{[e^-]} = K_{8.3} K_{8.2} K_{8.1} \frac{1}{[e^-]^2 p_{X_2}^{1/2}}$$

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

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

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

$$[e^-] = K_{8.1} K_{8.2} \frac{1}{[e^-] p_{X_2}^{1/2}} + 2 K_{8.3} K_{8.2} K_{8.1} \frac{1}{[e^-]^2 p_{X_2}^{1/2}}$$

co po przekształceniu możemy zapisać jako:

$$[e^-]^3 = K_{8.1}K_{8.2}p_{X_2}^{-1/2}([e^-] + 2K_{8.3})$$

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 szybkości reakcji $K_{8.3}$ jest bardzo mała. Pozwala to nam założyć, iż warunek $[e^-] \gg 2K_{8.3}$ co prowadzi do wyrażenia:

$$[e^-] = \sqrt{K_{8.1}K_{8.2}p_{X_2}^{-1/4}}$$

W wysokiej temperaturze, mamy do czynienia z sytuacją przeciwną: reakcja (8.3) będzie zachodziła z dużą szybkością, czyli $[e^-] \ll 2K_{8.3}$. Wtedy stężenie elektronów przyjmie postać:

$$[e^-] = \sqrt[3]{2K_{8.3}K_{8.2}K_{8.1}p_{X_2}^{-1/6}}$$

8.4. Równowagi defektowe w związkach o składzie zbliżonym do stechiometrycznego

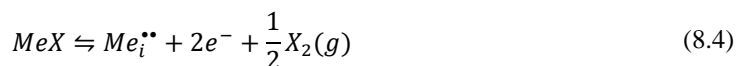
Dotąd mówiliśmy o związkach które cechował brak stechiometryczności. Z drugiej strony jednak wspomnieliśmy, że możliwe jest takie dobranie warunków aby zmienić typ zdefektowania, a zatem zmienić stechiometrię (choć nie zawsze jest to możliwe w praktyce, np. $Fe_{1-y}O$ nie da się zmusić do inwersji zdefektowania). Oczywiście staje się tu stwierdzenie, że w pewnym punkcie tego przejścia musimy znaleźć się w pobliżu składu stechiometrycznego. Jak już wiemy, w większości związków znacznie bardziej prawdopodobne jest zdefektowanie sieci kationowej zatem na takim przypadku się skupimy. Poniżej powtórzone zostały wszystkie równania dla zdefektowania podsieci kationowej wraz z odpowiednimi stałymi:

- Zdefektowanie Frenkla:



$$K_F = [Me_i^{\bullet\bullet}][V_{Me}''] \quad (7.8)$$

- Związki typu $Me_{1+y}X$



$$K_1 = [Me_i^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (8.18)$$

- Związki typu $Me_{1-y}X$



$$K_3 = [V_{Me}''][h^\bullet]^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (8.20)$$

- Samoistne zdefektowanie elektronowe



$$K_e = [e^-][h^\bullet] \quad (8.22)$$

Na początek założmy, że jesteśmy w obszarze odstępstwa w kierunku niedomiaru metalu (równania (8.12) i (8.20)). Takie założenie umożliwia nam zapisanie warunku elektroobojętności w postaci:

$$-2[V_{Me}'''] + [h^*] = 0 \Rightarrow [V_{Me}'''] = \frac{1}{2}[h^*] \quad (8.28)$$

Po uwzględnieniu tego warunku otrzymamy z (8.20):

$$K_3 = [V_{Me}'''] (2[V_{Me}'''])^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow [V_{Me}'''] = \left(\frac{K_3}{4}\right)^{1/3} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \quad (8.29)$$

Na podstawie tych samych równań otrzymamy wyrażenie na stężenie dziur elektronowych:

$$[h^*] = (2K_3)^{1/3} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \quad (8.30)$$

Ponieważ wszystkie defekty pozostają w równowadze sprzężonej, to możemy wstawić otrzymane stężenia do dowolnego z naszych wyjściowych równań. I tak, po wstawieniu (8.29) do (5.8) dostaniemy:

$$K_F = [Me_i^{**}] \left(\frac{K_3}{4}\right)^{1/3} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \Rightarrow [Me_i^{**}] = K_F \left(\frac{4}{K_3}\right)^{1/3} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (8.31)$$

natomiast podstawienie (8.30) do (8.22) da nam:

$$K_e = [e^-] (2K_3)^{1/3} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \Rightarrow \frac{K_e}{(2K_3)^{1/3}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (8.32)$$

Patrząc na równania (8.29)-(8.32) widzimy, że im niższe będzie ciśnienie, tym mniej będzie wakancji kationowych i dziur elektronowych a coraz więcej jonów międzywęzłowych i elektronów. Biorąc pod uwagę że wychodzimy ze związku z niedomiarem kationów oznacza to, iż będziemy zbliżać się do składu stechiometrycznego. **W rezultacie, dotychczas wykorzystywany przez nas warunek elektroobojętności (8.28) przestaje być aktualny.** Jak wiemy z poprzednich zajęć, w związkach stechiometrycznych pojawiają się tylko defekty samoistne i elektronowe. Jeśli założymy dominację tych pierwszych (oczywiście wybór w praktyce zależy od tego jaki związek rozpatrujemy), nasz nowy warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$2[Me_i^{**}] - 2[V_{Me}'''] = 0 \Rightarrow [V_{Me}'''] = [Me_i^{**}] \quad (8.33)$$

jeśli natomiast dominują te drugie:

$$[h^*] - [e^-] = 0 \Rightarrow [h^*] = [e^-] \quad (8.34)$$

Zakładając któryś z powyższych warunków, ponownie przeliczamy stężenia dla wszystkich defektów. Ponownie okaże się (jak sprawdzimy to na ćwiczeniach), że ze spadkiem ciśnienia wzrastać będzie stężenie jonów międzywęzłowych, co prowadzi do ostatecznego przypadku który musimy rozważyć - nadmiaru metalu. Dla tego przypadku, na podstawie (8.18) **ponownie możemy zapisać warunek elektroobojętności**, tym razem w postaci:

$$2[Me_i^{**}] - [e^-] = 0 \Rightarrow [Me_i^{**}] = \frac{1}{2}[e^-] \quad (8.35)$$

Korzystając z niego, ponownie przeliczamy stężenia wszystkich defektów. W momencie gdy wyznaczymy stężenia dla wszystkich trzech zakresów, będziemy mogli skonstruować tzw. **diagram Brouera** dla naszego związku, czyli diagram przedstawiający zależność stężenia defektów w funkcji logarytmu ze stężenia utleniacza. Praktycznym aspektem tworzenia takiego diagramu, zajmiemy się na zajęciach.