

Defekty punktowe II

2008

M. Danielewski

Defekty, niestechiometria,
roztwory stałe i
przewodnictwo jonowe w
ciałach stałych

Atkins, Shriver, Mrowec i inni

Defekty w kryształach:

- nie można wytworzyć kryształu idealnego;
- kryształy różnią się;
- tworzenie defektów wymaga energii;
- defekty zwiększają entropię kryształu;
- dla $T > 0 \text{ K}$ zawsze oczekuj zdefektowania.

(Nie)Stechiometria:

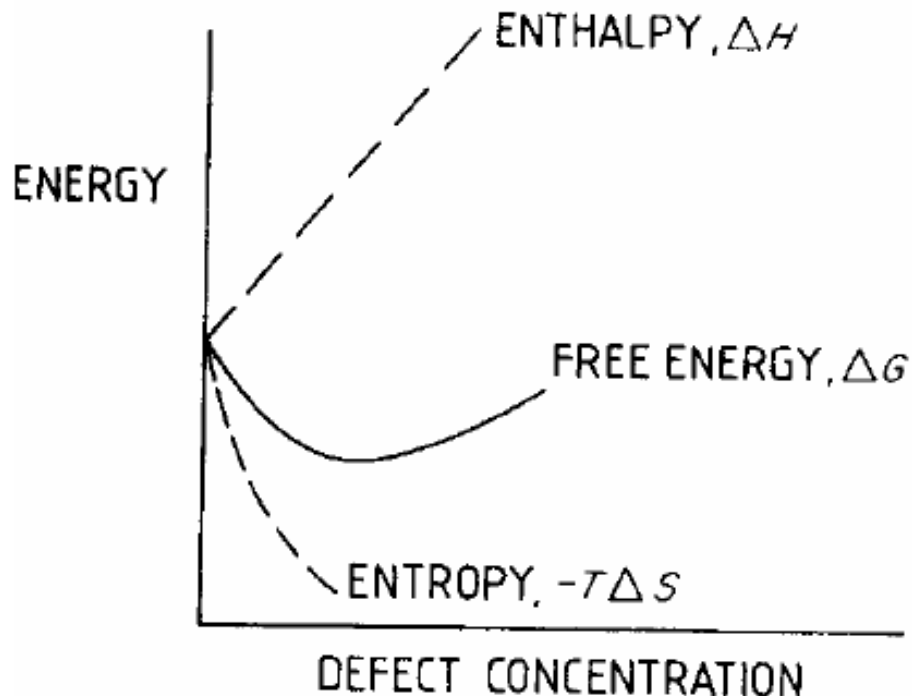
- liczne związki wykazują niestechiometrię;
- naprawę istotny.... bilans ładunku;
- Niestechiometria jest powszechna w grupie związków metali przejściowych:
 - Fe_{1-x}O gdzie $0.957 > x > 0.833$
 - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $1 > x > 0$
- Niestechiometria często decyduje o właściwościach

Przykłady:



Termodynamika tworzenia defektów...

- makroskopowe ilości materiału są zdefektowane z uwagi na wzrost entropii;
- małe stężenia defektów gdy tworzenie defektów nie jest korzystne ze względu na wzrost entalpii.



Rodzaje defektów:

- pojedyncze, „izolowane” defekty tworzone w wyniku wzrostu entropii kryształu
 - **zdefektowanie samoistne** (samoistne defekty punktowe, *intrinsic point defects*)
- pojedyncze, „izolowane” defekty tworzone w wyniku domieszkowania
 - **zdefektowanie niesamoistne** (niesamoistne defekty punktowe, *extrinsic point defects*)
- defekty mogą zajmować większy obszar kryształu
 - **kompleksy defektów**, etc (*extended defect*)

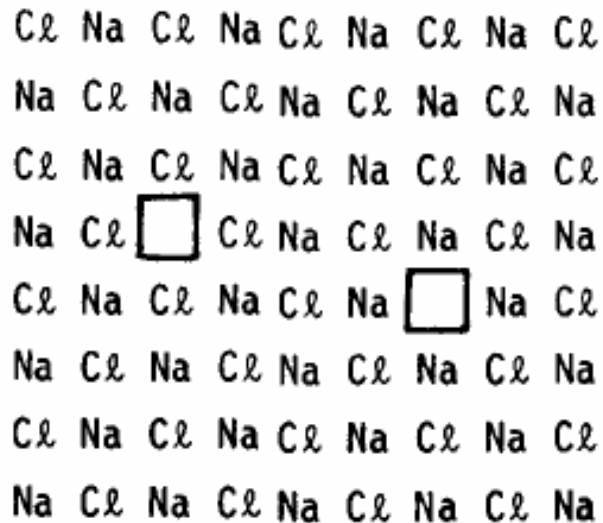
Defekty samoistne

Schottky, Frenkel...

Schottky: ładunek równoważący wakancje (kationową i anionową), np.. NaCl

Frenkel: ładunek równoważący wakancję i atom międzywęzłowy (podsieci kationowa i anionowa), np. MnS, Cr₂O₃.

Defekty Frenkla i Schottky'go

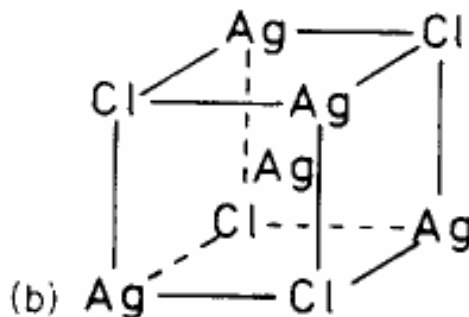
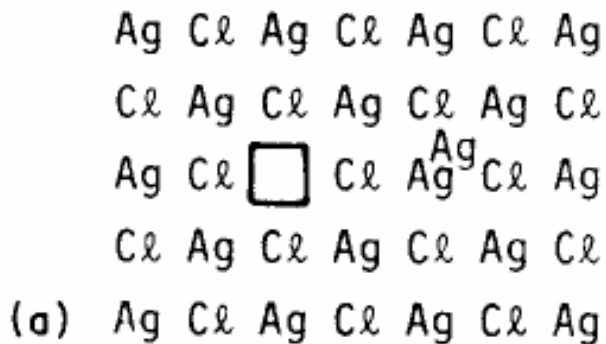


NaCl

- Brak kationu i anionu...

- $\sim 297 \text{ K} \rightarrow N \approx 10^{-15}$

- $E_f = 200 \text{ kJmol}^{-1}$



Defekty Frenkla w AgCl

- Ag przechodzi w położenie międzywęzłowe

- $E_f = 130 \text{ kJmol}^{-1}$

Defekty Frenkla:

- podsieć kationowa i anionowa
- głównie jednak w podsieci kationowej
 - $r_c < r_a$
- w związkach o strukturze fluorytu
(CaF_2 , SrF_2 , ZrO_2 , UO_2)

H_f

	Związek	$\Delta H(10^{-19} J)$	$\Delta H(eV)^*$
Schottky	MgO	10.57	6.60
	CaO	9.77	6.10
	LiF	3.75	2.34
	LiCl	3.40	2.12
	LiBr	2.88	1.80
	LiI	2.08	1.30
	NaCl	3.69	2.30
	KCl	3.62	2.26
Frenkel	UO ₂	5.45	3.40
	ZrO ₂	6.57	4.10
	CaF ₂	4.49	2.80
	SrF ₂	1.12	0.70
	AgCl	2.56	1.60
	AgBr	1.92	1.20
	β-AgI	1.12	0.70

Typowe stężenia

- większość prostych związków \rightarrow niewielkie stężenia
- ale... już niewielkie zmiany $E_f \rightarrow$ duże stężenia defektów

$$n_s/N$$

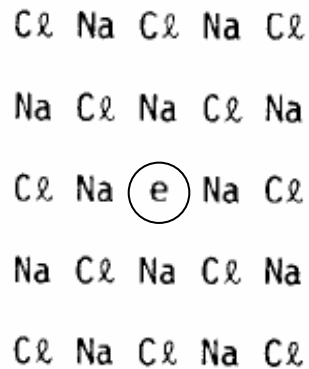
T / K	$\Delta H_S = 5 \times 10^{-19} \text{ J}$	$\Delta H_S = 1 \times 10^{-19} \text{ J}$
300	6.12×10^{-27}	5.72×10^{-6}
1000	1.37×10^{-8}	2.67×10^{-2}

Centra barwy

- elektrony pułapkowane są przez wakancje → barwa materiałów:
 - centra barwne
 - kolor jest wynikiem określonych, dozwolonych poziomów energetycznych pułapkowanych elektronów
- tworzenie elektronów pułapkowanych:
 - naświetlanie próbek
 - domieszkowanie pierwiastkami donorowymi, np. nasycanie K i Na w atmosferze ich par.

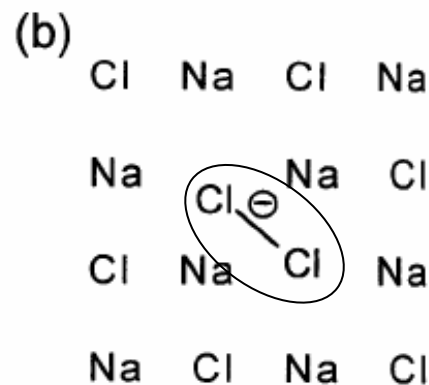
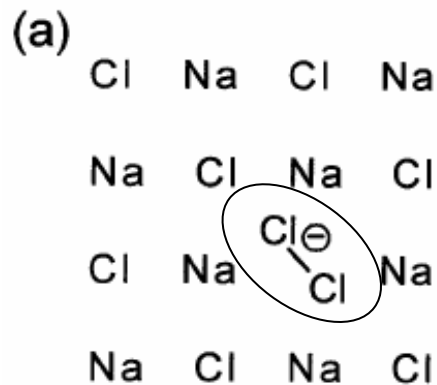
Centra F, V i H

- ◆ Defekty są wynikiem napromieniowania → „+” lub „-” elektron
- ◆ Domieszkowanie metalami alkalicznymi → typ *n*, nadmiarowe elektrony



Centrum F: elektron pułpkowany przez wakancję,

Skutek: absorpcja fal w zakresie światła widzialnego.

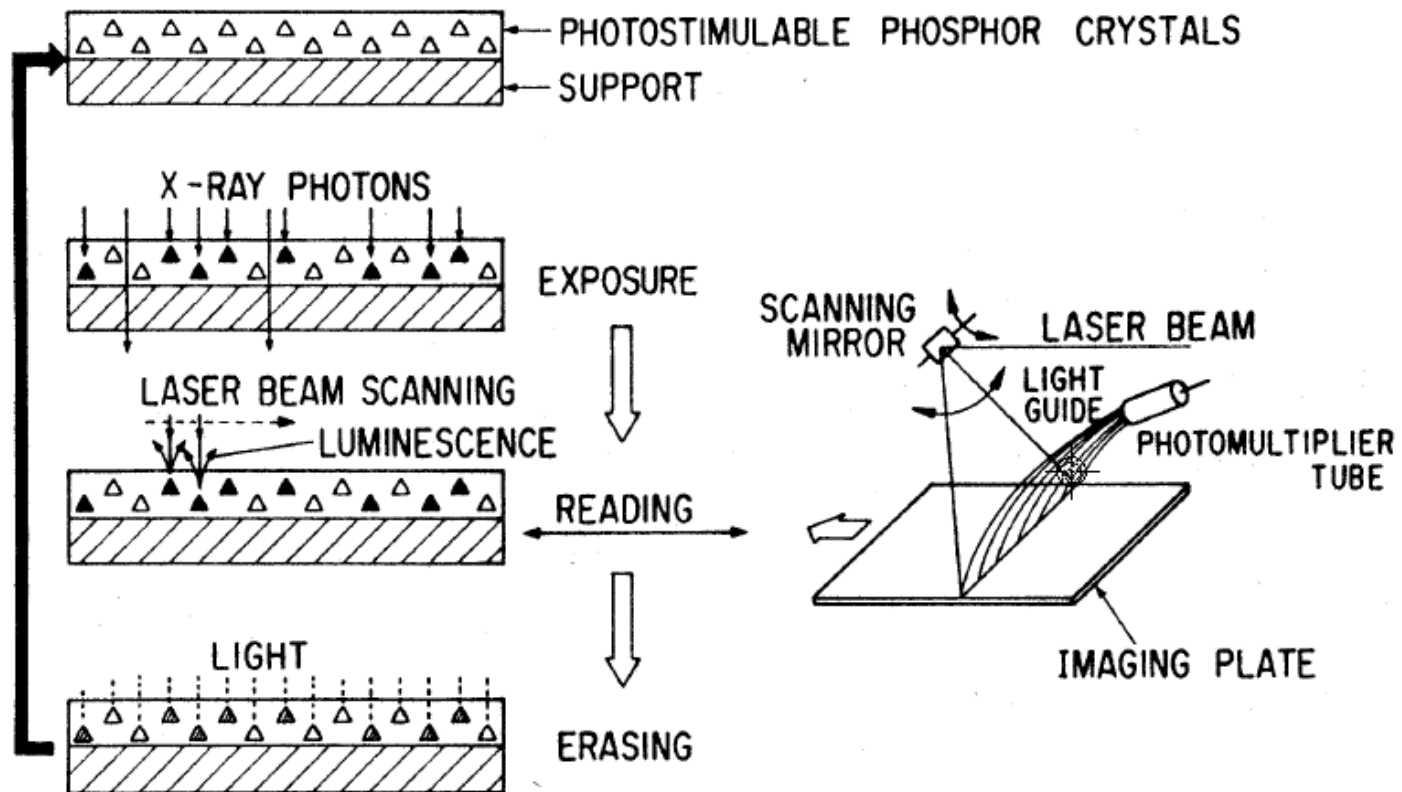


(a) Centrum H: zlokalizowany międzywęzłowy anion (pułpkowany przez jony Cl⁻)

(b) Centrum V: elektron usunięty z węzła sieci anionowej, powstają pary Cl-Cl⁻.

Płyty obrazowe („ekrany”)

-Centra barwne są przydatne, np.. w medycznych aparatach RTG, stosuje się fosforki BaFBr:Eu^{2+} .



Defekty niesamoistne:

- domieszka kationowa w kryształach (wartościowość różna od kationów tworzących sieć, atom domieszki zastępuje kation główny) → powstają defekty niesamoistne

- Ca^{2+} w ZrO_{2-y} : powstają wakancje anionowe
- Y^{3+} w ZrO_{2-y} : powstają wakancje anionowe
- Ca^{2+} lub Ca^{2+} w NaCl : powstają wakancje kationowe

Kryształy rzeczywiste:

- **zawsze defekty samoistne i niesamoistne**
- $c_{def} = f(T, c_{domieszek}, \dots) + \text{inne czynniki}$

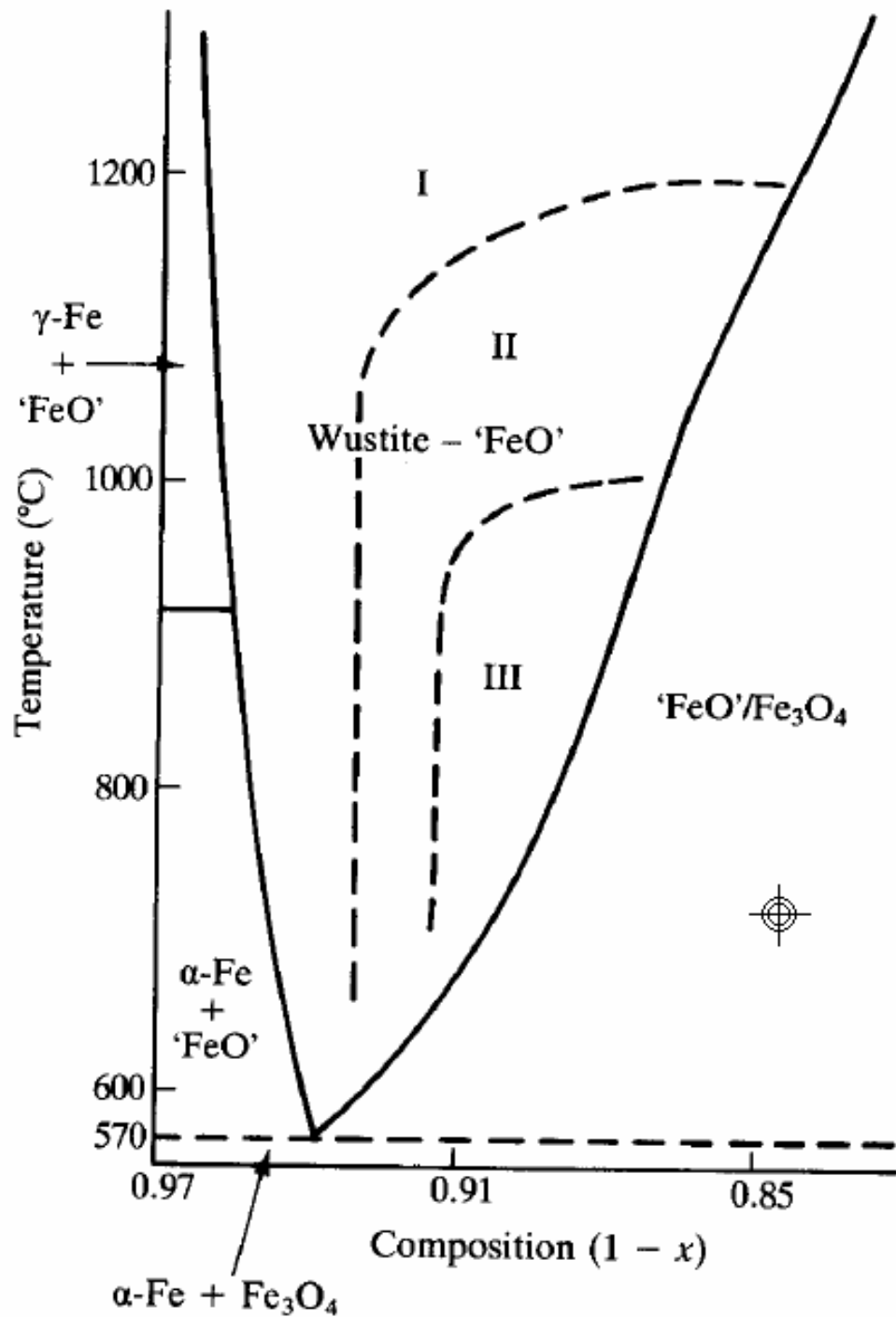
Niestechiometria w grupie tlenków 3d:

<i>Compound</i>		<i>Composition range*</i>
TiO_x	[$\approx \text{TiO}$]	$0.65 < x < 1.25$
	[$\approx \text{TiO}_2$]	$1.998 < x < 2.000$
VO_x	[$\approx \text{VO}$]	$0.79 < x < 1.29$
Mn_xO inny zapis.	[$\approx \text{MnO}$]	$0.848 < x < 1.000$
Fe_xO	[$\approx \text{FeO}$]	$0.833 < x < 0.957$
Co_xO	[$\approx \text{CoO}$]	$0.988 < x < 1.000$
Ni_xO	[$\approx \text{NiO}$]	$0.999 < x < 1.000$
CeO_x	[$\approx \text{Ce}_2\text{O}_3$]	$1.50 < x < 1.52$
ZrO_x	[$\approx \text{ZrO}_2$]	$1.700 < x < 2.004$
UO_x	[$\approx \text{UO}_2$]	$1.65 < x < 2.25$
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$		$0.2 < x < 0.33$
Li_xWO_3		$0 < x < 0.50$
TiS_x	[$\approx \text{TiS}$]	$0.971 < x < 1.064$
Nb_xS	[$\approx \text{NbS}$]	$0.92 < x < 1.00$
Y_xSe	[$\approx \text{YSe}$]	$1.00 < x < 1.33$
V_xTe_2	[$\approx \text{VTe}_2$]	$1.03 < x < 1.14$

FeO, wustyt:

- FeO nie jest stabilny;
- zawsze Fe_{1-y}O
- intensywnie badany...

Fe-O

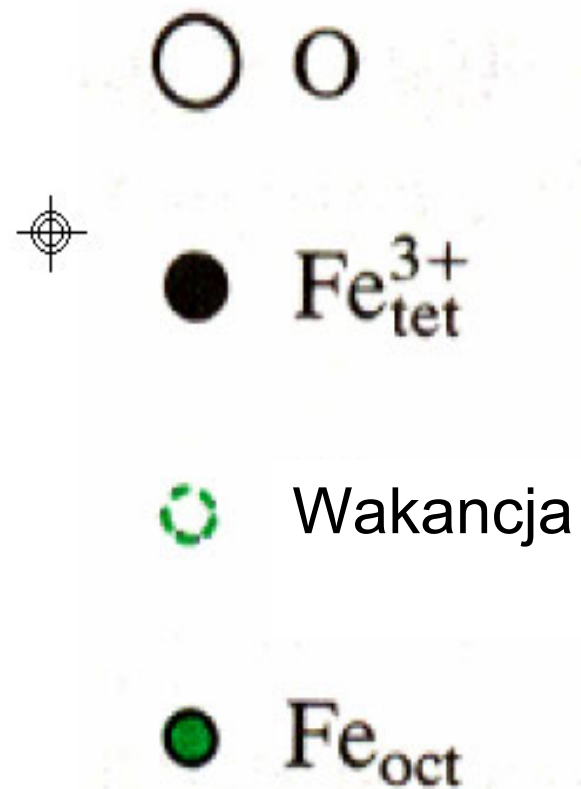
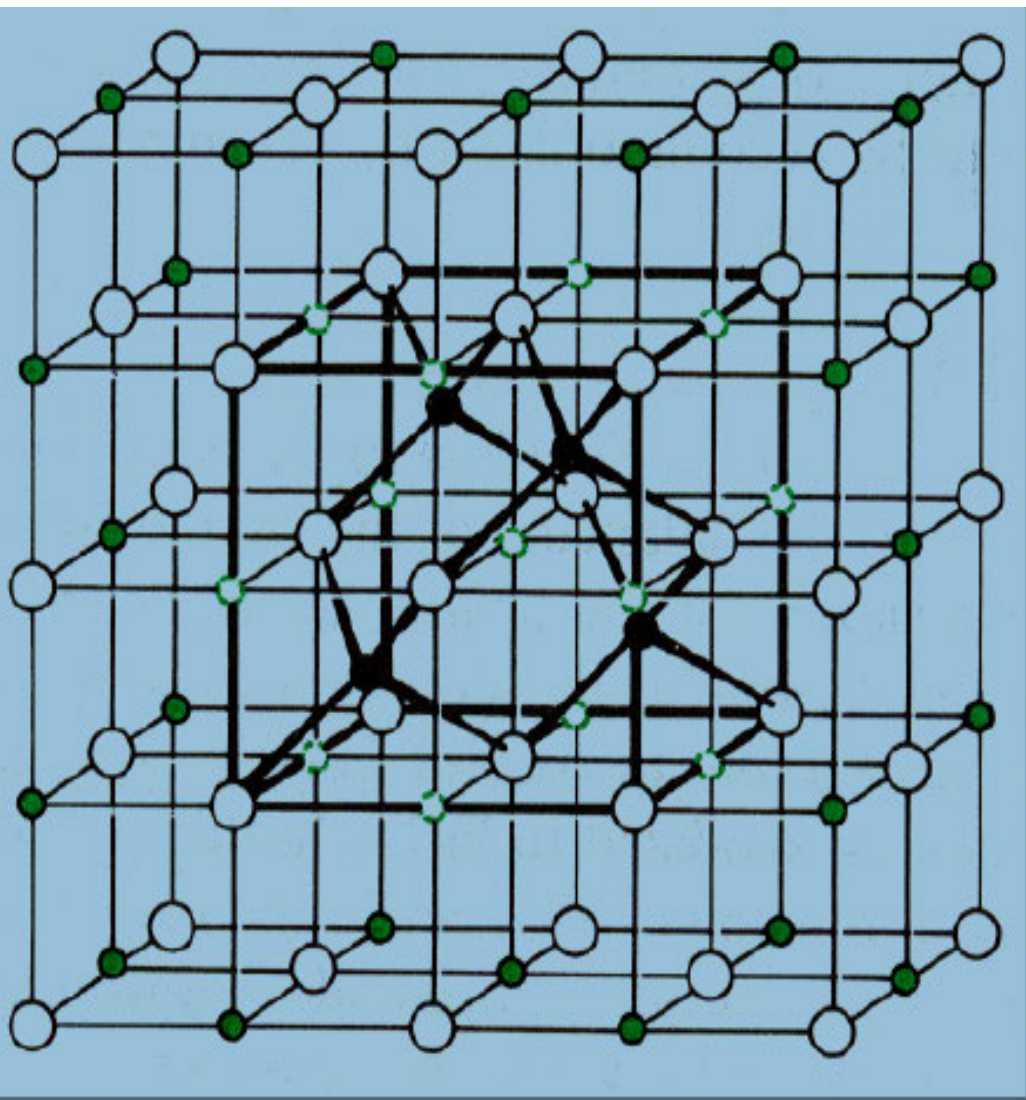


Struktura defektów „FeO”:

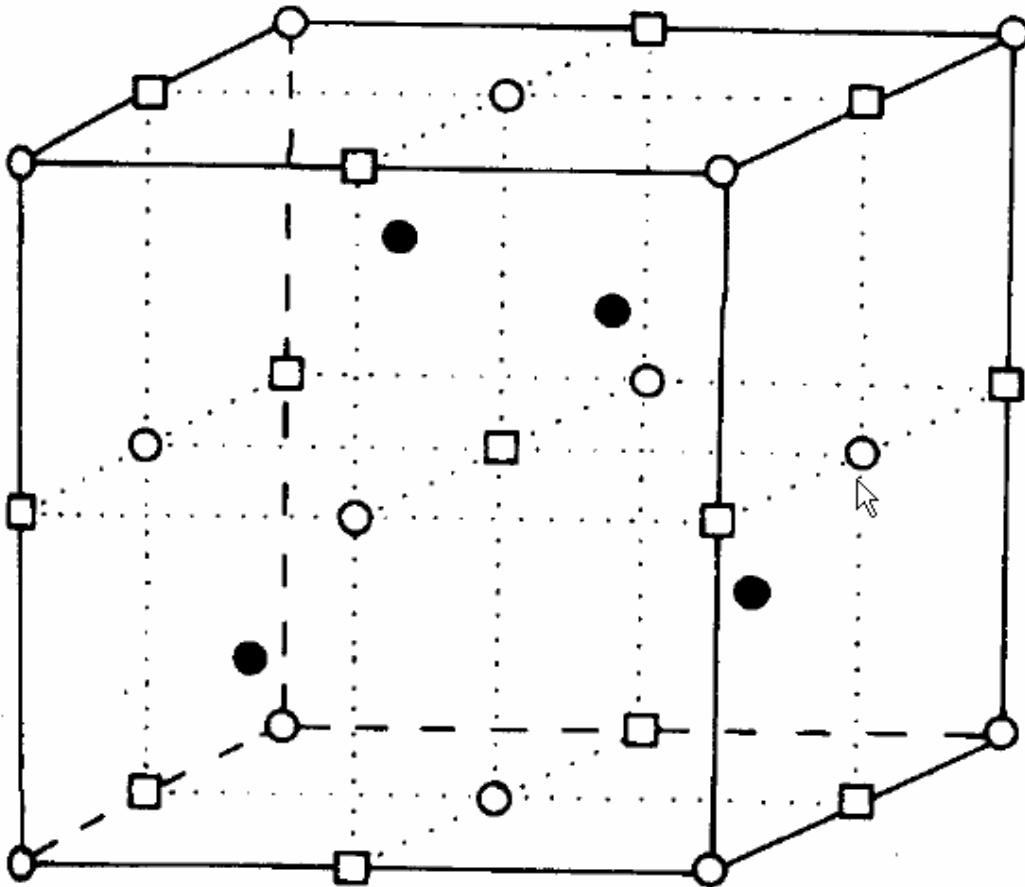
- pomiary gęstości $\rightarrow V_{\text{Fe}}$;
- dla zachowania elektro-obojętności
 $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$

<i>O:Fe ratio</i>	<i>Fe:O ratio</i>	<i>Lattice parameter (pm)</i>	<i>Observed density</i>	<i>Theoretical density</i>	
				<i>Interstitial O</i>	<i>Fe vacancies</i>
1.058	0.945	430.1	5.728	6.076	5.742
1.075	0.930	429.2	5.658	6.136	5.706
1.087	0.920	428.5	5.624	6.181	5.687
1.099	0.910	428.2	5.613	6.210	5.652

Struktura defektów FeO: klaster defektów



Klastery Kocha w Fe_{1-y}O :

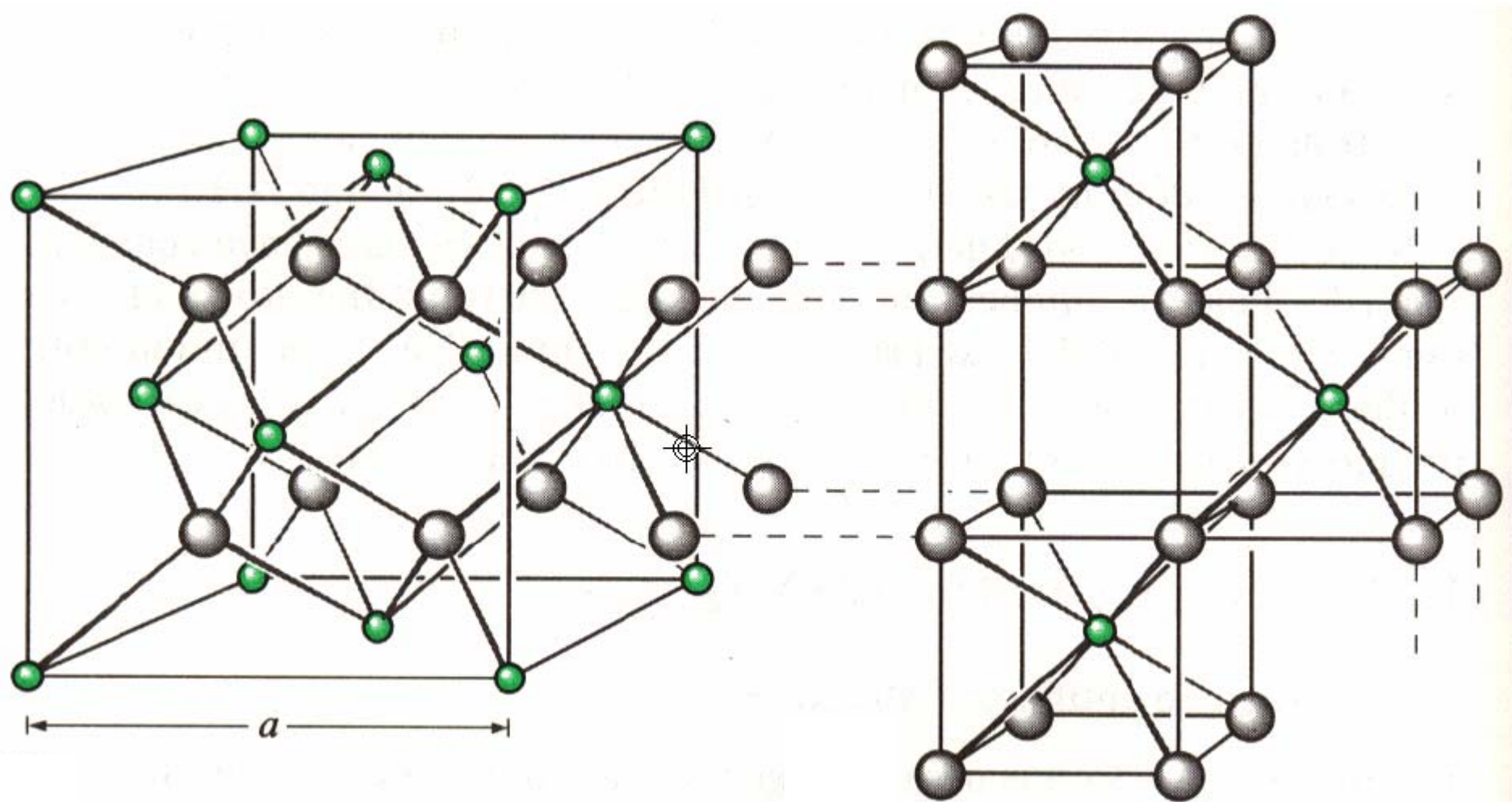


○ jony tlenu

□ luki w pozycjach oktaedrycznych

● Fe^{3+} w pozycjach tetraedrycznych

Struktura fluorytu



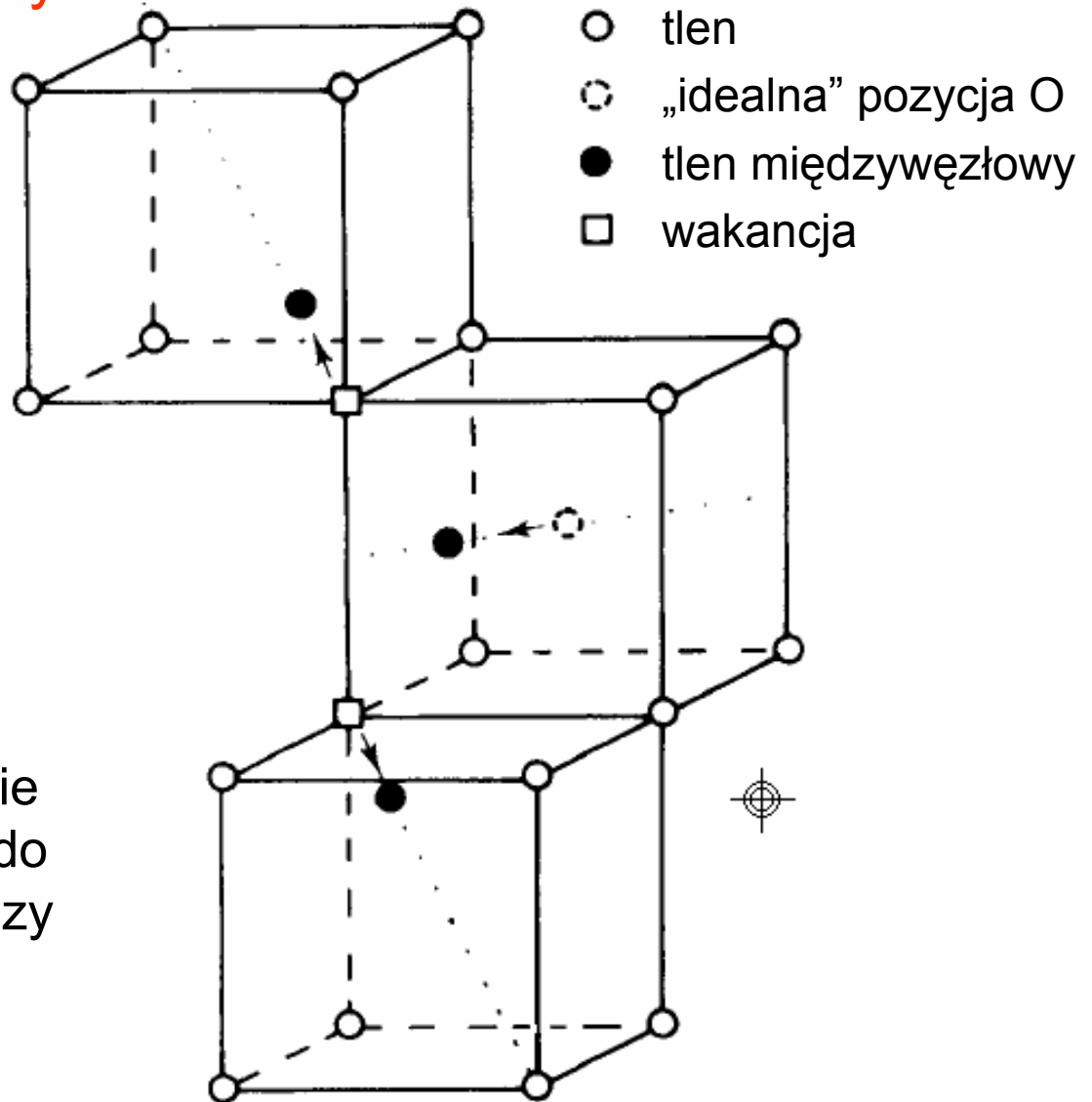
Klaster w UO_{2+y}

- nadmiar tlenu w pozycjach międzywęzłowych:

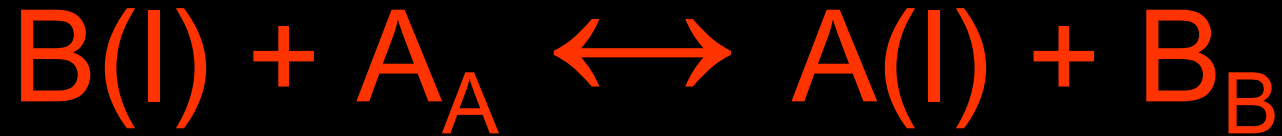
1) przesunięcie sąsiednich jonów

2) ułożenie atomów podobne do struktury U_4O_9 :

- można zatem tworzenie defektów przyrównać do tworzenia klasterów fazy U_4O_9



Roztwory substytucyjne



- jeżeli $r_B \in (r_A - 15\%, r_A + 15\%)$
- np. $Al_2O_3 - Cr_2O_3$, Ni-Co, ...
- w szerokim zakresie składów w wysokich temperaturach, $T > 2/3 T_t$

Kryteria tworzenia roztworów substytucyjnych (rs)

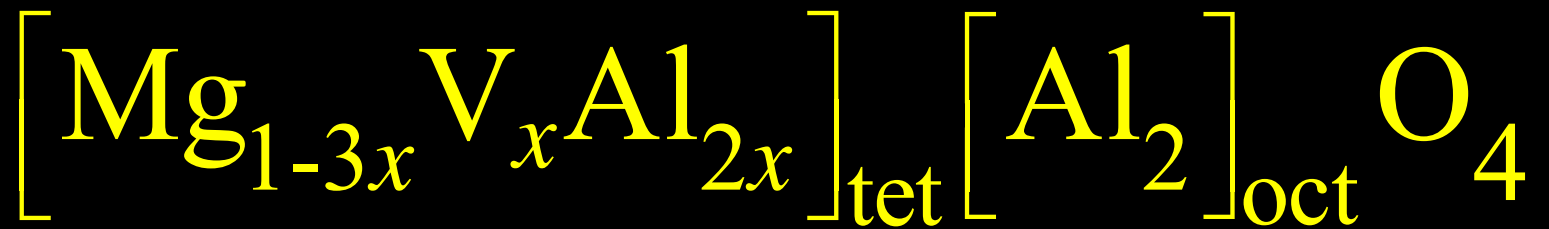
- $r_B - 30\% > r_A > r_B + 30\%$ wyklucza tworzenie rs
- składniki tworzące rs winny posiadać tę samą strukturę krystalograficzną
- termodynamika, równania stanu...

Roztwory substytucyjne mogą posiadać defekty międzywęzłowe:

- PdH_{1+x} $x \in (0, 0.7)$
- $\text{Pd}_{\text{Pd}} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{Pd}_{\text{Pd}} + \text{H}_i$
- C w fcc Fe także jest w pozycjach międzywęzłowych

Domieszki (roztwory) **aliowalენტne**

- podstawienie (wymiana) jonu na jon o innej wartościowości wymusza mechanizm kompensacji ładunku
- wakancje w podsięci kationowej:
 - Ca \rightarrow NaCl powstaje $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{V}_x\text{Cl}$
 - podstawienie Al^{3+} w miejsce Mg^{2+} w spinelu MgAl_2O_4



- utlenianie NiO:



Domieszki (roztwory) **aliowalენტne**

- **aniony międzywęzłowe:**

- **bardzo nieliczne związki (małe rozmiary luk) → występują w związkach MeX_2 :**



- **wakancje w podsieci anionowej (związki o dużym przewodnictwie jonowym) → przewodniki jonowe:**



- **kationy międzywęzłowe, np. $\text{SiO}_2 \rightarrow (\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ pozwala na wprowadzenie Li do zdeformowanej sieci kwarcu:**



Charakteryzacja (badanie) roztworów stałych:

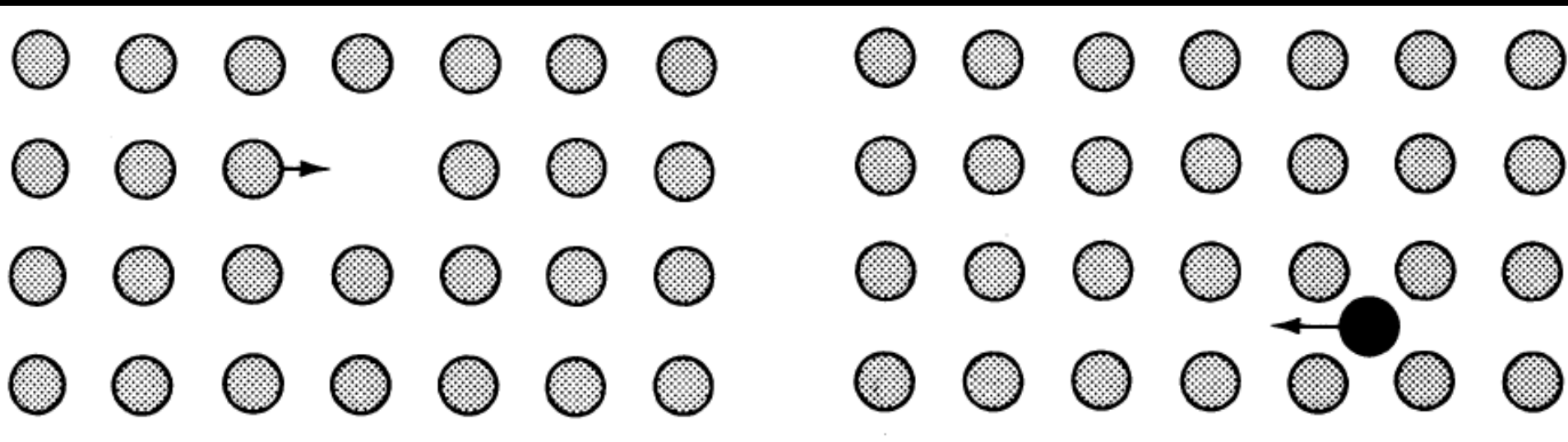
- RTG → stałe sieciowe, prawo Vegarda:

$$\Omega = \sum_{i=1}^r N_i \Omega_i \quad \text{lub inaczej} \quad V = \sum_{i=1}^r N_i V_i$$

- badania gęstości → prawo Vegarda
- mechanizm reakcji tworzenia, etc.

Przewodniki jonowe:

- zawierają defekty pozwalające na dyfuzję pod wpływem pól zewnętrznych, np. w polu elektrycznym
- nieliczne: $\sigma \gg 0$ dla $T > 500$ K.
- zastosowania: ogniwa, sensory itp..



strumień wakancji

strumień jonów międzywęzłowych

Zastosowania:

- membrany
- sensory (jako elektrolit stały)
- **elektrolit stały** w bateriach (w tym paliwowych)
 - winien być bardzo złym przewodnikiem elektronowym
- **materiały elektrodowe** w bateriach (w tym paliwowych) winien być bardzo dobrym przewodnikiem jonowym i elektronowym

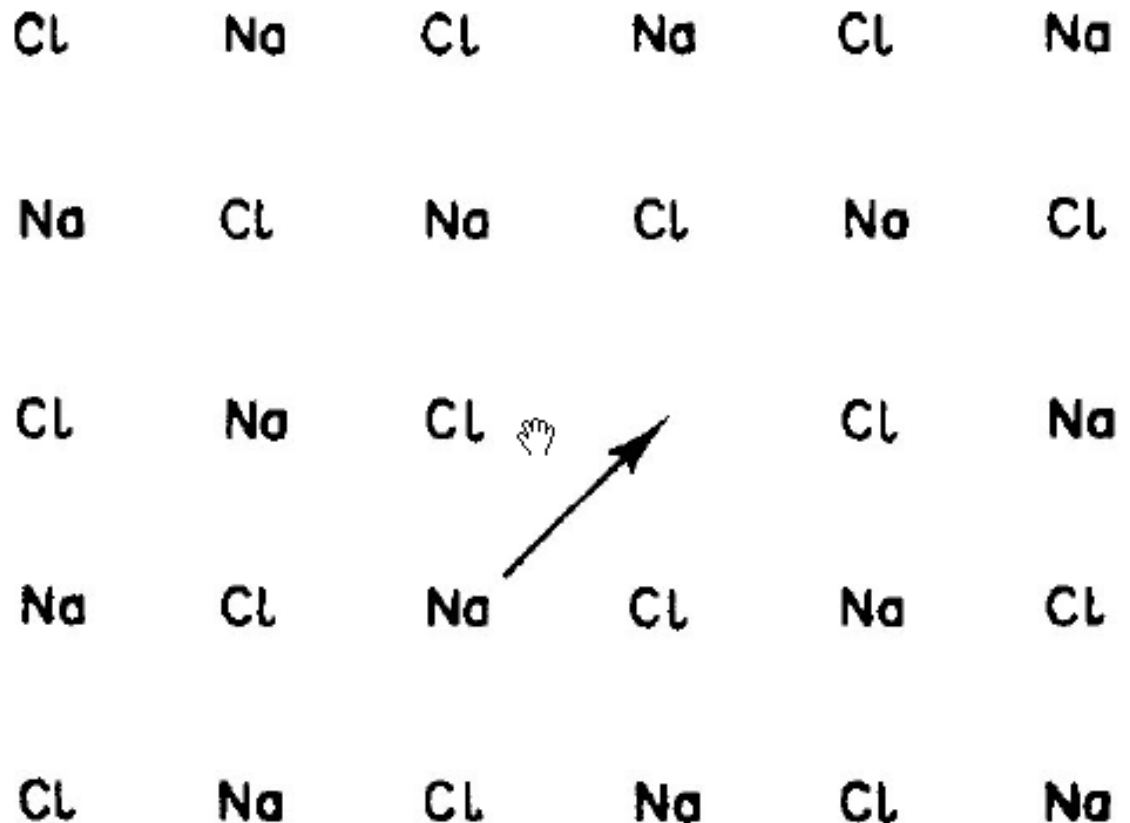
Czynniki determinujące σ :

- $\sigma = Z e c \mu$
- $\sigma = f(c, \mu)$
- Defekty są zazwyczaj nośnikami ładunku
 - niewielkie c
 - μ silnie zależy od T

	Materiał	$\sigma, \text{ S m}^{-1}$
Przewodniki jonowe	Kryształy jonowe	$< 10^{-16} \div 10^{-2}$
	Elektrolity stałe	$10^{-1} \div 10^{-3}$
	Elektrolity ciekłe	$10^{-1} \div 10^{-3}$
Przewodniki elektronowe	Metale	$10^3 \div 10^7$
	Półprzewodniki	$10^{-3} \div 10^4$
	Izolatory	$< 10^{-10}$

Przewodnictwo jonowe NaCl

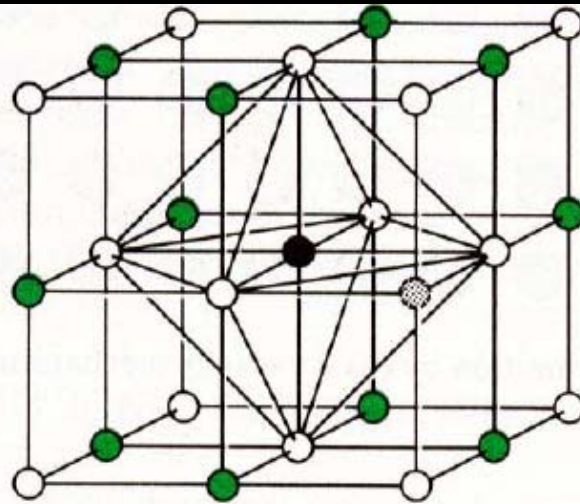
- zły przewodnik jonowy
- przewodnictwo jonowe w wyniku dyfuzji V'_{Na}
- wakancje:
 - defekty niesamoistne (domieszki) i
 - samoistne (Schottky)



Przewodnictwo jonowe jest procesem aktywowanym termicznie

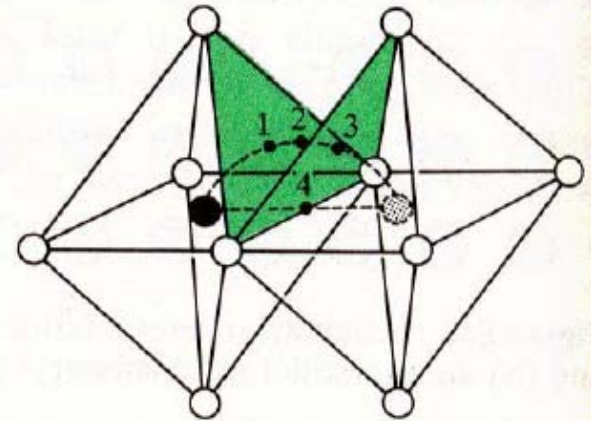
$$\mu = \mu_0 \exp(-E_a/kT)$$

Relacja Arrheniusa



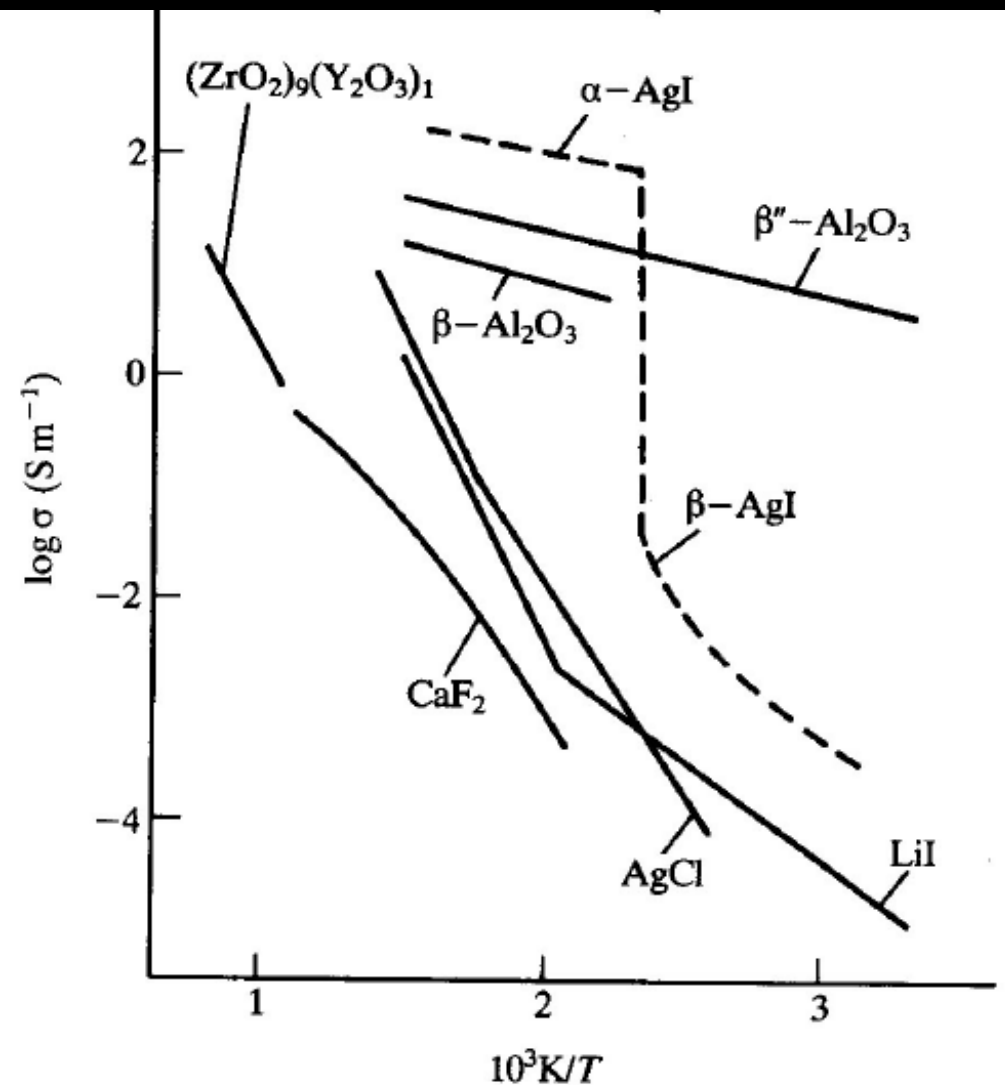
(a)

- \circ X^-
- \bullet M^+
- \bullet M^+ wakancja



(b)

Zależność przewodnictwa od temperatury:

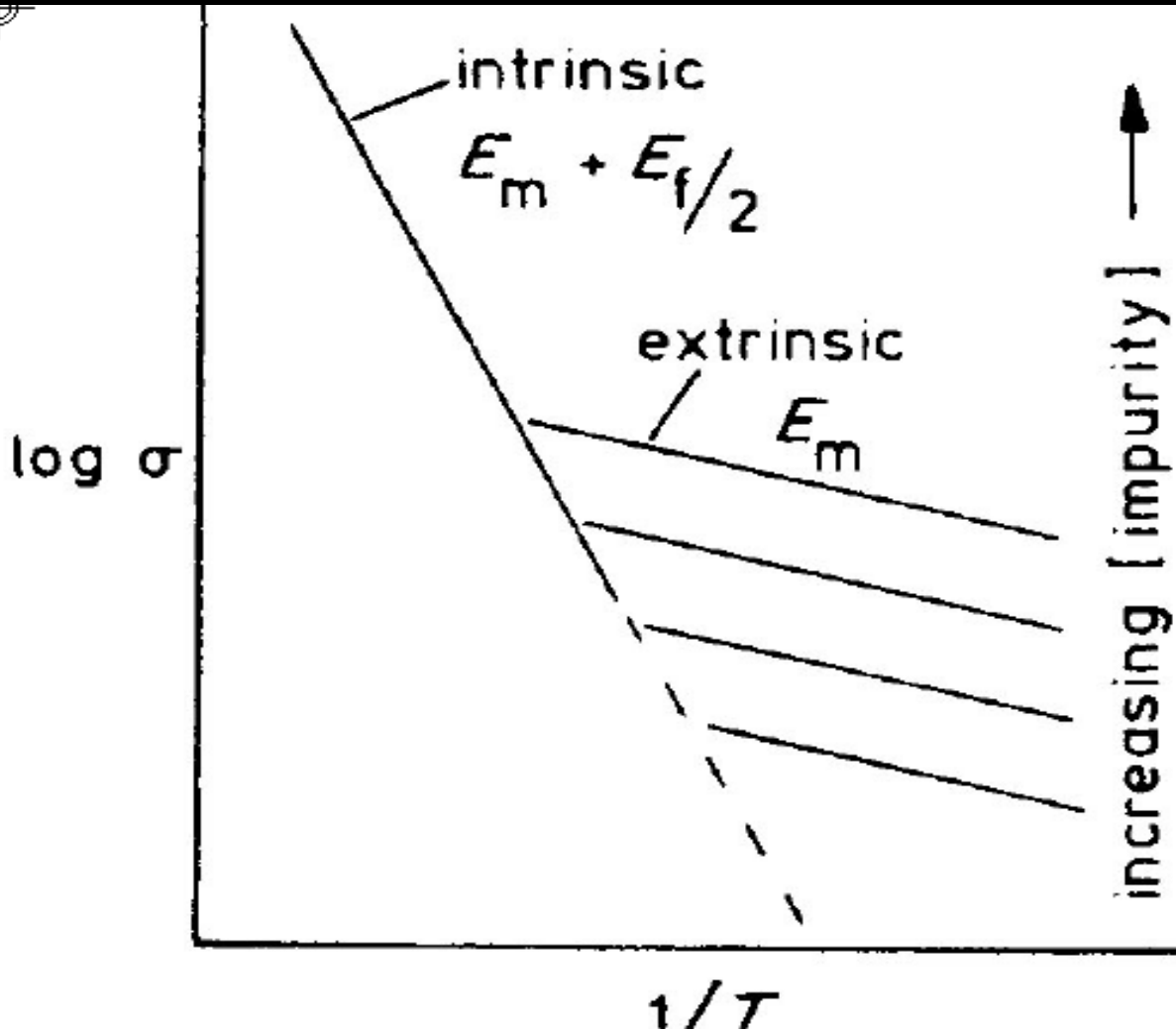


$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-E_a/kT)$$

$$\sigma = f(c, \mu)$$

Mechanizm „idealnego” przewodnictwa jonowego NaCl:

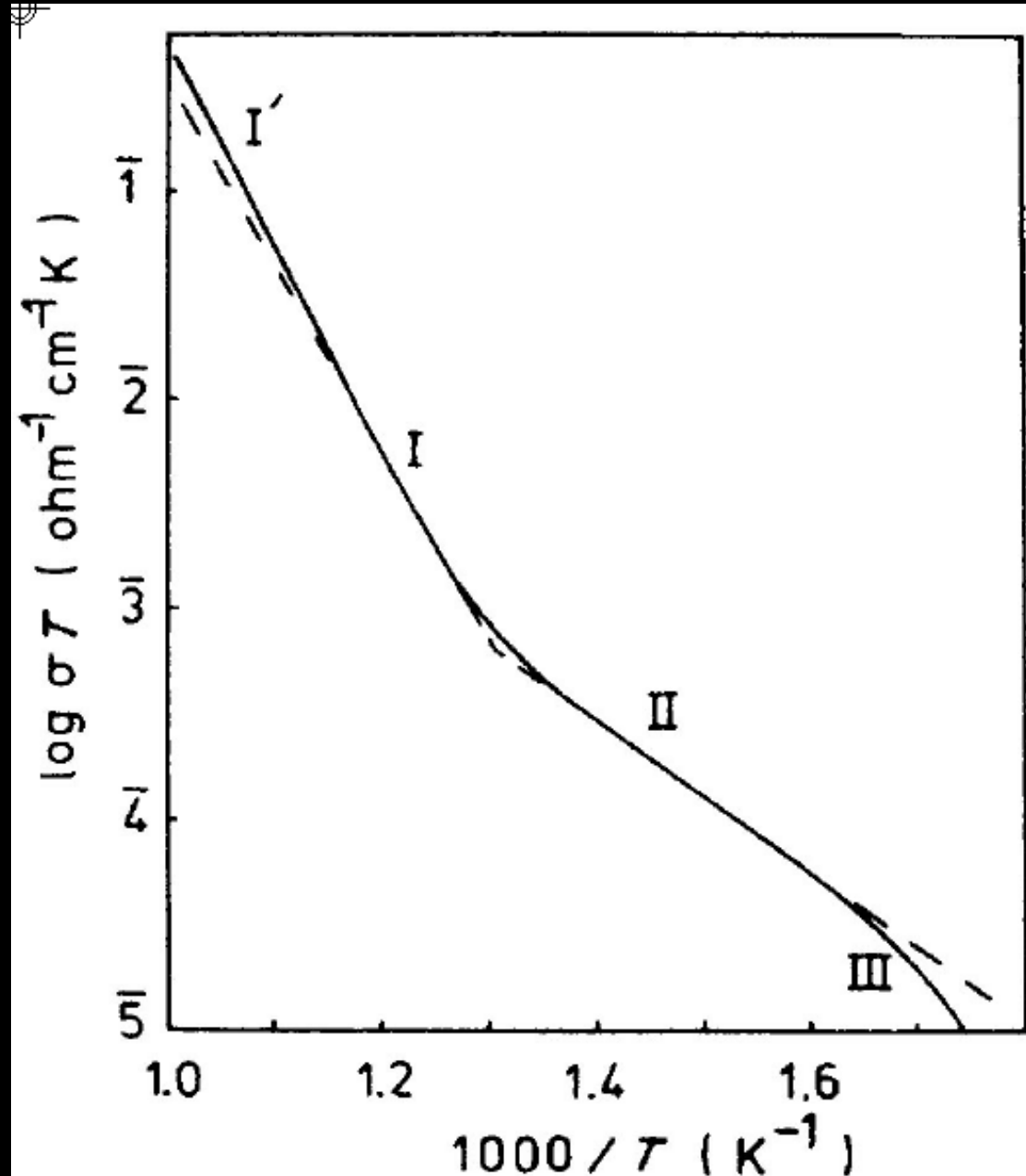
- w niskich temperaturach: $T < 0.6 T_t$ ($T < T_T$)
defekty niesamoistne
- w wysokich temperaturach:
 $T > 0.6 T_t$ ($T > T_T$) defekty samoistne



Przewodnictwo jonowe NaCl (eksperyment):

Różnice są wynikiem:

- niskie $T \rightarrow$ kompleksy par wakancji
- wysokie $T \rightarrow$ ekranowanie defektów ruchliwych przez defekty przeciwnego znaku:
 - model Debye'a-Huckle'a



NaCl, energie ruchu i tworzenia defektów:

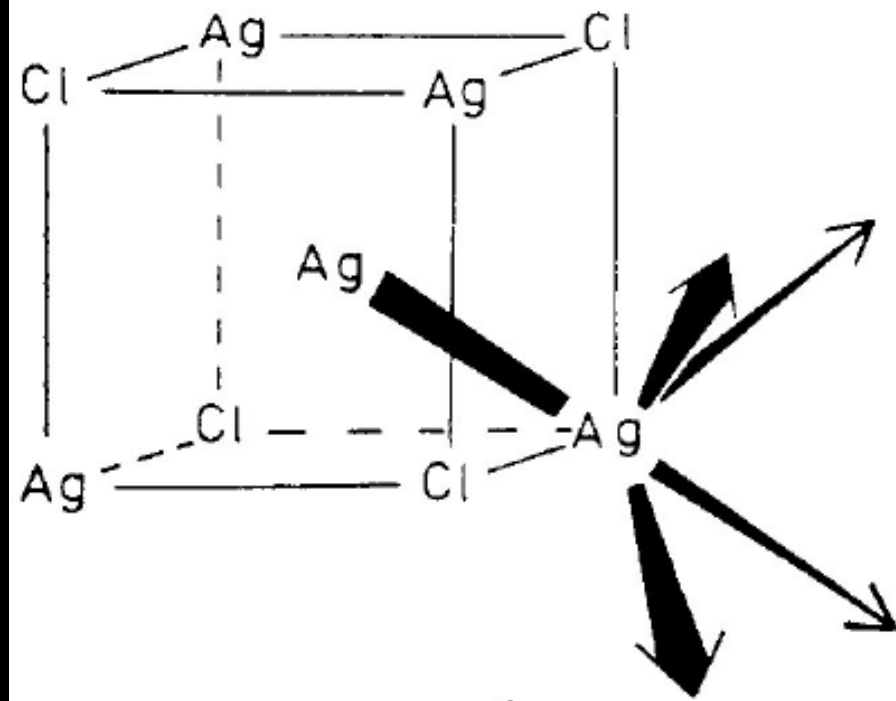
Proces	Energia aktywacji, eV
Dyfuzja Na ⁺ , E_m	0.65 - 0.85
Dyfuzja Cl ⁻ , E_m	0.9 - 1.1
Tworzenie defektów Schottky'ego	2.18 - 2.38
Dysocjacja par wakancji	~1.3
Dysocjacja par: Mn ⁺ -wakancja	0.27 - 0.5

Mechanizm dyfuzji w AgCl:

1. ~~Międzywęzłowy prosty...~~

2. Międzywęzłowy z wypieraniem:

- kolinearny,
- niekolinearny



Elektrolity stałe

- nowe technologie
- szybkie przewodniki jonów

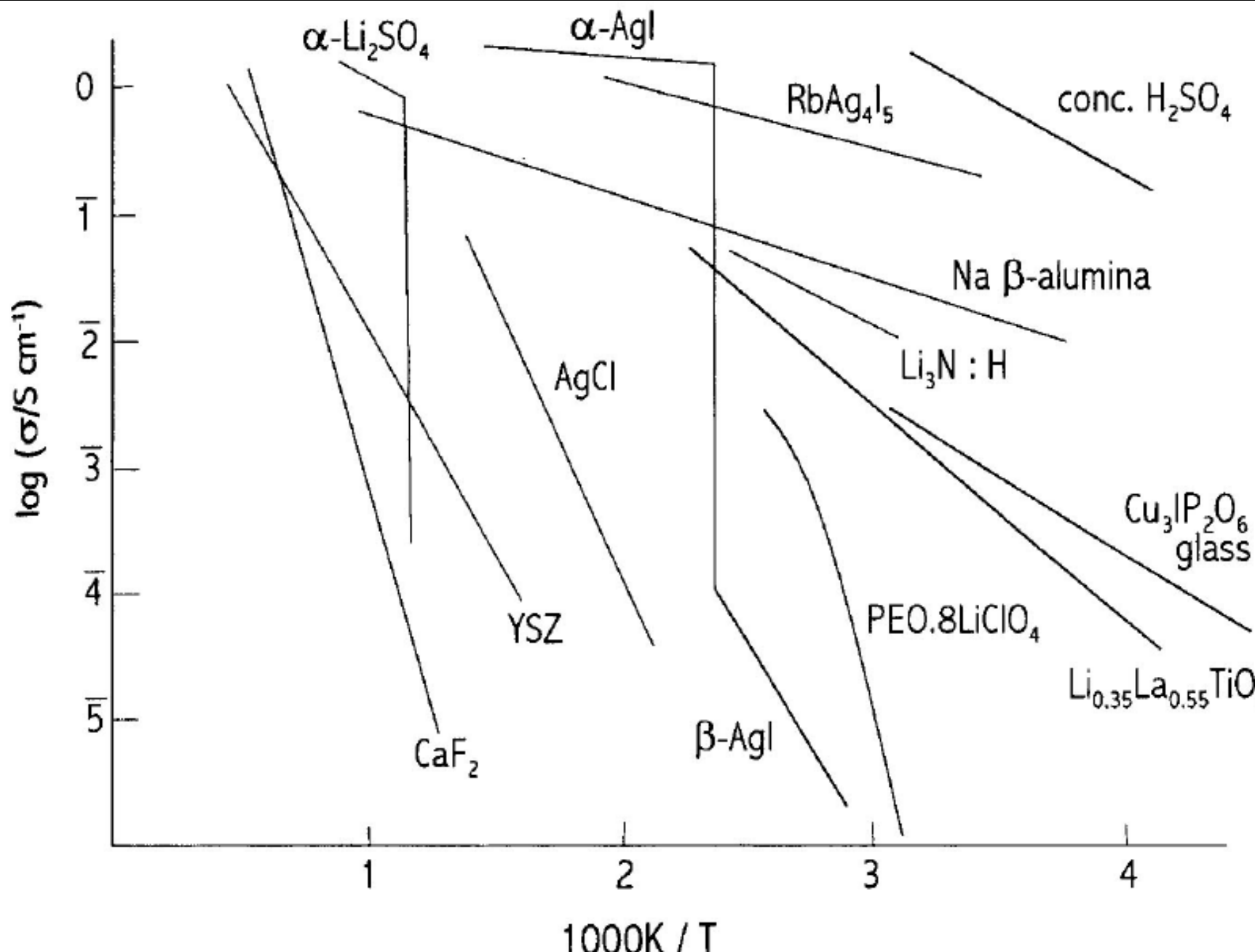
- α AgI

Na β alumina

NASICON, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2[(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x]$

ZrO_2 stabilizowane Ca lub Y

Przewodnictwo elektrolitów stałych:



AgI:

- w niskich temperaturach struktura blendy cynkowej lub wurcytu → Ag zajmuje 50% luk tetraedrycznych w gęsto upakowanej sieci jodu
- powyżej 146°C przechodzi w uporządkowanie typu BCC → Ag zajmuje niewielką część luk
 - **podsieć kationowa ulega stopieniu**
 - $\sigma \approx 130 \text{ Sm}^{-1}$

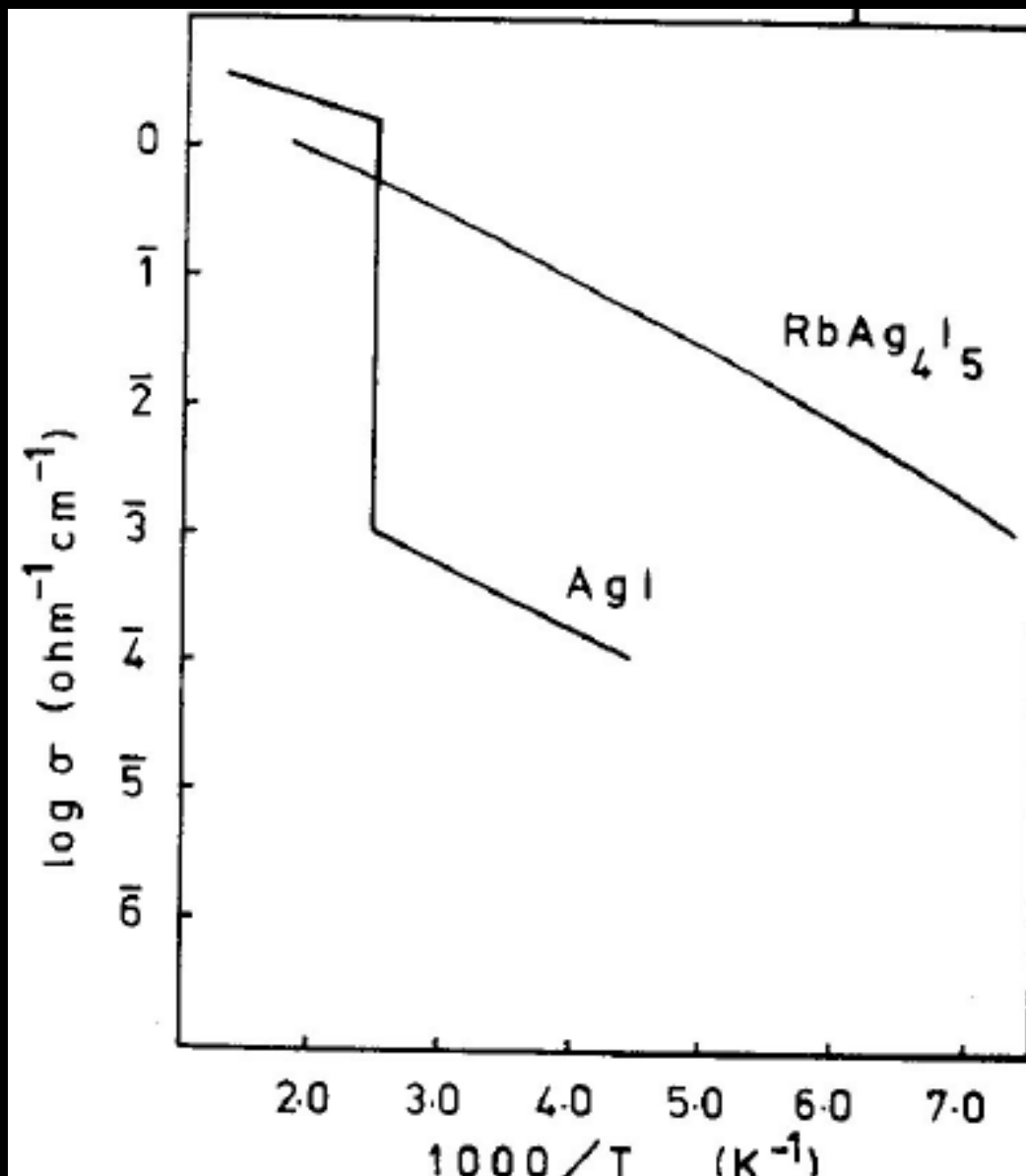
RbAg₄I₅

- AgI – polimorfizm →
w niskich temperaturach:

$\sigma \downarrow$

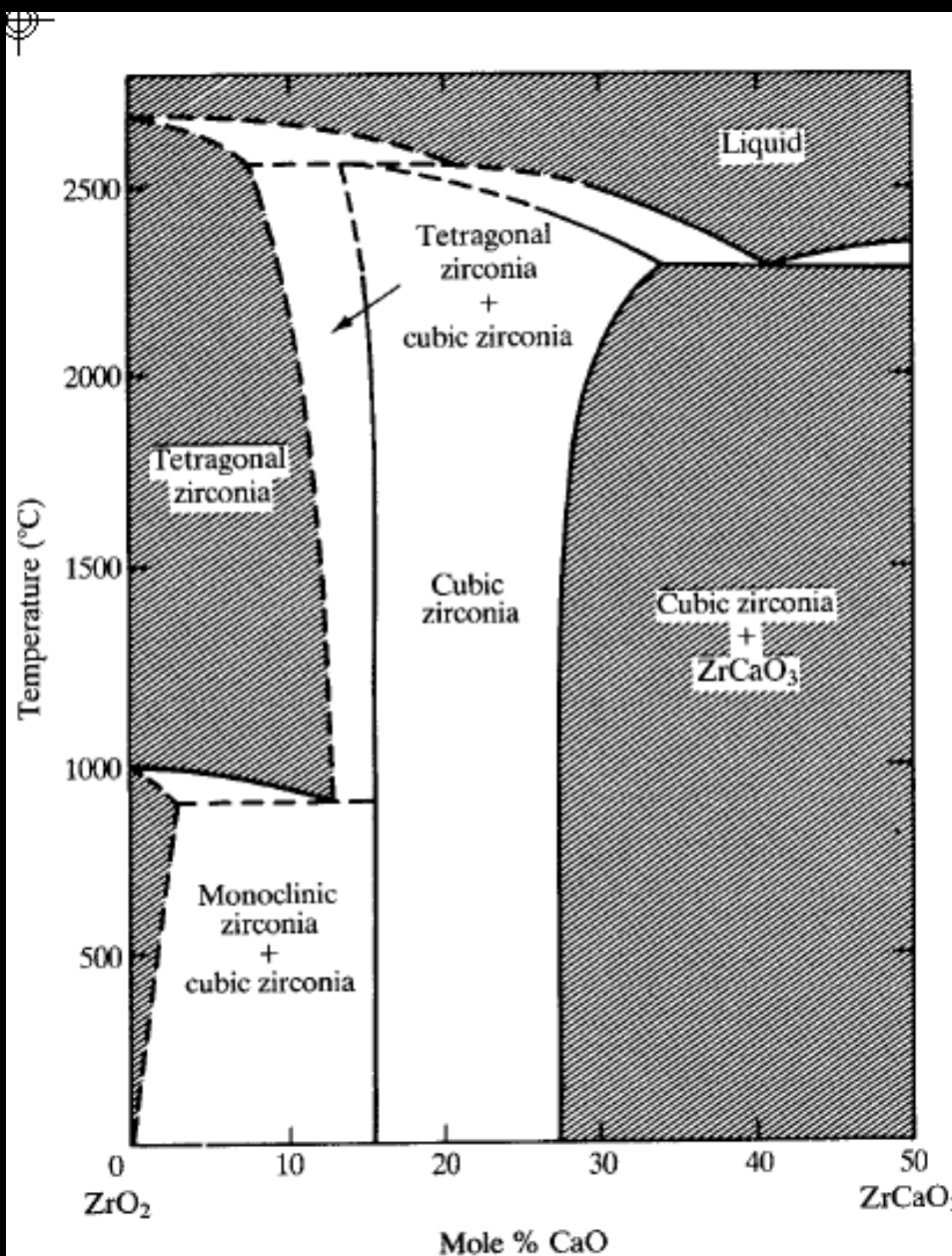
- RbAg₄I₅ odkryto aby
znaleźć materiał o
strukturze α -AgI i
stabilny w niskich
temperaturach

- $\sigma(T=25^\circ\text{C})=0.25 \text{ Scm}^{-1}$



Stabilizowany tlenek cyrkonu:

- Y_2O_3 i CaO rozpuszczają się w ZrO_2 → **powstają V_{Zr}**
- **w wysokich temperaturach defekty są ruchliwe**



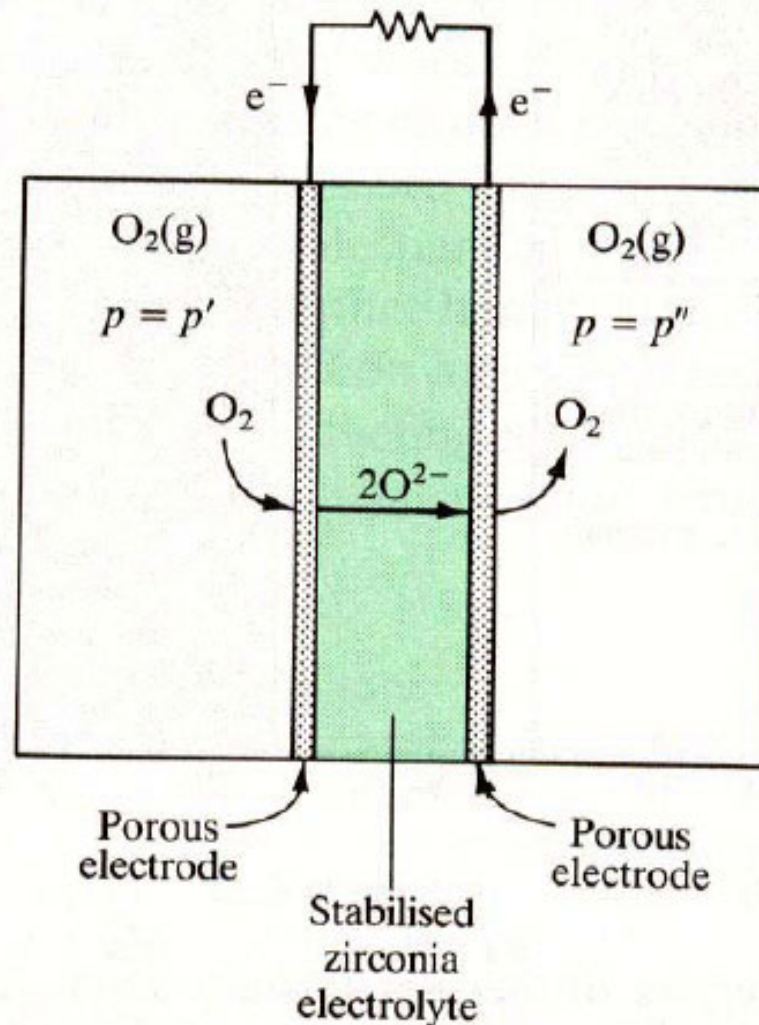
Zastosowania tlenku cyrkonu:

1. sensory tlenu (spaliny, ciekłe metale...)
2. membrany (ogniwa paliwowe...)

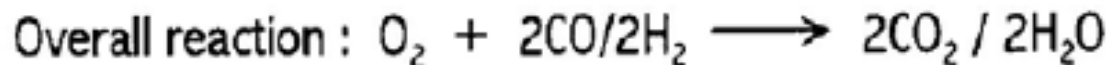
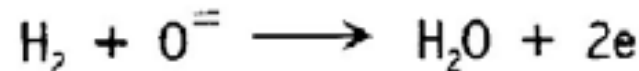
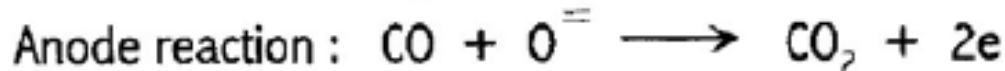
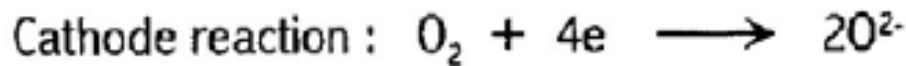
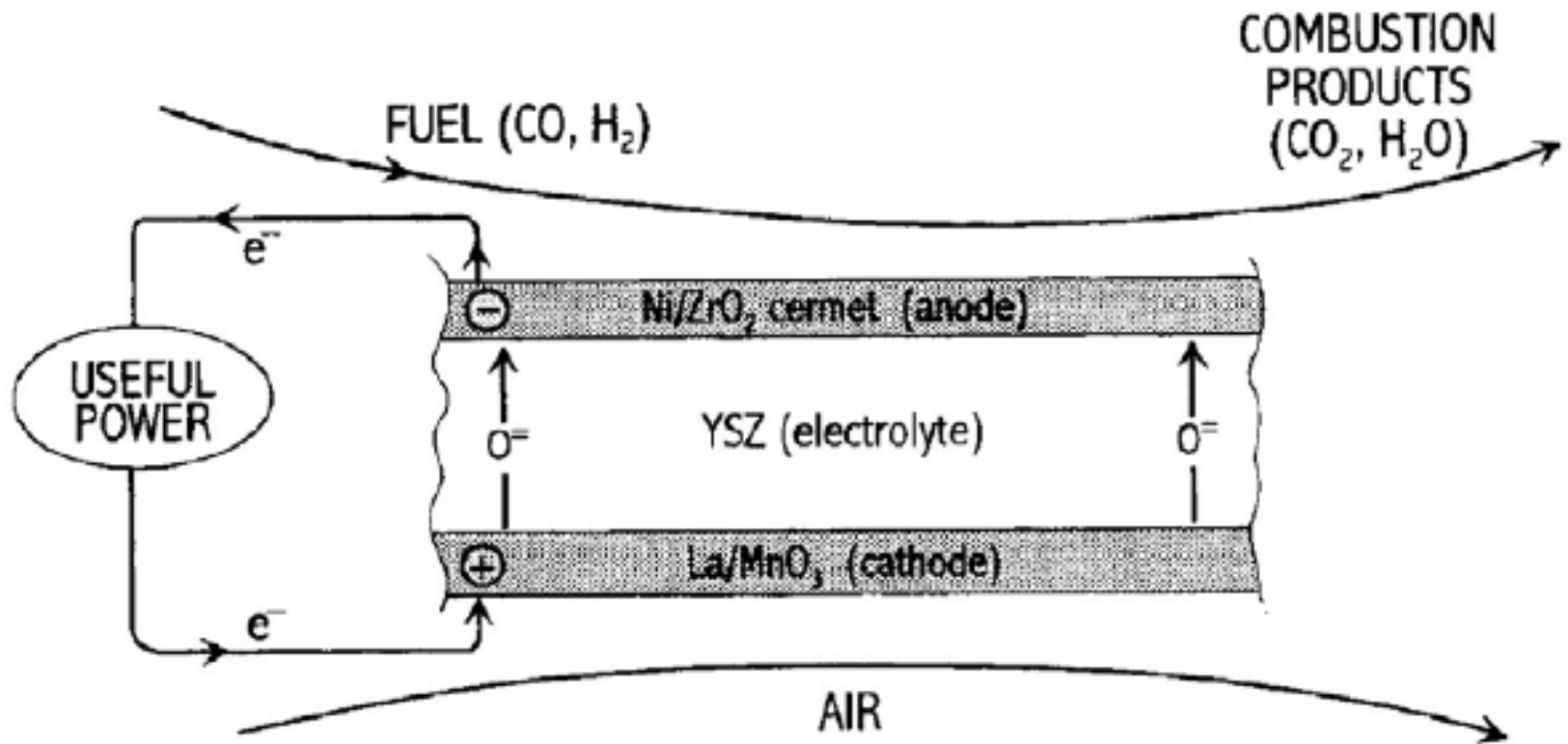
ZrO_2 - tylko wysokie temperatury...

Sensor tlenu → ogniwo stężeniowe

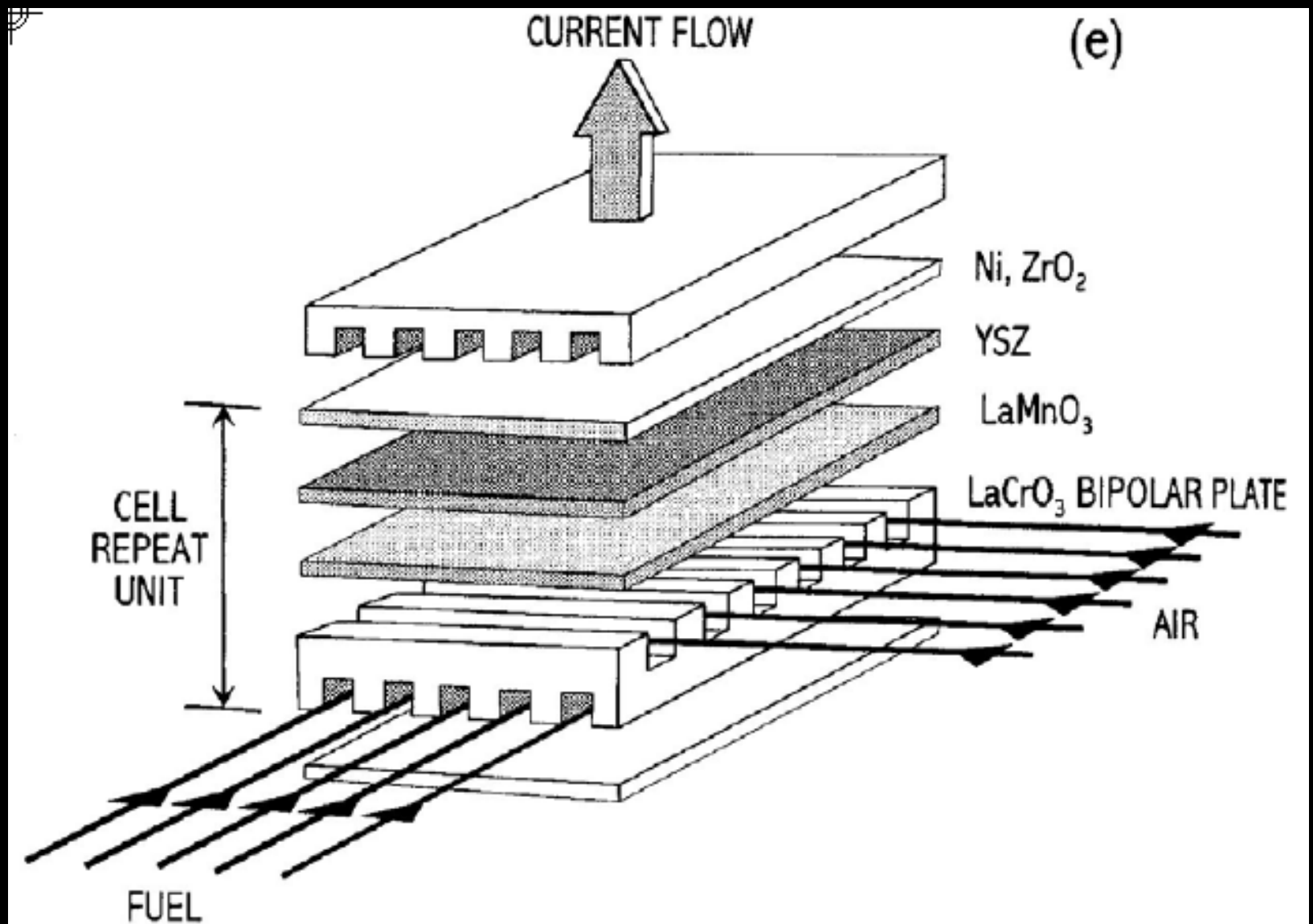
$$E = [2.303RT/4F] \log(p'/p_{\text{ref}})$$



Ogniwa paliwowe: $E_{\text{chem}} \rightarrow E_{\text{El}}$



Schemat ogniwa paliwowego:

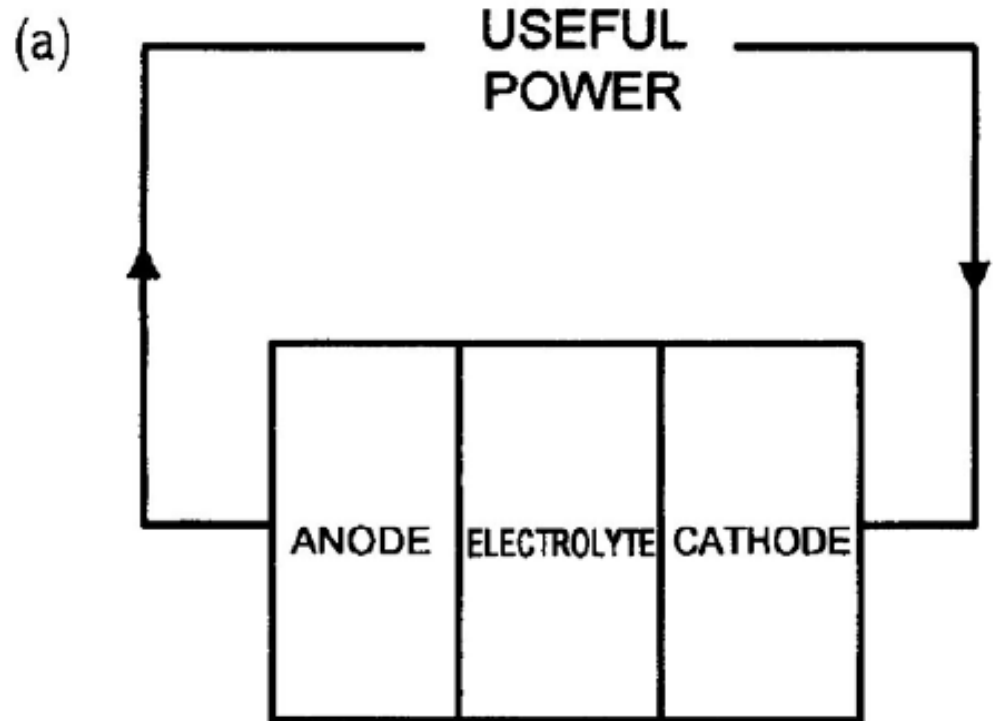


Baterie litowe:

- lekkie

- duże prądy

- duża ilość cykli



ELECTROLYTE REQUIREMENTS : HIGH σ_i ; $\sigma_e = 0$

ELECTRODE REQUIREMENTS : HIGH σ_i AND σ_e

ANODES

ELECTROLYTES

CATHODES

Li

Li / Al ALLOY

Li / Sn ALLOY

Li / GRAPHITE

LiPF₆ / EC

LiClO₄ / PEO

TiS₂

Li_xCoO₂

Li_xMn₂O₄

Li_xCoMnO₄

KONIEC