

### 3. Defekty samoistne

#### 3.1. Typy defektów

Zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki, tylko w temperaturze 0 K kryształ może mieć zerową entropię, czyli być kryształem idealnym o pełnym uporządkowaniu zarówno bliskiego jak i dalekiego zasięgu. Oznacza to, że jeśli temperatura jest wyższa niż 0 K to w kryształach muszą występować pewne niedoskonałości struktury, nazywane defektami. Możemy wyróżnić szereg ich typów:

- **Defekty termiczne**
  - fonony
- **Defekty powierzchniowe**
  - powierzchnie zewnętrzne kryształu
  - powierzchnie wewnętrzne kryształu (granice międzyziarnowe)
  - błędy ułożenia
  - pęknięcia
- **Defekty liniowe**
  - Dyslokacje (krawędziowe, śrubowe, mieszane)
- **Defekty punktowe**
  - wakancje
  - atomy międzywęzłowe
  - atomy domieszek
  - defekty elektronowe

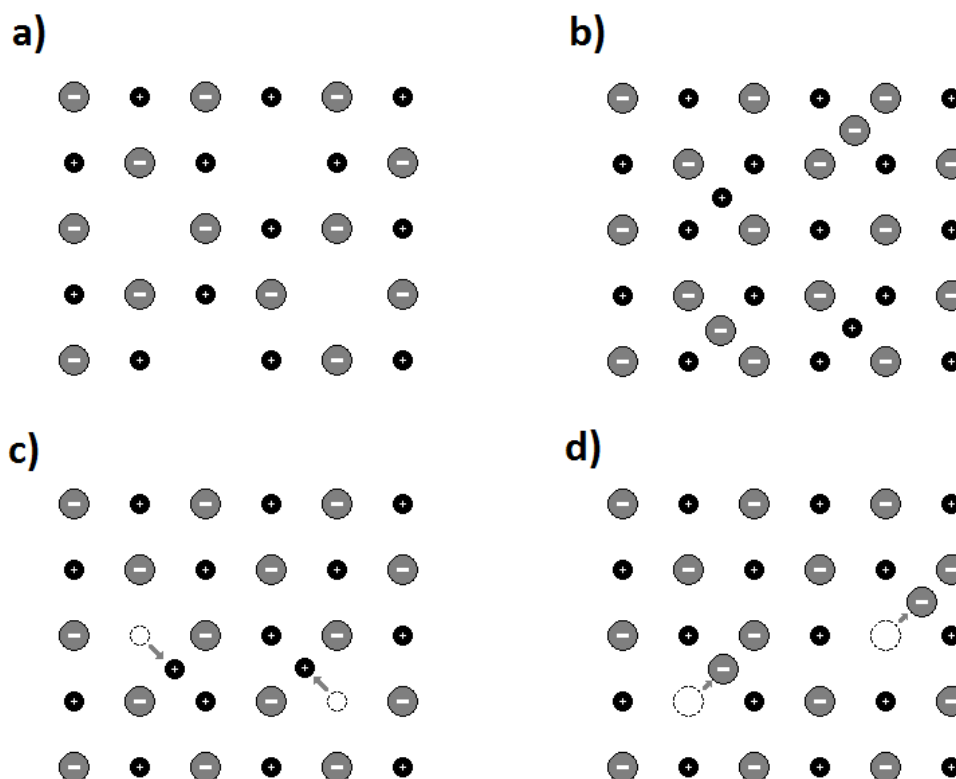
Podczas naszych zajęć skupimy się na defektach punktowych, bowiem mają one największy wpływ na procesy transportu, ułatwiając ruch pojedynczych atomów (nie są co prawda jedynymi defektami wpływającymi na transport masy - np. dyslokacje również wpływają na transport masy, ale jego mechanizm jest wtedy związany z odkształceniem materiału). Ponieważ defekty punktowe zależą od temperatury i ciśnienia w układzie, nazywamy je defektami termodynamicznie odwracalnymi.

#### 3.3. Zdefektowanie samoistne w związkach stechiometrycznych

W jonowych związkach stechiometrycznych możemy wyróżnić 5 granicznych typów zdefektowania (granicznych dlatego, że w rzeczywistych kryształach występują wszystkie typy defektów jednocześnie):

- **Typ Schottky'ego** - W podsieciach kationowej i anionowej występuje równoważna liczba pustych węzłów (wynikająca ze stosunku stechiometrycznego). Zdefektowanie to powstaje na skutek opuszczenia pozycji równowagowych w kryształach przez równoważną liczbę kationów i anionów i ich dyfuzję w kierunku powierzchni kryształu, gdzie następuje nadbudowa nowych elementów sieci. Jak można zauważyć, defekty tego typu prowadzą do zwiększenia objętości materiału przy zachowanej liczbie jonów (gęstość materiału spada).
- **Typ anty-Schottky'ego** - W przestrzeniach międzywęzłowych kryształu występuje równoważna liczba kationów i anionów. Defekty te powstają na skutek opuszczenia pozycji równowagowych przez jony znajdujące się w warstwach przypowierzchniowych i ich wbudowanie się do przestrzeni międzywęzłowych. W efekcie występowania tych defektów, gęstość materiału rośnie.
- **Typ Frenkla** - W przestrzeniach międzywęzłowych znajdują się kationy, przy występowaniu równoważnej liczby luk w podsieci kationowej. Defekty te powstają poprzez przejście części kationów z położeń równowagowych w węzłach sieci do położeń międzywęzłowych. Defekty tego typu nie wpływają na gęstość materiału.
- **Typ anty-Frenkla** - W przestrzeniach międzywęzłowych znajdują się aniony, przy występowaniu równoważnej liczby luk w podsieci anionowej. Defekty te powstają poprzez przejście części anionów z położeń równowagowych w węzłach sieci do położeń międzywęzłowych. Defekty tego typu nie wpływają na gęstość materiału.

- **Zamiana miejsc kationów i anionów** - część jonów dodatnich i ujemnych zamienia się miejscami w sieci krystalicznej z jonem o przeciwnym ładunku. W kryształach jonowych zdefektowanie tego typu jest mało prawdopodobne ze względu na występowanie odpychania elektrostatycznego. Zjawiska tego typu są natomiast częste w stopach metalicznych.



Rys. 3.1. Podstawowe typy zdefektowań: a) Schottky'ego b) anti-Schottky'ego c) Frenkla d) anti-Frenkla

**Powyższe defekty nazywamy defektami samoistnymi.** W odróżnieniu od innych defektów punktowych (które poznamy później), ich **stężenie zależy tylko i wyłącznie od temperatury w układzie**. Ze względu na brak oddziaływania chemicznego, w tym przypadku między fazą stałą a otaczającą ją atmosferą, jej ciśnienie nie wpływa na stężenie tego typu defektów.

To jakiego typu defekt powstanie, zależy przede wszystkim od typu związku, a dokładniej od energii potrzebnej na wyrwanie danego jonu z węzła sieci (czyli energii potrzebnej do utworzenia defektu). Jeśli energie konieczne do zdefektowania podsieci kationowej i anionowej są zbliżone, najbardziej prawdopodobne będzie powstawanie defektów typu Schottky'ego. W przypadku gdy energia potrzebna do zdefektowania którejś z podsieci będzie znacząco wyższa od energii dla tej drugiej, to bardziej prawdopodobne będzie powstawanie defektów typu Frenkla (gdy energia potrzebna na wyrwanie kationu jest mniejsza) i anti-Frenkla (gdy energia potrzebna na wyrwanie anionu jest mniejsza). **Dla większości związków jonowych łatwiejsze jest powstanie defektów w podsieci kationowej**, ze względu na mniejsze promienie jonowe dla tego typu jonów (łatwiej jest je wbudować w przestrzeń międzywęzłową niż znacznie większe aniony).

Istnieje jeszcze jeden typ zdefektowania samoistnego - **samoistne zdefektowanie elektronowe**, zostawimy je jednak aż do następnych zajęć.

Rozpisując quasi-chemiczne reakcje zdefektowania, musimy przestrzegać kilku istotnych reguł:

- Stosunek węzłów kationowych do anionowych musi być taki, jaki jest w związku o składzie stechiometrycznym (patrz równanie (3.2)).
- Pojawianie się w równaniu symbolu wakancji jest równoznaczne z tworzeniem się nowego węzła sieci – czyli jeśli tworzą się nam jednocześnie wakancje kationowe i anionowe, podobnie jak w poprzedniej regule, muszą powstawać w stosunku stechiometrycznym.
- Równania muszą spełniać prawo zachowania masy – po prawej i lewej stronie równania musi być ona taka sama. Masę wakancji przyjmujemy jako zero, masę dziury elektronowej jako równą masie elektronu.
- **Zasada zachowania ładunku** - sumaryczny ładunek z lewej strony równania musi być równy sumarycznemu ładunkowi po jego prawej stronie. Jest to równoznaczne stwierdzeniu, że całkowity ładunek w układzie równy jest zero:

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (3.1)$$

Gdzie:  $z_i$  - wartościowość rozpatrywanego jonu/defektu

$c_i$  - stężenie rozpatrywanego jonu/defektu

Aby można było opisywać zdefektowanie materiałów, konieczne jest wykorzystanie odpowiedniej notacji. Istnieje szereg możliwości, jednak ze względu na praktyczność tego typu zapisu, będziemy wykorzystywać notację Krögera-Vinka:

$$\text{rodzaj} \rightarrow \begin{matrix} S \\ P \end{matrix} \overset{C}{\underset{P}{\text{}}} \leftarrow \begin{matrix} \text{ładunek względem sieci} \\ \text{położenie} \end{matrix}$$

- „S” – rodzaj – czyli co jest „podmiotem”:
  - wakancja – V
  - kation – M, Me
  - anion – X
  - heteroatom (domieszka) – F, D
- „P” – położenie – gdzie się nasz podmiot znajduje:
  - i – pozycja międzywęzłowa
  - M, Me – węzeł podsieci kationowej
  - X – węzeł podsieci anionowej
- „C” – ładunek względem sieci – czyli ładunek względem jonu, który znajdowałby się w danym miejscu w kryształcie idealnym, np. jeśli mamy tlenek MgO, w którym w miejscu okupowanym normalnie przez kation  $\text{Mg}^{2+}$  wstawimy np. trójwartościowy kation żelaza  $\text{Fe}^{3+}$ , to ładunek względem sieci tego drugiego będzie wynosił +1 (bo jest o jeden wyższy od jonu magnezowego)
  - ładunek dodatni - •
  - ładunek ujemny – ‘
  - ładunek obojętny – bez oznaczenia lub <sup>x</sup>

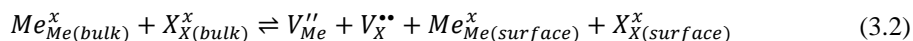
W poniższej tabeli przedstawiono przykładowe oznaczenia w ramach notacji Krögera-Vinka:

Defekt	Symbol
Kation w węźle podsieci kationowej	$Me_{Me}^x$
Anion w węźle podsieci anionowej	$X_X^x$
Wakancja kationowa (brak ładunku)	$V_{Me}^x$
Wakancja anionowa (brak ładunku)	$V_X^x$
Wakancja kationowa (ładunek -2)	$V_{Me}''$
Wakancja anionowa (ładunek +2)	$V_X''$
Kation międzywęzłowy (brak ładunku)	$Me_i^x$
Anion międzywęzłowy (brak ładunku)	$X_i^x$
Kation międzywęzłowy (Me) (ładunek +2)	$Me_i''$
Anion międzywęzłowy (X) (ładunek -2)	$X_i''$
Elektron	$e^-$
Dziura elektronowa	$h^{\bullet}$

Tab.3.1. Symbole notacji Krögera-Vinka.

Spróbujmy teraz zapisać reakcje tworzenia się poszczególnych typów defektów w związku typu MeX, wykorzystując poznaną notację:

- **Defekty typu Schottky'ego:**



Po skróceniu powtarzających się, niezjonizowanych jonów po obu stronach równania, otrzymujemy jego **skróconą wersję**, z której będziemy korzystać na zajęciach:



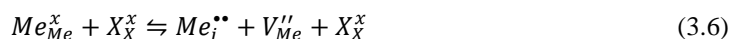
Rozważmy przypadek tlenku o stechiometrii  $M_2X_3$ :



- **Defekty typu anty-Schottky'ego:**



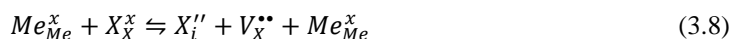
- **Defekty typu Frenkla:**



W wersji skróconej:



- **Defekty typu anty-Frenkla:**



W wersji skróconej:



### 3.3. Równowagi defektowe

Kryształ zawierający defekty punktowe można traktować jako roztwór, w którym rolę rozpuszczalnika pełni sam materiał, natomiast substancją rozpuszczoną są defekty. Liczba defektów jest praktycznie zawsze o co najmniej kilka rzędów niższa niż liczba obsadzonych węzłów sieci, zatem z termodynamicznego punktu widzenia mamy do czynienia z roztworami silnie rozcieńczonymi.

Podobnie jak przy opisie reakcji chemicznych, również w przypadku procesu tworzenia defektów możemy stosować **prawo działania mas**, pozwalające na sformułowanie stałych równowagi reakcji: **szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do efektywnego stężenia wszystkich uczestniczących w niej reagentów**.

Rozważmy reakcje:



Analogicznie jak w przypadku diagramów Richardsona-Ellinghama, możemy zapisać wyrażenie na zmianę entalpi swobodnej Gibbsa w następujący sposób:

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad (3.11)$$

gdzie potencjał chemiczny i-tego składnika:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.12)$$

Aktywność składnika  $a_i$  możemy zdefiniować jako:

$$a_i = \gamma_i n_i \quad (3.13)$$

Gdzie:  $\gamma_i$  - współczynnik aktywności i-tego składnika,  $n_i$  - ułamek molowy i-tego składnika.

Czyli:

$$\Delta G = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (3.14)$$

W stanie równowagi:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (3.15)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = -RT \ln K \quad (3.16)$$

Ponieważ zgodnie z tym co powiedzieliśmy rozważamy "roztwory" silnie rozcieńczone, to nie musimy rozważać aktywności poszczególnych reagentów - ich efektywne stężenie (czyli aktywność) jest w praktyce po prostu równe ich stężeniu (ułamkowi molowemu). Zapiszmy zatem stałe równowagi reakcji dla równań (3.2)-(3.9):

- **Defekty typu Schottky'ego:**

$$K_S = [V_{Me}''][V_X^{**}] \quad (3.17)$$

- **Defekty typu anty-Schottky'ego:**

$$K_{aS} = [Me_i^{**}][X_i''] \quad (3.18)$$

- **Defekty typu Frenkla:**

$$K_F = [Me_i^{**}][V_{Me}''] \quad (3.19)$$

- Defekty typu anty-Frenkla:

$$K_{aF} = [X_i''] [V_X^{**}] \quad (3.20)$$

Pojawiająca się stała równowagi  $K$ , ma dalszą interpretację termodynamiczną:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (3.21)$$

Zgodnie z definicją entalpi swobodnej Gibbsa:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.22)$$

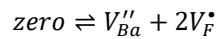
czyli:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S^0}{R}\right) \quad (3.23)$$

### Przykład 3.1.

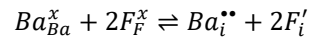
Dla  $BaF_2$  zapisz procesy zdefektowania dla wszystkich jego typów (S, aS, F, aF) wraz z odpowiednimi stałymi równowagi reakcji. Zapisz warunek elektroobojętności.

- Schottky



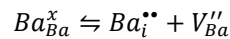
$$K_S = [V_F^{\bullet}]^2 [V_{Ba}']$$

- anty-Schottky



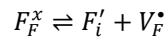
$$K_S' = [Ba_i^{**}] [F_i']^2$$

- Frenkel



$$K_F = [Ba_i^{**}] [V_{Ba}']$$

- anty-Frenkel

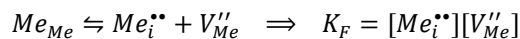


$$K_F' = [F_i'] [V_F^{\bullet}]$$

- Warunek elektroobojętności:

$$+2[Ba_i^{**}] + 1[V_F^{\bullet}] - 2[V_{Ba}'] - 1[F_i'] = 0$$

Pokażmy teraz jak możemy powiązać równania (3.1), (3.2) - (3.9) i (3.17) - (3.20). Rozważmy materiał MeX, w którym mamy "tylko" defekty typu Frenkla. W efekcie otrzymamy następujący zestaw równań:



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

Prowadzi to do prostego wniosku:

$$K_F^{\frac{1}{2}} = [Me_i^{**}] = [V_{Me}']$$

A co więcej:

$$K_F = [Me_i^{**}]^2 = \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S^0}{R}\right)$$

W punkcie 3.3. powiedzieliśmy, że występowanie niektórych defektów jest **bardziej prawdopodobne** niż innych. Takie sformułowanie nie wyklucza jednak istnienia pozostałych typów defektów, po prostu jest ich wtedy mniej. Mamy tu więc do czynienia z równowagami sprzężonymi. Oznacza to, iż jeśli rozpatrujemy stężenie danych defektów, to jest ono takie samo dla wszystkich typów zdefektowania, czyli np. stężenie wakancji kationowych, które stosujemy przy zapisie stałej zdefektowania Frenkla, jest tym samym stężeniem co to w stałej zdefektowania Schottky'ego. Dzięki tej korelacji, możemy zapisać **ogólny związek pomiędzy stałymi zdefektowania**. Dla związku typu  $Me_mX_n$ :

$$K_F^m K_{aF}^n = K_S K_{aS} \quad (3.23)$$

Mimo tego, w trakcie zajęć będziemy często przyjmować założenie, że **dany typ zdefektowania jest dominujący**. Będziemy przez to rozumieć, że mimo występowania wszystkich typów zdefektowania jednocześnie, w warunkach elektroobojętności uwzględniamy tylko te defekty, które wchodzi do stałej zdefektowania dla dominującego typu. Bez tego założenia, np. dla związku typu  $MeX$  musielibyśmy zapisać:

$$-2[X_i^{''}] + 2[V_X^{**}] + 2[Me_i^{**}] - 2[O_i^{''}] = 0 \quad (3.24)$$

Jeśli porównamy to wyrażenie z tym, które dostaliśmy powyżej przy uwzględnieniu tylko defektów typu Frenkla, to od razu widać, że przyjęcie założenia o dominacji danego typu zdefektowania znacząco ułatwia obliczenia.

### 3.4. Termodynamika defektów samoistnych

Rozważmy teraz proces powstawania defektu na przykładzie wakancji. Aby powstała wakancja, konieczne jest przesunięcie atomu z położenia równowagi, do czego oczywiście potrzebna jest energia. Z drugiej strony jednak, aby proces ten był samorzutny, to energia swobodna całego układu musi maleć. Wniosek jest więc prosty - spadek energii swobodnej układu musi być większy niż ilość energii dostarczona w celu przesunięcia naszego atomu. Przyjrzyjmy się zatem "podstawowemu" wyznacznikowi opłacalności procesu - entalpii swobodnej Gibbsa:

$$G(p, T) = G^0(p, T) + \Delta G \quad (3.25)$$

Gdzie:  $G(p, T)$  - entalpii swobodna krysztalu rzeczywistego

$G^0(p, T)$  - entalpii swobodna krysztalu idealnego (niezdefektowanego)

Skupmy się teraz na różnicy pomiędzy energią krysztalu idealnego i rzeczywistego:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.26)$$

Gdzie:  $\Delta H$  - zmiana entalpii układu

$\Delta S$  - zmiana entropii

Możemy przyjąć, że  $\Delta G$  wynika przede wszystkim z tworzenia się defektów w krysztale. Dla procesu tworzenia się  $n$  defektów możemy zapisać:

$$\Delta G = nG_v - T\Delta S \quad (3.27)$$

Gdzie:  $G_v$  - energia potrzebna na utworzenie pojedynczej wakancji

$G_v$  możemy rozpisac w postaci:

$$G_v = H_v^f - TS_v^f \quad (3.28)$$

Gdzie:  $H_v^f$  - entalpia formacji wakancji

$S_v^f$  - entropia formacji wakancji

Zdefiniujmy teraz  $\Delta S$ . Głównymi składowymi entropii są:

- $S_{Th}$  - entropia oscylacji termicznych
- $S_{conf}$  - entropia konfiguracyjna, związana z liczbą możliwych ułożeń atomów  $W$  relacją:

$$\Delta S = S_{conf} = k \ln W \quad (3.29)$$

Przyjmijmy, że  $S_{Th}$  jest zanedbywalnie mała w porównaniu do  $S_{conf}$  (założenie przeważnie prawdziwe). Naszym układem będzie kryształ, posiadający  $N$  węzłów sieci oraz  $n$  wakancji (zarówno atomy jak i wakancje są nierozróżnialne). Liczba możliwych ułożeń w takim układzie wyrażać się będzie kombinacją:

$$W = \frac{N!}{(N-n)! n!} \quad (3.30)$$

Wykorzystując równania (3.25), (3.27), (3.28) i (3.29), oraz wiedząc, że najbardziej optymalnym stanem układu jest sytuacja, w której:

$$G(p, T) = \min \Leftrightarrow \frac{\partial G}{\partial n} = 0 \quad (3.32)$$

możemy otrzymać wyrażenie na równowagowe stężenie defektów:

$$c_v = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{G_v}{kT}\right) \quad (3.32)$$

Ogólna postać równania (3.32) prawdziwa jest dla wszystkich defektów, nie tylko dla wakancji. Możemy wykorzystać tę informację, w celu sformułowania zależności na stałą równowagi reakcji, która jest w końcu iloczynem stężeń poszczególnych defektów. Tak więc np. dla zdefektowania typu Frenkla (ponieważ rozważamy stężenia molowe, to zamiast stałej Boltzmanna wstawiamy stałą gazową  $R$ ):

$$\begin{aligned} K_F &= [Me_i^{**}][V_{Me}'] = \exp\left(-\frac{G_{Me_i}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{G_{v_{Me}}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{G_{Me_i} + G_{v_{Me}}}{RT}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{-T\Delta S_{Me_i}^f - T\Delta S_{v_{Me}}^f}{RT}\right) \exp\left(-\frac{H_{Me_i}^f + H_{v_{Me}}^f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_F^f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_F^f}{RT}\right) \end{aligned}$$

Gdzie:  $\Delta S_F^f$  - molowa zmiana entropii tworzenia się par defektów typu Frenkla

$\Delta H_F^f$  - molowa zmiana entalpii tworzenia się par defektów typu Frenkla

Łatwo się domyślić, że ogólna zależność na stałą równowagi reakcji zdefektowania ma postać:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.33)$$

zgodnie z prawem działania mas.