

7. Defekty samoistne

7.1. Typy defektów

Zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki, tylko w temperaturze 0[K] kryształ może mieć zerową entropię. 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
- **Defekty liniowe**
 - dyslokacje
- **Defekty punktowe**
 - wakancje
 - atomy międzywęzłowe
 - atomy domieszek
 - defekty elektronowe

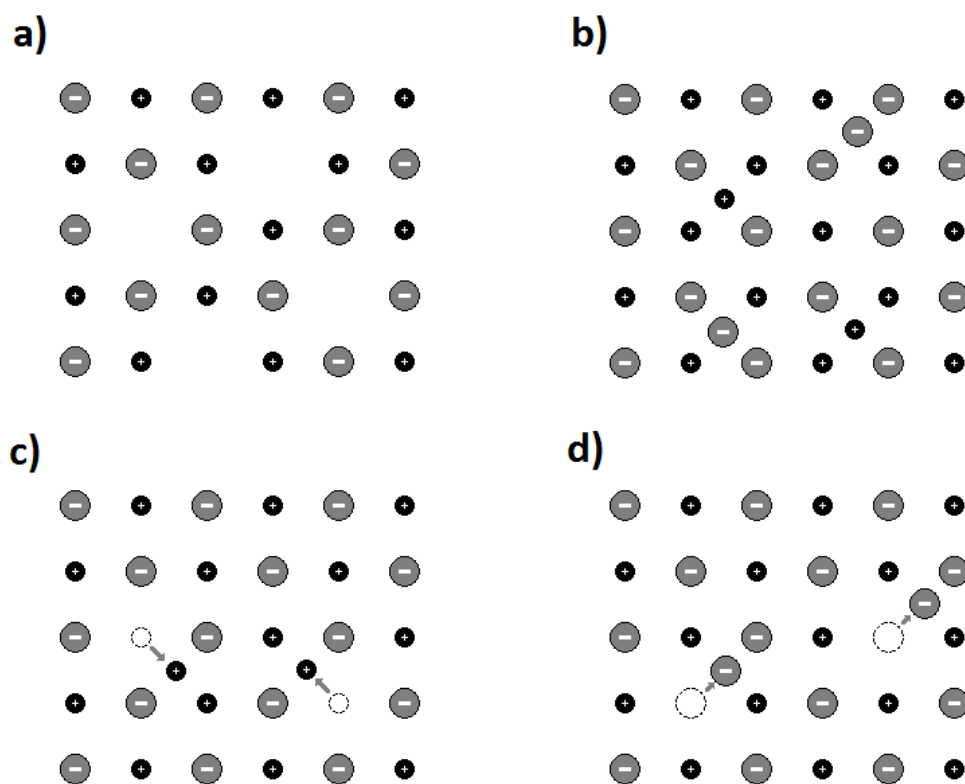
Podczas naszych zajęć skupimy się na defektach punktowych, bowiem mają one największy wpływ na procesy transportu, ułatwiając ruch pojedynczych atomów (nie są co prawda jedynymi defektami wpływającymi na transport masy - np. dyslokacje również wpływają na transport masy, ale jego mechanizm jest wtedy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

7.2. 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.7.1. Podstawowe typy zdefektowań: a) Schottky'ego b) anti-Schottky'ego c) Frenkla d) anti-Frenkla

Powyzsze 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).

Zwróćmy tutaj uwagę na jedną ważną zasadę: elektroobojętność. We wszystkich wymienionych definicjach pojawia się sformułowanie "równowazna ilość". Wynika ono z zasady zachowania ładunku, którą możemy w tym wypadku przedstawić w postaci: **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:

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (7.1)$$

Gdzie: z_i - wartościowość rozpatrywanego jonu/defektu

c_i - stężenie rozpatrywanego jonu/defektu

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

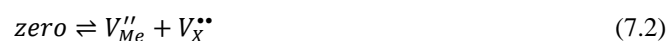
Aby można było opisywać zdefektowanie materiałów, konieczne jest wykorzystanie odpowiedniej notacji. Istnieje szereg możliwości, jednak ze względu na praktyczność tego typu zapisu, będziemy wykorzystywać notację Krögera-Vinka. W poniższej tabeli przedstawiono jej podstawowe oznaczenia:

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

Tab.7.1. Symbole notacji Krögera-Vinka.

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

- Defekty typu Schottky'ego:



- Defekty typu anty-Schottky'ego:



- Defekty typu Frenkla:



- Defekty typu anty-Frenkla:



7.3. 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 szybkości reakcji: **szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do efektywnego stężenia wszystkich uczestniczących w niej reagentów.** 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. Zapiszmy zatem stałe szybkości reakcji dla równań (7.2)-(7.5):

- Defekty typu Schottky'ego:



- Defekty typu anty-Schottky'ego:



- Defekty typu Frenkla:



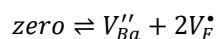
- Defekty typu anty-Frenkla:



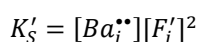
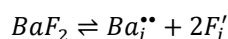
Przykład 7.1.

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

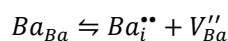
- Schottky



- anty-Schottky



- Frenkel



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

- anty-Frenkel

$$F_F \rightleftharpoons F_i' + V_F^*$$

$$K_F' \rightleftharpoons [F_i'][V_F^*]$$

- Warunek elektroobojętności:

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

Pokażmy teraz jak możemy powiązać równania (7.1), (7.2) - (7.5) i (7.6) - (7.9). Rozważmy materiał MeX, w którym mamy "tylko" defekty typu Frenkla. W efekcie otrzymamy następujący zestaw równań:

$$Me_{Me} \rightleftharpoons Me_i^{**} + V_{Me}'' \Rightarrow K_F = [Me_i^{**}][V_{Me}'']$$

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

Prowadzi to do prostego wniosku:

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

W punkcie 7.2. 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 :

$$K_F^m K_{aF}^n = K_S K_{aS} \quad (7.10)$$

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 warunku elektroobojętności uwzględniamy tylko te defekty, które wchodzi do stałej zdefektowania dla dominującego typu. Bez tego założenia, np. dla związku typu MeX musielibyśmy zapisać:

$$-2[X_i''] + 2[V_X^{**}] + 2[Me_i^{**}] - 2[X_i''] = 0 \quad (7.11)$$

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.

7.4. 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:

$$G(p, T) = G^0(p, T) + \Delta G \quad (7.12)$$

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

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

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.13)$$

Gdzie: ΔH - zmiana entalpii układu

ΔS - zmiana entropii

Możemy przyjąć, że ΔG wynika przede wszystkim z tworzenia się defektów w kryształach. Dla procesu tworzenia się n defektów możemy zapisać:

$$\Delta G = nG_v - T\Delta S \quad (7.14)$$

Gdzie: G_v - energia potrzebna na utworzenie pojedynczej wakancji

G_v możemy rozpisać w postaci:

$$G_v = H_v^f - TS_v^f \quad (7.15)$$

Gdzie: H_v^f - entalpia formacji wakancji

S_v^f - entropia formacji wakancji

Zdefiniujmy teraz ΔS . Głównymi składowymi entropii są:

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

$$\Delta S = S_C = k \ln W \quad (7.16)$$

Przyjmijmy, że S_{Th} jest zaniedbywalnie mała w porównaniu do S_C (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:

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (7.17)$$

Wykorzystując równania (7.12)- (7.17), oraz wiedząc, że najbardziej optymalnym stanem układu jest sytuacja, w której:

$$G(p, T) = \min \Leftrightarrow \frac{\partial G}{\partial n} = 0 \quad (7.18)$$

możemy otrzymać wyrażenie na równowagowe stężenie defektów:

$$c_v = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{G_v}{kT}\right) \quad (7.19)$$

Ogólna postać równania (7.19) prawdziwa jest dla wszystkich defektów, nie tylko dla wakancji. Możemy wykorzystać tę informację, w celu sformułowania zależności na stałą szybkości 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):

$$K_F = [Me_i^{**}][V_{Me}''] = \exp\left(-\frac{G_{Me_i}}{RT}\right)\exp\left(-\frac{G_{v_{Me}}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{G_{Me_i} + G_{v_{Me}}}{RT}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{-T\Delta S_{Me_i}^f - T\Delta S_{v_{Me}}^f}{RT}\right)\exp\left(-\frac{H_{Me_i}^f + H_{v_{Me}}^f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_F^f}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_F^f}{RT}\right)$$

Gdzie: ΔS_F^f - molowa zmiana entropii tworzenia się par defektów typu Frenkla

ΔH_F^f - molowa zmiana entalpii tworzenia się par defektów typu Frenkla

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

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7.20)$$