

FIZYKOCHEMIA CIAŁA STAŁEGO  
*LABORATORIUM*

**Diagramy Brouwera**

Akademia Górniczo-Hutnicza  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

## Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z wpływem ciśnienia parcjalego utleniacza na stężenie defektów jonowych i elektronowych w kryształach niestechiometrycznych na przykładzie konstrukcji diagramów Brouwera.

## Wprowadzenie

Defekty punktowe występujące w związkach niestechiometrycznych są następstwem reakcji zachodzącej pomiędzy kryształem a otaczającą go atmosferą. Zmiana aktywności wspólnego składnika w atmosferze (tlenu w przypadku tlenków, siarki w przypadku siarczków) skutkuje zmianą aktywności wszystkich defektów w kryształach.

Istnieją 4 typy zdefektowania w związkach niestechiometrycznych (dla uproszczenia rozpatrzmy tlenek metalu dwuwartościowego, MO): (1) nadmiar metalu,  $M_{1+y}O$ , (2) niedomiar metalu,  $M_{1-y}O$ , (3) nadmiar utleniacza,  $MO_{1+y}$ , (4) niedomiar utleniacza,  $MO_{1-y}$ . Typy defektów, reakcje zdefektowania oraz stałe równowagi tych reakcji zestawiono w Tabeli poniżej.

Typ defektu	Reakcja	Stała równowagi
1. $M_{1+y}O$	$MO = M_i^{2\bullet} + 2e' + 1/2O_2$	$K_1 = [M_i^{2\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{-1/2}$
2. $M_{1-y}O$	$1/2O_2 = V_M^{2\prime} + 2h^\bullet + O_O$	$K_2 = [V_M^{2\prime}][h^\bullet]^2 p_{O_2}^{-1/2}$
3. $MO_{1+y}$	$1/2O_2 = O_i^{2\prime} + 2h^\bullet$	$K_3 = [O_i^{2\prime}][h^\bullet]^2 p_{O_2}^{-1/2}$
4. $MO_{1-y}$	$O_O = V_O^{2\bullet} + 2e' + 1/2O_2$	$K_4 = [V_O^{2\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{-1/2}$

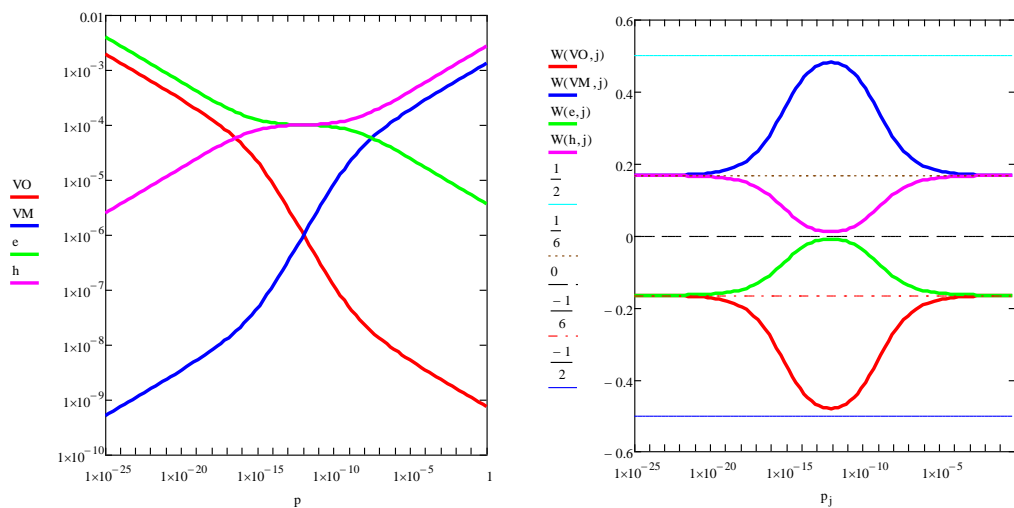
Oprócz zdefektowania chemicznego, w kryształach występuje również zdefektowanie samoistne typu Frenkla czy Schottky'ego oraz elektronowe:

Typ defektu	Reakcja	Stała równowagi
Frenkla	$M_M = M_i^{2\bullet} + V_M^{2\prime}$	$K_F = [M_i^{2\bullet}][V_M^{2\prime}]$
Schottky'ego	$zero = V_M^{2\prime} + V_O^{2\bullet}$	$K_S = [V_M^{2\prime}][V_O^{2\bullet}]$
elektronowe	$zero = e' + h^\bullet$	$K_e = [e'][h^\bullet]$

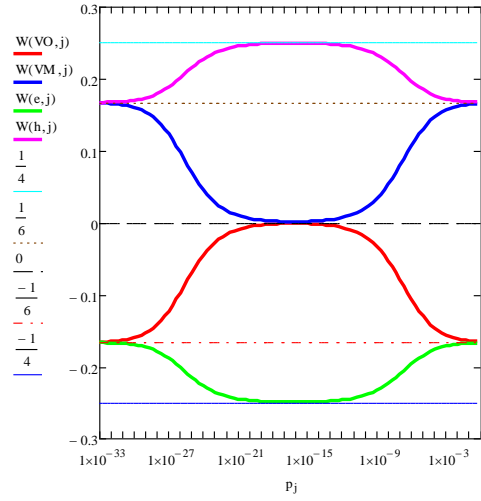
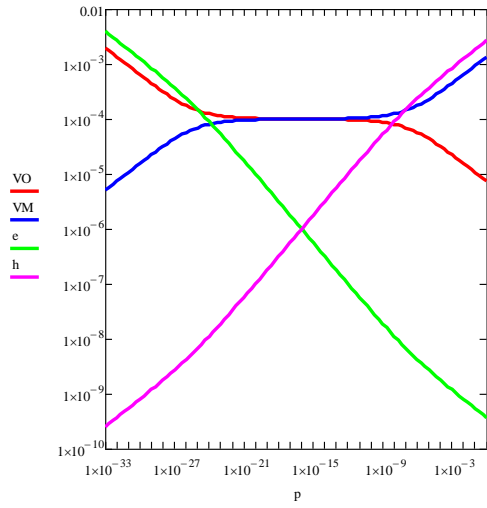
Wyznaczenie stężeń wszystkich defektów wymaga znajomości stałych równowagi oraz zastosowania ogólnego warunku elektroobojętności:

$$2[ M_i^{2\bullet} ] + 2[ V_O^{2\bullet} ] + [ h^\bullet ] = 2[ V_M^{2'} ] + 2[ O_i^{2'} ] + [ e' ] \quad (1)$$

W celu uproszczenia problemu przyjmuje się założenie Brouwera, które w równaniu (1) zaniedbuje stężenia wszystkich defektów poza stężeniami defektów dominujących, (których stężenia są największe) w danym zakresie ciśnień parcjalnych utleniacza. Stężenia pozostałych defektów wyznacza się na podstawie równań na stałe zdefektowania samoistnego i chemicznego. W rezultacie uzyskuje się zależności stężenia defektów od ciśnienia parcjalego utleniacza, które wygodnie jest przedstawić w układzie podwójnie logarytmicznym (logarytm stężenia defektów w funkcji logarytmu ciśnienia parcjalego utleniacza). Taka graficzna prezentacja nosi nazwę diagramów Brouwera lub diagramów Kroegera-Vinka. Przykładowe diagramy wyliczone numerycznie dla  $K_e \gg K_s$  oraz  $K_s \gg K_e$  przedstawiono, odpowiednio na poniższych rysunkach 1 i 2.



Rys. 1.



Rys. 2.

## Wykonanie ćwiczenia

Rozpatrujemy jeden z dwóch przypadków: (1) w kryształach występują defekty Frenkla i defekty elektronowe (zaniedbujemy stężenie defektów anty Frenkla) bądź (2) w kryształach występują defekty Schottky'ego i defekty elektronowe (zaniedbujemy stężenie defektów anty Schottky'ego). Dla wybranego przypadku rozpatrujemy jedną sytuację: (A) stała równowagi zdefektowania jonowego ( $K_F$  dla pierwszego przypadku i  $K_S$  dla drugiego) jest dużo większa od stałej równowagi zdefektowania elektronowego, (B) sytuacja przeciwna. Konstrukcję diagramu zaczynamy od zakresu ciśnień pośrednich, w którym (dla składów bliskich stechiometrycznemu) formułujemy zredukowany warunek elektroobojętności (obejmujący tylko defekty o większej stałej równowagi  $K$ ). W zakresie ciśnień pośrednich stężenie tych defektów nie zależy od ciśnienia parcjalnego utleniacza. Zależności stężeń pozostałych defektów wyznaczamy z równań na stałe zdefektowania chemicznego. Odpowiednie zredukowane warunki elektroobojętności formułujemy również dla ciśnień wysokich i niskich, na tej podstawie oraz równań na  $K$  znajdujemy zależności pozostałych defektów od ciśnienia parcjalnego utleniacza. Uzyskane zależności przedstawiamy dla odpowiednich zakresów ciśnień w układzie podwójnie logarytmicznym.

## Przygotowanie sprawozdania

W sprawozdaniu zamieszczamy wykorzystane równania oraz wyznaczony diagram Brouwera a także jego porównanie z diagramem wyznaczonym numerycznie na podstawie programu dostarczonego przez prowadzącego zajęcia.

## Słowa kluczowe

Defekty samoistne, defekty chemiczne, związki niestechiometryczne, półprzewodniki typu  $p$  i typu  $n$ , diagramy Brouwera, inwersja zdefektowania.

## Odnośniki

<http://positron.physik.uni-halle.de/talks/CERAMIC3.pdf>

Stanisław Mrowec, Defekty struktury i dyfuzja w kryształach jonowych