

6.1. Diagramy Brouwera

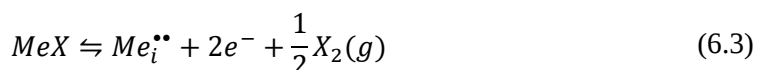
Na jednych z poprzednich zajęć, omawialiśmy zdefektowania w związkach niestechiometrycznych. Pojawił się wtedy termin "inwersji zdefektowania", czyli sytuacji, gdy dany typ zdefektowania zmienia się na przeciwny, w wyniku oddziaływania czynników zewnętrznych (choć nie zawsze jest to możliwe w praktyce, 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 w tym momencie. Poniżej powtórzone zostały wszystkie równania dla zdefektowania podsieci kationowej wraz z odpowiednimi stałymi:

- Zdefektowanie Frenkla:

$$\text{Me}_{\text{Me}} \rightleftharpoons \text{Me}_i^{\bullet\bullet} + V_{\text{Me}}'' \quad (6.1)$$

$$K_F = [\text{Me}_i^{\bullet\bullet}][V_{\text{Me}}''] \quad (6.2)$$

- Związki typu Me_{1-y}X



$$K_1 = [\text{Me}_i^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{\text{X}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (6.4)$$

- Związki typu Me_{1-y}X

$$\frac{1}{2}\text{X}_2(g) \rightleftharpoons V_{\text{Me}}'' + 2h^\bullet + \text{X}_\text{X} \quad (6.5)$$

$$K_3 = [V_{\text{Me}}''] [h^\bullet]^2 p_{\text{X}_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (6.6)$$

- Samoistne zdefektowanie elektronowe

$$\text{zero} \rightleftharpoons e^- + h^\bullet \quad (6.7)$$

$$K_e = [e^-][h^\bullet] \quad (6.8)$$

Na początek założmy, że jesteśmy w obszarze odstępstwa w kierunku niedomiaru metalu (równania (6.5) i (6.6)). Takie założenie umożliwia nam zapisanie warunku elektroobojętności w postaci:

$$-2[V_{\text{Me}}''] + [h^\bullet] = 0 \Rightarrow [V_{\text{Me}}''] = \frac{1}{2}[h^\bullet] \quad (6.9)$$

Po uwzględnieniu tego warunku otrzymamy z (6.6):

$$K_3 = [V_{\text{Me}}''] (2[V_{\text{Me}}''])^2 p_{\text{X}_2}^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow [V_{\text{Me}}''] = \left(\frac{K_3}{4}\right)^{1/3} p_{\text{X}_2}^{\frac{1}{6}} \quad (6.10)$$

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

$$[h^\bullet] = (2K_3)^{1/3} p_{\text{X}_2}^{\frac{1}{6}} \quad (6.11)$$

Ponieważ wszystkie defekty pozostają w równowadze sprzężonej, to możemy wstawić otrzymane stężenia do dowolnego z naszych wyjściowych równań. I tak, po wstawieniu (6.11) do (6.2) dostaniemy:

$$K_F = [Me_i^{\bullet\bullet}] \left(\frac{K_3}{4}\right)^{1/3} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \Rightarrow [Me_i^{\bullet\bullet}] = K_F \left(\frac{4}{K_3}\right)^{1/3} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (6.12)$$

natomiast podstawienie (6.11) do (6.8) da nam:

$$K_e = [e^-](2K_3)^{1/3} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \Rightarrow \frac{K_e}{(2K_3)^{1/3}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (6.13)$$

Patrząc na równania (6.10)-(6.13) 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 (6.9) 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:

$$2[Me_i^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Me}^{\prime\prime}] = 0 \Rightarrow [V_{Me}^{\prime\prime}] = [Me_i^{\bullet\bullet}] \quad (6.14)$$

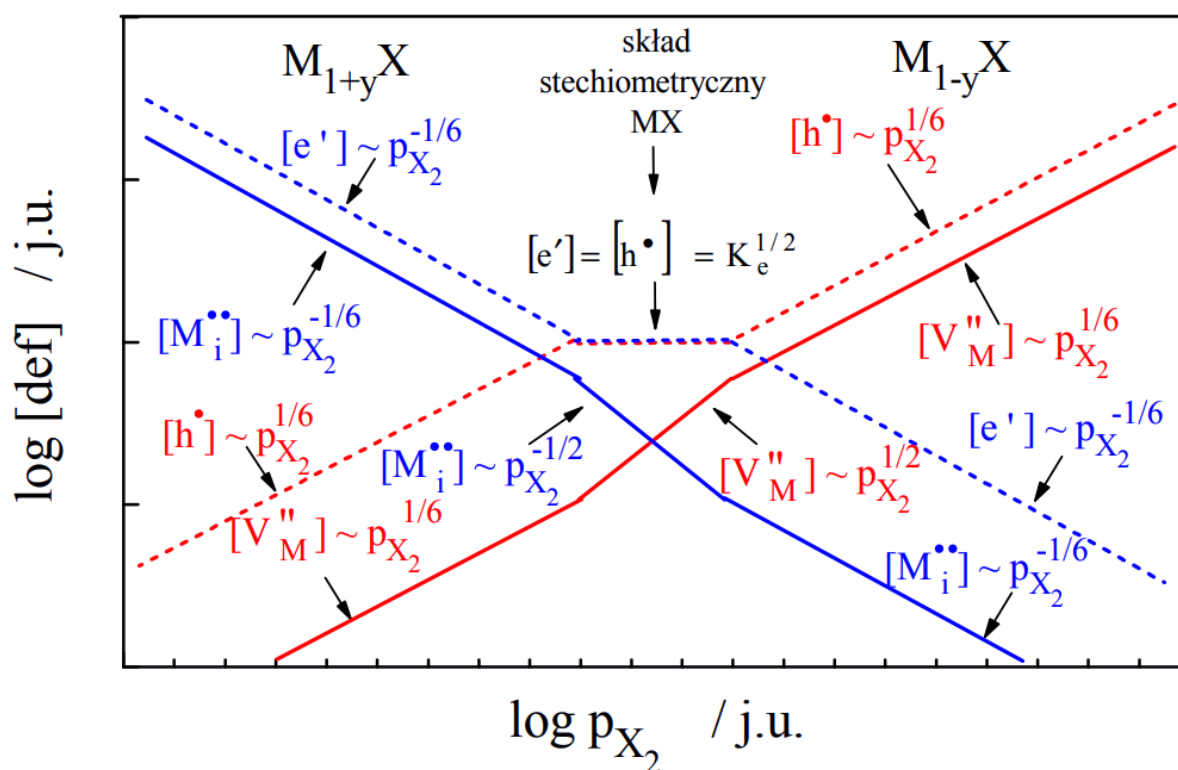
jeśli natomiast dominują te drugie:

$$[h^{\bullet}] - [e^-] = 0 \Rightarrow [h^{\bullet}] = [e^-] \quad (6.15)$$

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 ostatniego przypadku który musimy rozważyć - nadmiaru metalu. Dla tego przypadku, na podstawie (6.4) **ponownie możemy zapisać warunek elektroobojętności**, tym razem w postaci:

$$2[Me_i^{\bullet\bullet}] - [e^-] = 0 \Rightarrow [Me_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[e^-] \quad (6.16)$$

Korzystając z niego, ponownie przeliczamy stężenia wszystkich defektów. W momencie gdy wyznaczymy stężenia dla wszystkich trzech zakresów, będziemy mogli skonstruować tzw. **diagram Brouwera** dla naszego związku, czyli diagram przedstawiający zależność stężenia defektów w funkcji logarytmu ze stężenia utleniacza:



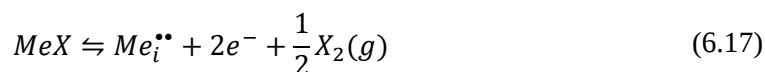
Rys. 6.1. Diagram Brouwera dla związku $Me_{1-y}X$, przy założeniu zdefektowania elektronowego w zakresie składu bliskiego stechiometrycznemu.

6.2. Obszary domieszkowania

Na poprzednich zajęciach zajmowaliśmy się tematyką domieszek. Gdy wyznaczaliśmy zależności stężeń poszczególnych defektów w funkcji zawartości domieszki, często korzystaliśmy z dodatkowych założeń, aby uprościć postać warunku elektroobojętności. Jednak możliwość zastosowania tych uproszczeń, zależy od rozważanego obszaru domieszkowania:

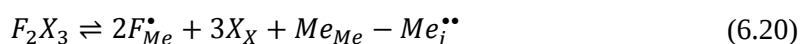
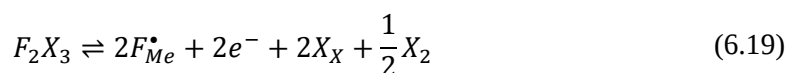
- obszar rodzimny - stężenie defektów rodzimych jest znacznie wyższe od stężenia domieszek
- obszar przejściowy
- obszar domieszkowy - stężenie defektów rodzimych jest znacznie niższe od stężenia domieszek

Rozważmy ponownie przypadek związku $Me_{1+y}O$, domieszkowanego tlenkiem D_2O_3 :



$$K_1 = [Me_i^{\bullet\bullet}][e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (6.18)$$

Rozpiszmy reakcje wbudowywania domieszki:



Warunek elektroobojętności przyjmuje tutaj postać:

$$2[Me_i^{\bullet\bullet}] + [F_{Me}^{\bullet}] = [e^-] \quad (6.21)$$

Korzystając z (6.18):

$$[e^-] = \frac{2K_1}{[e^-]^2} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} + [F_{Me}^{\bullet}] \quad (6.22)$$

$$[Me_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_1}{[Me_i^{\bullet\bullet}]}} p_{X_2}^{-\frac{1}{4}} - \frac{1}{2} [F_{Me}^{\bullet}] \quad (6.23)$$

W obszarze rodzimym możemy zastosować uproszczenie:

$$[Me_i^{\bullet\bullet}], [e^-] \gg [F_{Me}^{\bullet}] \quad (6.24)$$

wtedy (6.21) przybiera postać:

$$2[Me_i^{\bullet\bullet}] = [e^-] \quad (6.25)$$

a zatem:

$$[Me_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [e^-] = \sqrt[3]{\frac{K_1}{4}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (6.26)$$

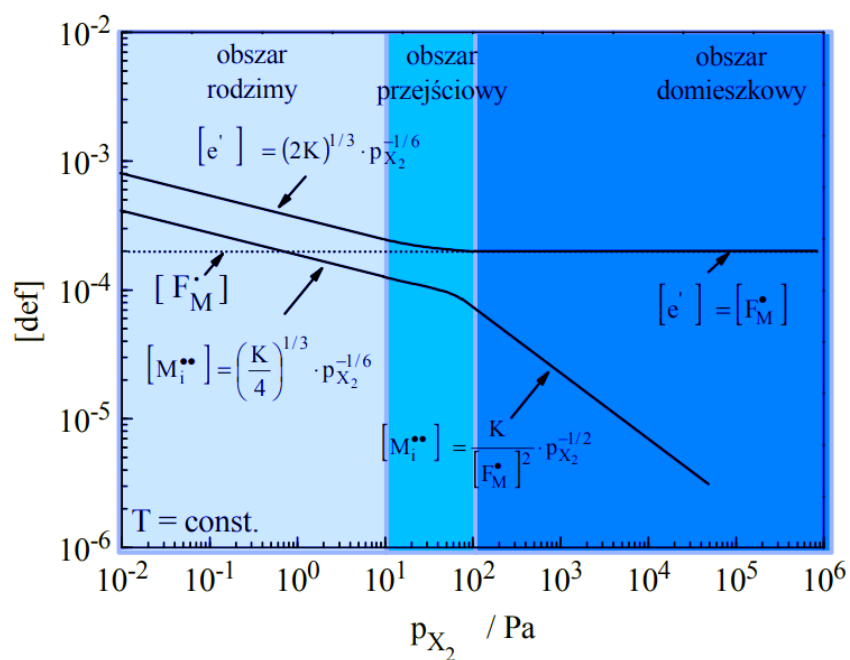
W obszarze domieszkowanym, warunek elektroujemności będzie przyjmował jeszcze inną postać. Zgodnie z równaniem (6.20), w miarę wzrostu zawartości domieszki, spadać będzie stężenie $[Me_i^{\bullet\bullet}]$, zatem możemy je pominąć w warunku elektroobojętności:

$$[F_{Me}^{\bullet}] = [e^-] \quad (6.27)$$

a zatem:

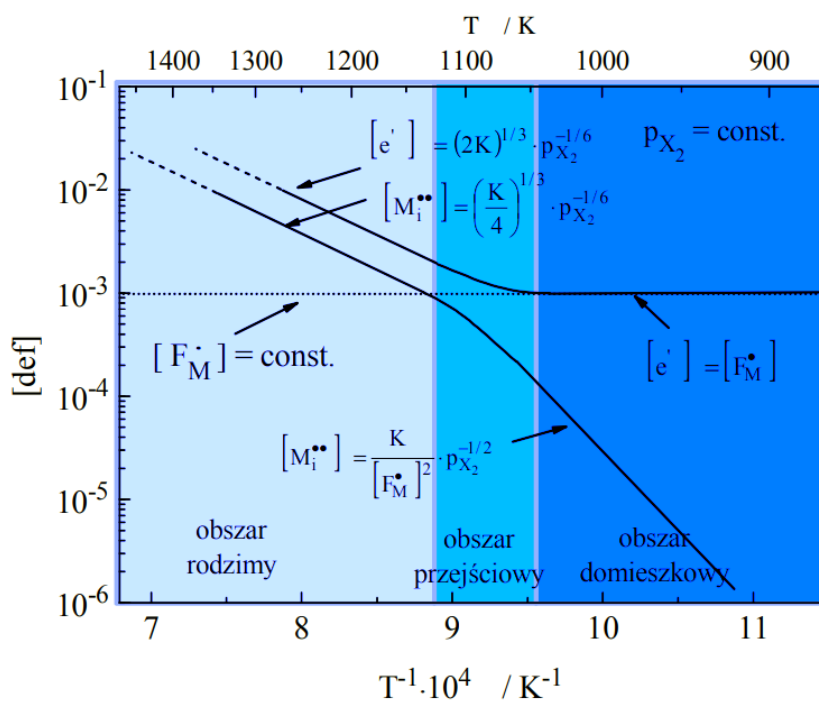
$$[Me_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_1}{[F_{Me}^{\bullet}]^2} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (6.28)$$

Możemy teraz przedstawić stężenie defektów w funkcji dwóch podstawowych parametrów wpływających na ich termodynamikę - w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalego tlenu. Dla ciśnienia parcjalego tlenu, otrzymujemy:



Rys. 6.2. Zależność stężenia defektów w domieszkowanym Me_{1+y}O od ciśnienia parcjalego utleniacza.

Dla temperatury:



Rys. 6.3. Zależność stężenia defektów w domieszkowanym Me_{1+y}O od ciśnienia parcjalego utleniacza.

Ogólnie możemy powiedzieć, że w zakresie wysokich temperatur, wpływ domieszek będzie gwałtownie słabnąć, na skutek rosnącego stężenia defektów rodzimych.