

CHEMIA DEFECTÓW PUNKTOWYCH, CZ. I

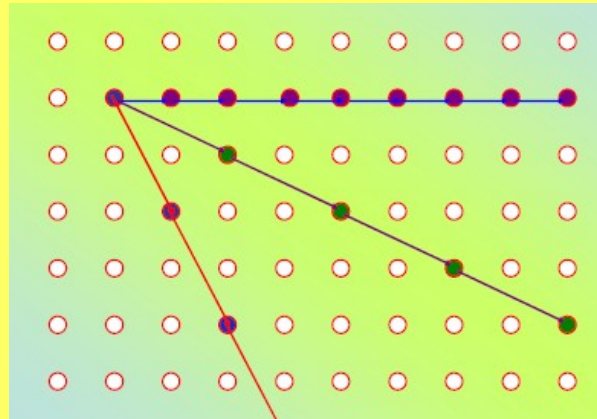
– NIEDOSKONAŁOŚCI BUDOWY CIAŁA STAŁEGO

KRYSZTAŁY RZECZYWISTE - NIEDOSKONAŁOŚCI BUDOWY CIAŁA STAŁEGO

- źródła defektów w ciałach stałych i ich klasyfikacja,
 - trwałość termodynamiczna kryształów zdefektowanych,
 - defekty termodynamicznie odwracalne (atomowe, elektronowe)
- w kryształach jonowych: zasady opisu struktury defektów punktowych i elektronowych (symbolika Krögera-Vinka, reguły zapisu i bilansowania reakcji defektowych), termodynamika defektów punktowych (równowagi defektowe w związkach stechiometrycznych i niestechiometrycznych, wpływ domieszek i parametrów termodynamicznych na strukturę zdefektowania punktowego).

KRYSZTAŁY RZECZYWISTE - NIEDOSKONAŁOŚCI BUDOWY CIAŁA STAŁEGO

→ Kryształy idealne o periodycznym uporządkowaniu elementów strukturalnych bliskiego i dalekiego zasięgu **nie istnieją**.



→ Kryształy rzeczywiste zawierają zawsze **defekty** – zaburzenie periodyczności struktury:

- **defekty homogeniczne** (swym zasięgiem obejmują wszystkie atomy ciała stałego), niestrukturalne (fonony),
- **defekty niehomogeniczne** (swym zasięgiem nie obejmują wszystkich atomów ciała stałego), strukturalne (trwałe zaburzenie periodyczności).

KRYSZTAŁY RZECZYWISTE – PODZIAŁ DEFJEKTÓW

→ Ze względu na rozmiary defekty dzieli się na:

- makroskopowe (powyżej 10^{-5} m)
 - mikroskopowe (od 10^{-7} do 10^{-5} m)
 - submikroskopowe (poniżej 10^{-7} m)
 - subatomowe (defekty elektronowe)

→ ze względów geometrycznych defekty dzieli się na:

O-D (punktowe)

} defekty termodynamicznie odwracalne

1-D (liniowe)

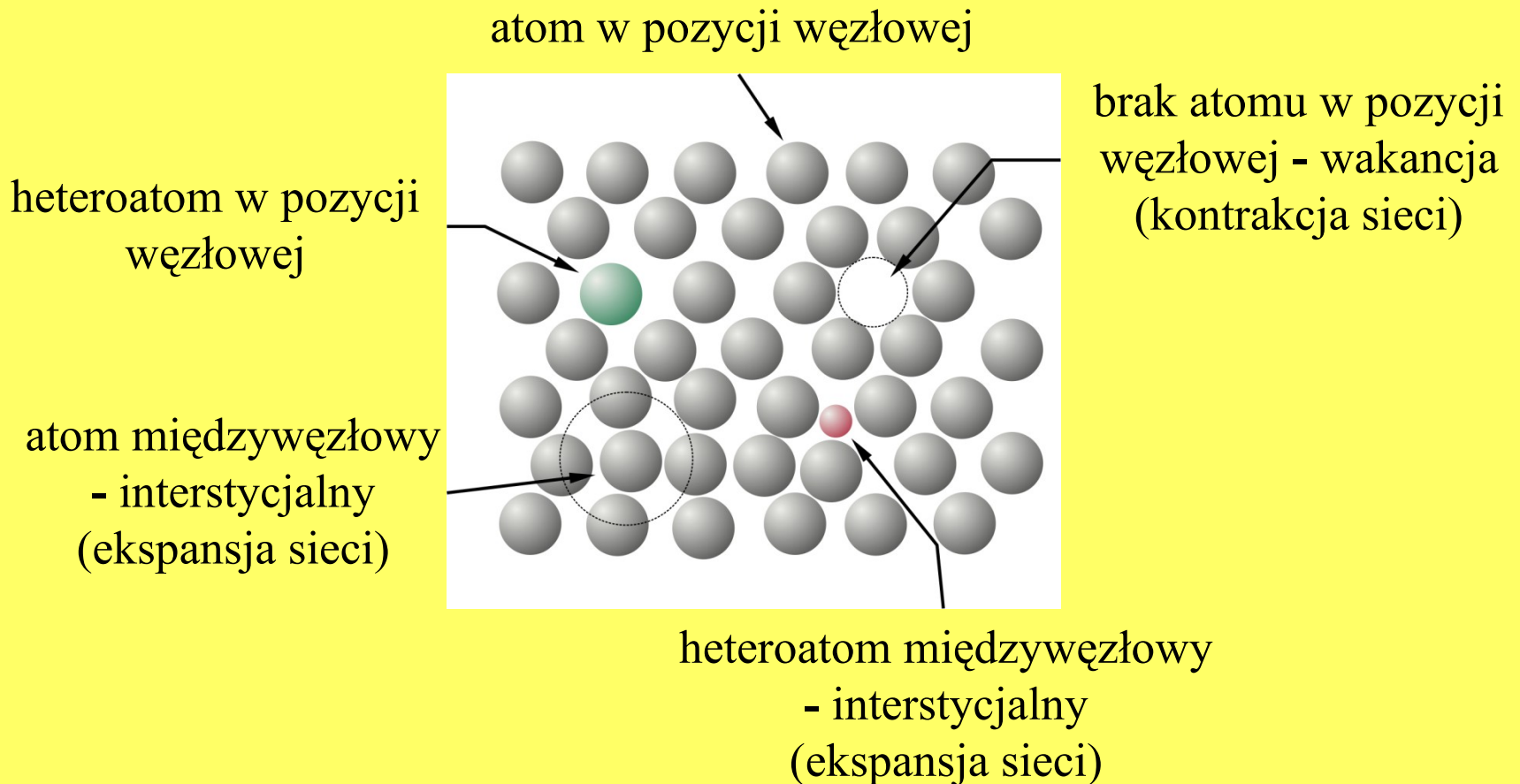
2-D (płaskie)

3-D (przestrzenne)

} defekty termodynamicznie nieodwracalne

KRYSZTAŁY RZECZYWISTE – RODZAJE DEFEKTÓW PUNKTOWYCH

→ Podstawowe rodzaje defektów 0-D w kryształach monoatomowych



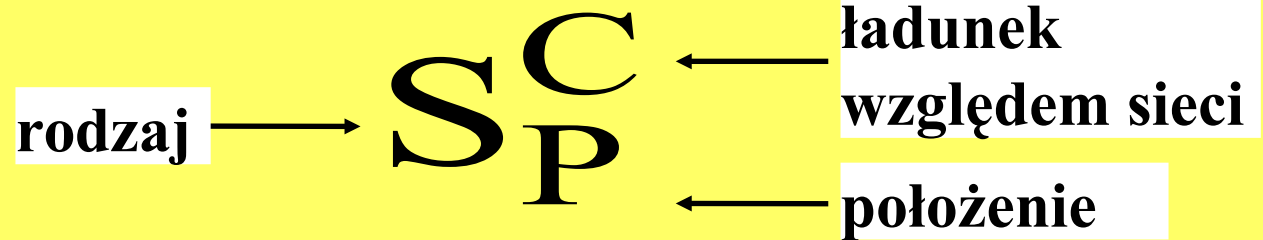
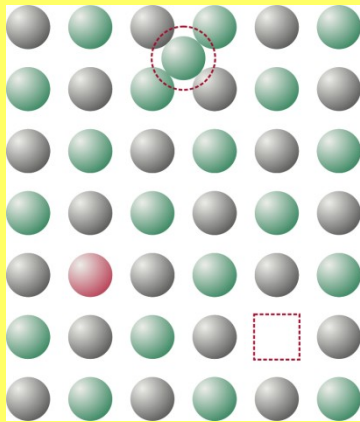
PODZIAŁ CIAŁ STAŁYCH ZE WZGLĘDU NA ZDEFEKTOWANIE



CHEMIA DEFECTÓW

– SYMBOLIKA KRÖGERA-VINKA

→ obecnie do opisu struktury defektów stosuje się symbolikę Krögera-Vinka:



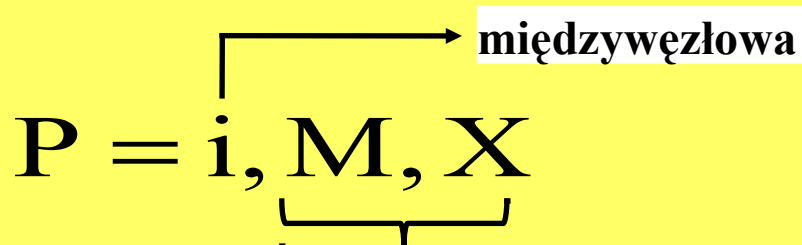
$$S = V, M, X, F$$

wakancja

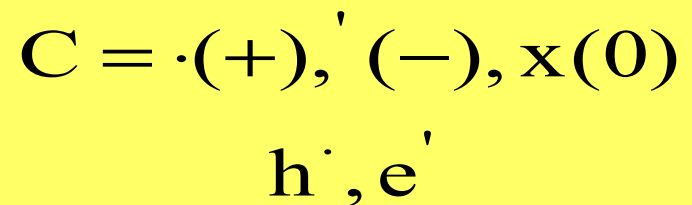
kation

anion

heteroatom



węzłowa (kationowa i anionowa)



CHEMIA DEFECTÓW

– SYMBOLIKA KRÖGERA-VINKA, c.d.

Symbolika Krögera-Vinka defektów punktowych w sieci krystalicznej związków typu $M^{2+}X^{2-}$

- M_M^x kation w pozycji kationu w sieci (nie jest to defekt)
- X_X^x anion w pozycji anionu w sieci (nie jest to defekt)
- M_X^x kation w pozycji anionu w sieci
- X_M^x anion w pozycji kationu w sieci
- V_M^x wakancja kationowa w sieci
- V_X^x wakancja anionowa w sieci
- F_M^x atom domieszki w pozycji kationu w sieci
- F_X^x atom domieszki w pozycji anionu w sieci
- e' quasi-swobodny elektron w sieci (w paśmie przewodnictwa)
- h^\bullet dziura elektronowa w sieci (w paśmie podstawowym)

CHEMIA DEFECTÓW

– SYMBOLIKA KRÖGERA-VINKA, c.d.

Rodzaj defektu	Symbol
Dwuwartościowy kation w węźle w podsieci kationowej	$M_e^{\frac{1}{2}}$
Dwuwartościowy anion w węźle w podsieci anionowej	$X_{\frac{1}{2}}$
Niezjonizowana wakancja kationowa	$V_M^{\frac{1}{2}}$
Pojedynczo zjonizowana wakancja kationowa	V_M^{\bullet}
Podwójnie zjonizowana wakancja kationowa	$V_M^{\bullet\bullet}$
Niezjonizowana wakancja anionowa	$V_X^{\frac{1}{2}}$
Pojedynczo zjonizowana wakancja anionowa	V_X^{\bullet}
Podwójnie zjonizowana wakancja anionowa	$V_X^{\bullet\bullet}$
Atom metalu w położeniu międzywęzłowym	M_e^i
Pojedynczo zjonizowany kation w położeniu międzywęzłowym	M_e^{\bullet}
Podwójnie zjonizowany kation w położeniu międzywęzłowym	$M_e^{\bullet\bullet}$
Atom utleniacza w położeniu międzywęzłowym	$X_i^{\frac{1}{2}}$
Pojedynczo zjonizowany anion w położeniu międzywęzłowym	X_i^{\bullet}
Podwójnie zjonizowany anion w położeniu międzywęzłowym	$X_i^{\bullet\bullet}$
Kwasi-swobodny elektron	e'
Dziura elektronowa	h^{\bullet}
Trójwartościowy kation domieszki w węźle podsieci kationowej	F_M^{\bullet}
Jednowartościowy kation domieszki w węźle podsieci kationowej	$F_M^{\frac{1}{2}}$
Trójwartościowy anion domieszki w węźle podsieci anionowej	F_X^{\bullet}
Jednowartościowy anion domieszki w węźle podsieci anionowej	$F_X^{\frac{1}{2}}$

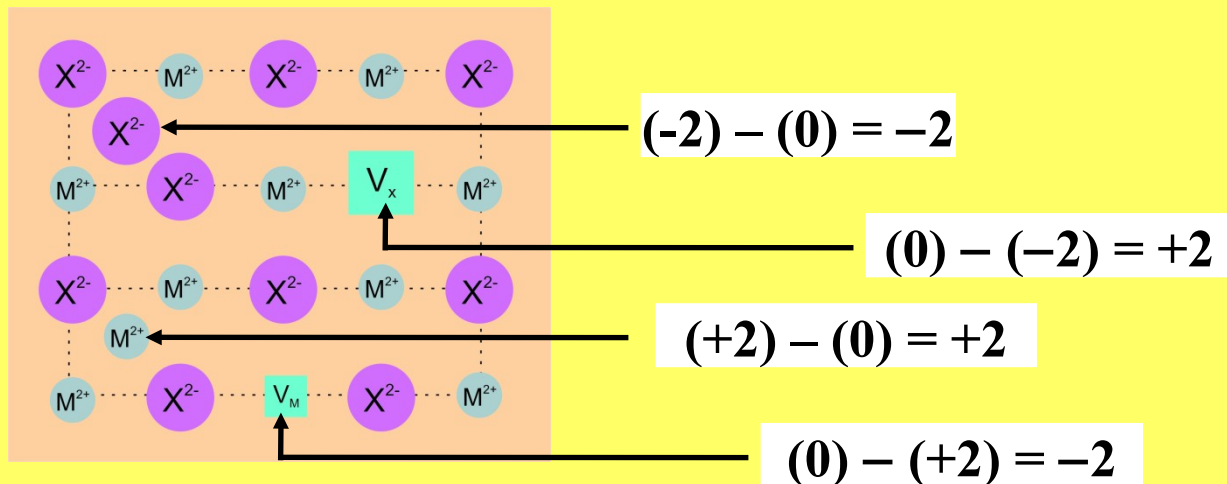
CHEMIA DEFECTÓW

– ładunek defektów w kryształach jonowych

- ładunek efektywny defektów punktowych oznacza się względem kryształu idealnego (niezdefektowanego)
- atomy metalu (M) i niemetalu (X), zajmujące położenie normalne w sieci, mają zerowy ładunek efektywny: $(M_M^x \text{ i } X_X^x)$
- efektywny ładunek wakancji względem anionu X wynosi +2, zaś względem kationu M równa się -2: $(V_X^{\bullet\bullet} \text{ i } V_M^{\prime\prime})$
- efektywny ładunek kationów i anionów międzywęzłowych wynosi odpowiednio +2 i -2: $(M_i^{\bullet\bullet} \text{ i } X_i^{\prime\prime})$

Ładunek efektywny danego elementu sieci =

ładunek elektryczny tego elementu – ładunek elektryczny fragmentu sieci w kryształcie niezdefektowanym zajmowanego aktualnie przez dany element



CHEMIA DEFECTÓW

– SYMBOLIKA KRÖGERA-VINKA, c.d.

→ Przykłady użycia symboliki Krögera-Vinka (K-V) w związku jonowym **PbS**:

Obiekt	Ładunek	Prawidłowy ładunek węzła	Ładunek względny	Symbol K-V
Pb^{2+}	+2	+2	0	$\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}$
Na^{+}	+1	+2	-1	Na'_{Pb}
Cr^{3+}	+3	+2	+1	$\text{Cr}^{\bullet}_{\text{Pb}}$
O^{2-}	-2	-2	0	$\text{O}_{\text{S}}^{\times}$
Br^{-}	-1	-2	+1	$\text{Br}^{\bullet}_{\text{S}}$
Pb^{2+}	+2	0	+2	$\text{Pb}^{\bullet\bullet}_{\text{i}}$
S^{2-}	-2	0	-2	S''_{i}

CHEMIA DEFECTÓW

– reguły zapisu reakcji defektowych

→ Tworzenie się rozmaitych rodzajów defektów punktowych można przedstawić schematycznie przy pomocy równań reakcji quasi-chemicznych.

→ Przy zapisywaniu reakcji defektowych w danym związku obowiązują następujące reguły:

- Stosunek węzłów kationowych do anionowych musi być taki, jaki jest w związku o składzie stechiometrycznym (np. liczba węzłów sieciowych typu M w związku MX równa się liczbie węzłów typu X, a w przypadku związku MX_2 liczba węzłów M jest o połowę niższa, zaś w M_2X - dwa razy wyższa).

- Symbole V_M i V_X oznaczają utworzenie nowego węzła danego rodzaju. Pojawienie się takiego symbolu po prawej stronie równania wskazuje, że liczba węzłów danego rodzaju wzrosła o jeden. Dla spełnienia reguły 1, należy odpowiednio zwiększyć o jeden liczbę węzłów drugiego rodzaju (dla związków typu MX).

- Każde równanie musi być zgodne z zasadą zachowania masy. Masa wakancji jest równa zero, a masa dziury elektronowej jest równa masie elektronu.

- Każde równanie musi być zgodne z zasadą zachowania ładunku. Kryształ jako całość musi być elektrycznie obojętny.

DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE STECHEIOMETRYCZNYM

DALTONIDY

```
graph TD; A[DALTONIDY] --> B[symetryczne]; A --> C[anty-symetryczne]; B --> B1[→ defekty Schottky'ego]; B --> B2[→ defekty anty-Schottky'ego]; B --> B3[→ defekty antystrukturalne]; C --> C1[→ defekty Frenkla]; C --> C2[→ defekty anty-Frenkla];
```

symetryczne

- defekty Schottky'ego
- defekty anty-Schottky'ego
- defekty antystrukturalne

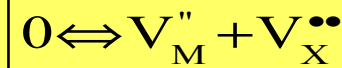
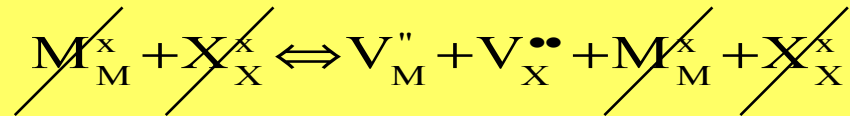
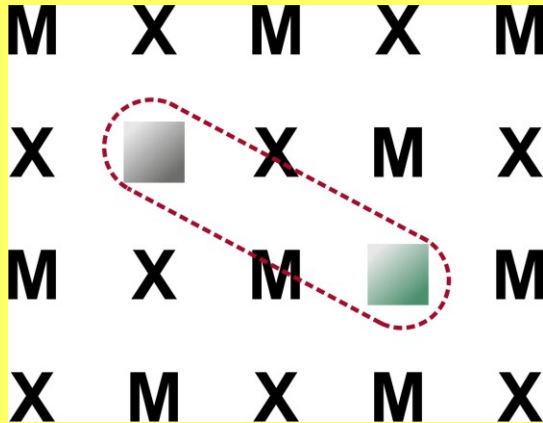
anty-symetryczne

- defekty Frenkla
- defekty anty-Frenkla

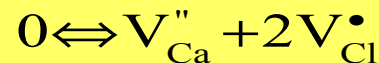
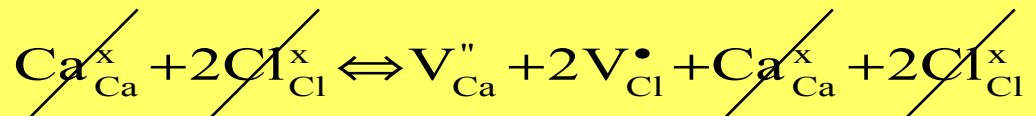
DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE STECHIOMETRYCZNYM, c.d.

→ Defekty Schottky'ego:

– równoważna liczba wakancji w podsieciach kationowej i anionowej – tworzy się w wyniku opuszczania przez równoważną liczbę kationów i anionów swych położeń w węzłach sieci i ich dyfuzji ku powierzchni kryształu, gdzie następuje nadbudowa nowych elementów sieci – NaCl, TiO, BeO, CaO, CsCl.



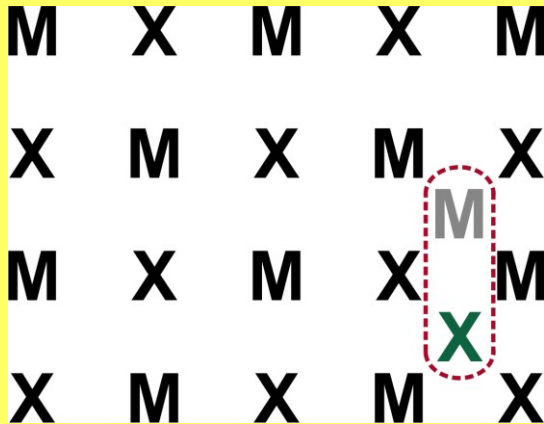
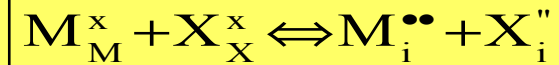
Przykład: CaCl₂



DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE STECHIOMETRYCZNYM, c.d.

→ Defekty anty-Schottky'ego:

– równoważna liczba kationów i anionów w przestrzeniach międzywęzłowych – pewna liczba kationów i anionów znajdujących się w powierzchniowej warstwie kryształu opuszcza swe położenia w węzłach sieci i wbudowuje się do przestrzeni międzywęzłowych



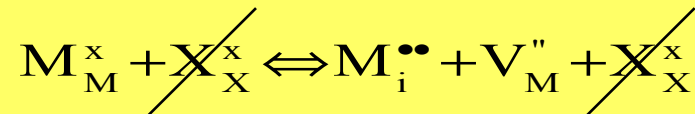
Przykład: Al_2S_3



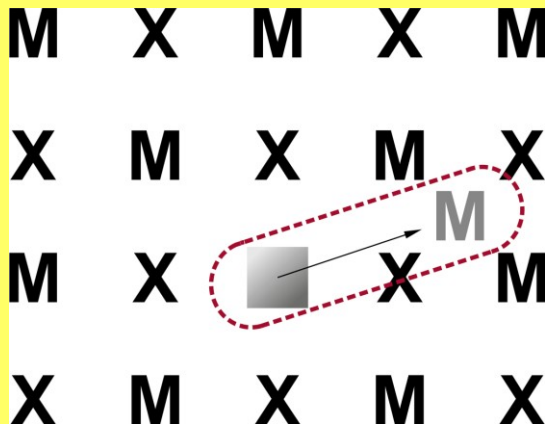
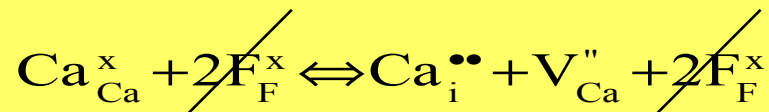
DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE STECHIOMETRYCZNYM, c.d.

→ Defekty Frenkla:

– kationy w przestrzeniach międzywęzłowych oraz równoważna liczba wakancji w podsieci kationowej – powstają na skutek przejścia pewnej liczby kationów z węzłów sieci krystalicznej do przestrzeni międzywęzłowych – przykłady: CaF_2 , BaF_2 , CeO_2



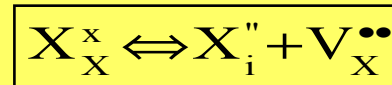
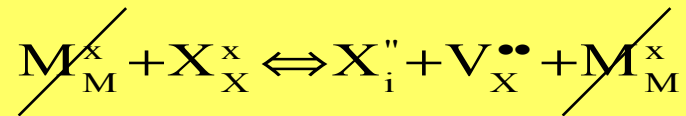
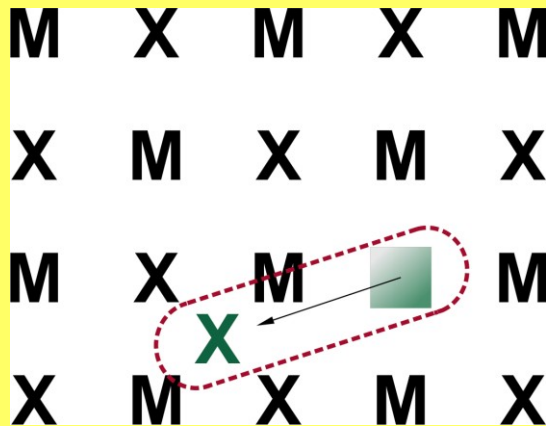
Przykład: CaF_2



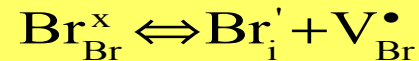
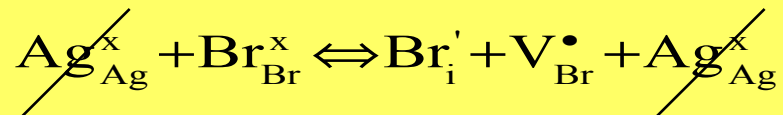
DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE STECHIOMETRYCZNYM, c.d.

→ Defekty anty-Frenkla:

– aniony w przestrzeniach międzywęzłowych i równoważna liczba wakancji w podsieci anionowej – powstają na skutek przejścia pewnej liczby anionów z węzłów sieci krystalicznej do przestrzeni międzywęzłowych – przykłady: AgCl, AgBr, NaNO₃, KNO₃.



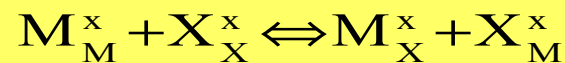
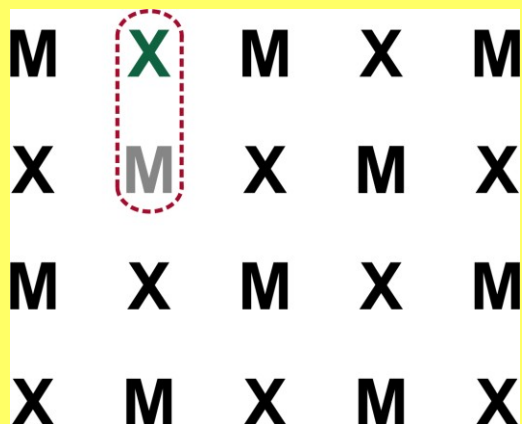
Przykład: AgBr



DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE STECHIOMETRYCZNYM, c.d.

→ Defekty anty-strukturalne

– pewna liczba kationów zamienia się swymi położeniami w węzłach sieci z anionami – zamiany położeń sieciowych można oczekiwać w kryształach złożonych ze składników mało różniących się elektroujemnością i o podobnych promieniach atomowych – przykłady: AuZn, ZnSb, CdSb, GaS.



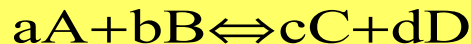
Przykład: AgCl



PRAWO DZIAŁANIA MAS

→ Przed przystąpieniem do opisu równowag defektowych w kryształach jonowych należy sprecyzować pojęcie prawa działania mas.

→ Rozpatrzmy zmianę potencjału termodynamicznego dowolnej odwracalnej reakcji chemicznej, danej równaniem:



$$\Delta_r G = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D - a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln a_i$$

gdzie: μ_i° - standardowy potencjał chemiczny składnika i,

a_i - aktywność składnika i:

$$a_i = \gamma_i \cdot N_i$$

γ_i - współczynnik aktywności = jeden w roztworach bardzo rozcieńczonych,

N_i - stężenie składnika i w ułamkach molowych.

→ W układach heterogenicznych aktywność czystych składników przy ciśnieniu $10^5 \text{ Pa} =$ jedności.

PRAWO DZIAŁANIA MAS, c.d.

$$\Delta_r G = c \cdot \mu_C^\circ + RT \ln a_C^c + d \cdot \mu_D^\circ + RT \ln a_D^d \\ - a \cdot \mu_A^\circ - RT \ln a_A^a - b \cdot \mu_B^\circ - RT \ln a_B^b$$

$$\Delta_r G = \underbrace{c \cdot \mu_C^\circ + d \cdot \mu_D^\circ - a \cdot \mu_A^\circ - b \cdot \mu_B^\circ}_{\Delta_r G^\circ} + RT \left(\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \left(\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

w stanie równowagi:

$$\Delta_r G = 0$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \left(\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_a$$

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Prawo działania mas

PRAWO DZIAŁANIA MAS, c.d.

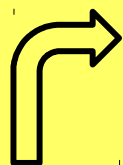
$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_a \quad \Rightarrow \quad K_a = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$
$$\Delta_r G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$K_a = \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$$

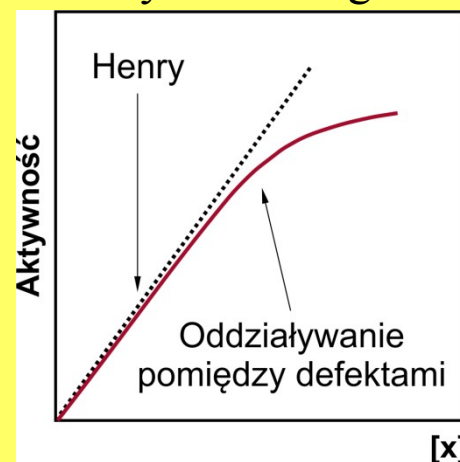
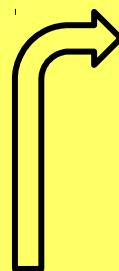
Stała równowagi jako funkcja standardowego potencjału termodynamicznego:

→ prawo działania mas stosuje się do roztworów:

- gazowych,
- ciekłych,
- stałych.



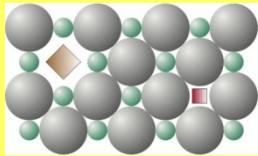
$$K_a = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



→ gdy dany roztwór stosuje się do prawa Henrye'go (zachowuje się jak roztwór doskonały – silnie rozcieńczony – warunek spełniony przez zdefektowane kryształy jonowe), wówczas aktywności reagentów a_i można zastąpić ich stężeniami.

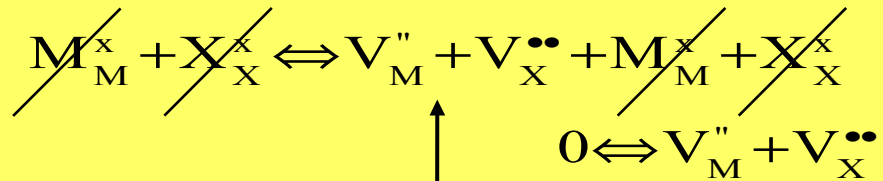
RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W DALTONIDACH

Defekty Schottky'ego:



→ stała równowagi w kryształach jonowych, w których przeważają defekty Schottky'ego:

$$K_S = \frac{[V_M''] \cdot [V_X^{\bullet\bullet}] \cdot [M_M^{\times}] \cdot [X_X^{\times}]}{[M_M^{\times}] \cdot [X_X^{\times}]}$$



$$K_S = [V_M''] \cdot [V_X^{\bullet\bullet}]$$

$$K_S = \exp\left(\frac{-\Delta H_S^{\circ}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_S^{\circ}}{R}\right)$$

warunek elektroobojętności: $[V_M''] = [V_X^{\bullet\bullet}]$



$$K_S^{1/2} = [V_M''] = [V_X^{\bullet\bullet}]$$

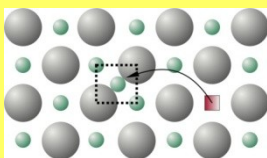


$$[V_M'']^2 = \exp\left(\frac{-\Delta H_S^{\circ}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_S^{\circ}}{R}\right)$$

przy $\Delta H_S^{\circ} = 2 \text{ eV}$ w $T = 1273 \text{ K} \Rightarrow [V_M''] = 10^{-6}$

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W DALTONIDACH, c.d.

Defekty Frenkla:



→ stała równowagi w kryształach jonowych, w których przeważają defekty Frenkla:

$$K_F = \frac{[M_i^{\bullet\bullet}] \cdot [V_M'']}{[M_M^x]} \quad \leftarrow 1$$

$$K_F = [M_i^{\bullet\bullet}] \cdot [V_M'']$$

$$K_F = \exp\left(\frac{-\Delta H_F^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_F^\circ}{R}\right)$$

warunek elektroobojętności

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = [V_M'']$$

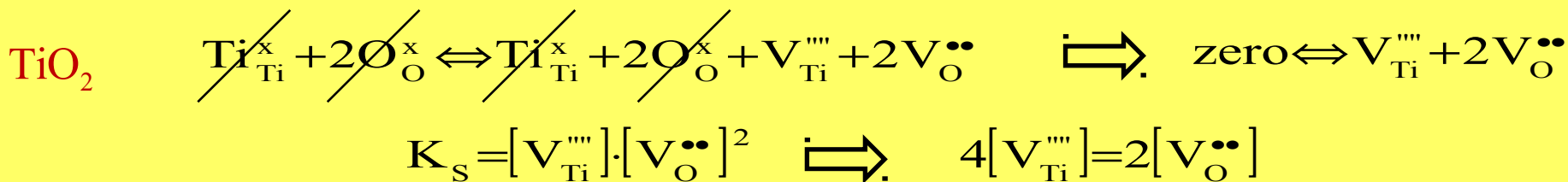
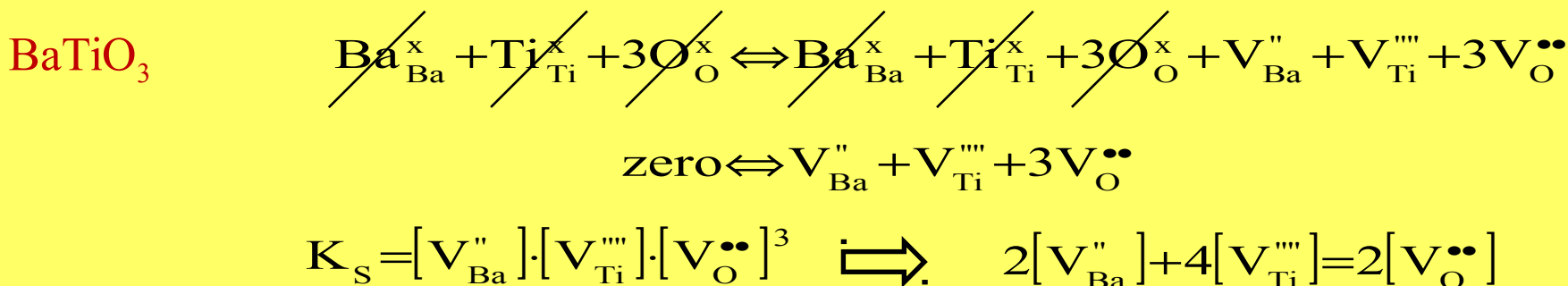
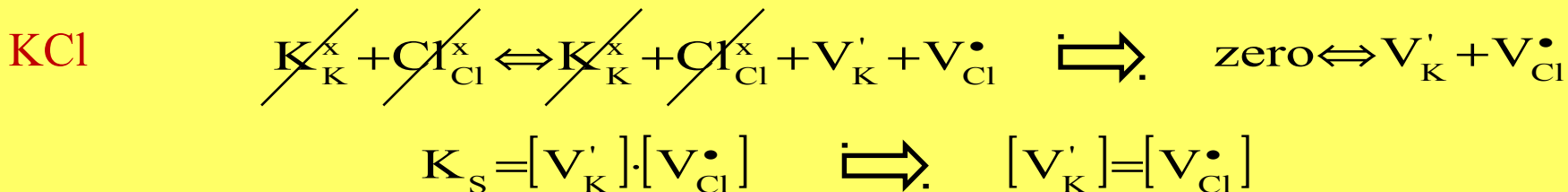
$$[M_i^{\bullet\bullet}]^2 = \exp\left(\frac{-\Delta H_F^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_F^\circ}{R}\right)$$

$$K_F^{1/2} = [M_i^{\bullet\bullet}] = [V_M'']$$

przy $\Delta H_F^\circ = 3 \text{ eV}$ w $T = 1273 \text{ K} \Rightarrow [M_i^{\bullet\bullet}] = 10^{-10}$

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W DALTONIDACH, c.d.

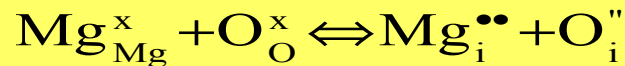
Defekt typu Schottky'ego:



RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W DALTONIDACH, c.d.

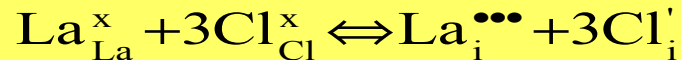
Defekt typu anty-Schottky'ego:

MgO



$$K_{\text{a-S}} = [\text{Mg}_{\text{i}}^{\bullet\bullet}] \cdot [\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}] \quad \Rightarrow \quad 2[\text{Mg}_{\text{i}}^{\bullet\bullet}] = 2[\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}]$$

LaCl₃



$$K_{\text{a-S}} = [\text{La}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}] \cdot [\text{Cl}_{\text{i}}^{\prime}]^3 \quad \Rightarrow \quad 3[\text{La}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}] = [\text{Cl}_{\text{i}}^{\prime}]$$

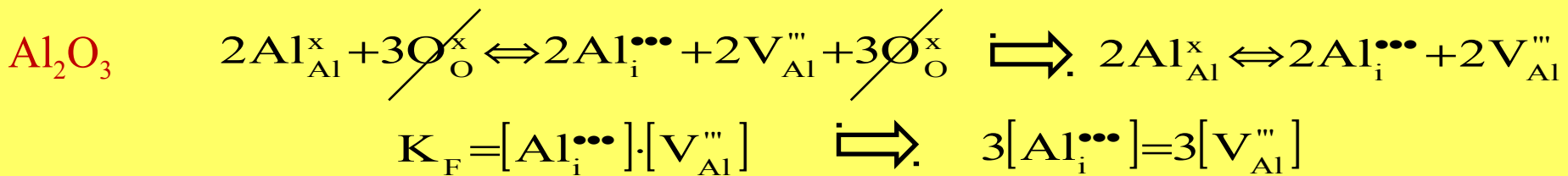
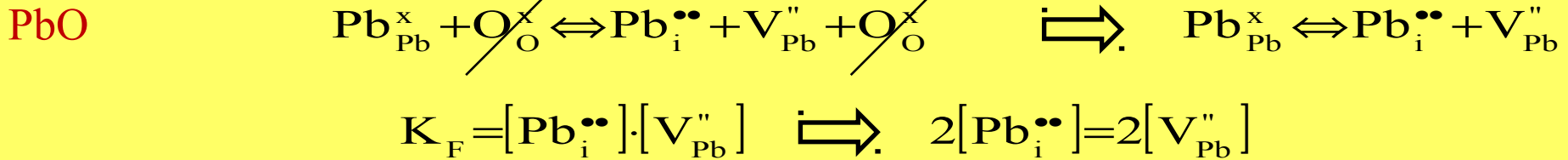
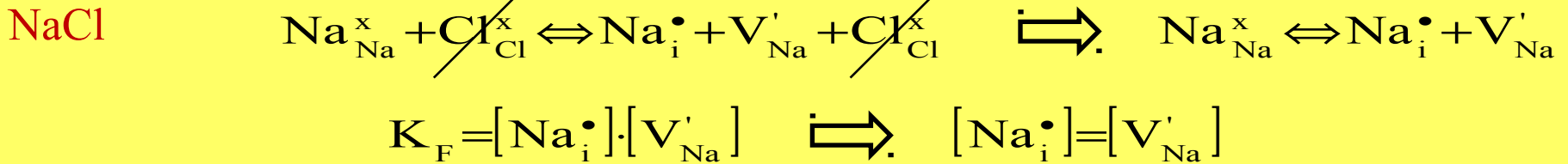
Fe₂S₃



$$K_{\text{a-S}} = [\text{Fe}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}]^2 \cdot [\text{S}_{\text{i}}^{\prime\prime}]^3 \quad \Rightarrow \quad 3[\text{Fe}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}] = 2[\text{S}_{\text{i}}^{\prime\prime}]$$

RÓWNOWAGI DEFIEKTOWE W DALTONIDACH, c.d.

Defekt typu Frenkla:



RÓWNOWAGI DEFECTOWE W DALTONIDACH, c.d.

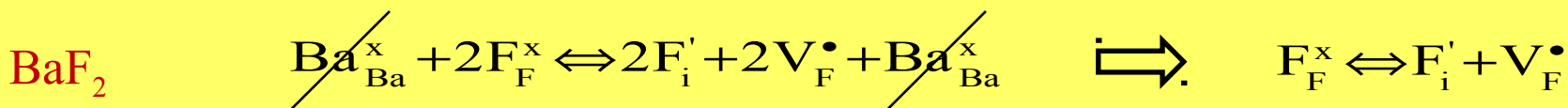
Defekt typu anty-Frenkla:



$$K_{\text{a-F}} = [\text{Br}'_{\text{i}}] \cdot [\text{V}_{\text{Br}}^{\bullet}] \quad \rightleftharpoons \quad [\text{Br}'_{\text{i}}] = [\text{V}_{\text{Br}}^{\bullet}]$$



$$K_{\text{a-F}} = [\text{O}''_{\text{i}}] \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad \rightleftharpoons \quad 2[\text{O}''_{\text{i}}] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$$



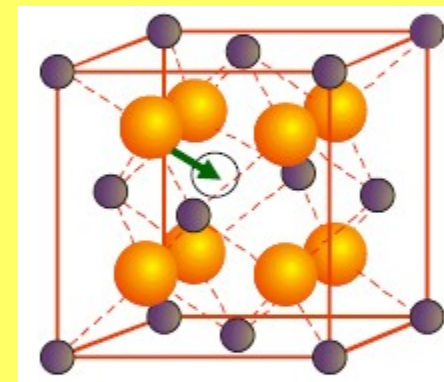
$$K_{\text{a-F}} = [\text{F}'_{\text{i}}] \cdot [\text{V}_{\text{F}}^{\bullet}] \quad \rightleftharpoons \quad [\text{F}'_{\text{i}}] = [\text{V}_{\text{F}}^{\bullet}]$$

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W DALTONIDACH, c.d.

→ Tworzenie się zaburzeń typu Frenkla jest łatwiejsze w strukturach o luźnym ułożeniu jonów, np. UO_2 o strukturze fluorytu:

→ Entalpia i entropia tworzenia defektów punktowych:

Kryształ	ΔH_d° [eV]	$\Delta S_d^\circ / k_b$
Wakancje:		
Cu	1,18	$1,6 \div 3,0$
Ag	1,09	$\approx 1,5$
Al	0,75	2,4
Defekty Schottky'ego:		
KCl	2,54	9,0
KBr	2,53	10,3
NaCl	2,44	9,8
MgO	$4,0 \div 6,5$	
CaO	4,0	
Defekty Frenkla:		
AgCl	$1,45 \div 1,55$	
AgBr	$1,13 \div 1,28$	$5,4 \div 12,2$
ZnS	$4,5 \div 6,0$	

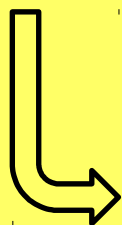


RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W DALTONIDACH, c.d.

→ Gdy w kryształach rzeczywistych występuje obok siebie kilka rodzajów defektów, to muszą być spełnione równocześnie wszystkie równania odpowiednich stałych równowag.

→ Energie konieczne do utworzenia różnych typów defektów w sieci krystalicznej różnią się znacznie między sobą \Rightarrow wartości stałych równowagi także różnią się \Rightarrow **jeden typ zdefektowania przeważa nad pozostałymi.**

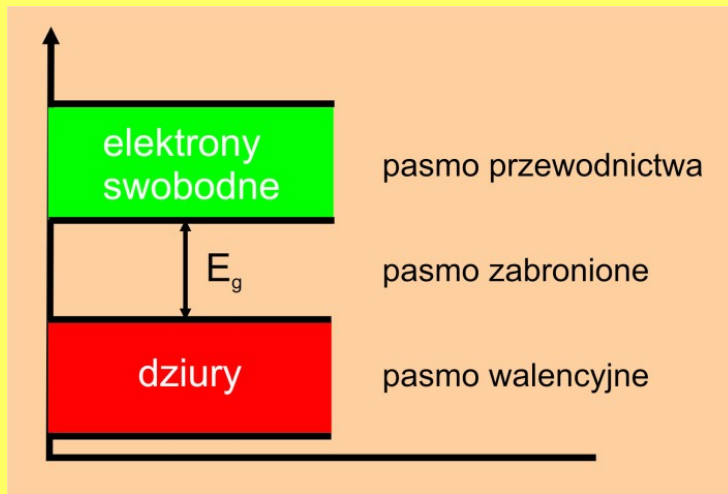
Dominujące zdefektowanie
wybranych kryształów



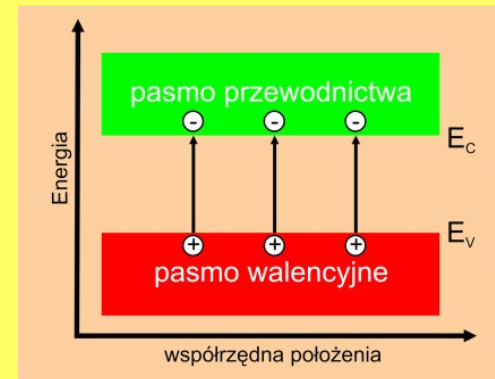
Kryształ	Struktura	Rodzaj zdefektowania
halogenki alkaliczne	halitu	Schottky'ego
tlenki metali alkalicznych	halitu	Schottky'ego
AgBr, AgCl	halitu	Frenkla
halogenki Cs, TlCl	CsCl	Schottky'ego
BeO	wurcytu	Schottky'ego
fluorki ziem alkalicznych, CeO ₂ , ThO ₂	fluorytu	Anty-Frenkla

DEFEKTOWE ELEKTRONOWE W DALTONIDACH

→ Obok równowag obejmujących defekty atomowe ustalają się w kryształach równowagi defektów elektronowych, polegające na przeskokach elektronów pomiędzy dostępnymi im poziomami energetycznymi.



pasmo walencyjne – zakres energii elektronów walencyjnych związanych z jądrem atomu;
pasmo przewodnictwa – zakres energii elektronów walencyjnych uwolnionych z atomu.



- $T=0\text{ K} \Rightarrow$ pasmo walencyjne – całkowicie wypełnione, pasmo przewodnictwa – puste.
- $T>0\text{ K} \Rightarrow$ pewna liczba elektronów przechodzi do pasma przewodnictwa, pozostawiając w paśmie walencyjnym odpowiednią liczbę dziur:

$$\text{stan podstawowy} \Leftrightarrow e' + h^\bullet - E_g \quad \rightleftharpoons \quad K_e = n \cdot p$$

KONIEC