

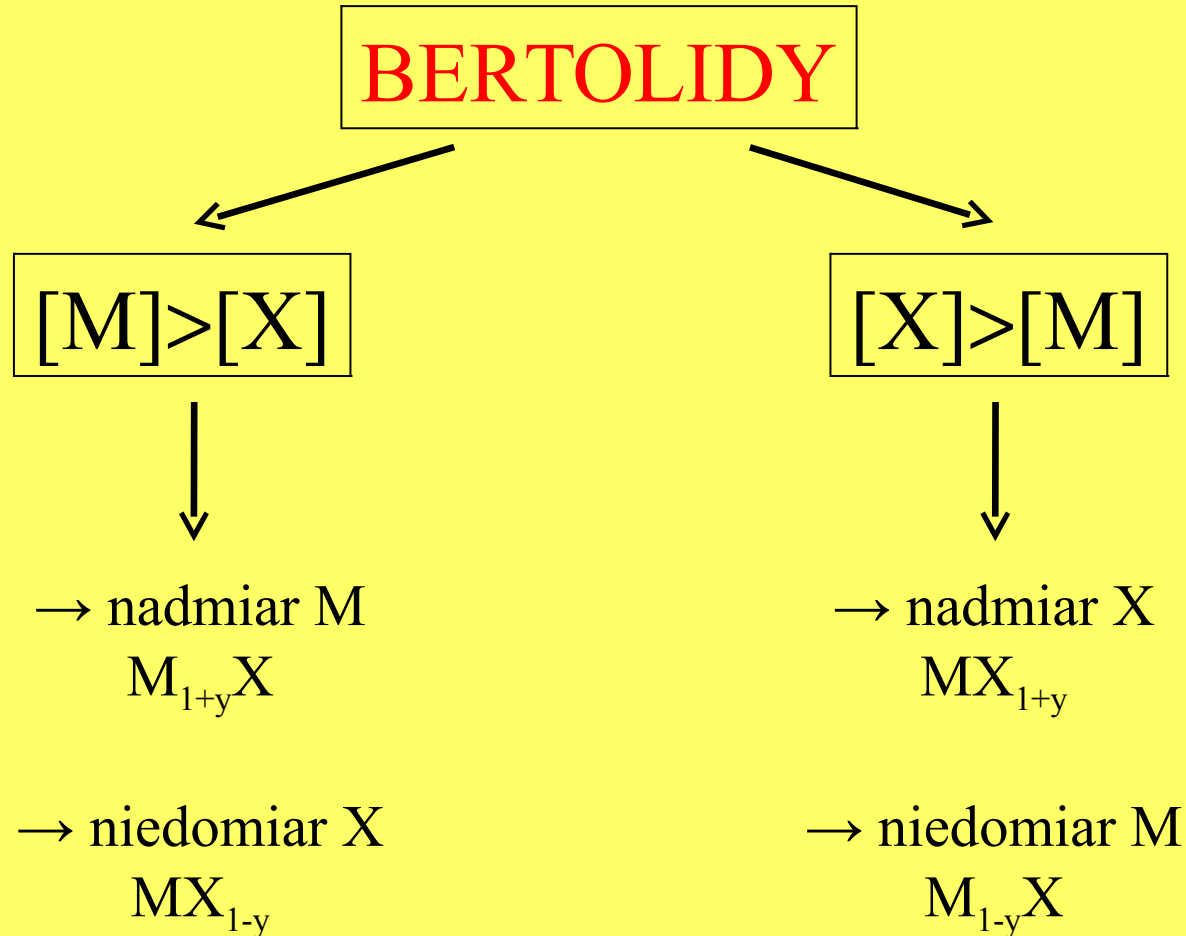
CHEMIA DEFECTÓW PUNKTOWYCH, CZ. II – NIESTECHIOMETRIA I DOMIESZKOWANIE

CHEMIA DEFECTÓW – defekty punktowe w związkach o składzie niestechiometrycznym

→ Większość związków jonowych (tlenki i siarczki) wykazują odstępstwa od składu stechiometrycznego, tzn. kryształy zawierają nadmiar jednego ze składników (bertolidy).

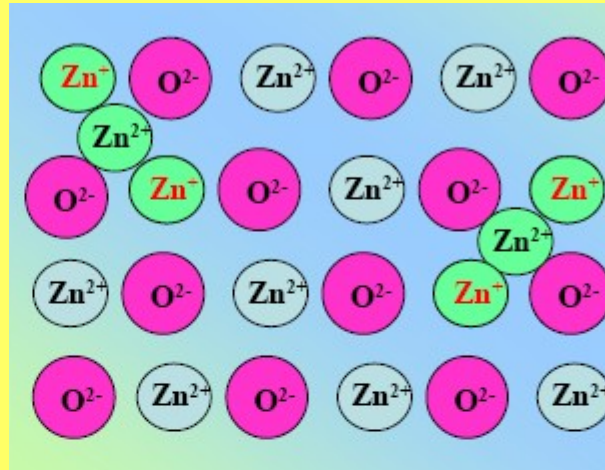
→ Skład stechiometryczny bertolidów zależy od składu **fazy gazowej** otaczającej kryształ:

CHEMIA DEFECTÓW – defekty punktowe w związkach o składzie niestechiometrycznym

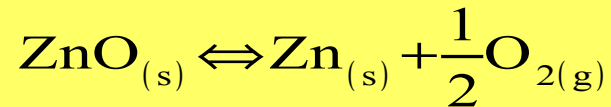


CHEMIA DEFECTÓW – defekty punktowe w związkach o składzie niestechiometrycznym

→ Związek typu $M_{1+y}X$ (np. $Zn_{1+y}O$):



→ w wysokiej temperaturze stechiometryczny ZnO jest termodynamicznie nietrwały i na powierzchni ulega częściowemu rozkładowi:

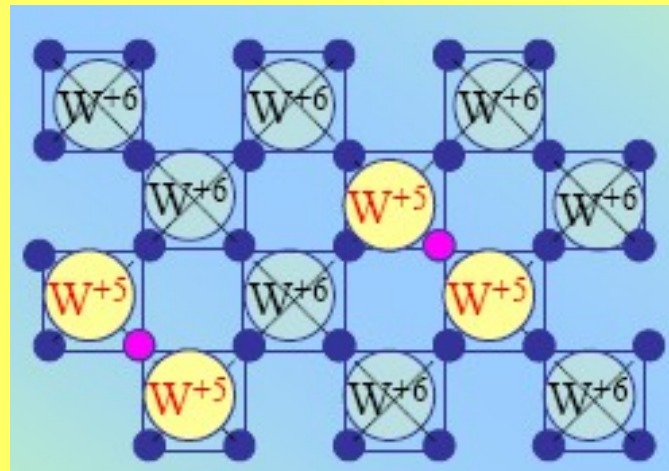
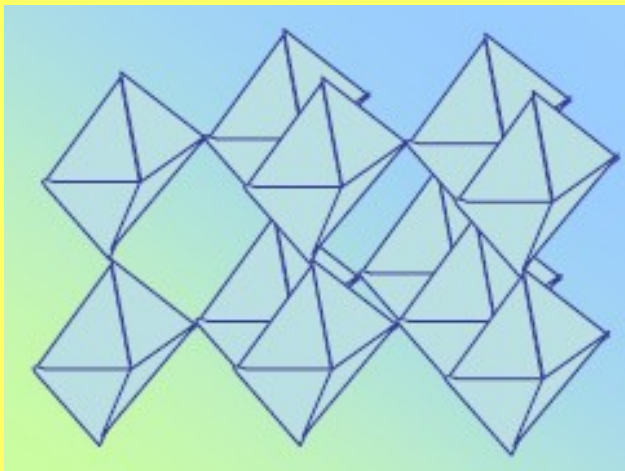


→ atomy cynku „rozpuszczają się” w sieci zajmując położenia międzywęzłowe,

→ zachodzi jonizacja tych atomów na jednododatnie i dwudodatnie kationy z powstaniem swobodnych elektronów w postaci jednododatnich kationów Zn.

CHEMIA DEFECTÓW – defekty punktowe w związkach o składzie niestechiometrycznym

→ Związek typu MX_{1-y} (np. WO_{3-y}):



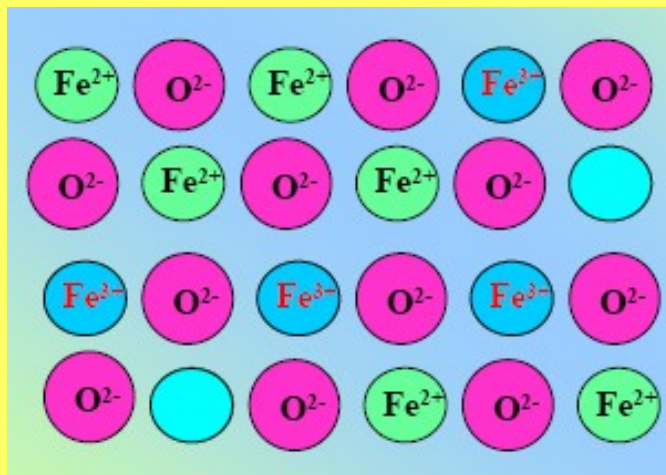
→ wskutek migracji tlenu na powierzchni trójtlenku wolframu WO_3 pojawiają się luki tlenowe w narożach oktaedrów, w których środku znajdują się kationy W,

→ jony tlenu opuszczają na powierzchni kryształu położenia węzłowe i pozostawiając swe elektrony w sieci łączą się w cząsteczki, które przechodzą do fazy gazowej,

→ pojawienie się luki tlenowej powoduje obniżenie stopnia utlenienia dwóch atomów wolframu z W^{VI} do W^V → właściwy wzór $W_{1-2y}^{VI}W_{2y}^V O_{3-y}$.

CHEMIA DEFECTÓW – defekty punktowe w związkach o składzie niestechiometrycznym

→ Związek typu $M_{1-y}X$ (np. $Fe_{1-y}O$):

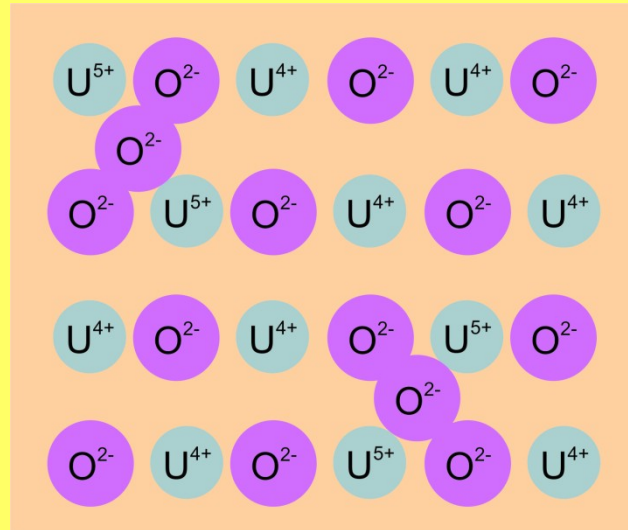


→ w wyniku absorpcji tlenu z fazy gazowej na powierzchni niezdefektowanego kryształu FeO następuje dyfuzja kationów żelaza z węzłów sieci ku powierzchni i ich łączenie się z chemisorbowanymi anionami $O^{2-} \Rightarrow$ nowe elementy sieci,

→ zaadsorbowane cząsteczki utleniacza pobierając z wnętrza sieci elektrony powodują pojawienie się dziur elektronowych w postaci podwyższonego ładunku innych jonów żelaza → właściwy wzór $Fe_{1-2y}^{2+}Fe_{2y}^{3+}O$.

CHEMIA DEFECTÓW – defekty punktowe w związkach o składzie niestechiometrycznym

→ Związek typu MX_{1+y} (np. UO_{2+y}):

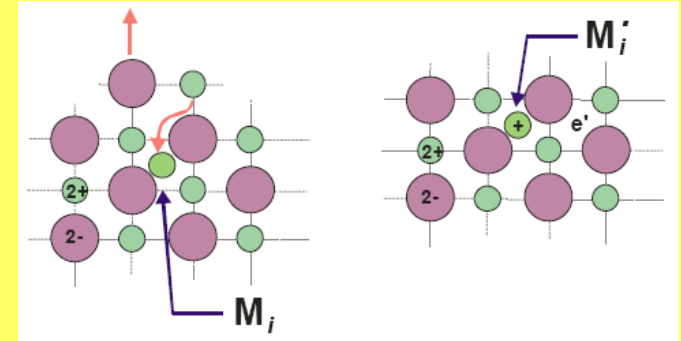
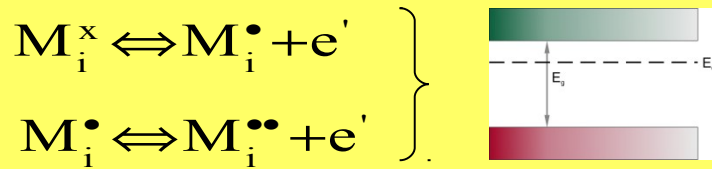
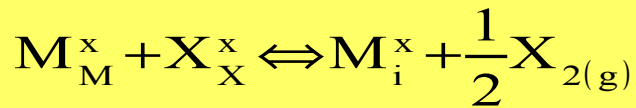


→ aniony tlenu powstałe na powierzchni kryształu UO_2 w wyniku absorpcji tlenu z fazy gazowej są wciągane w głąb przestrzeni międzywęzłowych i w wysokiej temperaturze rozprzestrzeniają się w kryształach ruchem dyfuzyjnym,

→ międzywęzłowe aniony tlenu o ładunku ujemnym ulegają asocjacji z dziurami elektronowymi tworząc kompleksy, które w miarę wzrostu temperatury ulegają stopniowej jonizacji.

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE NIESTECHIOMETRYCZNYM

Związek typu $M_{1+y}X$ – (półprzewodnik typu n)



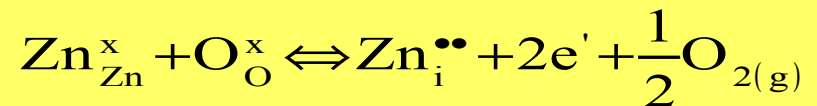
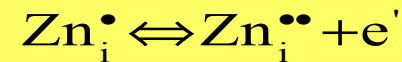
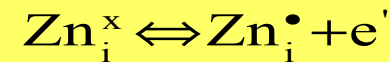
stała równowagi:

$$K = [M_i^{\bullet\bullet}] [e']^2 \cdot p_{X_2}^{1/2}$$

warunek elektroobojętności:

$$2[M_i^{\bullet\bullet}] = [e']$$

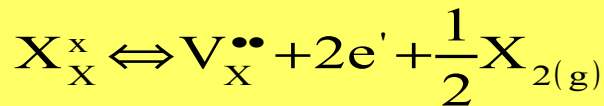
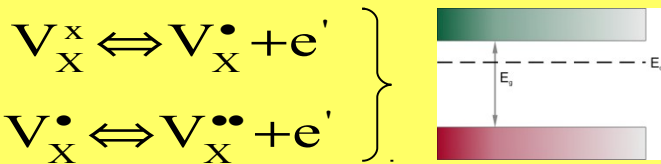
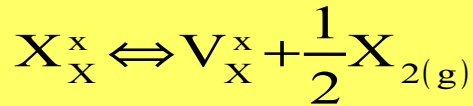
Przykład: $Zn_{1+y}O$



Wniosek: stężenie defektów jonowych i elektronowych maleje ze wzrostem ciśnienia utleniacza.

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE NIESTECHIOMETRYCZNYM

Związek typu MX_{1-y} – (półprzewodnik typu n)

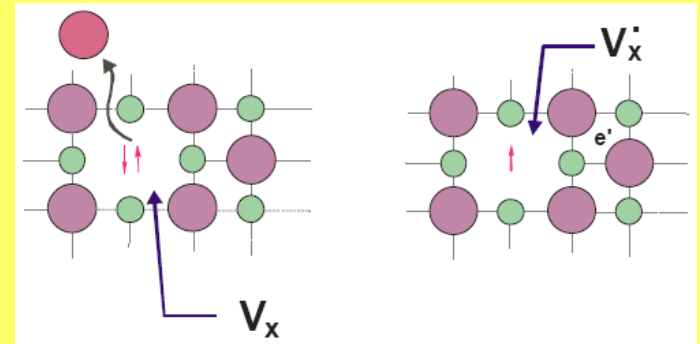


stała równowagi:

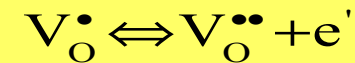
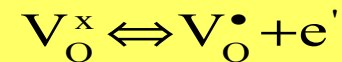
$$K = [\text{V}_X^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2 \cdot p_{\text{X}_2}^{1/2}$$

warunek elektroobojętności:

$$2[\text{V}_X^{\bullet\bullet}] = [e']$$



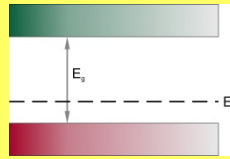
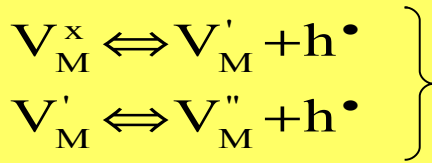
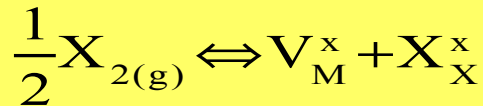
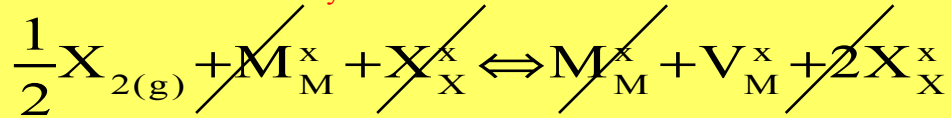
Przykład: ZrO_{2-y}



Wniosek: stężenie defektów jonowych i elektronowych maleje ze wzrostem ciśnienia utleniacza.

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE NIESTECHIOMETRYCZNYM

Związek typu $M_{1-y}X$ – (półprzewodnik typu p)

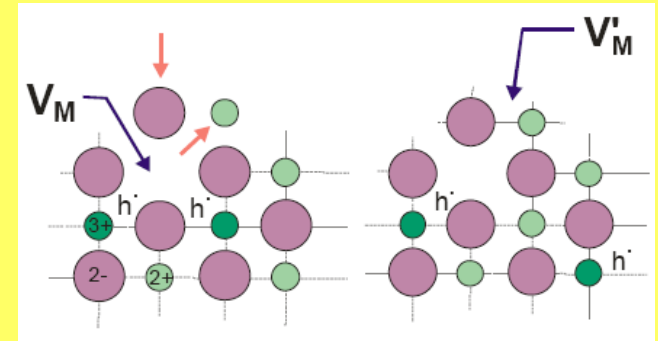


stała równowagi:

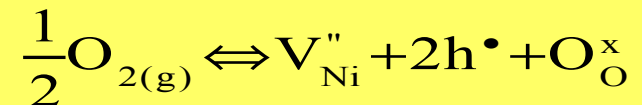
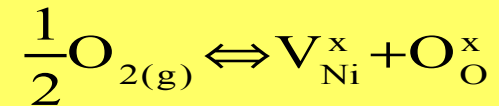
$$K = \frac{[V_M''] \cdot [h^\bullet]^2}{p_{X_2}^{1/2}}$$

warunek elektroobojętności:

$$2[V_M''] = [h^\bullet]$$



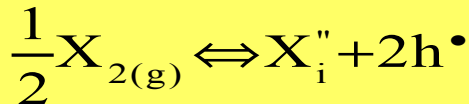
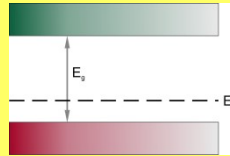
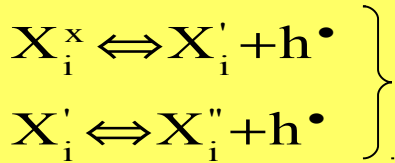
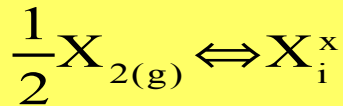
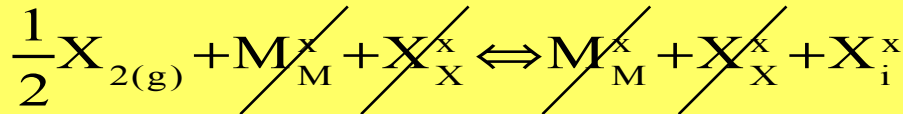
Przykład: $Ni_{1-y}O$



Wniosek: stężenie defektów jonowych i elektronowych rośnie ze wzrostem ciśnienia utleniacza.

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE NIESTECHIOMETRYCZNYM

Związek typu MX_{1+y} – (półprzewodnik typu p)

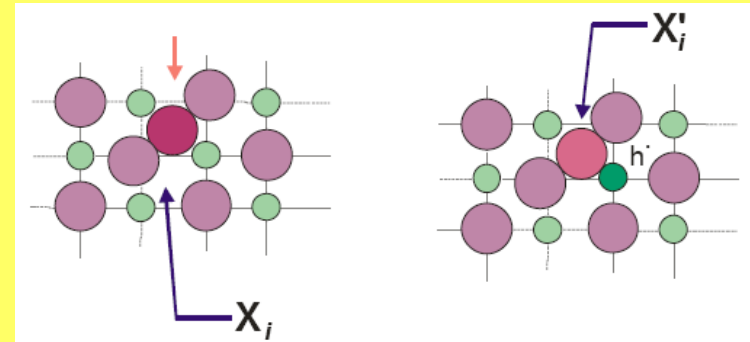


stała równowagi:

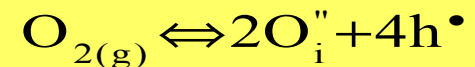
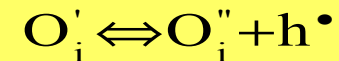
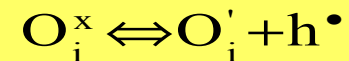
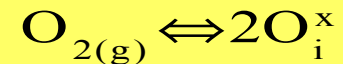
$$K = \frac{[\text{X}_i''] \cdot [h^{\bullet}]^2}{p_{\text{X}_2}^{1/2}}$$

warunek elektroobojętności:

$$2[\text{X}_i''] = [h^{\bullet}]$$

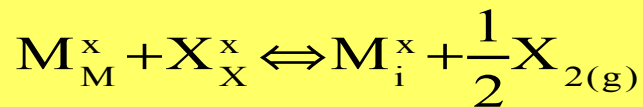


Przykład: UO_{2+y}



Wniosek: stężenie defektów jonowych i elektronowych rośnie ze wzrostem ciśnienia utleniacza.

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$



stała równowagi:

$$K = [M_i^x] \cdot p_{X_2}^{1/2}$$

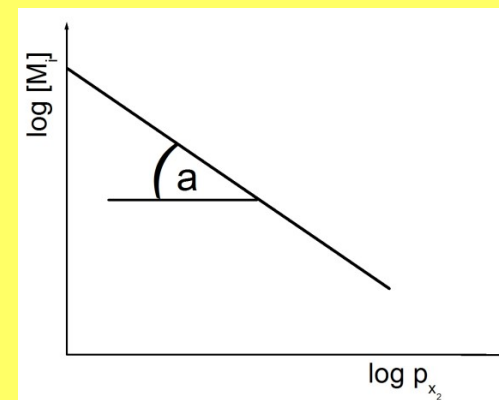
$$[M_i^x] = K \cdot p_{X_2}^{-1/2}$$

$$\log[M_i^x] = \log K - \frac{1}{2} \log p_{X_2}$$

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

$$[M_i^x] = p_{X_2}^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{M_i^x}^{\circ}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{M_i^x}^{\circ}}{R}\right)$$

/ log



gdzie: $[M_i^x]$ - całkowite stężenie niezjonizowanych międzywęzłowych kationów, wyrażone w ułamkach molowych, $\Delta H_{M_i^x}^{\circ}$ i $\Delta S_{M_i^x}^{\circ}$ - molowe entalpie i entropie powstawania niezjonizowanych międzywęzłowych kationów.

Wniosek: stężenie defektów jonowych \downarrow ze \uparrow p utleniacza, natomiast \uparrow ze \uparrow temperatury.

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$



Założenie: pojedynczy stopień jonizacji: $M_i^x \rightleftharpoons M_i^\bullet + e'$



stała równowagi:

$$K = [M_i^\bullet] \cdot [e'] \cdot p_{X_2}^{1/2}$$

warunek elektroobojętności:

$$[M_i^\bullet] = [e']$$

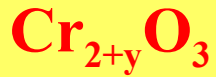
$$K = [M_i^\bullet]^2 \cdot p_{X_2}^{1/2} \quad \Rightarrow \quad [M_i^\bullet] = K^{1/2} \cdot p_{X_2}^{-1/4}$$

$$[M_i^\bullet] = p_{X_2}^{-1/4} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{M_i^\bullet}^\circ}{2RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{M_i^\bullet}^\circ}{2R}\right)$$

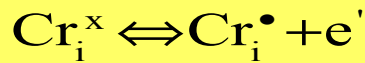
$$\Delta H_{M_i^\bullet}^\circ = \Delta H_{M_i^x}^\circ + \Delta H_{e'}^\circ, \quad \Delta S_{M_i^\bullet}^\circ = \Delta S_{M_i^x}^\circ + \Delta S_{e'}^\circ$$

$$[M_i^\bullet] = p_{X_2}^{-1/4} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{M_i^x}^\circ + \Delta H_{e'}^\circ}{2RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{M_i^x}^\circ + \Delta S_{e'}^\circ}{2R}\right)$$

PRZYKŁADY RÓWNOWAG DEFEKTOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$



Założenie: potrójna jonizacja kationów międzywęzłowych:



$$K = \frac{[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]^2 \cdot [e']^6 \cdot p_{O_2}^{3/2}}{[Cr_{Cr}^x]^2 \cdot [O_O^x]^3}$$

\swarrow \searrow
 1 1

stała równowagi:

$$K = [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]^2 \cdot [e']^6 \cdot p_{O_2}^{3/2}$$

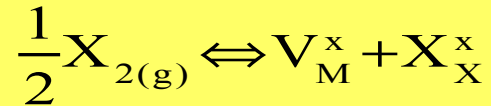
warunek elektroobojętności sieci:

$$3[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] = [e']$$

$$K = 3^6 [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]^8 \cdot p_{O_2}^{3/2} \quad \Rightarrow \quad [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] = \left(\frac{K}{3^6} \right)^{1/8} \cdot p_{X_2}^{-3/16}$$

Wniosek: stężenie potrójnie zjonizowanych międzywęzłowych kationów chromu jest odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia tlenu.

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$

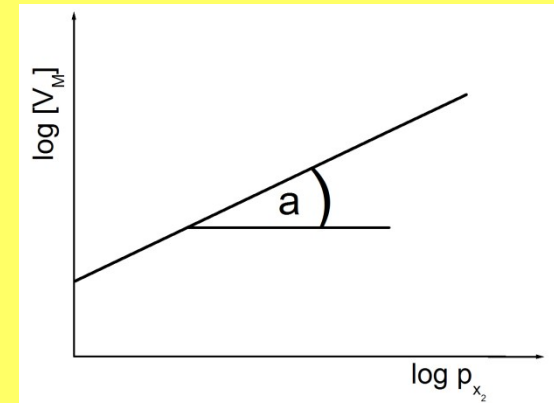


stała równowagi:

$$K = [V_M^x] \cdot p_{X_2}^{-1/2}$$

$$[V_M^x] = K \cdot p_{X_2}^{1/2} \quad / \log$$

$$\log[V_M^x] = \log K + \frac{1}{2} \log p_{X_2}$$

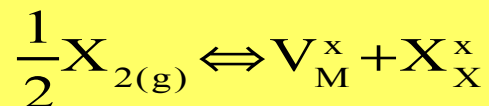


$$[V_M^x] = p_{X_2}^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_M^x}^{\circ}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{V_M^x}^{\circ}}{R}\right)$$

gdzie: $[V_M^x]$ – całkowite stężenie niezjonizowanych wakancji kationowych, wyrażone w ułamkach molowych, $\Delta H_{V_M^x}^{\circ}$ i $\Delta S_{V_M^x}^{\circ}$ – molowe entalpie i entropie powstawania niezjonizowanych wakancji kationowych

Wniosek: stężenie defektów jonowych \uparrow ze \uparrow p utleniacza, natomiast \uparrow ze \uparrow temperatury.

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$



Założenie: pojedynczy stopień jonizacji: $V_M^x \rightleftharpoons V_M' + h^\bullet$



stała równowagi:

$$K = [V_M'] \cdot [h^\bullet] \cdot p_{X_2}^{-1/2}$$

warunek elektroobojętności:

$$[V_M'] = [h^\bullet]$$

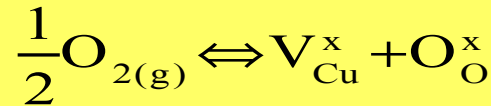
$$K = [V_M']^2 \cdot p_{X_2}^{-1/2} \quad \Rightarrow \quad [V_M'] = K^{1/2} \cdot p_{X_2}^{1/4}$$

$$[V_M'] = p_{X_2}^{1/4} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_M'}^\circ}{2RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{V_M'}^\circ}{2R}\right)$$

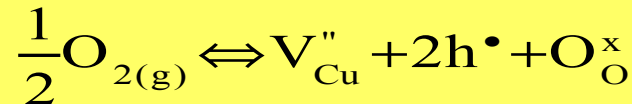
$$\Delta H_{V_M'}^\circ = \Delta H_{V_M^x}^\circ + \Delta H_{h^\bullet}^\circ \quad \Delta S_{V_M'}^\circ = \Delta S_{V_M^x}^\circ + \Delta S_{h^\bullet}^\circ$$

$$[V_M'] = p_{X_2}^{1/4} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_M^x}^\circ + \Delta H_{h^\bullet}^\circ}{2RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{V_M^x}^\circ + \Delta S_{h^\bullet}^\circ}{2R}\right)$$

PRZYKŁADY RÓWNOWAG DEFEKTOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$



Założenie: podwójna jonizacja kationów międzywęzłowych:



$$K = \frac{[V_{Cu}''][h^\bullet]^2 \cdot [O_O^x]}{p_{O_2(g)}^{1/2}} \leftarrow 1$$



stała równowagi: $K = [V_{Cu}''][h^\bullet]^2 \cdot p_{O_2}^{-1/2}$

warunek elektroobojętności sieci: $2[V_{Cu}''] = [h^\bullet]$

$$K = 2^2 \cdot [V_{Cu}'']^3 \cdot p_{O_2}^{-1/2} \quad \Rightarrow \quad [V_{Cu}''] = \left(\frac{K}{2^2} \right)^{1/3} \cdot p_{X_2}^{1/6}$$

Wniosek: stężenie podwójnie zjonizowanych wakancji kationów miedzi jest wprost proporcjonalne do ciśnienia tlenu.

DOMIESZKOWANIE KRYSZTAŁÓW JONOWYCH

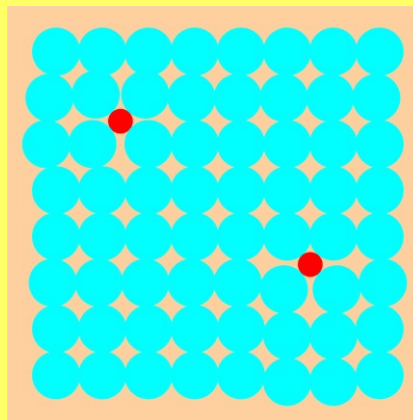
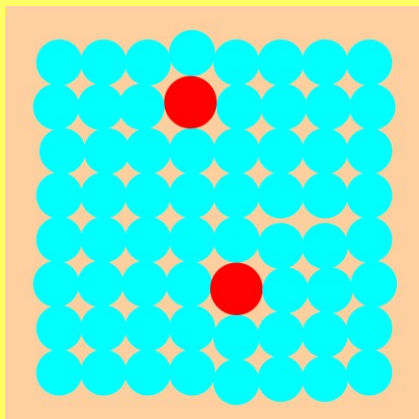
→ Wprowadzenie do sieci kryształu **obcych atomów (jonów) – domieszek** wywiera istotny wpływ na szereg jego właściwości fizycznych i chemicznych.

→ Teoria defektów punktowych pozwala przewidywać charakter zmian właściwości fizykochemicznych w zależności od:

- rodzaju domieszki,
- stężenia domieszki.

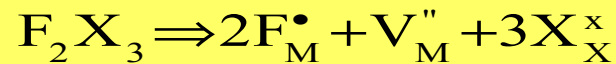
→ W przypadku związków typu MX, atom domieszki może zostać wbudowany:

- w węzły sieci zajmowane przez atomy M lub X (**atomy dużych rozmiarów**),
- w położenie międzywęzłowe (**atomy małych rozmiarów**).

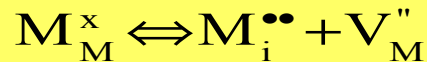


WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX

→ Wbudowanie do kryształu MX wykazującego zdefektowanie Frenkla domieszki o charakterze donorowym F_2X_3 prowadzi do \uparrow stężenia wakancji kationowych:



oraz do \downarrow stężenia kationów międzywęzłowych:



→ Warunek elektroobojętności sieci:

$$[F_M^\bullet] + 2[M_i^{\bullet\bullet}] = 2[V_M'']$$

→ uwzględniając stałą równowagi na zdefektowanie Frenkla, możemy traktować wakancje kationowe i kationy międzywęzłowe jako związane ze sobą:

$$K_F = [V_M''] \cdot [M_i^{\bullet\bullet}] \quad \Longrightarrow \quad [V_M''] = \frac{K_F}{[V_M'']} + \frac{1}{2}[F_M^\bullet]$$

WPLÝW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX, c.d.

$$[V_M''] = \frac{K_F}{[V_M'']} + \frac{1}{2}[F_M^\bullet]$$

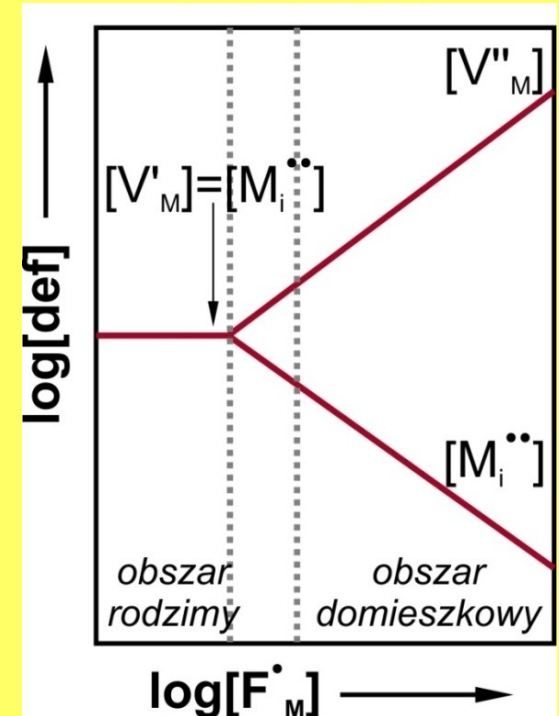
→ Rozróżniamy dwa przypadki graniczne:

a) stężenie domieszki \gg stężenie defektów rodzimych:

$$\frac{K_F}{[V_M'']} \ll \frac{1}{2}[F_M^\bullet] \quad \Longrightarrow \quad [V_M''] = \frac{1}{2}[F_M^\bullet]$$

b) stężenie domieszki \ll stężenie defektów rodzimych:

$$\frac{K_F}{[V_M'']} \gg \frac{1}{2}[F_M^\bullet] \quad \Longrightarrow \quad [V_M''] = [M_i^{\bullet\bullet}] = K_F^{1/2}$$



Wniosek: w niskich temperaturach stężenie defektów jest kontrolowane przez domieszkę donorową, natomiast ze wzrostem temperatury zmniejsza się wpływ tej domieszki.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX, c.d.

→ Wbudowanie do kryształu MX wykazującego zdefektowanie Frenkla domieszki o charakterze akceptorowym F_2X prowadzi do \uparrow stężenia kationów międzywęzłowych:



oraz do \downarrow stężenia wakancji kationowych:



→ Warunek elektroobojętności sieci:

$$2[M_i^{\bullet\bullet}] = [F'_M] + 2[V_M'']$$

→ uwzględniając stałą równowagi na zdefektowanie Frenkla, możemy traktować wakancje kationowe i kationy międzywęzłowe jako związane ze sobą:

$$K_F = [V_M''] \cdot [M_i^{\bullet\bullet}] \quad \Longrightarrow \quad [M_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_F}{[M_i^{\bullet\bullet}]} + \frac{1}{2}[F'_M]$$

WPLYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX, c.d.

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_F}{[M_i^{\bullet\bullet}]} + \frac{1}{2}[F'_M]$$

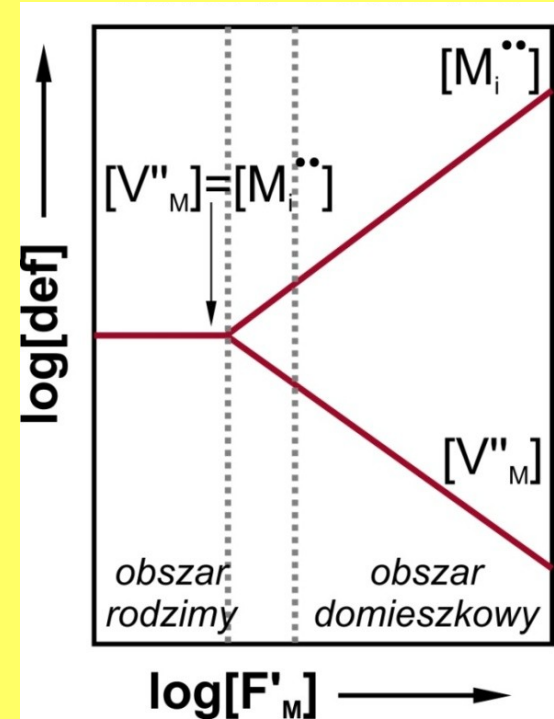
→ Rozróżniamy dwa przypadki graniczne:

a) stężenie domieszki \gg stężenie defektów rodzimych:

$$\frac{K_F}{[M_i^{\bullet\bullet}]} \ll \frac{1}{2}[F'_M] \quad \Longrightarrow \quad [M_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[F'_M]$$

b) stężenie domieszki \ll stężenie defektów rodzimych:

$$\frac{K_F}{[M_i^{\bullet\bullet}]} \gg \frac{1}{2}[F'_M] \quad \Longrightarrow \quad [V''_M] = [M_i^{\bullet\bullet}] = K_F^{1/2}$$

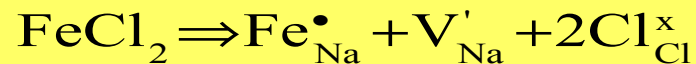
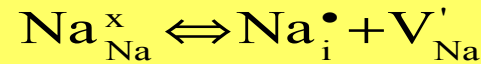


Wniosek: w niskich temperaturach stężenie defektów jest kontrolowane przez domieszkę akceptorową, natomiast ze wzrostem temperatury zmniejsza się wpływ tej domieszki.

PRZYKŁADY WPŁYWU DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX

→ Dodatek domieszki do kryształu MX wykazującego zdefektowanie Frenkla:

a) NaCl/FeCl₂ - domieszka



warunek elektroobojętności sieci:



Wniosek: proces wbudowania jonów Fe³⁺ do podsieci Na⁺ prowadzi do ↑ stężenia luk kationowych oraz ↓ stężenia kationów międzywęzłowych.

b) BaCl₂/NaCl - domieszka



warunek elektroobojętności sieci:

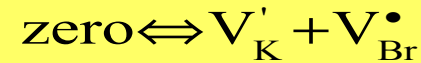


Wniosek: defektami dominującymi są międzywęzłowe kationy baru, których stężenie ↑ ze wzrostem stężenia domieszki NaCl.

PRZYKŁADY WPŁYWU DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX

→ Dodatek domieszki do kryształu MX wykazujące zdefektowanie Schottky'ego:

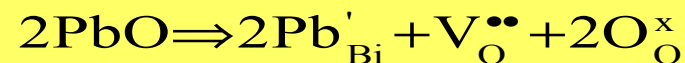
a) KBr/CaBr₂ - domieszka



warunek elektroobojętności sieci:

Wniosek: roztwór stały CaBr₂/KBr wykazuje praktycznie wyłącznie defekty w podsieci kationowej K⁺.

b) Bi₂O₃/PbO - domieszka



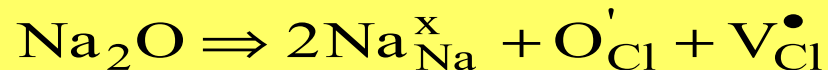
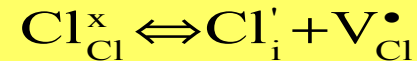
warunek elektroobojętności sieci:

Wniosek: roztwór stały PbO/Bi₂O₃ wykazuje tylko w podsieci anionowej wakancje ponieważ stężenie defektów zależy od zawartości domieszki.

PRZYKŁADY WPŁYWU DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX

→ Dodatek domieszki do kryształu MX wykazującego zdefektowanie anty-Frenkla:

a) NaCl/Na₂O - domieszka



warunek elektroobojętności sieci:



Wniosek: proces wbudowania jonów tlenu do podsieci Cl⁻ prowadzi do ↑ stężenia luk chlorkowych oraz ↓ stężenia chlorków międzywęzłowych.

b) Cr₂O₃/CrBr₃ - domieszka



warunek elektroobojętności sieci:

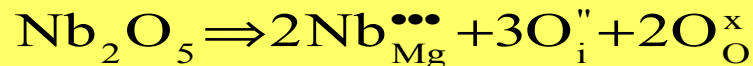
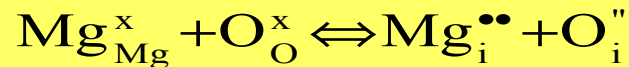


Wniosek: defektami dominującymi są międzywęzłowe aniony tlenu, których stężenie ↑ ze wzrostem stężenia domieszki CrBr₃.

PRZYKŁADY WPŁYWU DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX

→ Dodatek domieszki do kryształu MX o zdefektowaniu anty-Schottky'ego:

a) MgO/Nb₂O₅ - domieszka



warunek elektroobojętności sieci:



Wniosek: wbudowanie się jonów niobu do podsieci Mg²⁺ prowadzi do ↑ stężenia międzywęzłowych jonów O²⁻ oraz ↓ stężenia międzywęzłowych kationów Mg²⁺.

b) TiO₂/ZnO - domieszka



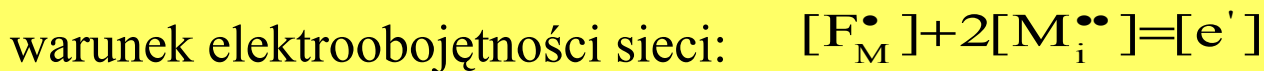
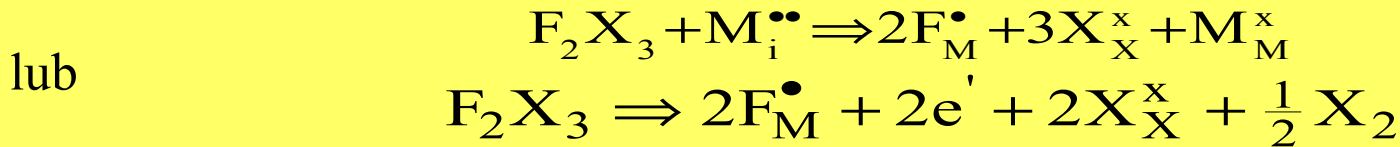
warunek elektroobojętności sieci:



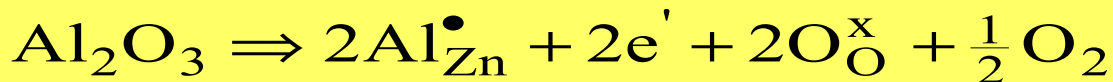
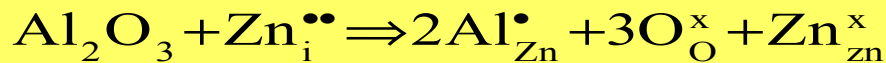
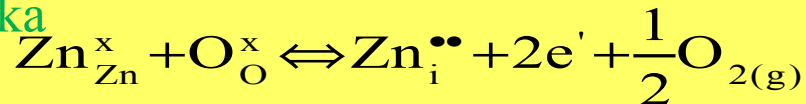
Wniosek: wbudowanie się jonów cynku do podsieci Ti⁴⁺ prowadzi do ↑ stężenia międzywęzłowych jonów tytanu oraz ↓ stężenia międzywęzłowych anionów O²⁻.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$

→ Wprowadzenie domieszki F_2X_3 do kryształu typu $M_{1+y}X$:



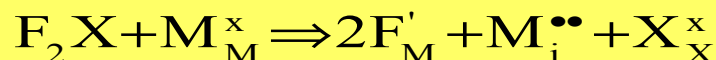
$Zn_{1+y}O/Al_2O_3$ - domieszka



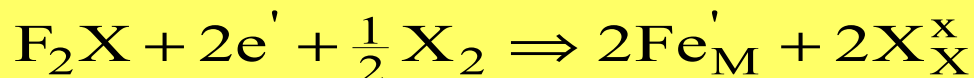
Wniosek: dodatek kationów Al powoduje ↓ stężenia podwójnie zjonizowanych kationów cynku, a ↑ stężenia quasi-swobodnych elektronów.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$, c.d.

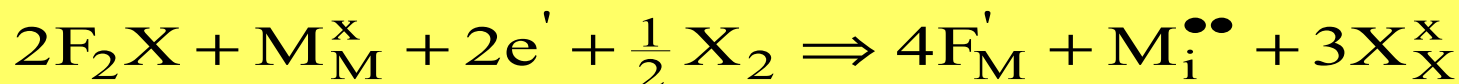
→ Wprowadzenie domieszki F_2X do kryształu typu $M_{1+y}X$:



lub

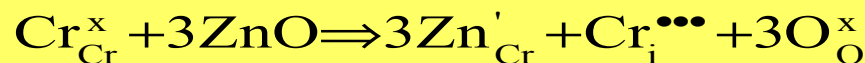


zatem:



warunek elektroobojętności sieci: $[F'_M] + [e'] = 2[M_i^{\bullet\bullet}]$

$Cr_{2+y}O_3/ZnO$ - domieszka



Wniosek: dodatek jonów Zn^{2+} wpływa na \uparrow stężenia zjonizowanych międzywęzłowych kationów Cr^{3+} przy równoczesnym \downarrow stężenia quasi-swobodnych elektronów.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$

→ Wprowadzenie domieszki F_2X_3 do kryształu typu $M_{1-y}X$:



lub



zatem:



warunek elektroobojętności sieci: $[F_M^\bullet] + [h^\bullet] = 2[V_M'']$

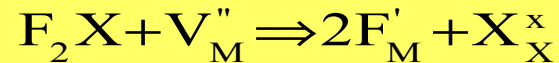
$Co_{1-y}O/Co_2O_3$ - domieszka



Wniosek: dodatek kationów Cr powoduje \uparrow stężenia podwójnie zjonizowanych wakancji Co przy równoczesnym \downarrow stężenia quasi-swobodnych dziur elektronowych.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$, c.d.

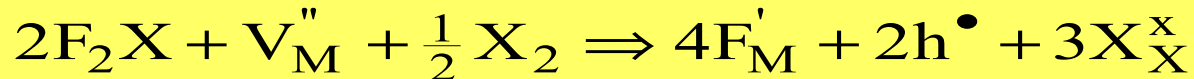
→ Wprowadzenie domieszki F_2X do kryształu typu $M_{1-y}X$:



lub

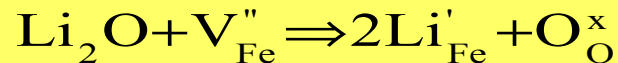


zatem:



warunek elektroobojętności sieci: $[F_M'] + 2[V_M''] = [h^\bullet]$

$Fe_{1-y}O/Li_2O$ - domieszka



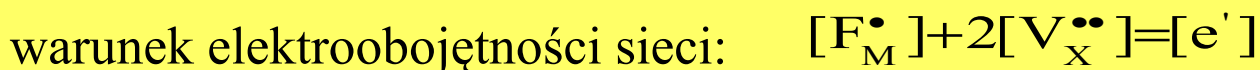
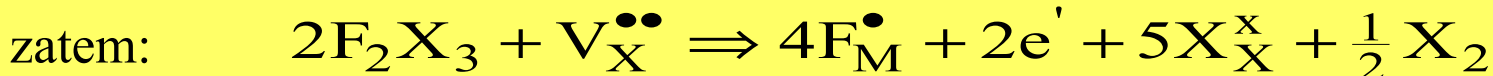
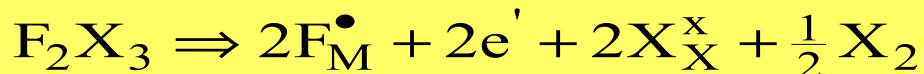
Wniosek: dodatek kationów Li powoduje \uparrow stężenia quasi-swobodnych dziur elektronowych przy równoczesnym \downarrow stężenia podwójnie zjonizowanych wakancji Fe.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1-y}

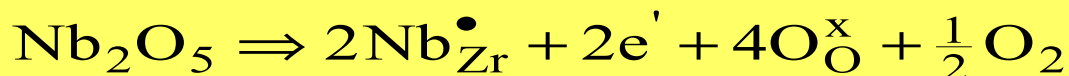
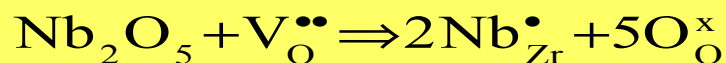
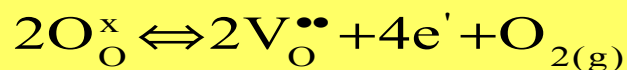
→ Wprowadzenie domieszki F_2X_3 do kryształu typu MX_{1-y} :



lub



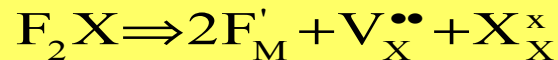
$\text{ZrO}_{2-y}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - domieszka



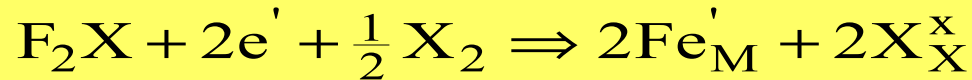
Wniosek: dodatek kationów Nb powoduje ↓ stężenia podwójnie zjonizowanych wakancji tlenowych, a ↑ stężenia quasi-swobodnych elektronów.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1-y}

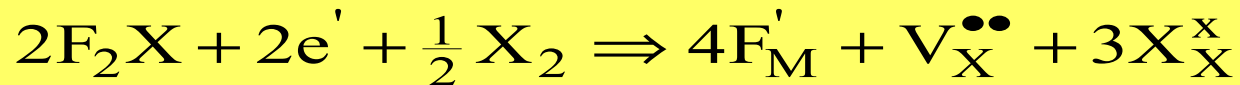
→ Wprowadzenie domieszki F_2X do kryształu typu MX_{1-y} :



lub

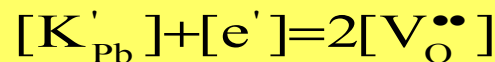
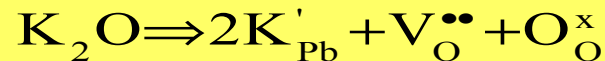
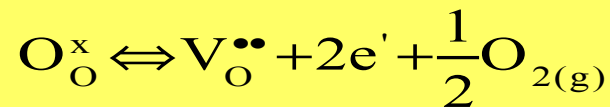


zatem:



warunek elektroobojętności sieci: $[\text{F}'_{\text{M}}] + [\text{e}'] = 2[\text{V}_{\text{X}}^{\bullet\bullet}]$

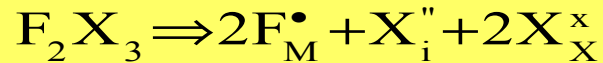
$\text{PbO}_{1-y}/\text{K}_2\text{O}$ - domieszka



Wniosek: dodatek jonów K^+ wpływa na \uparrow stężenia podwójnie zjonizowanych wakancji tlenowych przy równoczesnym \downarrow stężenia quasi-swobodnych elektronów.

WPLÝW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1+y}

→ Wprowadzenie domieszki F_2X_3 do kryształu typu MX_{1+y} :



lub



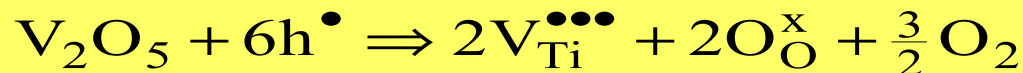
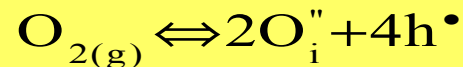
zatem:



warunek elektroobojętności sieci:

$$[\text{F}_{\text{M}}^{\bullet}] + [\text{h}^{\bullet}] = 2[\text{X}_{\text{i}}'']$$

$\text{TiO}_{1+y}/\text{V}_2\text{O}_5$ - domieszka

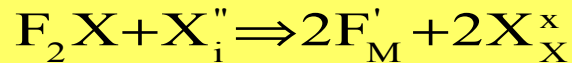


$$2[\text{O}_{\text{i}}''] = 3[\text{V}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet\bullet}] + [\text{h}^{\bullet}]$$

Wniosek: dodatek kationów wanadu powoduje \uparrow stężenia międzywęzłowych jonów tlenowych przy równoczesnym \downarrow stężenia quasi-swobodnych dziur elektronowych.

WPŁYW DOMIESZEK NA RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1+y}

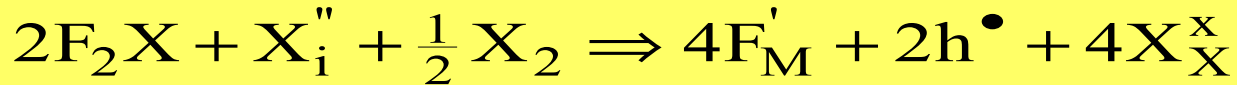
→ Wprowadzenie domieszki F_2X do kryształu typu MX_{1+y} :



lub

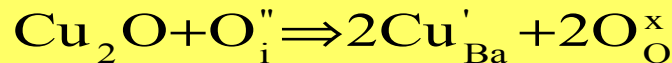
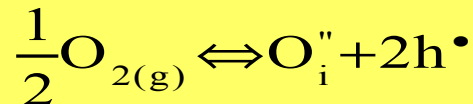


zatem:



warunek elektroobojętności sieci: $[\text{F}'_{\text{M}}] + 2[\text{X}_i''] = [\text{h}^\bullet]$

$\text{BaO}_{1+y}/\text{Cu}_2\text{O}$ - domieszka



Wniosek: dodatek kationów Cu^+ powoduje \uparrow stężenia quasi-swobodnych dziur elektronowych przy równoczesnym \downarrow stężenia międzywęzłowych jonów tlenowych.

CHEMIA DEFECTÓW – PODSUMOWANIE

→ Właściwości elektryczne zdefektowanego kryształu MX zależą od:

a) temperatury:

- w niskich temperaturach przeważa wpływ domieszek,
- w temperaturach wyższych przeważają rodzime defekty jonowe,
- w temperaturach najwyższych przeważa samoistne zdefektowanie elektronowe,

b) stężenia utleniacza:

- przy niskich ciśnieniach utleniacza stężenie wakancji anionowych i kationów międzywęzłowych wzrasta,
- przy wyższych ciśnieniach utleniacza obserwuje się wpływ wakancji kationowych i anionów międzywęzłowych.

KONIEC