

Chemia defektów punktowych (II)
Równowagi defektowe w związkach o składzie
niestechiometrycznym

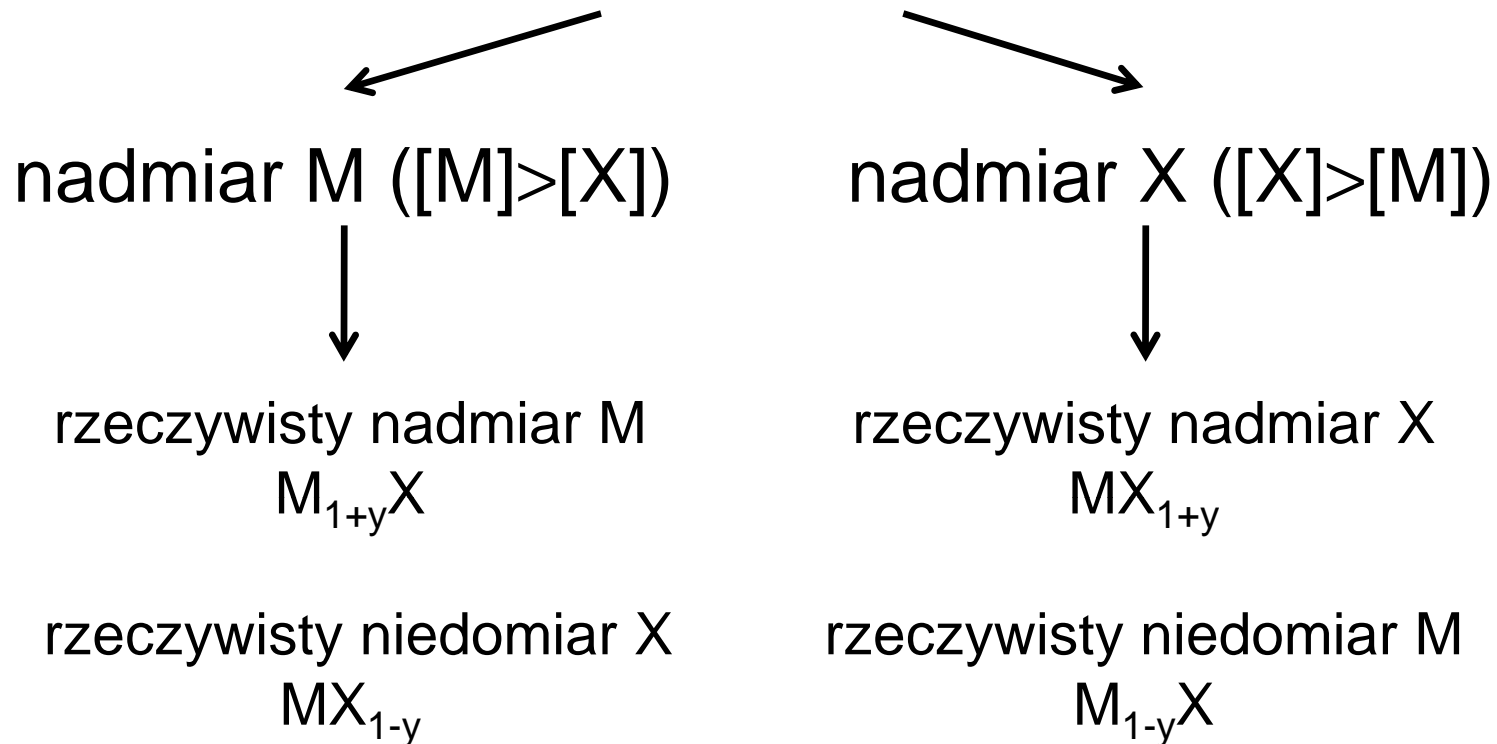
<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>

DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE NIESTECHIOMETRYCZNYM

Większość związków jonowych, np. tlenków i siarczków, wykazuje odstępstwo od składu stechiometrycznego, tzn. kryształy zawierają nadmiar metalu lub niemetalu.

Stężenie defektów w tych związkach zależy nie tylko od temperatury – jak to miało miejsce w przypadku związków stechiometrycznych – lecz również od aktywności (ciśnienia) utleniacza w atmosferze gazowej otaczającej dany związek.

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW NIESTECHIOMETRYCZNYCH



Zapis wzoru chemicznego danego związku, uwzględniający odstępstwo od stechiometrii informuje o:

- podsięci, w której występuje zdefektowanie dominujące (kationowa lub anionowa)
- rodzaju dominujących defektów jonowych (wakancje lub defekty międzywęzłowe)

ZWIĄZKI NIESTECHIOMETRYCZNE

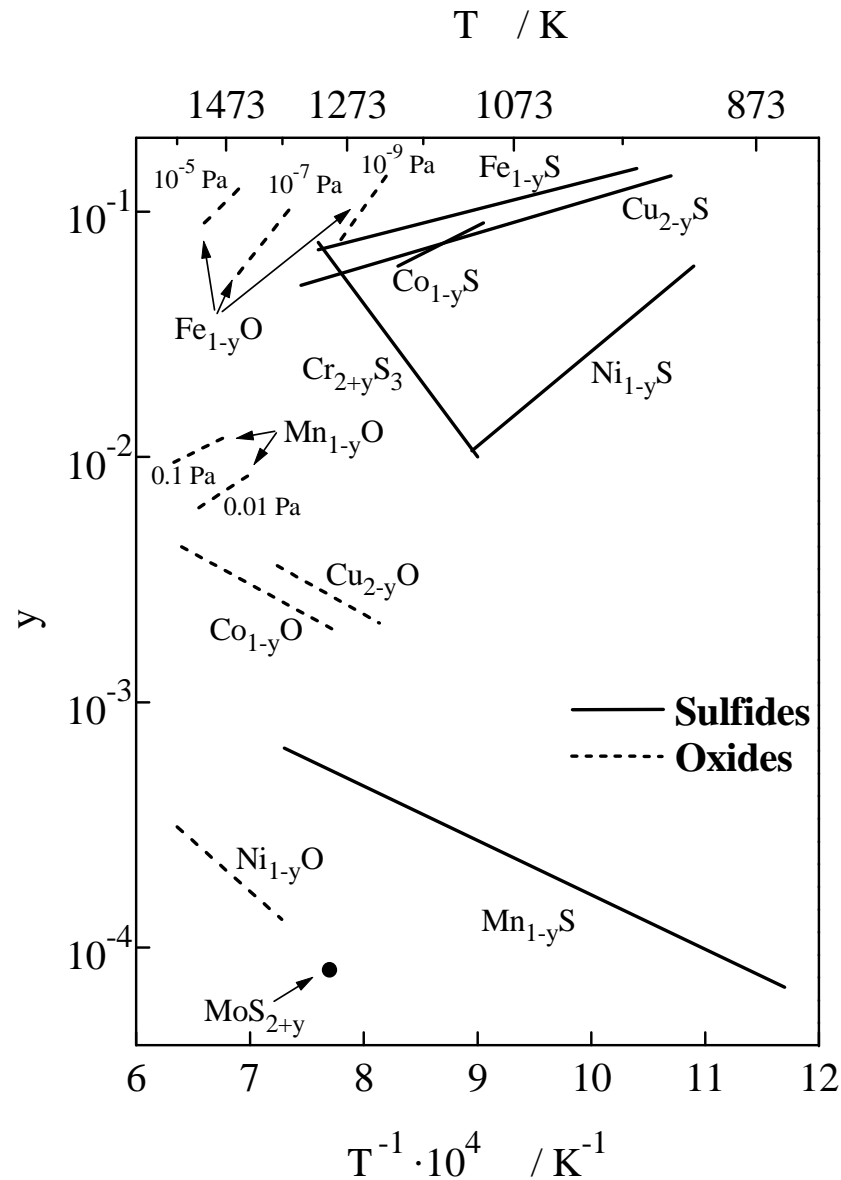
UWAGA:

Zapis wzoru chemicznego danego związku, uwzględniający odstępstwo od stechiometrii, np. $M_{1-y}X$, nie musi oznaczać, że jedynymi defektami jonowymi są wakancje kationowe. Wakancje kationowe są defektami dominującymi, ale oprócz nich w przypadku związków o złożonej strukturze defektów mogą istnieć np. kationy międzywęzłowe. Sytuacja taka ma miejsce np. w przypadku $Fe_{1-y}O$, $Zn_{1-y}O$, $Mn_{1-y}S$.

Odstępstwo od stechiometrii w wybranych siarczках i tlenkach metali

Sulfide	y	Oxide	y
Co_{1-y}S	0.16	Co_{1-y}O	0.009
$\text{Cr}_{2+y}\text{S}_3$	0.18	$\text{Cr}_{2-y}\text{O}_3$	0.00009
Cu_{2-y}S	0.17	Cu_{2-y}O	0.004
Fe_{1-y}S	0.24	Fe_{1-y}O	0.12
Mn_{1-y}S	0.002	Mn_{1-y}O	0.016
Ni_{1-y}S	0.17	Ni_{1-y}O	0.0006

Odstępstwo od stechiometrii w wybranych siarczках i tlenkach metali



OGÓLNE ZASADY ZAPISU RÓWNOWAG DEFEKTOWYCH W ZWIĄZKACH O SKŁADZIE NIESTECHIOMETRYCZNYM

- Proces powstawania defektów punktowych rozważa się w związku idealnym (niezdefektowanym), oddziaływującym z gazowym utleniaczem:

związek idealny +/- utleniacz \longrightarrow defekty w związku niestechiometrycznym

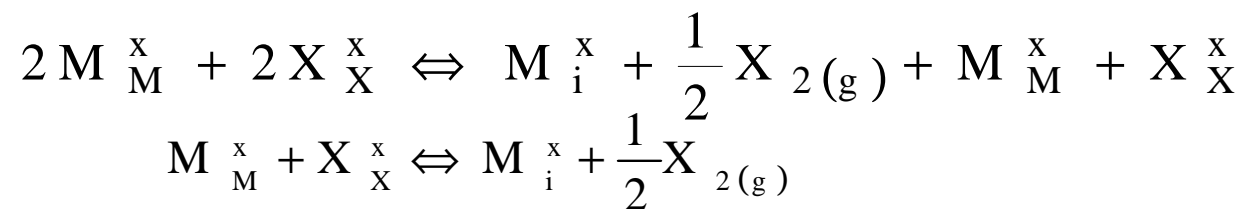
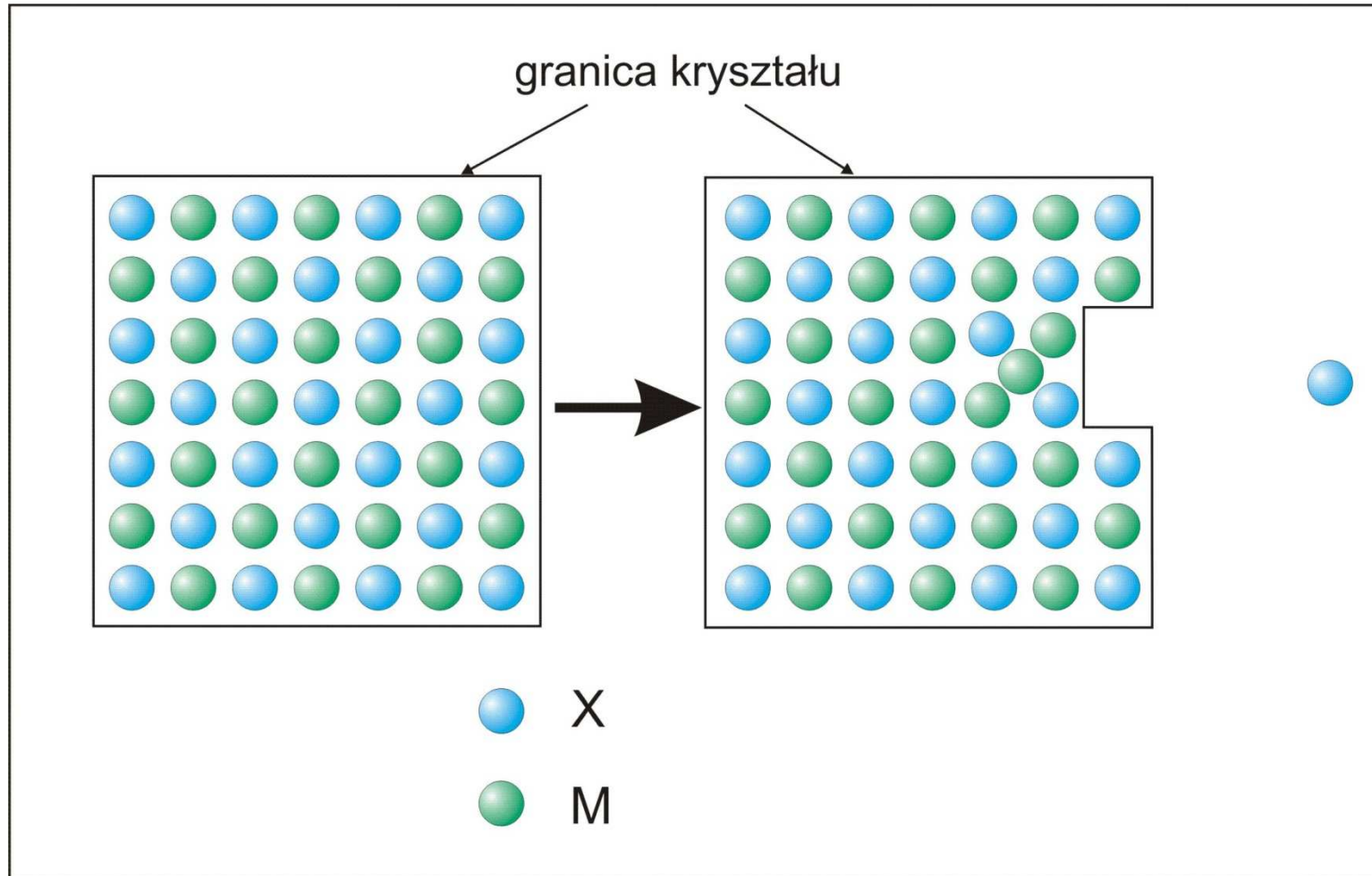
- Reakcje defektowe mogą zawierać jedynie defekty wynikające z wzoru chemicznego danego związku, uwzględniającego niestechiometrię. Oznacza to, iż przy zapisywaniu reakcji powstawania defektów jonowych np. w $M_{1-y}X$ należy używać wakancji kationowych, a nie kationów międzywęzłowych, czy też innych defektów.
- Reakcje defektowe powinny spełniać 4 reguły zapisu równowag defektowych.
- Jedynie utleniacz może wiązać się z danym związkiem jonowym (np. tlenkiem) lub przechodzić do fazy gazowej. Ilość metalu pozostaje na stałym poziomie.

CHEMIA DEFECTÓW

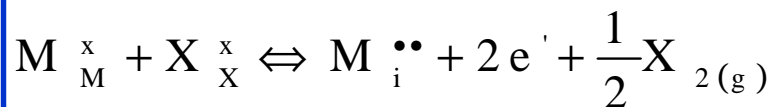
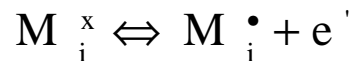
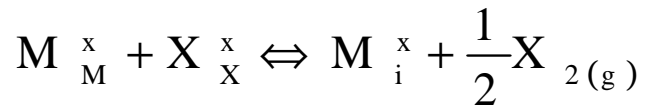
– reguły zapisu reakcji defektowych

1. 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 od liczby węzłów typu X).
2. 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).
3. Każde równanie musi być zgodne z zasadą zachowania masy. Masa wakancji jest równa zero, a masa dziury elektronowej jest równa masie elektronu.
4. Każde równanie musi być zgodne z zasadą zachowania ładunku. Kryształ jako całość musi być elektrycznie obojętny (o ile był obojętny przed reakcją defektową).

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$ (półprzewodnik typu n)



RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$ (półprzewodnik typu n)



Zastosowanie prawa działania mas
do reakcji, w której powstają: $M_i^{\bullet\bullet}$ i e'

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

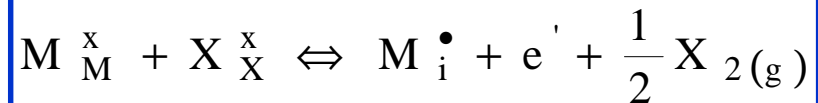
warunek elektrobojętności:

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

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[e'] = \left(\frac{1}{4}K\right)^{1/3} \cdot p_{X_2}^{-1/6}$$

Wniosek:

stężenie defektów jonowych i elektronowych maleje ze wzrostem ciśnienia utleniacza.



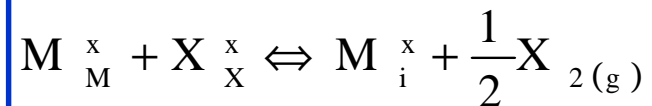
Zastosowanie prawa działania mas
do reakcji, w której powstają: M_i^\bullet i e'

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

warunek elektrobojętności:

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

$$[M_i^\bullet] = [e'] = (K)^{1/2} \cdot p_{X_2}^{-1/4}$$

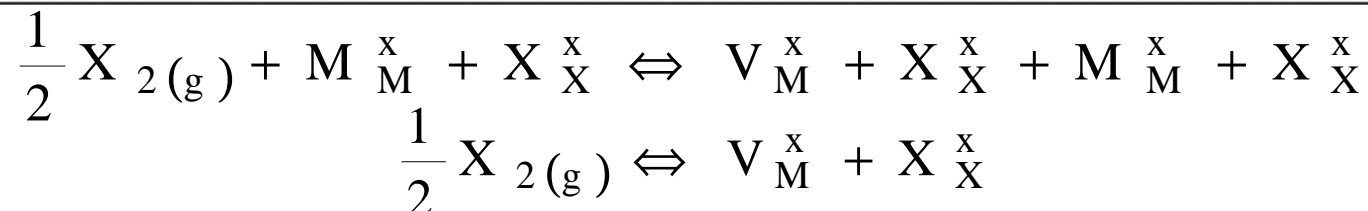
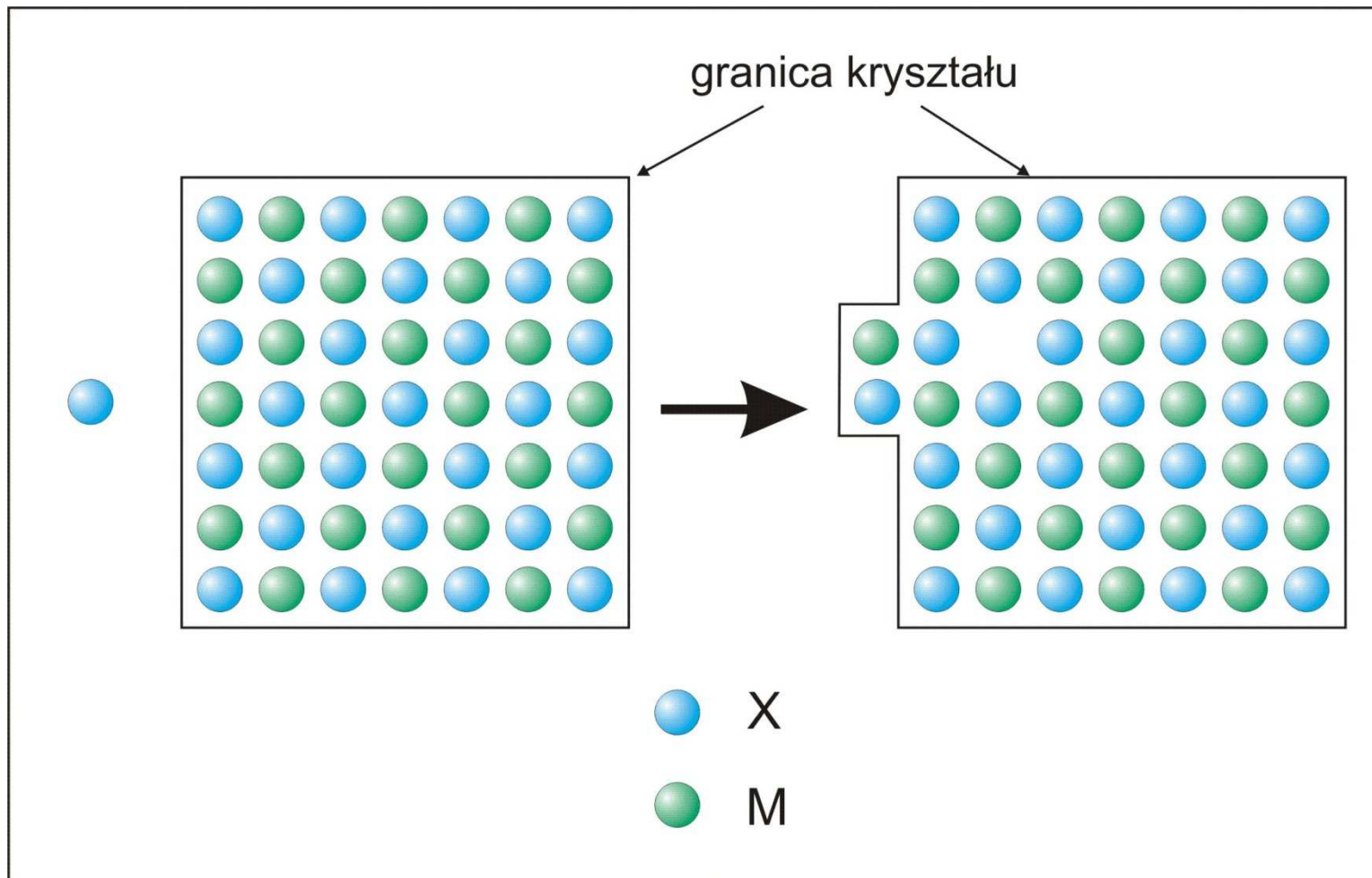


Zastosowanie prawa działania mas
do reakcji, w której powstają: M_i^x

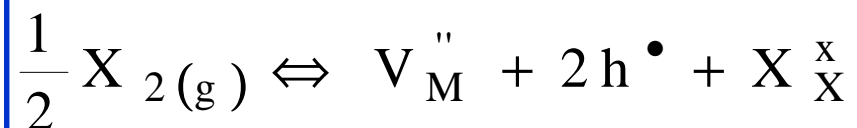
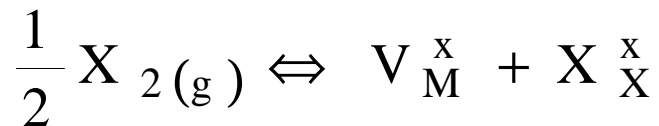
$$K = [M_i^x] \cdot p_{X_2}^{1/2}$$

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

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$ (półprzewodnik typu p)



RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$ (półprzewodnik typu p)



Zastosowanie prawa działania mas do reakcji, w której powstają: V_M'' i h^\bullet

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

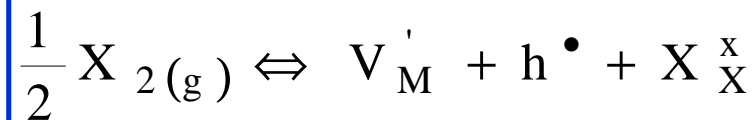
warunek elektroobojętności:

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

$$[V_M''] = \frac{1}{2}[h^\bullet] = \left(\frac{1}{4}K\right)^{1/3} \cdot p_{X_2}^{1/6}$$

Wniosek:

stężenie defektów jonowych i elektronowych wzrasta ze wzrostem ciśnienia utleniacza.



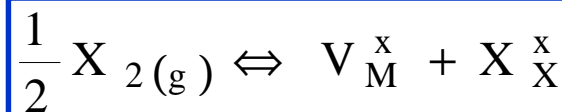
Zastosowanie prawa działania mas do reakcji, w której powstają: V_M' i h^\bullet

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

warunek elektroobojętności:

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

$$[V_M'] = [h^\bullet] = (K)^{1/2} \cdot p_{X_2}^{1/4}$$

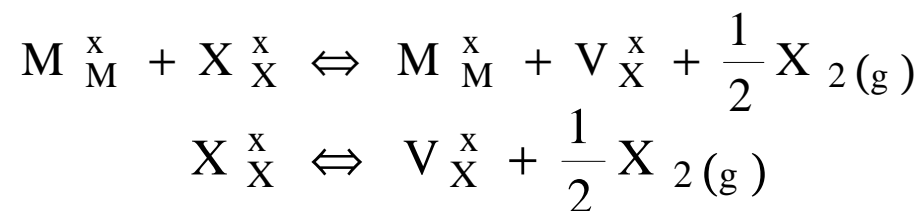
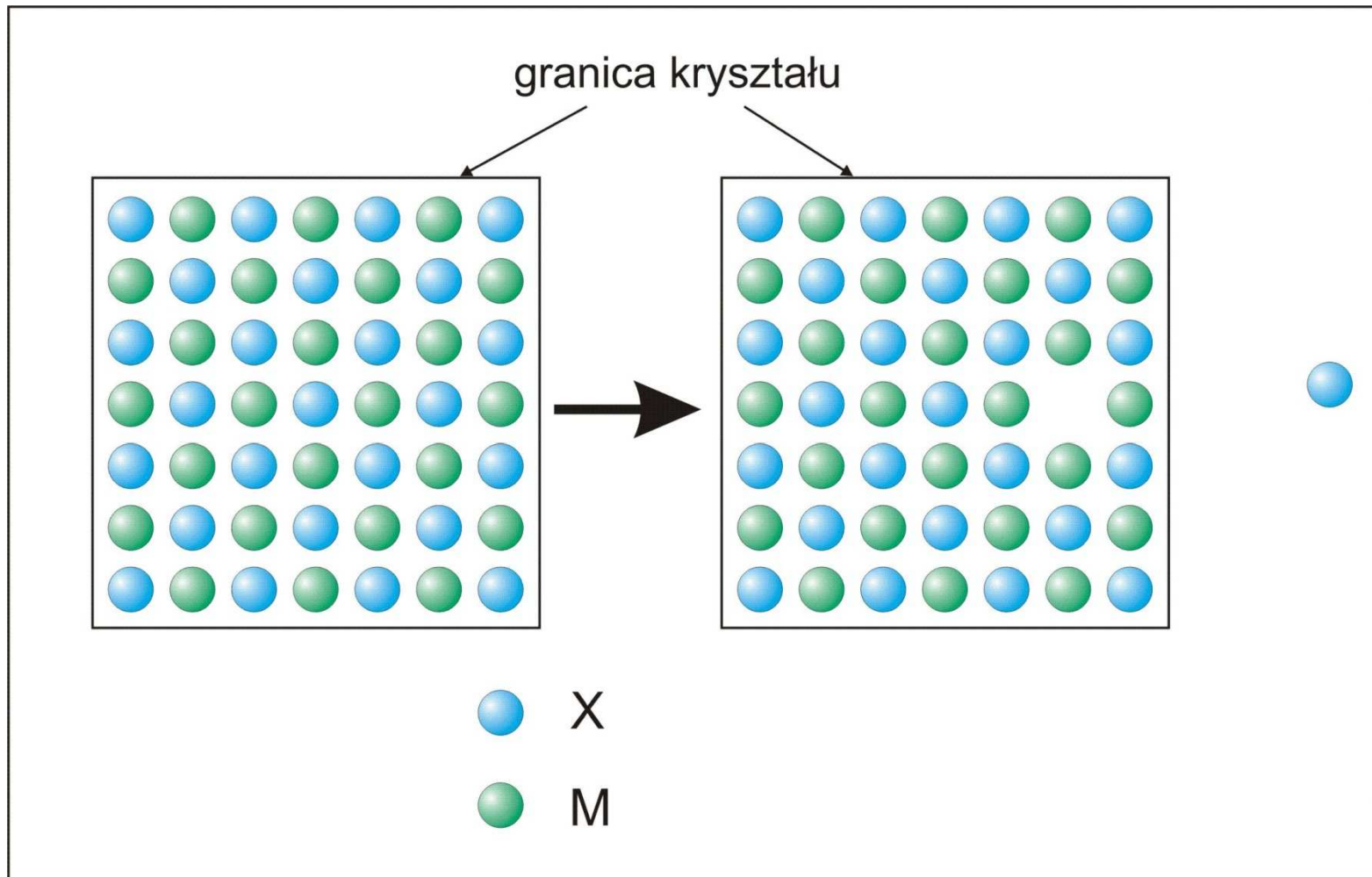


Zastosowanie prawa działania mas do reakcji, w której powstają: V_M^x

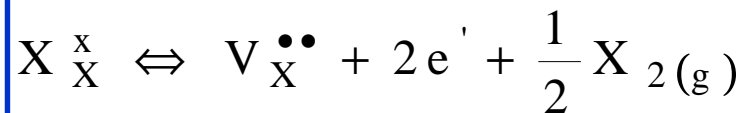
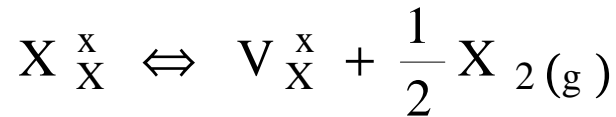
$$K = [V_M^x] \cdot p_{X_2}^{-1/2}$$

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

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1-y} (półprzewodnik typu n)



RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1-y} (półprzewodnik typu n)



Zastosowanie prawa działania mas
do reakcji, w której powstają: $\text{V}_{\text{X}}^{\bullet\bullet}$ i e'

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

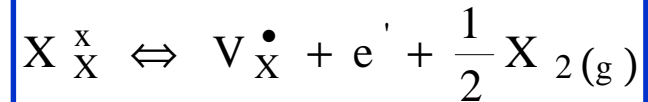
warunek elektroobojętności:

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

$$[\text{V}_{\text{X}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[e'] = \left(\frac{1}{4}K\right)^{1/3} \cdot p_{\text{X}_2}^{-1/6}$$

Wniosek:

stężenie defektów jonowych i elektronowych maleje ze wzrostem ciśnienia utleniacza.



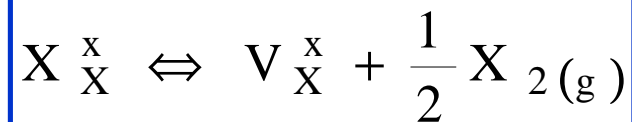
Zastosowanie prawa działania mas
do reakcji, w której powstają: $\text{V}_{\text{X}}^{\bullet}$ i e'

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

warunek elektroobojętności:

$$[\text{V}_{\text{X}}^{\bullet}] = [e']$$

$$[\text{V}_{\text{X}}^{\bullet}] = [e'] = (K)^{1/2} \cdot p_{\text{X}_2}^{-1/4}$$

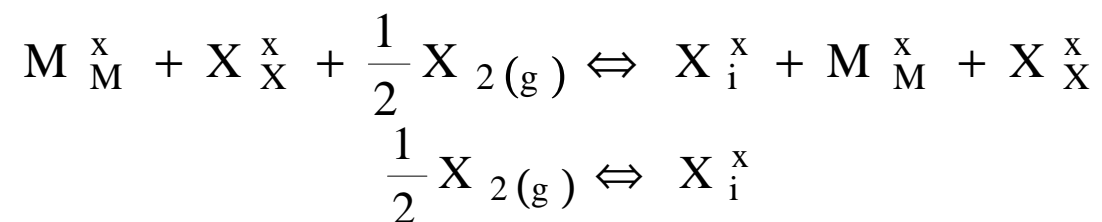
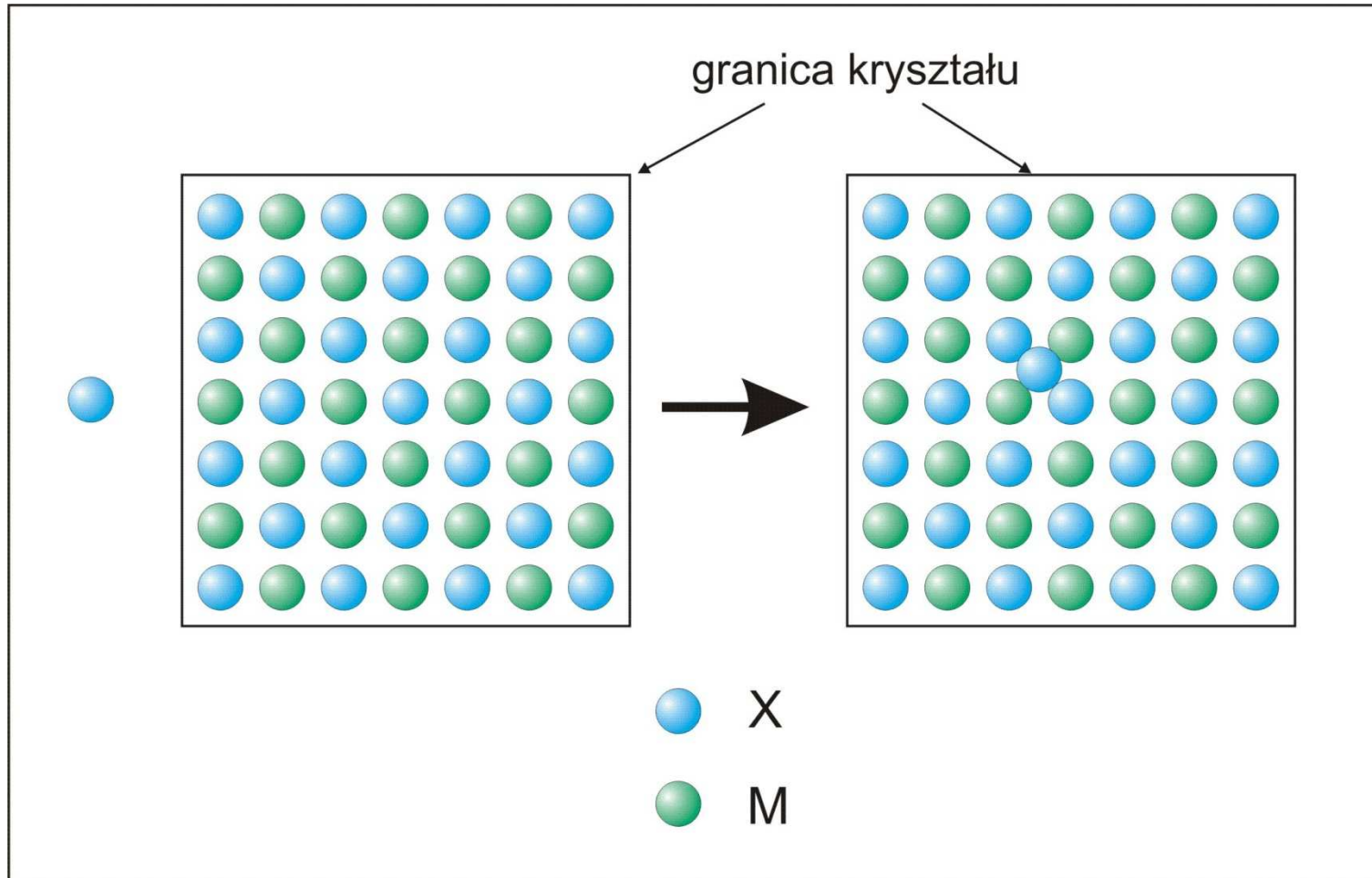


Zastosowanie prawa działania mas
do reakcji, w której powstają: $\text{V}_{\text{X}}^{\times}$

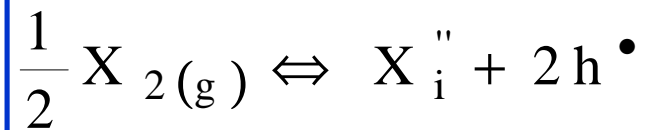
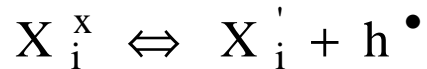
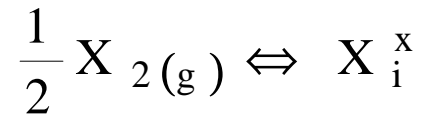
$$K = [\text{V}_{\text{X}}^{\times}] \cdot p_{\text{X}_2}^{1/2}$$

$$[\text{V}_{\text{X}}^{\times}] = K \cdot p_{\text{X}_2}^{-1/2}$$

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1+y} (półprzewodnik typu p)



RÓWNOWAGI DEFECTOWE W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1+y} (półprzewodnik typu p)



Zastosowanie prawa działania mas do reakcji, w której powstają: X_i'' i h^\bullet

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

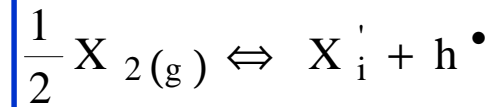
warunek elektrobojętności:

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

$$[\text{X}_i''] = \frac{1}{2}[h^\bullet] = \left(\frac{1}{4}K\right)^{1/3} \cdot p_{\text{X}_2}^{1/6}$$

Wniosek:

stężenie defektów jonowych i elektronowych rośnie ze wzrostem ciśnienia utleniacza.



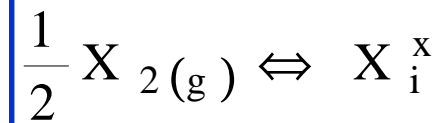
Zastosowanie prawa działania mas do reakcji, w której powstają: X_i' i h^\bullet

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

warunek elektrobojętności:

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

$$[\text{X}_i'] = [h^\bullet] = (K)^{1/2} \cdot p_{\text{X}_2}^{1/4}$$



Zastosowanie prawa działania mas do reakcji, w której powstają: X_i^x

$$K = [\text{X}_i^x] \cdot p_{\text{X}_2}^{-1/2}$$

$$[\text{X}_i^x] = K \cdot p_{\text{X}_2}^{1/2}$$

STOPIEŃ JONIZACJI DEFJEKTÓW W ZWIĄZKACH NIESTECHIOMETRYCZNYCH

$$M_{1+y}X: \quad [M_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [e'] = \left(\frac{1}{4} K\right)^{1/3} \cdot p_{X_2}^{-1/6}$$

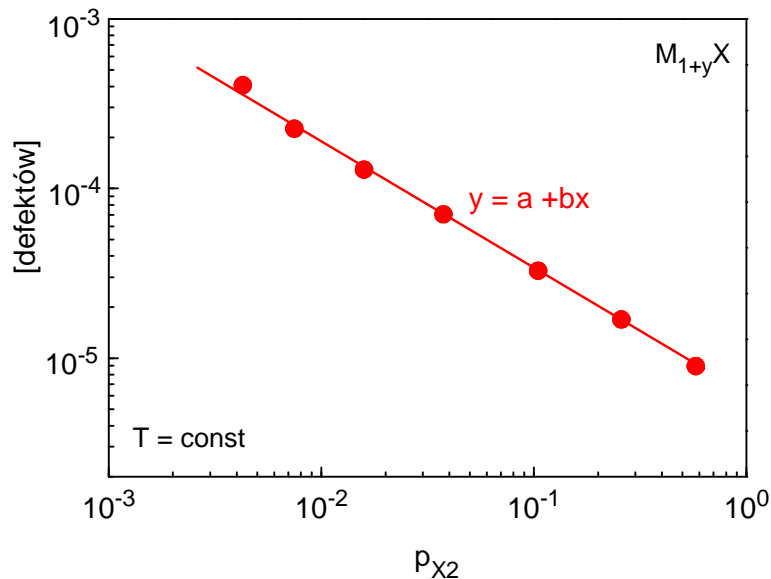
$$\log [M_i^{\bullet\bullet}] = \log \frac{1}{2} + \log [e'] = \frac{1}{3} \log \left(\frac{1}{4} K\right) - 1/6 \log p_{X_2}$$

$$[M_i^{\bullet}] = [e'] = (K)^{1/2} \cdot p_{X_2}^{-1/4}$$

$$\log [M_i^{\bullet}] = \log [e'] = \frac{1}{2} \log (K) - 1/4 \log p_{X_2}$$

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

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



$$y = a + bx$$

$b = -1/6$: defekty podwójnie zjonizowane

$b = -1/4$: defekty pojedynczo zjonizowane

$b = -1/2$: defekty niezjonizowane

STOPIEŃ JONIZACJI DEFJEKTÓW W ZWIĄZKACH NIESTECHIOMETRYCZNYCH

$$M_{1-y}X: \quad [V_M^{\prime\prime}] = \frac{1}{2} [h^\bullet] = \left(\frac{1}{4} K\right)^{1/3} \cdot p_{X_2}^{1/6}$$

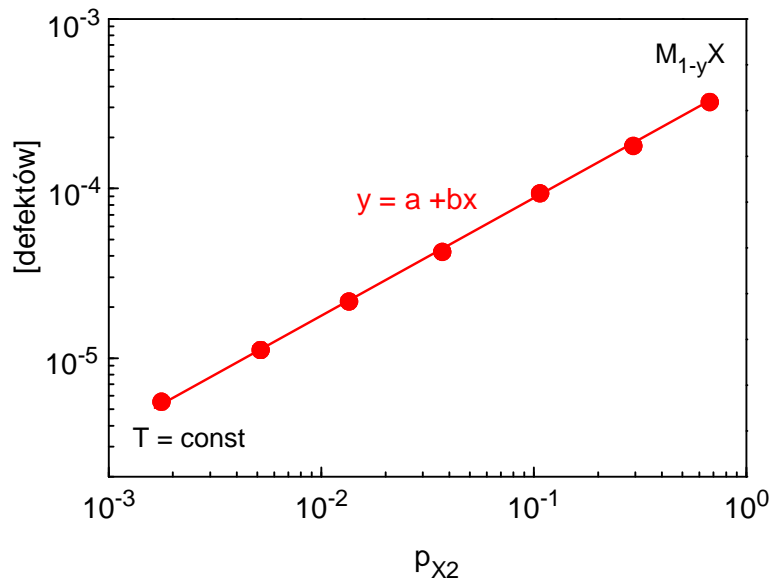
$$\log [V_M^{\prime\prime}] = \log \frac{1}{2} + \log [h^\bullet] = \frac{1}{3} \log \left(\frac{1}{4} K\right) + \frac{1}{6} \log p_{X_2}$$

$$[V_M^{\prime}] = [h^\bullet] = (K)^{1/2} \cdot p_{X_2}^{1/4}$$

$$\log [V_M^{\prime}] = \log [h^\bullet] = \frac{1}{2} \log (K) + \frac{1}{4} \log p_{X_2}$$

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

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



$$y = a + bx$$

b = 1/6: defekty podwójnie zjonizowane

b = 1/4: defekty pojedynczo zjonizowane

b = 1/2: defekty niezjonizowane

TERMODYNAMIKA DEFECTÓW W ZWIĄZKACH NIESTECHIOMETRYCZNYCH

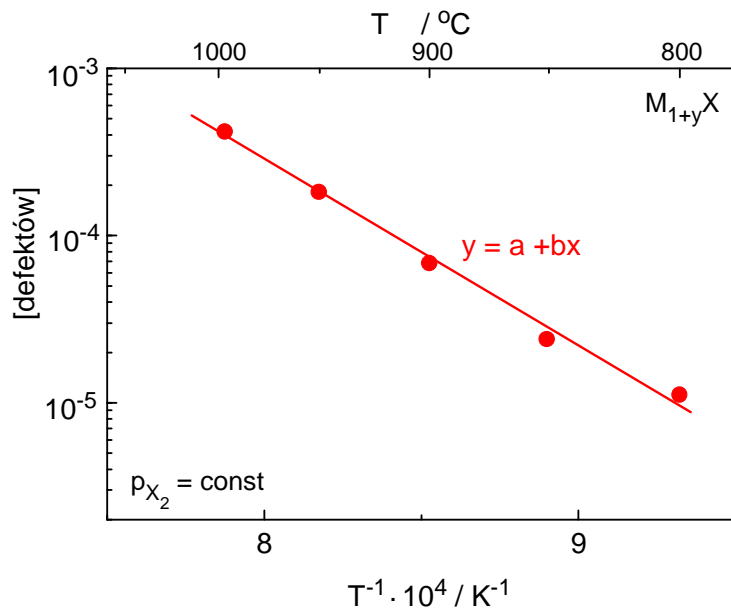
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

ΔS - entropia molowa powstawania defektów

ΔH - entalpia molowa powstawania defektów

$$M_{1+y}X: \quad [M_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[e'] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot p_{X_2}^{-1/6} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{M_i^{\bullet\bullet}}}{3R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{M_i^{\bullet\bullet}}}{3RT}\right)$$

$$\ln[M_i^{\bullet\bullet}] = \ln \frac{1}{2} + \ln[e'] = \frac{1}{3} \ln\left(\frac{1}{4}\right) - \frac{1}{6} \ln p_{X_2} + \frac{\Delta S_{M_i^{\bullet\bullet}}}{3R} - \frac{\Delta H_{M_i^{\bullet\bullet}}}{3RT}$$



$$y = a + bx$$

$$a = \frac{1}{3} \ln\left(\frac{1}{4}\right) - \frac{1}{6} \ln p_{X_2} + \frac{\Delta S_{M_i^{\bullet\bullet}}}{3R}$$

$$b = -\frac{\Delta H_{M_i^{\bullet\bullet}}}{3R}$$

Wniosek: stężenie defektów jonowych i elektronowych rośnie ze wzrostem temperatury.

TERMODYNAMIKA DEFECTÓW W ZWIĄZKACH NIESTECHIOMETRYCZNYCH

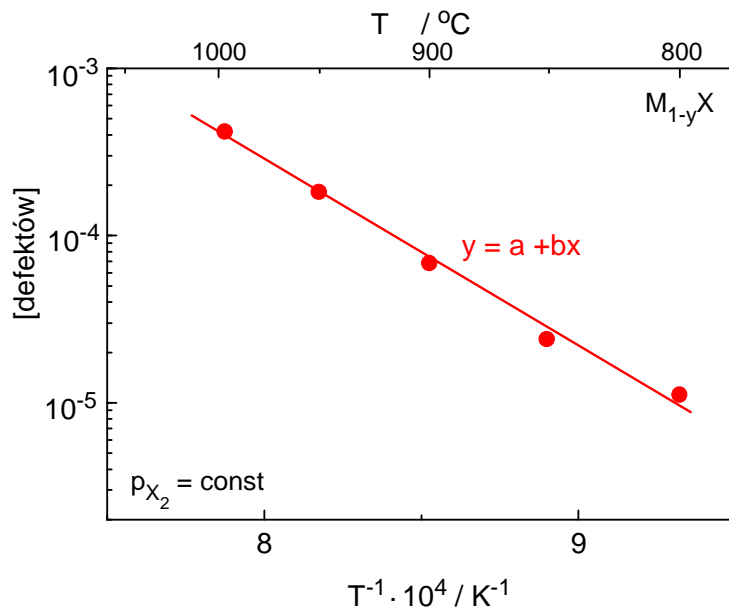
$$K = \exp \left(- \frac{\Delta G}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right)$$

ΔS - entropia molowa powstawania defektów

ΔH - entalpia molowa powstawania defektów

$$M_{1-y}X: [V_M^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [h^{\bullet}] = \left(\frac{1}{4} \right)^{1/3} \cdot p_{X_2}^{1/6} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_{V_M^{\bullet\bullet}}}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_{V_M^{\bullet\bullet}}}{RT} \right)$$

$$\ln [V_M^{\bullet\bullet}] = \ln \frac{1}{2} + \ln [h^{\bullet}] = \frac{1}{3} \ln \left(\frac{1}{4} \right) + \frac{1}{6} \ln p_{X_2} + \frac{\Delta S_{V_M^{\bullet\bullet}}}{R} - \frac{\Delta H_{V_M^{\bullet\bullet}}}{RT}$$



$$y = a + bx$$

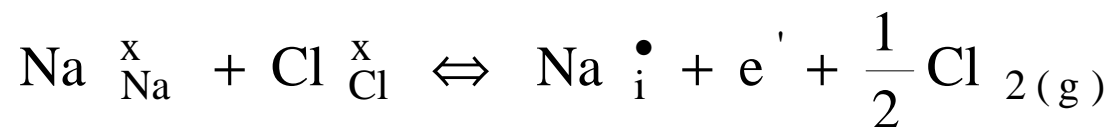
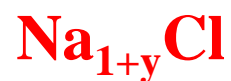
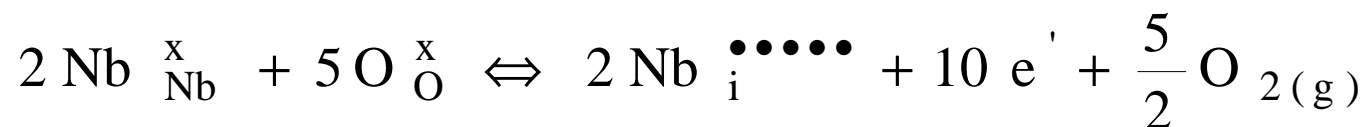
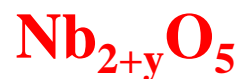
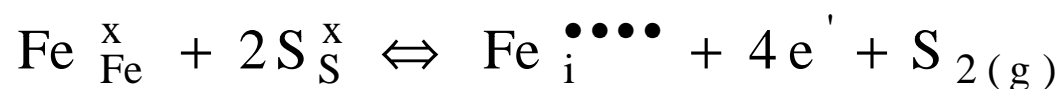
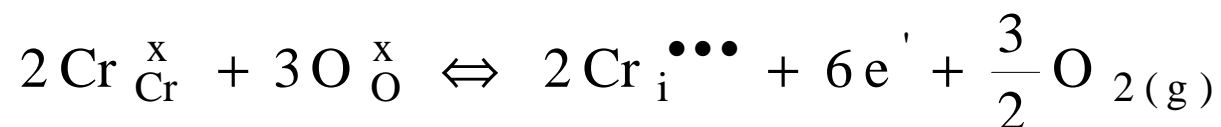
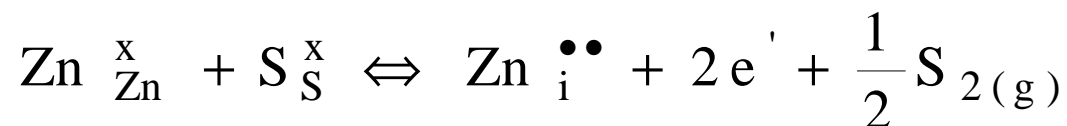
$$a = \frac{1}{3} \ln \left(\frac{1}{4} \right) + \frac{1}{6} \ln p_{X_2} + \frac{\Delta S_{V_M^{\bullet\bullet}}}{3R}$$

$$b = - \frac{\Delta H_{V_M^{\bullet\bullet}}}{3R}$$

Wniosek: stężenie defektów jonowych i elektronowych rośnie ze wzrostem temperatury.

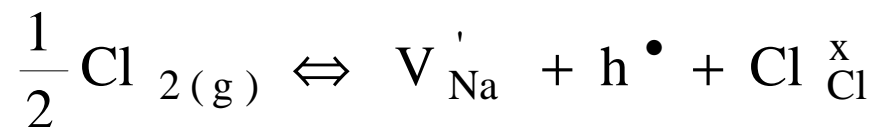
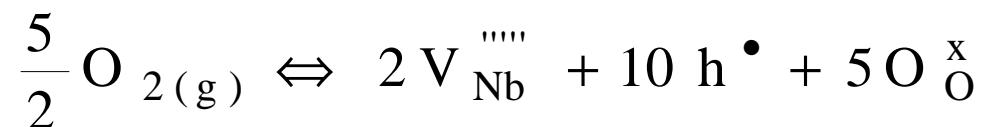
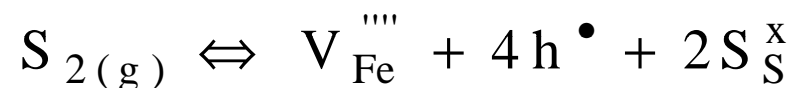
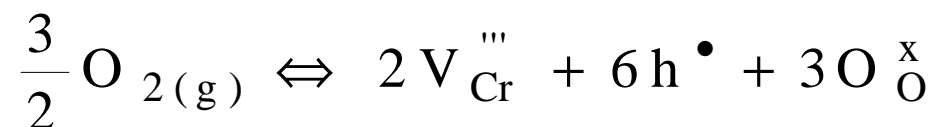
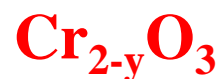
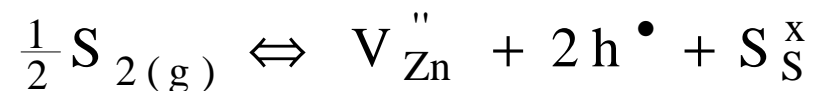
PRZYKŁADY REAKCJI DEFECTOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1+y}X$

Założenie: defekty jonowe są maksymalnie zjonizowane



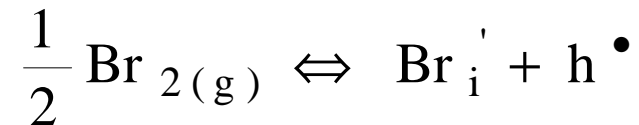
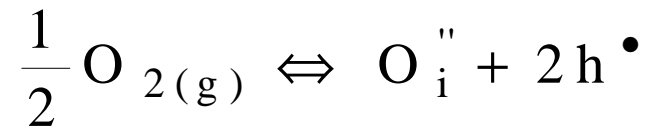
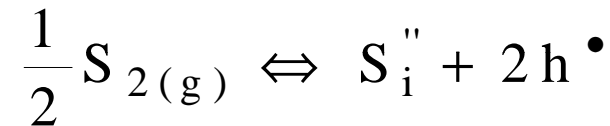
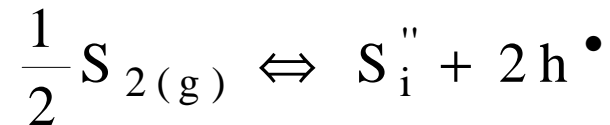
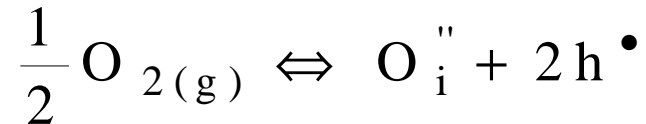
PRZYKŁADY REAKCJI DEFECTOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU $M_{1-y}X$

Założenie: defekty jonowe są maksymalnie zjonizowane



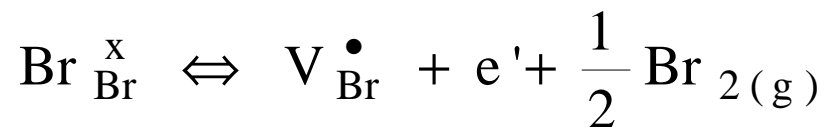
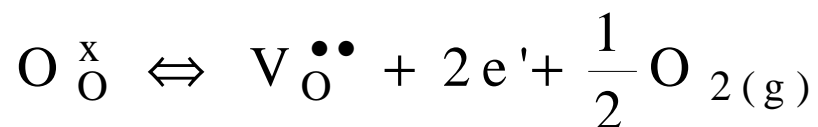
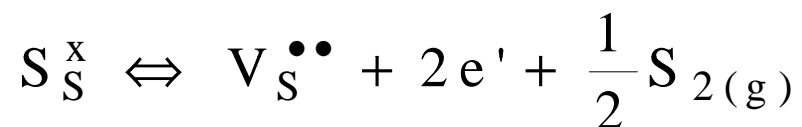
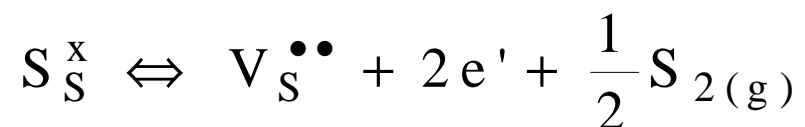
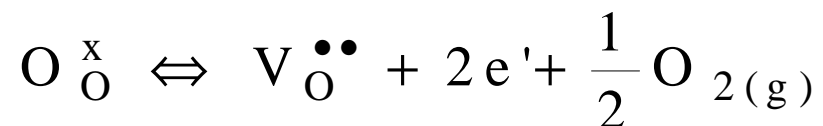
PRZYKŁADY REAKCJI DEFECTOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1+y}

Założenie: defekty jonowe są maksymalnie zjonizowane



PRZYKŁADY REAKCJI DEFECTOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU MX_{1-y}

Założenie: defekty jonowe są maksymalnie zjonizowane



KONIEC