

Chemia defektów punktowych (III)
Równowagi defektowe w związkach o złożonej
strukturze defektów

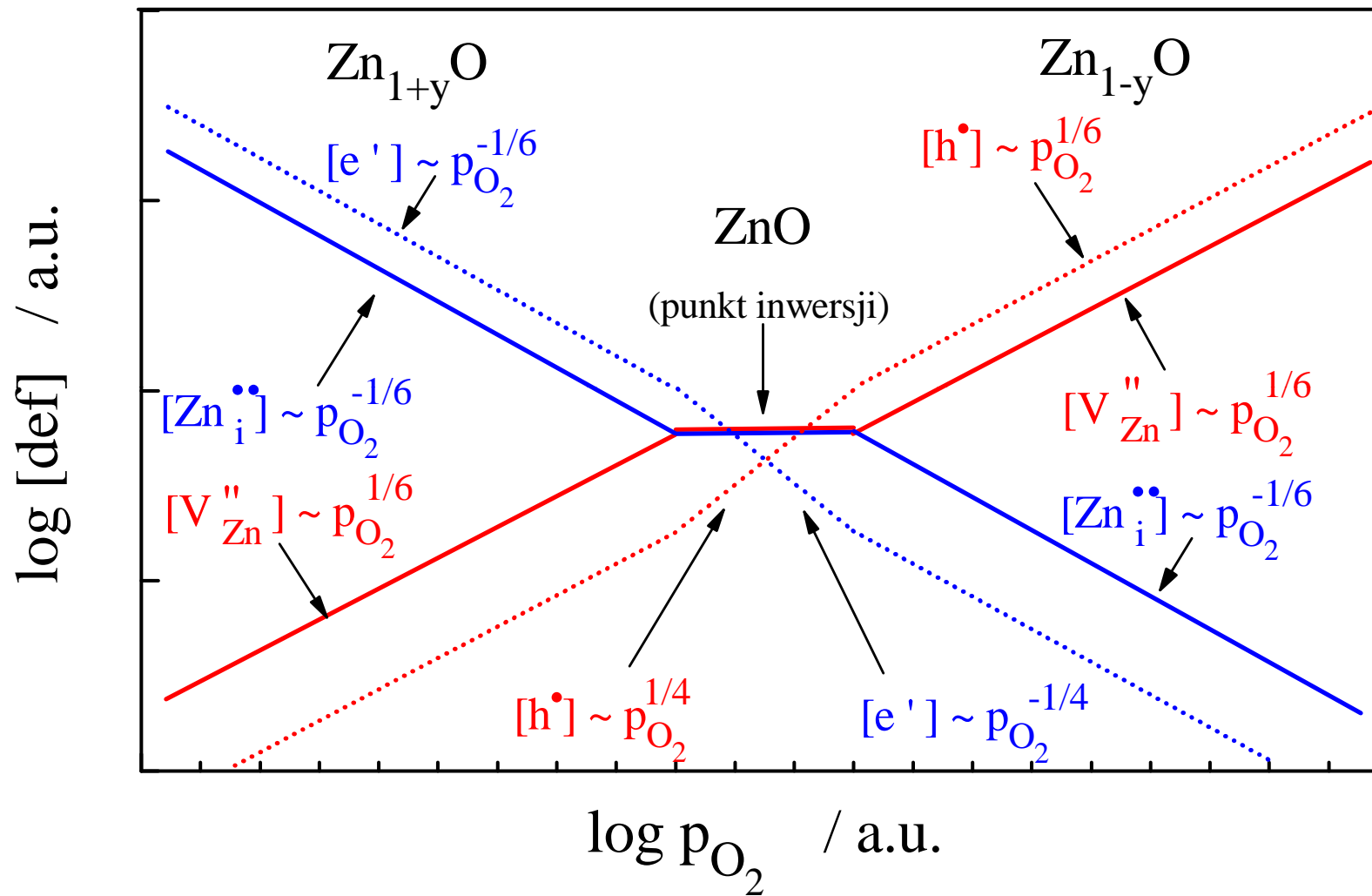
<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>

DEFEKTY PUNKTOWE W ZWIĄZKACH O ZŁOŻONEJ STRUKTURZE DEFJEKTÓW

Część związków jonowych, np. tlenków i siarczków, wykazuje złożoną strukturę defektów punktowych. Ponieważ najczęściej zdefektowanie jest ograniczone do podsieci kationowej, zatem złożona struktura defektów polega na występowaniu w danej temperaturze, przy stosunkowo niskich ciśnieniach utleniacza kationów międzywęzłowych oraz quasi-swobodnych elektronów jako defektów dominujących, natomiast przy wyższych ciśnieniach przeważają wakancje kationowe i dziury elektronowe.

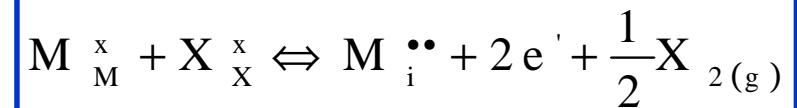
Przykłady: Cr_2O_3 , ZnO , MnS

Schemat zdefektowania w ZnO



RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W $M_{1+y}X$

Prezentowana analiza oparta jest na założeniu całkowitej jonizacji defektów.



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

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

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

RÓWNOWAGI DEFIEKTOWE W $M_{1-y}X$



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

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

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

RÓWNOWAGI DEFECTOWE W POBLIŻU SKŁADU STECHIOMETRYCZNEGO (MX)

W pobliżu składu stechiometrycznego możliwe są dwa przypadki graniczne:

- przewaga samoistnego zdefektowania elektronowego nad jonowym
- przewaga samoistnego zdefektowania jonowego nad elektronowym

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W POBLIŻU SKŁADU STECHEMETRYCZNEGO (MX) – przewaga samoistnego zdefektowania elektronowego

$$\text{zero} \Leftrightarrow e' + h^\bullet$$

$$K_e \Leftrightarrow [e'] [h^\bullet] \Rightarrow [e'] = [h^\bullet] = K_e^{1/2} \gg [V_M''], [M_i^{\bullet\bullet}]$$

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

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

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_i}{K_e} p_{X_2}^{-1/2}$$

$$[V_M''] = \frac{K_v}{K_e} p_{X_2}^{1/2}$$

$$[e'] = [h^\bullet] = K_e^{1/2}$$

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W POBLIŻU SKŁADU STECHEIOMETRYCZNEGO (MX) – przewaga samoistnego zdefektowania jonowego



$$K_F \Leftrightarrow [V_M''] [M_i^{\bullet\bullet}] \Rightarrow [V_M''] = [M_i^{\bullet\bullet}] = K_F^{1/2} \gg [e'], [h^\bullet]$$

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

$$[e'] = \frac{K_i^{1/2}}{K_F^{1/4}} p_{X_2}^{-1/4}$$

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

$$[h^\bullet] = \frac{K_v^{1/2}}{K_F^{1/4}} p_{X_2}^{1/4}$$

RÓWNOWAGI DEFEKTOWE W POBLIŻU SKŁADU STECHEMETRYCZNEGO (MX) – skład stechiometryczny

Związek wykazuje skład ściśle stechiometryczny gdy jednocześnie:

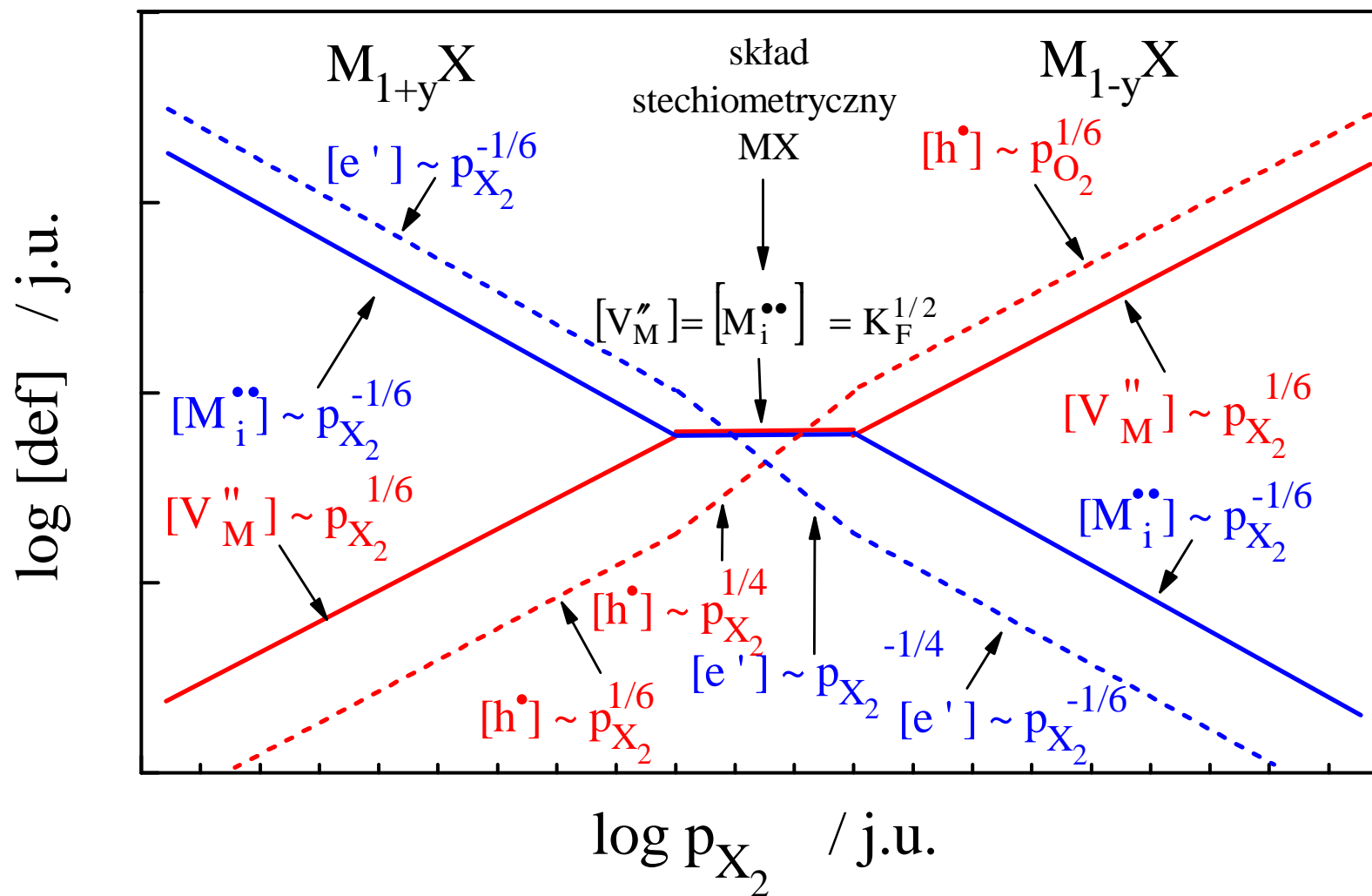
$$[V_M''] = [M_i^{\bullet\bullet}]$$

$$[e'] = [h^{\bullet}]$$

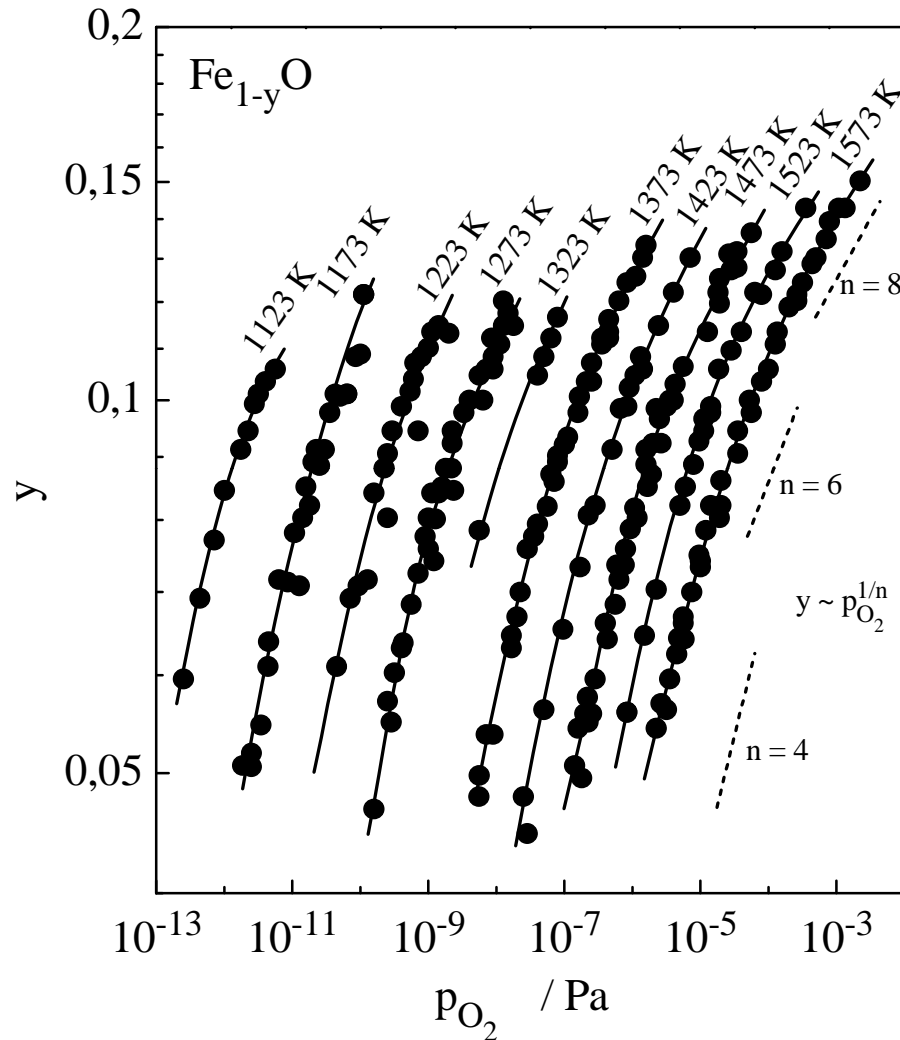


$$p_{X_2} = \frac{K_i}{K_v}$$

Schemat zdefektowania w związkach o składzie zbliżonym do stechiometrycznego
 – przewaga samoistnego zdefektowania jonowego



Zależność odstępstwa od stechiometrii, y , w Fe_{1-y}O od równowagowego ciśnienia tlenu dla szeregu temperatur



Uwaga:

- odstępstwo od stechiometrii osiąga 16%,
- zależność $y = t(p)$ nie jest prostoliniowa,
- odstępstwo od stechiometrii maleje ze wzrostem temperatury przy stałym ciśnieniu tlenu.



Zastosowanie dyfrakcji powolnych elektronów, spektroskopii Mössbauera i mikroskopii elektronowej o wysokiej zdolności rozdzielczej pozwoliło wykazać, że defekty punktowe oddziałują ze sobą tworząc skupiska defektów, ulegające uporządkowaniu w bliskim lub dalekim zasięgu.

S. Mrowec, "Defect and transport properties of wustite. Historical approach" w *Metalurgia i Odlewnictwo*, tom 13, str. 7-27. PWN, Warszawa 1987.

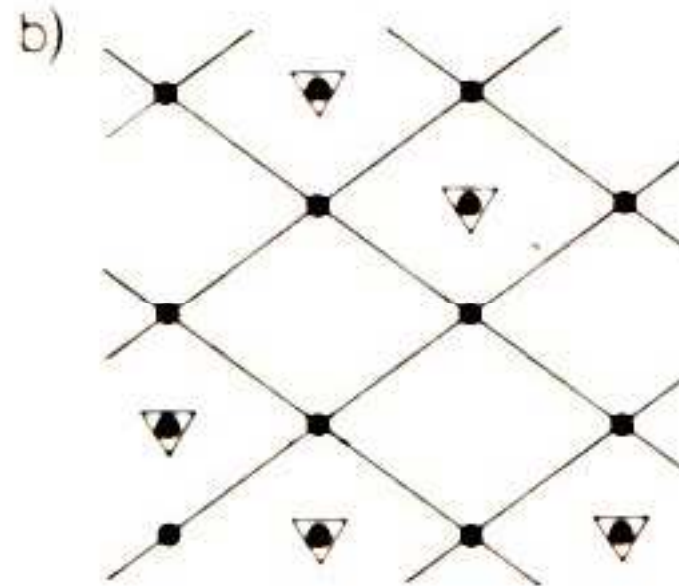
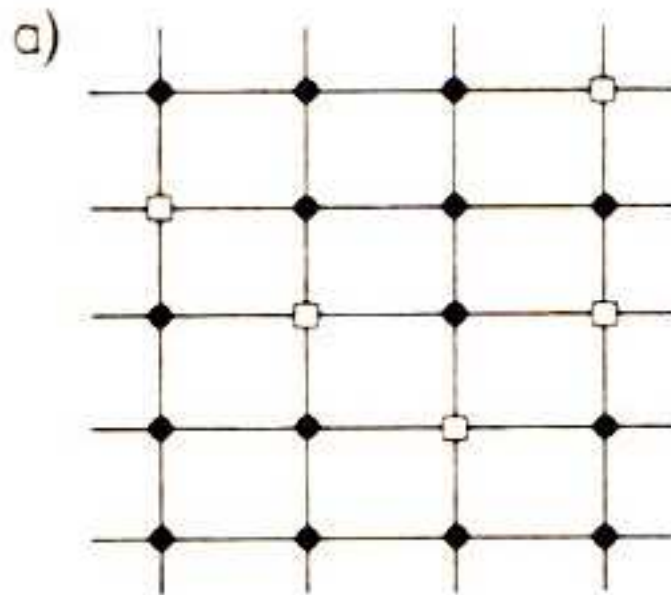
Graniczne typy zdefektowania struktury krystalicznej tlenków metali przejściowych

Kolejne przypadki graniczne	Charakter zdefektowania	Stężenie defektów punktowych [% mol]	Przykłady
1	Statystycznie rozmieszczone defekty punktowe	$0 - 10^{-1}$	Ni_{1-y}O , Cu_{2-y}O , CdO_{1-y} , Zn_{1+y}O
2	<i>Quasi</i> -nieuporządkowane defekty punktowe	$10^{-1} - 10$	Co_{1-y}O , Ti_{1-y}O , TiO_{1+y} , V_{1-y}O , VO_{1+y}
3	Kompleksy defektowe, mikrodomeny	$10^{-1} - 10$	Fe_{1-y}O , UO_{2+y}
4	Powstawanie faz pośrednich w wyniku nadstruktury defektowej (asymilacja defektów punktowych)	$10^{-1} - 10$	CeO_{2-y} , PrO_{2-y}
5	Powstawanie faz pośrednich w wyniku struktur ścinania (eliminacja defektów punktowych)	$0 - 10^{-1}$	WO_{3-y} , MoO_{3-y} , $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$, TiO_{2-y}

Mechanizmy powstawania defektów złożonych:

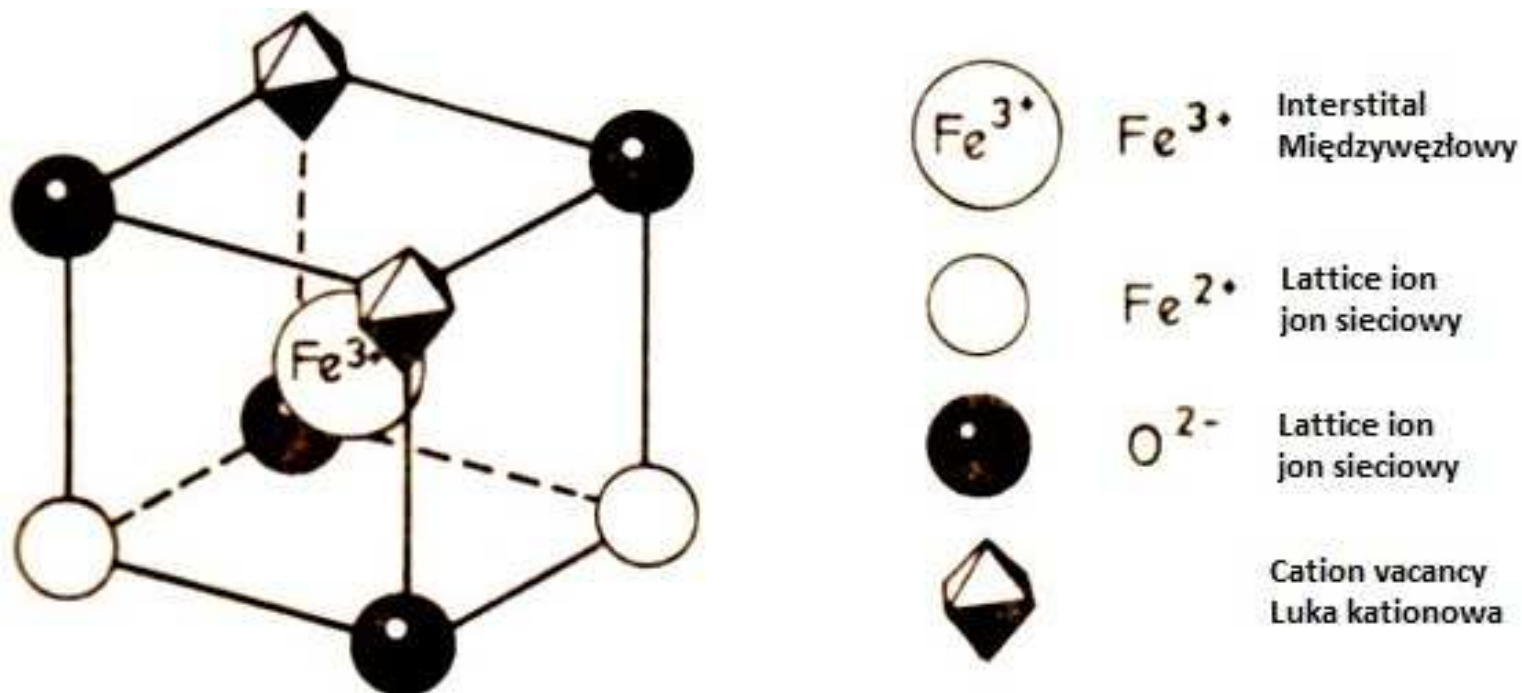
- proces porządkowania się defektów punktowych, prowadzący do powstania nadstruktury, w której defekty są zasymilowane jako integralne elementy sieci krystalicznej
- eliminacja defektów punktowych w wyniku procesu krystalograficznego procesu ścinania.

Schemat hipotetycznej sieci zawierającej 25% defektów



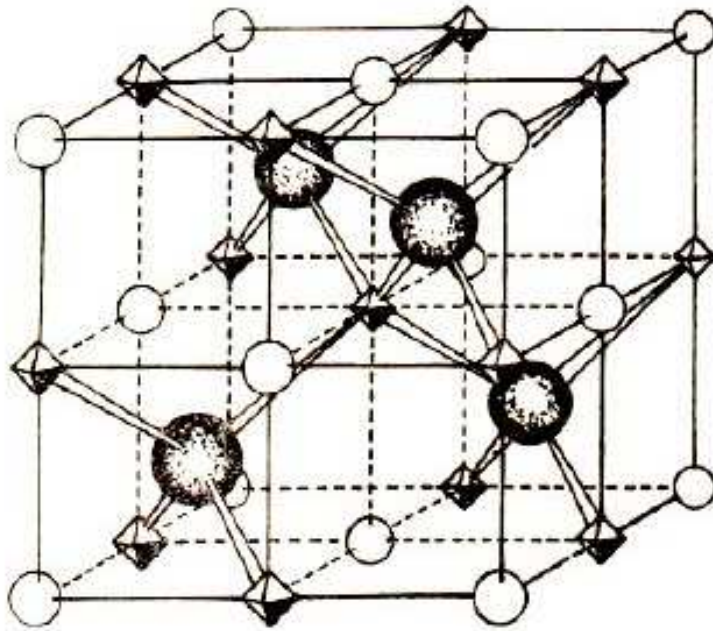
- a) prosta sieć regularna zawierająca 25% wakancji,
b) prosta sieć diamentu zawierająca 25% międzywęzli

Kompleks defektowy typu 2:1 zaproponowany przez Rotha






Kompleks Rotha tworzą 2 wakancje kationowe i 1 kation międzywęzłowy. Utworzeniu każdej wakancji w wyniku reakcji z fazą gazową, prowadzącej do powstania niestechiometrii, towarzyszy powstanie 1 kationu międzywęzłowego i 1 wakancji kationowej, zgodnie ze zdefektowaniem typu Frenkla.

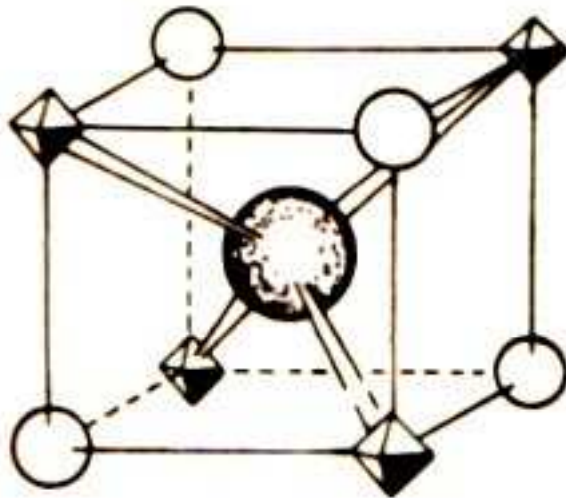
Kompleks defektowy zaproponowany przez Kocha i Cohena



W niższych temperaturach kompleksy Rotha skupiają się i wraz z dodatkowymi wakancjami tworzą większe zespoły nazywane klasterami Kocha-Cohena. W obrębie klasteru brak jest jonów żelaza w prawidłowych pozycjach węzłowych (oktaedrycznych), a 4 kationy trójładunkowo dodatnie otoczone są 14 anionami dwuujemnymi. Klaster wykazuje zatem efektywny ujemny ładunek elektryczny względem sieci. W konsekwencji jest on otoczony dziurami elektronowymi (trójładunkowo dodatnimi jonami żelaza w położeniach oktaedrycznych), kompensującymi ujemny ładunek elektryczny klastera.

-  Empty cation positions
Luki kationowe
-  Tetrahedral iron atoms
Atomy żelaza w położeniu tetraedrycznym
-  Oxygen
Tlen

Kompleks defektowy zaproponowany przez Cheethama i Catlowa



Empty cation positions
Luki kationowe



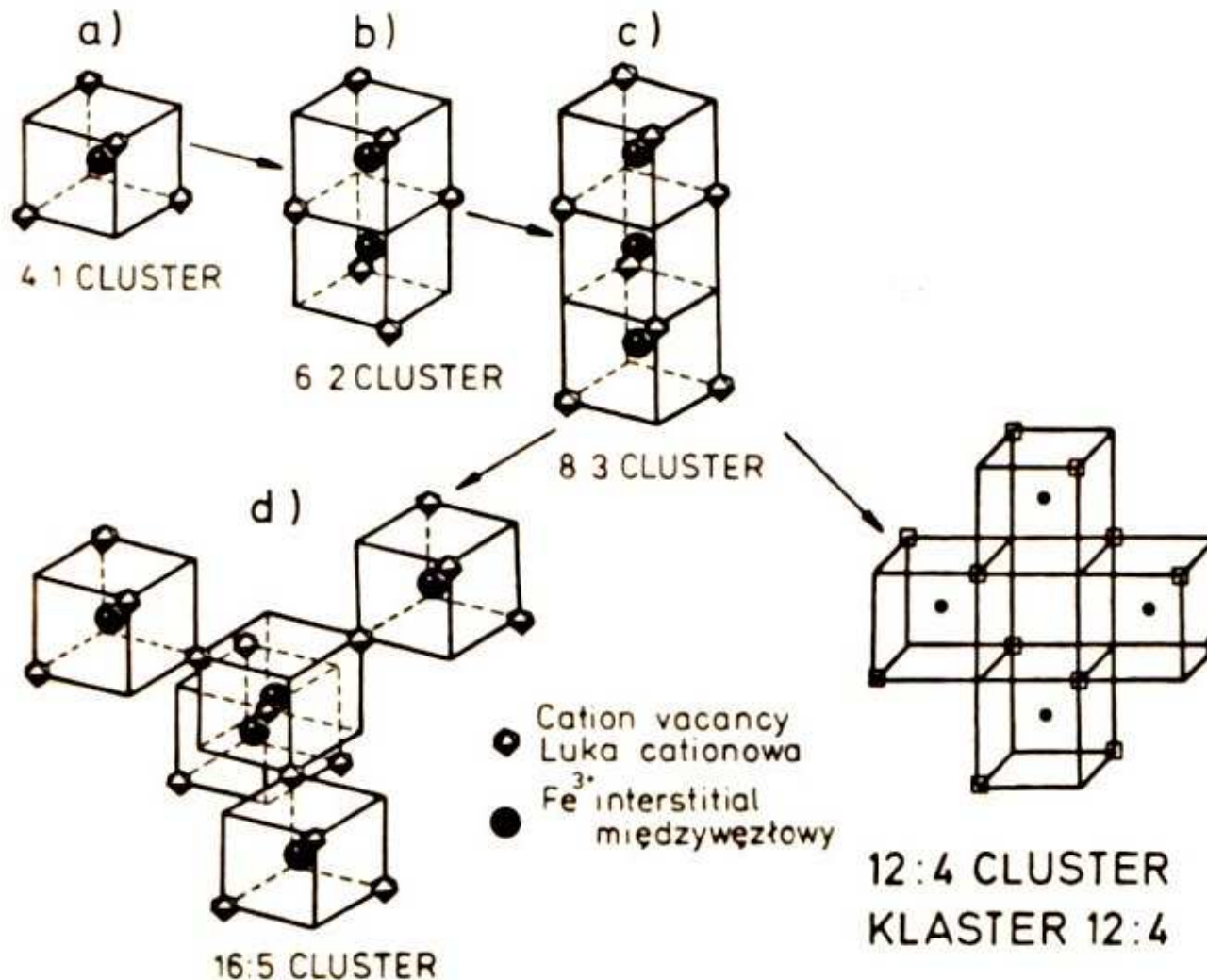
Tetrahedral iron atoms
Atomy żelaza w położeniu tetraedrycznym



Oxygen
Tlen

Zgodnie z wynikami badań Cheethama w FeO, w pobliżu granicy faz Fe/FeO, stosunek wakancji kationowych do kationów międzywęzłowych wynosi ok. 4:1. Wg symulacji komputerowych przeprowadzonych przez Catlowa dominującymi defektami w tym zakresie są kompleksy defektowe, w których jeden kation międzywęzłowy otoczony jest czterema wakancjami kationowymi. Kompleks defektowy Cheethama-Catlowa może być traktowany jako element strukturalny kompleksu Kocha-Cohena.

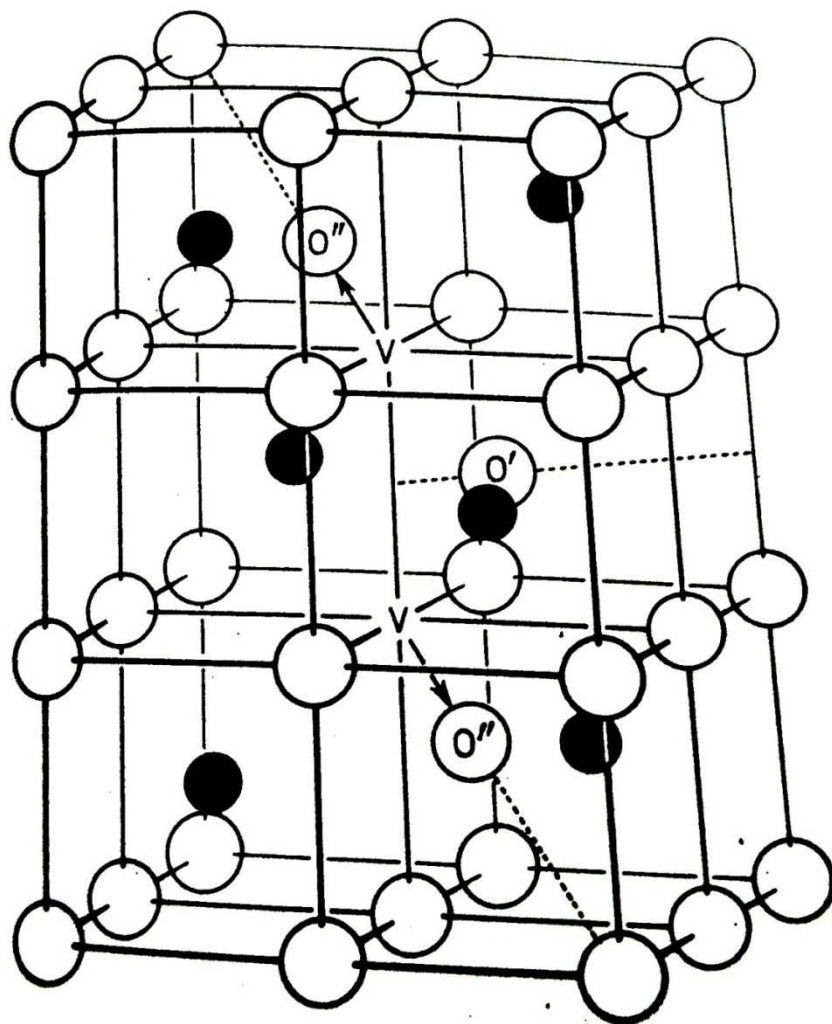
Schemat agregacji kompleksów Cheethama-Catlowa



Kompleks defektowy 16:5 stanowi element struktury krystalograficznej Fe_3O_4 i może być traktowany jako zarodek fazy Fe_3O_4 w obrębie FeO .

Kompleks defektowy zaproponowany przez Willisa

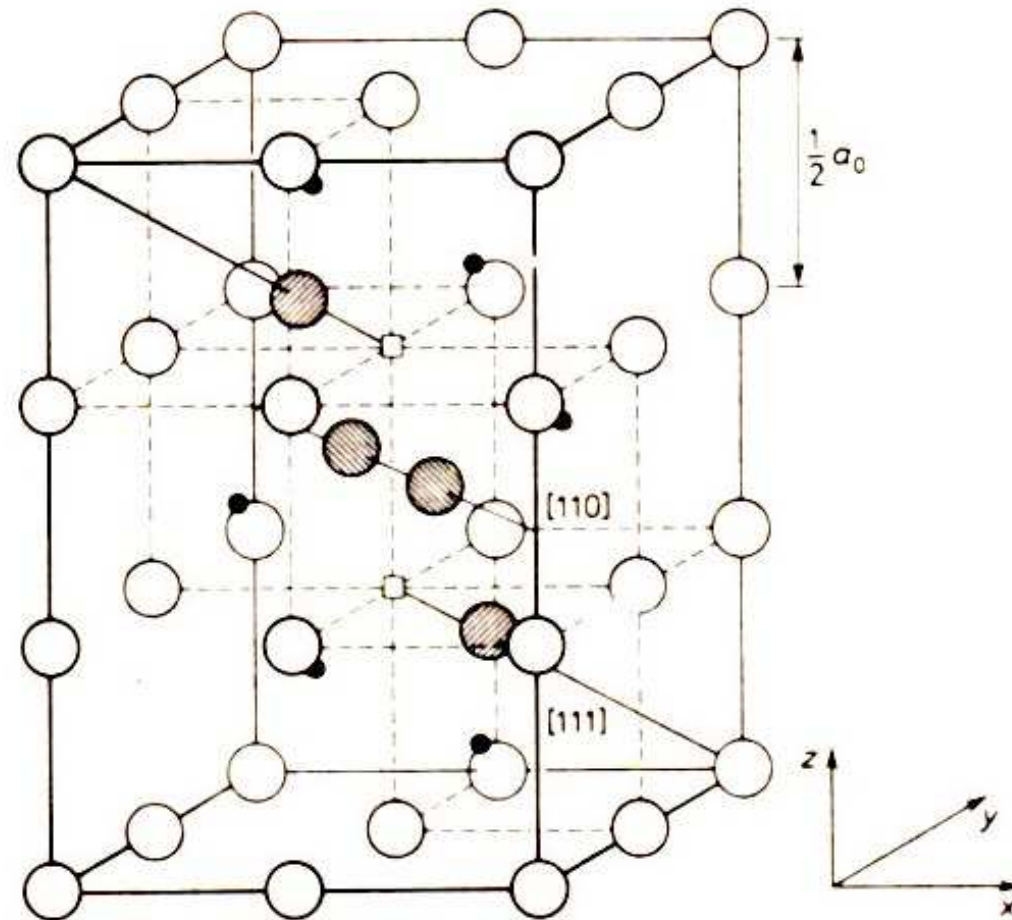
Schemat kompleksu Willisa typu 2:1:2



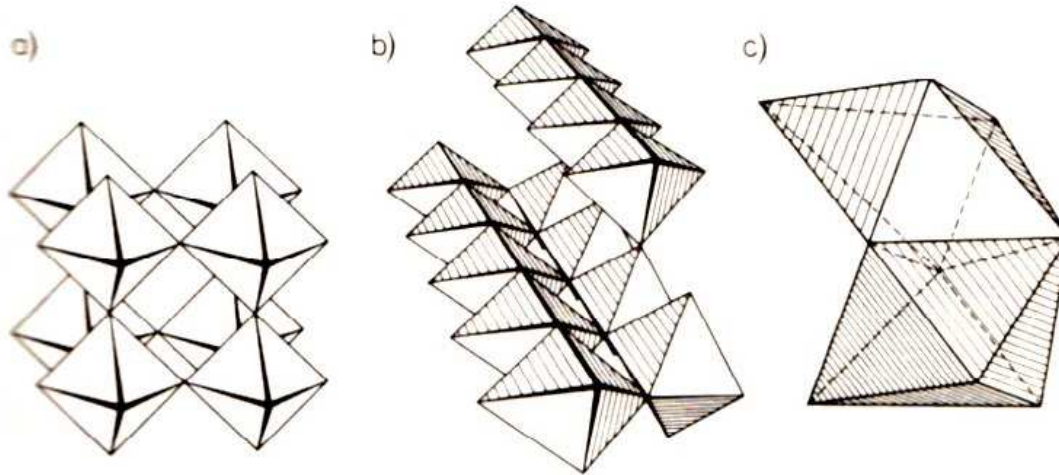
Najstarsze badania struktury defektowej w UO_{2+y} wskazywały, iż defekty punktowe w tym związku, tj. międzywęzłowe aniony są rozmieszczone statystycznie w sieci krystalicznej. Willis wykazał jednak, że międzywęzłowy jon tlenu powoduje w swoim najbliższym otoczeniu deformację sieci, polegającą na wyparciu dwóch jonów tlenu ze swoich pozycji węzłowych do przestrzeni międzywęzłowych, w wyniku czego powstają dwie wakancje tlenowe. Defekty te tworzą kompleks.

Przykład złożonego kompleksu Willisa

Schemat kompleksu Willisa typu 2:2:2

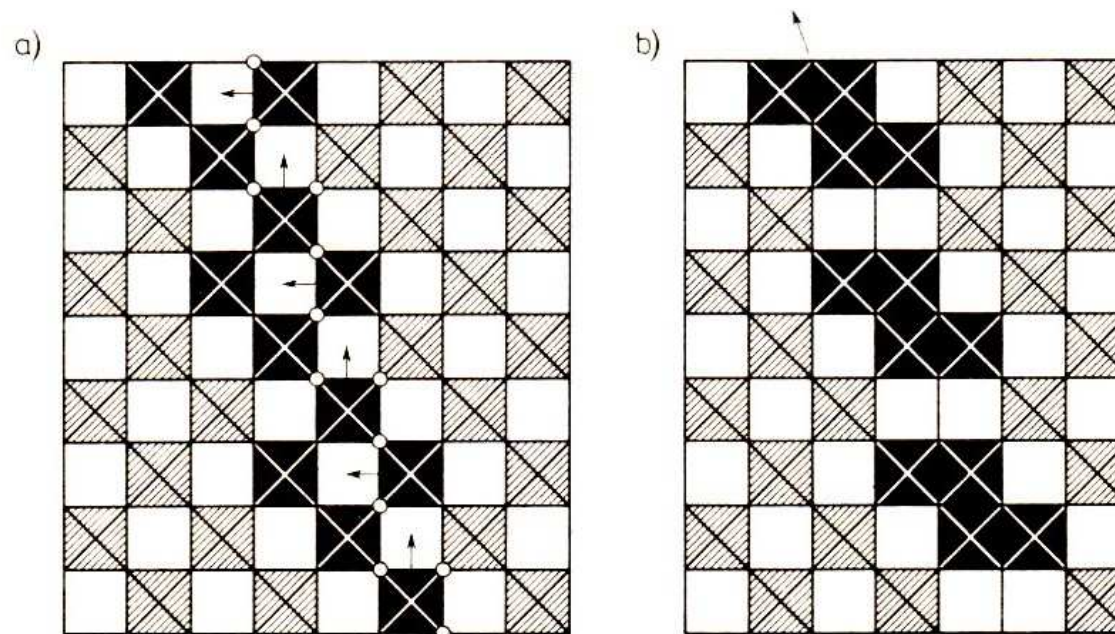


Powstawanie defektów złożonych w procesie krystalograficznego ścinania



Schematy struktur z oktaedrem tlenowym, jako podstawowym elementem:

- a) ReO_3
- b) TiO_2
- c) Ti_2O_3

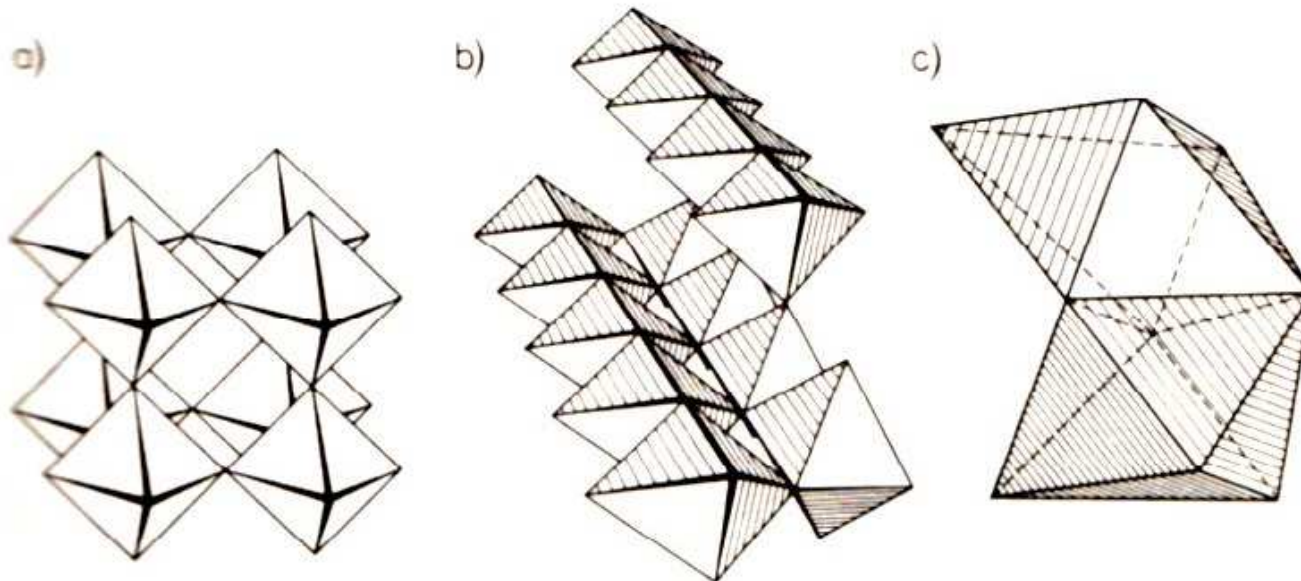


Schemat procesu powstawania płaszczyzny krystalograficznego ścinania.

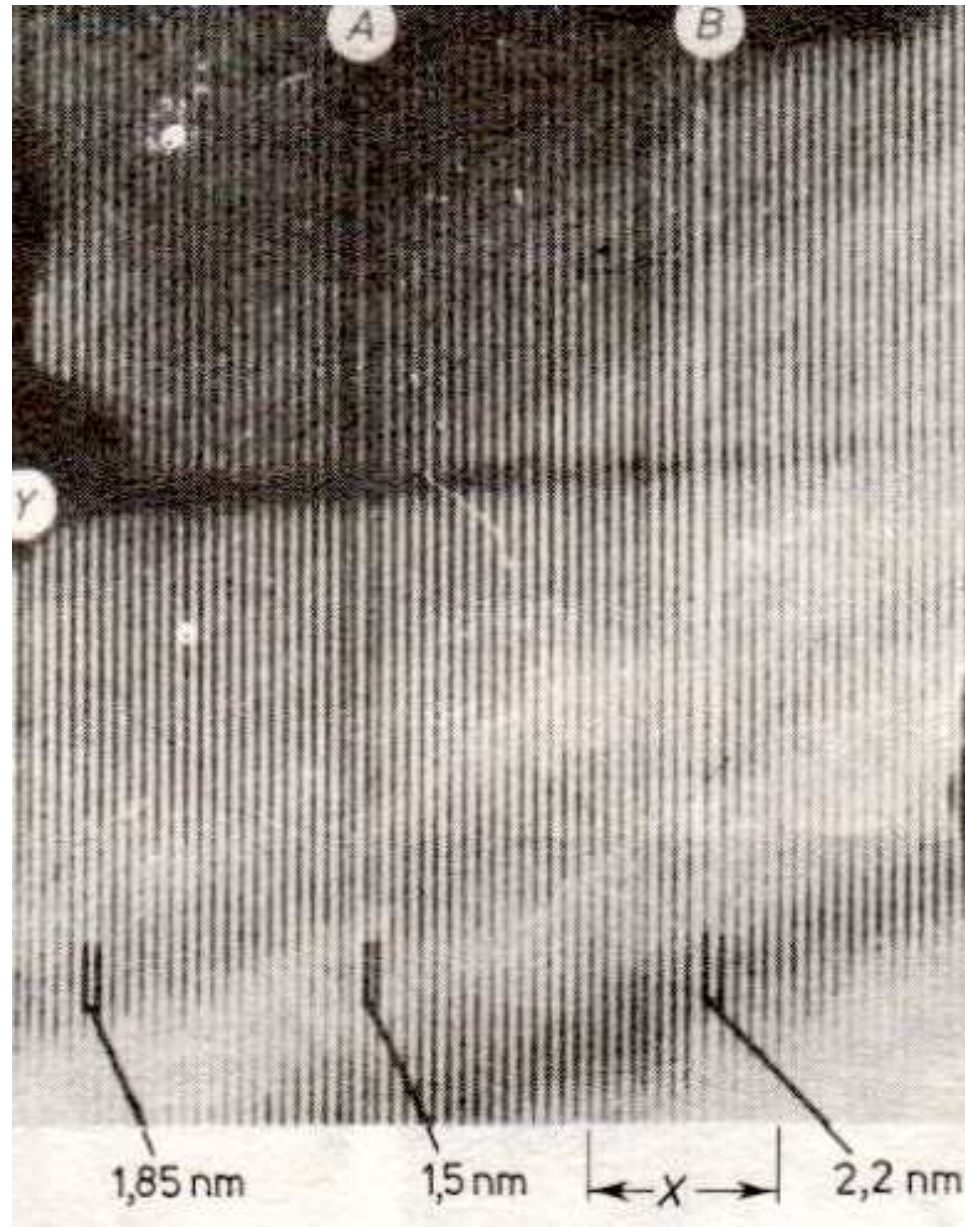
Schematy struktur z oktaedrem tlenowym, jako podstawowym elementem sieci krystalicznej

Podstawowym elementem sieci krystalicznej jest oktaedr MO_6

- a) oktaedry te w tlenkach ReO_3 , WO_3 , MoO_3 , łączą się w trójwymiarową sieć przestrzenną narożami
- b) oktaedry w tlenkach TiO_2 , VO_2 , połączone są krawędziami w pasma, które powiązane są z sobą narożami oktaedrów
- c) oktaedry w tlenkach Ti_2O_3 , Cr_2O_3 stykają się ze sobą wspólnymi ścianami



Przykład płaszczyzn ścinania w słabo zredukowanym rutylu



KONIEC