

Metodyka badań struktury defektów punktowych
(II)
Wyznaczanie odstępstw od stechiometrii

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

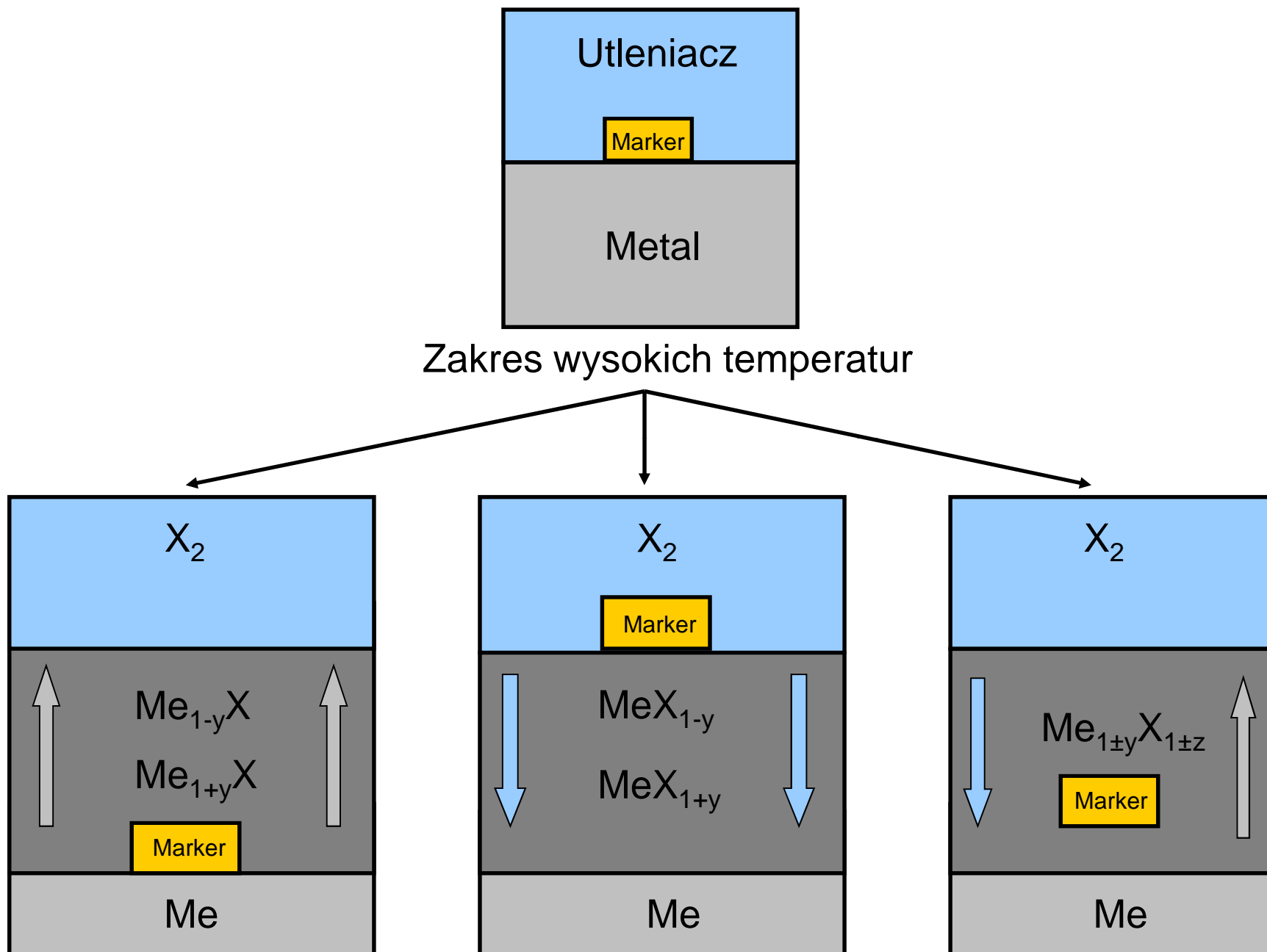
Metodyka badań struktury defektów

1. Określenie rodzaju podsieci krystalicznej związku jonowego, w której występuje dominujące zdefektowanie (np. metodą markerów).
2. Określenie odstępstwa od stechiometrii danego związku.
3. Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w danym związku (struktura defektów).

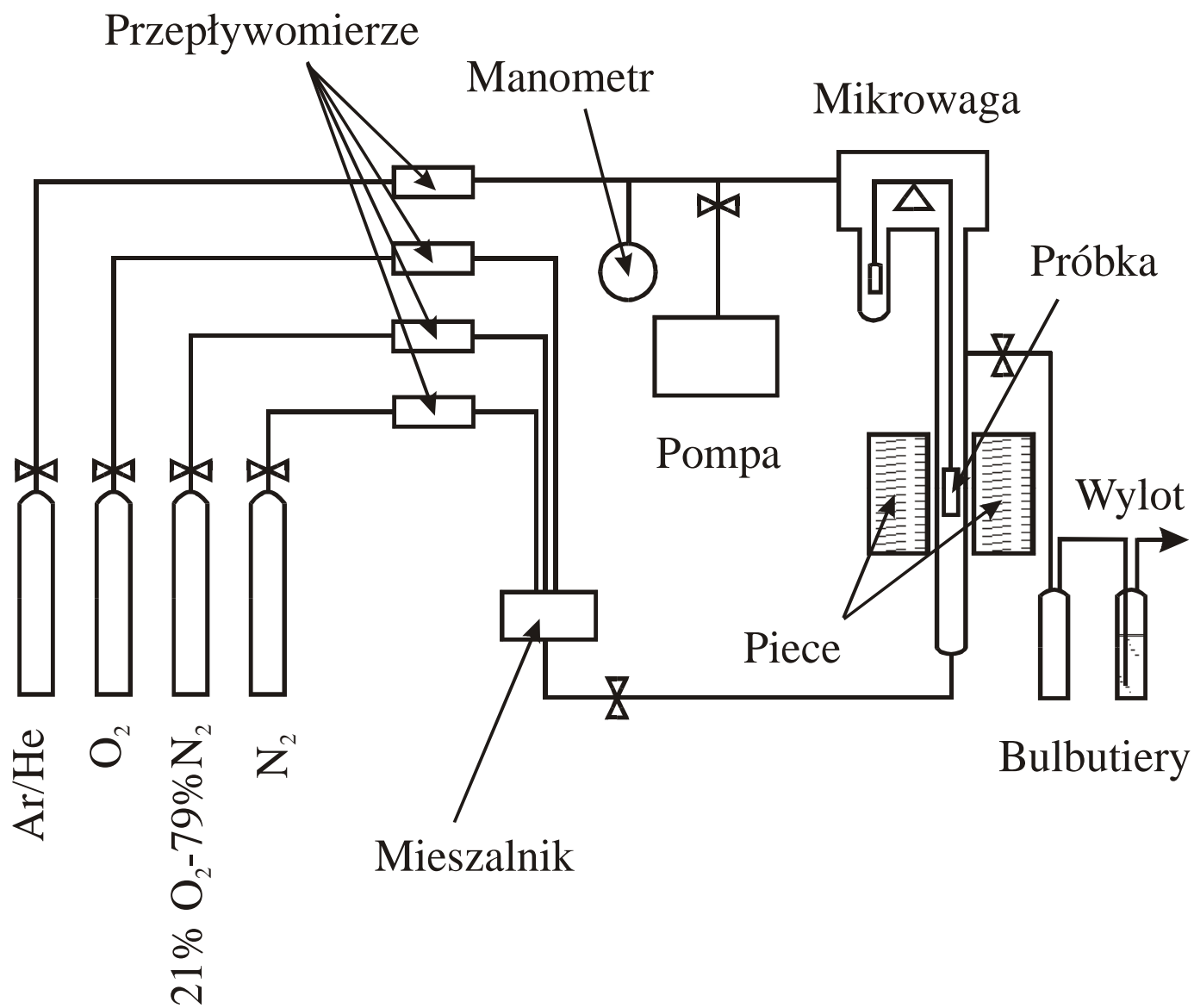
Metody badań odstępstw od stechiometrii w tlenkach metali przejściowych

- **Bezpośrednia metoda grawimetryczna**
- Badania przewodnictwa elektrycznego
- Metoda volumetryczna lub manometryczna
- Chemiczna analiza składu zgorzelin
- Metoda elektrochemiczna
- Metoda rentgenograficzna

Metoda markerów – interpretacja wyników



Schemat aparatury mikrotermograwimetrycznej



Główne cechy aparatury mikrotermograwimetrycznej

- Wysoka czułość mikrowagi: 0,1 μg
- Maksymalna masa próbki: 5 g
- Zakres pomiaru zmian masy: 1 g
- Automatyczny pomiar i rejestracja zmian masy próbki
- Możliwość prowadzenia długotrwałych pomiarów
- Możliwość dokonywania gwałtownych zmian ciśnienia utleniacza w strefie reakcyjnej
- Możliwość prowadzenia badań w atmosferach agresywnych o różnorodnym składzie

BEZPOŚREDNIA METODA GRAWIMETRYCZNA W BADANIACH ODSTĘPSTW OD STECHIOMETRII

Etapy badań:

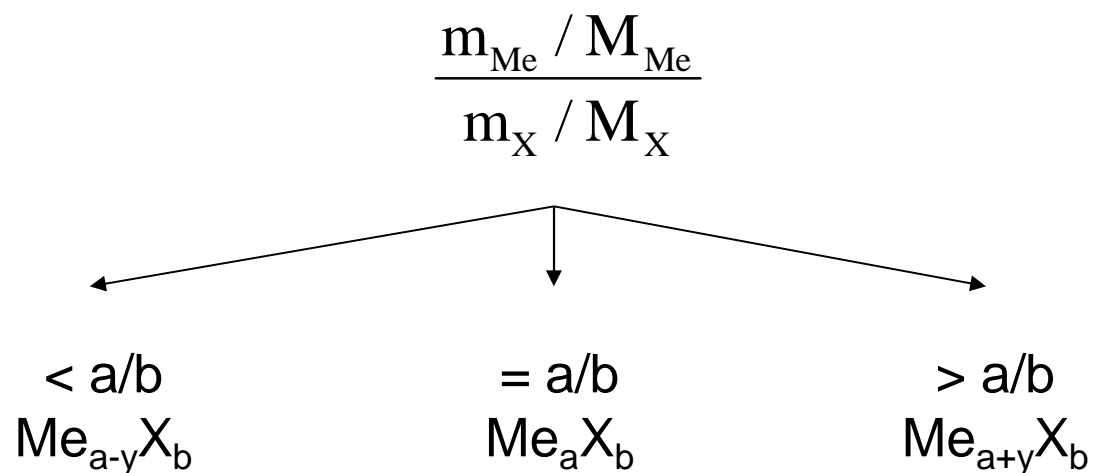
- Zważenie próbki metalu: m_{Me} – masa początkowa próbki
- Całkowite utlenienie metalicznej próbki: m_{X} – zmiana masy próbki
- Określenie stosunku molowego metalu do utleniacza w związku tworzącym zgorzelinę:

$$\frac{m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}}{m_{\text{X}} / M_{\text{X}}}$$

Bezpośrednia metoda grawimetryczna w badaniach odstępstw od stechiometrii

Przykład I:

Me_aX_b , dominujące zdefektowanie występuje w podsieci kationowej



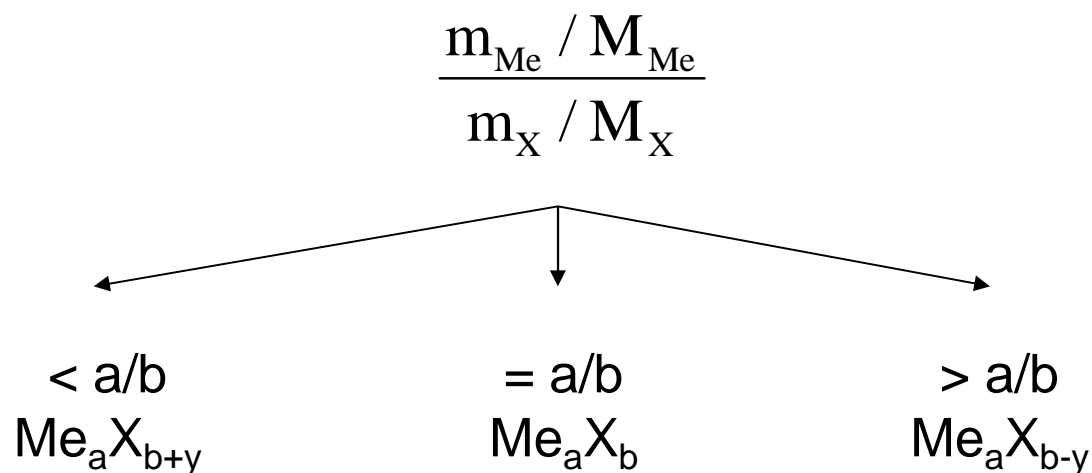
$$\frac{a + y}{b} = \frac{m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}}{m_{\text{X}} / M_{\text{X}}}$$

$$y = \frac{b \cdot m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}}{m_{\text{X}} / M_{\text{X}}} - a$$

Bezpośrednia metoda grawimetryczna w badaniach odstępstw od stechiometrii

Przykład II:

Me_aX_b , dominujące zdefektowanie występuje w podsieci anionowej



$$\frac{a}{b+y} = \frac{m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}}{m_{\text{X}} / M_{\text{X}}}$$

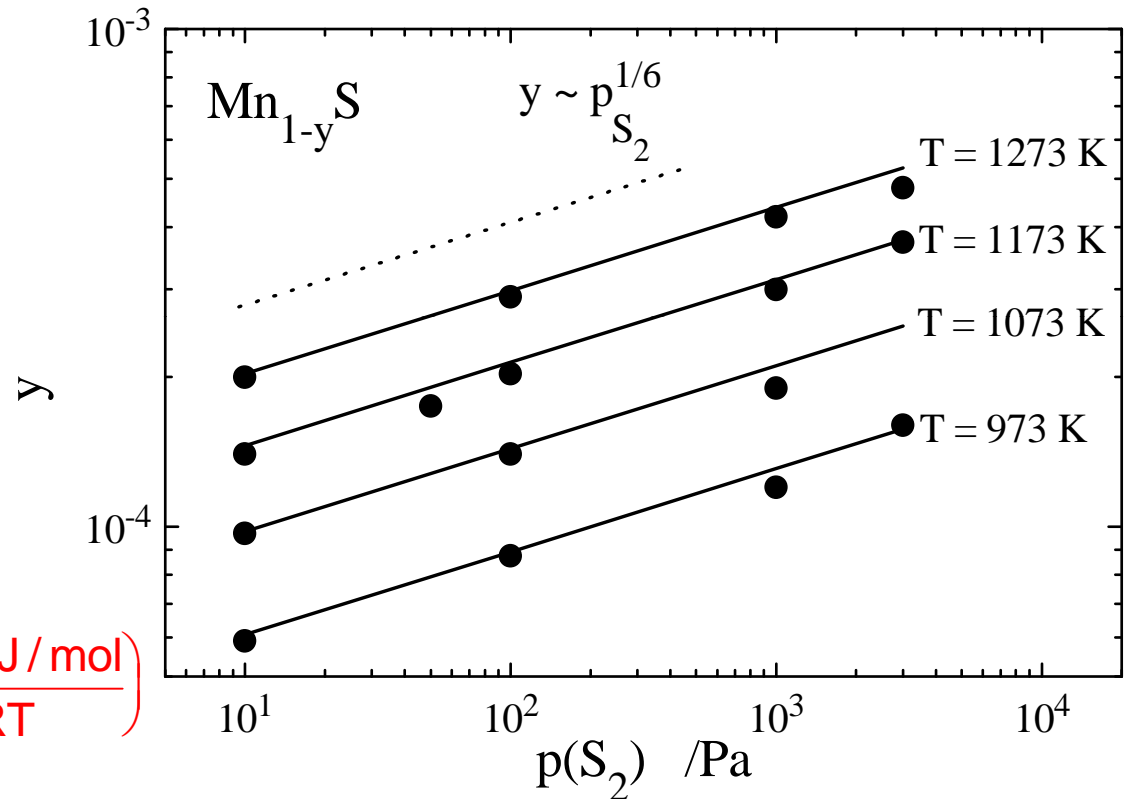
$$y = \frac{a \cdot m_{\text{X}} / M_{\text{X}}}{m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}} - b$$

Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w siarczku manganu $Mn_{1-y}S$

$Mn_{1-y}S$: dominujące zdefektowanie występuje w podsieci kationowej

$$y = 1 - \frac{m_{Mn} \cdot M_S}{m_S \cdot M_{Mn}}$$

$$y = [V''_{Mn}] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

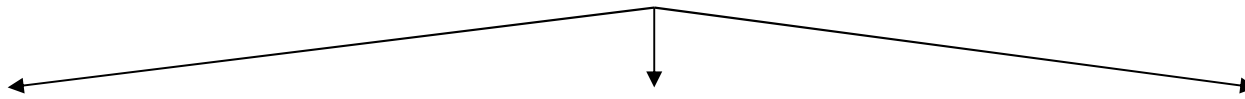


S. Mrowec and Z. Grzesik, "Nonstoichiometry and self-diffusion in "α -MnS", Solid State Phenomena, **72**, 69-78 (2000).

S. Mrowec, Z. Grzesik, "Defect concentration and their mobility in nonstoichiometric manganous sulphide", Solid State Ionics, **143**, 25-29 (2001).

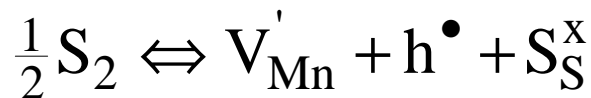
Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w siarczku manganu $Mn_{1-y}S$

$$y = [V''_{Mn}] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$K = [V_{Mn}^x] \cdot p_{S_2}^{-1/2}$$

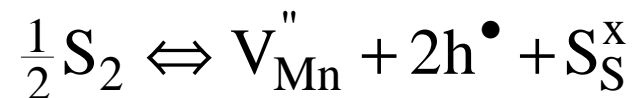
$$[V_{Mn}^x] = K \cdot p_{S_2}^{1/2}$$



$$K = [V'_{Mn}] \cdot [h^\bullet] \cdot p_{S_2}^{-1/2}$$

$$[V'_{Mn}] = [h^\bullet]$$

$$[V'_{Mn}] = K^{1/2} \cdot p_{S_2}^{1/4}$$



$$K = [V''_{Mn}] \cdot [h^\bullet]^2 \cdot p_{S_2}^{-1/2}$$

$$2[V''_{Mn}] = [h^\bullet]$$

$$[V''_{Mn}] = 0,63 \cdot K^{1/3} \cdot p_{S_2}^{1/6}$$

Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w siarczku manganu $Mn_{1-y}S$

$$y = [V''_{Mn}] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$[V''_{Mn}] \cdot [h^\bullet]^2 \cdot p_{S_2}^{-1/2} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

$$2[V''_{Mn}] = [h^\bullet]$$

$$[V''_{Mn}] = \frac{1}{2}[h^\bullet] = 0,63 \cdot p_{S_2}^{1/6} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_f}{3R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3RT}\right)$$

ΔS_f i ΔH_f – entropia i entalpia formowania się defektów

Metody określania odstępstw od stechiometrii w tlenkach o nieznannej zawartości metalu

- redukcja tlenku do czystego metalu (np. w atmosferze wodoru, elektrochemiczna, itp.)
- poddanie tlenku reakcji z innym rodzajem utleniacza (np. z siarką)
- zastosowanie próbki referencyjnej
- przyjęcie parametrów termodynamicznych (T , p), przy zmianie których nie obserwuje się zmian masy próbki tlenku za odpowiadające składowi stechiometrycznemu tego tlenku, o ile przy innym zakresie zmian tych parametrów zmienia się masa próbki.

Określanie odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenkach o nieznannej zawartości metalu, na przykładzie $\text{Co}_{3\pm y}\text{O}_4$

$$y = 3 - 4 \frac{m_{\text{Co}} M_{\text{O}}}{m_{\text{O}} M_{\text{Co}}}$$

gdzie:

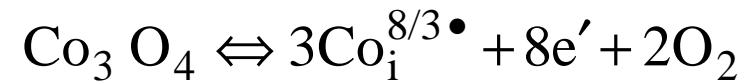
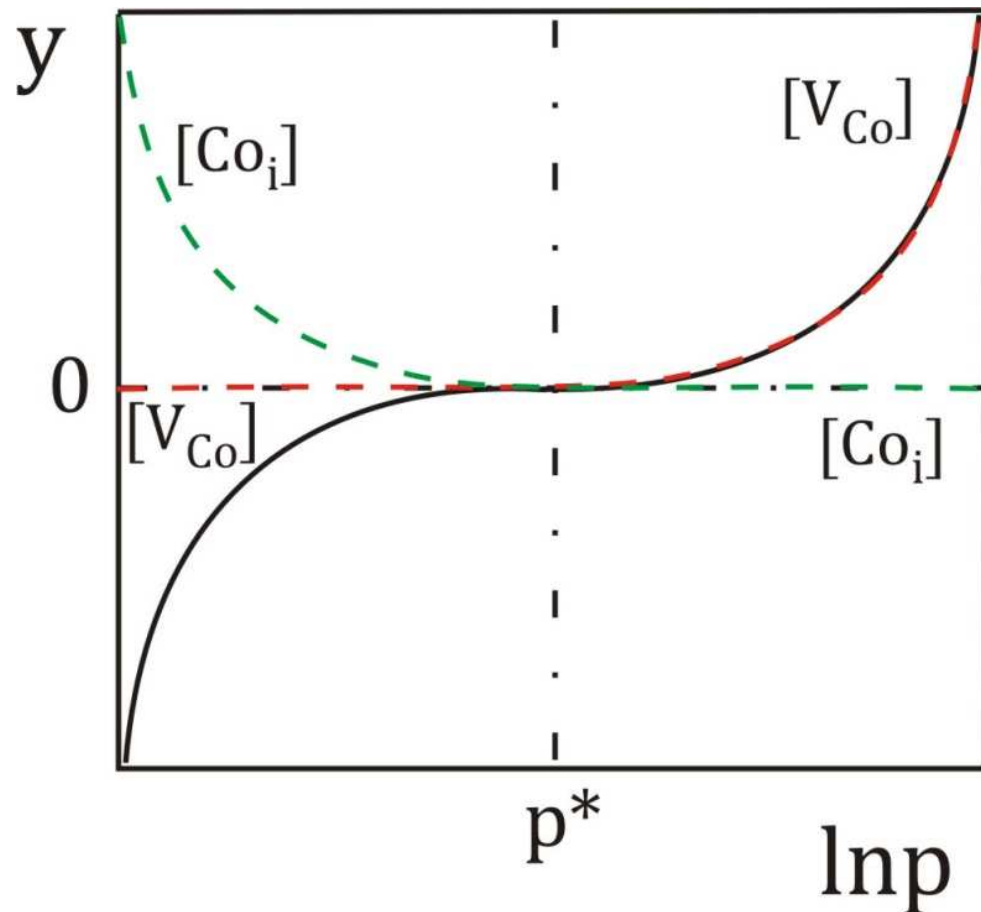
m_{Co} – masa kobaltu w próbce Co_3O_4

m_{O} – masa tlenu w próbce Co_3O_4

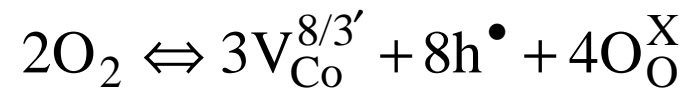
M_{Co} i M_{O} – masy atomowe kobaltu i tlenu.

Z. Grzesik, A. Kaczmarska, „Defect structure of Co_3O_4 cobalt oxide”,
Ann. Chim. Sci. Mat. 40 (1-2), 103-109 (2016).

Schematyczna ilustracja ciśnieniowej zależności odstępstwa od stechiometrii w Co_3O_4



$$[\text{Co}_i^{8/3\bullet}] = a \cdot p_{\text{O}_2}^{-2/3}$$



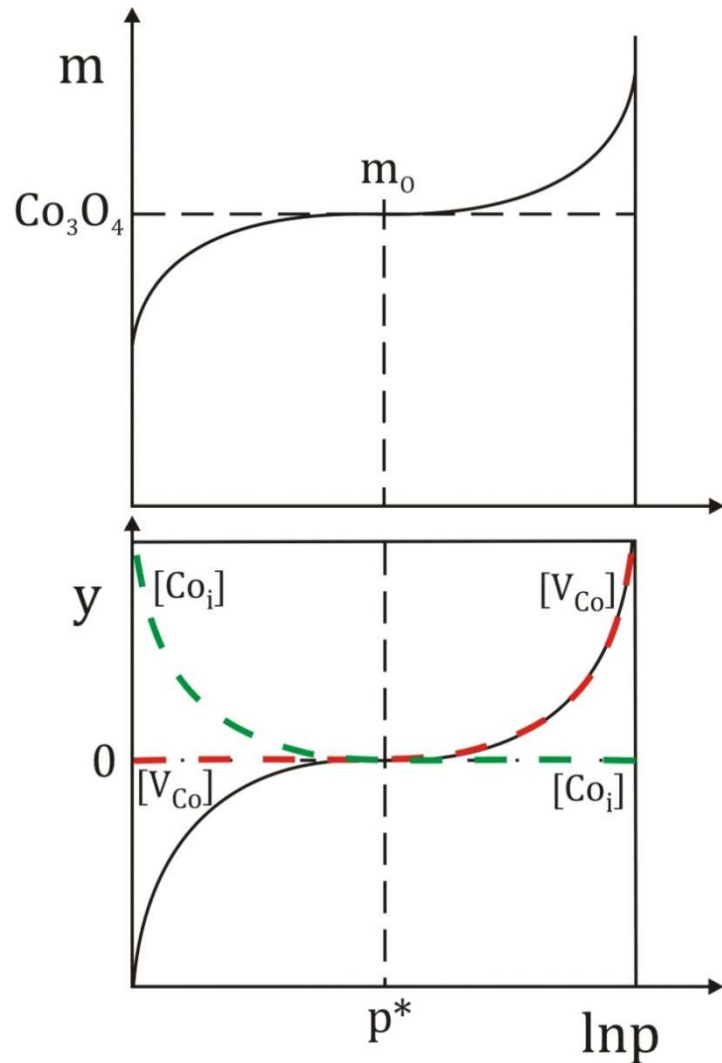
$$[\text{V}_{\text{Co}}^{8/3'}] = b \cdot p_{\text{O}_2}^{2/3}$$

$$y = [\text{V}_{\text{Co}}^{8/3'}] - [\text{Co}_i^{8/3\bullet}] = b \cdot p^{\frac{2}{3}} - a \cdot p^{-\frac{2}{3}}$$

$$p = p^* = \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{3}{4}}$$

p^* - ciśnienie tlenu, dla którego tlenek $\text{Co}_{3\pm y}\text{O}_4$ jest ściśle stechiometryczny ($y = 0$)

Schematyczna ilustracja zmian masy próbki $\text{Co}_{3\pm y}\text{O}_4$ i odstępstwa od stechiometrii, y , w funkcji ciśnienia tlenu



Założenie:

Krzywe $m = f(\ln p)$ i $y = f(\ln p)$ posiadają punkt przegięcia dla p^*

$$p = p^* = \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{3}{4}}$$

Dowód:

Druga pochodna funkcji $m = f(\ln p)$ and $y = f(\ln p)$ równa jest zeru dla p^* i w sąsiedztwie p^* obie funkcje zmieniają znak

$$\frac{d^2 y}{d(\ln p)^2} = 0 \Rightarrow b \cdot p^{\frac{2}{3}} - a \cdot p^{-\frac{2}{3}} = 0 \Rightarrow p = p^* = \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{3}{4}}$$

$$m = m_0 + \frac{4}{3} M_0 \cdot b \cdot p^{\frac{2}{3}} - \frac{4}{3} M_0 \cdot a \cdot p^{-\frac{2}{3}}$$

gdzie m_0 oznacza masę stechiometrycznego Co_3O_4 , a M_0 jest masą atomową tlenu

$$\frac{d^2 \Delta m}{d(\ln p)^2} = \frac{4}{3} M_0 \cdot \left(\frac{4}{9} b \cdot p^{\frac{2}{3}} - \frac{4}{9} a \cdot p^{-\frac{2}{3}} \right) = 0 \Rightarrow p = p^* = \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{3}{4}}$$

Procedura wyznaczania odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenku kobaltu $\text{Co}_{3\pm y}\text{O}_4$

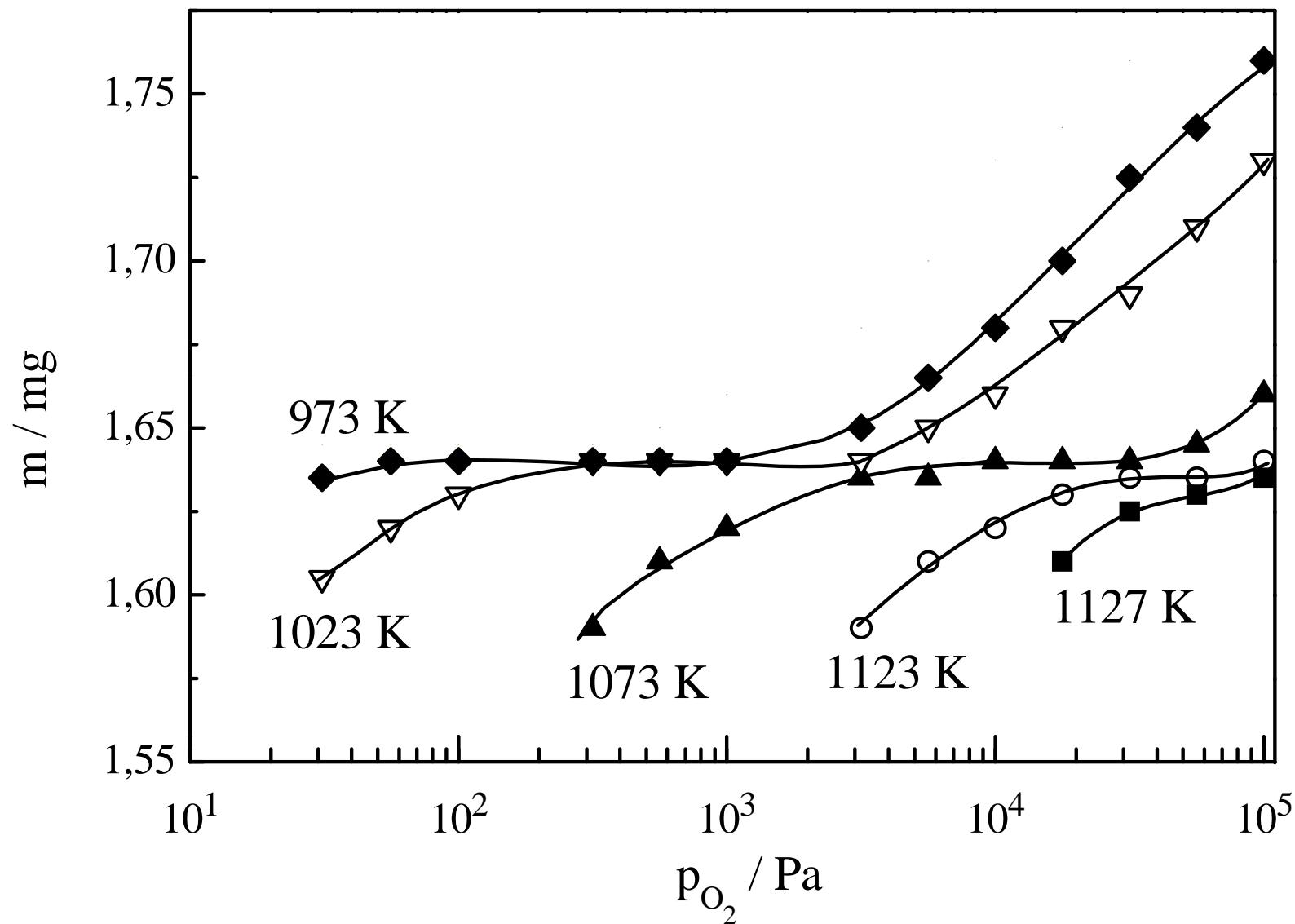
1. Określenie w stałej temperaturze zmian masy badanej próbki tlenku Co_3O_4 w funkcji ciśnienia tlenu
2. Wyznaczenie punktu przegięcia funkcji $m = f(\ln p)$
3. Obliczenie masy kobaltu i tlenu w próbce stechiometrycznego tlenku Co_3O_4 w oparciu o całkowitą masę próbki wyznaczoną dla punktu przegięcia funkcji $m = f(\ln p)$:

$$m_{\text{Co}} = m_{\text{Co}_3\text{O}_4} \cdot \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Co}} + \frac{4}{3}M_{\text{O}}} \quad m_{\text{O}} = m_{\text{Co}_3\text{O}_4} - m_{\text{Co}}$$

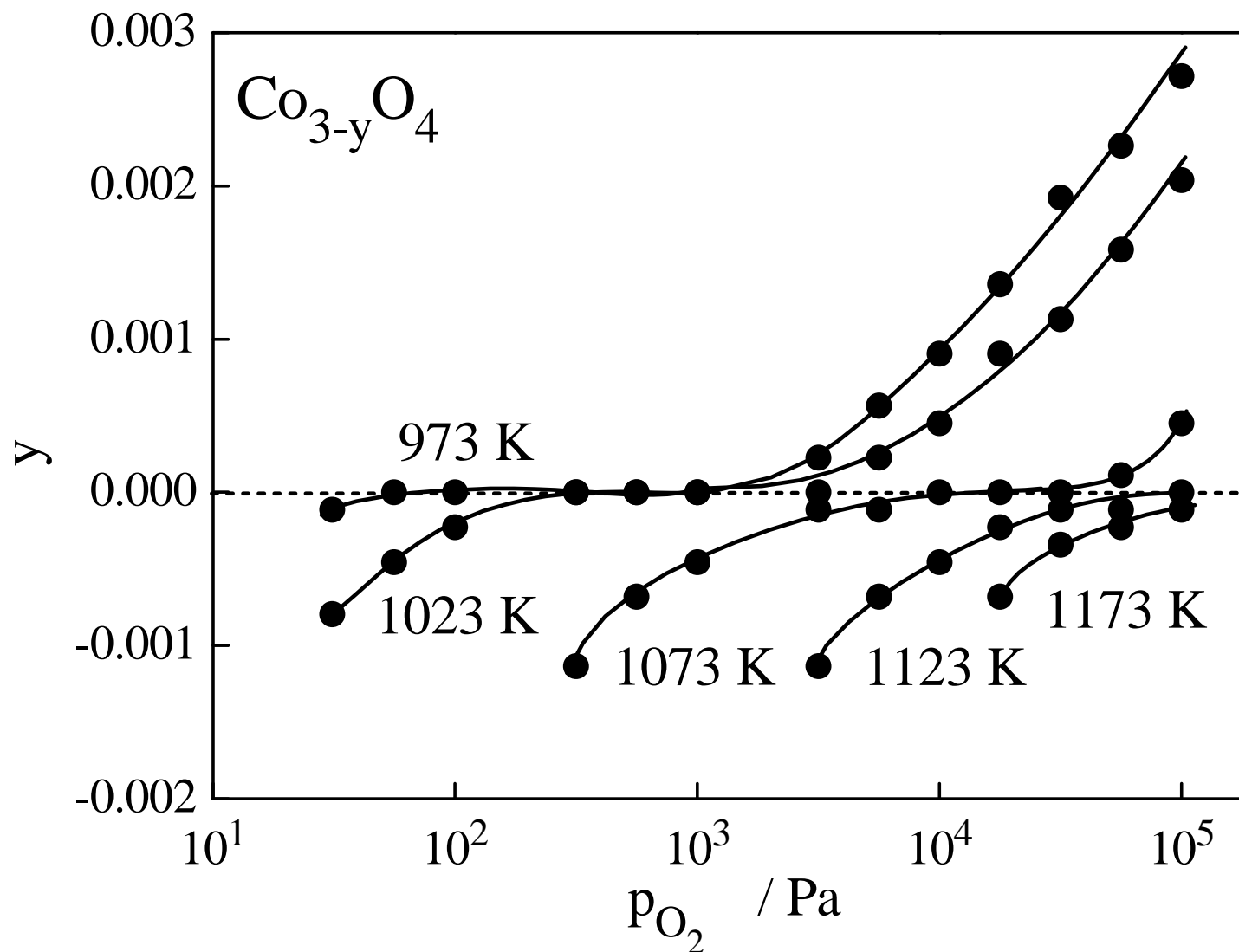
4. Obliczenie odstępstwa od stechiometrii, y , w $\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$:

$$y = 3 - 4 \frac{m_{\text{Co}}M_{\text{O}}}{m_{\text{O}}M_{\text{Co}}}$$

Zmiany masy próbki tlenku $\text{Co}_{3\pm y}\text{O}_4$ w funkcji ciśnienia tlenu dla szeregu temperatur



Obliczone wartości odstępstw od stechiometrii, y ,
w tlenku $\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$ w funkcji ciśnienia tlenu
dla szeregu temperatur



Obliczone wartości stężeń defektów punktowych w tlenku $\text{Co}_{3\pm y}\text{O}_4$

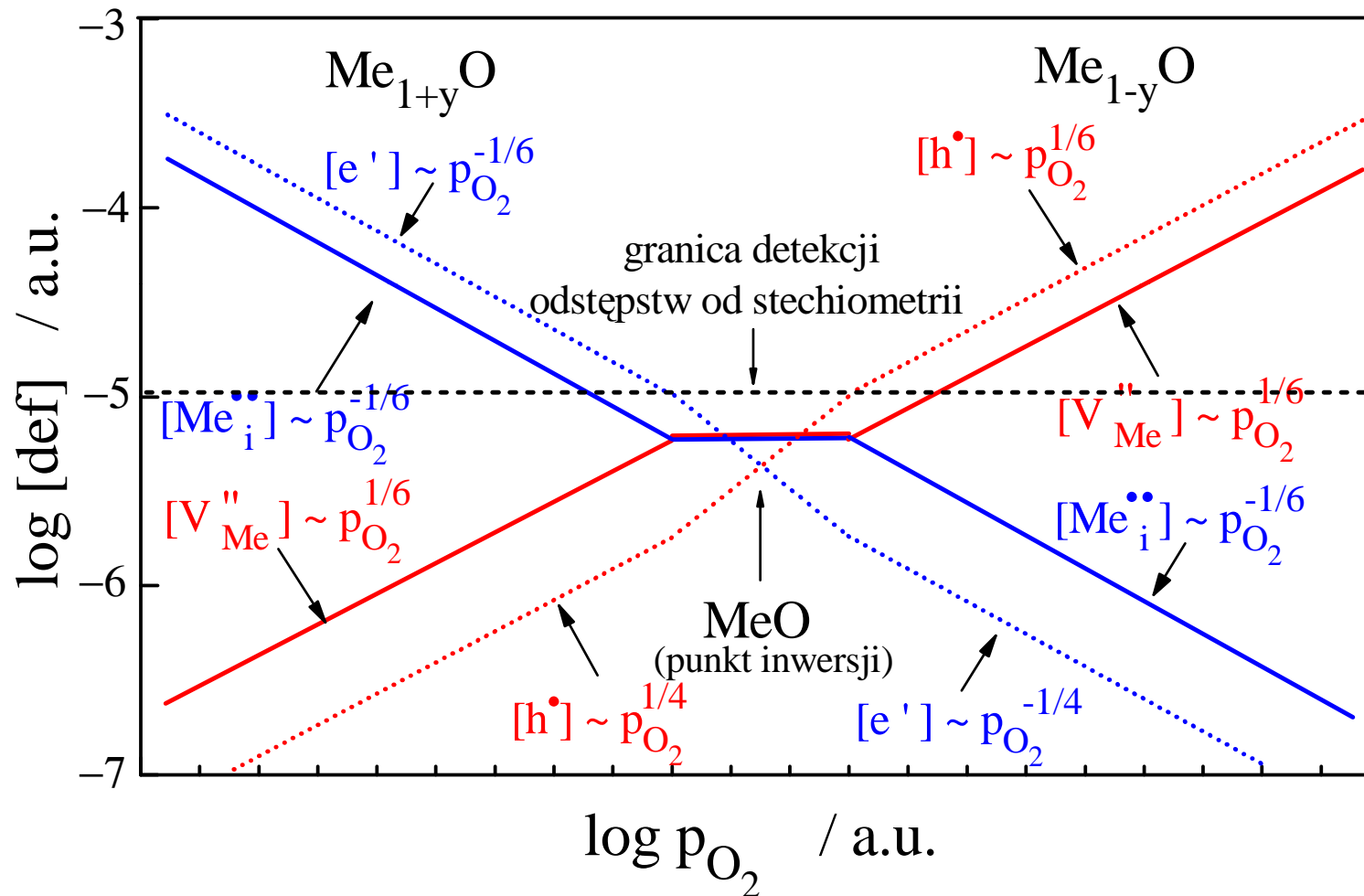
$$\left[\text{Co}_i^{8/3\bullet} \right] = 2.8 \cdot 10^9 \cdot p_{\text{O}_2}^{-2/3} \cdot \exp\left(-\frac{291.7 \text{ kJ/mol}}{RT} \right)$$

$$\left[\text{V}_{\text{Co}}^{8/3'} \right] = 4.4 \cdot 10^{-13} \cdot p_{\text{O}_2}^{2/3} \cdot \exp\left(\frac{185.3 \text{ kJ/mol}}{RT} \right)$$

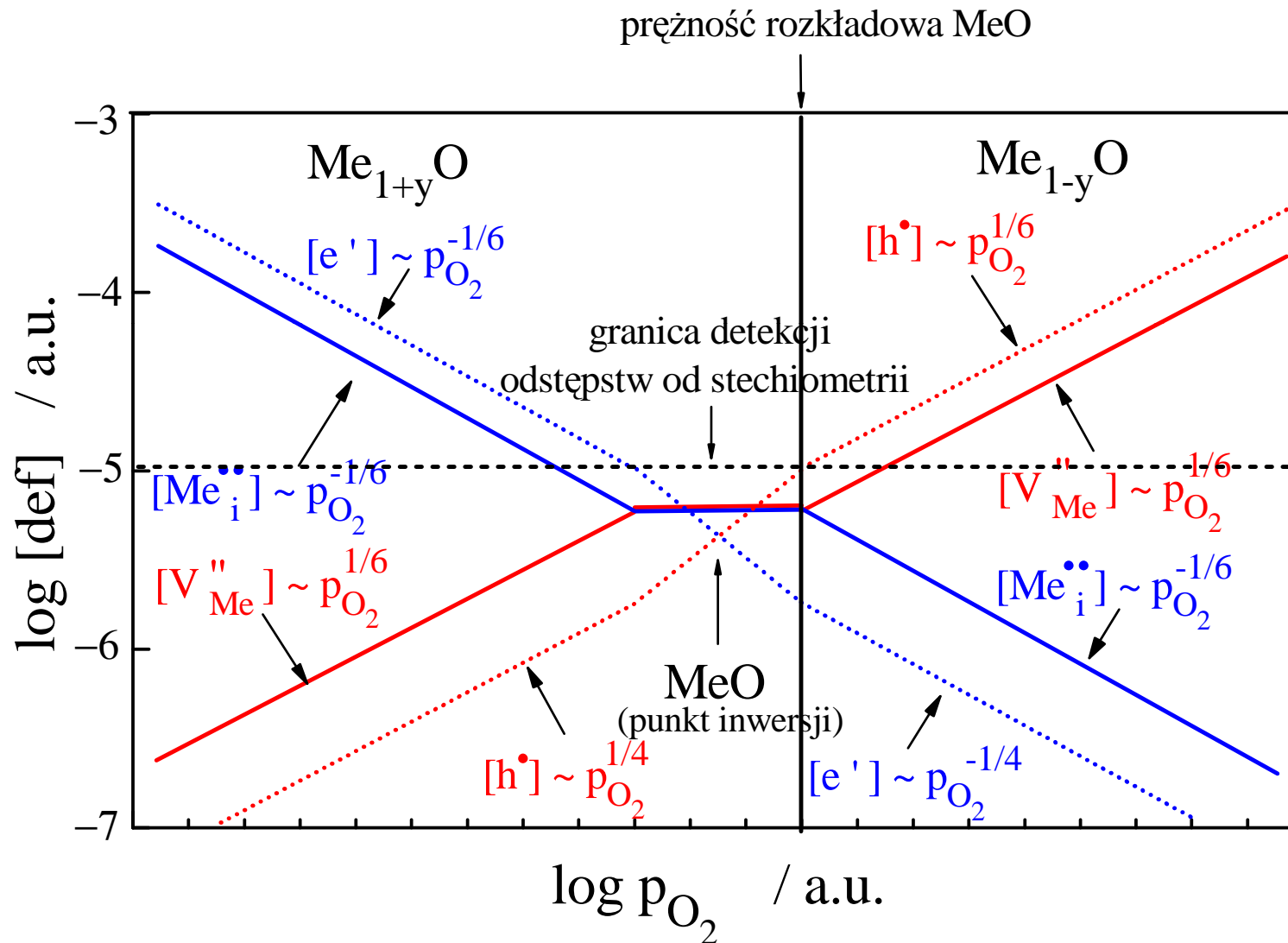
$$y = \left[\text{V}_{\text{Co}}^{8/3'} \right] - \left[\text{Co}_i^{8/3\bullet} \right] = 4.4 \cdot 10^{-13} \cdot p_{\text{O}_2}^{2/3} \cdot \exp\left(\frac{185.3 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) +$$

$$- 2.8 \cdot 10^9 \cdot p_{\text{O}_2}^{-2/3} \cdot \exp\left(-\frac{291.7 \text{ kJ/mol}}{RT} \right)$$

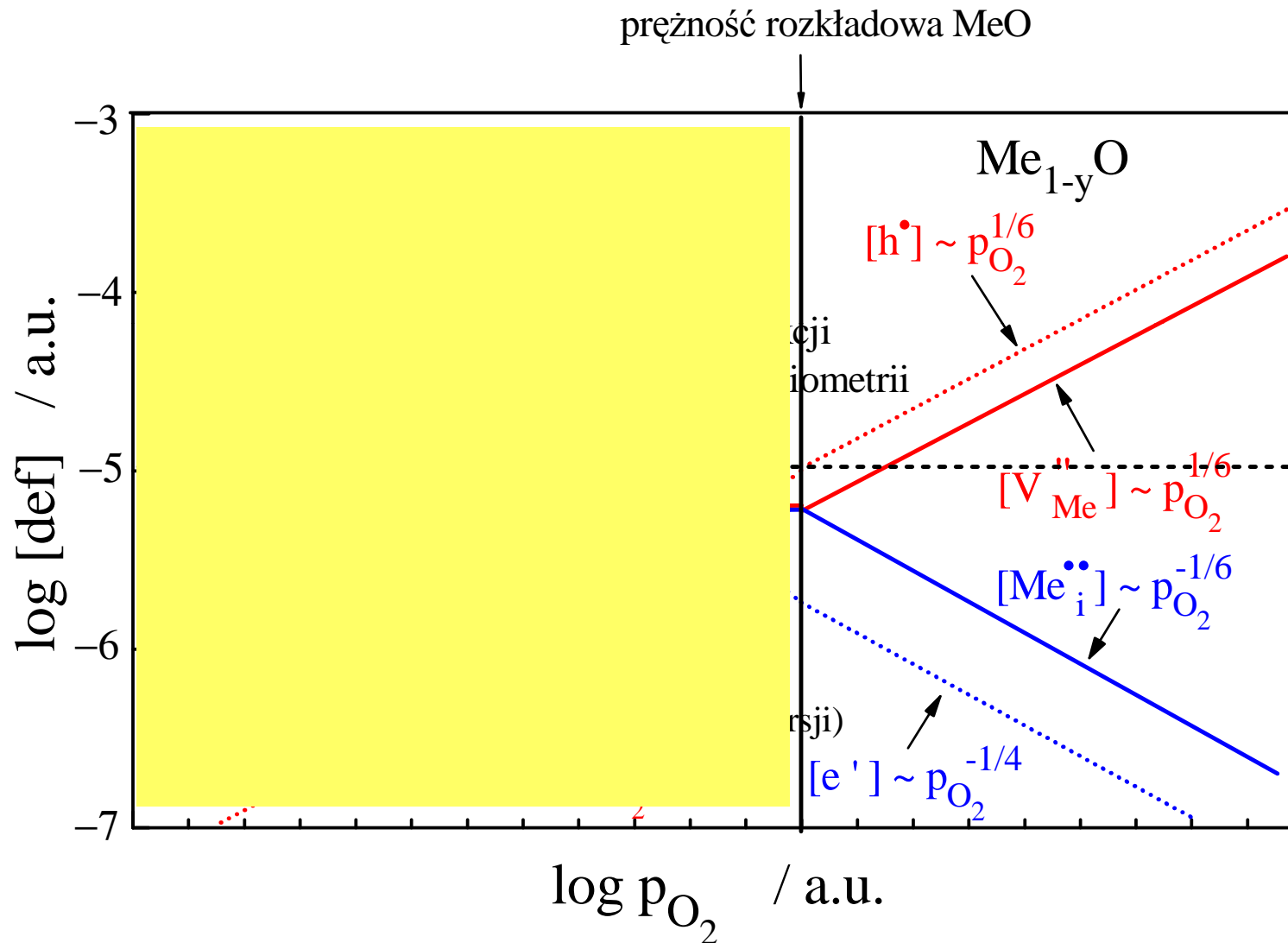
Określanie odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenkach o nieznannej zawartości metalu – schemat złożonej struktury defektów



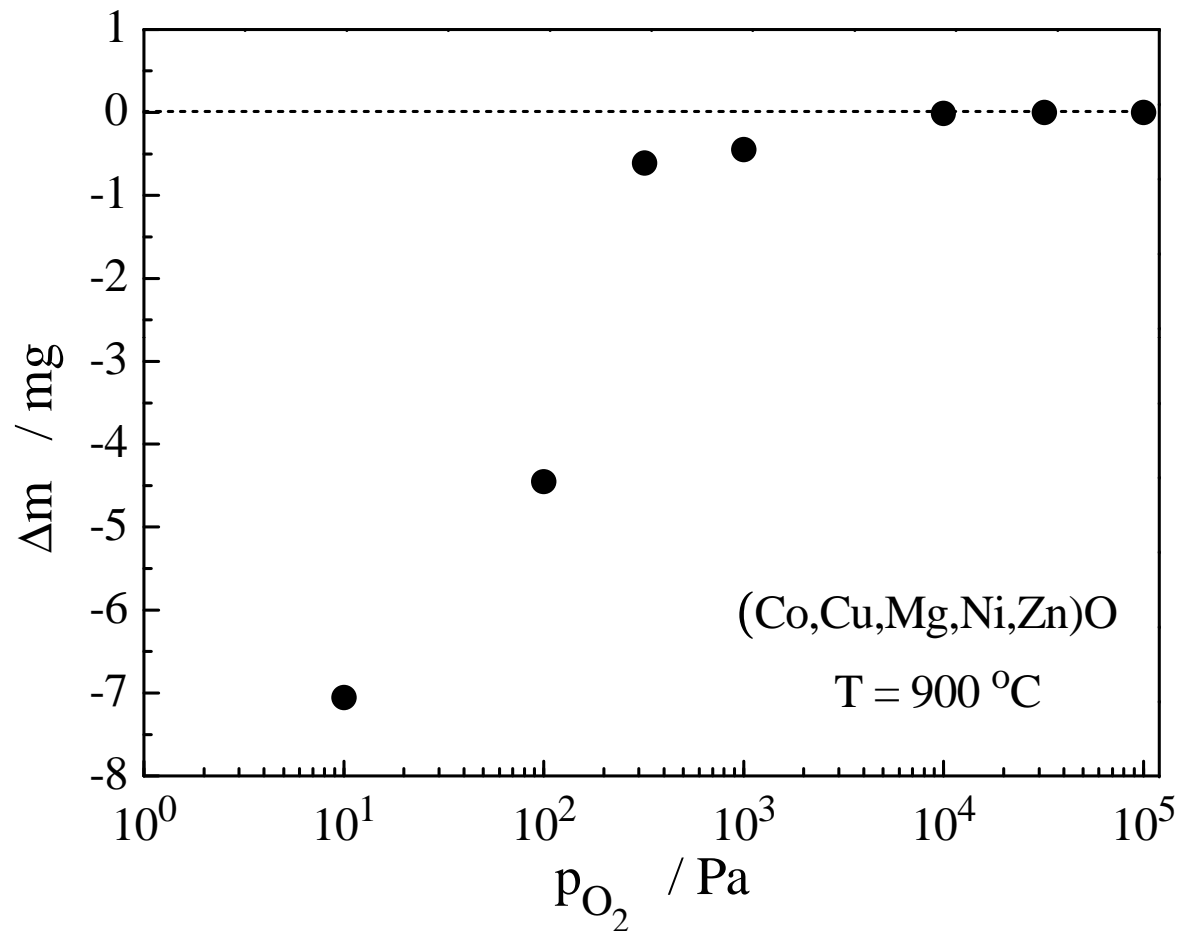
Określanie odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenkach o nieznannej zawartości metalu – schemat prostej struktury defektów



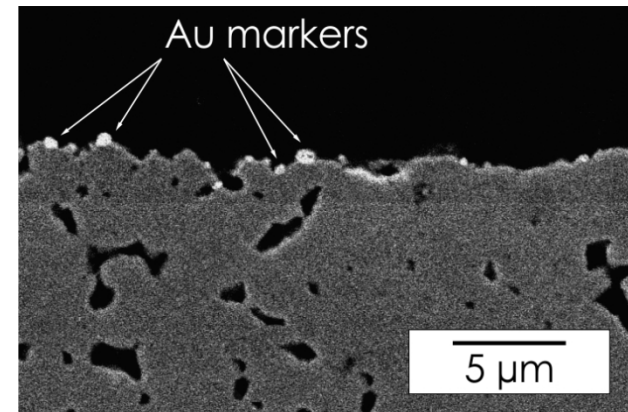
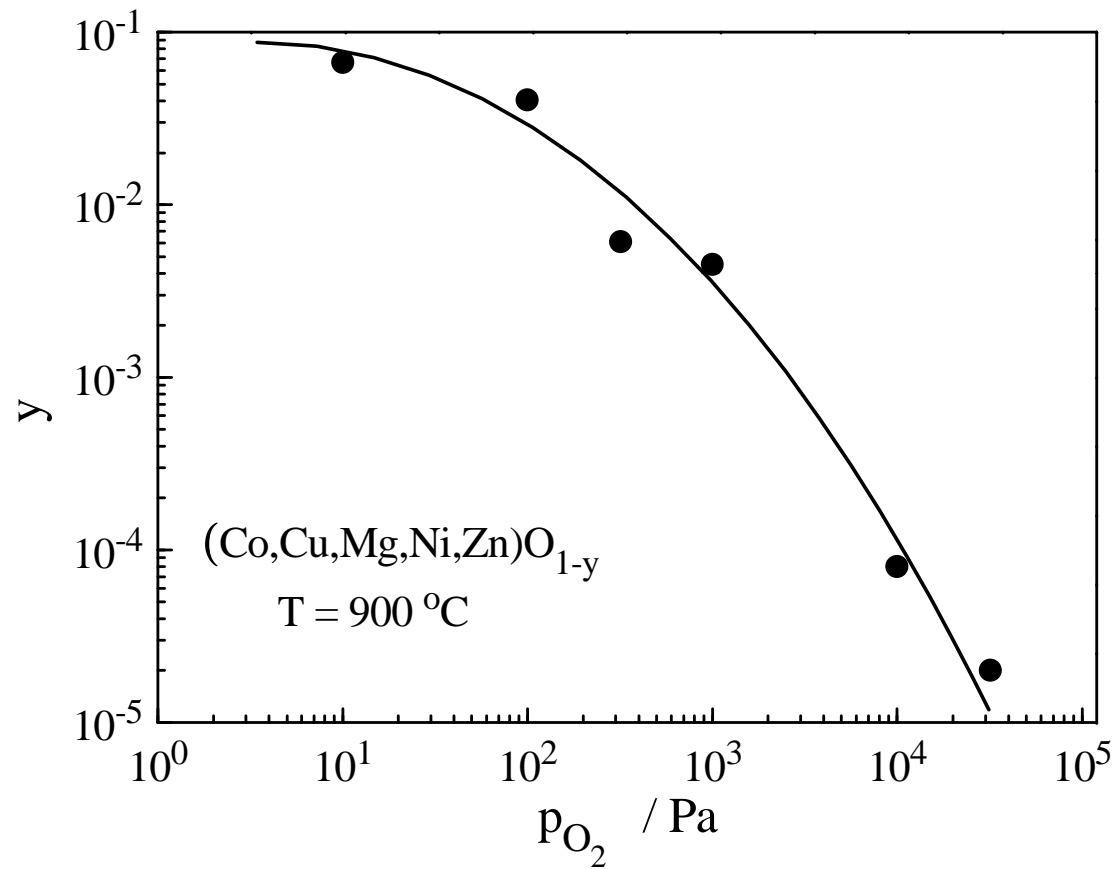
Określanie odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenkach o nieznannej zawartości metalu – schemat prostej struktury defektów



Określanie odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenkach o nieznannej zawartości metalu, na przykładzie tlenku wysokoentropowego (Co, Cu, Mg, Ni, Zn) O_{1-y}



Określanie odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenkach o nieznannej zawartości metalu, na przykładzie tlenku wysokoentropowego (Co, Cu, Mg, Ni, Zn) O_{1-y}



Procedura wyznaczania odstępstwa od stechiometrii, y , w tlenku typu Me_{1-y}O

1. Określenie w stałej temperaturze zmian masy badanej próbki tlenku MeO w funkcji ciśnienia tlenu
2. Przyjęcie wartości odstępstwa od stechiometrii, y , za równą zero dla ciśnień tlenu, przy których nie zmienia się masa próbki tlenku
3. Obliczenie masy metalu i tlenu w próbce stechiometrycznego tlenku (tj. dla $y = 0$ w oparciu o całkowitą masę próbki w tych warunkach:

$$m_{\text{Me}} = m_{\text{MeO}} \cdot \frac{M_{\text{Me}}}{M_{\text{Me}} + M_{\text{O}}} \quad m_{\text{O}} = m_{\text{MeO}} - m_{\text{Me}}$$

4. Obliczenie odstępstwa od stechiometrii, y , w Me_{1-y}O :

$$y = 1 - \frac{m_{\text{Me}} M_{\text{O}}}{m_{\text{O}} M_{\text{Me}}}$$

Pośrednia metoda określanie stężenia defektów punktowych w oparciu o efekt domieszkowania

Z. Grzesik, „Teoria domieszkowania w badaniach struktury defektów i własności transportowych tlenków i siarczków metali przejściowych”, *Ochrona przed Korozją*, 56, 534-537 (2013).

Z. Grzesik, „Theory of doping in studies of defect concentration and transport properties of transition metal oxides and sulphides”, *High Temperature Materials and Processes*, 34, 461-468 (2015).

M. Drożdż, B. Wierzba, Z. Grzesik, „Concentration of point defects in metal deficient $Zn_{1-y}O$ ”, *High Temperature Materials and Processes*, 37(1), 17-23 (2018).

Trudności w określaniu stężenia defektów punktowych

Podstawowy problem w badaniach struktury defektów i własności transportowych tlenków i siarczków metali przejściowych stanowi dokładne określenie odstępstwa od stechiometrii, będącego miarą stężenia dominujących defektów punktowych, w funkcji temperatury i ciśnienia utleniacza. Wyznaczanie na drodze bezpośredniej odstępstw od stechiometrii jest trudnym zadaniem, a w szeregu przypadkach wręcz niemożliwym ze względu na bardzo małe wartości tego parametru, wynikające z bardzo małych stężeń defektów. Przede wszystkim jednak, w badaniach tych nie można wyeliminować wpływu śladowych zanieczyszczeń na stężenie defektów rodzimych z powodu porównywalnej ich zawartości, co uniemożliwia wyznaczenie stężenia defektów obecnie stosowanymi metodami bezpośrednimi. Brak tych fundamentalnych informacji, ograniczających w znacznym stopniu wiedzę o strukturze defektów, stanowi jedną z głównych przeszkód w coraz szerszym stosowaniu tlenkowych i siarczkowych materiałów półprzewodnikowych w nowoczesnej technologii.

Pośrednia metoda określanie stężenia defektów punktowych w oparciu o efekt domieszkowania

Istota omawianej metody sprowadza się do badania struktury defektów i własności transportowych tlenków (lub siarczków) metali na drodze pośredniej, tj. do badań wpływu różnowartościowych domieszek na:

- a) stężenie i ruchliwość defektów punktowych w tych tlenkach (siarczkach), lub
- b) kinetykę powstawania tych związków.

Analiza wyników:

- a) stężenie defektów i ich ruchliwości, lub
- b) kinetyki utleniania odpowiednio dobranych stopów dwuskładnikowych w funkcji ciśnienia utleniacza i temperatury, pozwala na wyznaczenie entalpii i entropii powstawania i migracji defektów. W oparciu o te dane można obliczyć stężenie defektów oraz ich ruchliwość w czystych, tzn. niedomieszkowanych materiałach tlenkowych.

Pośrednia metoda określanie stężenia defektów punktowych w oparciu o efekt domieszkowania

Założenia:

- Najwolniejszym procesem cząstkowym determinującym zjawisko utleniania (powstawania zgorzeliny) jest dyfuzja sieciowa jonów poprzez defekty punktowe sieci krystalicznej (paraboliczny przebieg utleniania).
- Rozpatrywany tlenek (zgorzelina) jest roztworem stałym metalu podstawowego i domieszki.
- Domieszka nie wpływa praktycznie na ruchliwość defektów w domieszkowanym tlenku.
- Stężenie defektów punktowych w badanym związku (zgorzelinie) jest na tyle małe, iż nie tworzą się defekty złożone, a co za tym idzie, możliwy jest ich opis w oparciu o teorię defektów punktowych.

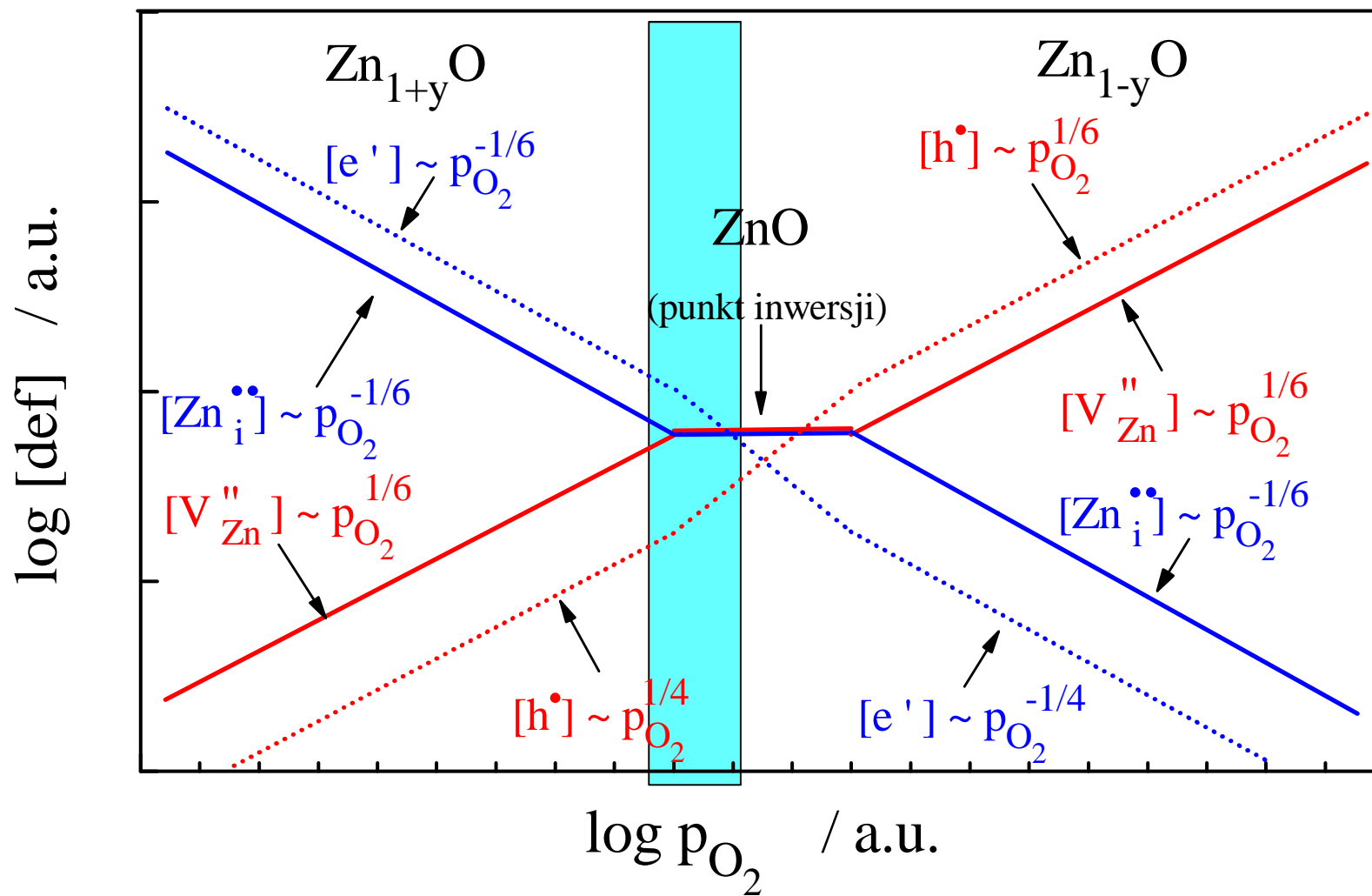
Pośrednia metoda określanie stężenia defektów punktowych w oparciu o efekt domieszkowania

Zalety metody:

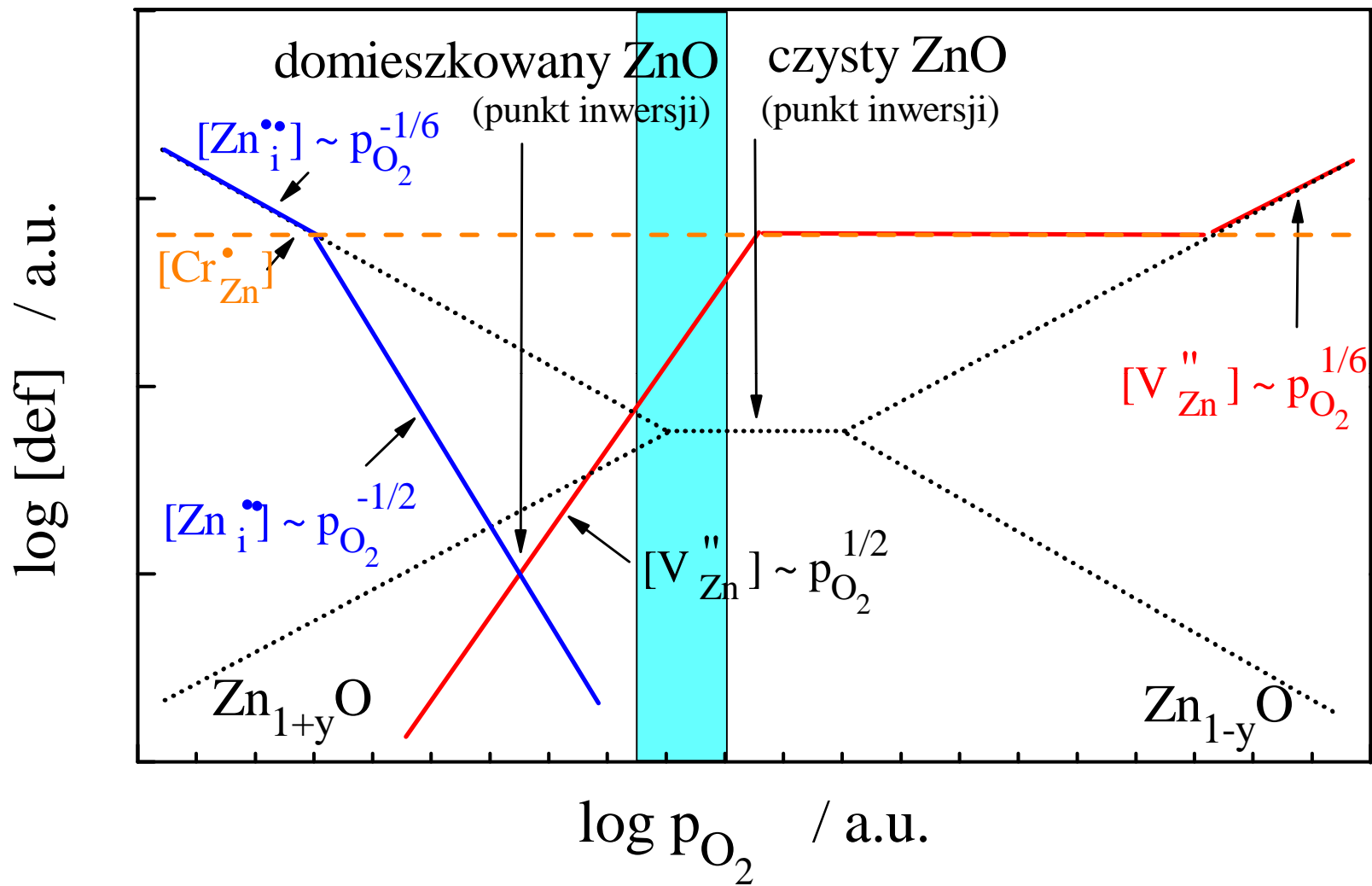
- Możliwość określania stężeń defektów punktowych o 1-2 rzędy wielkości mniejszych od tych, które można wyznaczyć w bezpośrednich pomiarach mikrogravimetrycznych.
- Wyeliminowanie wpływu śladowych zanieczyszczeń na stężenie defektów rodzimych.
- Wyeliminowanie konieczności stosowania mieszanin utleniająco-redukujących do pomiarów w zakresie niskich ciśnień utleniacza.

Przykład zastosowania pośredniej metody do określania
stężenia defektów punktowych w ZnO
domieszkowanym Cr_2O_3

Schemat stężenia defektów punktowych ZnO

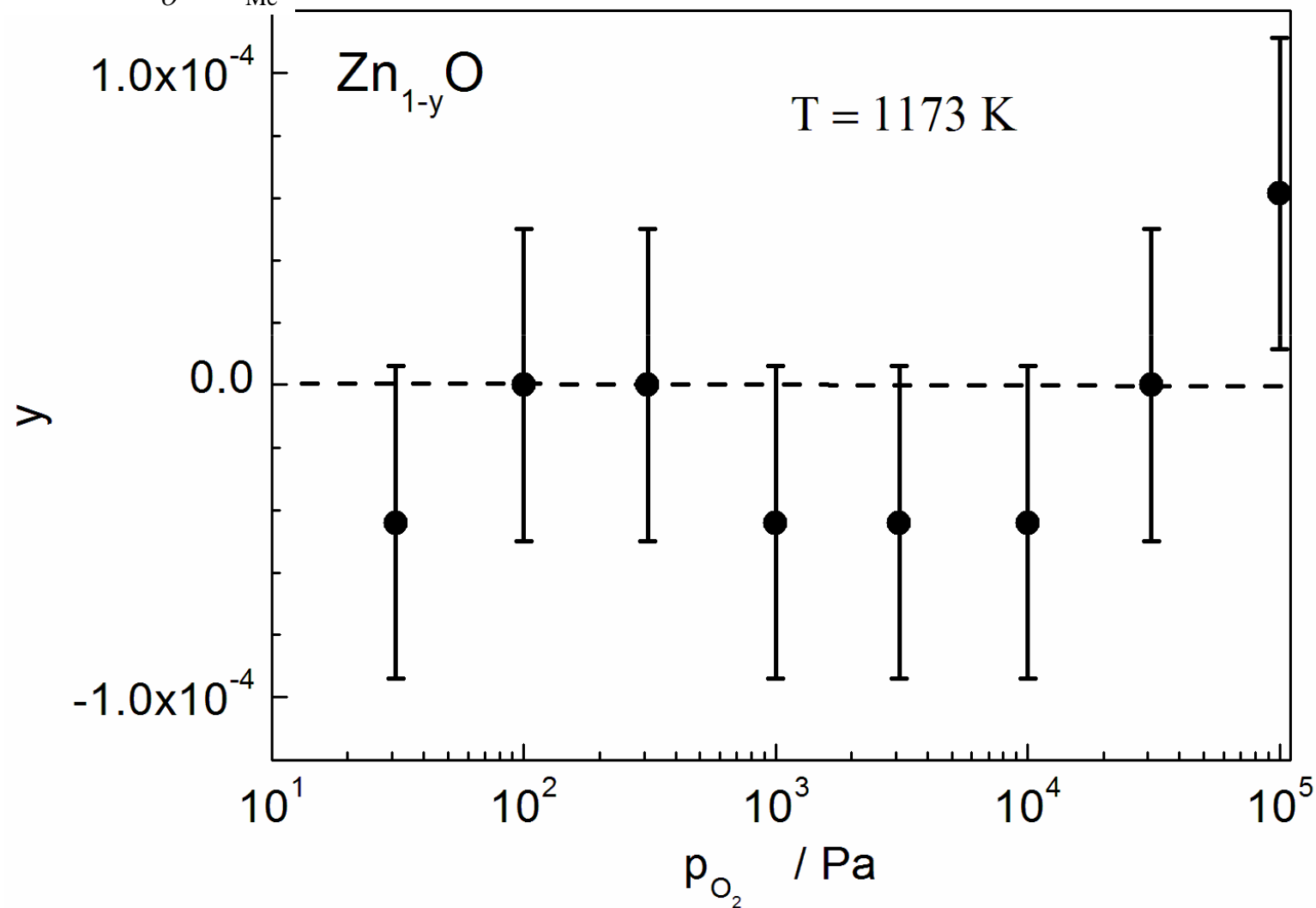


Wpływ Cr na stężenie defektów punktowych w Zn_{1-y}O

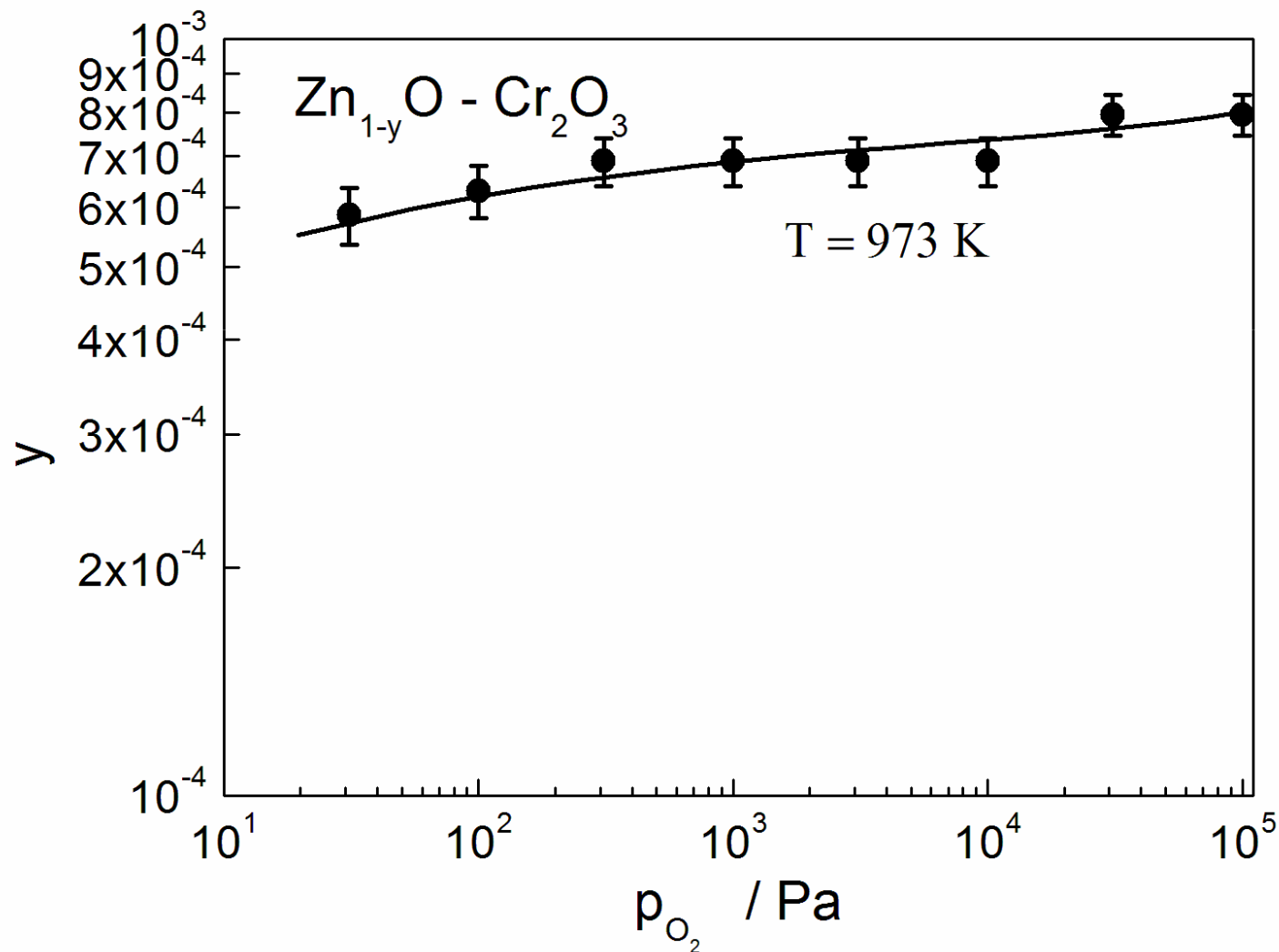


Odstępstwo od stechiometrii, y , w Zn_{1-y}O

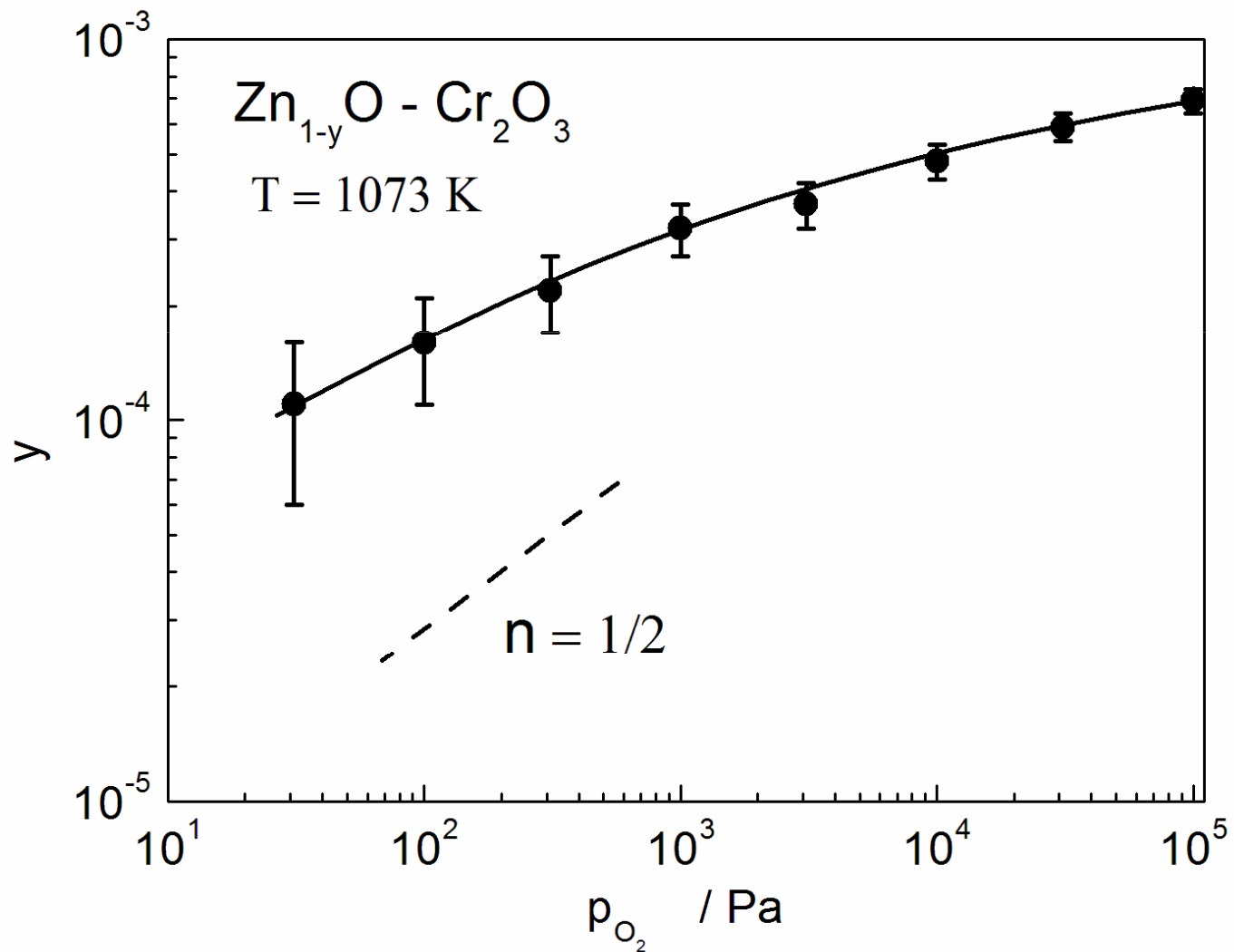
$$y = 1 - \frac{m_{\text{Me}} \cdot M_{\text{O}}}{m_{\text{O}} \cdot M_{\text{Me}}}$$



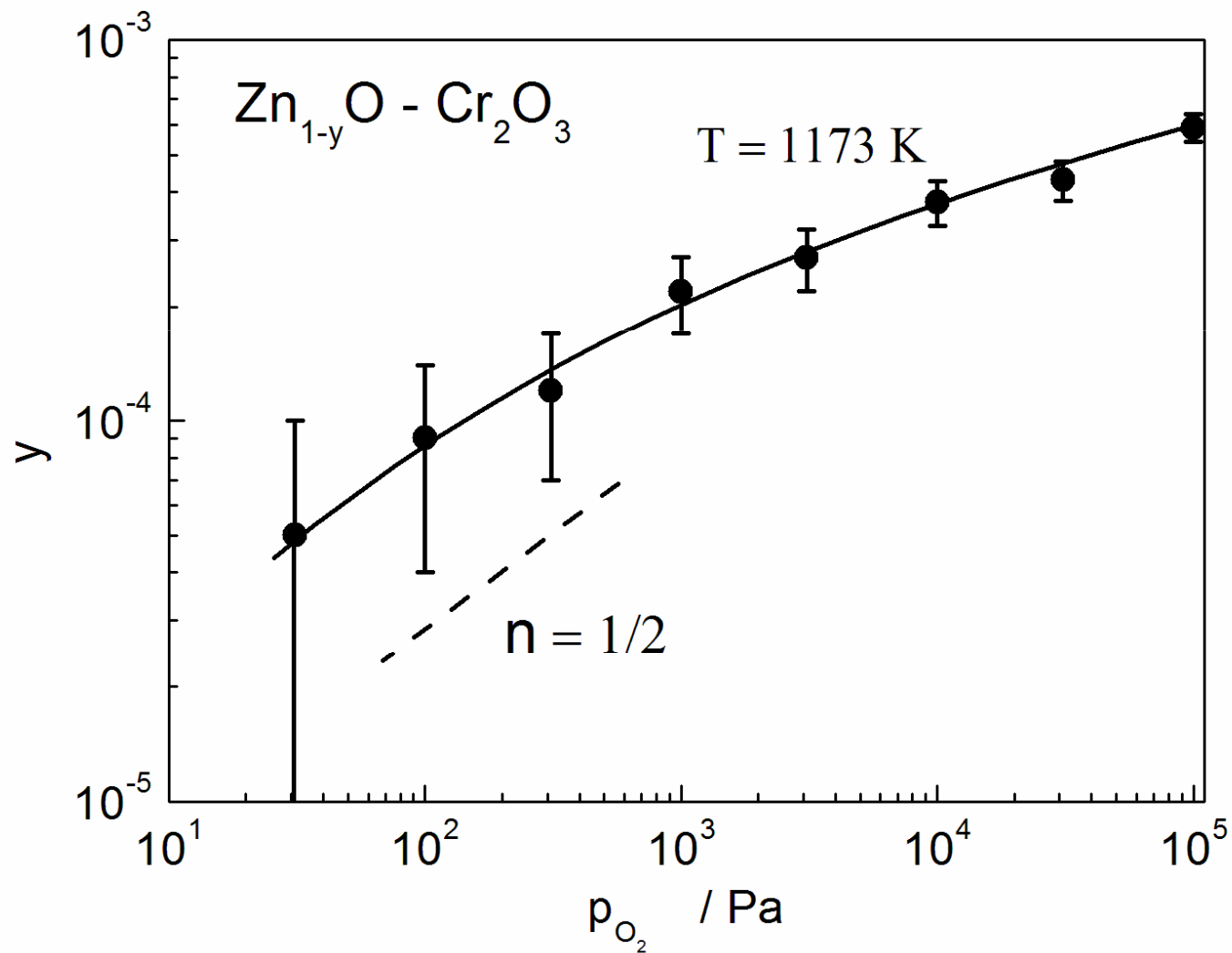
Odstępstwo od stechiometrii, y , w domieszkowanym chromem tlenku cynku $Zn_{1-y}O$



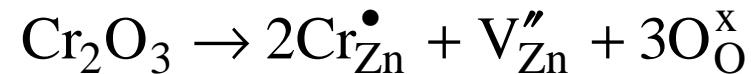
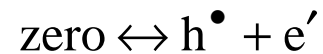
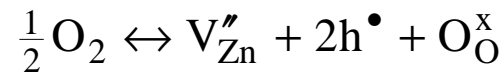
Odstępstwo od stechiometrii, y , w domieszkowanym chromem tlenku cynku $Zn_{1-y}O$



Odstępstwo od stechiometrii, y , w domieszkowanym chromem tlenku cynku Zn_{1-y}O



Odstępstwo od stechiometrii, y , w domieszkowanym chromem tlenku cynku $Zn_{1-y}O$

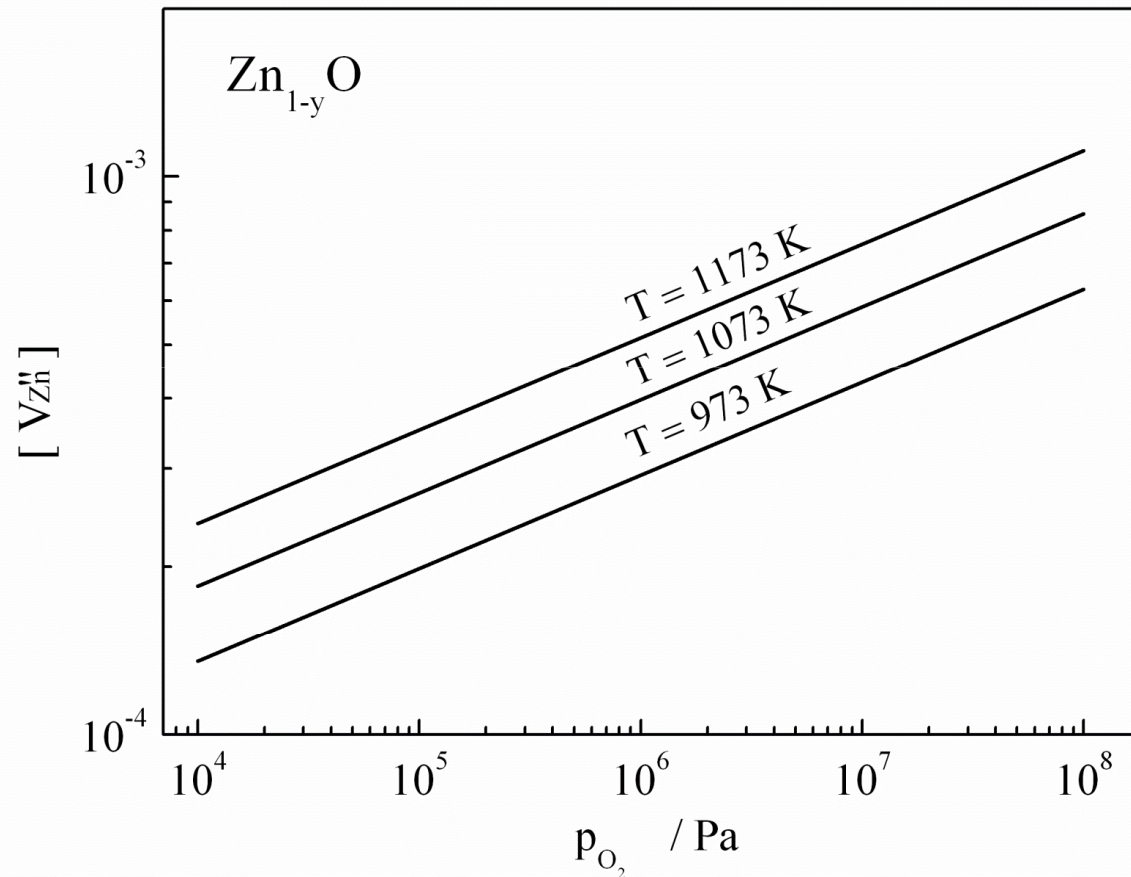


$$\left\{ \begin{array}{l} K = [V_{Zn}''] \cdot [h^\bullet]^2 \cdot p_{O_2}^{-1/2} \\ K_e = [h^\bullet] \cdot [e'] \\ [Cr_{Zn}^\bullet] + [h^\bullet] = [e'] + 2[V_{Zn}''] \end{array} \right.$$

$$K = 7.07 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{81 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

$$[V_{Zn}''] = \frac{1}{2}[h^\bullet] = 0.63 \cdot p_{O_2}^{1/6} \cdot K^{1/3} = 5.6 \cdot 10^{-3} \cdot p_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{27 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

Odstępstwo od stechiometrii, y , w domieszkowanym chromem tlenku cynku $Zn_{1-y}O$



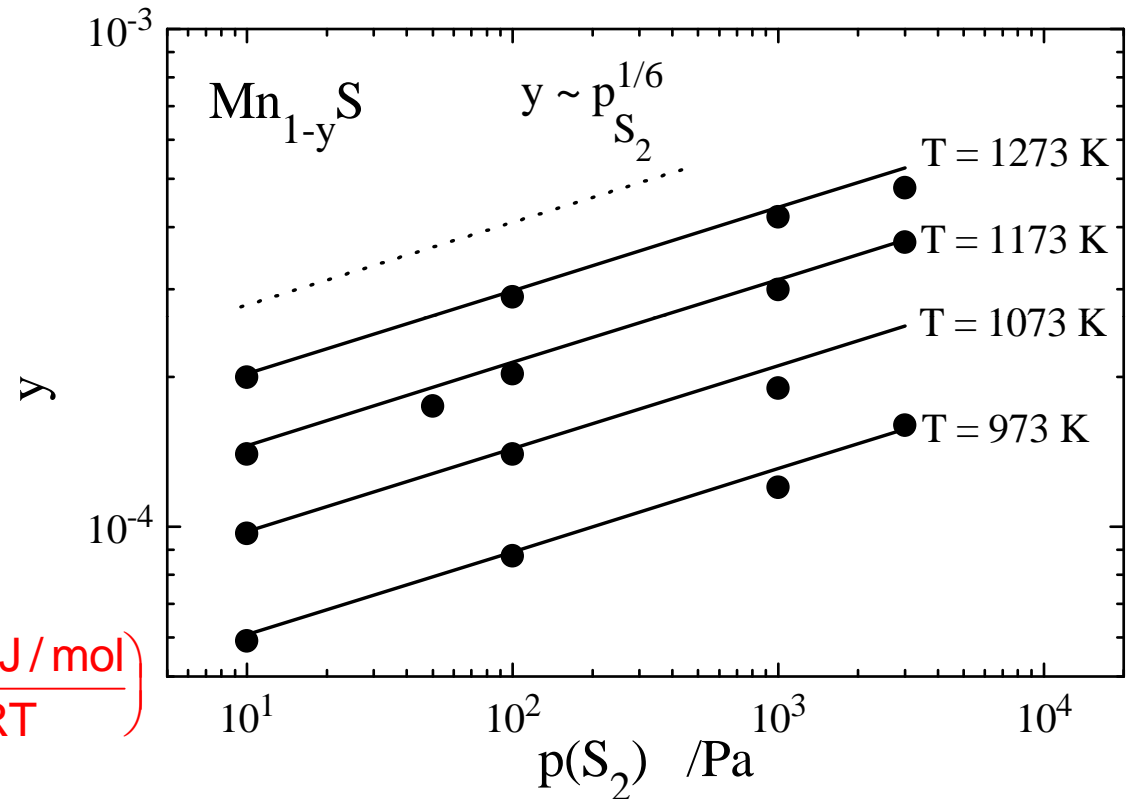
$$[V_{Zn}^{\prime\prime}] = \frac{1}{2} [h^{\bullet}] = 0.63 \cdot p_{O_2}^{1/6} \cdot K^{1/3} = 5.6 \cdot 10^{-3} \cdot p_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{27 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

Przykładowe wyniki badań odstępstw od stechiometrii
w tlenkach i siarczkach metali przejściowych

Odstępstwo od stechiometrii w siarczku manganu Mn_{1-y}S

Mn_{1-y}S : dominujące zdefektowanie występuje w podsieci kationowej

$$y = 1 - \frac{m_{\text{Mn}} \cdot M_{\text{S}}}{m_{\text{S}} \cdot M_{\text{Mn}}}$$

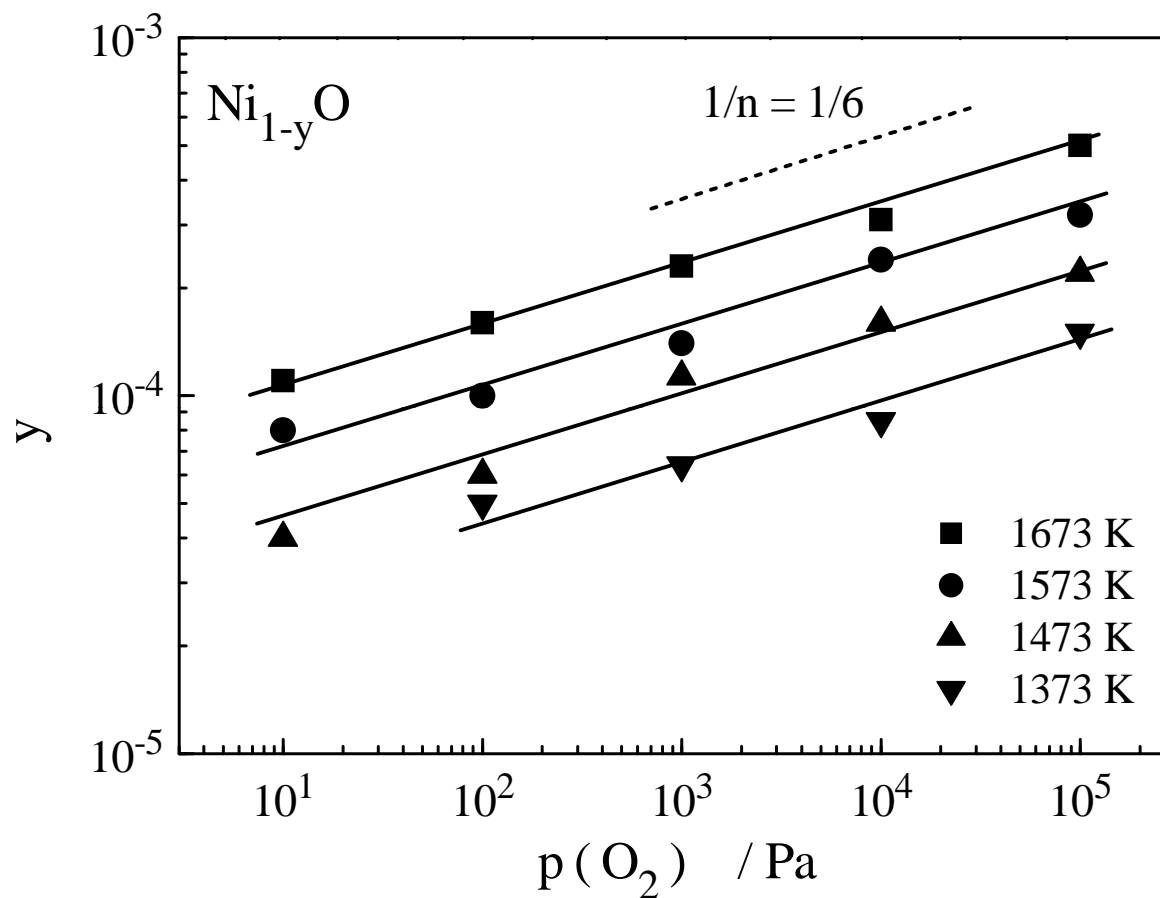


$$y = [V_{\text{Mn}}''] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{\text{S}_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

S. Mrowec and Z. Grzesik, "Nonstoichiometry and self-diffusion in α -MnS", Solid State Phenomena, **72**, 69-78 (2000).

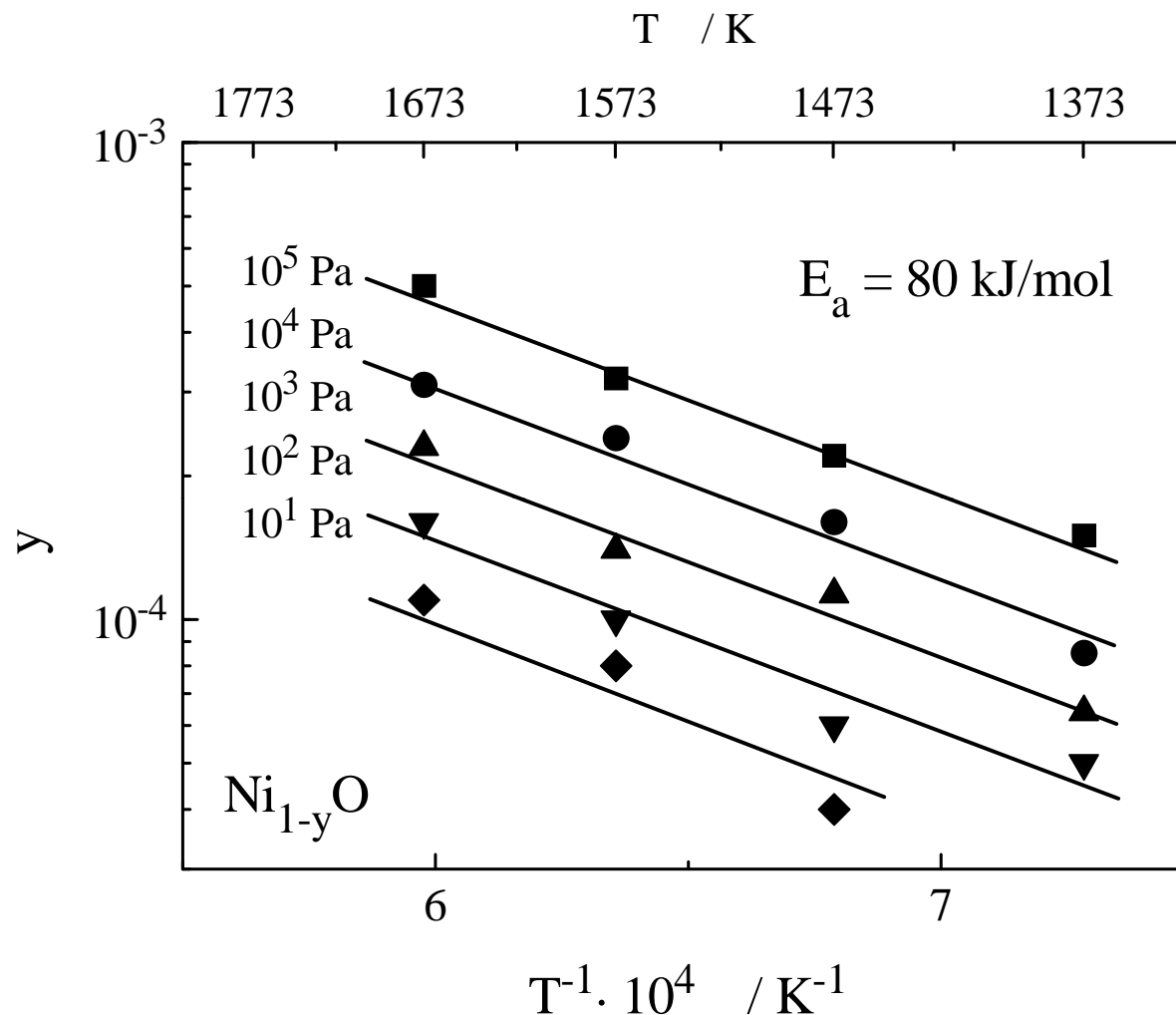
S. Mrowec, Z. Grzesik, "Defect concentration and their mobility in nonstoichiometric manganous sulphide", Solid State Ionics, **143**, 25-29 (2001).

Odstępstwo od stechiometrii w tlenku niklu Ni_{1-y}O



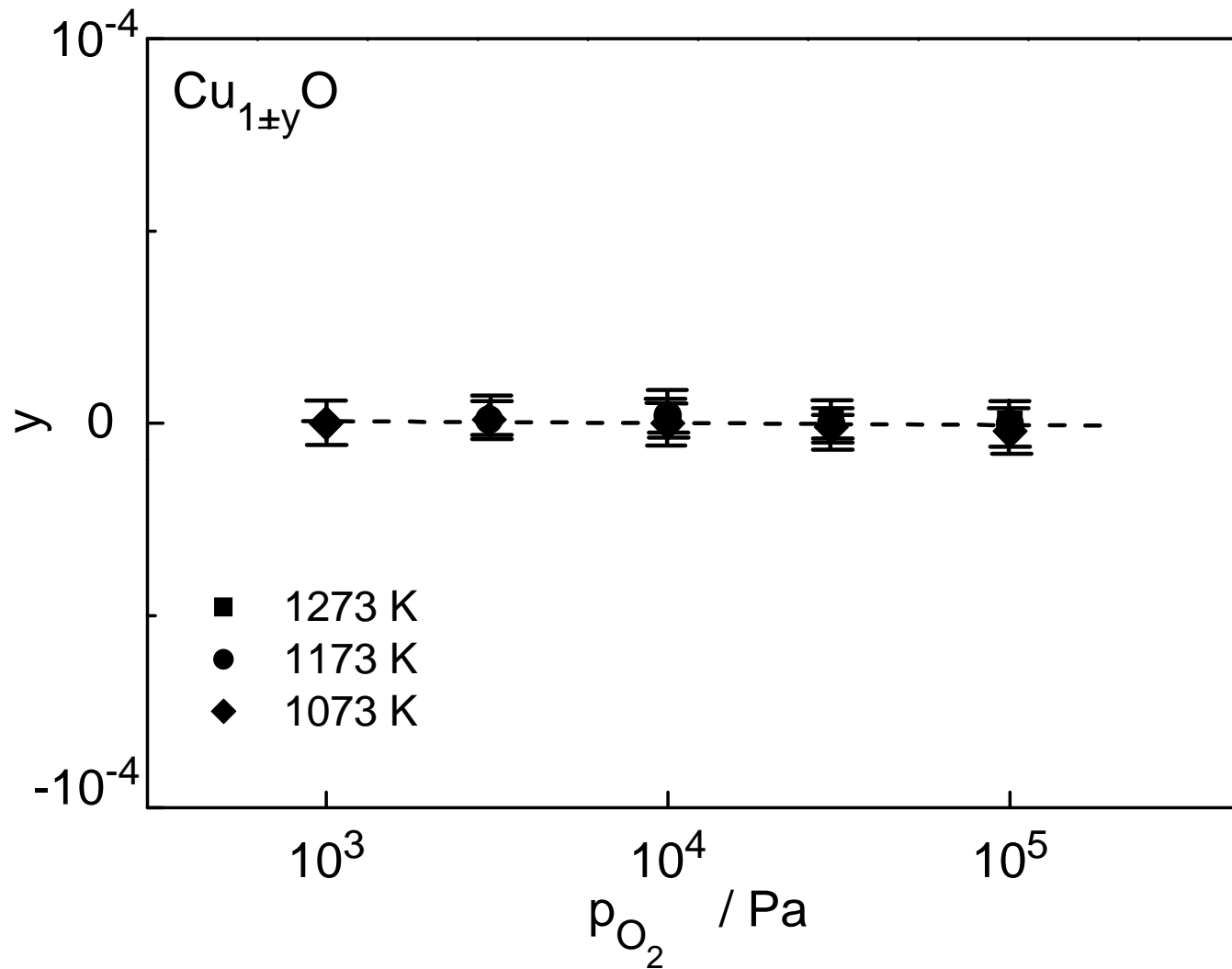
S. Mrowec and Z. Grzesik, "Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 1651-1657 (2004)

Odstępstwo od stechiometrii w tlenku niklu Ni_{1-y}O



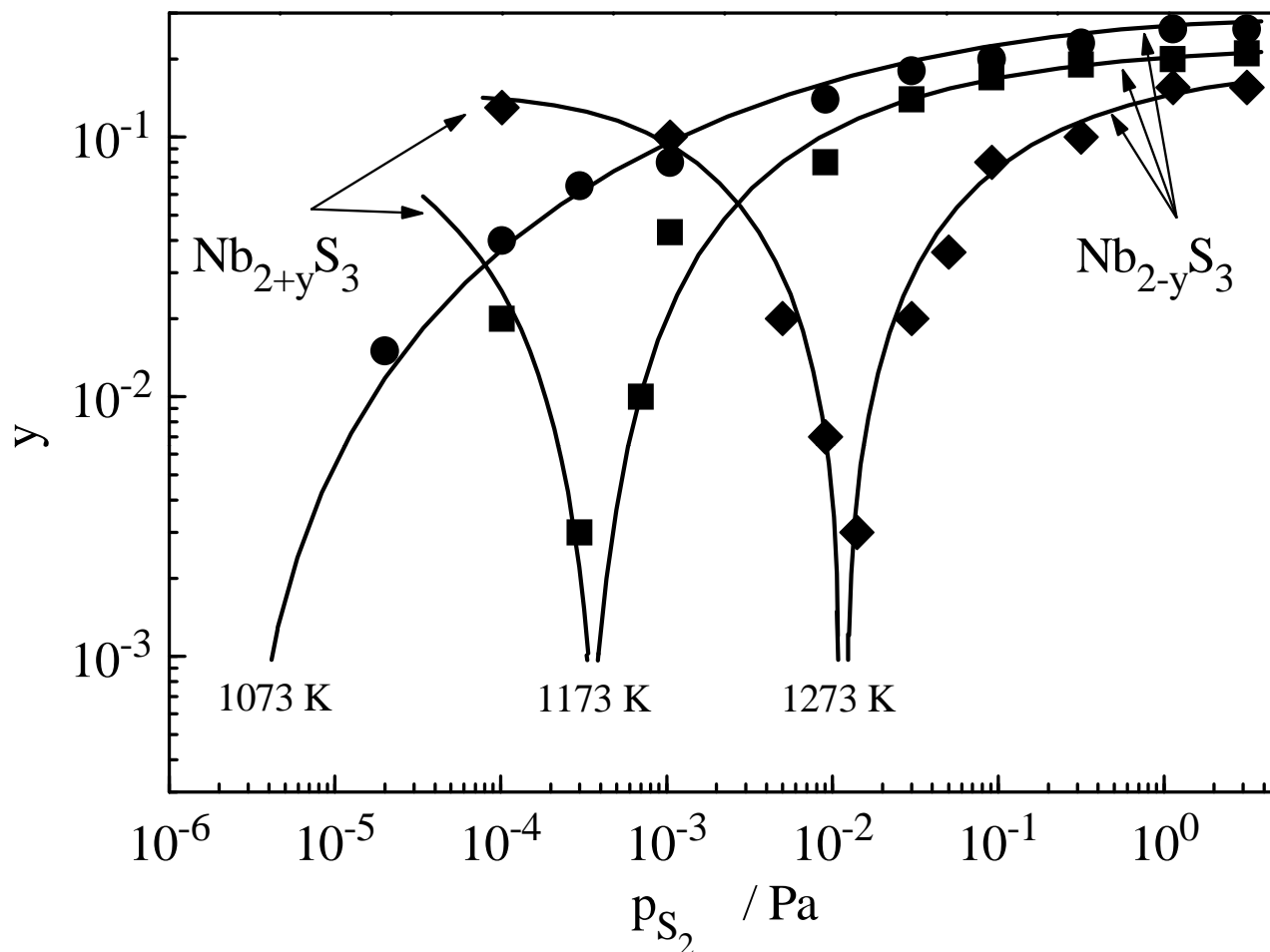
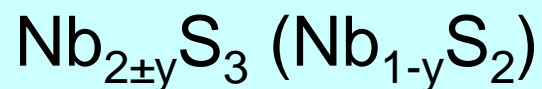
S. Mrowec and Z. Grzesik, "Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1651-1657 (2004)

Odstępstwo od stechiometrii w tlenku miedzi $\text{Cu}_{1\pm y}\text{O}$



M. Migdalska, Z. Grzesik, S. Mrowec, „On the mechanism of Cu_2O oxidation at high temperatures”, Defect and Diffusion Forum, 289-292, 429-436 (2009)

Odstępstwo od stechiometrii w siarczku niobu

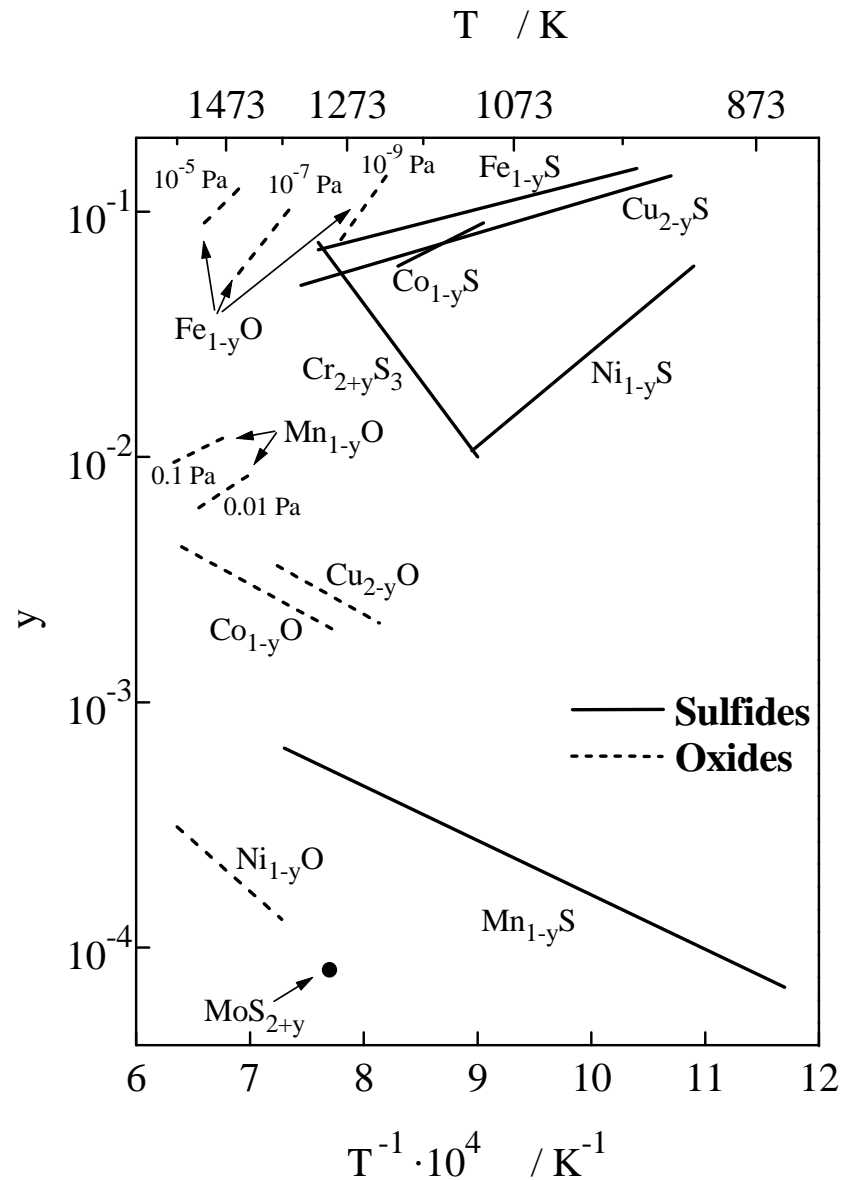


Z. Grzesik, S. Mrowec, "On the sulphidation mechanism of niobium and some Nb-alloys at high temperatures", *Corrosion Science*, 50, 605-613 (2008)

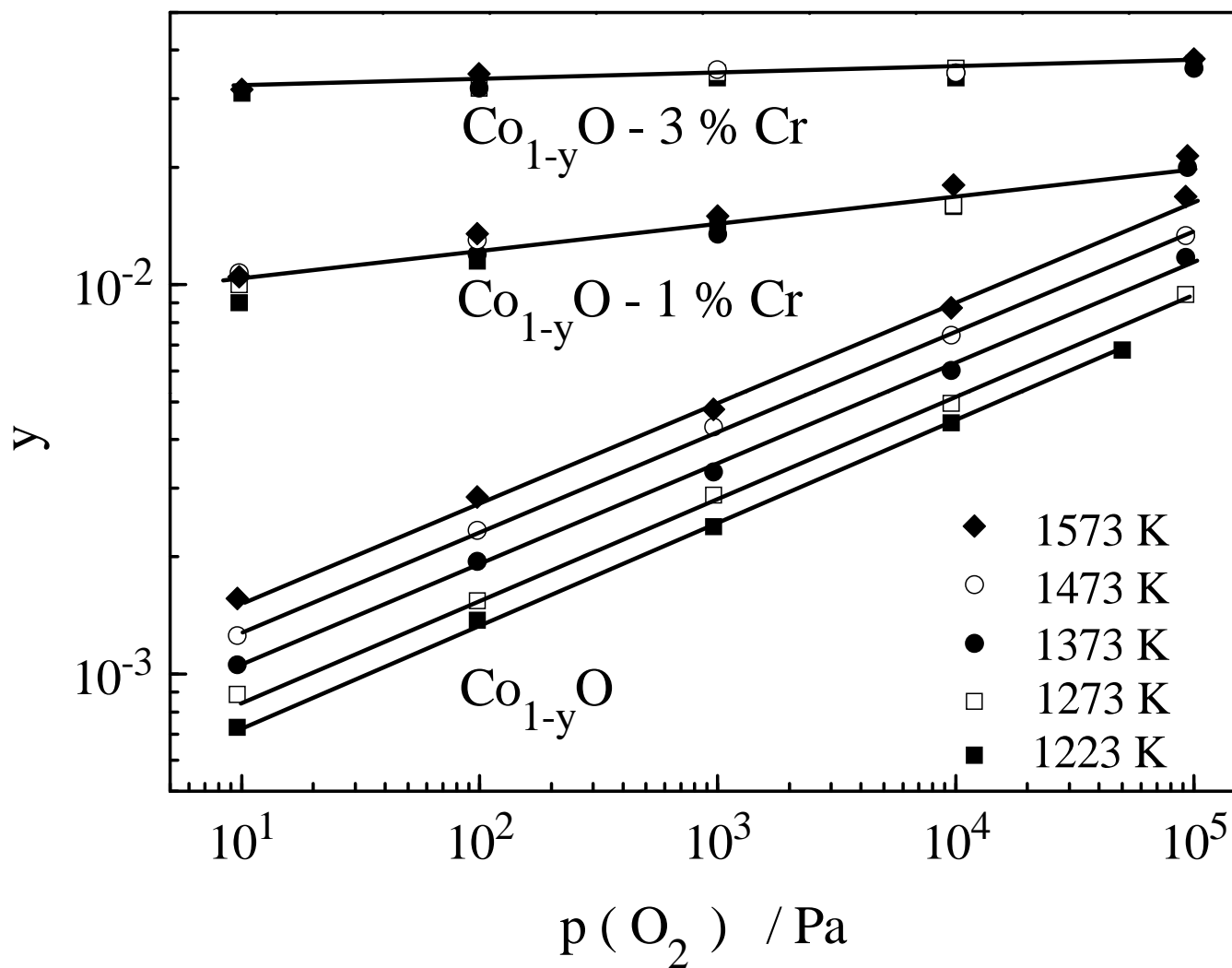
Maksymalne odstępstwo od stechiometrii w wybranych siarczках i tlenkach metali

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



Wpływ domieszkowania Cr na odstępstwo od stechiometrii w Co_{1-y}O



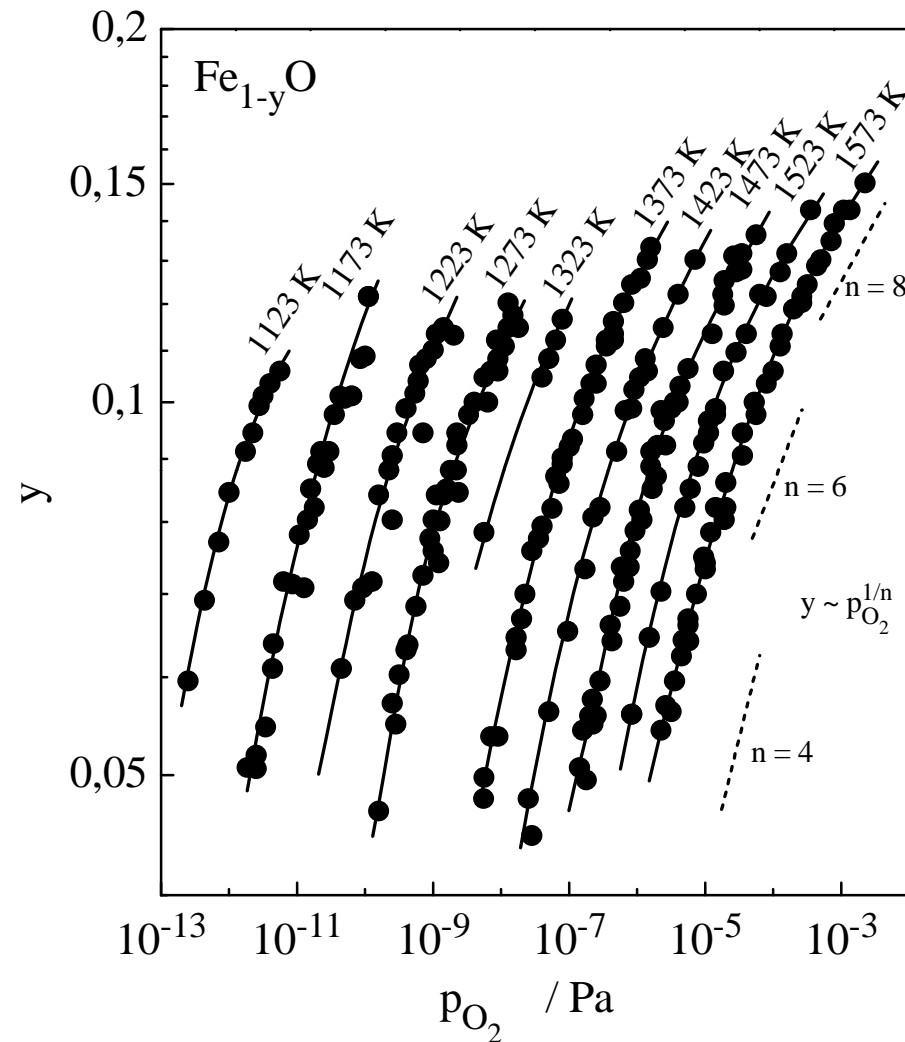
Odstępstwo od stechiometrii w związkach wykazujących duże stężenie defektów

Z. Grzesik, *Termodynamika i kinetyka defektów w kryształach jonowych*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków, 2011

Odstępstwo od stechiometrii w związkach wykazujących duże stężenie defektów

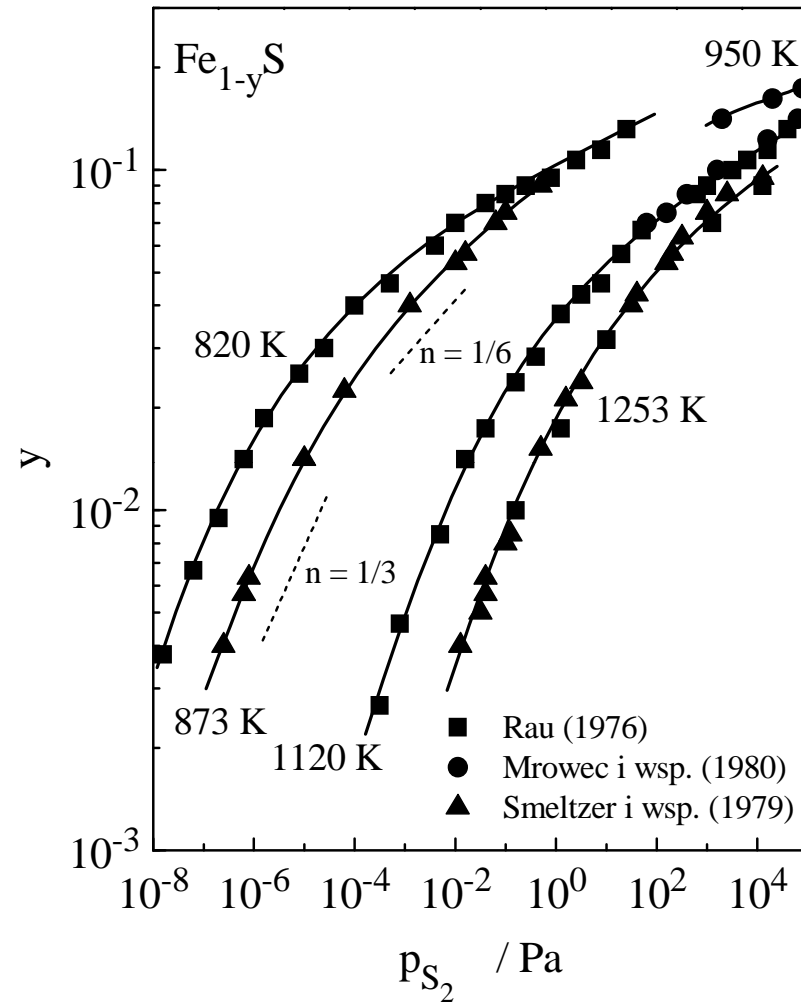
W szeregu przypadkach odstępstwa od stechiometrii, a co za tym idzie stężenia defektów w tlenkach, a w szczególności siarczkach metali przejściowych są na tyle duże, iż obserwuje się znaczne odstępstwa od prostych zależności przedstawianych na dotychczasowych wykresach. Zjawisko to ilustrują wyniki przedstawiające odstępstwo od stechiometrii tlenku żelaza Fe_{1-y}O i siarczku żelaza Fe_{1-y}S w funkcji prężności utleniacza.

Zależności odstępstwa od stechiometrii w tlenku żelaza Fe_{1-y}O od ciśnienia tlenu



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

Zależności odstępstwa od stechiometrii w siarczku żelaza Fe_{1-y}S od ciśnienia par siarki



- H. Rau, J. Phys. Chem. Solids **37**, 425-429 (1976)
- M. Danielewski, S. Mrowec, S. Stokłosa, Oxid. Metals **17**, 77-97 (1980)
- M.E. Fryt, W.W. Smeltzer, J. S. Kirkaldy, J. Electrochem. Soc. **126**, 673-683 (1979)

Odstępstwo od stechiometrii w związkach wykazujących duże stężenie defektów

Przedstawione wyniki wyraźnie wskazują na konieczność uwzględniania wzajemnego oddziaływania między defektami przy opisie równowag defektowych w materiałach wykazujących duże odstępstwo od stechiometrii. Problem ten jest bardzo złożony i wciąż jeszcze niejednoznacznie wyjaśniony.

Istnieją dwie koncepcje podejścia do tego zagadnienia:

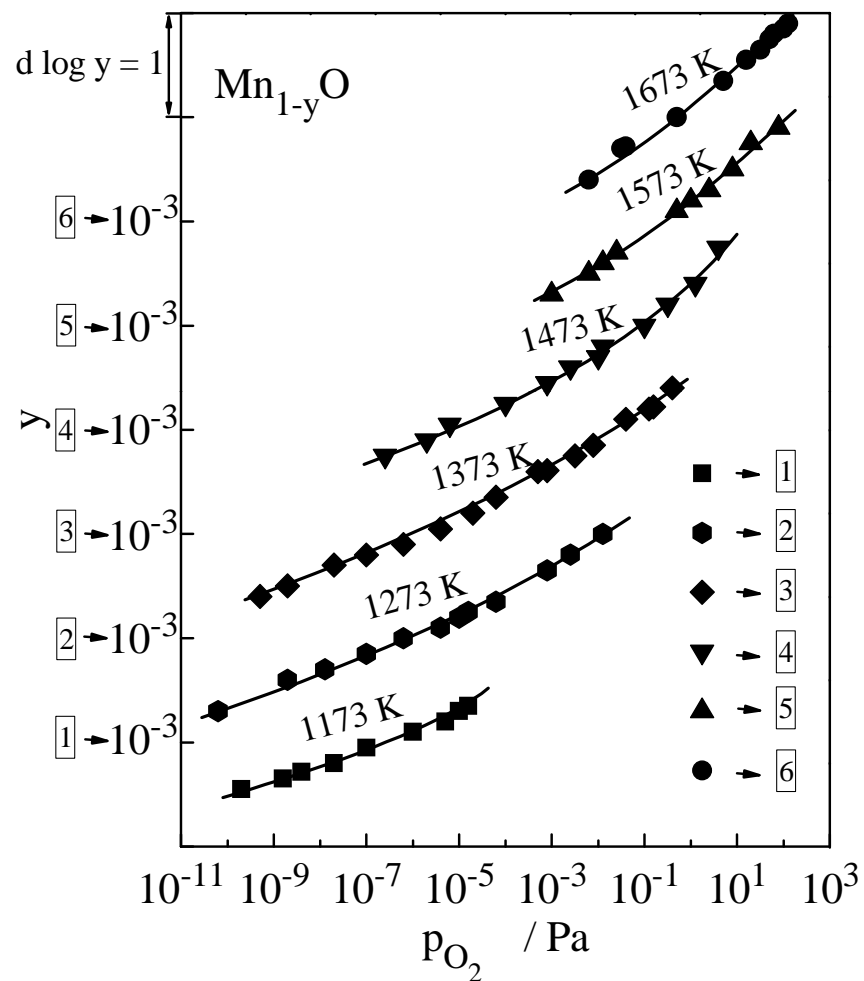
- Pierwsza z nich opiera się na założeniu, że stopień jonizacji defektów nie zmienia się ze wzrostem ich stężenia – pozostają one całkowicie zjonizowane – natomiast zmienia się ich współczynnik aktywności, a ściślej rzecz biorąc maleje on ze wzrostem stężenia. Uwzględniając takie podejście, do równania opisującego stałą równowagi zdefektowania tlenku Me_{1-y}O , należy wprowadzić współczynnik aktywności, f_{\pm} , i zapisać go w następującej postaci:

$$K_{14} = \frac{[V''_{\text{Me}}] \cdot [h^{\bullet}]^2 \cdot f_{\pm}^3 \cdot a_{\text{MeO}}}{[\text{Me}_{\text{Me}}] p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{4[V''_{\text{Me}}]^3 \cdot f_{\pm}^3}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Odstępstwo od stechiometrii w związkach wykazujących duże stężenie defektów

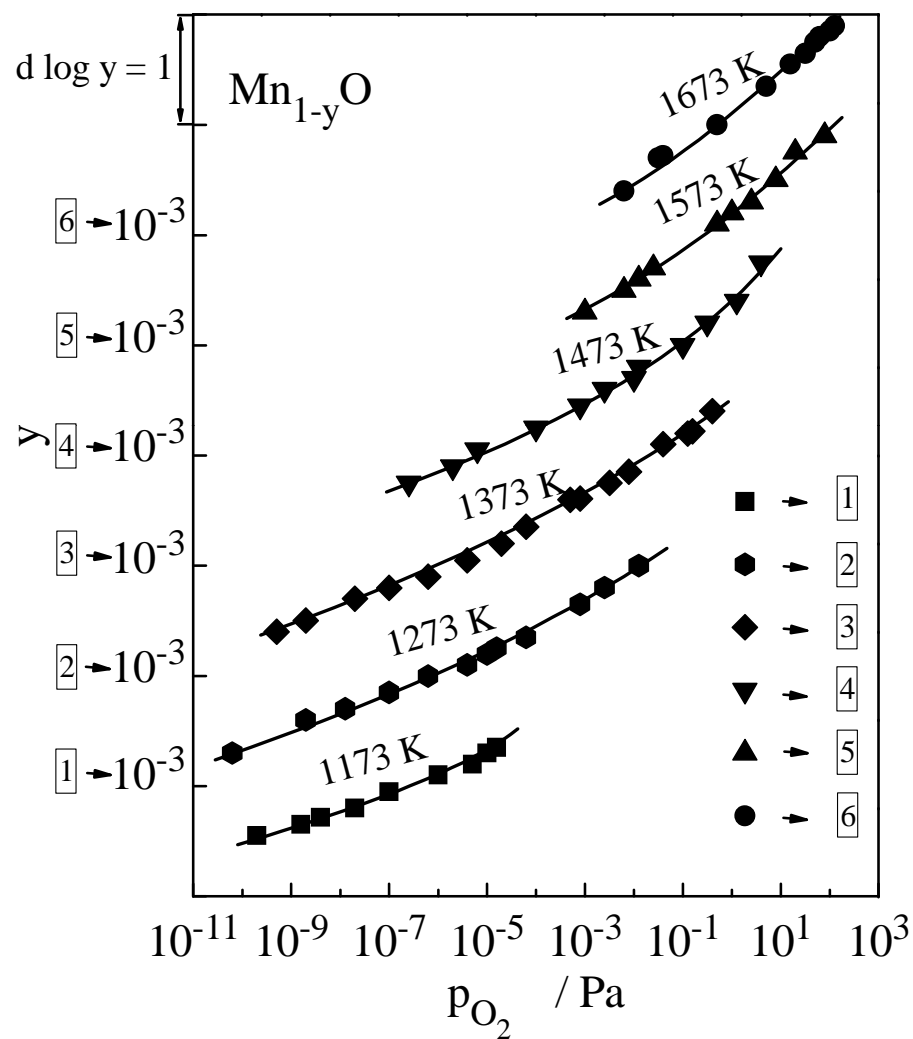
- Drugie podejście zmierzające do wyjaśnienia odchylenia od idealnego zachowywania się roztworów stałych defektów punktowych w sieci krystalicznej kryształów jonowych zakłada, że nie elektrostatyczne oddziaływania między defektami, lecz asocjacja jonowych i elektronowych defektów stanowi przyczynę wspomnianych odchylenia. W miarę bowiem wzrostu odstępstwa od stechiometrii, wynikającego z coraz to większego stężenia wakancji kationowych i dziur elektronowych (Me_{1-y}O) lub międzywęzłowych kationów i kwasi-swobodnych elektronów (Me_{1+y}O), powstają coraz większe asocjaty (kompleksy) powodujące analogiczne odchylenia od idealnego zachowywania się roztworów stałych defektów w sieci. W przypadku tlenku z rzeczywistym niedomiarem metalu (Me_{1-y}O), w którym dominującymi defektami są wakancje kationowe i dziury elektronowe, podwójnie (całkowicie) zjonizowane wakancje (V_{Me}''), posiadające dwu-ujemny ładunek efektywny względem sieci, łączą się w miarę wzrostu stężenia najpierw z jedną dodatnią dziurą elektronową tworząc jedno-ujemne względem sieci kompleksy (V_{Me}'), a następnie elektroobojętne względem sieci asocjaty (V_{Me}^x), składające się z podwójnie zjonizowanej wakancji i dwóch dziur elektronowych.

Teoretyczna zależność stężenia wakancji kationowych w Mn_{1-y}O od ciśnienia tlenu (linia ciągła), uzyskana przy założeniu istnienia jedynie elektrostatycznego oddziaływania między całkowicie zjonizowanymi wakancjami kationowymi w tym tlenku, przedstawiona na tle wyników badań eksperymentalnych



M. Keller and R. Dieckmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 883-893 (1985).

Teoretyczna zależność stężenia wakancji kationowych w $Mn_{1-y}O$ od ciśnienia tlenu, uzyskana przy założeniu powstawanie kompleksów defektowych (linia ciągła), przedstawiona na tle wyników badań eksperymentalnych



M. Keller and R. Dieckmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 883-893 (1985).

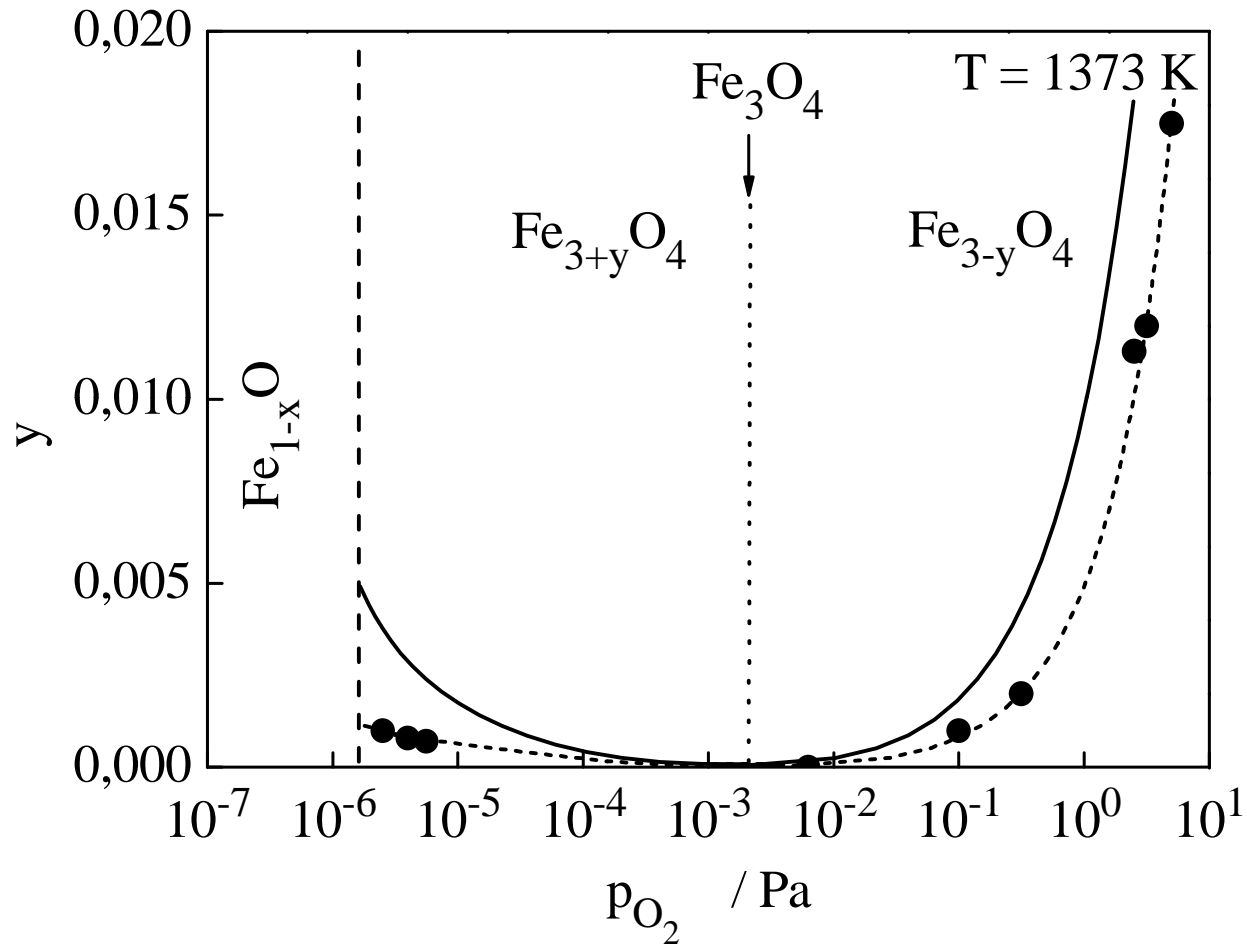
Odstępstwo od stechiometrii w związkach wykazujących duże stężenie defektów

Z w/w dwu wykresów wynika zdumiewająca zgodność pomiędzy rezultatami badań eksperymentalnych i obliczeniami teoretycznymi uzyskanymi dwoma zasadniczo różnymi metodami. Wyniki tych badań zasługują na szczególną uwagę, gdyż wskazują na nierozwiązany dotychczas problem struktury defektów punktowych w sieci krystalicznej jonowych związków wykazujących znaczne odstępstwa od stechiometrii. Dane te wskazują bowiem, że odchylenia od idealnego zachowania się roztworów stałych defektów w sieci krystalicznej wynikać mogą bądź ze wzajemnego ich oddziaływania elektrostatycznego, bądź też z powstawania kompleksów defektowych i wreszcie z nakładania się na siebie obu tych efektów. Rozstrzygnięcie tego ważnego z punktu widzenia teorii defektów problemu wymagałoby z jednej strony eksperymentalnego określenia stopnia jonizacji defektów w funkcji ich stężenia, a z drugiej uzyskania wiarygodnych danych dotyczących ich wzajemnego oddziaływania, a ściślej rzecz biorąc wiarygodnych danych dotyczących zależności współczynnika aktywności od stężenia defektów. Problem ten jak dotąd pozostaje nierozwiązany.

Wpływ warstwy powierzchniowej na zdefektowanie wnętrza kryształów jonowych

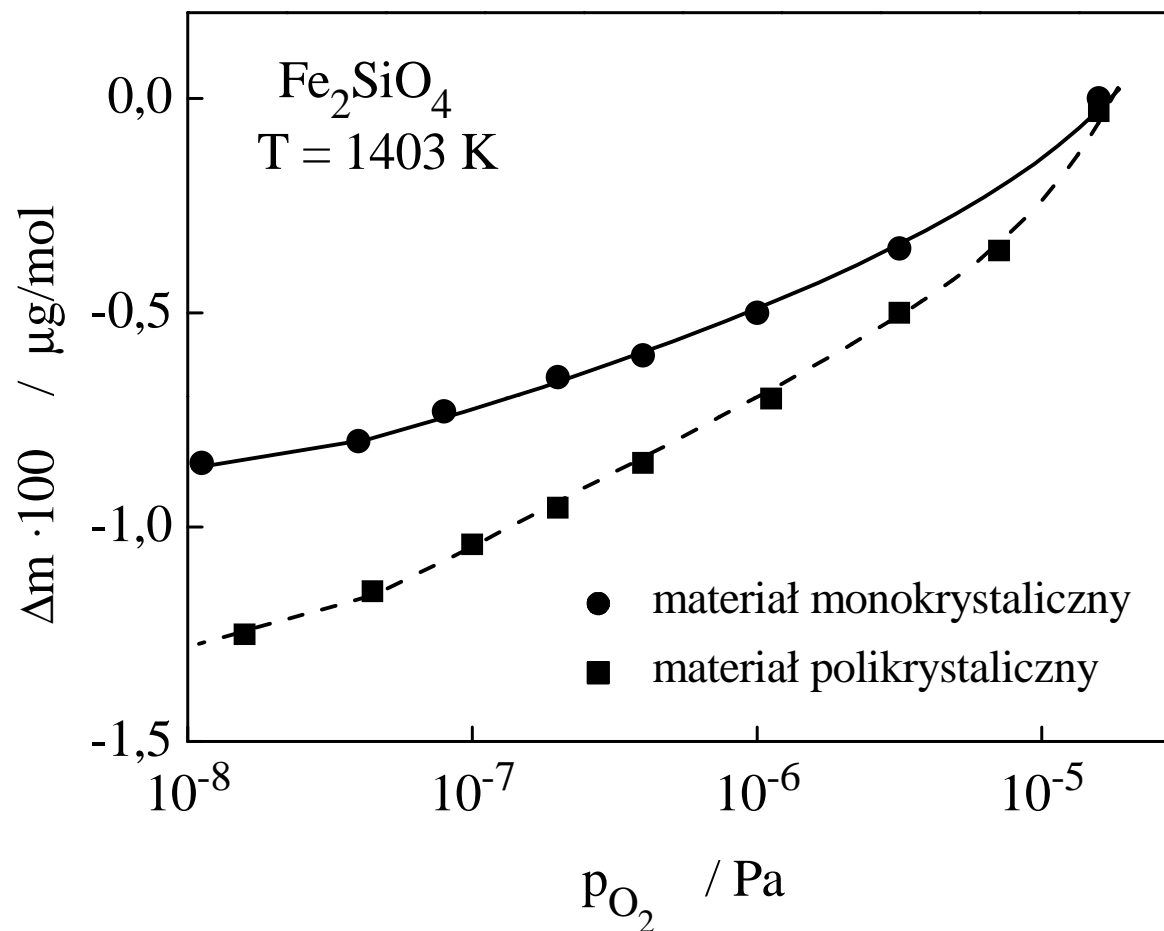
W badaniach chemii defektów przyjęło się milczące założenie, iż powierzchniowa warstwa kryształu nie wywiera praktycznie żadnego wpływu na charakter zdefektowania jego wnętrza, gdy rozmiary tego kryształu przekraczają kilkaset mikrometrów. Jednakże, nowsze badania wykazały, że w przypadku fajalitu (Fe_2SiO_4), magnetytu (Fe_3O_4) i tlenku miedzi I (Cu_2O) powyższe założenie nie jest słuszne nawet wówczas, gdy mamy do czynienia ze stosunkowo grubokrystalicznym materiałem. Stwierdzono bowiem, że stężenie defektów w powierzchniowej warstwie kryształu jest inne niż w jego wnętrzu, co może wywierać wpływ na zależność stężenia defektów od prężności tlenu w całej masie kryształu.

Zależność odstępstwa od stechiometrii tlenku $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ od ciśnienia tlenu, uzyskana w przypadku materiału mono- (linia ciągła) i polikrystalicznego (linia przerywana)

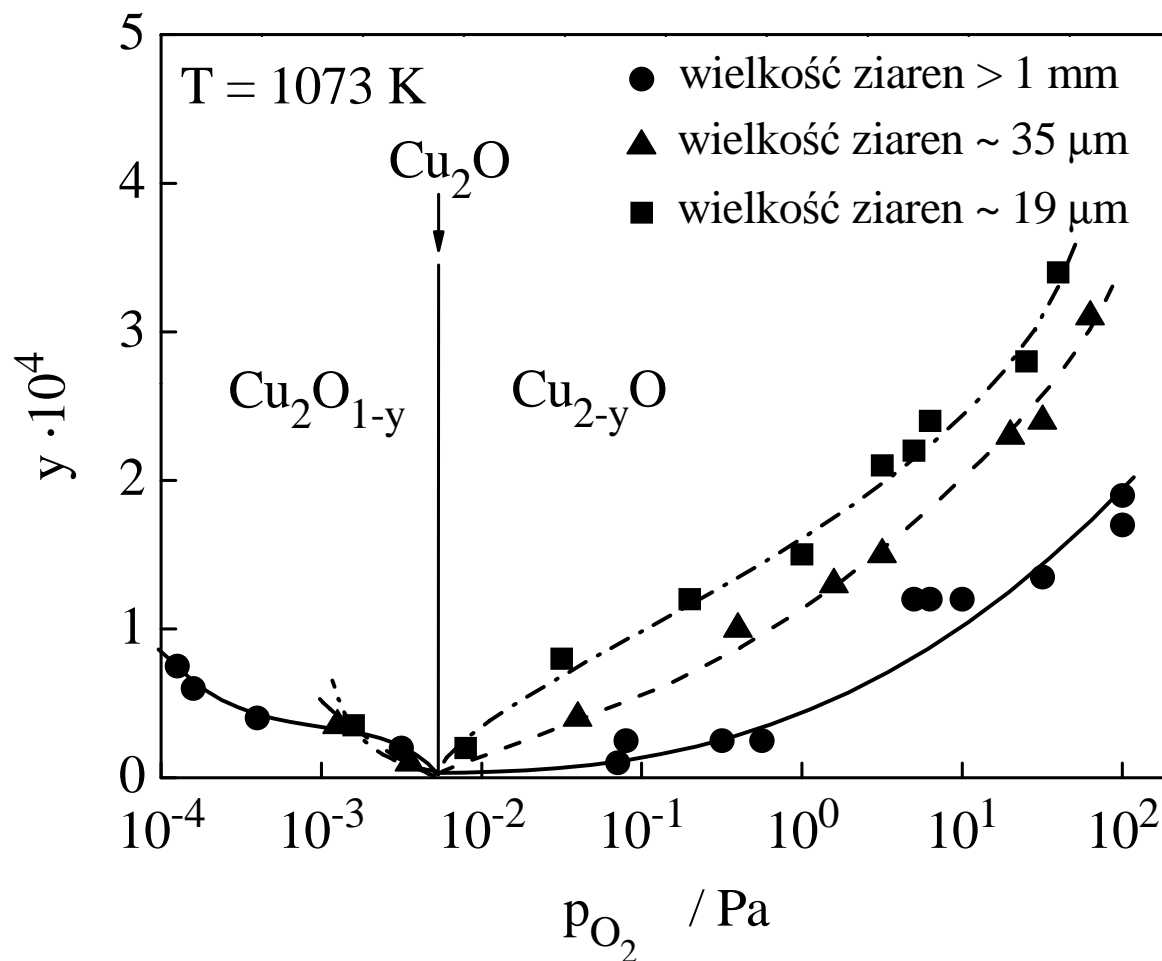


R. Dieckmann, J. Phys. Chem. Solids **59**, 507-525 (1998)

Zawartość tlenu w fajalicie, Fe_2SiO_4 , w funkcji jego prężności, uzyskana dla materiału mono- (linia ciągła) i polikrystalicznego (linia przerywana)



Zależność odstępstwa od stechiometrii tlenku $\text{Cu}_{2-y}\text{O}_{1-y}$ od ciśnienia tlenu, uzyskana dla trzech materiałów polikrystalicznych różniących się rozmiarami ziaren



Wpływ warstwy powierzchniowej na zdefektowanie wnętrza kryształów jonowych - podsumowanie

Z w/w danych wynika, że w miarę zmniejszania się rozmiarów kryształitów szybko rośnie wpływ odmiennego zdefektowania powierzchniowej warstwy na zdefektowanie wnętrza ziarn danego tlenku. Stwierdzenie to wskazuje wyraźnie na konieczność podchodzenia z dużą ostrożnością do formułowania wniosków o charakterze zdefektowania tlenków i siarczków metali przejściowych w oparciu o wyniki badań materiału polikrystalicznego. Można jedynie wówczas mówić o racjonalnych wynikach badań, gdy nie różnią się one od danych uzyskanych na monokrystalicznym materiale. Z drugiej strony wydaje się bardzo mało prawdopodobne, aby wyniki badań uzyskane na grubokrystalicznym materiale, w którym rozmiary ziaren przekraczają 1 mm, były zaburzone wpływem warstwy powierzchniowej. W literaturze istnieje jednak wiele wyników badań uzyskanych na materiałach bardzo drobno-krystalicznych, które mogą budzić poważne zastrzeżenia. W związku z tym zachodzi pilna potrzeba prowadzenia dalszych prac zmierzających do stworzenia podstaw teoretycznych, umożliwiających szacowanie dla danego materiału polikrystalicznego krytycznej grubości ziaren, powyżej której pomijać można wpływ warstwy powierzchniowej na zdefektowanie wnętrza kryształitów.

KONIEC