

Энергия дефектов нестехиометрии

Концентрация дефектов нестехиометрии зависит от температуры и парциального давления следующим образом

$$x_i = p_i^{\pm l/m} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{defect}}{RT}\right)$$

Энергию образования дефектов можно определить

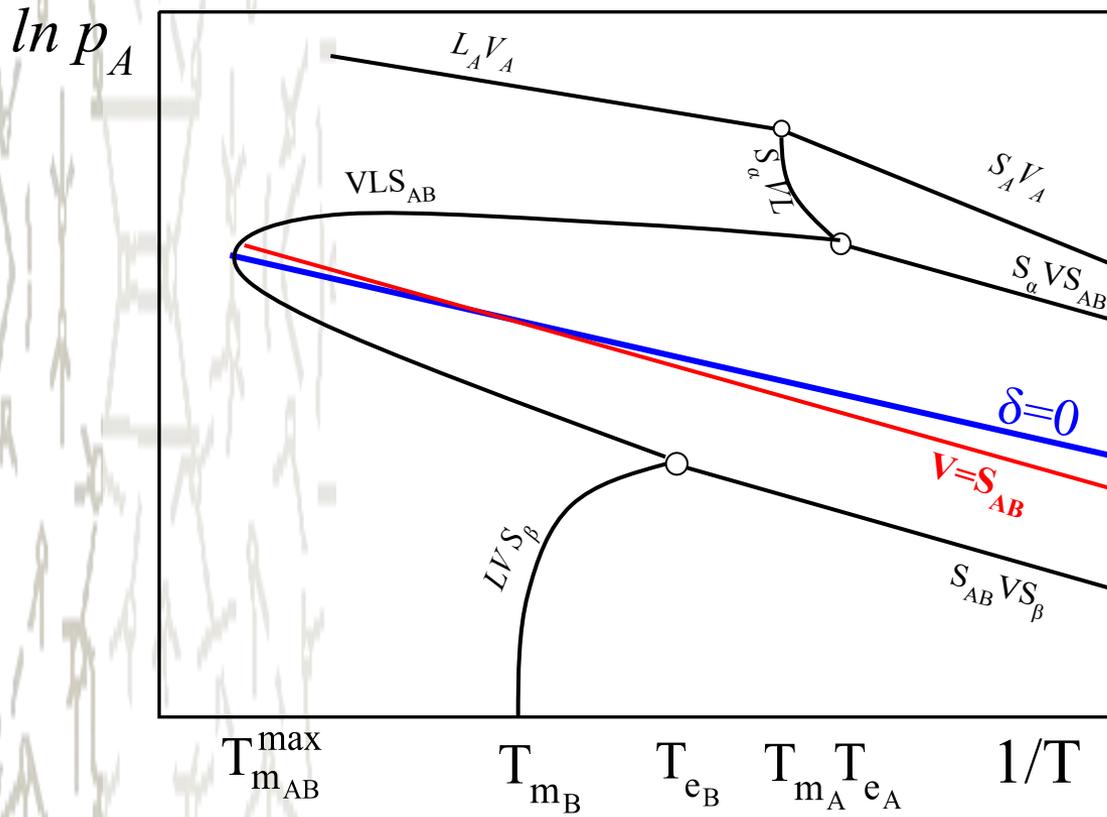
- Расчетным методом, используя табличные значения термодинамических функций
- Исходя из экспериментальных данных о нестехиометрии, электрической проводимости, калориметрических эффектов, и других структурно-чувствительных к нестехиометрии свойствах твердой фазы нестехиометрического соединения

Определение ΔH_{defect} , исходя из $\Delta H_{\text{AB}}^{\text{of}}$

Я.Л. Хариф

Допущения:

- на p_i - T -х диаграмме линия $S_{AB} = V$ близка к линии $\delta = 0$
- валовый состав АВ отвечает стехиометрии $x_A = x_B$
- При растворении собственных компонентов А и В в кристалле АВ образуется по одному типу преобладающих дефектов

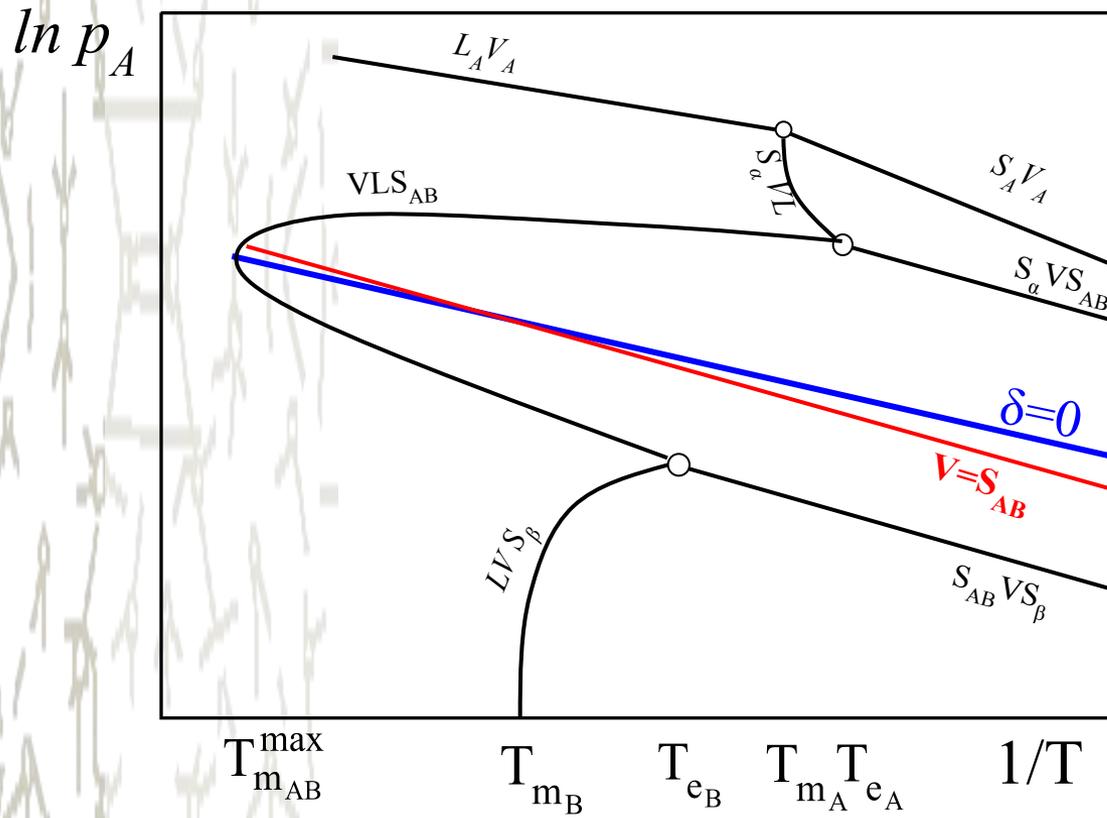


$$x_A = K_A \cdot p_A^{1/m}$$

$$x_B = K_B \cdot p_{B_2}^{1/n}$$

Определение ΔH_{defect} , исходя из $\Delta H_{\text{AB}}^{\text{of}}$

Я.Л. Хариф



В условиях конгруэнтной сублимации

$$p_A = 2p_{B_2}$$

Диссоциация АВ описывается уравнением

$$K_{AB} = p_A \cdot p_{B_2}^{1/2}$$

Выражаем p_A через K_{AB}

$$p_A = 2^{1/3} \cdot K_{AB}^{2/3}$$

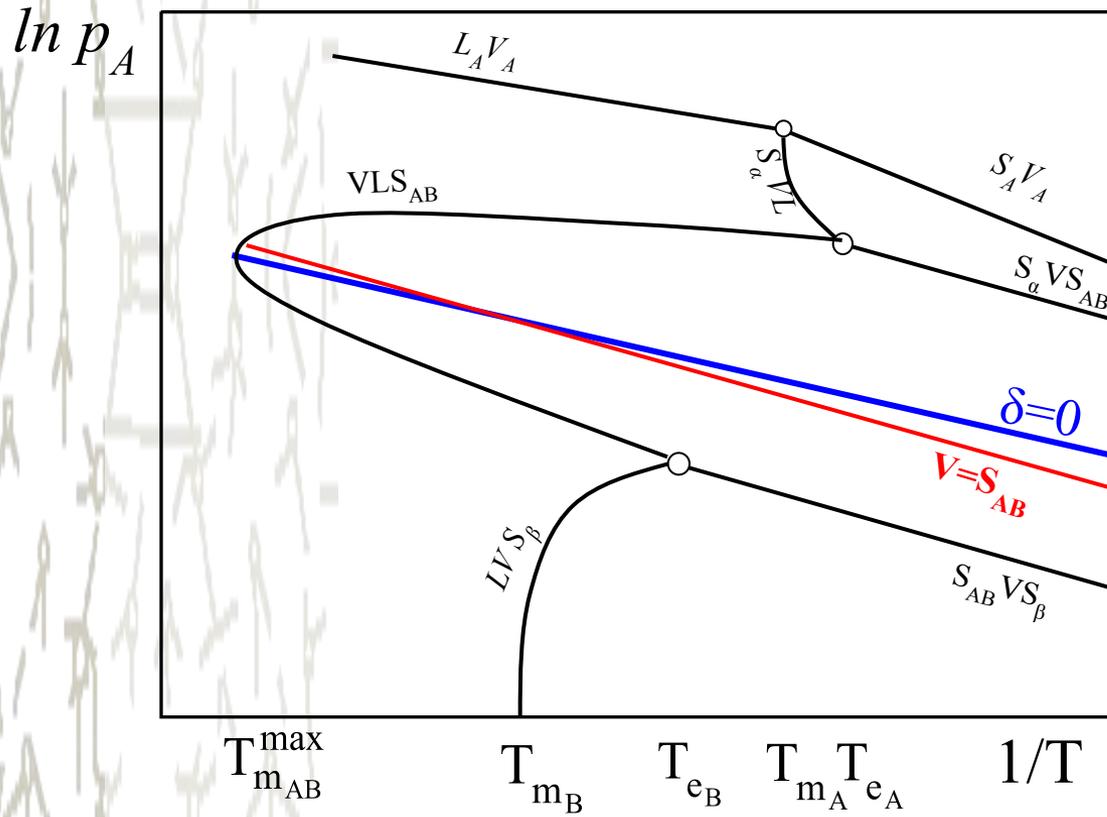
Тогда концентрации компонентов А и В

$$x_A = K_A \cdot \left(2^{1/3} \cdot K_{AB}^{2/3} \right)^{1/m}$$

$$x_B = K_B \cdot \left(2^{-2/3} K_{AB}^{2/3} \right)^{1/n}$$

Определение ΔH_{defect} , исходя из ΔH_{AB}^{0f}

Я.Л. Хариф



В условиях конгруэнтной сублимации

$$K_A \cdot \left(2^{1/3} \cdot K_{AB}^{2/3} \right)^{1/m} = K_B \cdot \left(2^{-2/3} K_{AB}^{2/3} \right)^{1/n}$$

Тогда

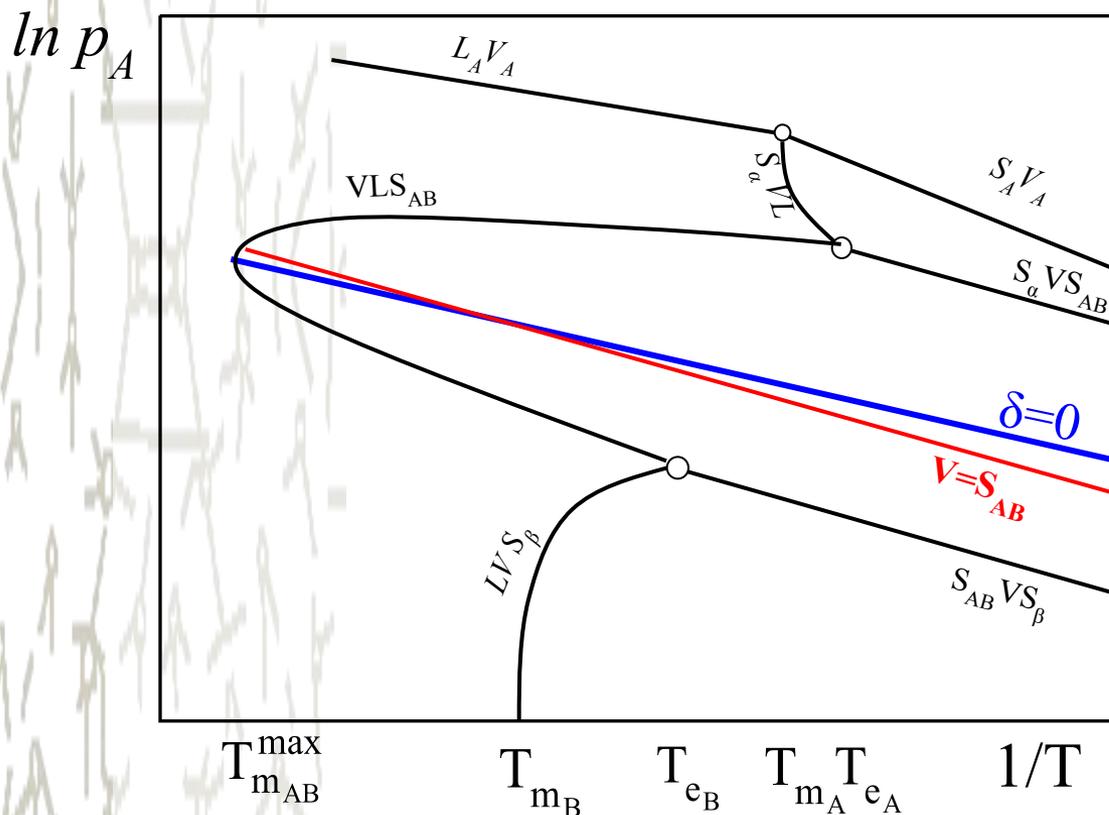
$$K_A = K_B \cdot \left(2^{\frac{-2m-n}{3mn}} \cdot K_{AB}^{\frac{2(m-n)}{3mn}} \right)$$

Логарифмируем

$$\ln K_A = \ln K_B - \frac{2m+n}{3mn} \ln 2 + \frac{2(m-n)}{3mn} \ln K_{AB}$$

Определение ΔH_{defect} , исходя из ΔH_{AB}^0

Я.Л. Хариф



При дифференцировании по температуре получаем

$$\frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{d \ln K_B}{dT} + \frac{2(m-n)}{3mn} \frac{d \ln K_{AB}}{dT}$$

С учетом того, что

$$\frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Получаем

$$\Delta H_A^0 = \Delta H_B^0 + \frac{2(m-n)}{3mn} \Delta H_{AB}^0$$

Определение ΔH_{defect} , исходя из $\Delta H_{AB}^{\text{of}}$

Я.Л. Хариф

$$\Delta H_A^0 = \Delta H_B^0 + \frac{2(m-n)}{3mn} \Delta H_{AB}^0$$

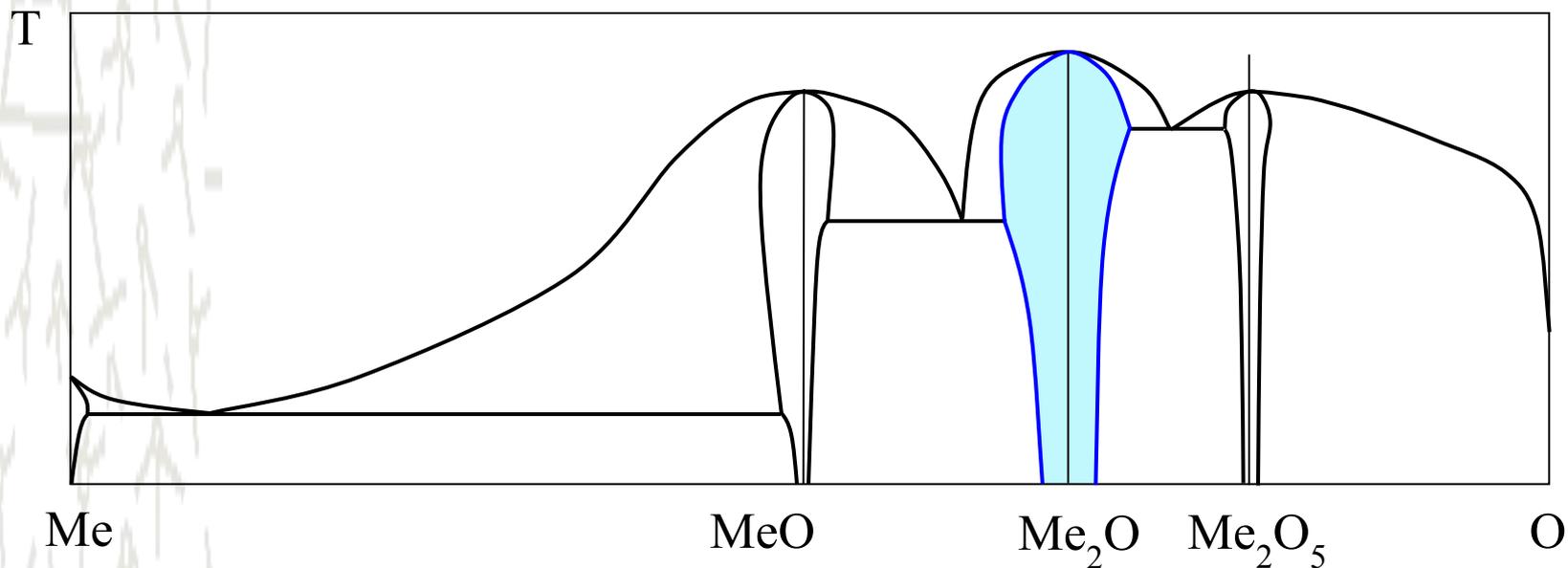
Для того, чтобы определить стандартную энтальпию образования дефектов на основе компонента А (ΔH_A^0) в кристалле АВ необходимо знать

- стандартную энтальпию образования дефектов на основе компонента В (ΔH_B^0)
- стандартную энтальпию диссоциации соединения АВ – (ΔH_{AB}^0)
- механизм образования обоих типов дефектов (параметры n и m)

Связь энергии образования дефектов с интегральными термодинамическими свойствами веществ (П.Кофстад)

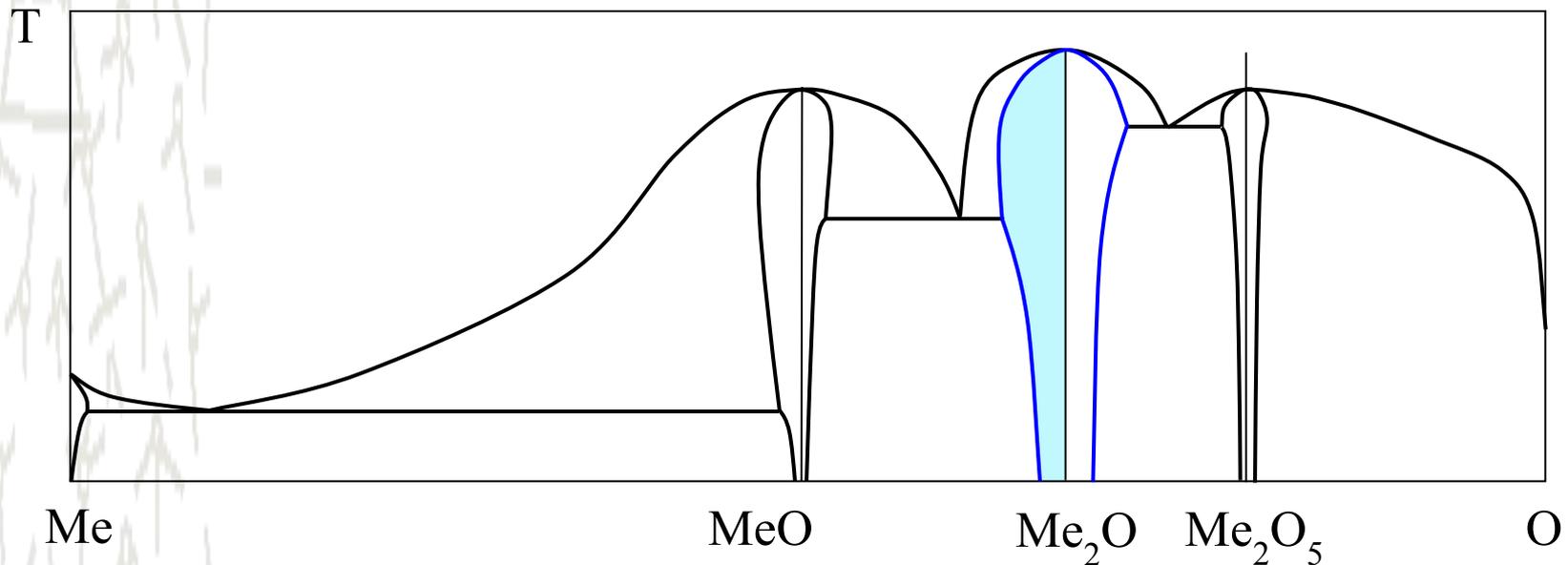
Метод расчета энергии образования дефектов, который основан на известных данных о

- ширине области гомогенности нестехиометрической фазы
- энтальпиях образования сопредельных с анализируемой фазой



Связь энергии образования дефектов с интегральными термодинамическими свойствами веществ (П.Кофстад)

При растворении сверхстехиометрического металла в MeO_2 протекает следующая реакция

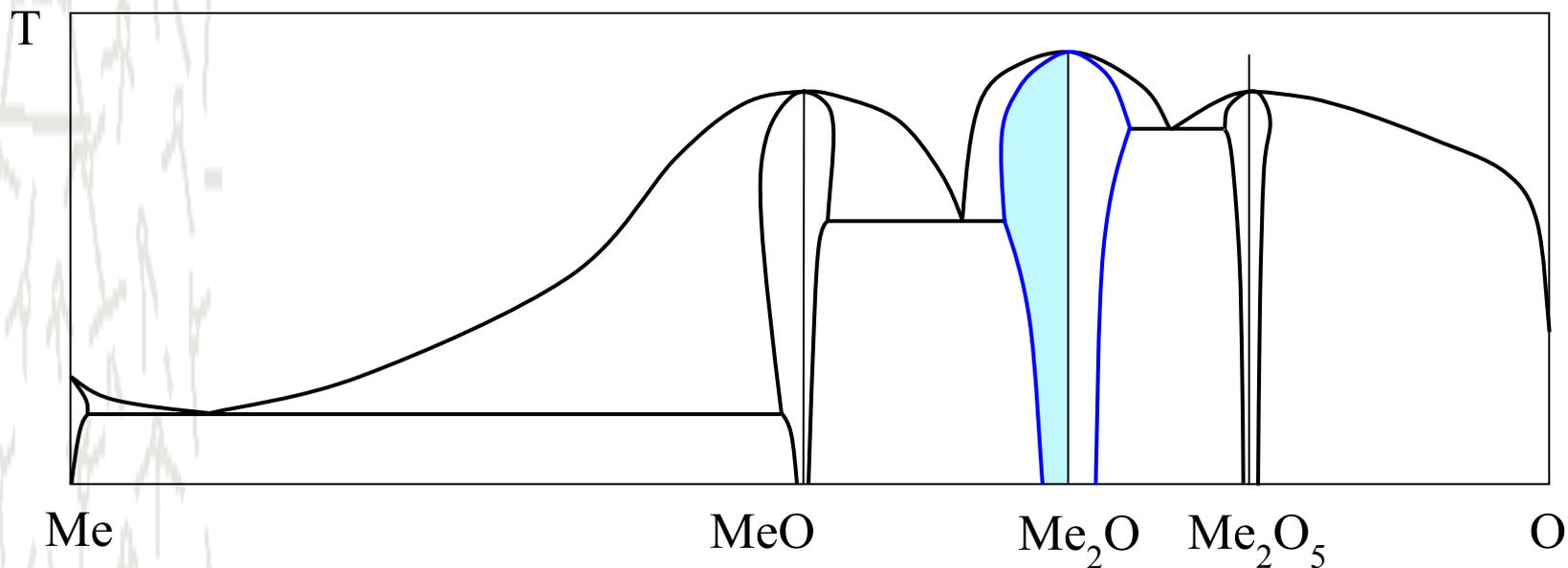


Связь энергии образования дефектов с интегральными термодинамическими свойствами веществ (П.Кофстад)

С учетом электронейтральности кристалла $q \cdot [Me_i^q] = n$

$$K_{Me_i^q} = [Me_i^q]^{q+1} \cdot q^q \cdot p_{O_2}$$

После логарифмирования имеем $\ln K_{Me_i^q} = (q+1) \ln [Me_i^q] + q \ln q + \ln p_{O_2}$



Связь энергии образования дефектов с интегральными термодинамическими свойствами веществ (П.Кофстад)

С учетом электронейтральности кристалла $q \cdot [Me_i^q] = n$

$$K_{Me_i^q} = [Me_i^q]^{q+1} \cdot q^q \cdot p_{O_2}$$

После логарифмирования имеем $\ln K_{Me_i^q} = (q+1) \ln [Me_i^q] + q \ln q + \ln p_{O_2}$

Константа равновесия связана с энергией образования дефектов соотношением

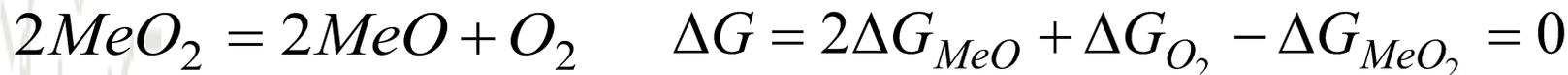
$$\ln K_{Me_i^q} = -\frac{\Delta G_{Me_i^q}}{RT} = -\frac{\Delta H_{Me_i^q}}{RT} + \frac{\Delta S_{Me_i^q}}{R}$$

$$\Delta G_{Me_i^q} = -(q+1) \cdot RT \cdot \ln [Me_i^q] - RT \cdot q \cdot \ln q - RT \cdot \ln p_{O_2}$$

Связь энергии образования дефектов с интегральными термодинамическими свойствами

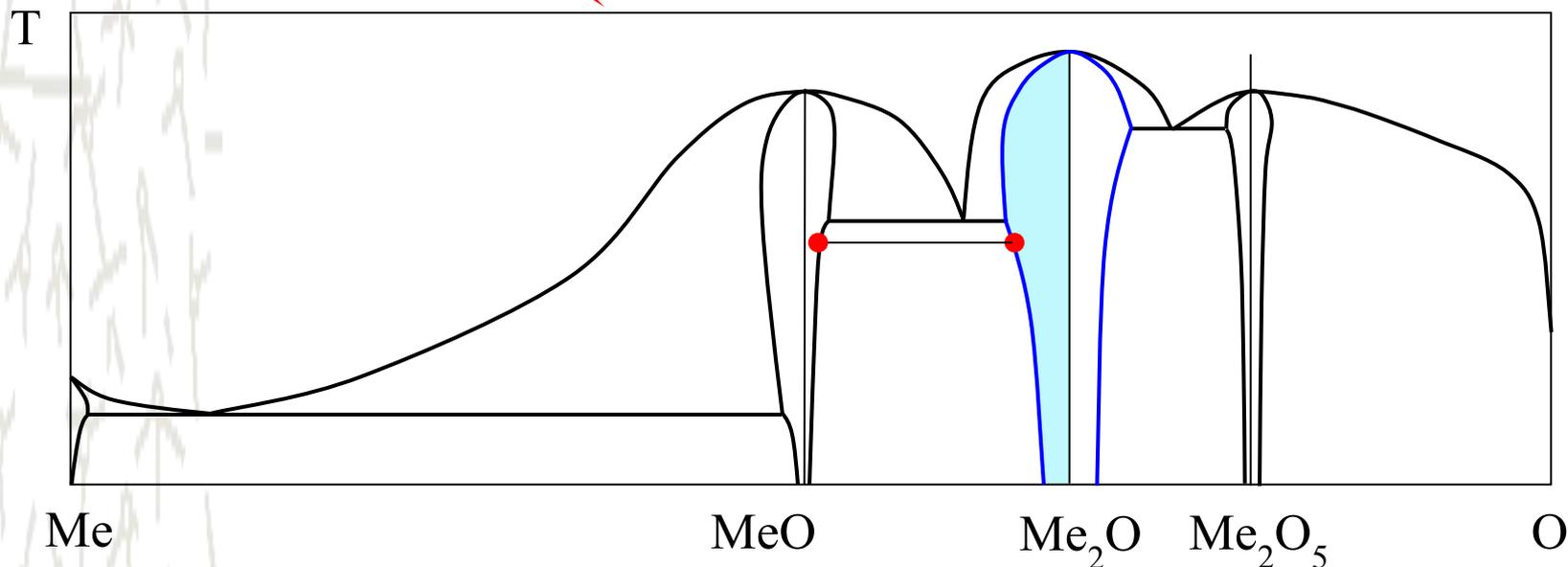
Веществ (П.Кофстад)

На границе области гомогенности устанавливается равновесие



С учетом того, что $\Delta G_{O_2} = RT \ln p_{O_2}^{Me}$ получаем

$$\ln p_{O_2}^{Me} = -2(\Delta G_{MeO} - \Delta G_{MeO_2}) / RT$$



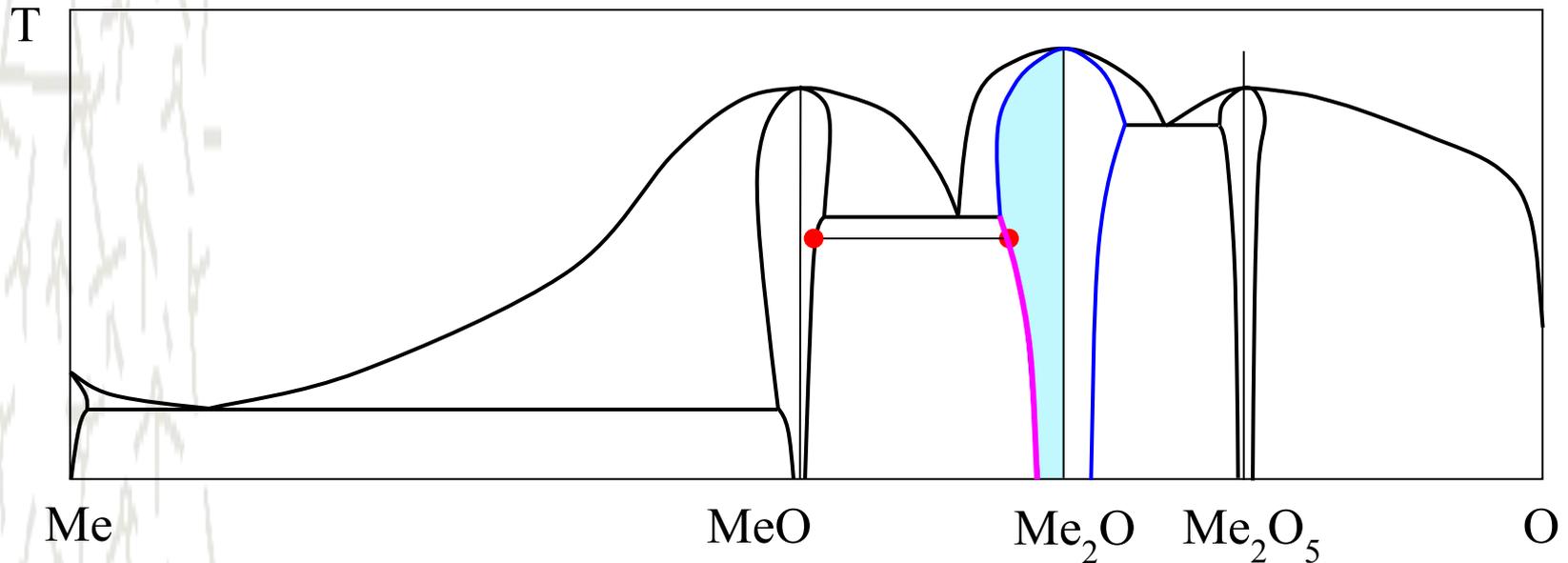
Связь энергии образования дефектов с интегральными термодинамическими свойствами

Веществ (П. Кофстад)

На границе области гомогенности предельная концентрация компонента А определяется уравнением

$$[Me_i^q] = K \exp\left(-\frac{\Delta H^m}{RT}\right) \quad \ln[Me_i^q] = A - \frac{\Delta H^m}{RT}$$

$$\Delta G_{Me_i^q} = (q-1)RT \ln[Me_i^q] - RT \ln q + R(T \ln p_{O_2} - \Delta G_{MeO_2})$$



Связь энергии образования дефектов с интегральными термодинамическими свойствами веществ (П.Кофстад)

На границе области гомогенности предельная концентрация компонента А определяется уравнением

$$[Me_i^q] = K \exp\left(-\frac{\Delta H^m}{RT}\right) \quad \ln[Me_i^q] = A - \frac{\Delta H^m}{RT}$$

$$\Delta G_{Me_i^q} = -(q+1)ART - (q+1)\Delta H^m - RT \cdot q \cdot \ln q + 2(\Delta G_{MeO} - \Delta G_{MeO_2})$$

Перейдем от свободной энергии Гиббса к энтальпийным и энтропийным компонентам с учетом следующего преобразования

$$\begin{aligned} \Delta G_{MeO} - \Delta G_{MeO_2} &= \Delta H_{MeO} - \Delta H_{MeO_2} - T\Delta S_{MeO} + T\Delta S_{MeO_2} = \\ &= \Delta H_{MeO \rightarrow MeO_2} - T\Delta S_{MeO \rightarrow MeO_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{Me_i^q} &= -(q+1)A \cdot RT - (q+1)\Delta H^m - RT \cdot q \cdot \ln q + \\ &+ 2(\Delta H_{MeO \rightarrow MeO_2} - T\Delta S_{MeO \rightarrow MeO_2}) \end{aligned}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $x_i = f(T)_{p_i = \text{const}}$

Допустим, что в бинарном кристалле АВ при растворении сверхстехиометрического компонента А образуются вакансии в подрешетке В.



Частное условие электронейтральности в области избытка компонента А имеет вид: $q \cdot [V_B^{q\bullet}] = n$

Тогда $K_{V_B^{q\bullet}} = [V_B^{q\bullet}]^{q+1} \cdot q^q \cdot p_{B_2}^{1/2}$ После логарифмирования

$$\ln K_{V_B^{q\bullet}} = -\frac{\Delta G_{V_B^{q\bullet}}}{RT} = (q+1) \ln [V_B^{q\bullet}] + q \ln q + 1/2 \ln p_{B_2}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $x_i = f(T)_{p_i = const}$

Дифференцируем по $1/T$ при фиксированном давлении пара компонента В ($p_{B_2} = const$)

$$(q + 1) \frac{\partial \ln[V_B^{q\bullet}]}{\partial(1/T)} = - \frac{\Delta H_{V_B^{q\bullet}}}{R}$$

$$\ln K_{V_B^{q\bullet}} = - \frac{\Delta G_{V_B^{q\bullet}}}{RT} = (q + 1) \ln[V_B^{q\bullet}] + q \ln q + 1/2 \ln p_{B_2}$$

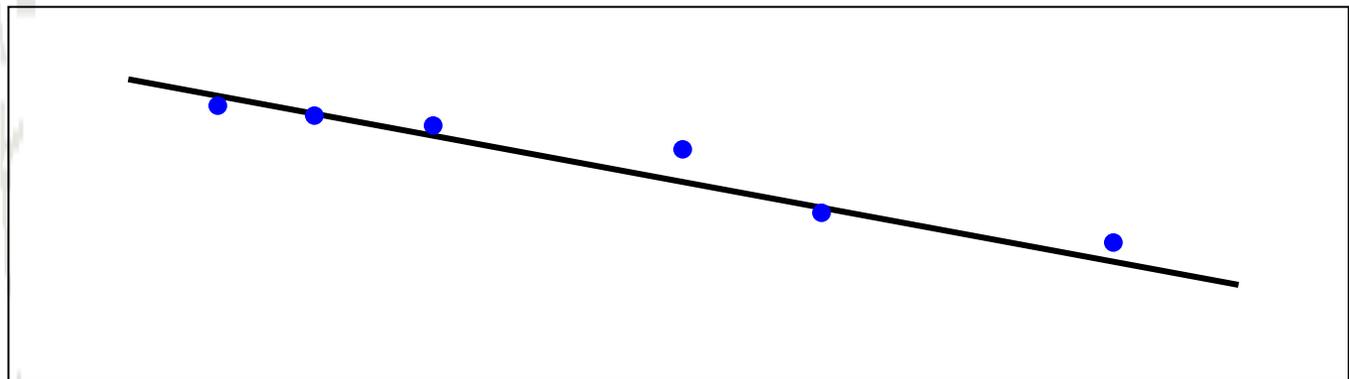
Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $x_i = f(T)_{p_i = \text{const}}$

Дифференцируем по $1/T$ при фиксированном давлении пара компонента В ($p_{B_2} = \text{const}$)

$$(q+1) \frac{\partial \ln[V_B^{q\bullet}]}{\partial(1/T)} = - \frac{\Delta H_{V_B^{q\bullet}}}{R}$$

$\ln[V_B^{q\bullet}]$



$1/T$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Калориметрический метод

$$x_i = p_i^{\pm l/m} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{defect}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{defect}}{RT}\right)$$

l – сумма стехиометрических коэффициентов исходных веществ

m – сумма стехиометрических коэффициентов продуктов реакции

Метод применим, если в уравнении, описывающем концентрацию сверхстехиометрического компонента показатель степени при давлении близок к нулю

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Калориметрический метод

Суть метода состоит в следующем:

- При температуре синтеза на образования дефектов в стехиометрическом кристалле расходуется тепло в размере

$$\Delta H = x_i^{(1)} \cdot \Delta H_{\text{дефект}}$$

где $x_i^{(1)}$ – мольная доля избыточного компонента в условиях синтеза

- При последующем отжиге кристалла тепло из него выделяется в соответствии с выражением

$$Q = (x_i^{(1)} - x_i^{(2)}) \cdot \Delta H_{\text{дефект}}$$

где $x_i^{(2)}$ – мольная доля избыточного компонента в условиях отжига

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Калориметрический метод

- Необходимо экспериментально подобрать такие условия, чтобы $x_i^{(1)} \gg x_i^{(2)}$, тогда

$$Q = x_i^{(1)} \cdot \Delta H_{\text{дефект}}$$

- При последующем отжиге кристалла тепло из него выделяется в соответствии с выражением

$$Q = (x_i^{(1)} - x_i^{(2)}) \cdot \Delta H_{\text{дефект}}$$

где $x_i^{(2)}$ – мольная доля избыточного компонента в условиях отжига

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Калориметрический метод

- Необходимо экспериментально подобрать такие условия, чтобы $x_i^{(1)} \gg x_i^{(2)}$, тогда

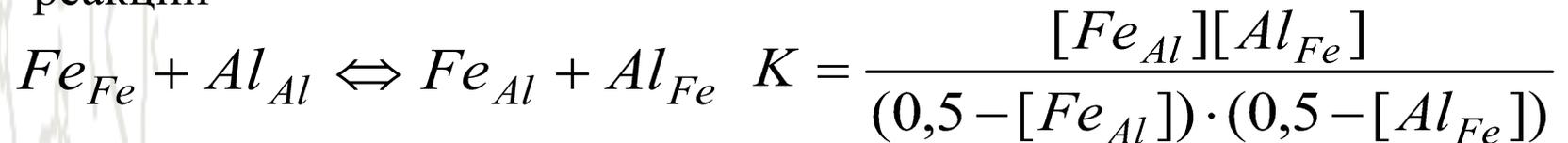
$$Q = x_i^{(1)} \cdot \Delta H_{\text{дефект}}$$

- Из калориметрических измерений находим Q и рассчитываем энтальпию образования 1 моля дефектов

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Калориметрический метод Ю.Д.Третьяков (FeAl)

В интерметаллиде FeAl образуются антиструктурные дефекты по реакции



Установлено, что $[Fe_{Al}] = [Al_{Fe}] \ll 1$

Тогда
$$K = \frac{x^2}{(0,5 - x)^2} = 4x^2$$

$$x = (K/4)^{1/2} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta S_{def}}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{def}}{2RT}\right)$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Калориметрический метод
Ю.Д.Третьяков (FeAl)

$$x = (K/4)^{1/2} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta S_{def}}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{def}}{2RT}\right)$$

Экспериментально определяемая теплота связана с энтальпией дефектов уравнением

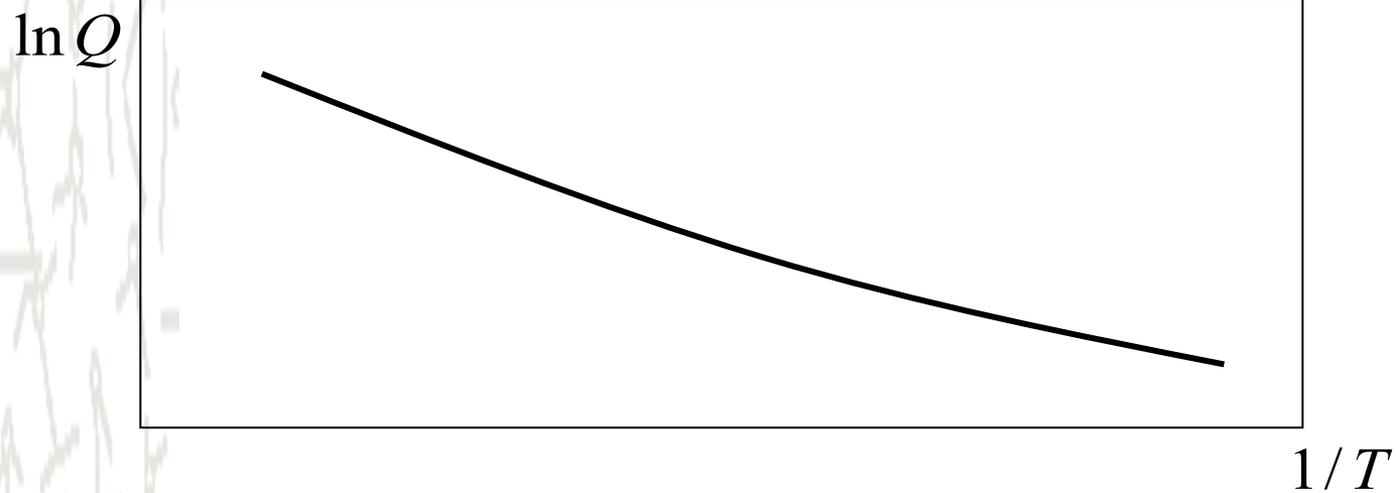
$$Q = \frac{1}{2} \Delta H_{def} \exp\left(\frac{\Delta S_{def}}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{def}}{2RT}\right)$$

При фактическом постоянстве энтропии с изменением температуры

$$\ln Q = \ln\left(\frac{1}{2} \Delta H_{def}\right) + \frac{\Delta S_{def}}{2R} - \frac{\Delta H_{def}}{2RT} = A - \frac{\Delta H_{def}}{2RT}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Калориметрический метод
Ю.Д.Третьяков (FeAl)



$$\ln Q = \ln\left(\frac{1}{2} \Delta H_{def}\right) + \frac{\Delta S_{def}}{2R} - \frac{\Delta H_{def}}{2RT} = A - \frac{\Delta H_{def}}{2RT}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $\sigma = f(T, p_i)$

Пусть в бинарном кристалле АВ при растворении сверхстехиометрического компонента А образуются вакансии в подрешетке В.



Частное условие электронейтральности в области избытка компонента А имеет вид: $q \cdot [V_B^{q\bullet}] = n$

Тогда
$$K_{V_B^{q\bullet}} = q^{-1} \cdot n^{q+1} \cdot p_{B_2}^{1/2}$$

$$n = q^{1/(q+1)} K_{V_B^{q\bullet}}^{1/(q+1)} p_{B_2}^{-\frac{1}{2(q+1)}}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $\sigma = f(T, p_i)$

Электронная проводимость кристалла связана с концентрацией электронов соотношением

$$\sigma = n \cdot \mu_e \cdot e$$

где n - концентрация электронов, μ_e - электрическая подвижность, e - заряд электрона.

$$n = q^{1/(q+1)} K_{V_B^q}^{1/(q+1)} p_{B_2}^{-\frac{1}{2(q+1)}}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $\sigma = f(T, p_i)$

Электронная проводимость кристалла связана с концентрацией электронов соотношением

$$\sigma = n \cdot \mu_e \cdot e$$

где n - концентрация электронов, μ_e - электрическая подвижность, e - заряд электрона.

$$\sigma = \mu_e \cdot e \cdot q^{1/(q+1)} K_{V_B^q}^{1/(q+1)} p_{B_2}^{-\frac{1}{2(q+1)}}$$

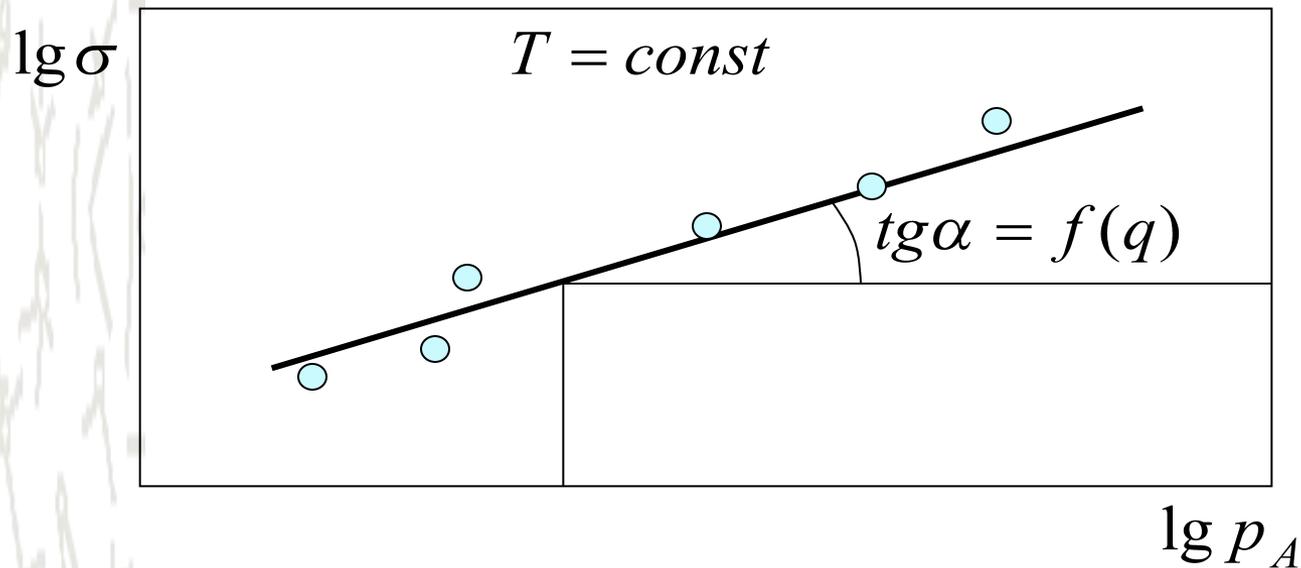
При фиксированной температуре

$$\sigma = K_T \cdot p_{B_2}^{-\frac{1}{2(q+1)}}$$

$$\ln \sigma = \ln K_T - \frac{1}{2(q+1)} \ln p_{B_2}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $\sigma = f(T, p_i)$



$$\sigma = K_T \cdot p_{B_2}^{-\frac{1}{2(q+1)}}$$

$$\ln \sigma = \ln K_T - \frac{1}{2(q+1)} \ln p_{B_2}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $\sigma = f(T, p_i)$

$$\sigma = \mu_e \cdot e \cdot q^{1/(q+1)} K_{V_B^q}^{1/(q+1)} P_{B_2}^{-\frac{1}{2(q+1)}}$$

При фиксированном парциальном давлении пара компонента В имеем

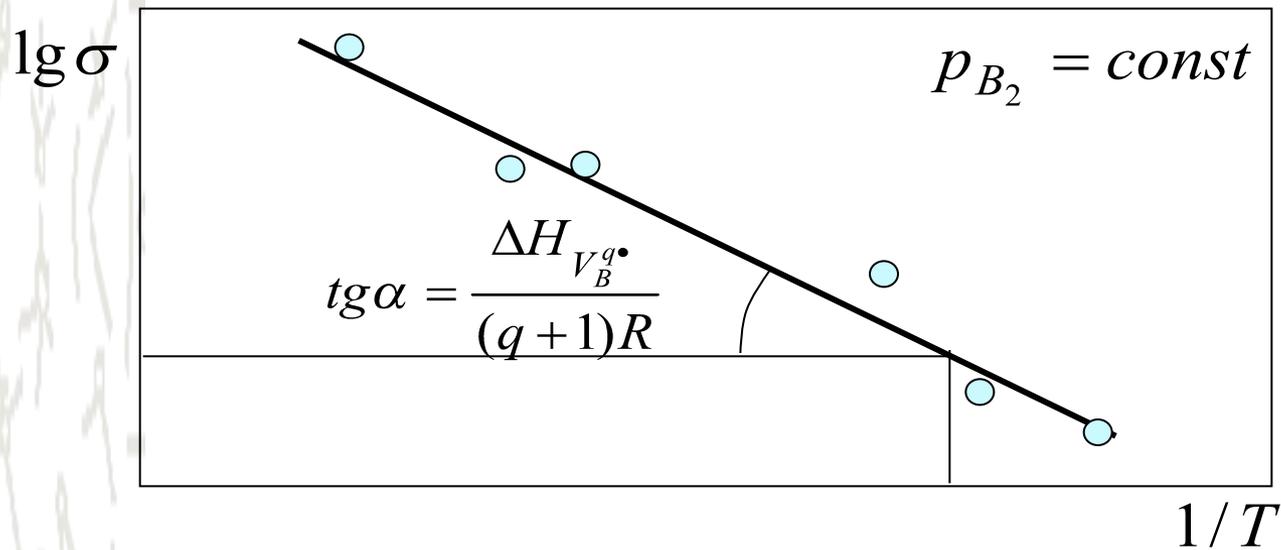
$$\sigma = K_P \cdot K_{V_B^q}^{1/(q+1)} \quad \ln \sigma = \ln K_P + \frac{1}{(q+1)} \ln K_{V_B^q}^{1/(q+1)}$$

Выражая константу дефектообразования через термодимические величины, имеем

$$\ln \sigma = \ln K_P + \frac{\Delta S_{V_B^q} \cdot \Delta H_{V_B^q} \cdot \Delta H_{V_B^q}}{(q+1)(qR+1)(qT+1)RT}$$

Экспериментальные методы определения энергетики дефектов нестехиометрии

Метод, основанный на анализе зависимости $\sigma = f(T, p_i)$



$$\ln \sigma = const - \frac{\Delta H_{V_B^{q\bullet}}}{(q+1)RT}$$