

Sai hỏng hóa học trong oxit

kim loại

**(The defect chemistry of metal
oxides)**

Các tính chất liên quan đến sai hỏng defect

◆ **Tính chất về cấu trúc:** liên quan đến tính hoàn hảo của tinh thể

◆ **Tính chất điện:** liên quan đến trạng thái của defect trong cấu trúc vùng dẫn

◆ **Tính chất hóa học:** liên quan đến thế hóa học của defect, defect tham gia như thế nào trong các phản ứng hóa học

◆ **Tính tán xạ:** liên quan đến việc tương tác của defect với các phần tử (như phonon, photon, electron, positron,...)

◆ **Tính nhiệt động:** liên quan đến sự hình thành enthalpy, entropy, sự tương tác năng lượng, sự chuyển đổi năng lượng.

Các loại sai hỏng trong vật liệu rắn

- ◆ Sai hỏng điểm
- ◆ Sai hỏng đường
- ◆ Sai hỏng mặt
- ◆ Sai hỏng khối

I. Sai hỏng điểm (0 chiều): là sai hỏng xuất hiện tại 1 điểm trong tinh thể, gồm có 2 loại:

- ◆ Sai hỏng nội tại (intrinsic defects)
- ◆ Sai hỏng do tạp chất (extrinsic defects)

1. Sai hỏng nội tại

- **Nút khuyết (Vacancy)**

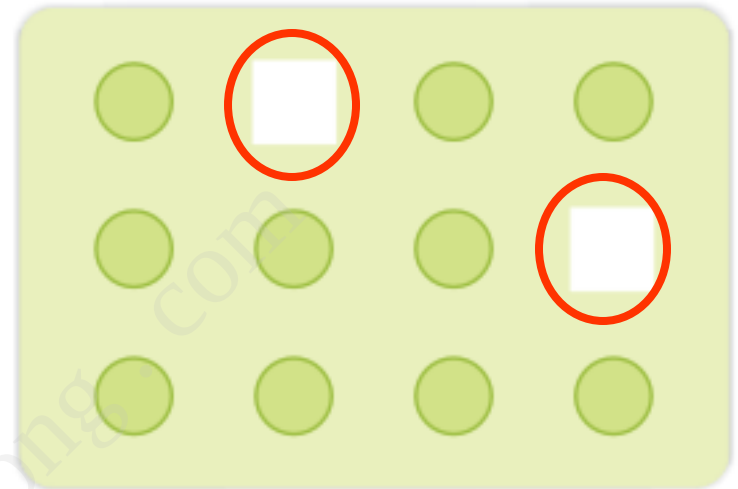


Fig. 1.23: Vacancy defects

- **Tự xen kẽ (Interstitial)**

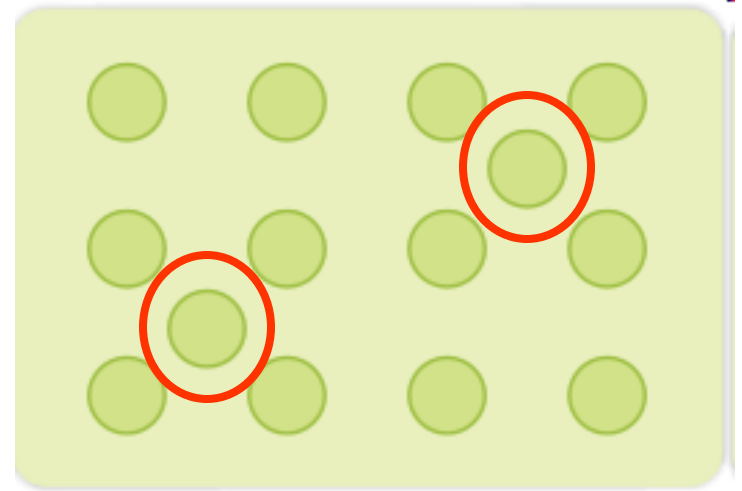
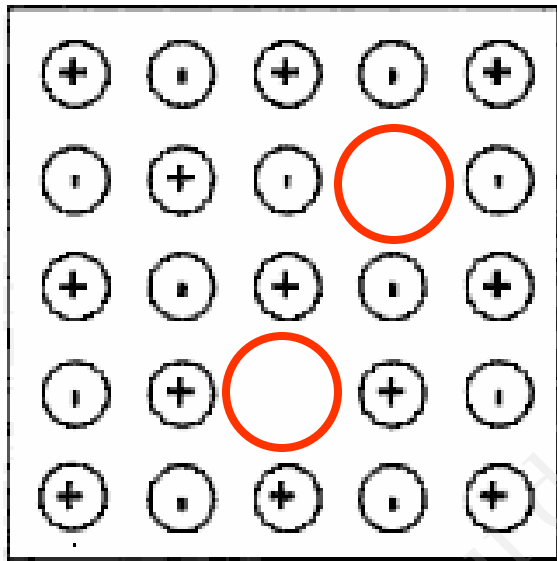


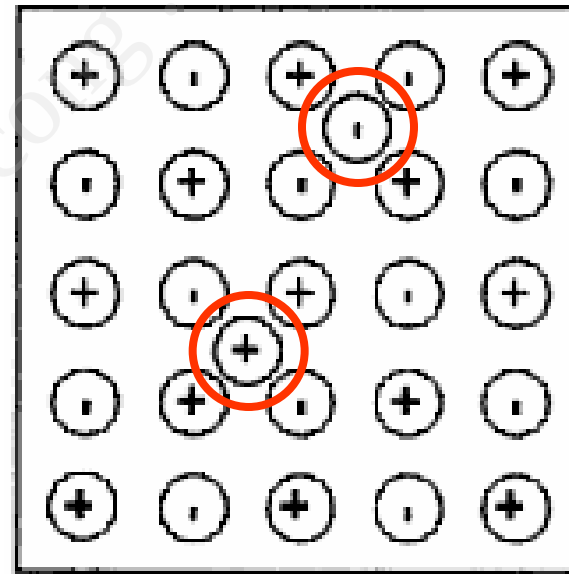
Fig. 1.24: Interstitial defects

Trong sai hỏng nội tại có hai loại

a. Sai hỏng Schottky: là nút khuyết (hay 1 cặp nút khuyết) trong chất ion

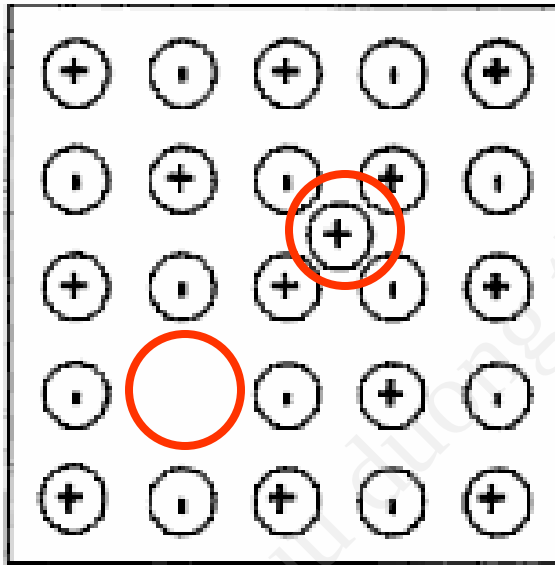


Sai hỏng Schottky: gồm
1 cặp nút khuyết

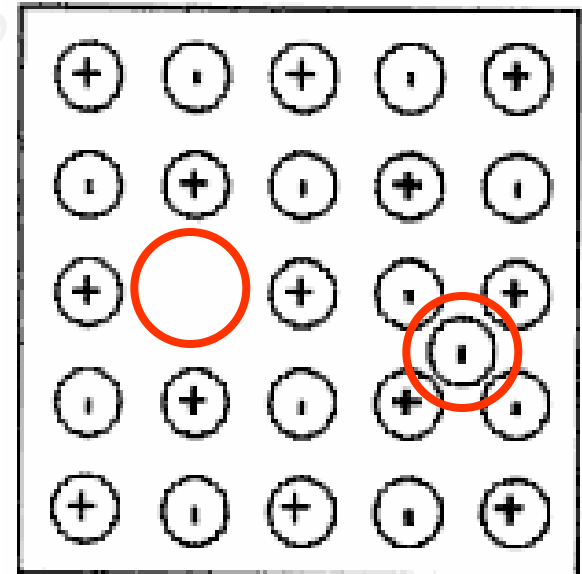


Sai hỏng Anti-schottky:
gồm ion xen kẽ trong
tinh thể

b. Sai hỏng Frenkel: là 1 cặp lỗ trống và 1 nguyên tử xen kẽ được tạo ra khi 1 ion di chuyển vào vị trí xen kẽ để lại nút khuyết.



Sai hỏng Frenkel: nguyên tử xen kẽ là ion dương



Sai hỏng Anti-Frenkel: nguyên tử xen kẽ là ion âm

Thực tế cho thấy sai hỏng Frenkel (ion dương đi vào vị trí xen kẽ) phổ biến hơn sai hỏng anti-Frenkel (ion âm đi vào vị trí xen kẽ). Ion dương có kích thước nhỏ hơn ion âm do đó dễ dung hợp hơn ở các vị trí khoảng trống giữa các nút mạng

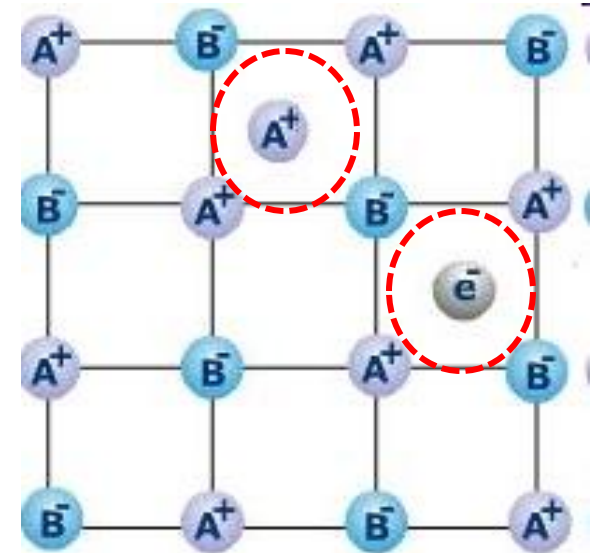
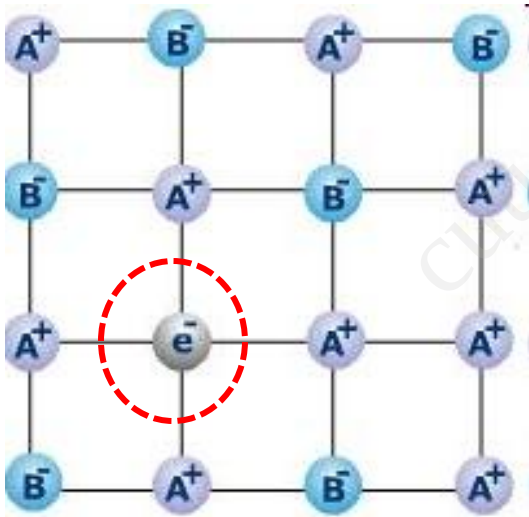
Sai hỏng do sự không hợp thức (non-stoichiometric defects)

- Thừa kim loại (Metal excess defect)
- Thiếu kim loại (Metal deficient defect)
- Thừa oxy trong hợp chất oxit (Oxygen deficient oxides)
- Thiếu oxy trong hợp chất oxit (Oxygen excess oxides)

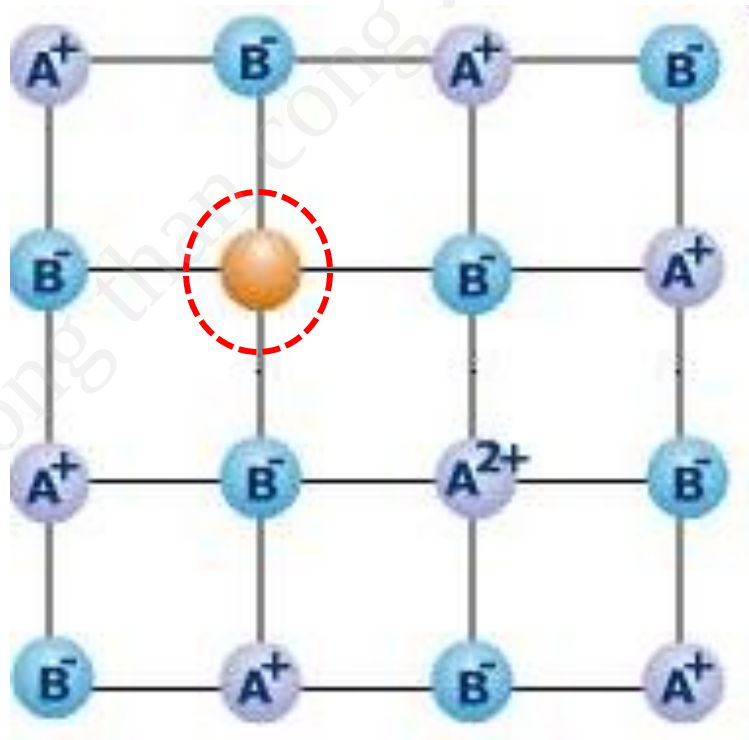
Thừa kim loại:

♦ do nút khuyết của ion âm (thường đối với halogen kim loại kiềm NaCl, KCl,...)

♦ do sự dư ion dương trong vị trí xen kẽ



Thiếu kim loại: do thiếu 1 ion dương hoặc sự hiện diện của 1 ion dương có hóa trị lớn hơn



◆ Thừa oxy trong hợp chất oxit

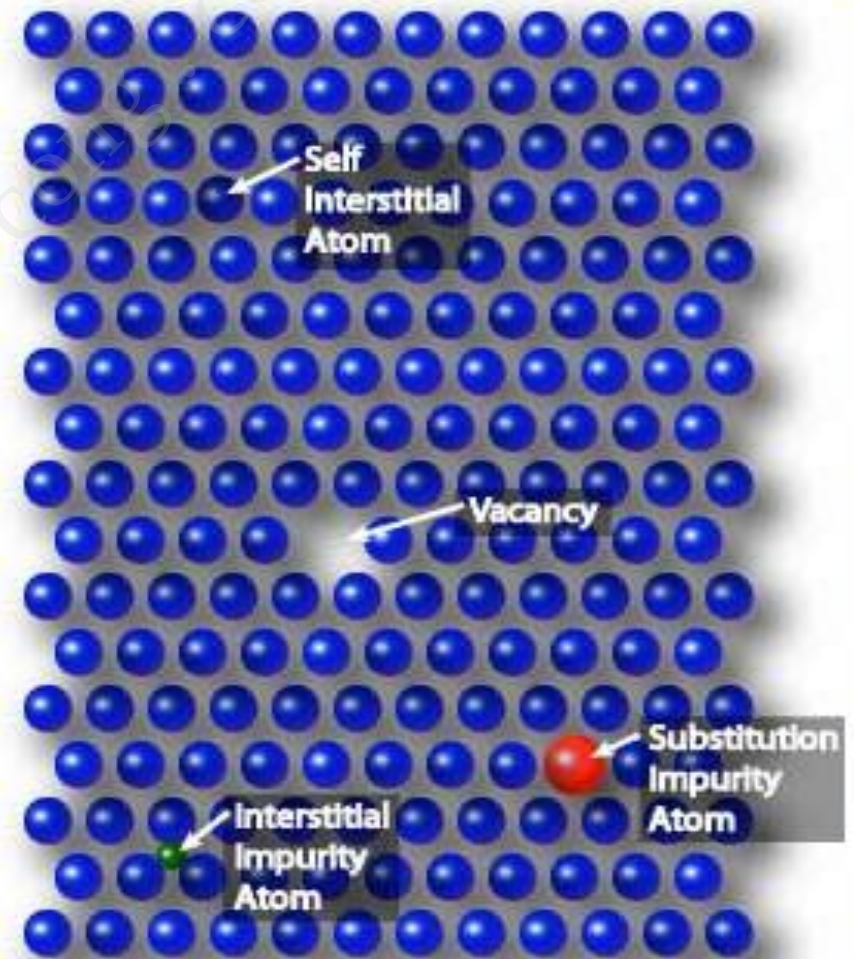
Do sự có mặt của oxy tại các vị trí xen kẽ.

◆ Thiếu oxy trong hợp chất oxit

Do sự tồn tại nút khuyết oxy

Tạp chất (impurity defects)

- Xen kẽ bởi nguyên tử tạp chất
- Thay thế



Tạp chất

Tất cả các chất rắn đều có lẫn tạp chất. Tạp chất có thể do sẵn có trong tinh thể, hoặc do chủ động đưa vào để làm thay đổi tính chất của vật liệu.

Ví dụ: sắt chứa một lượng nhỏ carbon đưa vào sẽ trở nên cứng hơn. Khi pha tạp B hoặc P vào Silic sẽ làm cho Silic trở thành loại p hoặc loại n.

Hợp kim là hỗn hợp có chủ định với thành phần gồm nhiều kim loại làm thay đổi các tính chất của kim loại.

Hòa tan rắn: (Solid solutions)

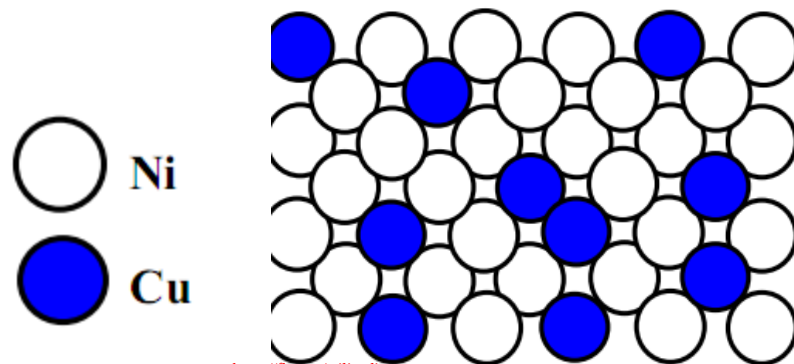
Hòa tan rắn thay thế (Substitutional Solid Solutions)

Hòa tan rắn xen kẽ (Interstitial Solid Solutions)

Hòa tan rắn thay thế

- 1) **Kích thước** nguyên tử: sai khác về bán kính nguyên tử của chất nền và chất hòa tan khoảng $\sim 15\%$.
- 2) **Cấu trúc tinh thể** chất hòa tan và chất nền giống nhau
- 3) **Độ âm điện** của chất hòa tan và chất nền xấp xỉ nhau (nếu không các pha kim loại trung gian intermetallic sẽ được tạo thành)
- 4) Sự hoà tan lớn nhất khi chất nền và chất hoà tan có cùng **hóa trị**.

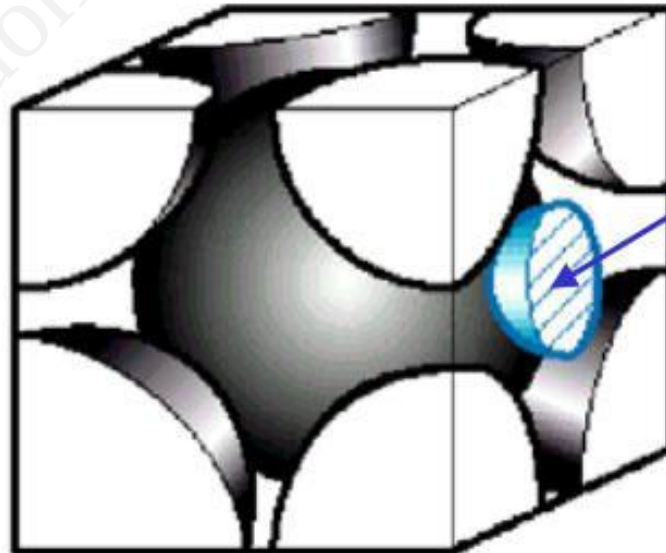
Ví dụ: Hòa tan của Cu trong Ni



Hòa tan rắn xen kẽ

Các yếu tố cho độ hòa tan lớn: Với cấu trúc FCC, BCC, HCP, các khoảng trống giữa các nguyên tử nền tương đối nhỏ $\rightarrow$ **bán kính** nguyên tử của chất hòa tan lại càng cần **nhỏ hơn nhiều** bán kính nguyên tử của chất nền. Nồng độ chất tan thường $\leq 10\%$.

Ví dụ: 2% C-Fe



*Nguyên tử C
hòa tan
trong Fe cấu
trúc BCC*

Thành phần – Nồng độ

Phần trăm khối lượng (wt.%) = khối lượng chất cần tính chia tổng khối lượng hợp kim. Đối với hệ hai thành phần, wt.% của chất 1 là:

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$$

Phần trăm nguyên tử (at.%) = số mol chất cần tính chia tổng số mol hợp kim. Đối với hệ hai thành phần, at.% của chất 1 là:

$$C'_1 = \frac{n_{m_1}}{n_{m_1} + n_{m_2}} \times 100$$

Chuyển đổi thành phần

at % $\rightarrow$ wt %

$$C_1 = \frac{C_1' A_1}{C_1' A_1 + C_2' A_2} \times 100$$

$$C_2 = \frac{C_2' A_2}{C_1' A_1 + C_2' A_2} \times 100$$

wt % $\rightarrow$ at %

$$C_1' = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

$$C_2' = \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

Tính số nút khuyết (vacancy) cân bằng được tạo thành do dao động nhiệt

$$N_v = N_s \exp \left(- \frac{Q_v}{k_B T} \right)$$

N_s : số nguyên tử định vị trí tại nút mạng $N_s = \frac{N_A \rho}{A}$

k_B : hằng số Boltzman

Q_v : năng lượng hình thành nút khuyết trong tinh thể

T : nhiệt độ

Ví dụ: Tính số nút khuyết của Cu ở nhiệt độ phòng

$$N_v = N_s \exp \left(- \frac{Q_v}{k_B T} \right)$$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$T = 27^\circ \text{ C} + 273 = 300 \text{ K}$$

$$Q_v = 0.9 \text{ eV/ngt}$$

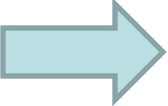
$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ ngt/mol}$$

$$\rho = 8.4 \text{ g/cm}^3$$

$$A_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ g/mol}$$

$$k_B T = 0.026 \text{ eV}$$

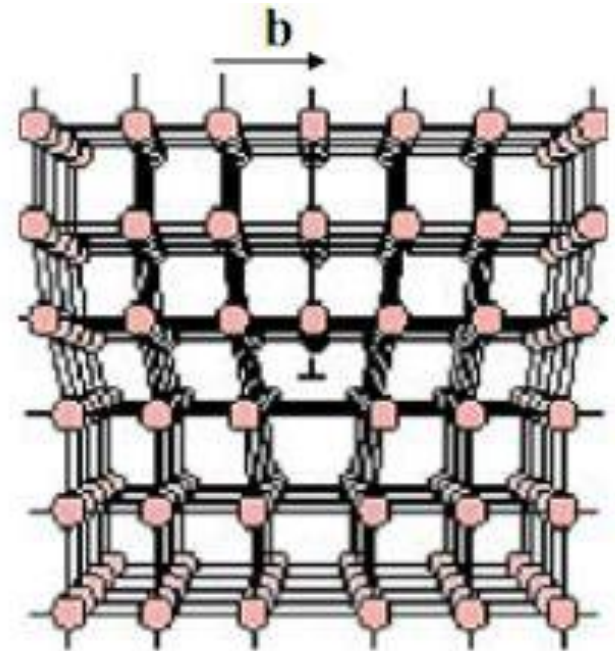
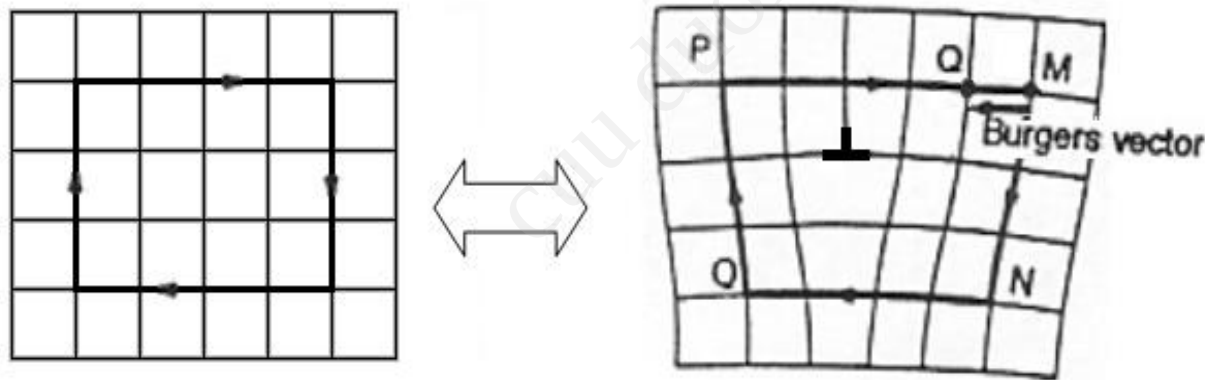
$$N_s = \frac{N_A \rho}{A}$$
$$= 8 \times 10^{22} \text{ ngt/cm}^3$$


$$N_v = 7.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$$

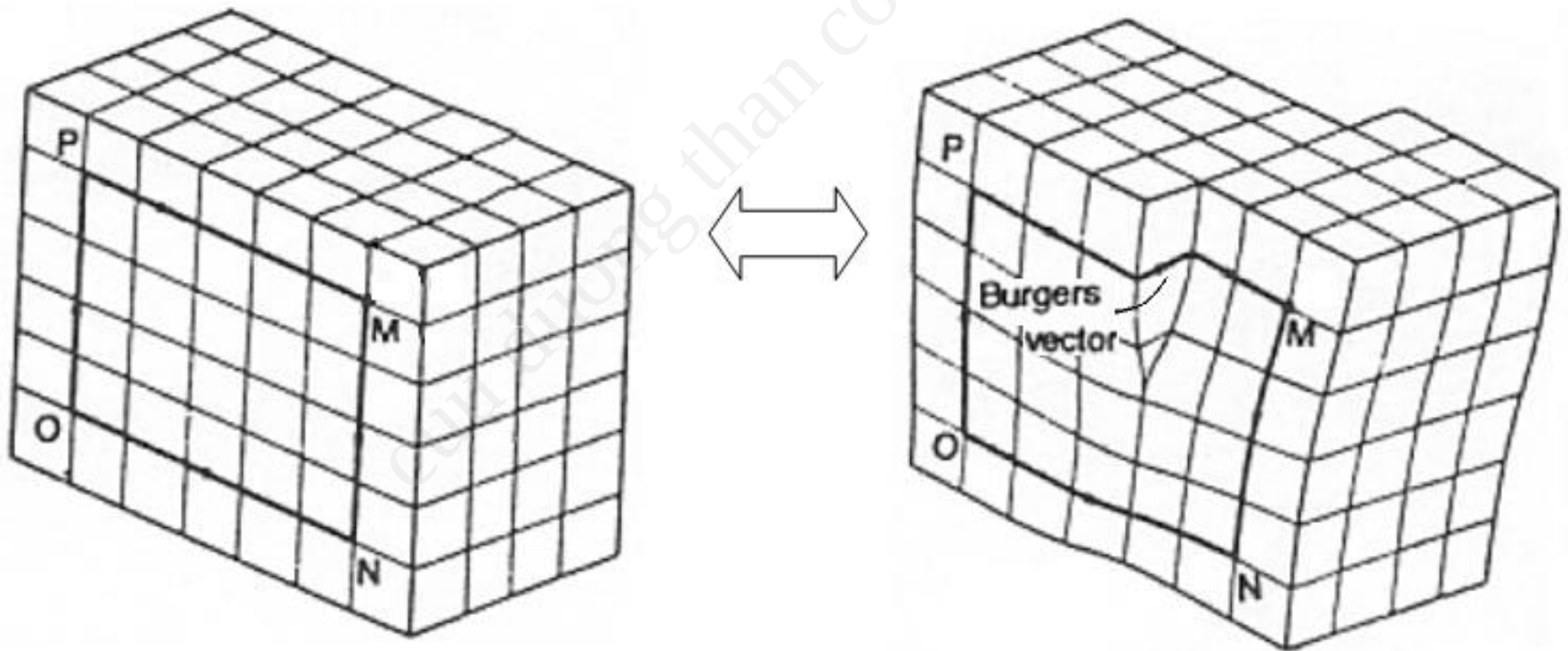
Sai hỏng đường (1 chiều)

- Lệch mạng (dislocation): có hai loại : lệch mạng biên (*edge*) và lệch mạng xoắn (*screw*)

Lệch mạng biên: do sự không liên tục của các mặt trong tinh thể giới hạn bởi đường lệch mạng. Vector Burger vuông góc đường lệch mạng.



Lệch mạng xoắn: Sự xoay của hai phần lân cận trong tinh thể theo đường lệch mạng. Vector Burger song song đường lệch mạng.



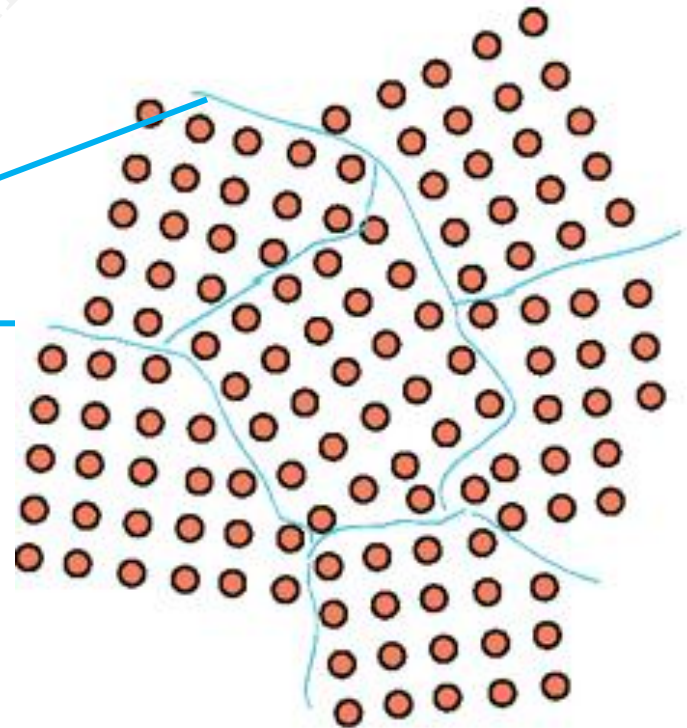
Sai hỏng mặt 2 chiều

Sai hỏng mặt là do sự không liên tục của các mặt trong cấu trúc. Gồm 4 loại

- Biên hạt (Grain Boundaries)**
- Biên hạt nghiêng (Tilt Boundaries)**
- Biên hạt sinh đôi (Twin Boundary)**
- Vết nứt gãy (Microcracks)**

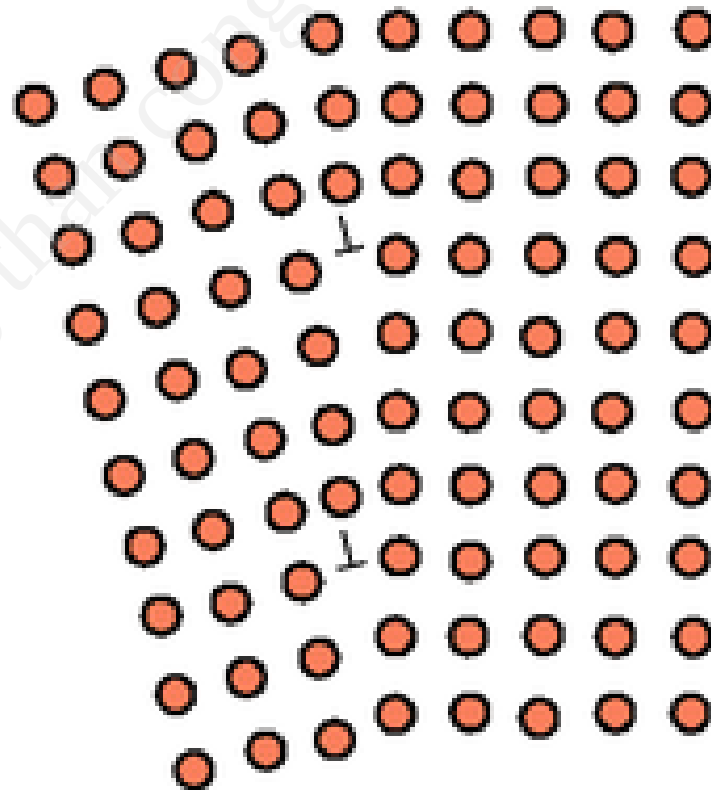
Biên hạt (Grain Boundaries): do sự phân chia mạng tinh thể thành các vùng, các vùng khác nhau có định hướng tinh thể khác nhau (thường gọi là hạt-grain). Biên hạt thường xuất hiện trong vật liệu đa tinh thể.

Biên hạt



Biên hạt nghiêng - Tilt Boundaries

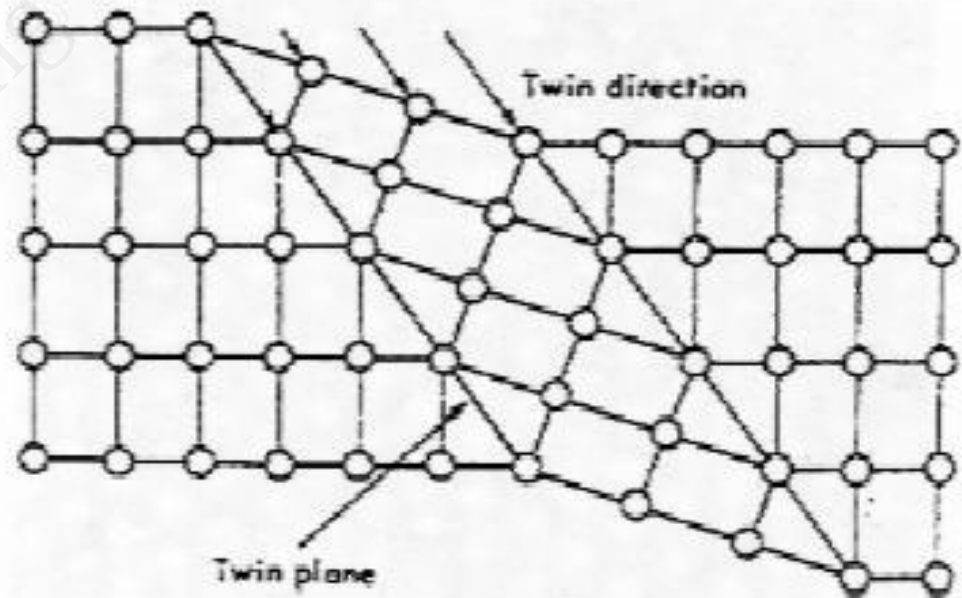
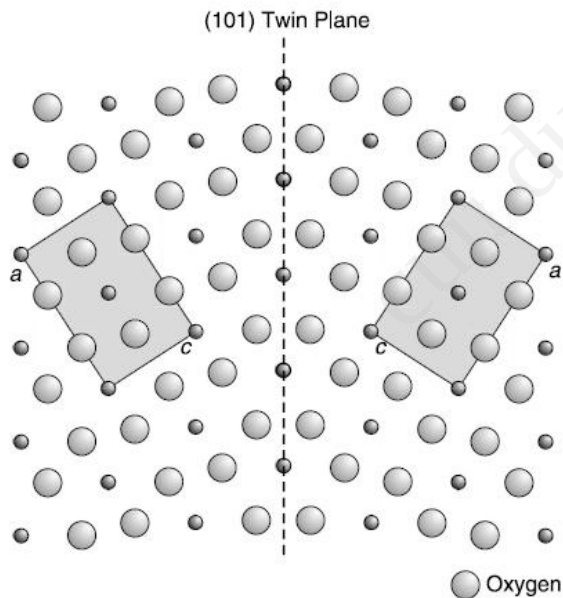
Biên giữa hai hạt lệch nhau ít – gần tương tự như lệch mạng biên.



Biên hạt sinh đôi - Twin Boundary

Xuất hiện khi những tinh thể ở 2 phía của 1 mặt giống nhau.

Mặt biên giữa những tinh thể sinh đôi là mặt đơn nguyên tử không có sai hỏng. Những nguyên tử biên thuộc về cả hai mặt sinh đôi.



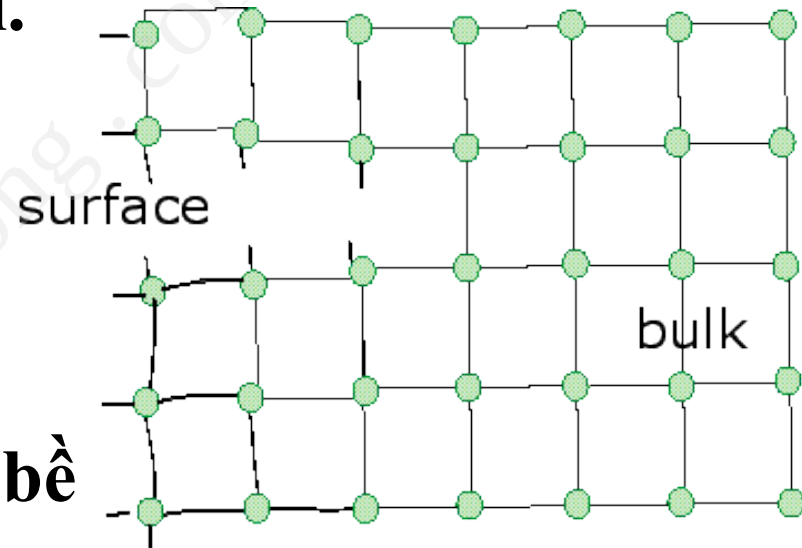
Vết nứt gãy - Microcracks

➤ Xuất hiện khi có những liên kết bị đứt gãy trong quá trình hình thành những mặt mới.

➤ Xuất hiện khi có sự trầy xước do phân tử bụi.

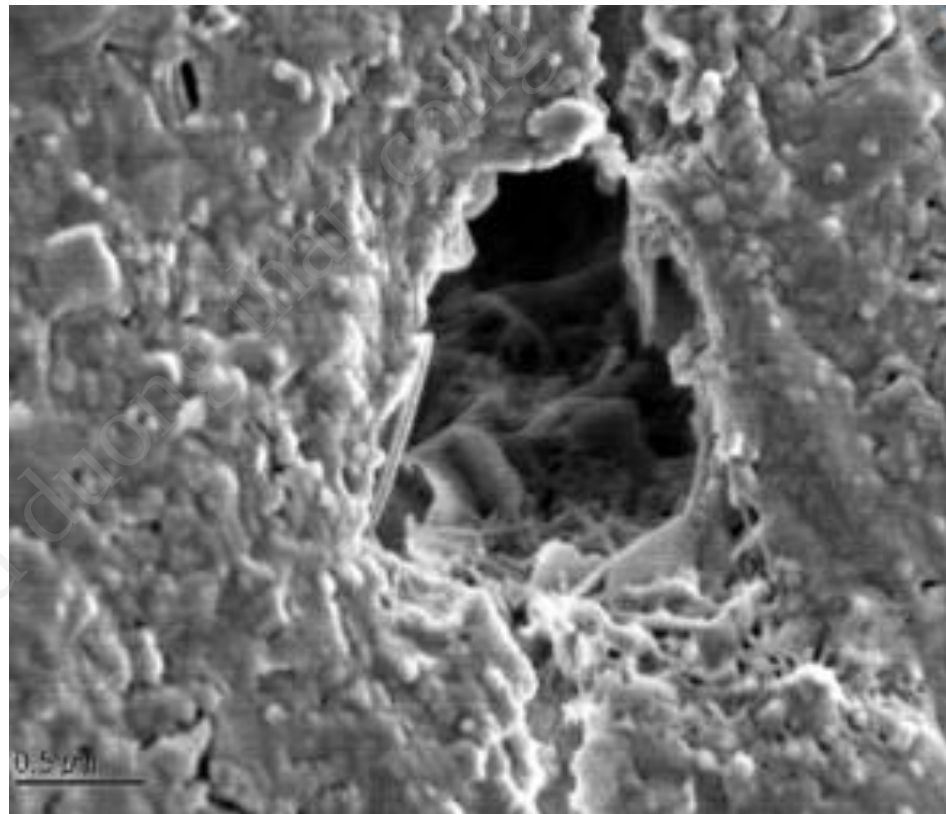
Sai hỏng thường xuất hiện trên bề mặt vật rắn hơn bên trong khối.

Sai hỏng này giúp xác định được chất rắn sẽ bị đứt gãy như thế nào và ở vị trí nào.



Sai hỏng khối 3 chiều

Sai hỏng thể tích là các lỗ hổng (voids)



Các loại liên kết

- Liên kết cộng hóa trị
- Liên kết ion
- Liên kết kim loại

Liên kết cộng hóa trị là liên kết được hình thành giữa các nguyên tử bằng một hay nhiều cặp điện tử electron dùng chung.

Ví dụ: Sự hình thành phân tử H_2 : Nguyên tử H có cấu hình electron là $1s^1$. Mỗi nguyên tử H góp chung 1 electron tạo thành 1 cặp electron trong phân tử H_2 , như vậy, trong phân tử H_2 , mỗi nguyên tử có 2 electron, giống bền vững của khí hiếm heli.

Liên kết cộng hóa trị

không phân cực

Là liên kết giữa nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện bằng nhau



các cặp electron chung không bị nghiêng về bất cứ bên nào

phân cực

Là liên kết giữa nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện không bằng nhau



các cặp electron chung bị nghiêng về nguyên tử có độ âm điện lớn hơn

Ví dụ: Liên kết cộng hóa trị giữa H và Cl: Mỗi nguyên tử góp chung 1 electron tạo nên 1 liên kết cộng hóa trị, độ âm điện của Cl là 3.16, lớn hơn của H là 2.2 nên cặp electron chung bị nghiêng về phía Cl, liên kết bị phân cực.

Tính chất của liên kết cộng hóa trị

Các chất mà phân tử chỉ có liên kết cộng hóa trị là

- **chất rắn như: đường, lưu huỳnh, sắt, ...**
- **chất lỏng như: nước, rượu,...**
- **chất khí như: cacbonic, clo, hiđrô,...**

Các chất chỉ có liên kết cộng hóa trị không cực không dẫn điện ở mọi trạng thái.

Liên kết ion là liên kết hóa học có bản chất là lực hút tĩnh điện giữa hai ion mang điện tích trái dấu, là liên kết giữa các nguyên tử phi kim với các nguyên tử kim loại.

- Các nguyên tử kim loại (có 1, 2, 3 electron lớp ngoài cùng) có độ âm điện nhỏ, dễ mất electron tạo ra ion dương (cation).
- Các nguyên tử phi kim (có 5, 6, 7 electron lớp ngoài cùng) có độ âm điện lớn, dễ nhận electron để tạo ra ion âm (anion).

Tính chất của hợp chất có liên kết ion

- ☆ Điểm nóng chảy cao do liên kết ion tương đối bền
- ☆ Dẫn điện ở trạng thái nóng chảy và trong dung dịch, ở trạng thái rắn thường không dẫn điện.
- ☆ Cứng và dễ vỡ
- ☆ Hình thành tinh thể, có dạng rắn
- ☆ Tinh thể ion thường không màu

Liên kết kim loại là liên kết bên trong kim loại, là sự chia sẻ các điện tử tự do giữa các nguyên tử kim loại trong lưới tinh thể.

Liên kết kim loại là không phân cực, không có sự sai khác về độ âm điện giữa các nguyên tử tham gia vào tương tác liên kết, và các điện tử tham gia trong tương tác này là tự do trong cấu trúc mạng tinh thể của kim loại.

Tính chất liên kết kim loại đặc trưng cho nhiều tính chất vật lý của kim loại

- **Tính dễ dát mỏng**
- **Tính dễ kéo sợi**
- **Tính dẫn điện**
- **Tính dẫn nhiệt**
- **Tính ánh kim.**

Quy luật hình thành số oxy hóa

☆ Nguyên tử hydro có hai số oxy hóa:

🔥 +1 khi liên kết với phi kim (HF, HCl, ...)

🔥 -1 khi liên kết với kim loại (ScH_3 , BaH_2 , ...)

☆ Nguyên tử oxy có hai số oxy hóa:

🔥 -1 trong peroxides (O_2^{2-}) (không thông dụng)

🔥 -2 trong các hợp chất thông dụng (H_2O , ZnO , ...)

☆ Số oxy hóa của fluorine (F) luôn luôn là -1.

Tổng số oxy hóa của tất cả nguyên tử ở trạng thái trung hòa bằng 0.

CẤU TRÚC TÍNH THỂ

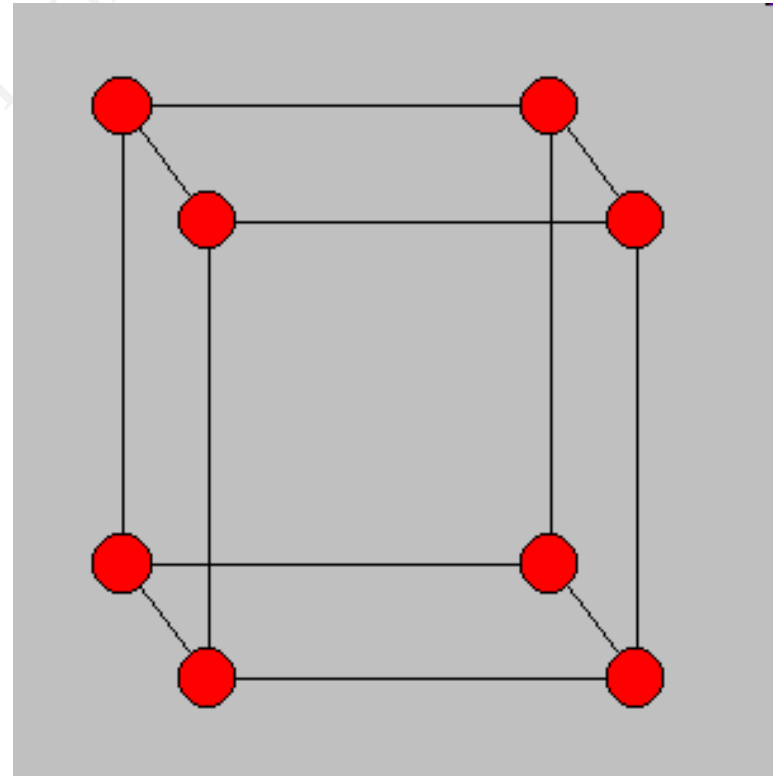
- **Các loại cấu trúc tinh thể**
 - **Lập phương đơn giản (SCC)**
 - **Lập phương tâm khối (BCC)**
 - **Lập phương tâm mặt (FCC)**
 - **Lục giác xếp chặt (HCP)**

Lập phương đơn giản

$$a = 2R$$

$$\text{Hệ số lấp đầy APF} = 0.52$$

Số nguyên tử trên 1 ô
đơn vị $n = 1$

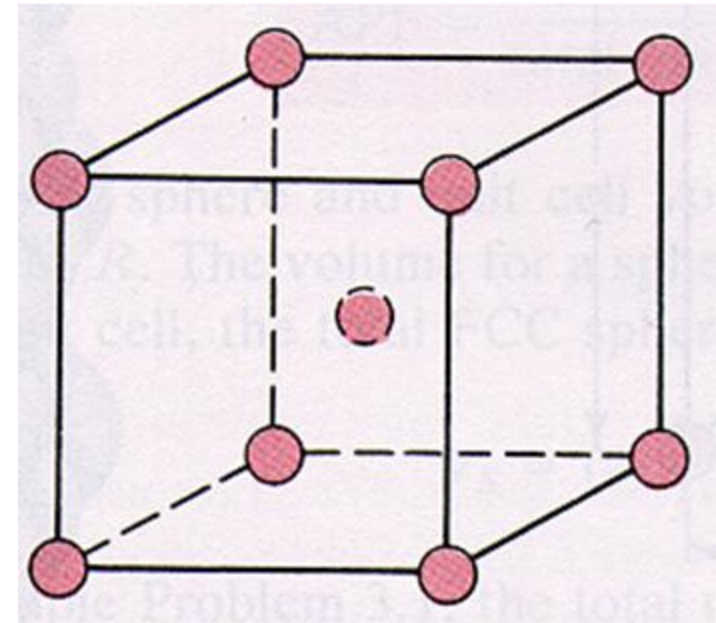
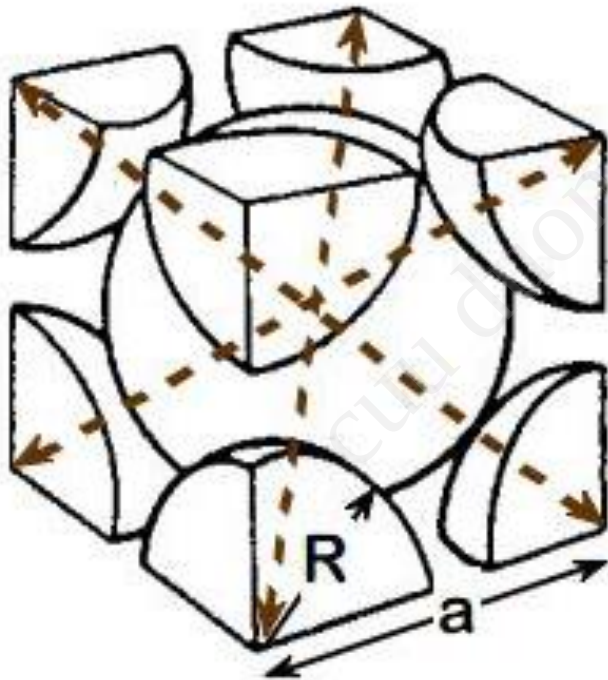


Lập phương tâm khối (BCC)

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

Hệ số lấp đầy APF = 0.68

Số nguyên tử trên 1 ô đơn vị $n = 2$

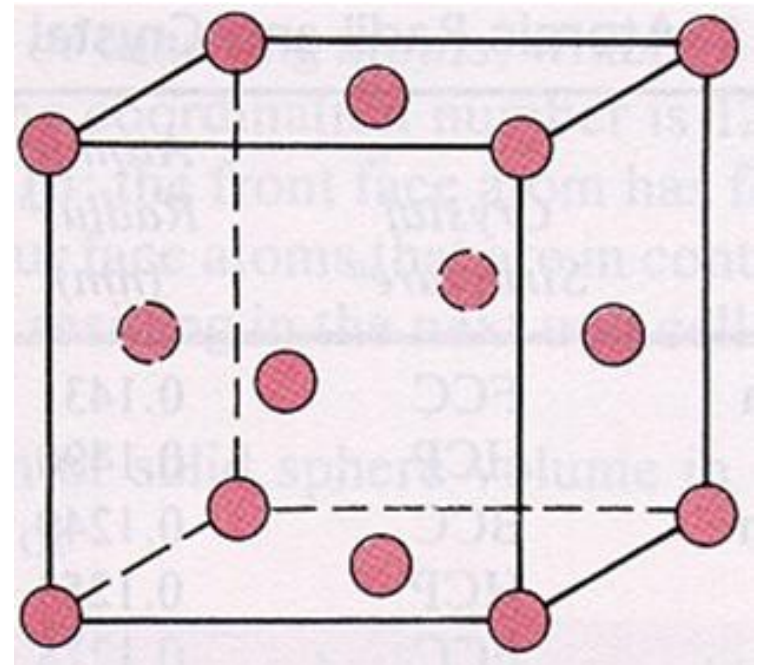
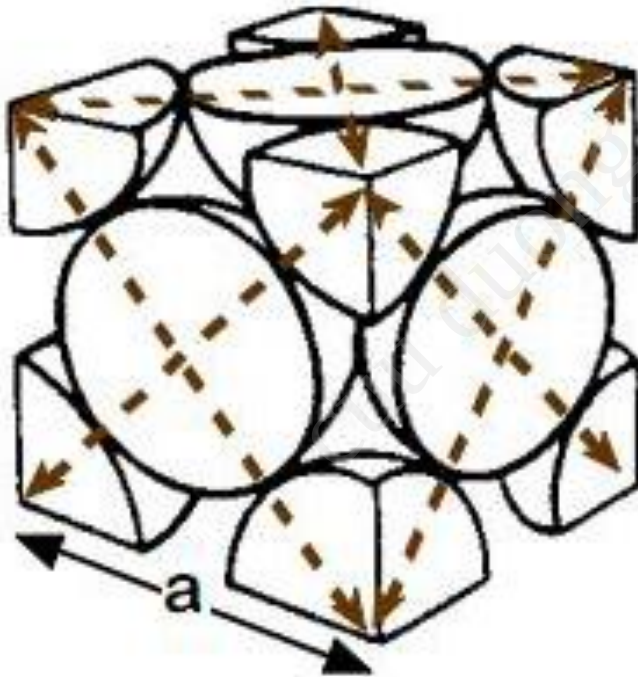


Lập phương tâm mặt (FCC)

$$a = 2R \sqrt{2}$$

Số nguyên tử trên 1 ô đơn vị $n = 4$

Hệ số lấp đầy APF = 0.74



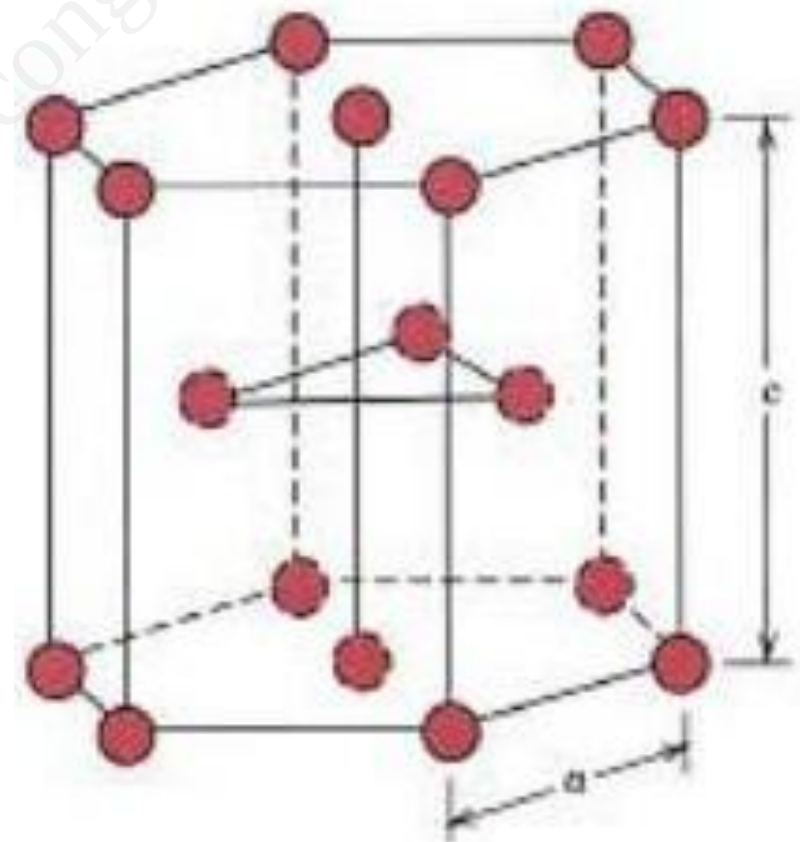
Lục giác xếp chặt (HCP)

Tỉ lệ c/a là 1.633

Số nguyên tử trên 1 ô đơn

vị $n = 6$

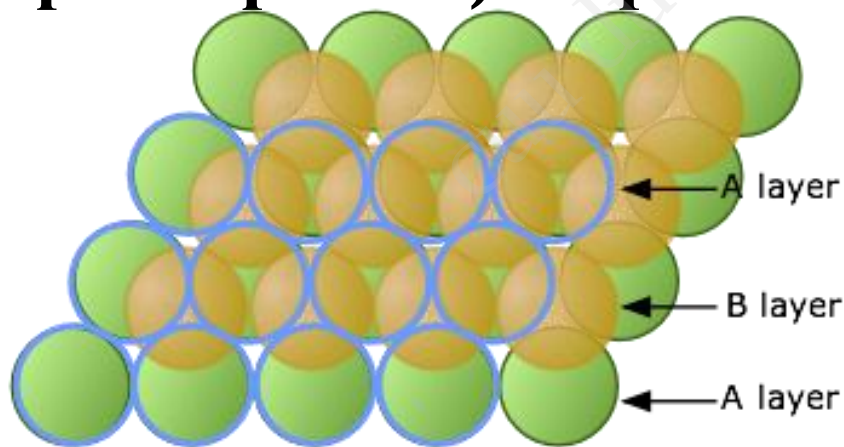
Hệ số lấp đầy $APF = 0.74$



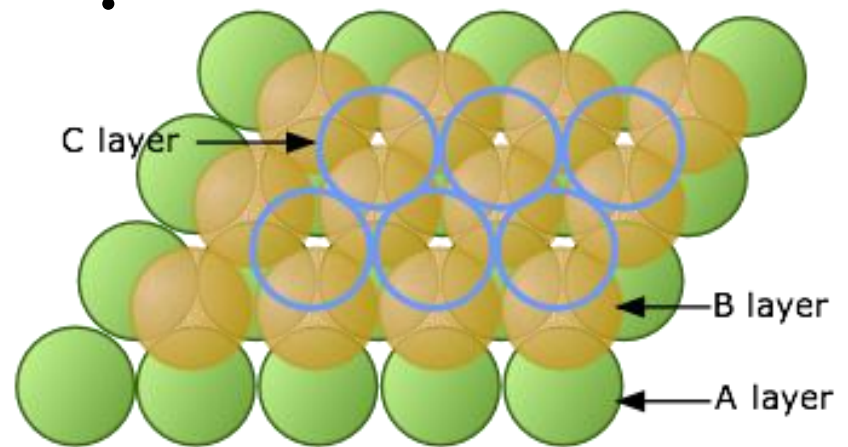
Cấu trúc HCP và FCC giống nhau về hệ số xếp chặt chỉ khác nhau về cách sắp xếp mặt nguyên tử thứ 3

♦ **Lớp thứ 3 xếp chồng lên trên lớp thứ nhất - lớp ABA - thuộc cấu trúc HCP**

♦ **Lớp thứ 3 xếp lên trên “những lỗ trống” của lớp thứ nhất sau khi phủ lớp 2 (phần lỗ trống hở ra sau khi phủ lớp thứ 2) - lớp ABC - thuộc cấu trúc FCC**



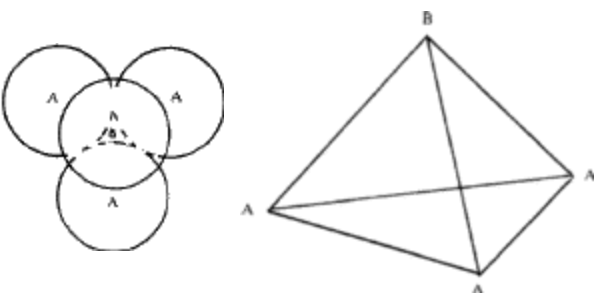
ABA hexagonal close packed



ABC face-centered cubic

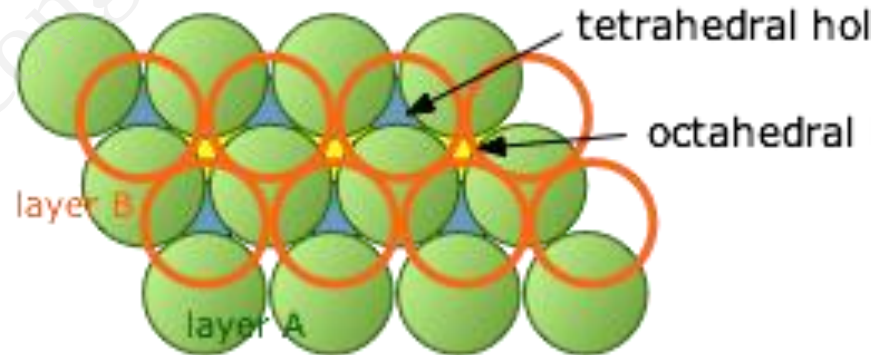
Lỗ hổng (voids) trong cấu trúc HCP và FCC: 2 loại

Lỗ tứ diện (tetrahedral void): 1 nguyên tử của lớp thứ 2 xếp lên lỗ của 3 nguyên tử lớp thứ 1

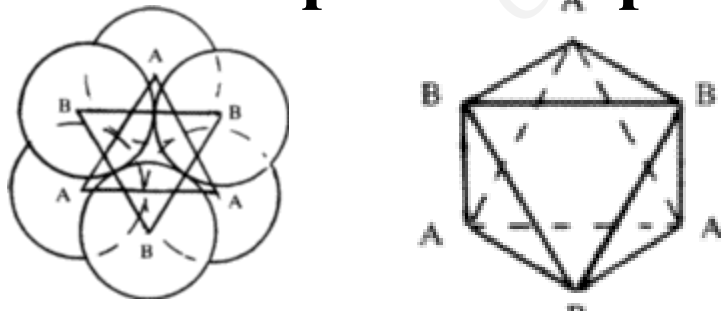


Bán kính lỗ hổng tứ diện

$$\frac{r_{\text{void}}}{r_{\text{sphere}}} = 0.225$$



Lỗ bát diện (octahedral void): hình thành khi 3 nguyên tử của lớp thứ 2 xếp lên 3 nguyên tử lớp thứ 1



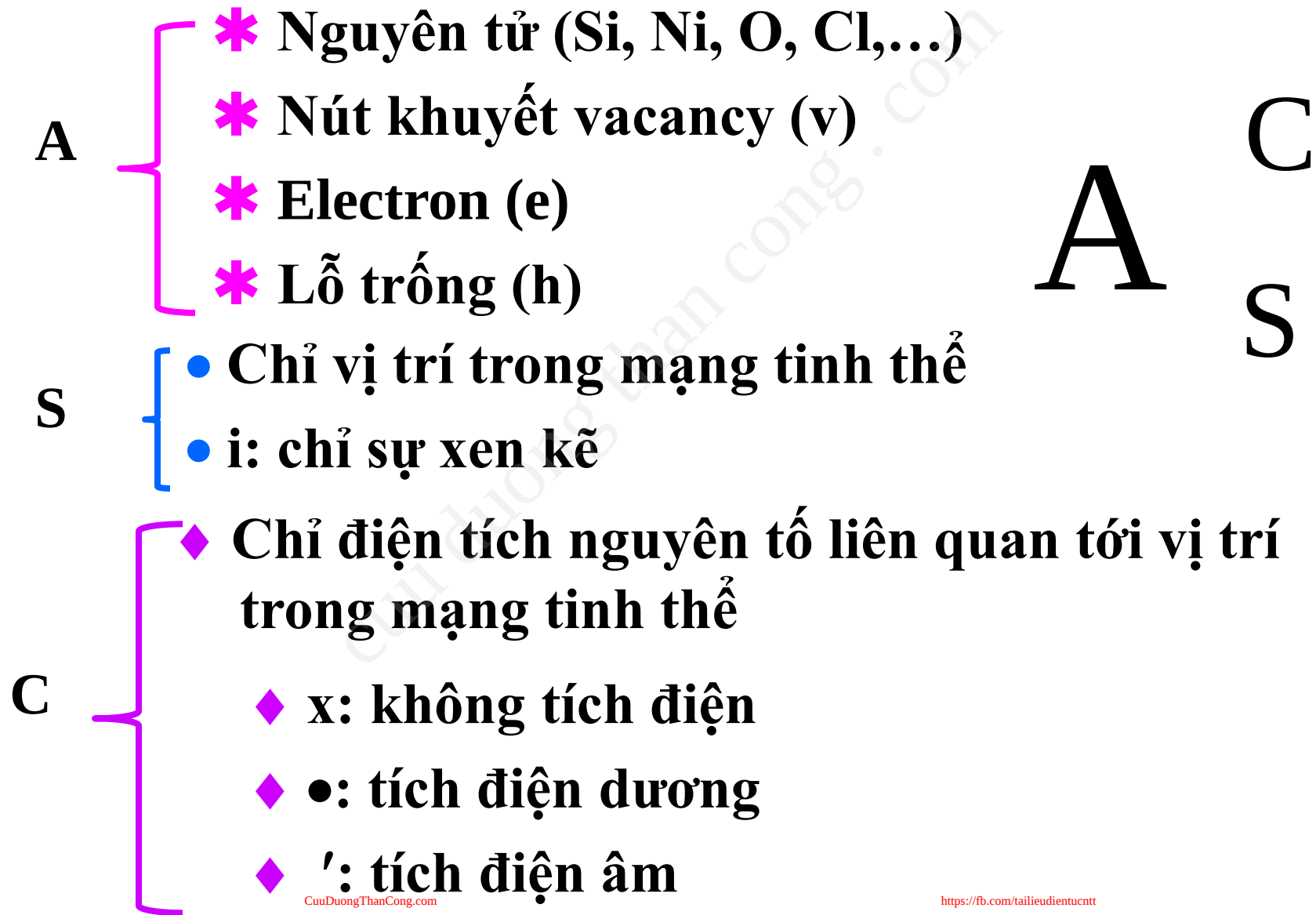
Bán kính lỗ hổng bát diện

$$\frac{r_{\text{void}}}{r_{\text{sphere}}} = 0.414$$

Những sai hỏng này cho phép các ion di chuyển trong tinh thể dẫn đến những phản ứng điện hóa học.

⇒ sử dụng ký hiệu Kröger–Vink để biểu diễn sai hỏng.

Ký hiệu Kroger-Vink: được sử dụng để mô tả điện tích và vị trí của sai hỏng trong mạng tinh thể.



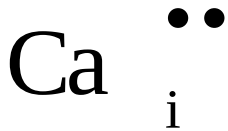
Ví dụ:



Ni nằm ở vị trí Cu trong mạng tinh thể,
không tích điện



Một nút khuyết Cl, tích điện dương 1+



Một ion Canxi xen kẽ, tích điện dương 2+



Một electron

Điện tích hiệu dụng

Điện tích hiệu dụng = điện tích thực của nguyên tố ở 1 vị trí - điện tích nguyên tố cùng vị trí đó nhưng với cấu trúc lý tưởng.

Ví dụ:

Một ion oxi O^{2-} ở vị trí xen kẽ (sai hỏng)

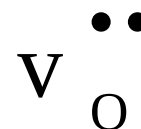
Điện tích thực của sai hỏng -2

Điện tích của vị trí xen kẽ trong tinh thể lý tưởng 0

Điện tích hiệu dụng: $-2 - 0 = -2$

$O_i^{''}$

♦ Một nút khuyết ion oxy



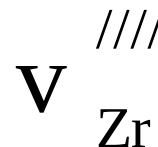
Điện tích thực của sai hỏng nút khuyết là 0

Điện tích của ion O^{2-} trong tinh thể lý tưởng -2

Điện tích hiệu dụng: $0 - (-2) = +2$

♦ Một nút khuyết ion Zirconium (trong ZrO_2)

Điện tích thực của sai hỏng 0

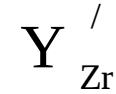


Điện tích của ion Zr trong tinh thể lý tưởng +4

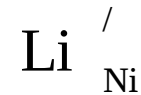
Điện tích hiệu dụng: $0 - (+4) = -4$

- **Tạp chất**

Y^{3+} thay thế Zr^{4+} trong ZrO_2



Li^+ thay thế Ni^{2+} trong NiO



Li^+ xen kẽ trong NiO



- **Sai hỏng điện tử (Defect electrons)**

Electron trong vùng dẫn



Lỗ trống trong vùng hóa trị



- Ion dương Mg^{2+} ở vị trí Mg^{2+} trong MgO $\text{Mg}^{\text{x}}_{\text{Mg}}$

- Ion âm O^{2-} ở vị trí thông thường trong bất kỳ oxit nào $\text{O}^{\text{x}}_{\text{O}}$

- Vị trí xen kẽ trống $\text{V}^{\text{x}}_{\text{i}}$

Ký hiệu Kroger-Vink của tạp chất trong bán dẫn Si

- Nguyên tử Silicon trong mạng tinh thể $\text{Si}_{\text{Si}}^{\times}$
- Nguyên tử B được pha tạp trong Si $\text{B}_{\text{Si}}^{\times}$
- Nguyên tử B được pha tạp trong Si bị ion hóa thành B^- $\text{B}_{\text{Si}}^{\prime}$
- Nguyên tử P được pha tạp trong Si $\text{P}_{\text{Si}}^{\times}$
- Nguyên tử P được pha tạp trong Si bị ion hóa thành P^+ $\text{P}_{\text{Si}}^{\bullet}$

Trung hòa điện

Hợp chất thường trung hòa về điện

Với tinh thể lý tưởng, điện tích hiệu dụng tổng cộng trước và sau khi hình thành defect là như nhau.

Tổng điện tích ở 2 vế của phản ứng là như nhau.

Phương trình trung hòa điện

z : điện tích defect

$$\sum_s z[s] = 0$$

s : loại sai hỏng

$[s]$: nồng độ sai hỏng

Ví dụ oxit kim loại MO với nút khuyết oxy, kim loại xen kẽ và electron

$$2[\text{v}_\text{O}] + 2[\text{M}_\text{i}] - [\text{e}'] = 0 \quad \text{or} \quad 2[\text{v}_\text{O}] + 2[\text{M}_\text{i}] = [\text{e}']$$

Nếu nút khuyết oxy trội hơn kim loại xen kẽ, ta viết lại đơn giản hơn

$$2[\text{v}_\text{O}] \approx [\text{e}']$$

Tức là nồng độ electron gấp 2 lần nồng độ nút khuyết oxy