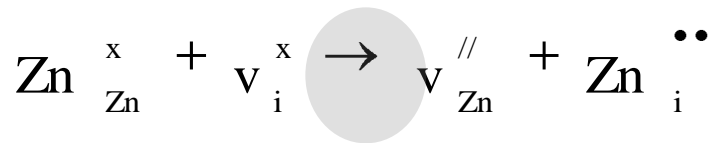


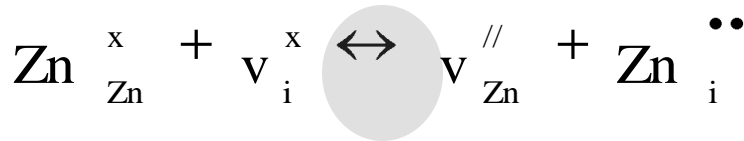
Phản ứng defect

Cách sử dụng ký hiệu

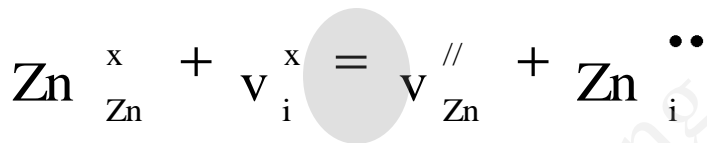
Ví dụ: Sự hình thành cặp sai hỏng Frenkel trong ZnO



Phương trình phản ứng



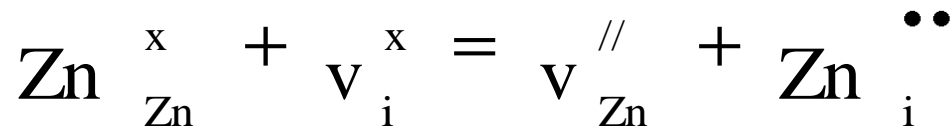
Phương trình cân bằng



Cách viết đơn giản cho

cả hai trường hợp

Phản ứng lấy đi 1 ion Zn ($\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times}$) và 1 vị trí xen kẽ trống (v_i^{\times}). Đặt vào vị trí xen kẽ trống đó 1 ion Zn ($\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$) và để lại 1 vị trí trống tại vị trí ban đầu của Zn ($\text{v}_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$).



Chú ý

- ◆ Phải có sự cân bằng khối lượng trước và sau phản ứng (1 Zn trước và 1 Zn sau phản ứng)
- ◆ Điện tích trước và sau phản ứng phải bảo toàn
- ◆ Những vị trí cũng phải giống nhau trước và sau phản ứng

Viết và cân bằng phương trình phản ứng sai hỏng: Ba quy tắc

1. Cân bằng khối lượng (Bảo toàn khối lượng): số lượng nguyên tử cùng loại trước và sau phản ứng như nhau.

2. Cân bằng điện tích (Bảo toàn điện tích): tổng điện tích hiệu dụng trước và sau phản ứng như nhau. Điện tích hiệu dụng và điện tích thực khác nhau do đó tránh dùng đồng thời hai loại điện tích.

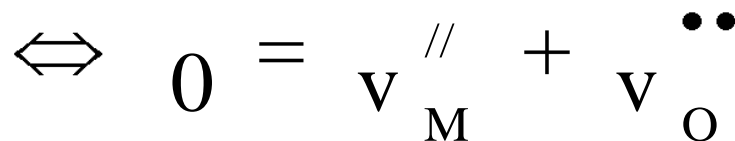
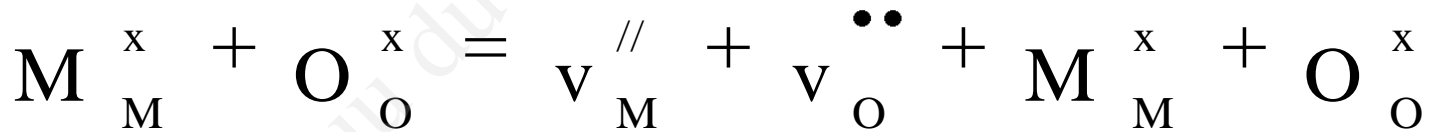
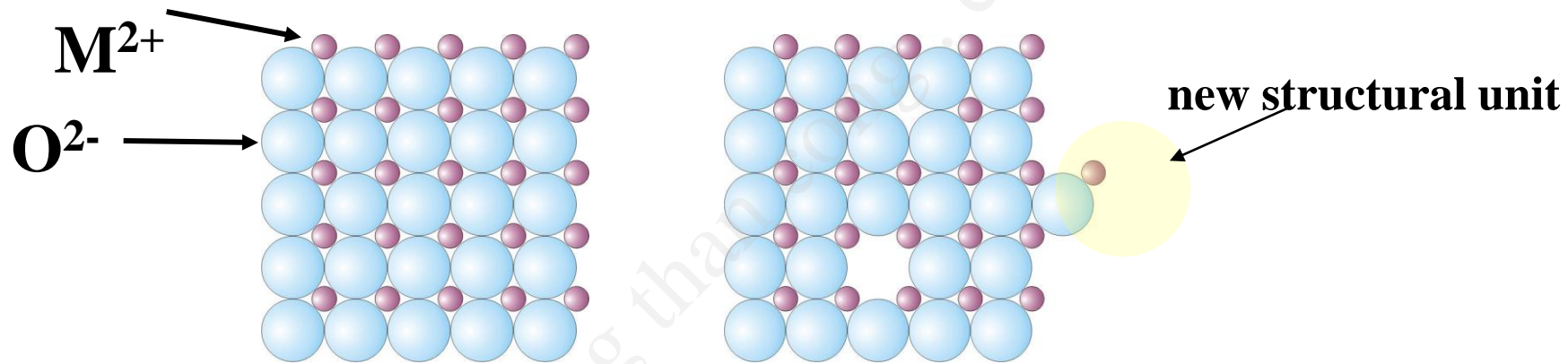
3. Cân bằng vị trí (Bảo toàn cấu trúc nguyên tử nền): tỉ lệ của số vị trí cation và anion trong hợp chất là hằng số.

Ví dụ: trong oxit kim loại MO, tỉ lệ của vị trí M và O là 1:1 bất chấp việc hợp chất đó là hợp thức hay không hợp thức.

Trong hợp chất M_2O_3 , tỉ lệ của vị trí cation M và anion O là 2:3, nếu 3 vị trí oxy được tạo ra thông qua phản ứng defect thì 2 vị trí của M hoặc nút khuyết phải được tạo ra đồng thời.

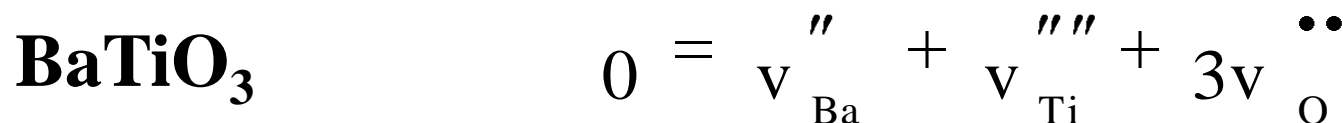
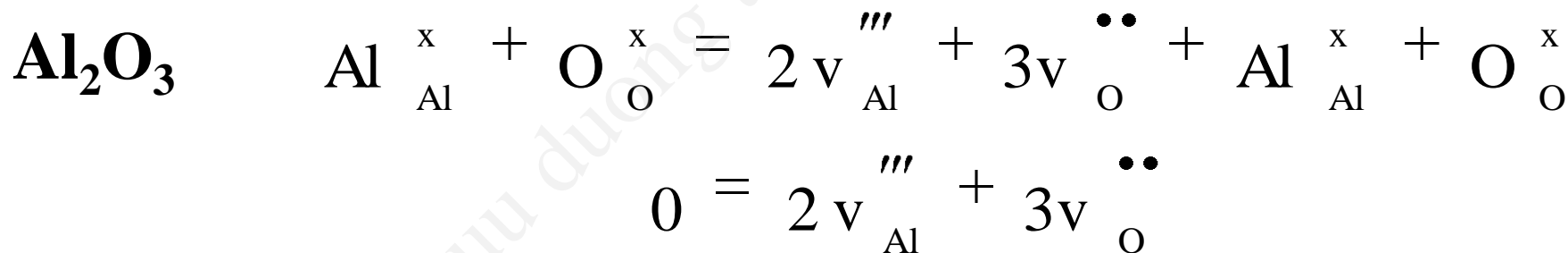
Sai hỏng nội tại trong hợp chất hợp thức (Stoichiometric compounds)

Sai hỏng Schottky trong MO

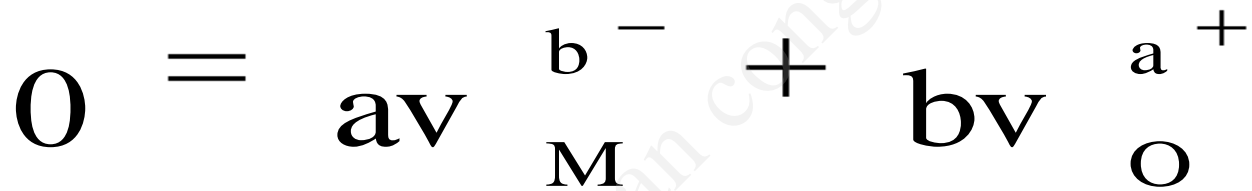


Xét phản ứng của sai hỏng Schottky đối với Al_2O_3 và BaTiO_3 .

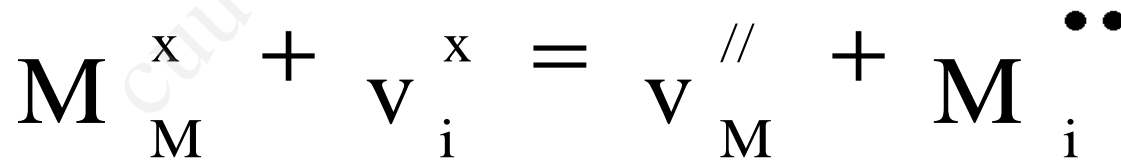
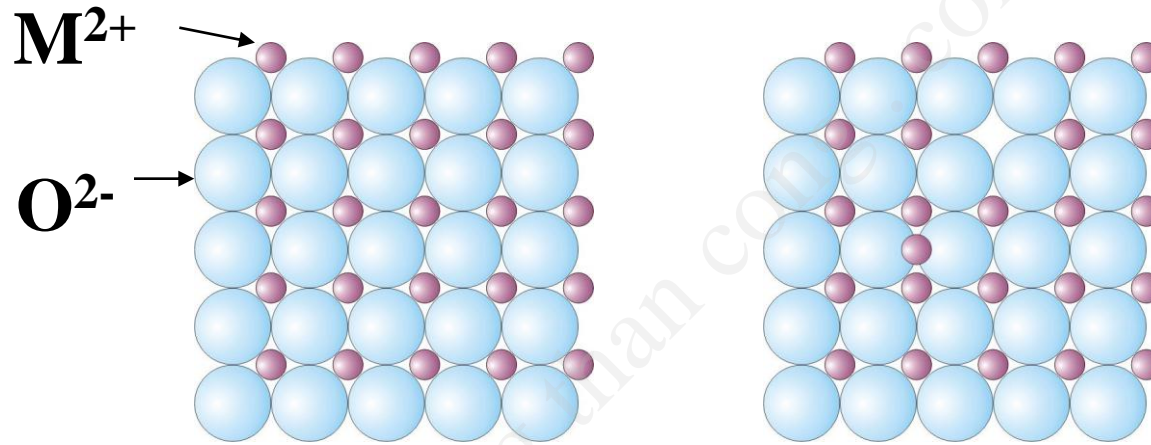
Nút khuyết caion và anion được hình thành, do đó điện tích tự cân bằng.



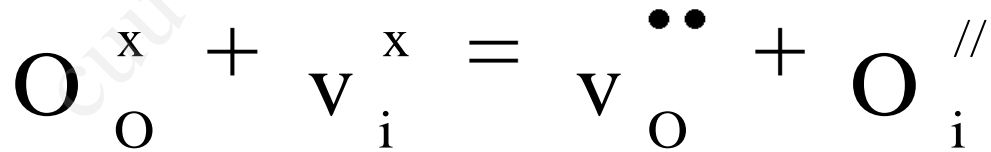
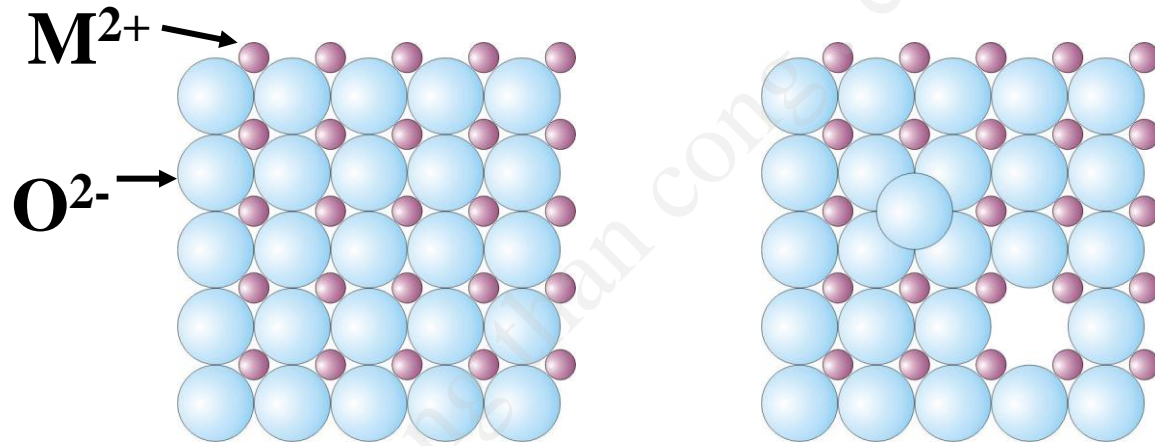
Sai hỏng Schottky trong M_aO_b :



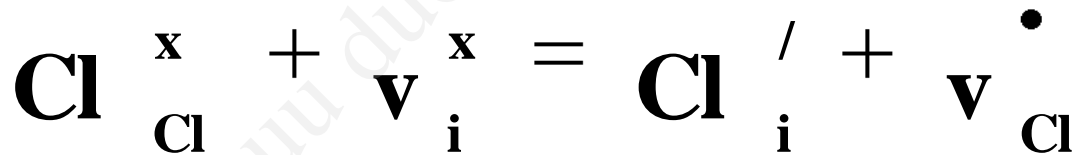
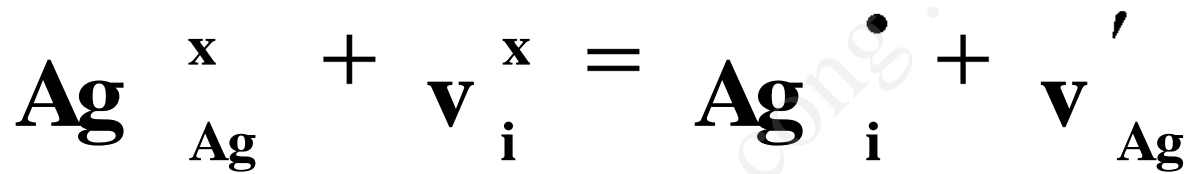
Sai hỏng Frenkel trong MO



Sai hỏng Anion (anti-Frenkel) trong MO



Phản ứng của sai hỏng Frenkel đối với AgCl

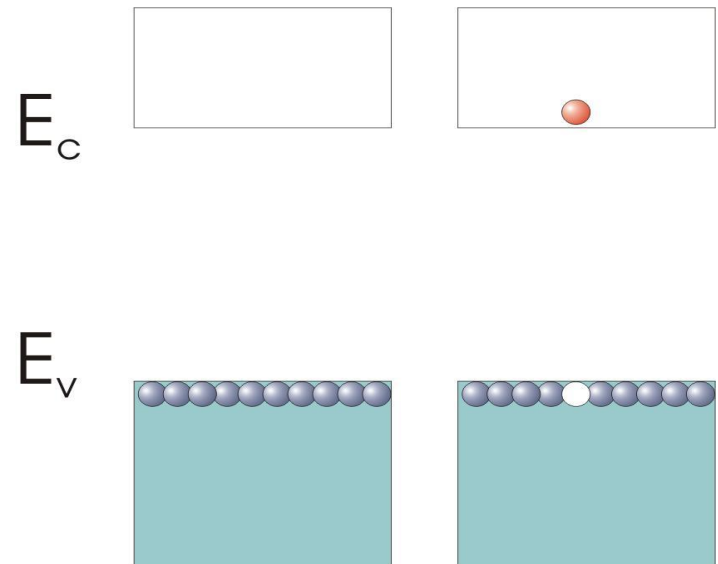


Sai hỏng electron (Intrinsic electronic ionisation)

$$e_v^x + h_c^x = h_v^\bullet + e_c^/$$

Cách viết đơn giản bỏ qua vị trí lỗ trống trong vùng dẫn và electron vùng hóa trị

$$0 = h^\bullet + e^/$$

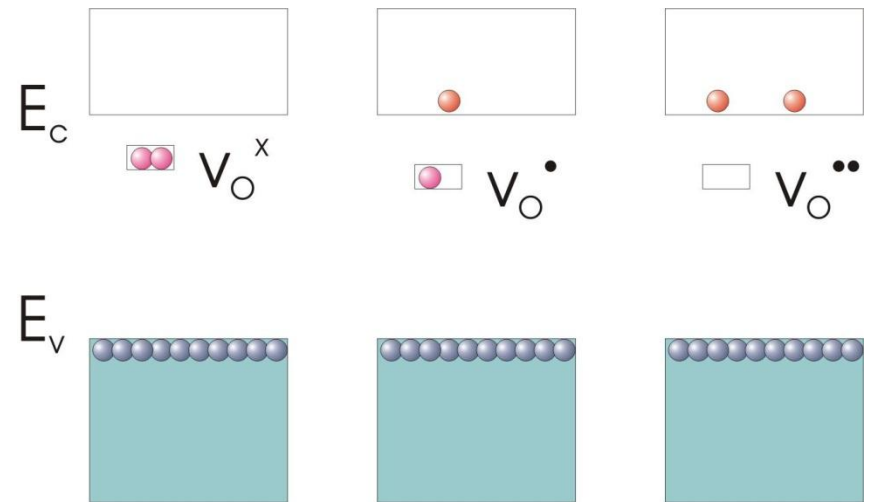
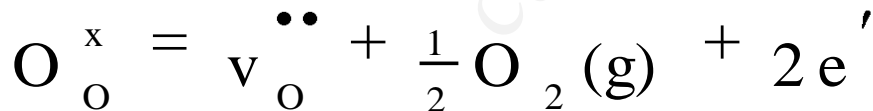


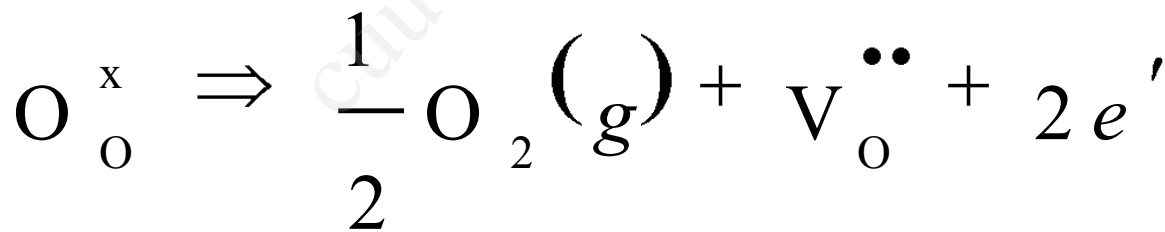
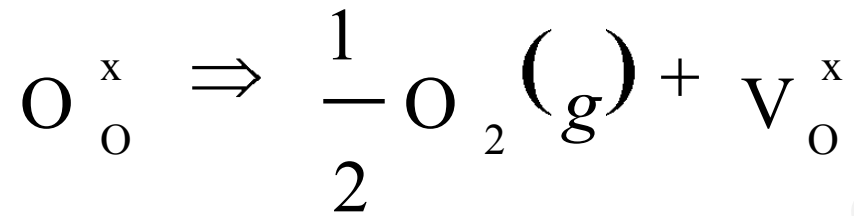
Sai hỏng không hợp thức

Sai hỏng do thiếu hụt oxy (Oxygen deficiency)

Sự thiếu hụt oxy có thể được viết như sự lấy mất oxy để hình thành oxy dạng khí và để lại nút khuyết oxy. Một nút khuyết oxy cung cấp 2 electron tự do trong chất rắn.

Phản ứng defect





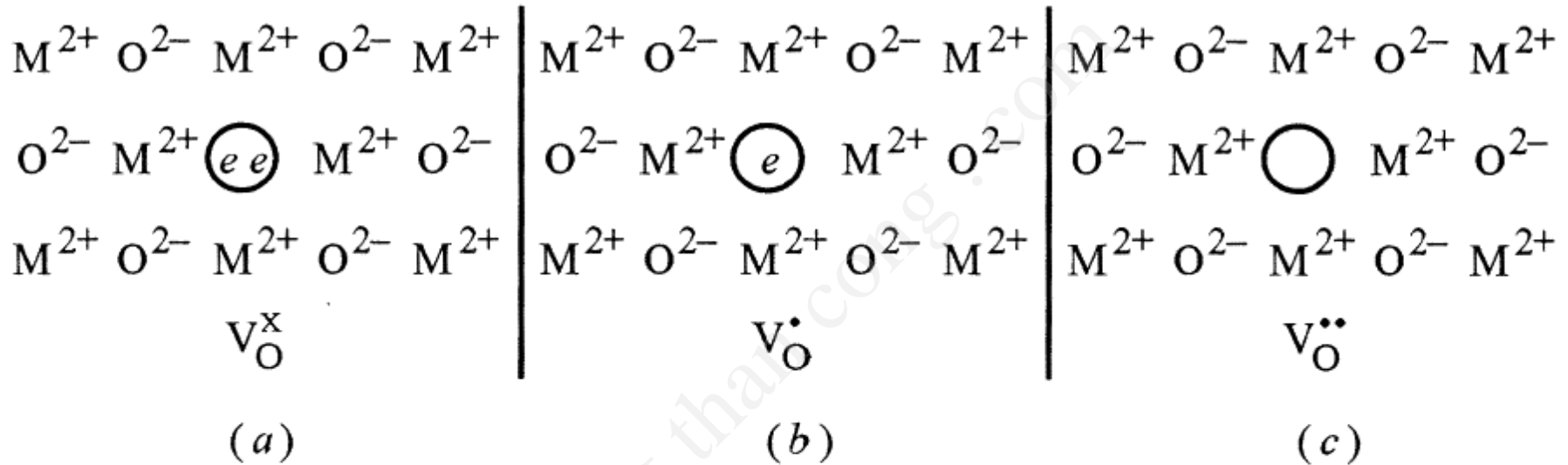
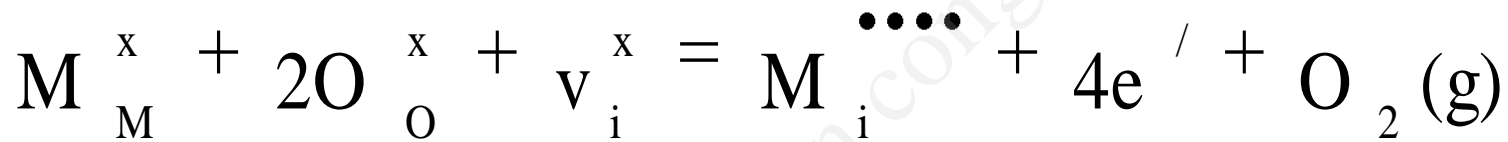


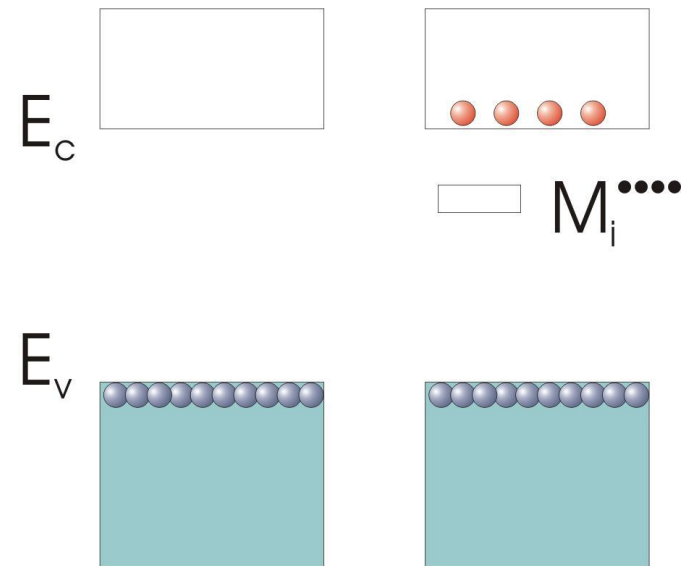
Figure 6.4 (a) The formation of an oxygen vacancy by the loss of an oxygen atom to the gas phase. This is a nonstoichiometric reaction because the crystal chemistry changes as a result. Note that as drawn, the electrons are localized at the vacancy site, rendering its effective charge zero. (b) A V_O^\bullet site is formed when one of these electrons is excited into the conduction band. (c) The escape of the second electron creates a $V_O^{\bullet\bullet}$ site.

Sai hỏng do dư thừa kim loại (Metal excess) – kim loại xen kẽ (Metal interstitials)

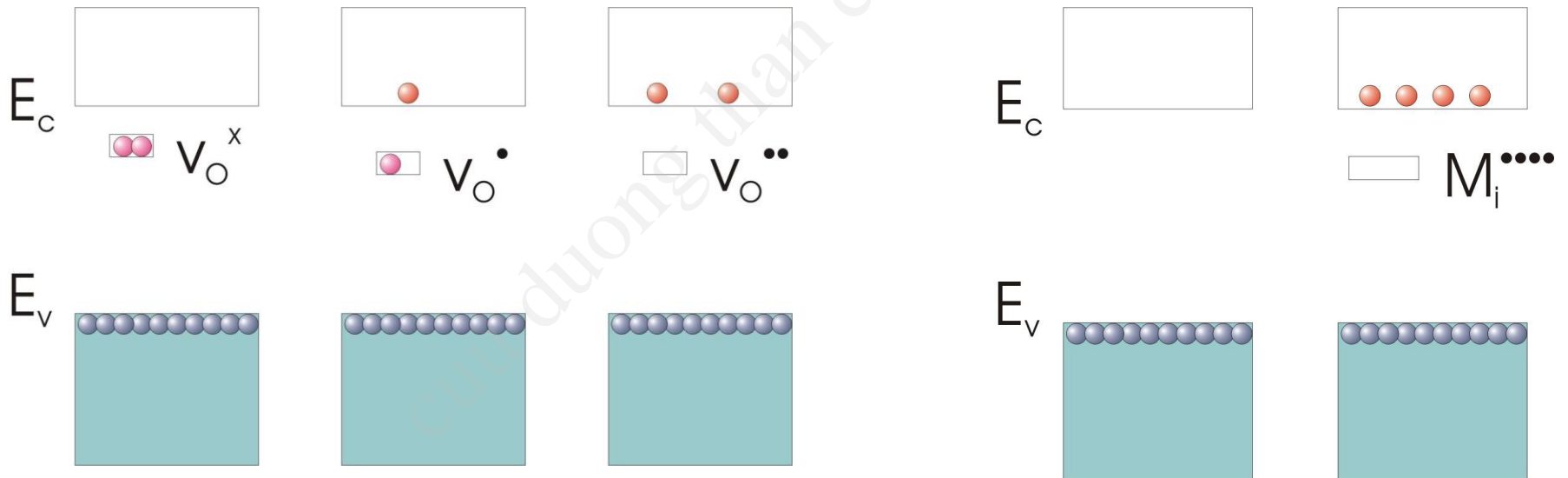
Ví dụ: $\text{MO}_2 - \text{M}_{1+x}\text{O}_2$.



Sự hình thành ion M xen kẽ trong hợp chất oxit là do sự chuyển nguyên tử M_M ra vị trí xen kẽ khi đó đồng thời tạo ra 2 vị trí oxy hình thành oxy dạng khí.

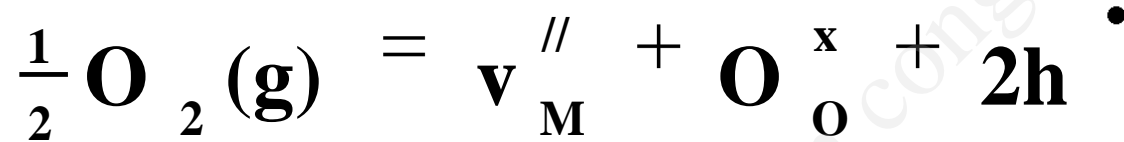


Hai trường hợp trên là sự hình thành donor – tạo ra electron trong vùng dẫn



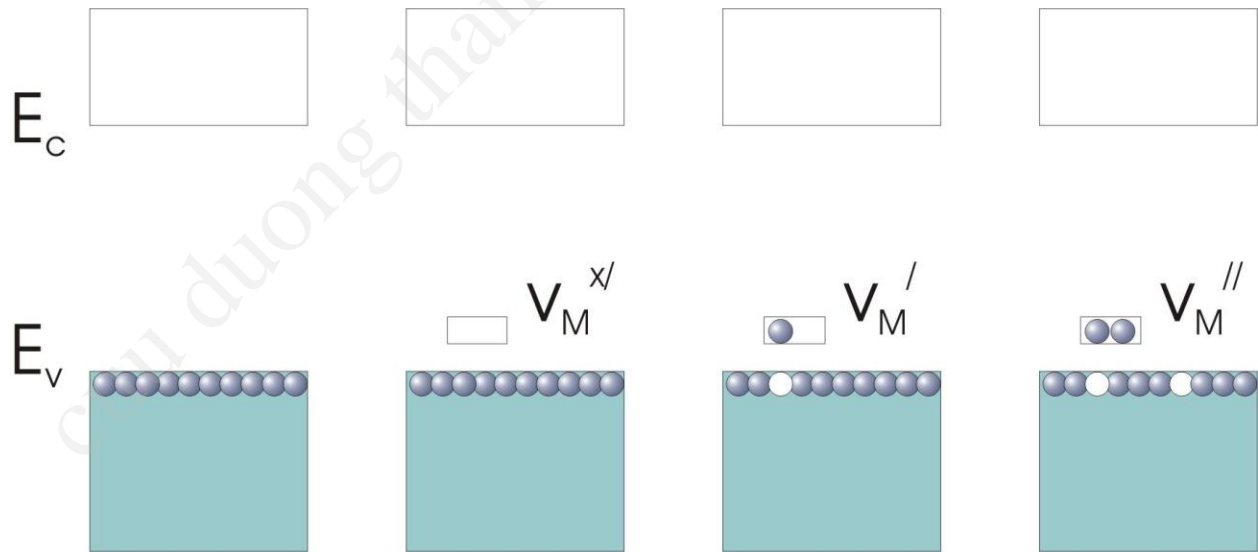
Sai hỏng do thiếu hụt kim loại (Metal deficiency) – Nút khuyết kim loại (Metal vacancies)

Ví dụ: $\text{MO} - \text{M}_{1-x}\text{O}$.



Trong hợp chất oxit MO, 1 nút khuyết kim loại được hình thành là do phản ứng của khí oxy với oxit dẫn đến tạo ra những vị trí oxy mới đồng thời sẽ hình thành những vị trí nút khuyết kim loại tương ứng.

Để hình thành ion O^{2-} thì oxy sẽ lấy trong mạng tinh thể 2 electron do đó sẽ hình thành 2 lỗ trống \rightarrow hình thành acceptor (lỗ trống trong vùng hóa trị).



Bảng tóm tắt các phương trình sai hỏng đối với oxit M_aO_b

Schottky disorder	$0 = v_M^{\frac{2b}{a}/} + \frac{b}{a} v_O^{\bullet\bullet}$
Frenkel disorder	$M_M^x + v_i^x = v_M^{\frac{2b}{a}/} + M_i^{\frac{2b}{a}\bullet}$
Anti-Frenkel disorder	$O_O^x + v_i^x = v_O^{\bullet\bullet} + O_i^{//}$
Intrinsic electronic ionisation	$0 = e' + h^\bullet$
Oxygen deficiency	$O_O^x = v_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2} O_2(g)$
Metal excess	$M_M^x + \frac{b}{a} O_O^x + v_i^x = M_i^{\frac{2b}{a}\bullet} + \frac{2b}{a} e' + \frac{b}{2a} O_2(g)$
Metal deficiency	$\frac{b}{2a} O_2(g) = v_M^{\frac{2b}{a}/} + \frac{b}{a} O_O^x + \frac{2b}{a} h^\bullet$
Oxygen excess	$\frac{1}{2} O_2(g) + v_i^x = O_i^{//} + 2h^\bullet$

Sai hỏng do tạp chất (foreign elements)

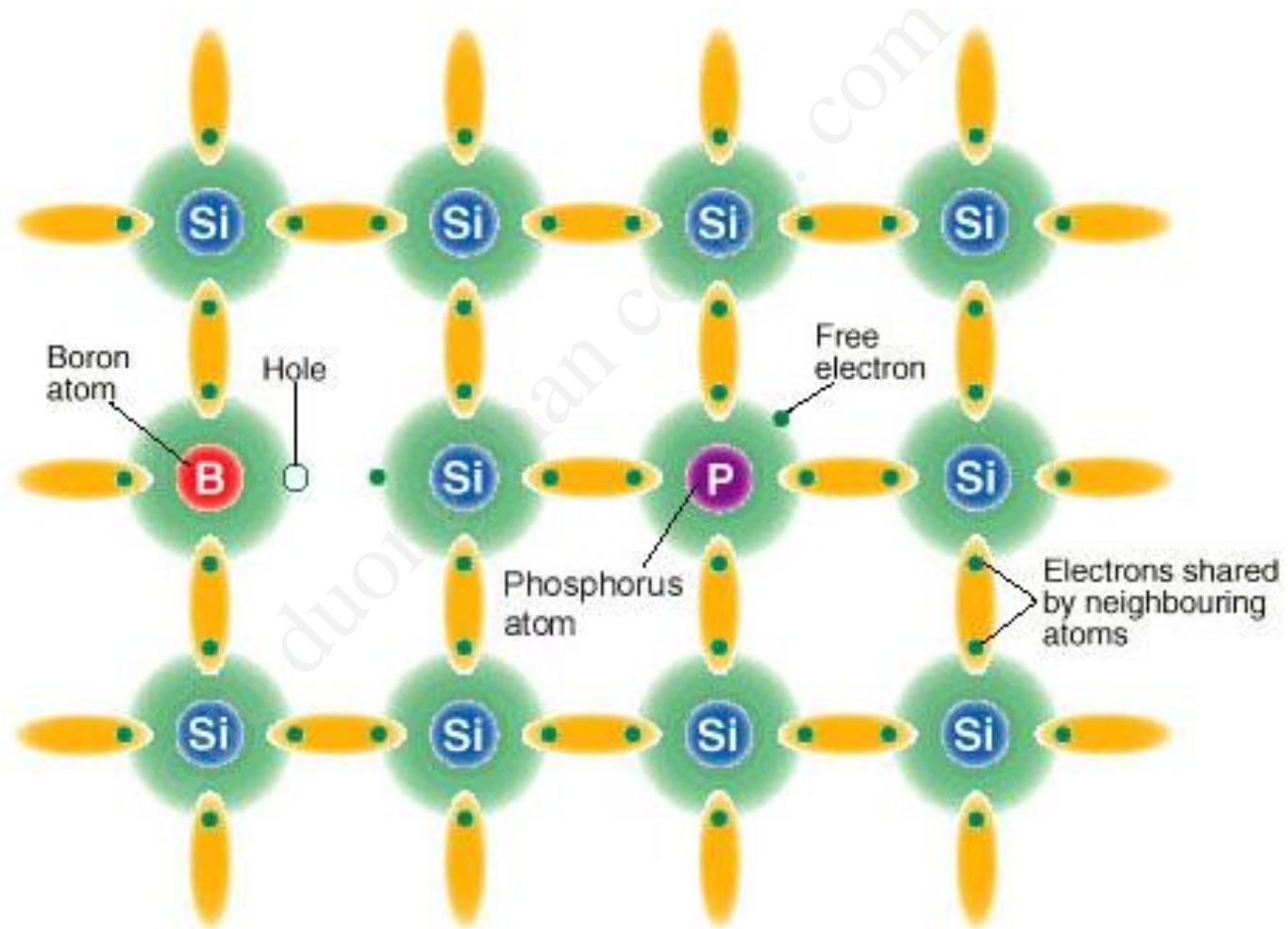
Sự có mặt của tạp chất ảnh hưởng lớn đến nồng độ sai hỏng nội tại trong hợp chất

Hóa trị của tạp chất tương đương với hóa trị của ion nguyên tử nền ta gọi là homovalent

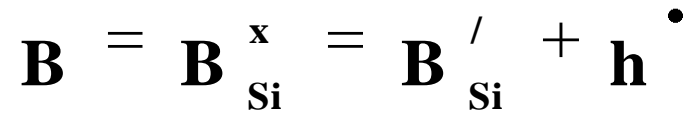
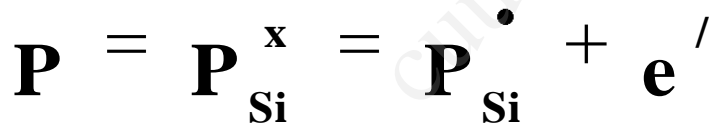
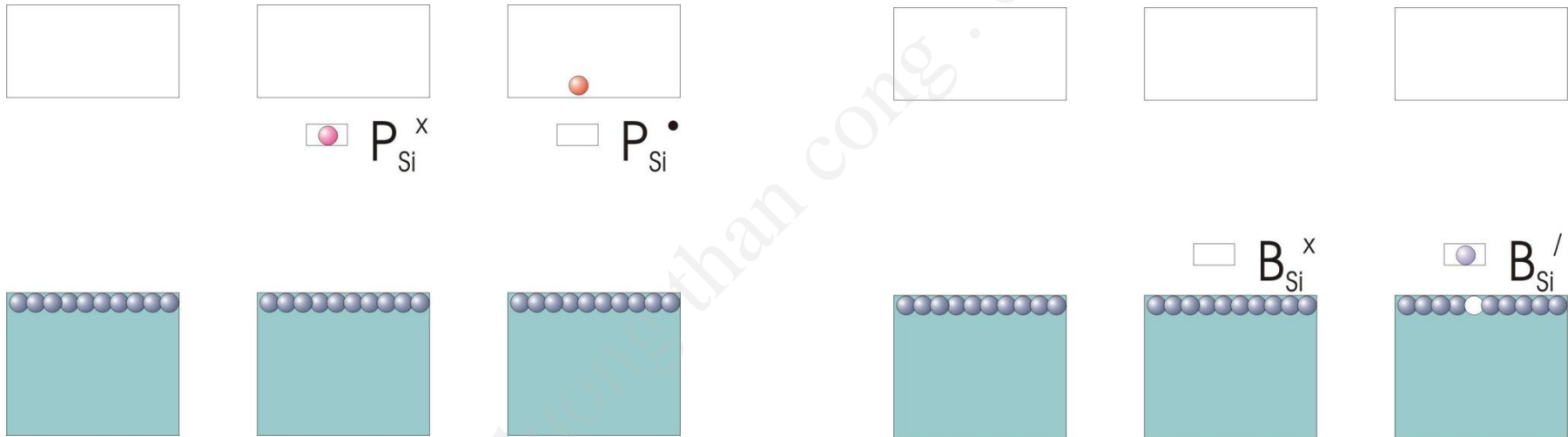
Hóa trị của tạp chất khác với hóa trị của ion nguyên tử nền ta gọi là heterovalent (aliovalent)

- **Kim loại hóa trị lớn hơn ký hiệu Mh**
- **Kim loại hóa trị nhỏ hơn ký hiệu MI**

Tạp chất trong bán dẫn



Doping of Si with P (donor) or B (acceptor)



Sự thay thế tạp chất aliovalent oxit Mh_2O_3 vào hợp chất thiếu hụt kim loại $M_{1-x}O$.

Sai hỏng nội tại trong chất nền là thiếu hụt kim loại tương ứng với sự hình thành nút khuyết kim loại (v_M'') và được bù trừ bằng lỗ trống (h^\bullet) \Rightarrow dẫn điện loại p.

Một hợp chất oxit hóa trị cao hơn Mh_2O_3 được thêm vào



Khi Mh_2O_3 được thêm vào thì sẽ làm tăng nồng độ của nút khuyết kim loại nền. Khi đó tương ứng sẽ làm giảm nồng độ lỗ trống h. Phản ứng defect được viết với sự mất đi lỗ trống:



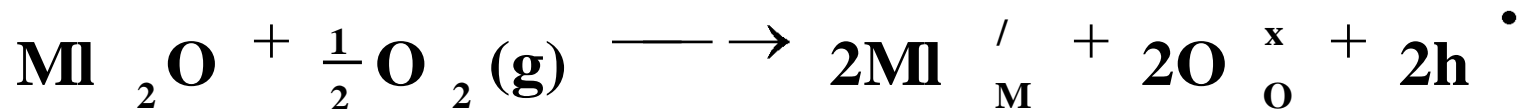
Sự thay thế tạp chất oxit hóa trị thấp M_2O vào hợp chất thiếu hụt kim loại $M_{1-x}O$.

Sai hỏng nội tại trong $M_{1-x}O$ là nút khuyết kim loại M và lỗ trống h.

Khi pha tạp MI thay thế sẽ làm mất đi nút khuyết.



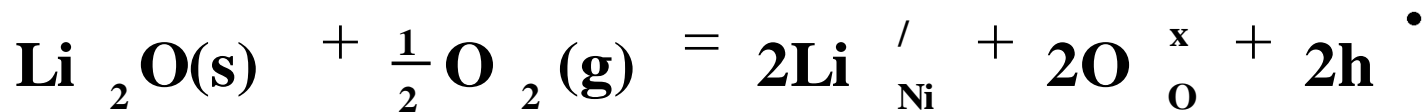
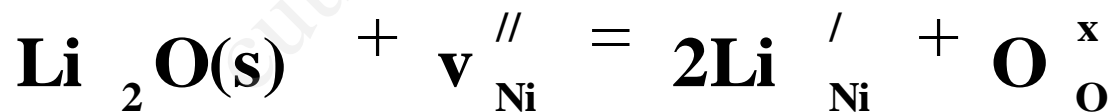
Hoặc sẽ tạo ra lỗ trống h. Đây là phản ứng oxy hóa đòi hỏi phải hấp thu oxy



Ví dụ: $Ni_{1-x}O$ được hòa tan thay thế bằng Li_2O

Li^+ ($r = 0.76 \text{ \AA}$) và Ni^{2+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$) tương tự về bán kính do đó Li^+ có thể thay thế Ni^{2+} hình thành pha tạp acceptor (p - type)

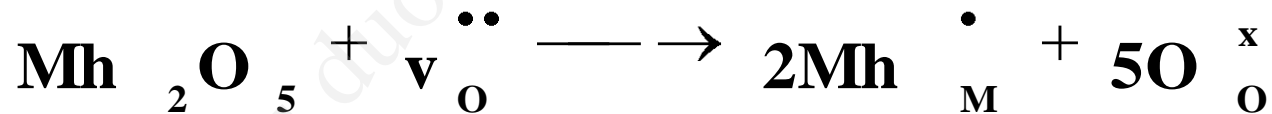
Sai hỏng nội tại trong $Ni_{1-x}O$ là nút khuyết Ni và lỗ trống h. Khi pha tạp Li thay thế Ni sẽ làm mất đi nút khuyết Ni hoặc tạo ra lỗ trống h.



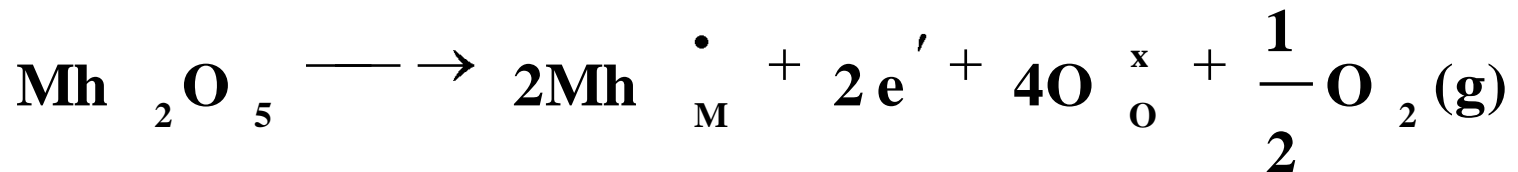
Sự thay thế tạp chất aliovalent oxit hóa trị lớn Mh_2O_5 vào hợp chất thiếu hụt oxy MO_{2-y} .

Sai hỏng nội tại trong chất nền (chất chủ) là thiếu hụt oxy tương ứng với sự hình thành nút khuyết oxy ($v_o^{\bullet\bullet}$) và electron (e') \Rightarrow dẫn điện loại n.

Khi pha tạp Mh thay thế sẽ làm mất đi nút khuyết oxy.



Hoặc sẽ tạo ra electron.



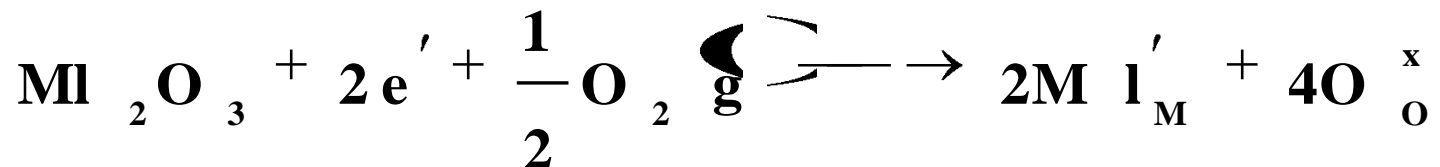
Sự thay thế tạp chất oxit hóa trị thấp Ml_2O_3 vào hợp chất thiếu hụt oxy MO_{2-y} .

Sai hỏng nội tại trong chất nền (chất chủ) là thiếu hụt oxy tương ứng với sự hình thành nút khuyết oxy ($v_O^{\bullet\bullet}$) và electron (e'). Oxit dẫn điện loại n.

Khi pha tạp Ml thay thế sẽ hình thành nút khuyết oxy.

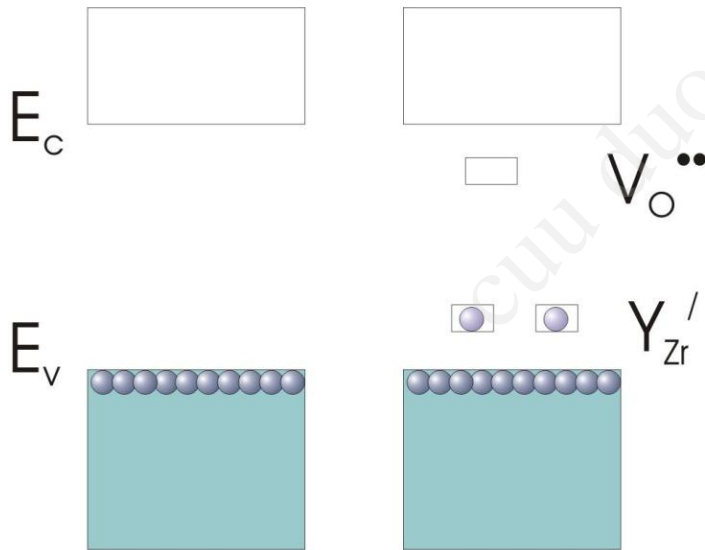
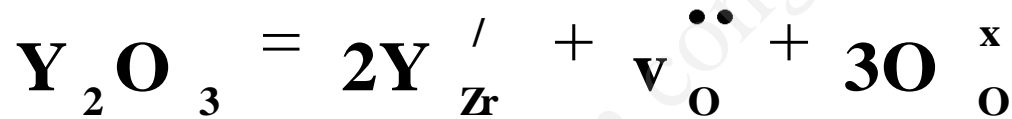


Hoặc sẽ mất đi electron.



Ví dụ: ZrO_{2-y} được hòa tan thay thế bằng Y_2O_3 .

Sai hỏng nội tại trong ZrO_{2-y} là nút khuyết oxy và electron.



Electron được tạo ra từ nút khuyết oxy sẽ liên kết với sai hỏng Y'_{Zr} (thiếu 1 electron) do đó không có sai hỏng electron trong vùng dẫn.

Hợp chất Aliovalent: giả sử Al_2O_3 pha tạp hòa tan thay thế vào MgO



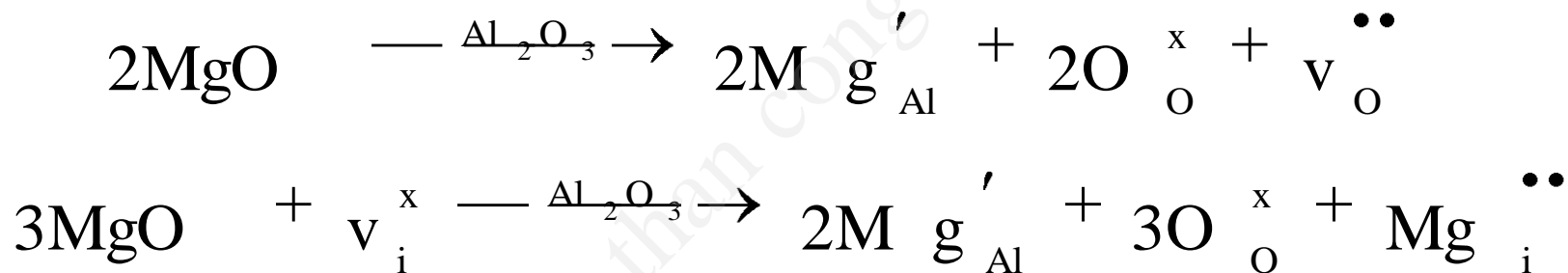
Hòa tan xen kẽ



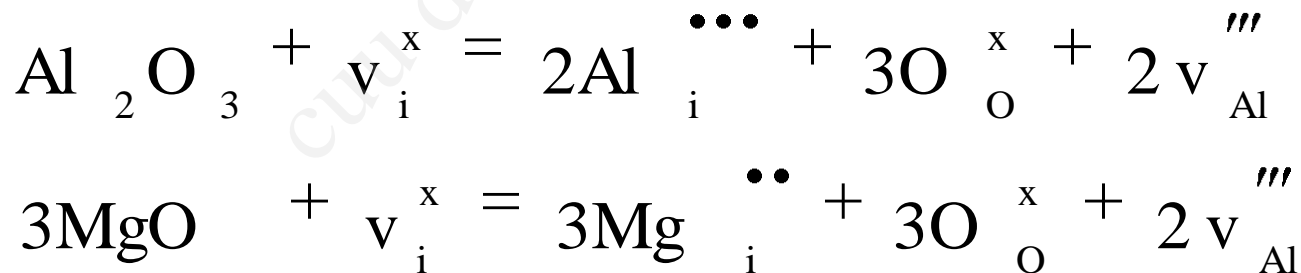
$$r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72\text{Å}, \quad r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535\text{Å}, \quad r_{\text{O}^{2-}} = 1.4\text{Å}$$

Khảo sát sự hòa tan của MgO vào Al₂O₃. Ion Mg có thể hòa tan thay thế cũng như xen kẽ.

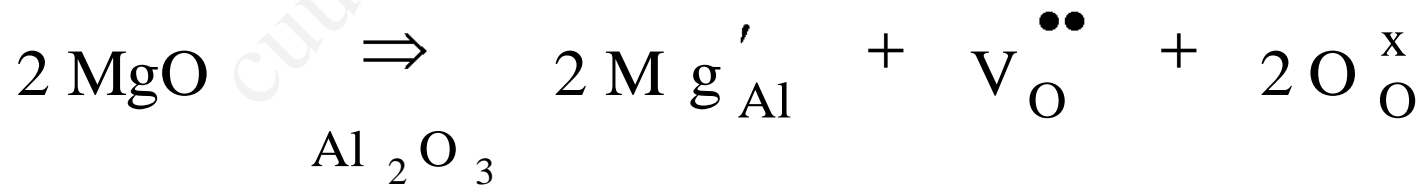
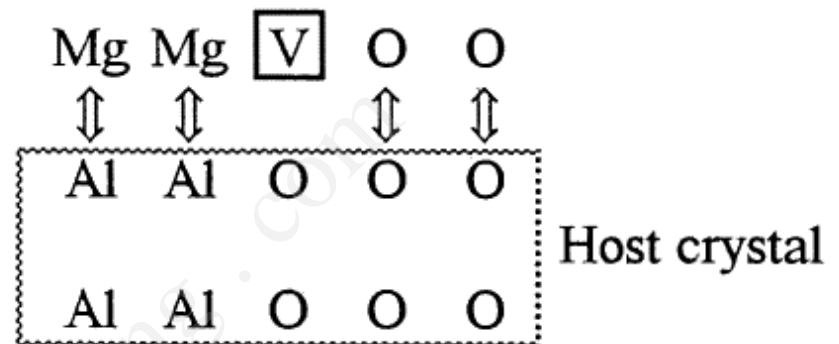
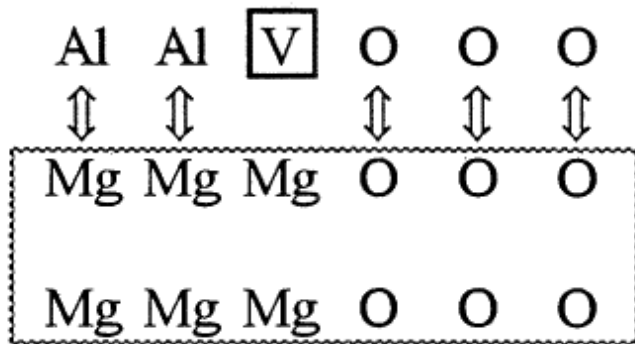
Nếu hòa tan thay thế thì phản ứng là



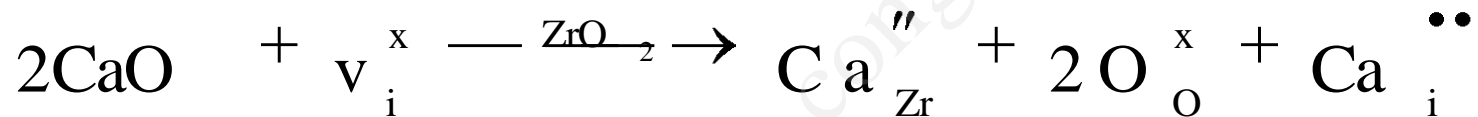
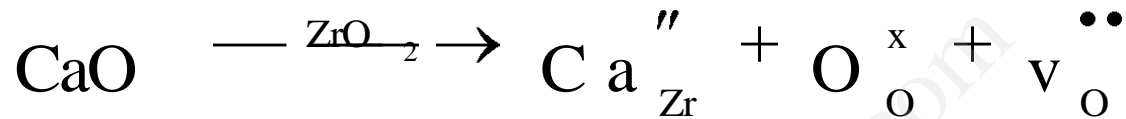
Nếu hòa tan xen kẽ thì phản ứng là:



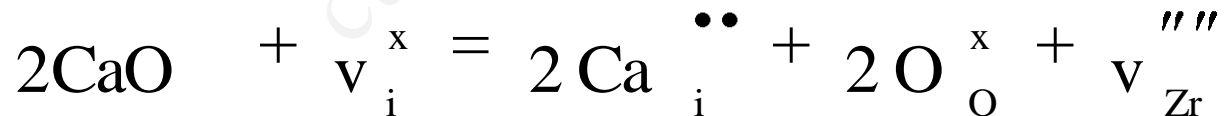
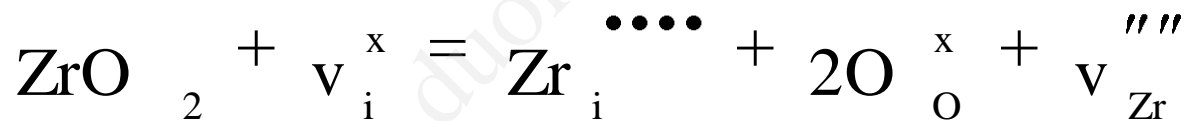
$$r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72\text{Å}, r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535\text{Å}, r_{\text{O}^{2-}} = 1.4\text{Å}$$



Ví dụ: sự hòa tan của CaO vào ZrO₂.



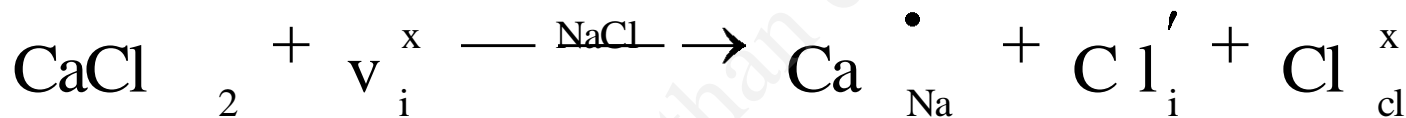
Nếu hòa tan xen kẽ thì phản ứng là:



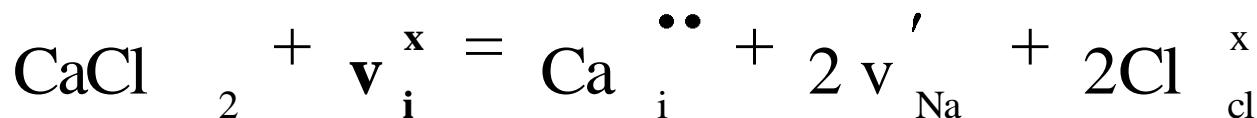
$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99 \text{ \AA}, r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}, r_{\text{O}^{2-}} = 1.4 \text{ \AA}$$

Ví dụ: sự hòa tan của CaCl_2 vào NaCl

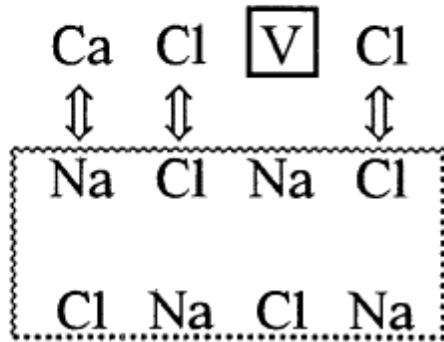
Hòa tan thay thế



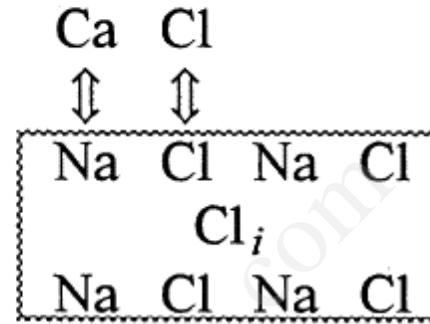
Hòa tan xen kẽ



$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99\text{Å}, r_{\text{Na}^+} = 1.02\text{Å}, r_{\text{Cl}^-} = 1.81\text{Å}$$

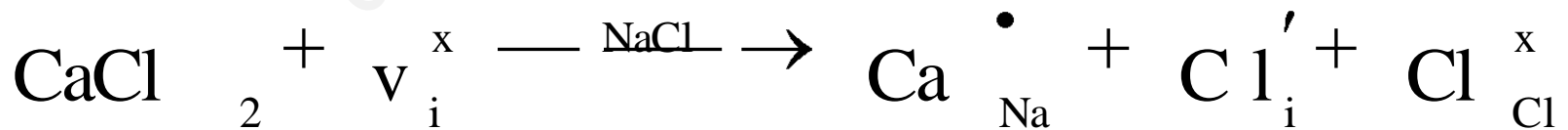


(a)



Host crystal

(b)

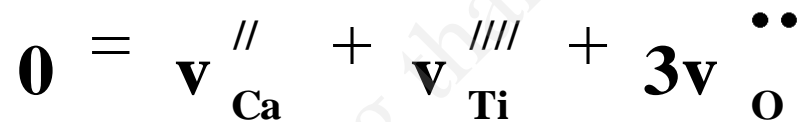


Hợp chất 3 thành phần hoặc cao hơn

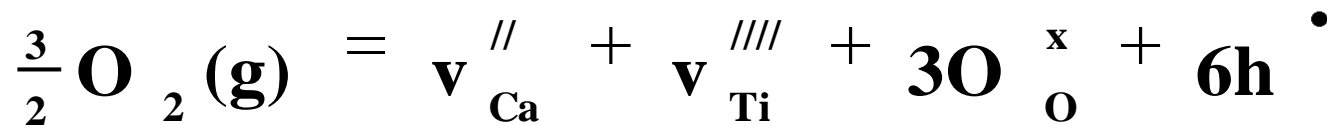
Hợp chất 3 thành phần điển hình là perovskite CaTiO_3 .

Phản ứng defect:

Quá trình hình thành Schottky defect

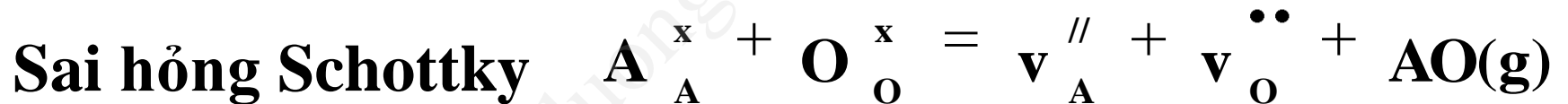


Sự thiếu hụt kim loại: quá trình hấp thụ oxy để hình thành nút khuyết cation và lỗ trống h

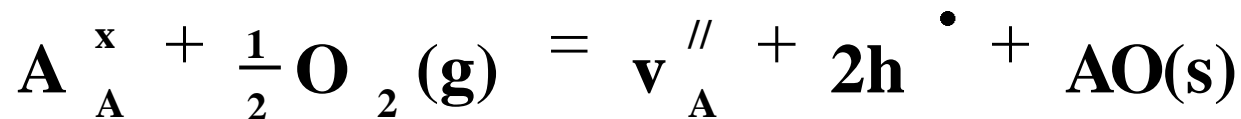


Hợp chất 3 thành phần thường không hợp thức về tỉ lệ oxy – kim loại và tỉ lệ giữa các cation khác nhau (điều này là do quá trình thiếu kết)

Ví dụ sự thiếu hụt vị trí A trội hơn sự thiếu hụt vị trí B trong hợp chất ABO_3 thì ta có thể bỏ qua sự thiếu hụt vị trí B

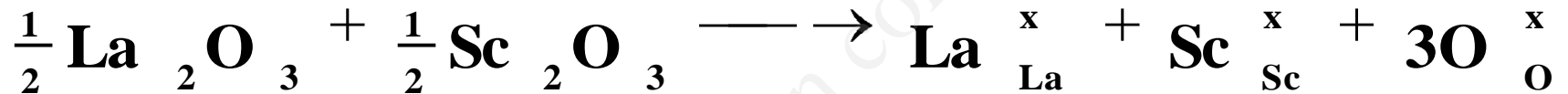


Quá trình oxy hóa hình thành nút khuyết và lỗ trống viết đối với A

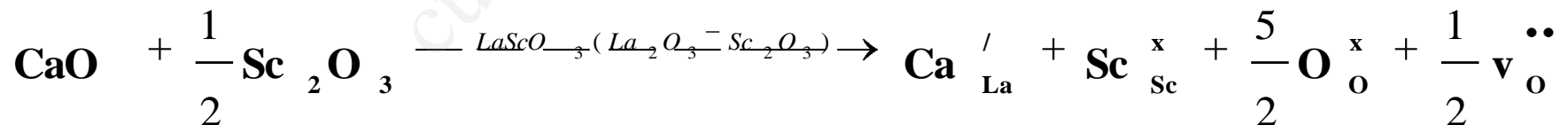


Pha tạp hợp chất 3 thành phần

Để tạo thành hợp chất 3 thành phần không pha tạp LaScO_3 , chúng ta có phản ứng giữa La_2O_3 và Sc_2O_3



Khi pha tạp CaO vào thì có sự thay thế của Ca^{2+} vào La^{3+} và CaO cũng phản ứng với Sc_2O_3 .



$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99 \text{ \AA}, r_{\text{La}^{3+}} = 1.061 \text{ \AA}, r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745 \text{ \AA}$$