七：缺陷化学的表述方法

Monday, March 16, 2020 11:58 PM

1. 缺陷化学符号：
   a. 晶格结点空位：
      用V_M和V_X分别表示M原子空位和X原子空位，下标M、X表示原子空位所在的位置；
   b. 填隙原子：
      M_i和X_i分别表示M和Y原子处在间隙位置上；
   c. 错位原子：
      M_X表示M原子被错放在X位置上；
   d. 溶质原子：
      F_M表示溶质原子F通过置换处在M的位置上，F_i表示溶质原子F处在间隙位置上；
   e. 电子和空穴：
      用e'符号表示电子，上标“′”表示1个单位负有效电荷；
      空穴用符号$h^{\cdot}$表示，上标“·”表示1个单位正有效电荷；
      $M_M^{\times}$表示在原位的原子，上标“×”表示缺陷是中性的(可以省略不写)；
   f. 带电缺陷：
      在离子晶体$NaCl$中，取走1个钠离子和取走1个钠原子相比，少取走了1个电子，因此，钠离子空位必然和电子相联系；
      1) 注意：上标“′”和“·”是用来表示相对于主晶格位置所带电荷的，而“+”和“-”是用来表示实际的带电离子的电荷；
   g. 缔合中心：
      除了单一缺陷外，一种或多种晶格缺陷可能会相互缔合成一组或一群。通常把发生缔合的缺陷放在括号内表示。如：$V'_{Na}+V_{Cl}^{\cdot}\leftrightharpoons(V'_{Na}V_{Cl}^{\cdot})$；
2. 缺陷反应及书写原则：
   以下五个原则中，以位置关系、质量平衡和电中性最为重要；
   a. 位置关系(化学计量比)：
      在化合物M_aX_b中，M的未知数必须与X的位置数保持$a:b$的正确比例；
      当杂质离子处于间隙位置时，不影响位置关系；
   b. 位置产生：
      晶格点珍重阴阳离子结点的位置总数必须满足一定的比例关系。当缺陷产生和变化时，为保持一定的位置关系，有可能引入晶格空位；
      1) 与位置有关的缺陷：$V_M, V_X, M_M, M_X, X_M, X_X$；
      2) 与位置无关的缺陷：$e', h^{\cdot}, M_i, F_i$；
   c. 表面位置：
      在产生肖特基缺陷时，晶格中原子迁移到晶体表面，在晶体内部留下空位的同时，增加了晶格点阵结点的位置数目。由于跑到表面的正负离子及其引起的空位总是成对或按化学计量关系出现，所以位置关系保持不变；
      例如：$Mg_{Mg}+O_O\leftrightharpoons V''_{Mg}+V_O^{\cdot\cdot}+Mg_{Mg}(表面)+O_O(表面)$

例如：$Mg_{Mg} + O_O \rightarrow V_{Mg} + V_O + Mg_{Mg}$(表面) + O_O(表面)

可以简写成：$0 \leftrightharpoons V''_{Mg} + V_0^{\cdot\cdot}$,*其中0指无缺陷状态*

d. 质量平衡：

和化学反应方程式一样，缺陷反应式两边的质量应平衡；

注意：缺陷符号的下表只是表示缺陷的位置，对质量平衡并没有作用。

缺陷反应方程式中的空位对质量平衡也不起作用；

e. 电中性：

警惕必须保持电中性；

3. 常见的缺陷反应方程式：

a. 弗伦克尔缺陷(阳离子空位与间隙原子对等产生):

晶体中的原子或离子团因热震动偏离格点位置，并进入晶体间隙，由此产生的缺陷称为Frenkel缺陷；

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V''_M$

Frenkel缺陷的特点：

i. 格点空位和间隙原子或离子成对出现；

ii. 格点空位可在晶体体相内位移；

iii. 格点空位在晶体体相内位移时，若与间隙原子或离子相遇，可发生格点空位与隙间原子或离子的复合；

b. 反弗伦克尔缺陷(阴离子空穴与间隙原子对等产生)：

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$X_X^{\times} \leftrightharpoons X_i'' + V_X^{\cdot\cdot}$

c. 肖特基缺陷：

晶体中的原子或离子团热振动偏离格点位置，并迁移至晶体的表面，由此产生的缺陷称为Schottky缺陷；

(需说明的是对于离子晶体，正负离子的半径差异愈小，愈容易生成Schottky缺陷，而少于生成Frenkel缺陷)

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$0 \leftrightharpoons V''_M + V_X^{\cdot\cdot}$

Schottky缺陷的特点：

i. 对于离子晶体，带有正、负电荷的Schottky缺陷是成对出现的；而金属晶体的Schottky缺陷则只会形成“体相空洞”；

ii. Schottky缺陷的多少会造成晶体表观密度的改变；

d. 反肖特基缺陷：

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$M_M^{\times} + M_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + X_i''$

e. 反结构缺陷：

反应很难发生；

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_X^{\times} + X_M^{\times}$

f. 非整比化合物(阳离子缺位)：

例如：非整比化合物$M_{1-y}X$

$$\begin{cases} \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons V_M^{\times} + X_X^{\times} \\ V_M^{\times} \leftrightharpoons V'_M + h^{\cdot}(\text{一次电离}) \\ V'_M \leftrightharpoons V''_M + h^{\cdot}(\textit{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons V_M'' + 2h^{\cdot} + \mathrm{X}_{\mathrm{X}}^{\times}$$

g. 非整比化合物(阴离子缺位)：

例如：非整比化合物MX_{1-y}

$$\begin{cases} X_X^{\times} \leftrightharpoons V_X^{\times} + \frac{1}{2}X_2(g) \\ V_X^{\times} \leftrightharpoons V_X^{\cdot} + e'(\text{一次电离}) \\ V_X^{\cdot} \leftrightharpoons V_X^{\cdot\cdot} + e'(\text{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow X_X^{\times} \leftrightharpoons V_X^{\cdot\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}X_2(g)$$

h. 非整比化合物(阳离子间隙)：

例如：非整比化合物$M_{1+y}X$

$$\begin{cases} M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\times} + \frac{1}{2}X_2(g) \\ M_i^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot} + e'(\text{一次电离}) \\ M_i^{\cdot} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + e'(\text{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}X_2(g)$$

i. 非整比化合物(阴离子间隙)：

例如：非整比化合物MX_{1+y}

$$\begin{cases} \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons X_i^{\times} \\ X_i^{\times} \leftrightharpoons X_i' + h^{\cdot}(\text{一次电离}) \\ X_i' \leftrightharpoons X_i'' + h^{\cdot}(\textit{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons X_i'' + 2h^{\cdot}$$

4. 完。