

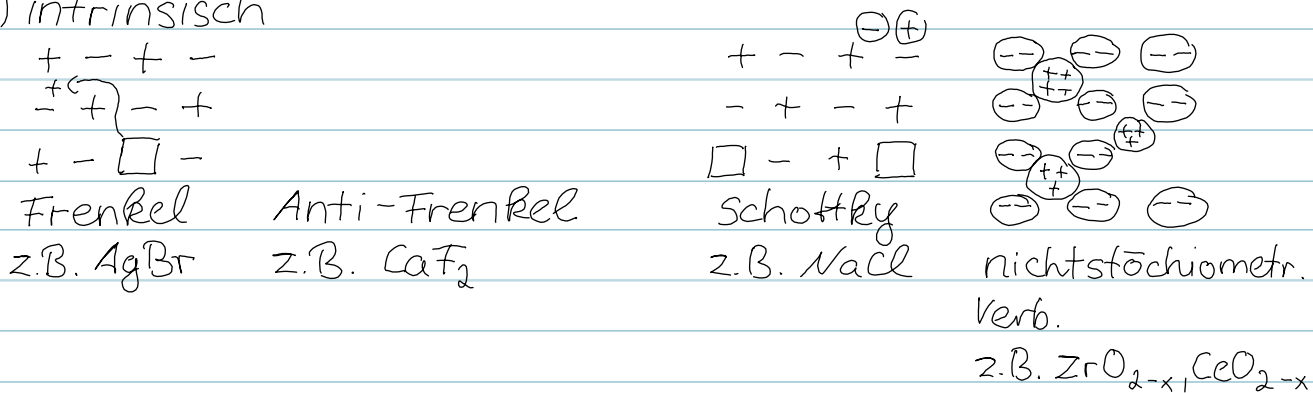
6. Kristalldefekte

6.1 Defekttypen

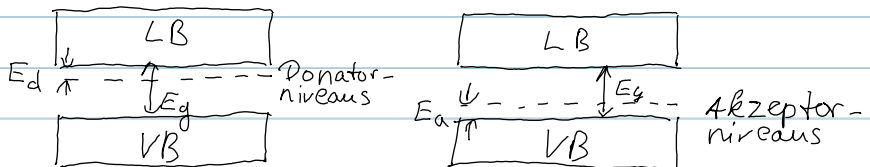
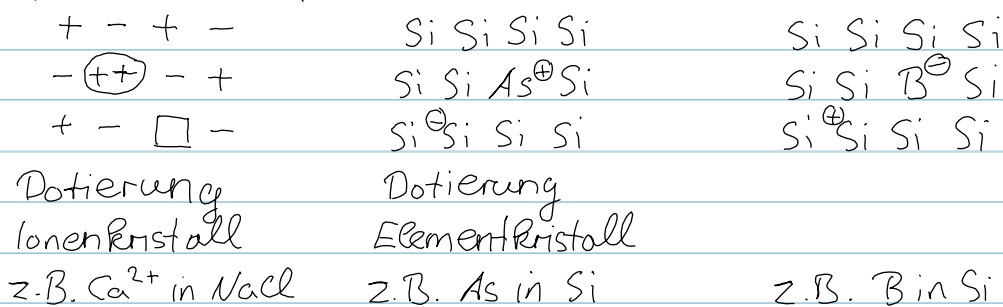
- Punktdefekte (0-dim.)
- Liniendefekte (1-dim.)
- Flächendefekte (2-dim.)
- Volumendefekte (3-dim.)

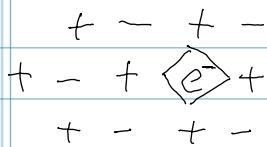
Punktdefekte

a) intrinsisch



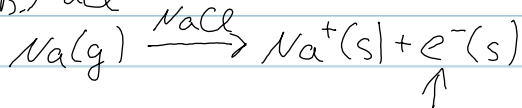
b) extrinsisch





Farbzentrum (F-Zentrum)

z.B. NaCl



gebunden an
Anionenleerstelle

elektronische Zustände

↳ Teilchen im Kasten (3-dim.)

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\hookrightarrow \Delta E = \frac{3h^2}{8ma^2} \quad a = \text{Gitterkonstante}$$

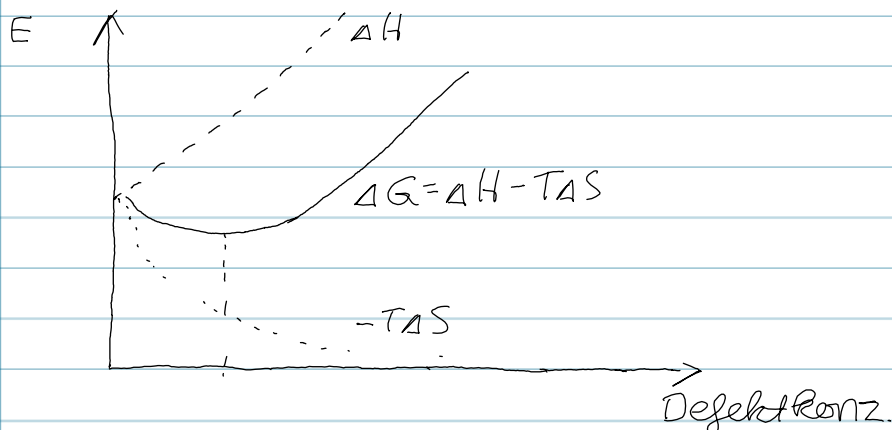
$$\text{z.B. KCl: } a = 6,29 \text{ \AA} \rightarrow \Delta E = 2,85 \text{ eV} \\ (\text{vgl. Exp. } \Delta E = 2,3 \text{ eV})$$

6.2. Thermodynamik

Defektbildung ist endotherm

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\hookrightarrow |T\Delta S| > \Delta H$$



Bildungsenthalpie ΔH_{sim}	z.B. Frenkel	AgBr	1,13-1,28 eV
	Schottky	NaCl	2,44 eV
	Leerstelle	Au	0,94 eV

$$\Delta S = R \ln W$$

z.B. 6 Leerstellen auf 49 Gitterplätzen

$$W = \binom{49}{6} = \frac{49!}{(49-6)!6!} = 14 \cdot 10^6$$

N_v Leerstellen auf N_L Gitterplätzen

$$W = \frac{N_L!}{N_v!(N_L - N_v)!}$$

$$\Delta S = R \ln(W)$$

Stirling: $\ln x! \approx x \ln x - x$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\approx N_v \Delta H_m + RT \left[(N_L - N_v) \ln \left(\frac{N_L - N_v}{N_L} \right) + \left(\frac{N_v}{N_L} \right) \ln \left(\frac{N_v}{N_L} \right) \right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial N_v} \approx \Delta H_m + RT \ln \left(\frac{N_v}{N_L - N_v} \right)$$

$$N_L \gg N_v \text{ mit } x_v = \frac{N_v}{N_L}$$

$$\frac{-\Delta H_m}{RT} \approx \ln x_v$$

$$\hookrightarrow \boxed{x_v \approx \exp \left(-\frac{\Delta H_m}{RT} \right)}$$

Boltzmann-Faktor

Schottky Paar z.B. NaCl

$$W = \frac{N_L!}{N_V^c!(N_L - N_V^c)!} \cdot \frac{N_L!}{N_V^a!(N_L - N_V^a)!}$$

$$N_V^c = N_V^a = N_V$$

$$\hookrightarrow x_v \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{2kT}\right) \quad (\rightarrow \text{siehe \u00dcb 11})$$

6.3. Defektgleichungen

Gitterpl\u00e4tze wie chem. Spezies (Atome, Ionen) behandelt

\(\hookrightarrow\) Kr\u00f6ger-Vin\u00e7-Notation

Es wird jeweilige Ladungsdiff. zum idealen besetzten Gitterplatz betrachtet: z.B. ZrO_2 : Zr^{4+} Ladungsdiff. 0
 Y^{3+} " " -1

Symbolik

K_K^x, A_A^x Kation (K) o. Anion (A) auf eigenem Gitterplatz:
Ladungsdiff. 0 (x)

V_K'' Kationenleerstelle (V_K): Ladungsdiff. -2 (")

V_A^\bullet Anionenleerstelle (V_A): Ladungsdiff. +1 (^\bullet)

K_i^{++++} Interstitielles Kation: eff. Ladung +4 (++++)

A_i'' " Anion: " " -2 (")

Y_{Zr}^I Substituiertes Yttrium-Kation (3+) auf Zirkoniumplatz (4+):
effektive Ladung: -1 (I)

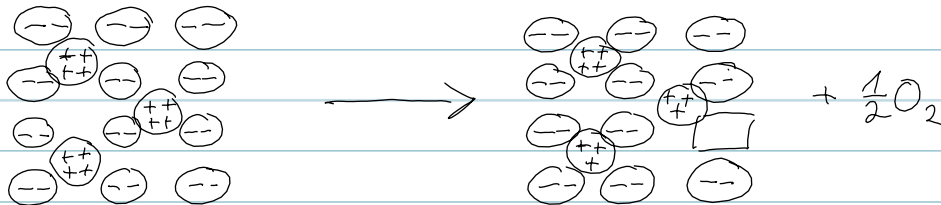
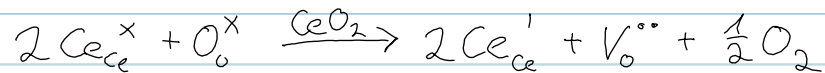
S_o^x Sulfid-Anion (2-) auf Sauerstoffplatz (2-): eff. Ladung 0 (x)

$(Ce_{ce}^I V_o^{\bullet\bullet})^\bullet$ Assoziierter Defekt (Cer-Kation (3+) auf Ce^{4+} -Platz
assoziiert mit Sauerstoffleerstelle ($V_o^{\bullet\bullet}$): eff. Ladung +1 (^\bullet)

e^I Elektron

h^\bullet Loch

Partielle Reduktion von Ceroxid:



$$2 [\text{V}_{\text{o}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}_{\text{ce}}^{\prime}]$$

$$K = \frac{a^2(\text{Ce}_{\text{ce}}^{\prime}) \cdot a(\text{V}_{\text{o}}^{\bullet\bullet}) a^{1/2}(\text{O}_2)}{a^2(\text{Ce}_{\text{ce}}^{\times}) a(\text{O}_{\text{o}}^{\times})}$$

Konz. $\text{Ce}_{\text{ce}}^{\prime}, \text{V}_{\text{o}}^{\bullet\bullet}$ klein $\Rightarrow a = c$ da $\gamma = 1$
 $\text{Ce}_{\text{ce}}^{\times}, \text{O}_{\text{o}}^{\times}$ groß $\Rightarrow c = \text{konst}$
 O_2 ist ideales Gas

$$\hookrightarrow K = [\text{Ce}_{\text{ce}}^{\prime}]^2 [\text{V}_{\text{o}}^{\bullet\bullet}] p^{0.5}(\text{O}_2) \quad \downarrow \quad 2 [\text{V}_{\text{o}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}_{\text{ce}}^{\prime}]$$

$$= \frac{1}{2} [\text{Ce}_{\text{ce}}^{\prime}]^3 p^{0.5}(\text{O}_2)$$

$$\boxed{[\text{Ce}_{\text{ce}}^{\prime}] \propto p(\text{O}_2)^{-1/6}} \quad (\rightarrow \text{siehe ÜB 11})$$