

5 4Bì"@ b Y ö t) \ ... /4B(ò b6° b ì Û„/fi \_6i M )+OE Ûx#.1= b M 2  
 Statistical Mechanics of the Chemical Equilibrium between Imperfect Crystals of  
 Metal -Oxides and Oxygen Gas Phase

°9x Q(Hisashi Kishitaka)

O[ α :

M b N ° o v X5 b8 ì Û5 1=\$x) B b4Bì"@) \ ... /4B(ò \ b ì Ûx„/fi"g ´  
 >\*) p b A ° 7W>\* Û 7` ° > | g G ° b ò • \* Ö\_ ° Z>\*)+OE Ûx ^ v 8  
 \_ | ~O ÒK>\* ... /4B(ò b „/fi } ) p b4B(ò b4# k"Æ \ Øb6i X \ K Z/t M ´  
 \_ 8 S NaCl " b) S4 v X MgO>\*CaO > | g BaO \_ X 8 ZO£ì [ &g K S

Synopsis :

The chemical equilibrium between the crystal of nonstoichiometric oxide of metal, which has fixed valence, and the oxygen gas, is analysed by the statistical mechanical treatment, in consideration of lattice defects and the behaviour of the additive electron and hole. The equations, that express the equilibrium pressure of the oxygen gas as a function of the excess ratio of the oxygen in the crystals, and the temperature, are

sta15r11.fadde, aurentra5-2.6 (e)3 (d)-2.5 ( )TJ03 Tc85 Tw 239805 0 T7 (Tj EMC /P <</MCID 29 >>B

e c b ì î " ? } 7 Ot [ A r M

金属酸化物の不完全結晶と気体酸素の間の  
化学平衡の統計力学的理論の検討

Statistical Mechanics of the Chemical Equilibrium between  
Imperfect Crystals of Metal-Oxides and Oxygen Gas Phase

岸 高 寿\*  
Hisashi Kishitaka

Synopsis :

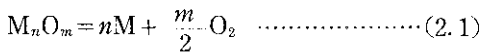
The chemical equilibrium between imperfect crystals of metal-oxides and oxygen gas phase is studied by the statistical mechanics method. The results are compared with those of the previous work.

### 2.1 化学反応式

金属および金属酸化物と酸素との間の化学反応式は、金属酸化物として化学量論的な組成をもつ

つぎに、酸素過剰型の不完全結晶については、過剰酸素の存在による金属の不足分に対応して結晶内の金属イオンの格子点に格子欠陥が生じ、その組成中の酸素原子は必ずしも整数倍である

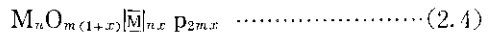
れる。



ここに、Mは金属元素を表わす記号、 $n:m$ は金属酸化物の化学量論的な組成比である。

つぎに金属酸化物として非化学量論的な組成を

られる。また結晶全体を電気的に中性に保つために1個の酸素イオンの過剰に対応して2個の正孔が存在しなければならない。したがってこの場合の不完全結晶はいわゆる*p*型であり、その化学式はつぎのように書くことができる。



この式は、結晶中の酸素原子の数を表わす。

$\square$ ・ $p$ ：空位イオンの格子欠陥

視できるものとする。

### (3) 付加電子および正孔の状態

ここでは熱励起による付加電子および正孔の生成は無視するものとし、付加電子は結晶中におけ

$\nu_{O_2}$  : 酸素分子の原子間の固有振動数

$I_{O_2}$  : 酸素分子の慣性モーメント

$g_s$  : 酸素分子の基底状態の全スピン多重度 (ここでは1とした)

よってのみ生成するものとする。

そうして付加電子の一部は酸素イオンの不足によって生じた格子欠陥に最大2個まで捕えられ、残りは伝導帯の最低エネルギー準位に入るものとする。

また正孔の一部は酸素イオンの過剰によって生じた金属イオンの格子欠陥の周囲の酸素イオンのD準位に、その相対的ポテンシャルエネルギーが

$N$  : アボガドロ数

$[O]$  : 酸素の原子量

$d_{O_2}$  : 酸素分子における原子間隔

$\epsilon_{O_2}$  : 2個の酸素原子から酸素分子をつくるのに必要な最小エネルギー

### 3.2 結晶の自由エネルギー

ここでは金属酸化物の不完全結晶の自由エネルギー

P 準位に生じた正孔の数

$n_{pj}$  : 結晶粒子中に存在する,  $j$  個の正孔を捕えた金属イオンの格子欠陥の数

### 3.2.2 自由エネルギー

一般に結晶粒子の自由エネルギー  $F$  は, そのエ

る付加電子の数

$U_M$  : 完全結晶における金属イオン 1 個当りの格子エネルギー

る。

$$F = -kT \ln \sum_{\epsilon} G(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad \dots(3.10)$$

$$V > V^* > \frac{V}{(2mxN_p!)^{2mxN_p}} \dots\dots\dots(3.16)$$

$g_{e1}$  : 酸素イオンの格子欠陥に捕えられた1個の電子の最低エネルギー準位の軌道多重度

$g_{e2}$  : 酸素イオンの格子欠陥に捕えられた2個の電子の最低エネルギー準位の軌道多重度

$g_{pj}$  : 金属イオンの格子欠陥の周囲に捕えられた  $j$  個の正孔の最低エネルギー準位の軌道多重度

$g_{Mox}$  : 金属イオンに対する酸素イオンの配位数

また  $\xi_{VM}$ ,  $\xi_p$ ,  $\xi_{pj}$  はつぎの式で定義される。

個の電子の最低エネルギー準位の軌道多重度

$$\xi_{VM} = \exp\left(-\frac{U_{VM}}{kT}\right) \dots\dots\dots(3.22)$$

$\xi_p$

個の電子の最低エネルギー準位におけ

$\xi_{pj}$

よび  $mxN' \gg 1$  とすれば、その近似値がつぎの式で求められる。

$$\frac{\partial}{\partial (mxN')} \left\{ \ln \left( \frac{mN'}{-mxN'} \right) \right\} \cong \ln(-x) \dots\dots (3.28)$$

また、ここでつぎの式によって  $Z_c$  を定義する。

$$Z_c = \frac{(Z_c^*)^2 \xi_{VOX}}{2} + 2g_{c1} Z_c^* \xi_{c1} + S_{c2} g_{c2} \xi_{c2} \dots\dots (3.29)$$

(3.28)式と(3.29)式より  $\mu'$  についてつぎの式が得られる。

$$\mu' = kT \ln \frac{Z_c}{(-x)} \dots\dots (3.30)$$

つぎに  $p$  型の不完全結晶について

$$\mu_{OX} = \mu_0 + U_{OX} + kT \ln \frac{Z_c}{(-x)} \dots\dots (3.35)$$

また  $p$  型の不完全結晶について

$$\mu_{OX} = \mu_0 + U_{OX} + \frac{nkT}{m} \ln \frac{x}{Z_p} \dots\dots (3.36)$$

### 3.4 酸素解離圧

金属酸化物の不完全結晶と気体酸素が熱力学的な平衡状態にあるとすれば、その両者における酸素原子の化学ポテンシャルは等しくなければならない。したがってつぎの式が成立する。

$$\mu_{O_2}(G) + 2E = 2\mu_{OX} \dots\dots (3.37)$$

ここで  $E$  は酸素原子が格子間空孔に結合する

$$P_{O_2} = x^{2n/m} \dots$$

って  $\bar{\mu}_n$  を計算した結果を Table 2 に示す。

$$\left\{ \frac{1}{kT} \left( 2\mu_n + 2U_{OX} - \frac{h\nu_{O_2}}{2} - \varepsilon_{O_2} - 2E \right) \right\} \dots (3.41)$$

金属酸化物の完全な結晶中の金属および酸素の  
原子 (イオン) 1 当量当りの格子エネルギー  $\bar{U}_M$

#### 4. 計算例

一定の原子価をもつと考えられる金属の酸化物の例として NaCl 型の結晶構造をもつ MgO, CaO および BaO をとり、すでに知られている物性値を用い (3.40) 式および (3.41) 式により、それらの化合物が非化学量論的な組成をもつ場合の酸素解離圧を計算してみることにする。

##### 4.1 格子振動についての計算

結晶中の原子 (イオン) 1 個当りの格子振動に関する化学ポテンシャル  $\mu_n$  は (3.26) 式によって求められるが、この計算を行たらば対象とする結

および  $\bar{U}_{OX}$  は、分子 ( $M_nO_m$ ) 1 mol 当りの格子エネルギー  $\bar{U}_L$  よりつぎの式によって求められる。

$$\bar{U}_M = \frac{\bar{U}_L}{2n} \dots (4.2)$$

$$\bar{U}_{OX} = \frac{\bar{U}_L}{2m} \dots (4.3)$$

さらに  $\bar{U}_L$  はいわゆる Born Harbar の熱サイ

Table 2 Chemical potential by lattice vibration (kcal/mol)

Materials	Temperature °C				
	600	800	1,000	1,200	1,400
MgO	-2.79	-4.76	-6.99	-9.43	-11.99



4.3 静電的エネルギーの計算

結晶中の分子 ( $M_nO_m$ ) 1個当りの静電ポテンシャルエネルギー  $U_{el}$  は結晶格子の型によって定まる Marderung 定数および格子定数を用い、つぎの式によって計算することができる。

$$U = A_{no} e^2$$

$$U_{VOX} = -U_{OX} + \dots \frac{4}{1 + \left( \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right)^2} \cdot \left[ \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{g_{OXM} \alpha_M}{a_{OXM}^3} \right)^2 - \frac{g_{OXM} \alpha_M}{a_{OXM}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{OXM}} + \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{g_{YOX} \alpha_{OY}}{a_{YOX}^3} \right)^2 - \frac{g_{YOX} \alpha_{OY}}{a_{YOX}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{YOX}} \right]$$

$A_{no}$  : Marderung 定数

$e$  : 電子の電荷

$R_n$  : 結晶中の正負のイオン間の距離

$$D_1 = \frac{2a_{OXM}^2 r_M}{g_{OXM} \alpha_M} \dots \dots \dots (4.9)$$

ここに  $g_{MOX}$  は金属イオンに対する酸素イオンの配位数である。

$U_{VOX}$  および  $U_{VM}$  の計算の結果を **Table 5** に示す。

わされるから、つぎの式が得られる。

$$U_{el} = -U_{OX} + V_{eOX} + \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}\right)^2} \left[ \frac{1}{g_{OXM} \alpha_M} - \frac{g_{OXM} \alpha_M}{g_{OXM} \alpha_M} \right] e^2$$

**Table 5** The calculated formation energy

架空の正電荷と、それによって誘起された双極子との間の静電ポテンシャルエネルギーおよび双極子相互間の静電ポテンシャルエネルギーを加えたもので近似的に表わされるからつぎの式が得られ

る。

$$U = E - V \dots 1$$

**Table 7** The calculated formation energy of individual hole and vacancy with trapped hole (kcal/mol)

Materials	$N \times U_p$	$N \times U_{p1}$	$N \times U_{p2}$
MgO	347.42	230.77	198.04

φ	-0	Case of n-type ( $x = 10^{-3}$ )	φ	-10	Case of p-type ( $x = 10^{-4}$ )	φ	-0	Case of n-type ( $x = 10^{-3}$ )
---	----	----------------------------------	---	-----	----------------------------------	---	----	----------------------------------

$$\frac{1}{D} = \sum \frac{1}{J_s} \dots\dots\dots (A.6)$$

$\theta$  : 球面上の2つの双極子の位置の, 球の中

$$\rho = -\frac{\delta e}{1+D} \dots\dots\dots (A.8)$$

$$\delta e + \rho = \dots \frac{\delta e}{1 + \frac{1}{D}} \dots\dots\dots (A.9)$$

$$\mu_i = \frac{\alpha_i(\delta e + \rho)}{a_i^2} = \frac{\alpha_i \delta e}{a_i^2 \left(1 + \frac{1}{D}\right)} \dots\dots\dots (A.10)$$

$$\therefore \phi_{\mu\nu} = -\sum_i g_i \mu_i \frac{(\delta e + \rho)}{a_i^2} = -\sum_i \frac{g_i \alpha_i \delta^2 e^2}{a_i^4 \left(1 + \frac{1}{D}\right)^2}$$

$$= -\frac{\delta^2}{1 + \frac{1}{D}} \sum_i \left\{ \left( \frac{g_i \alpha_i}{a_i^3} \right) \left( \frac{e^2}{a_i} \right) \right\} \dots\dots\dots (A.11)$$

場合の外側の電荷の大きさ

ここで  $4a_i$  は  $a_i$  に比べて十分に小さいとすれば つぎの式が得られる。

$$\begin{aligned} \phi_{i,\mu\nu} &= \frac{e'e''}{2(\bar{A}+d')} + \frac{e'e''}{2A} - \frac{e'e''}{2A+d'} - \frac{e'e''}{2\bar{A}+d'} \\ &= e'e'' \left\{ \frac{(2d')^2}{(2A)^3} - \frac{d'^2}{(2A)^3} - \frac{d'^2}{(2A)^3} \right\} \end{aligned}$$

$$= 2 \frac{e'e''d'^2}{(2A)^3} = \frac{e'e''(\Delta a_i)^2}{4a_i^3 \sin \frac{\theta}{2}} = \frac{\mu_i \mu''}{4a_i^3 \sin \frac{\theta}{2}}$$

$$\dots\dots\dots (A.16)$$

.....