



DEFEITOS PUNTIFORMES EM CRISTAIS ELEMENTARES

Vacância (Lacuna) – Posição da rede vazia ou átomo faltando na estrutura cristalina.

Divacância - Duas posições da rede **adjacentes** vazias

Intersticial - Átomo extra em posição que não faz parte da estrutura normal da rede. A tendência é ocupar um lugar que não distorça muito a rede. As **Posições Intersticiais (PI)** formam uma sub-rede com a estrutura da rede normal.

Esta sub-rede pode $\supset$ mais posições do que a rede regular.

Ex: Rede CCC, Fig.12

Uma posição octaédrica em cada face e no meio de cada aresta, pois a vizinhança é a mesma.

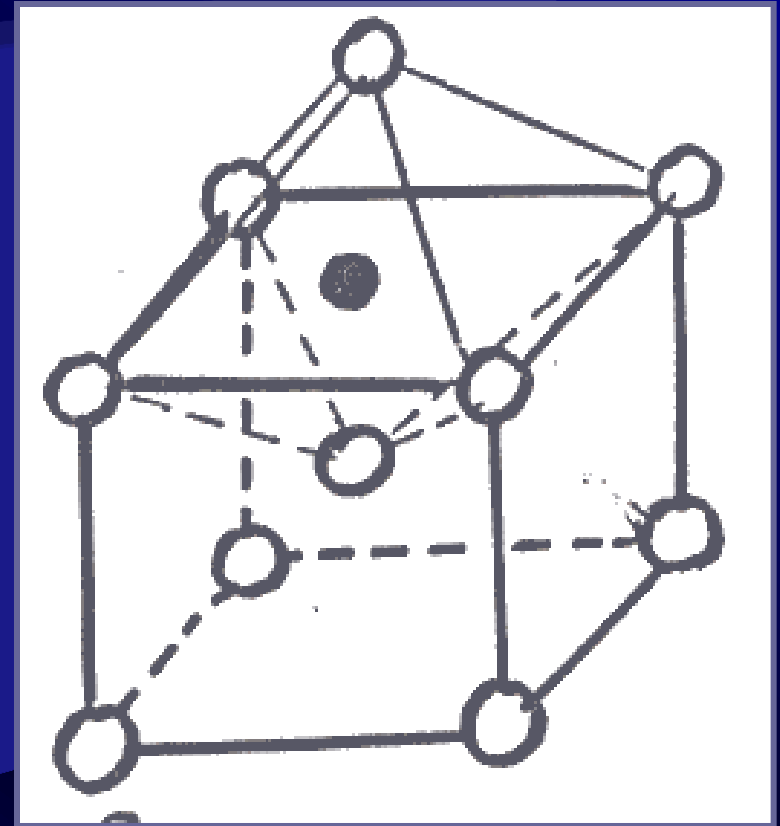


Fig.12
Posições Octaédricas
Rede CCC

$$\left(6X \frac{1}{2} \right) + \left(12X \frac{1}{4} \right) = 6 \leftrightarrow \text{posições normais} = 2$$

$\therefore \exists \quad 3X + PI$ Octaédricas do que átomos na rede perfeita

Átomos que ocupam as **PI**

Mesma espécie átomos matriz (**Auto-Intersticiais**)

Outra espécie (**Impurezas**)



Átomos pequenos
(H, C, O, B etc)

→ PI sem distorção severa
da rede hospedeira

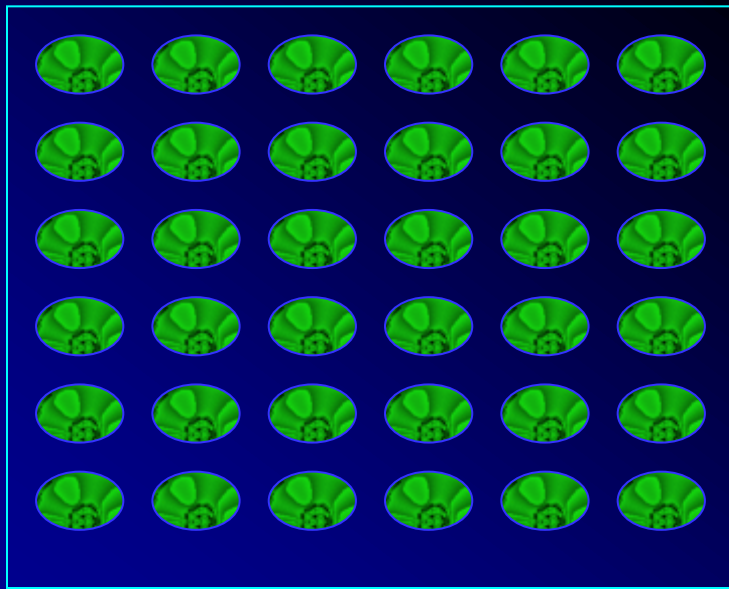
Átomos maiores
(Componentes de Liga)

Geralmente substituem
o hospedeiro numa posição
normal da rede.

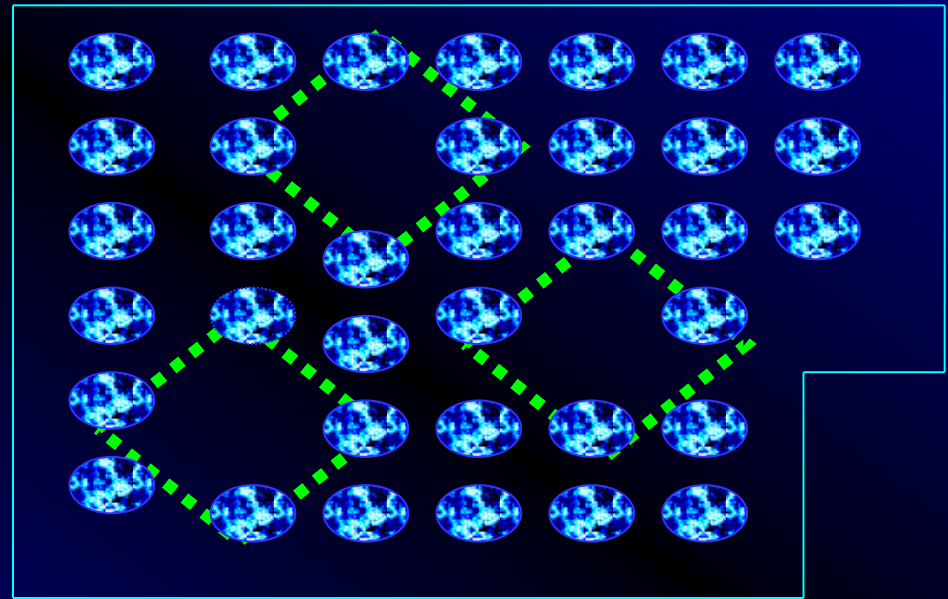
Assim, temos Impurezas Intersticiais e
Substitucionais.

CONCENTRAÇÃO DE VACÂNCIAS EM EQUILÍBRIO

Consideremos um sistema com N átomos, constituindo um **sólido cristalino perfeito** (Fig.13a). A introdução de vacâncias neste sistema é feita ao se mover átomos de **posições internas** da rede para posições na **superfície** (Fig.13b). O sistema com **defeitos**, ainda contém N átomos, mas, além deles, N_v vacâncias.



(a)



(b)

Fig.13 – Sólido Cristalino, (a) perfeito e, (b) contendo vacâncias

CRISTAL COM DEFEITOS

PPDS

TERMODINÂMICAS

Parâmetros

Termodinâmicos

$$\left(S \text{ e } V \right), \left(T \text{ e } V \right) \text{ ou } \left(T \text{ e } p \right)$$

+

Uma única variável de **Composição**

N_v (nº de posições da rede, vazias)

Tipo de Relações

Descrição
Termodinâmica
do Sistema

$$\left\{ \begin{array}{l} U \quad (S, V, N_V) \\ F \quad (T, V, N_V) \\ G \quad (T, p, N_V) \end{array} \right.$$

$$dA = BdC + DdE + \left(\frac{\partial A}{\partial N_V} \right)_{C,E} dN_V \quad (1)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N_V} \right)_{C,E}$$

onde, pela ordem,

$$A = U, H, F, G$$

$$B = T, T, -s, -s$$

$$C = s, s, T, T$$

$$D = -p, V, -p, V$$

$$E = V, p, V, p$$

Qual o objetivo do cálculo?

Determinar a **Concentração de Vacâncias** no **Equilíbrio**.

Qual a composição do nosso sistema?

Uma fase mais uma variável de composição N_v (Espécie).

Podemos escrever uma Reação?

Não.

Que critério de equilíbrio devemos usar?

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (2)$$

ou $\mu_v dN_v = 0 \Rightarrow \mu_v = 0$

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial N_V} \right)_{T,p} = 0 \quad (3)$$

ou, equivalentemente

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_V} \right)_{T,V} = 0 \quad (4)$$

**que pode ser expressa em termos da FP do sistema,
pois**

$$F = -kT \ln Z$$

e, então

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_V} \right)_{T,V} = 0 \quad (5)$$

A **FPT** do sistema, tanto no **Estado Perfeito** como no **Estado Contendo Defeitos**, pode ser escrita

$$Z = e^{-E_o/kT} W \prod_{i=1}^{3N} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT} \right)^{-1} \quad (6)$$

onde E_o é a energia do sistema (**N átomos** e **N_v vacâncias**) quando todos os **N átomos** estão em seus estados vibracionais fundamentais; **não é a energia da rede perfeita.**

CRISTAL

ENERGIA

PERFEITO

N átomos em seus estados
vibracionais fundamentais

$$N \epsilon_0$$

ϵ_0 - Energia por
átomo do
Cristal Perfeito

IMPERFEITO

N_v átomos deslocados
do seu interior para a
superfície

$$N_v \epsilon_v$$

ϵ_v - Energia por
vacância criada a 0 k
(Energia de formação
de uma vacância)

∴ A **Energia do Estado Fundamental do Cristal Real** é

$$E_o = N \epsilon_o + N_v \epsilon_v \quad (7)$$

A FP Configuracional **W**, na **equação 6**, representa o número de maneiras de arranjar **N átomos** em **N + N_v posições** da rede, e é dada pela **equação V-32**

$$W = \frac{(N + N_v)!}{N! N_v!} \quad (8)$$

A quantidade $\left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1}$, na **equação 6**, é a **FP** para o **i-ésimo** modo de vibração no cristal real. Como o cristal $\supset$ **N átomos**, existem 3N modos de vibração.

∃ A ∃ vacâncias → 3N
modos de vibração

em geral

Não são as mesmas
do que as do
cristal perfeito
(Espectro Frequência
Debye ou **Einstein**)

Criação
de uma
Vacância → faz átomos que a
circundam tendam a
se relaxar na direção
do buraco

provocando

**Alteração nas
Vibrações** nas
direções das
Linhas Que Unem
Átomos Mais
Próximos

Os **modos de vibração** afetados pela relaxação, em
torno do defeito, são mostrados como **linhas pontilhadas**
na Fig. 13b.

O que fazer para facilitar o cálculo?

Suposições

1ª Átomos mais afastados da vacância que os primeiros vizinhos

retêm

características
vibracionais que
possuíam no
Cristal Perfeito

Nº modos de
vibração alterados
pela introdução de uma
única vacância

$= \alpha$

Fig. 13b $\alpha = 4$
Tridimensionalmente
 $\alpha = 6$

Modos Vibracionais

Frequências

Não afetados Vacância

ν

2ª Cristal perfeito
representado
Modelo de Einstein



Afetados Vacância

ν'

Cristal com
defeitos



αN_V

modos c/ frequência

ν'

$3N - \alpha N_V$

modos c/ frequência

ν

3ª $\frac{h\nu}{kT} \ll \frac{h\nu'}{kT} \ll 1$

Assim, o último termo da equação 6 pode ser escrito

$$\begin{aligned}\prod_{i=1}^{3N} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1} &= \left(1 - e^{-h\nu/kT}\right)^{-(3N - \alpha N_V)} \left(1 - e^{-h\nu'/kT}\right)^{-\alpha N_V} = \\ &= \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^{3N - \alpha N_V} \left(\frac{kT}{h\nu'}\right)^{\alpha N_V} = \\ &= \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^{3N} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{\alpha N_V} \quad (9)\end{aligned}$$

Inserindo as eqs. 7, 8 e 9 na equação 6 obtemos:

$$Z = e^{-(N\epsilon_o + N_V\epsilon_V)/kT} \frac{(N + N_V)!}{N!N_V!} \left(\frac{kT}{hv}\right)^{3N} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{\alpha N_V}$$

$$Z = \underbrace{e^{-N\epsilon_o/kT} \left(\frac{kT}{hv}\right)^{3N}}_{Z^*} \frac{(N + N_V)!}{N!N_V!} e^{-N_V\epsilon_V/kT} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{\alpha N_V}$$

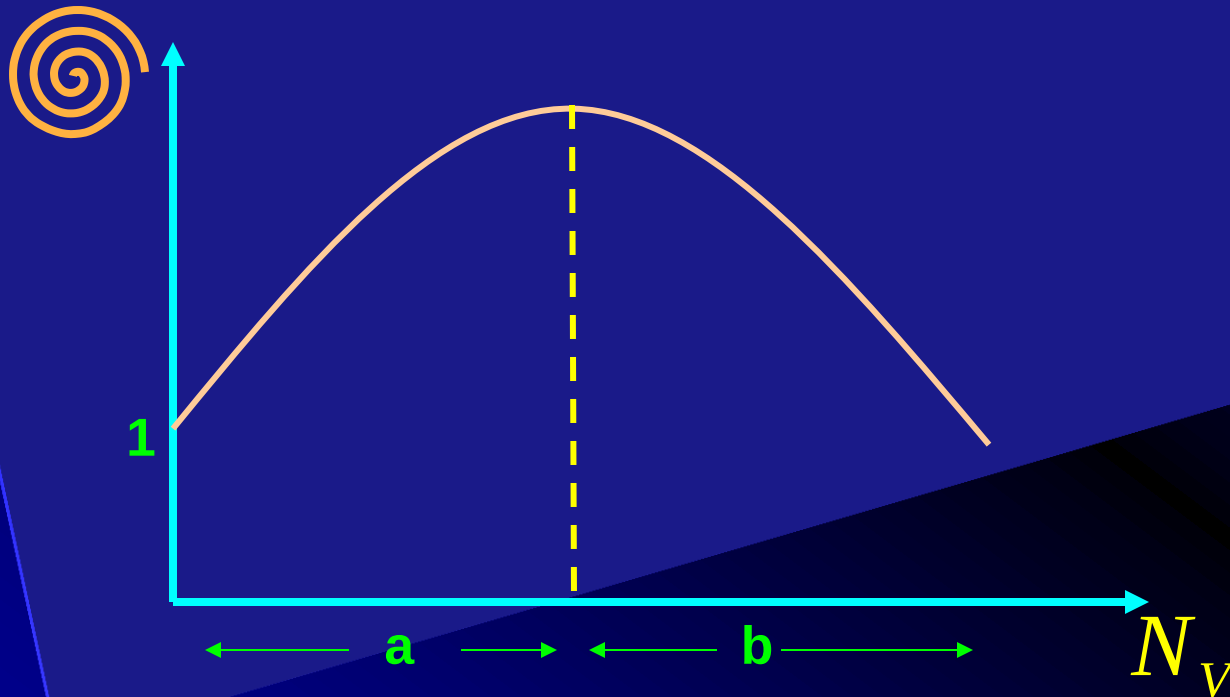
Z^* = FP do cristal perfeito de N átomos, independente de N_V

$$Z = Z^* \frac{(N + N_V)!}{N!N_V!} e^{-N_V\epsilon_V/kT} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{\alpha N_V} \quad (10)$$

EXPLANAÇÃO QUALITATIVA (equação 10)

Consideremos a função

$$\text{⌘} = \frac{(N_V + N)!}{N_V! N!} e^{-N_V \epsilon_V / kT}$$



REGIÃO	N_V	$\frac{(N_V + N)!}{N_V! N!}$	$e^{-N_V \epsilon_V / kT}$	
a	pequeno	cresce rápido	decrece	cresce
b	grande	cresce	decrece mais rápido	decrece

Fisicamente, o efeito dos dois termos no produto representa

Formação de vacâncias

1 Entropia da Mistura

Favorecida
(Aumento da caoticidade)

2 Energia de Formação

Dificultada
Menor probabilidade dos estados de alta energia em relação aos de menor energia, num sistema a temperatura constante.

Expectativa: A composição de equilíbrio corresponda ao valor de N_v que maximize o X  e, isto é confirmado pelo critério de equilíbrio formal da equação $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_v} \right)_{T,V} = 0$

Substituindo a equação 10 nesta equação obtemos a

CONCENTRAÇÃO DE VACÂNCIAS NO EQUILÍBRIO

$$\frac{N_v}{N + N_v} = \left(\frac{v}{v'} \right)^\alpha e^{-\epsilon_v/kT} \quad (11)$$

Aproximação Termodinâmica Macroscópica

Concentração de
Equilíbrio das
Vacâncias

também pode
ser deduzida

Usando-se
Aproximação
Termodinâmica
Macroscópica

A diferença na **energia livre de Gibbs** do sistema quando nos dois estados, ilustrados na **Fig. 13**, é

$$G(N_V) - G(0) = N_V g_V - TS_{mis} \quad (12)$$

onde g_v é a **mudança** na **energia livre de Gibbs** do sistema (excluída a contribuição da entropia de mistura) quando um átomo é **deslocado do interior para a superfície**,

$$S_{mis} = k \ln W \quad \text{e} \quad W = \frac{(N + N_v)!}{N! N_v!}$$

Utilizando o critério de equilíbrio

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_V} \right)_{T,p} = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_V} \right)_{T,p} = g_V - T \frac{\partial}{\partial N_V} k \ln \frac{(N + N_V)!}{N! N_V!} =$$

$$= g_V - kT \ln \left(\frac{N + N_V}{N_V} \right) = 0$$

$$\therefore \frac{N_V}{N + N_V} = e^{-g_V/kT} \quad (13)$$

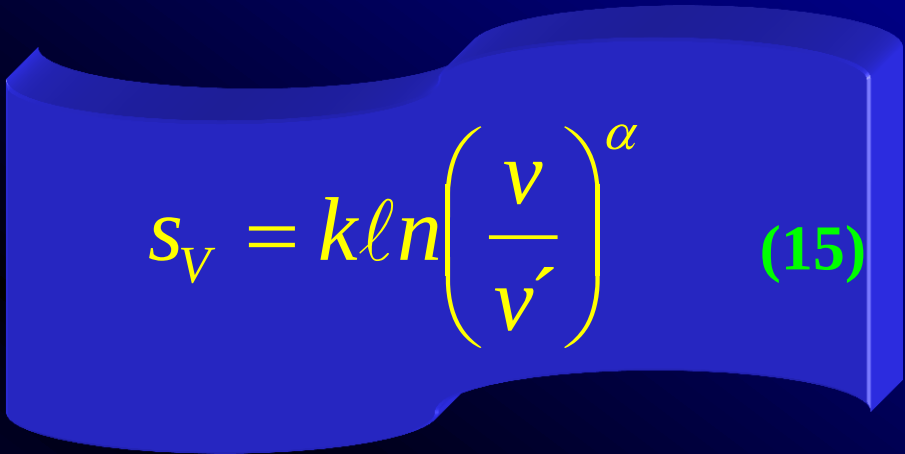
$g_V = h_V - Ts_V$, $h_V = \epsilon_V + pV_V$ e V_V muito pequeno

$$\therefore g_V \cong \epsilon_V - Ts_V$$

substituindo esta expressão na equação 13 obtemos

$$X_V = \frac{N_V}{N_V + N} = e^{s_V/k} e^{-\epsilon_V/kT} \quad (14)$$

onde X_V é a fração de posições da rede, vazias. Comparando as eqs. 11 e 14, observamos que o Excesso de Entropia da Formação de Vacância, S_V , está relacionado à mudança nas frequência de vibração dos modos, que caracterizam átomos adjacentes aos defeitos:


$$s_V = k \ln \left(\frac{v}{v'} \right)^\alpha \quad (15)$$

Como átomos adjacentes à vacância estão menos apertados do que os no cristal perfeito, espera-se que $v/v' > 1$ i.é, o excesso de entropia da formação da vacância seja positivo. Cálculos da magnitude de $\exp(s_V / k)$ fornecem valores **entre 5 e 50.**

ENERGIA DE FORMAÇÃO DE UMA VACÂNCIA (EFV)

Cristal Covalente (E_{coe} devido só a Ligações Químicas entre primeiros vizinhos). **EFV** consiste de duas partes:

Ligações

1ª

Nº de Coordenação	Quebradas	Refeitas	Energia
β	β	$\beta/2$	$\beta D/2 = \Delta E_{\text{sub}}(0 \text{ K})$ (IV.39)

2ª

Relaxação dos 1^{os} Vizinhos na direção buraco -
 ΔE_{relax}

$$\epsilon_V = \frac{\beta D}{2} - \Delta E_{relax} \quad (16)$$

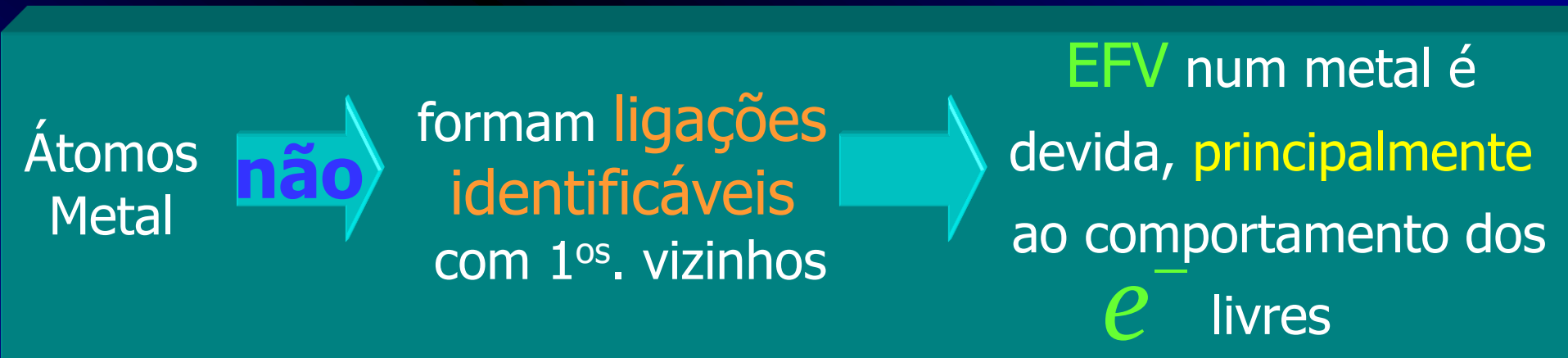
Ge $\beta = 4$, $D = 1,63$ e V $\therefore$ 1º Termo (16) = 3,26 e V

Energia de Relaxação do Ge $\Delta E_{relax} = 1,2$ e V (Swalin)

$\therefore \epsilon_V = 2,1 \text{ eV}$  $2,0 \text{ eV}$ medido

METAL – Cálculo da **EFV** é muito mais complexo pois a equação 16 não é válida, nem como primeira aproximação.

Por quê?



A **EFV** é um número pequeno, que resulta da Adição e Subtração de vários termos grandes. Muito poucos cálculos deste tipo foram realizados.

Para o **cobre**, Huntington e Seitz

obtiveram $\sim 1 \text{ eV}$ para ϵ_V

Como ilustração do valor
da **Concentração de
vacâncias** em metais

fazendo

na eq. 14

$$s_V = 0$$

$$\epsilon_V = 1 \text{ eV}$$

$$e \quad T = 1000^\circ \text{C}$$

$$X^{\Lambda} = 10^{-4}$$

CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE DIVACÂNCIAS

Cálculo é importante por duas razões:

- 1ª** - Divacâncias podem ser o **embrião** a partir do qual crescem os vazios macroscópicos por condensação subsequente de vacâncias.
- 2ª** - Ilustra o uso da **Análise Combinatória** algo mais complexa do que o procedimento padrão utilizado para deduzir a **FP CONFIGURACIONAL** para mistura simples.

Aproximação TERMODINÂMICA MACROSCÓPICA

ENERGIA LIVRE
DE FORMAÇÃO
DA **DIVACÂNCIA**

$$g_V^{(2)} = h_V^{(2)} - Ts_V^{(2)} = \epsilon_V^{(2)} + p v_V^{(2)} - Ts_V^{(2)}$$

Como $v_V^{(2)}$ é pequeno e, desprezando, inicialmente, o **Excesso de Entropia**, obtemos

$$g_V^{(2)} \approx \epsilon_V^{(2)}$$

(2) → indica que a quantidade se refere a uma **divacância**

$\epsilon_V^{(2)}$ → é a energia necessária para mover dois **átomos adjacentes** de posições do **interior do cristal** para sua **superfície**.

As energias de formação de $\left\{ \begin{array}{c} \text{Vacâncias} \\ \text{e} \\ \text{Divacâncias} \end{array} \right\}$ estão relacionadas por

$$\epsilon_V^{(2)} = 2 \epsilon_V - B \quad (17)$$

onde B é a Energia de ligação
de uma divacância $\left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{onde } B \text{ é a Energia de ligação} \\ \text{de uma divacância} \end{array}} \right\} \equiv$ Energia necessária
para transformar

1 divacância



2 vacâncias separadas

A energia livre de Gibbs de um cristal que
 $\supset N_V^{(2)}$ divacâncias em relação a um cristal
 sem divacâncias é

$$G\left(W_{(s)}^{\Lambda}\right)-G(0)=W_{(s)}^{\Lambda} \epsilon_{(s)}^{\Lambda}-k T \ln M \quad (18)$$

CÁLCULO DO FATOR COMBINATÓRIO **W**

Consideremos um cristal com N_s posições ocupadas por átomos

Iniciemos a remoção de **PARES** até criação $N_v^{(2)}$ divacâncias

Remoção Pares de Átomos

Posições

$$\forall N_s$$

1º par

1º átomo

2º átomo

uma das β dos
1ºs vizinhos do átomo

$\therefore \beta N_s$ maneiras $\div 2$, pois não importa qual o primeiro átomo a ser removido

$$\frac{\beta N_s}{2}$$

2º PAR – Existirão 2 átomos a menos disponíveis para a geração da **2ª divacância**, que poderá ser criada de $\beta(N_s - 2)/2$ maneiras.

Finalmente a última das $N_V^{(2)}$ **divacâncias** poderá ser

criada de $\beta[N_s - 2(N_V^{(2)} - 1)]/2$ maneiras.

∴, o N^o Total de Maneiras de produzir $N_V^{(2)}$ divacâncias é

$$\left(\frac{\beta}{2}\right)^{N_V^{(2)}} N_S (N_S - 2) \dots [N_S - 2(N_V^{(2)} - 1)]$$

$$\beta^{N_V^{(2)}} \left(\frac{N_S}{2}\right) \left(\frac{N_S}{2} - 1\right) \dots \left[\frac{N_S}{2} - (N_V^{(2)} - 1)\right]$$

$$\beta^{N_V^{(2)}} \frac{(N_S / 2)!}{[(N_S / 2) - N_V^{(2)}] !}$$

e, eliminando as permutações entre as $N_V^{(2)}$ *divacâncias*, isto é, **dividindo** por $N_V^{(2)}!$ obtemos **W** para o problema das *divacâncias*

$$W = \frac{\beta^{N_V^{(2)}} (N_S / 2) !}{[N_S / 2 - N_V^{(2)}] ! N_V^{(2)} !} \quad (19)$$

CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE DIVACÂNCIAS

Critério de Equilíbrio $\implies dG / dN_V^{(2)} = 0$

Obtemos

$$\frac{\epsilon_V^{(2)}}{kT} = \frac{d \ln W}{dN_V^{(2)}}$$

Usando a **aproximação de Stirling**, obtemos a derivada do lado direito desta equação:

$$\frac{d \ln W}{dN_V^{(2)}} = \ln \beta - \ln \left[\frac{N_V^{(2)}}{N_S / 2 - N_V^{(2)}} \right]$$

Como $N_V^{(2)} \ll N_S$ e combinando as equações precedentes

$$\frac{N_V^{(2)}}{N_S} = \frac{\beta}{2} e^{-\frac{\epsilon_V^{(2)}}{kT}} \quad (20)$$

Fração do Total de Posições Ocupadas por

VACÂNCIAS

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{eq. 14} \\ S_V = 0 \end{array} \right\}$$

$$x_V = e^{-\frac{\epsilon_V}{kT}} \quad (21)$$

DIVACÂNCIAS

$$x_V^{(2)} = \frac{\beta}{2} e^{-\frac{\epsilon_V^{(2)}}{kT}} \quad (22)$$

Devido ao **Fator Combinatório Mais Complicado** no caso das divacâncias comparado ao problema das vacâncias simples o fator **pré-exponencial** na **equação 22** não é unitário.

ALTERNATIVA: *E.Qu.* MONO - DIVACÂNCIAS



- 1- Ignorando a complexidade da análise combinatória
- 2 - Aplicando a Lei de ação das massas, obtemos

$$\frac{x_V^{(2)}}{x_V^2} = e^{B/kT} \quad (23)$$



com o método
exato, ou seja,
substituindo

$$\epsilon_V^{(2)} = 2 \epsilon_V - B$$

na equação 22



$$x_V^{(2)} = \frac{\beta}{2} \underbrace{e^{-2\epsilon_V/kT}}_{x_V^2} e^{B/kT}$$

$$\therefore \frac{x_V^{(2)}}{x_V^2} = \frac{\beta}{2} e^{B/kT} \quad (24)$$

🌀 as equações 23 e 24 observamos que a diferença é $\beta/2$

O desenvolvimento da equação 24 é enfadonho e susceptível de erros na análise combinatória. Embora trate corretamente o problema combinatório, **despreza completamente** efeitos do **Excesso de Entropia**, que são, provavelmente, da mesma grandeza.

CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE INTERSTICIAIS

i – Considerado como um Átomo:

SUPERFÍCIE $\rightarrow$ POSIÇÃO INTERSTICIAL

ANÁLOGO AO CÁLCULO PARA VACÂNCIAS

N_i - n° de átomos em posições intersticiais

N_{si} - n° total de posições intersticiais permitidas

APLICAÇÃO
TERMODINÂMICA
ESTATÍSTICA

$$Z = \underbrace{e^{-E_o/kT}}_1 \underbrace{W}_2 \underbrace{\prod_{i=1}^{3N} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1}}_3$$

$$1 \quad E_o = N \epsilon_o + N_i \epsilon_i$$

2 Como distribuir N_i átomos em N_{Si} posições com $N_{Si} \gg N_i$

$$W = \frac{N_{Si}!}{(N_{Si} - N_i)! N_i!}$$

$$3 \quad \prod_{i=1}^{3N} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT} \right)^{-1} \cong \left(\frac{kT}{h\nu} \right)^{3N} \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^{\alpha N_i}$$

$$Z = Z^* \frac{N_{Si}!}{(N_{Si} - N_i)! N_i!} e^{-N_i \epsilon_i / kT} \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^{\alpha N_i}$$

$$Z^* = e^{-N \epsilon_o / kT} \left(\frac{kT}{h\nu} \right)^{3N}$$

$$\begin{aligned} C.E \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)_{T,V} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} = \left[\ln W - N_i \epsilon_i / kT + \alpha N_i \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right) \right]_{T,V} = \\ &= \ln \frac{N_{Si} - N_i}{N_i} - \frac{\epsilon_i}{kT} + \alpha \ln \frac{\nu}{\nu'} = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{N_i}{N_{Si} - N_i} = \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^\alpha e^{-\epsilon_i / kT}$$

Como $N_{Si} \gg N_i$

$$\frac{N_i}{N_{Si}} = \left[\frac{\nu}{\nu'} \right]^\alpha e^{-\epsilon_i / kT} \quad (25)$$

APROXIMAÇÃO TERMODINÂMICA MACROSCÓPICA

$$\frac{N_i}{N_{Si}} = e^{S_i/k} e^{-\epsilon_i/kT} \quad (26)$$



a equação 25 com a equação 26 obtemos

$$S_i = k \ln \left(\frac{v}{v'} \right)^\alpha$$

INTERSTICIAL

VACÂNCIA

$$e^{S_{i,v}/k}$$

$\langle 1$

> 1

$$\epsilon^i > \epsilon^v$$

Cobre → 3,0 eV

1,0 eV

DEFEITOS PUNTIFORMES EM CRISTAIS IÔNICOS DE DOIS COMPONENTES

Até aqui consideramos cristais consistindo de uma única espécie.

A presença de 2 espécies  Multiplicidade D.P.

RESTRIÇÃO: - O requisito da Neutralidade Elétrica

Local restringe severamente o número de possibilidades.

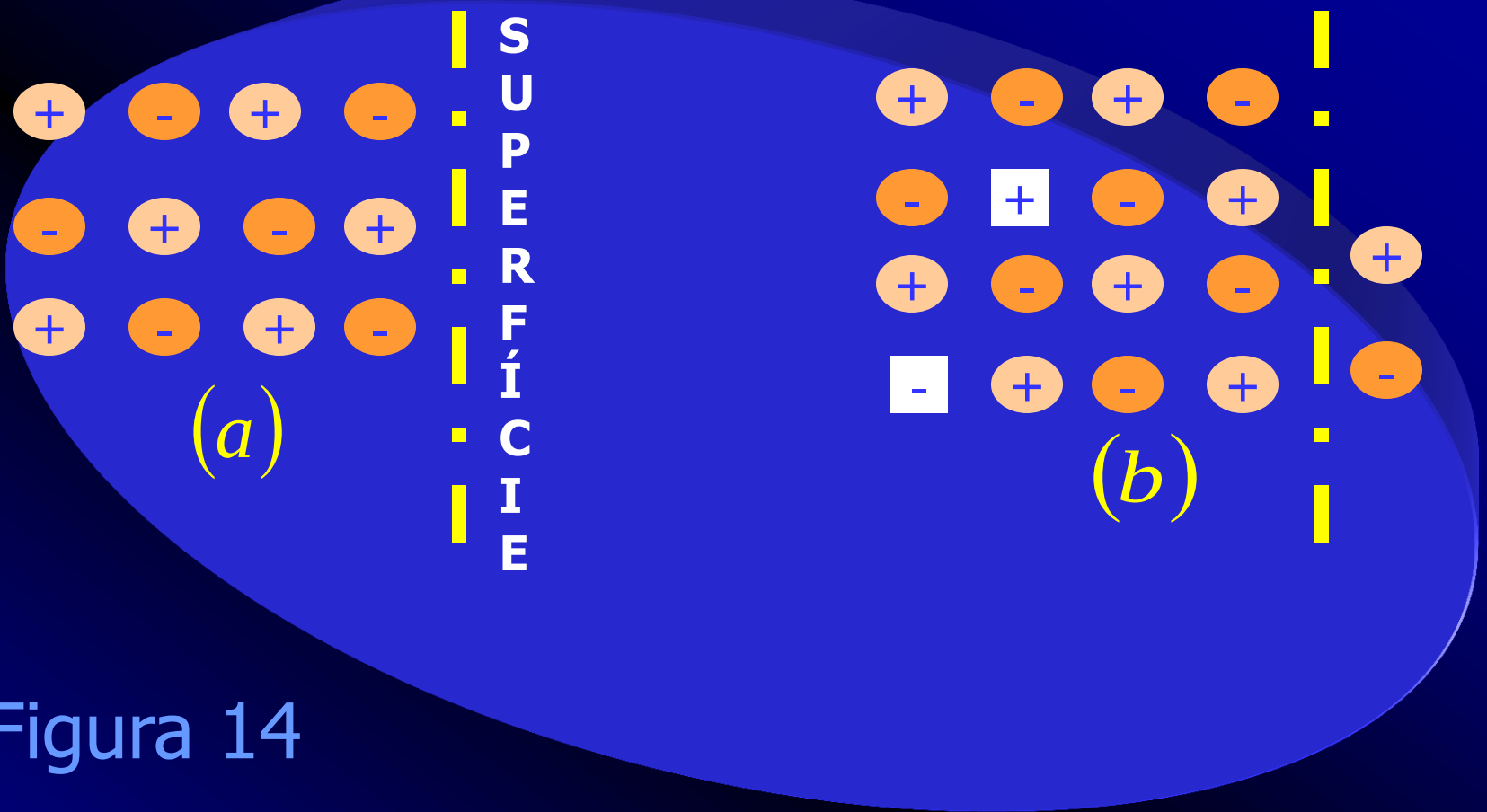


Figura 14

Na **fig.14a** está representado um cristal iônico perfeito em duas dimensões.

Criação Vacância	Modo	Carga Efetiva
Catiônica	Cation sub-rede catiônica para a superfície	Negativa
Aniônica	Anion sub-rede aniônica para a superfície	Positiva

Isoladamente, nenhuma das situações acima ocorre, devido à falta de Neutralidade Elétrica Local.

Já as vacâncias **catiônicas** e **aniônicas**, aos pares são comuns nos Cristais Iônicos e são chamados: **DEFEITOS SCHOTTKY**.

CRISTAL PURO
TIPO **MX** } DESORDEM
SCHOTTKY } N° IGUAL VACÂNCIAS
DOS DOIS TIPOS

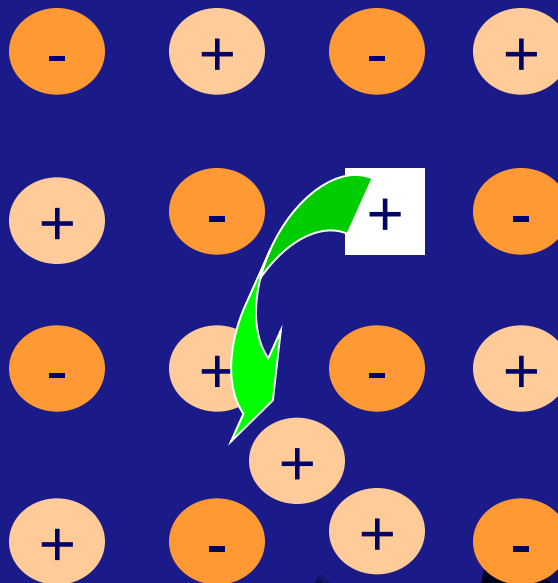
Se o cristal contiver Impurezas de valência diferente da valência dos íons do cristal ou, se a igualdade de anions e cátions for alterada, o número de vacâncias **Catiônicas** e **Aniônicas** NÃO SERÁ IGUAL.

DEFEITOS FRENKEL

Um íon { **Cátion**
ou
Anion } → Posição Intersticial
(**Fig.15**)

deixando na
rede uma
vacância

Figura 15



É raro um sólido iônico exibir desordem (**Schottky** e **Frenkel**), simultaneamente. Geralmente, um dos dois tipos predomina.

Defeitos **Schottky** e **Frenkel** são defeitos **intrínsecos** em sólidos iônicos

ocorrem

espontaneamente e têm suas concentrações controladas pela Termodinâmica.

Como envolvem movimento de íons, da rede para posições não regulares, são descritos freqüentemente como Desordem **Atômica**.

Desordem **Eletrônica**

buracos

e^-

em cristais semi-condutores

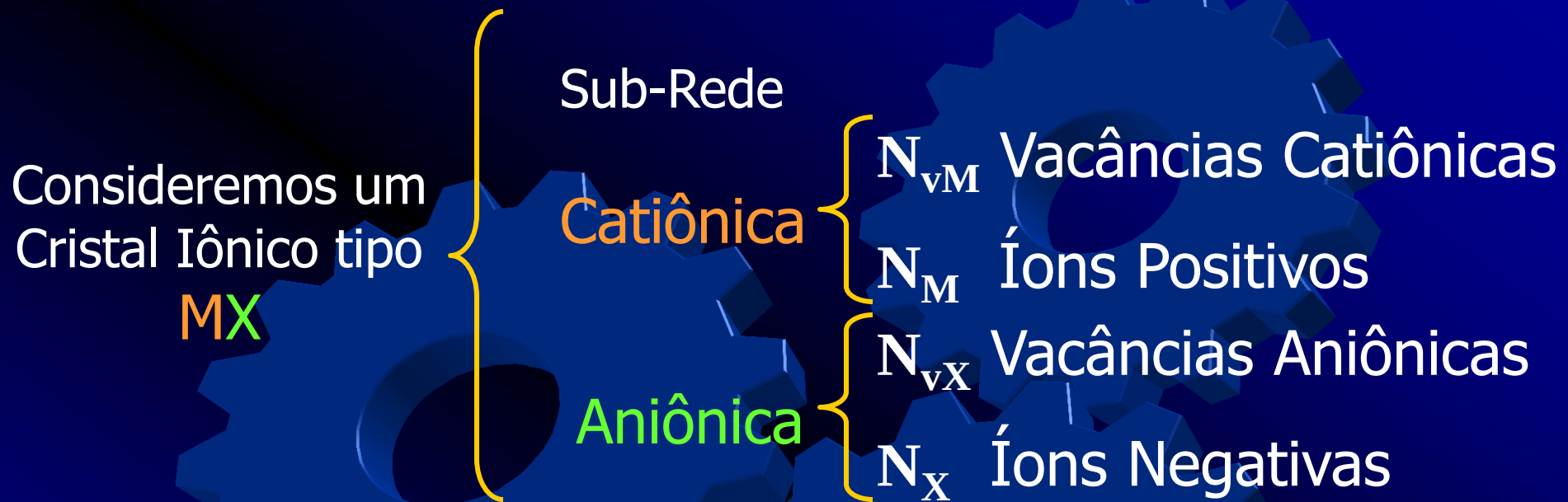
DEFEITOS

**INFLUÊNCIA
NAS PPDS**

MATERIAIS



DEFEITOS SCHOTTKY



g_{vM} - Diferença na Energia Livre de Gibbs do cristal com uma vacância catiônica e do cristal perfeito.

g_{vX} - Quantidade análoga para uma vacância aniônica

A aproximação usual é:

$$g_V = h_V - Ts_V = \epsilon_V + pV_V - Ts_V \cong \epsilon_V$$

Assim, a Energia Livre de Gibbs para um cristal que  ambos os tipos de vacâncias é:

$$G(N_{VM}, N_{VX}) - G(0,0) = N_{VM} \epsilon_{VM} + N_{VX} \epsilon_{VX} - kT \ln W \quad (27)$$

W é o nº de diferentes maneiras de distribuir N_M íons positivos em $(N_M + N_{VM})$ posições e N_X íons negativos em $(N_X + N_{VX})$ posições

$$W = \frac{(N_{VM} + N_M)!(N_{VX} + N_X)!}{N_M!N_{VM}!N_X!N_{VX}!} \quad (28)$$

Se o cristal não contiver impurezas, a condição de neutralidade elétrica (**CNE**) $\rightarrow$

$$N_{VM} = N_{VX} = N_V$$

(29)

Com esta restrição a equação 27 se reduz a:

$$G(N_V) - G(0) = N_V \epsilon_s - 2kT \ln \left[\frac{(N + N_V)!}{N! N_V!} \right] \quad (30)$$

Onde $N = N_M = N_X$ número de posições ocupadas em qualquer sub-rede e

$$\epsilon_s = \epsilon_{VM} + \epsilon_{VX}$$

é a energia necessária para criar um único par de defeitos consistindo de uma vacância **catiônica** e uma **aniônica**, ou a **Energia de Formação de um defeito Schottky**.

A equação 30 é da forma da equação:

$$G(N_V) - G(0) = N_V g_V - TS_{mix}$$

que expressa a variação da Energia Livre de Gibbs para o caso de um cristal elementar contendo vacâncias.

Se X_V for a fração de posições desocupadas em cada sub-rede (Catiônica ou Aniônica), então a Condição de Equilíbrio

$$\left(dG / dN_V \right)_{T,p} = 0$$

Fornece para o
Cristal
Estequiométrico

$$X_V = X_{VM} = X_{VX} = e^{-\epsilon_s / 2kT} \quad (31)$$

Caso + Geral – Cristal Não Estequiométrico

CRISTAL

FÓRMULA
NOMINAL

MX

significa

$$N_M \neq N_X$$

Aparece por duas razões

- i) Cátion com mais de um estado de valência estável*.
- ii) Introdução cátion com valência diferente°.

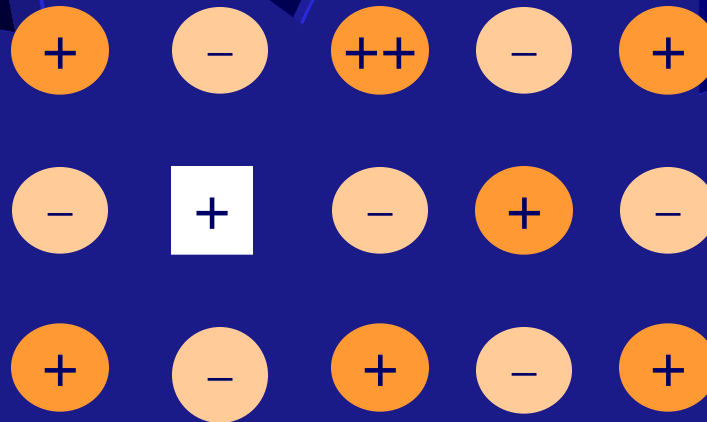
* Ex.: FeO com mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+}

Neutralidade Elétrica $\rightarrow \frac{O}{Fe} \nearrow$ na proporção de íons Fe^{3+}

FeO_{1+x} (onde $x > 0$) representa este tipo de Estequiometria.

◦ Dopagem (Doping) – Fig.16

Figura 16



Existem duas possibilidades:

1ª - Valência (impureza catiônica) $>$ Valência cátion cristal
NEUTRALIDADE $\rightarrow$ criação vacâncias sub-rede Catiônica (Fig.16)

2ª - Valência (impureza catiônica) $<$ Valência cátion cristal
NEUTRALIDADE $\rightarrow$ criação vacâncias sub-rede Aniônica.

TERMO-
DINAMICAMENTE { **Impureza** { Mesma espécie química
com valência diferente ou
espécie química diferente.

CARGA da IMPUREZA $\neq$ CARGA dos ÍONS da REDE

Consideremos o caso no qual o **desbalanço de carga elétrica** ocasionado por **cátions de impureza** seja compensado pela **formação de vacâncias**, em qualquer das sub-redes, dependendo da carga do íon impureza.

Consideremos um cristal do tipo MX com cargas $q_M = q_X$ dos cátions e ânions, e N_{DM} íons impurezas com carga q_D , adicionados à Sub-rede Catiônica.

	Sub-Rede Catiônica	Sub-Rede Aniônica
Posições	N_{SM}	N_{SX}
Entidades	N_{DM}, N_M, N_{VM}	N_X, N_{VX}

Quantidades
relacionadas
por

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{SM} = N_{DM} + N_M + N_{VM} \\ N_{SX} = N_X + N_{VX} \end{array} \right.$$

Neutralidade Elétrica $\longrightarrow$ n° cargas (+) = n° cargas (-)

$$q_D N_{DM} + q_M N_M = q_X N_X$$

ou

$$q_D N_{DM} + q_M (N_{SM} - N_{DM} - N_{VM}) = q_X (N_{SX} - N_{VX})$$

CRISTAL MX

$$\left\{ \begin{array}{l} q_M = q_X \\ N_{SM} = N_{SX} \end{array} \right.$$

$$\therefore q_D N_{DM} + q_M (N_{SM} - N_{DM} - N_{VM}) = q_M (N_{SM} - N_{VX})$$

$$q_D N_{DM} - q_M N_{DM} - q_M N_{VM} = -q_M N_{VX}$$

$$(q_D / q_M) N_{DM} - N_{DM} + N_{VX} = N_{VM}$$

Finalmente

$$\left(\frac{q_D}{q_M} - 1 \right) N_{DM} + N_{VX} = N_{VM} \quad (32)$$

Considerações:

Se a valência da impureza catiônica $>$ valência cátion da rede



$N_{VM} > N_{VX}$, para manter a neutralidade.

Procedimento Normal – Queremos calcular **G** para, então, impor a C.E..

Como N_{DM} é suposta **constante**, podemos admitir que a **G** do cristal é uma função da concentração de vacâncias N_{VM} e N_{VX}

Teremos de novo

$$G(N_{VM}, N_{VX}) - G(0,0) = N_{VM} \epsilon_M + N_{VX} \epsilon_X - kT \ln W$$

$$W = W_M W_X = \frac{(N_{DM} + N_M + N_{VM})!}{N_{VM}! N_M! N_{DM}!} \cdot \frac{(N_X + N_{VX})!}{N_{VX}! N_X!} \quad (33)$$

Devido à restrição da Neutralidade Elétrica (eq.32)

→ **G** é uma função de uma das variáveis

$$\begin{cases} N_{VM} \\ N_{VX} \end{cases}$$

Usando N_{VX} na C.E. $(dG/dN_{VX})_{T,p} = 0$ e

$$G(N_{VM}, N_{VX}) - G(0,0) = N_{VM} \epsilon_{VM} + N_{VX} \epsilon_{VX} - kT \ln W_M W_X$$

$$\left(\frac{dG}{dN_{VX}} \right)_{T,p} = \left(\frac{dN_{VM}}{dN_{VX}} \right) \epsilon_{VM} + \epsilon_{VX} - kT (-\ln x_{VM} - \ln x_{VX}) = 0$$

Como $\left(\frac{dN_{VM}}{dN_{VX}} \right) = 1$ devido à equação 32 e $\epsilon_{VM} + \epsilon_{VX} = \epsilon_S$

$$kT \ln x_{VM} \cdot x_{VX} = -\epsilon_S$$

$$x_{VM} \cdot x_{VX} = e^{-\epsilon_S / kT} \quad (34)$$

$$\left(\frac{q_D}{q_M} - 1 \right) x_{DM} + x_{VX} = x_{VM} \quad (35)$$

x_{DM} = fração posições catiônicas no sólido, ocupadas
por $\left\{ \begin{array}{l} \text{íons de} \\ \text{impurezas} \end{array} \right.$

Resolvidas simultaneamente (34) e (35)  x_{VM} e x_{VX}

CASO PARTICULAR – **CRISTAL NÃO DOPADO**

$$x_{DM} = 0 \quad \rightarrow \quad x_{VM} = x_{VX} = e^{-\epsilon_s/2kT} \quad (36)$$

IMPORTANTE – independentemente do que acontece no cristal (diferentes condições que causam o desbalanço em x_{VM} e x_{VX})

➔ As concentrações de vacâncias serão relacionadas

SEMPRE pela equação

$$x_{VM} \cdot x_{VX} = e^{-\epsilon_s / kT} \quad (34)$$

O que muda
é a CNE

$$\left(\frac{q_D}{q_M} - 1 \right) x_{VM} + x_{VX} = x_{VM} \quad (35)$$

CRISTAL PURO DO TIPO MX_2

Desordem Schottky – consiste em $N_{VX} = 2 N_{VM}$

Análise similar à apresentada para um sólido do Tipo MX fornece.

$$x_{VM} x_{VX}^2 = e^{-\epsilon_s / kT} \quad (37)$$

na qual ϵ_s é a **energia de formação** de 2 $\boxed{-}$ + 1 $\boxed{+}$.

A **CNE** impõe que, no cristal puro, $N_{VX} = 2N_{VM}$

$$x_{VM} = \frac{N_{VM}}{N_{SM}} \quad x_{VX} = \frac{N_{VX}}{N_{SX}}$$

Como

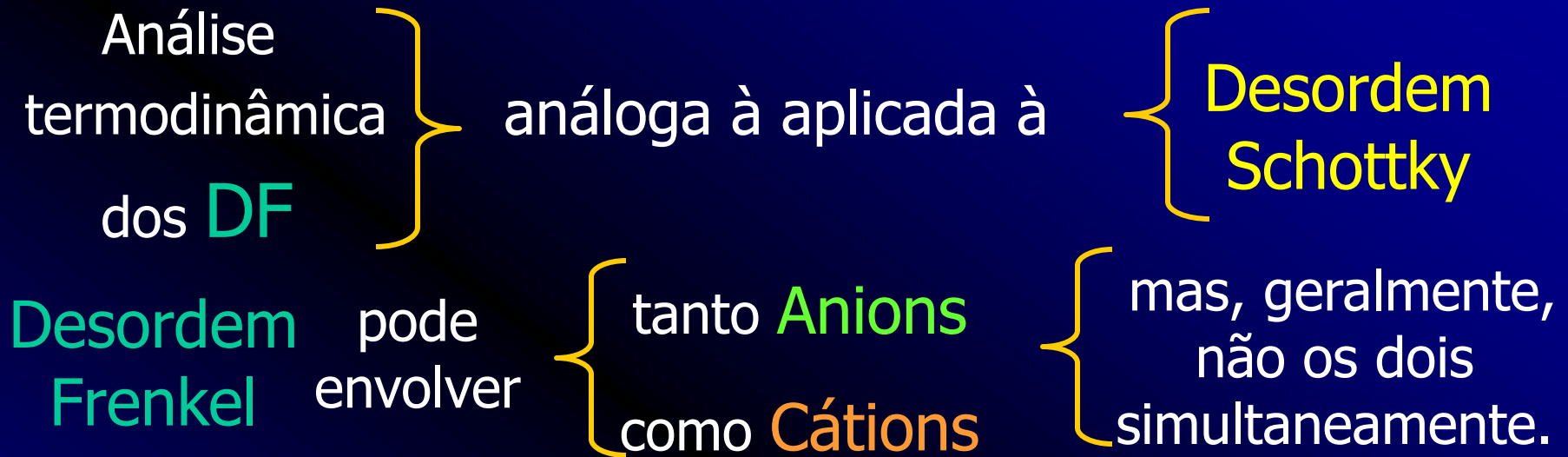
e

$$\left. \begin{aligned} N_{VX} &= 2N_{VM} \\ N_{SX} &= 2N_{SM} \end{aligned} \right\}$$

$$x_{VX} = \frac{N_{VM}}{N_{SM}} = x_{VM}$$

$$\therefore x_{VM} = x_{VX} = e^{-\epsilon_s/3kT} \quad (38)$$

DEFEITOS FRENKEL (DF)



Em cada caso, as Concentrações de Vacâncias e Intersticiais estão relacionadas por uma **lei de ação das massas**:

$$x_{VM} \cdot x_{iM} = e^{-\epsilon_{FM} / kT} \quad (39)$$

para a Sub-Rede Catiônica e

$$X_{VX} \cdot X_{iX} = e^{-\epsilon_{FX} / kT} \quad (40)$$

para a Sub-Rede Aniônica.

X_{iM} = X_{iX} são as Frações de Ocupação das posições intersticiais por íons positivos e negativos, respectivamente.

ϵ_{FM} = ϵ_{FX} são as energias de formação de **DF** nas sub-redes catiônica e aniônica, respectivamente.

CNE – Caso mais simples **Sólido Puro** com
nº Posições Intersticiais ***i*** = nº Posições Regulares

$$x_{VM} = x_{iM} \quad (\text{ou } x_{VX} = x_{iX})$$

e as **Concentrações de Defeitos** são dadas por

$$x_{VM} = x_{iM} = e^{-\epsilon_{FM}/2kT} \quad (41)$$

Para a desordem Frenkel **catiônica** e por

$$x_{VX} = x_{iX} = e^{-\epsilon_{FX}/2kT} \quad (42)$$

Para a desordem Frenkel **aniônica**.

CONDIÇÃO GERAL DE NEUTRALIDADE ELÉTRICA



* Considera a **concentração** e as **cargas** de todas as espécies no cristal e requer que a **carga resultante = 0**.

PARTÍCULAS ENVOLVIDAS NO BALANÇO DE CARGA

Espécie

Concentração

Carga

■ **Cátions** normais

$$N_M$$

$$q_M$$

■ **Cátions** do mesmo elemento
mas com valência diferente

$$N'_M$$

$$q'_M$$

■ Impureza na sub-rede **catiônica**

$$N_{DM}$$

$$q_D$$

■ **Cátions** Intersticiais

$$N_{iM}$$

$$q_M$$

■ **Anions** Normais

$$N_X$$

$$q_X$$

■ **Anions** Intersticiais

$$N_{iX}$$

$$q_X$$

A Tabela inclui *todas as espécies portadoras de carga nos Cristais Iônicos* excetuando a Desordem Eletrônica.

Uma **Condição Geral de Neutralidade de Carga** (CGNC) é:

$$q_D N_{DM} + q_M N_M + q'_M N'_M + q_M N_{iM} = q_X N_X + q_X N_{iX} \quad (43)$$

Na maioria das situações práticas, muitos dos termos acima indicados na **equação 43** são nulos.

Vacâncias não entram diretamente na CNE.

São introduzidas por meio de Equações que mostram como as sub-redes são Preenchidas.

As posições disponíveis na sub-rede catiônica são N_{SM} e podem ser ocupadas por

$$N_{SM} = N_M + N_{VM} + N'_M + N_{DM} \quad (44)$$

Para a sub-rede aniônica

$$N_{SX} = N_X + N_{VX} \quad (45)$$

Como o cristal perfeito deve ser **Eletricamente Neutro**

$$D^W M^{2W} = D^X M^{2X} \quad (46)$$

Combinando as equações 43 – 46 $\longrightarrow$ restrição de **Neutralidade Elétrica** envolvendo somente concentrações ajustáveis (N_{DM} e N'_M) ou quantidades que aparecem nas **Leis de Ação de Massa** associadas ao tipo de Desordem Atômica

$$(N_{iM}, N_{iX}, N_{VM} \text{ e } N_{VX}) : \\ (q_D - q_M)N_{DM} + (q'_M - q_M)N'_M + q_M(N_{iM} - N_{VM}) = q_X(N_{iX} - N_{VX}) \quad (47)$$