

Defeitos em Estruturas Cerâmicas

O que é um defeito?

Qualquer desvio de um cristal perfeito pode ser considerado um defeito!

- Defeitos macroscópicos (poros, trincas)
- Defeitos atômicos
- Defeitos eletrônicos

Cristais reais não são perfeitos!

- **Defeito pontual:** qualquer ponto da rede não ocupado pelo íon ou átomo necessário para preservar a periodicidade de longo alcance da estrutura.
- **Defeitos lineares (linhas de discordância):** descontinuidades da rede cristalina centradas sobre uma linha.
- **Defeitos planares:** imperfeições com a forma de superfícies ou interfaces em sólidos policristalinos, que separam grãos ou domínios de diferentes orientações cristalográficas, incluindo contornos de grão e de grãos geminados (maclas).
- **Defeitos volumétricos tridimensionais:** poros, trincas e inclusões (críticos na determinação das propriedades mecânicas de cerâmicas).

A presença de defeitos tem uma grande influência nas propriedades macroscópicas dos materiais em geral.

Ligação

+

Estrutura

+

Defeitos



Propriedades

Introdução

Cristais reais nunca são perfeitos – defeitos sempre estão presentes

Diversas propriedades dos materiais são profundamente afetadas pela presença de defeitos cristalinos e freqüentemente determinadas características são intencionalmente alteradas pela introdução de quantidades controladas de defeitos.

- Processos de cementação e nitretação de aços,
 - Dopagem de semicondutores,
- Endurecimento de metais e ligas por encruamento (deformação a frio),
 - Refino do tamanho de grão,

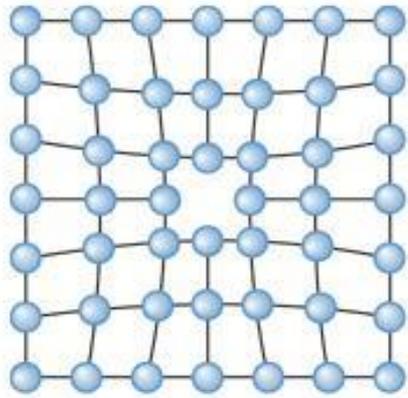
Muitas propriedades são afetadas por defeitos

Por exemplo:

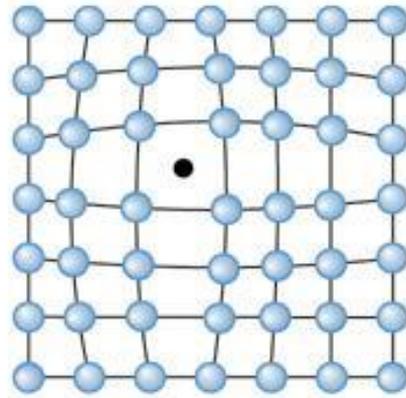
- ❖ Existe uma correlação direta entre a concentração de defeitos pontuais e o movimento atômico ou difusão.
- ❖ Em metais e (com menos intensidade, a não ser em altas temperaturas) em cerâmicas, a presença e movimento de linhas de discordâncias é a responsável pelas características de ductilidade e fluência.
- ❖ O tamanho de grãos se correlaciona intimamente com as propriedades mecânicas.
- ❖ O espalhamento da luz por poros é apontado como o responsável pela opacidade dos materiais cerâmicos.

Defeitos pontuais

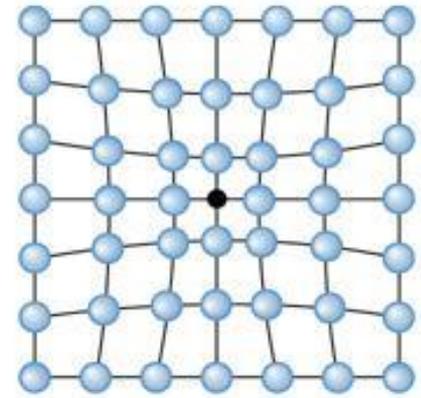
- **Vacância** : posição vacante devido à ausência de um átomo
- **Átomo intersticial**: um átomo que ocupa um posição fora de sua posição normal da rede. Pode ser do mesmo tipo de átomo que compõe a rede ou um átomo de impureza.
- Defeitos eletrônicos: elétrons e buracos



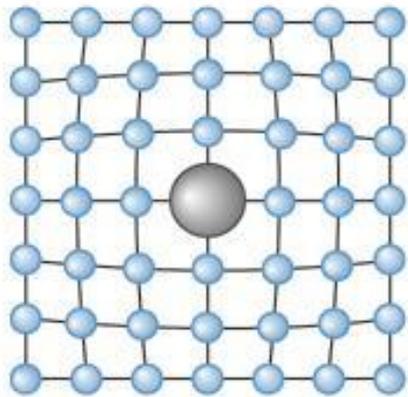
(a)



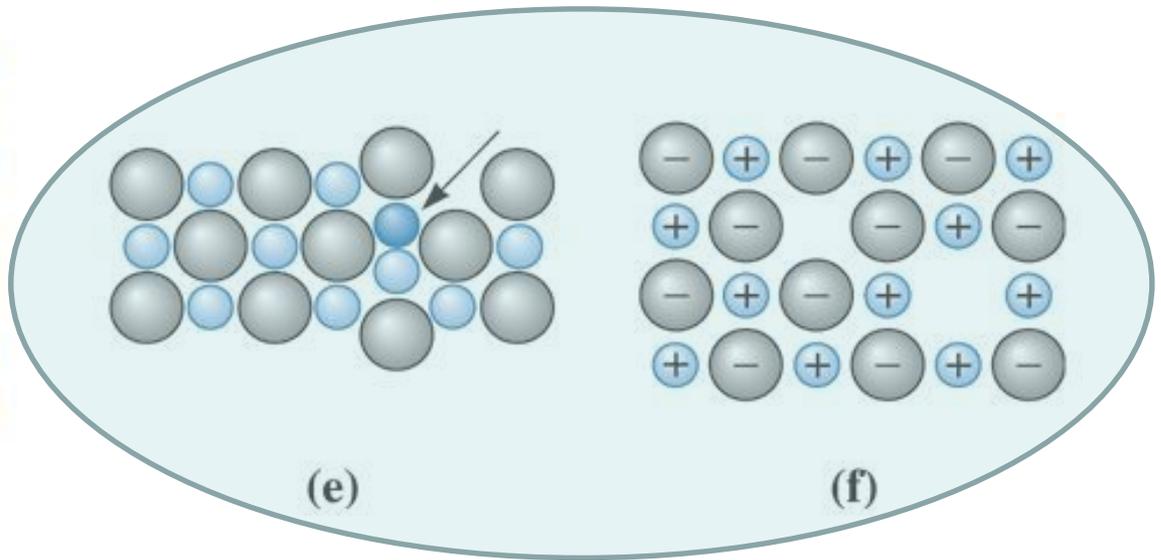
(b)



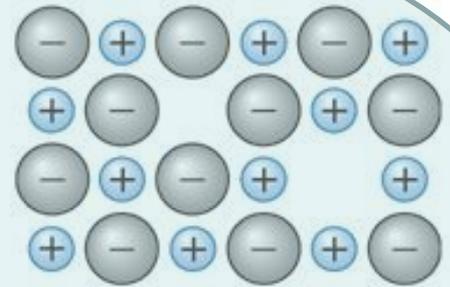
(c)



(d)

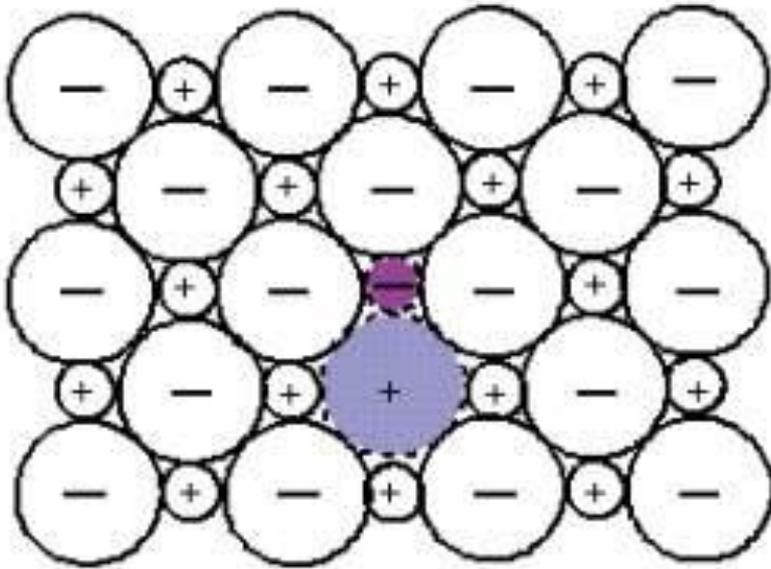


(e)



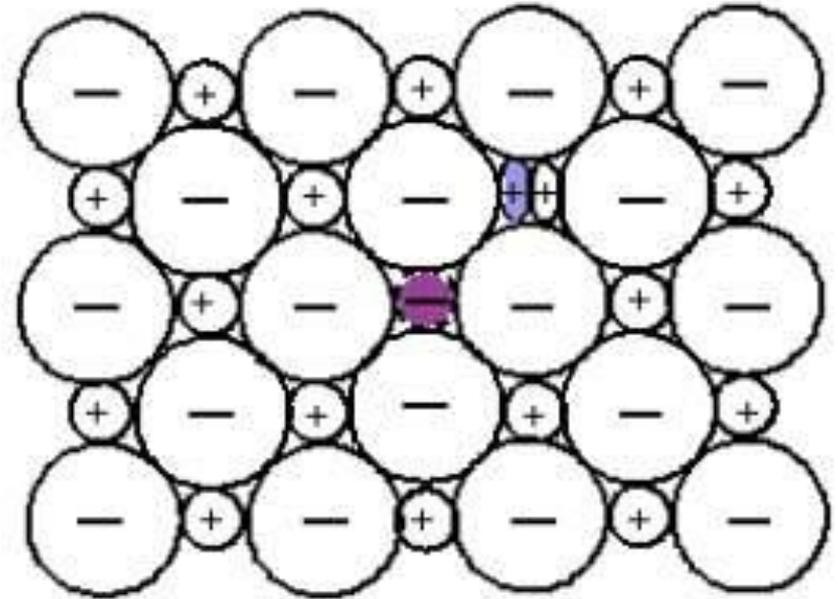
(f)

Associação de Defeitos



DEFEITO DE SCHOTTKY

$V(\text{aniônica}) + V(\text{catiônica})$



DEFEITO DE FRENKEL

grupos vazios-intersticiais

Solução sólida

Soluções sólidas são compostas por uma matriz (ou solvente) que “dissolve” um componente minoritário (soluto).

- **Solvente:** em uma liga, é o elemento ou composto em maior quantidade.
- **Soluto:** elemento ou composto em menor quantidade.
- **Solução sólida:**

- ✓ **Homogênea**

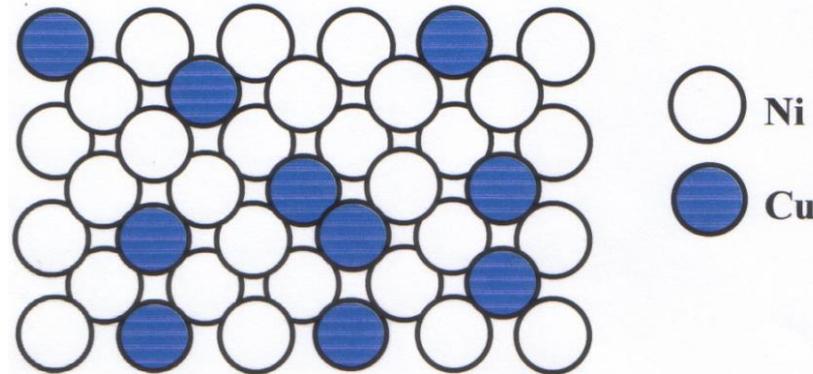
- ✓ **Mantém a estrutura cristalina**

- ✓ **Contém impurezas dispersas ao acaso.**

- **Segunda fase:** a medida que são adicionados átomos de soluto, formam-se novos compostos e ou estruturas ou o soluto forma precipitados

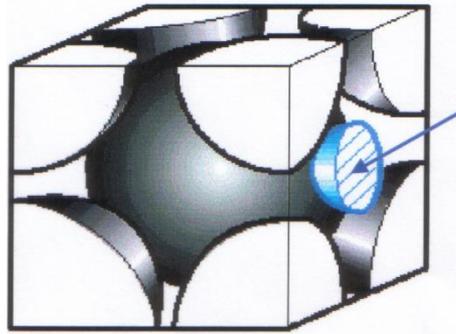
Obs.: a formação de solução sólida ou aparecimento de segunda fase pela introdução de impurezas depende do tipo de impureza, concentração, temperatura e pressão.

Solução sólida substitucional



Fatores que favorecem a solubilidade (Leis Hume-Rothery):

- ✓ **Tamanho atômico**: a diferença de tamanhos entre os átomos do solvente e do soluto deve ser inferior a 15%.
- ✓ **As estruturas cristalinas** do solvente e do soluto devem ser iguais
- ✓ As **eletronegatividades** devem ser próximas (caso contrário, a formação de novas fases intermetálicas é favorecida)
- ✓ Em geral, uma quantidade maior de soluto entra em solução queo sua valência é superior a do solvente



Solução sólida intersticial do carbono no Fe α . O átomo de carbono é pequeno o suficiente para se “encaixar” dentro da célula unitária.

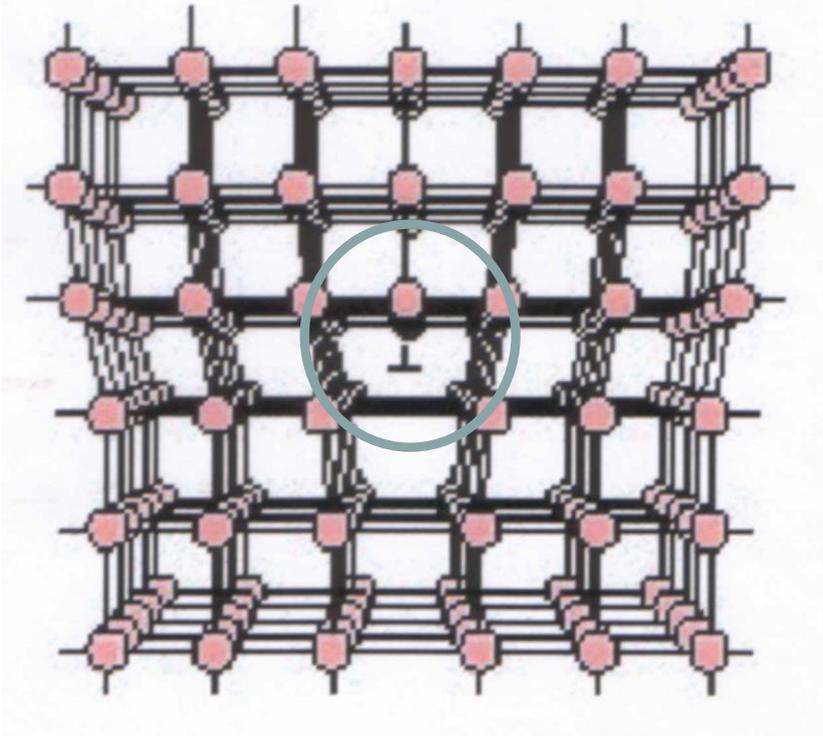
- **Para as estruturas CFC, CCC e HCP, os interstícios são relativamente pequenos o raio atômico do soluto deve ser inferior ao do solvente**

Normalmente, a concentração máxima de soluto \leq 10%, (2%, no caso do aço).

Impurezas

- Todos os sólidos conhecidos contêm impurezas. São considerados metais muito puros aqueles com pureza de 99,9999% - uma impureza por 10^6 átomos.
- As impurezas podem ser introduzidas intencionalmente ou não. Ex.: a adição intencional de carbono ao ferro produz o aço, com propriedades mecânicas superiores. A adição de boro ao silício muda completamente suas propriedades elétricas.
- Ligas – misturas intencionais de metais

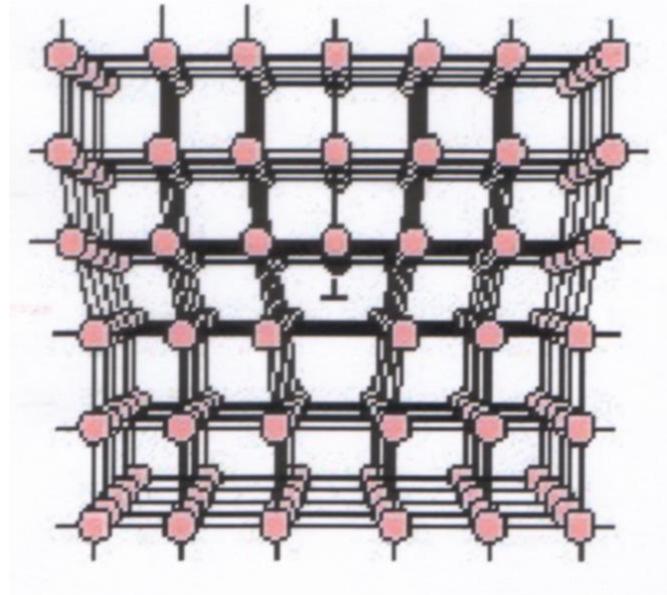
Defeitos lineares - Discordâncias



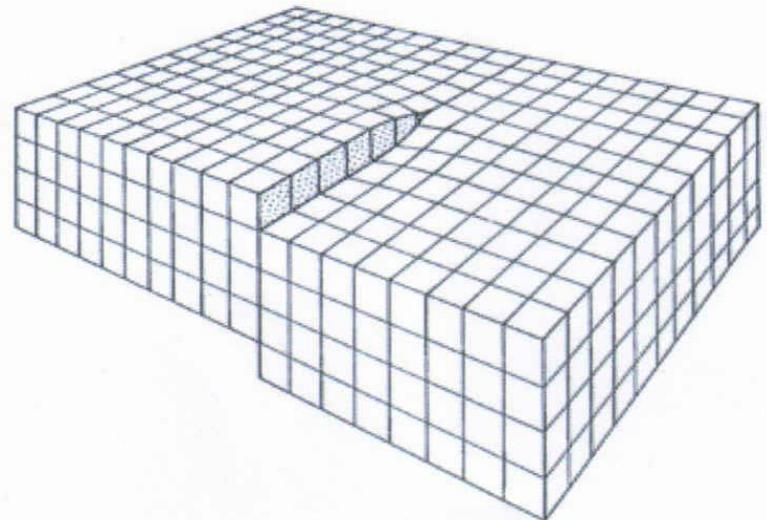
A presença de discordâncias é bastante importante na definição de propriedades mecânicas de materiais metálicos. A descoberta desse tipo de defeitos em **1934 por Taylor, Orowan e Polanyi** representou um marco sobre o entendimento do comportamento de materiais como aços e ligas não-ferrosas. Próximo à linha de discordância, as ligações interatômicas encontram-se distorcidas e a rede apresenta um aumento de energia.

Discordâncias em aresta e espiral

- Discordância **em aresta**: o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância



- Discordância **em espiral**: o vetor de Burgers é paralelo à linha de discordância



Defeitos de interface

- **Superfícies externas**

Átomos superficiais têm ligações atômicas insatisfeitas e energias superiores às dos átomos internos

- **Contornos de grão**

Materiais policristalinos são compostos de vários pequenos cristais ou grãos. Esses grãos têm diferentes orientações cristalográficas, portanto, há um desalinhamento nas interfaces dos grãos. Essas regiões são denominadas contornos de grão.

Superfícies e interfaces são regiões de alta energia e as impurezas tendem a se segregar nessas regiões.

Grãos tendem a crescer às custas dos grãos menores afim **minimizar a energia associada aos contornos de grão**. Esse processo ocorre por difusão, que é acelerada por difusão.

Defeitos volumétricos

- Poros
- Trincas
- Inclusões

Defeitos em cerâmicas – só um pouco mais complicado...

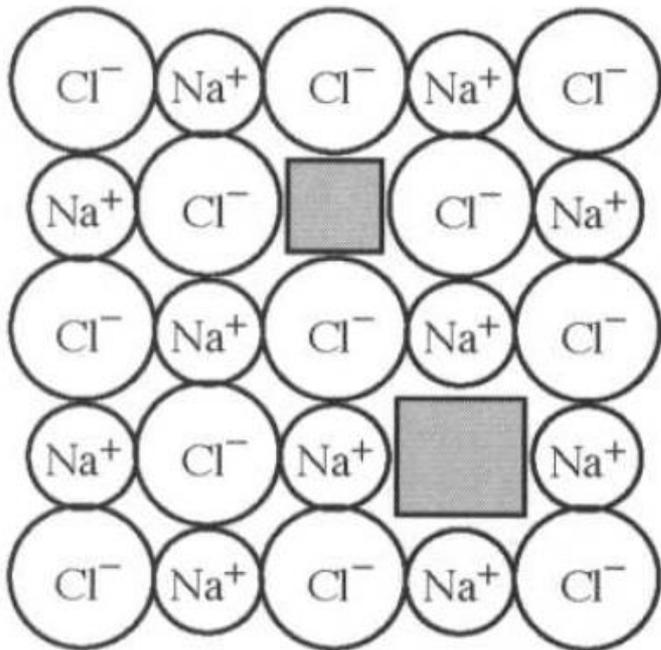
- Até o momento, tratamos da concentração de defeitos em um crystal elementar,
- ou seja, as equações até agora valem para a concentração de valências em um cristal onde só um elemento químico está presente (metais puros ou semicondutores do tipo Si ou Ge, por exemplo).
- No caso de cerâmicas, complicações surgem pois as cargas dos defeitos impedem que eles sejam formados separadamente: os defeitos sempre se formam em grupos de forma a manter a neutralidade de carga.
- A formação de defeitos em cerâmicas é tratada escrevendo-se reações de defeitos balanceadas – expressões para as concentrações de equilíbrio de tais defeitos são então calculadas.

Defeitos pontuais em cerâmicas

- Uma restrição que prevalece na formação de defeitos em cerâmicas é a necessidade da preservação da neutralidade elétrica em todas as situações.
- Conseqüentemente, os defeitos ocorrem em conjuntos “neutros”, de 3 tipos:
 - Defeitos estequiométricos
 - Defeitos não-estequiométricos
 - Defeitos extrínsecos

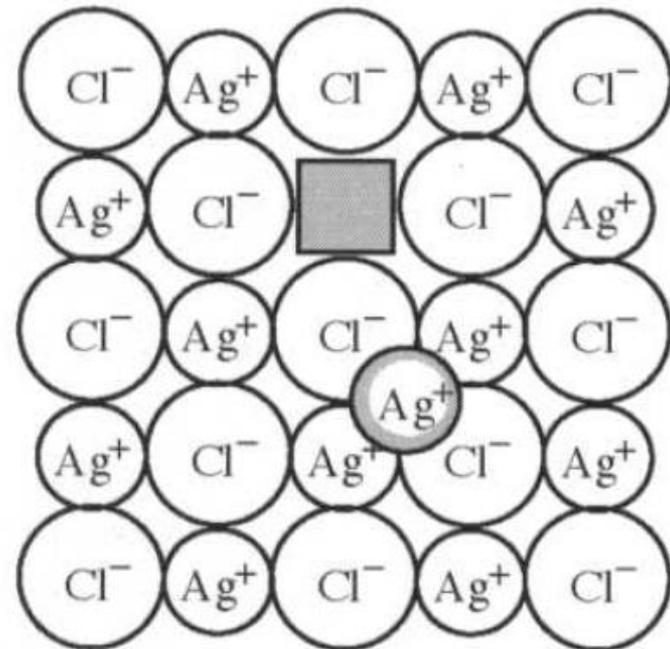
Defeitos estequiométricos

- Não alteram a fórmula química do cristal – a razão entre o número de cátions e ânions não muda.



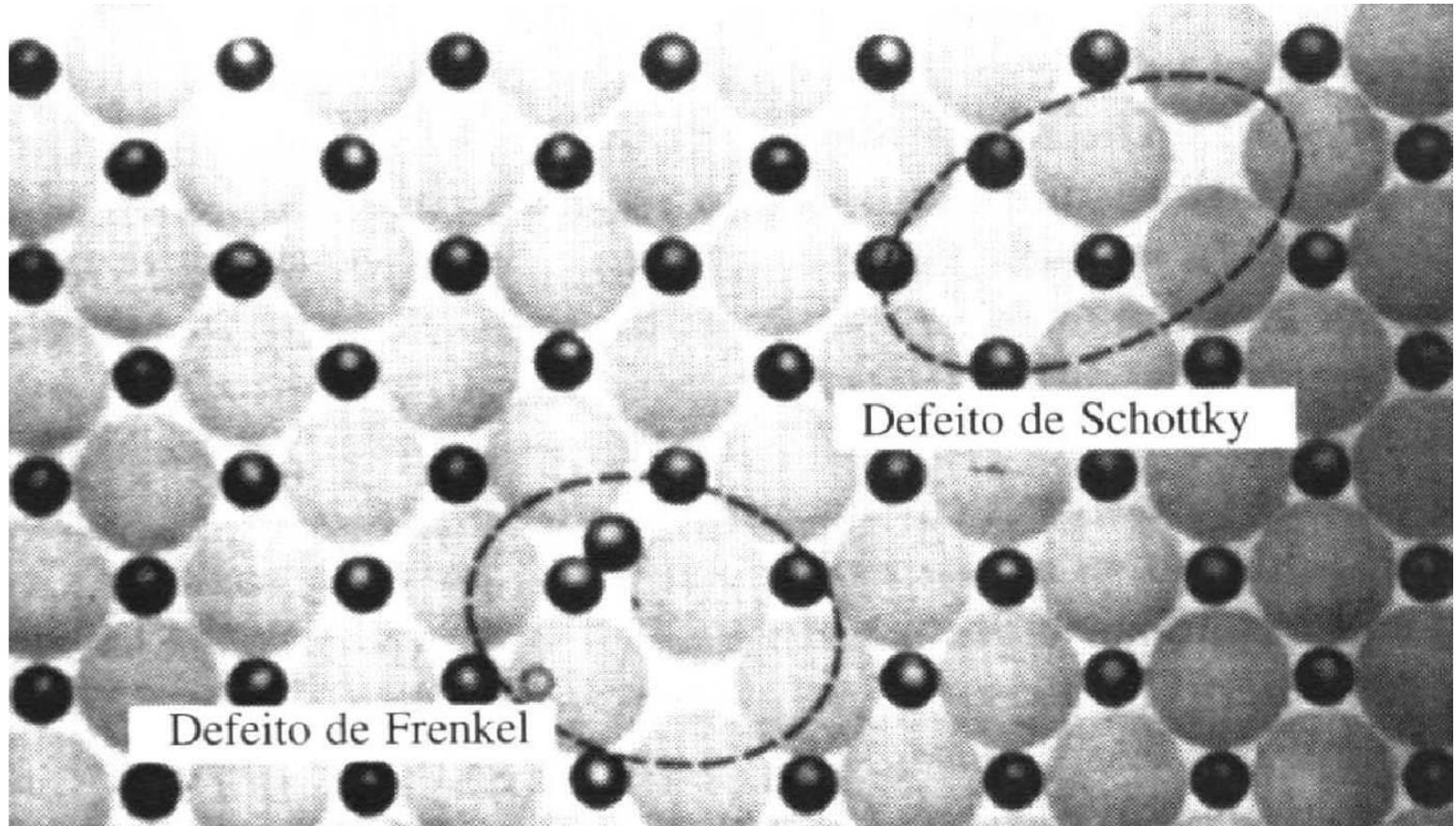
(a)

Defeito **Schottky** em NaCl



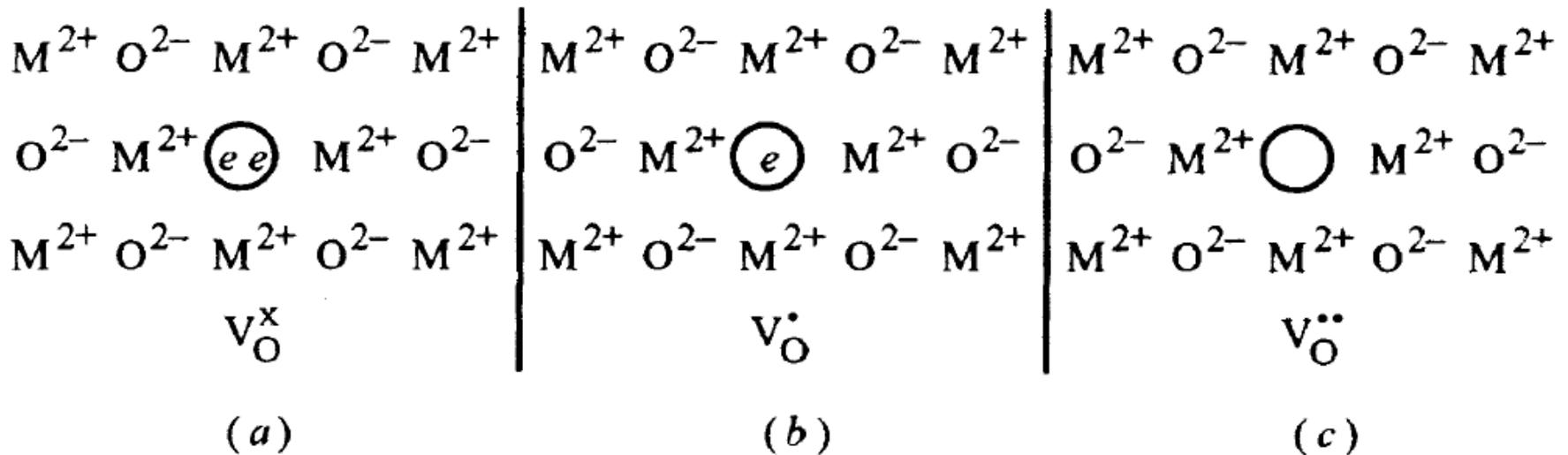
(b)

Defeito **Frenkel** em AgCl



Defeitos não-estequiométricos

- Adição ou perda seletiva de um (ou mais) constituinte(s) do cristal – que conseqüentemente leva a uma mudança em sua fórmula química.



(a) Formação de uma vacância de oxigênio pela perda de um átomo de oxigênio para a fase gasosa – resulta na mudança da fórmula química do cristal. Os elétrons localizados no sítio vacante, resulte em carga efetiva zero.

(b) Um dos elétrons é excitado à banda de condução.

(c) Escape do segundo elétron para a banda de condução.

Produzem, por exemplo, variações de cor, difusividade, condutividade elétrica, fotocondutividade, susceptibilidade magnética.

Defeitos extrínsecos

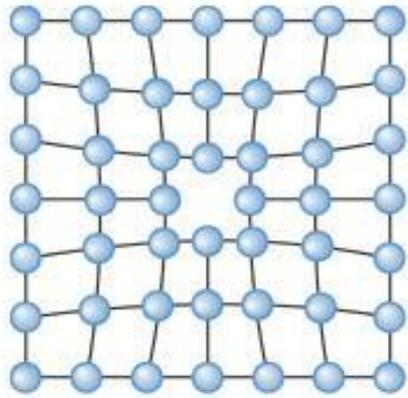
- Esses defeitos são criados como resultado da presença de impurezas no cristal hospedeiro.

Deseja-se saber

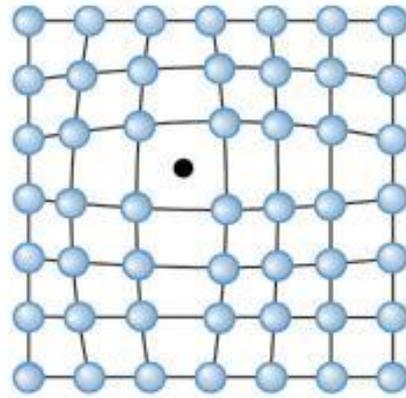
- ✓ Por que defeitos pontuais são formados?
- ✓ Quais são os diferentes tipos de defeitos que podem se formar?
- ✓ Como a sua concentração é influenciada pelos parâmetros termodinâmicos impostos pelo ambiente exterior, tais como temperatura e pressão parcial de oxigênio?

Tipos de defeitos

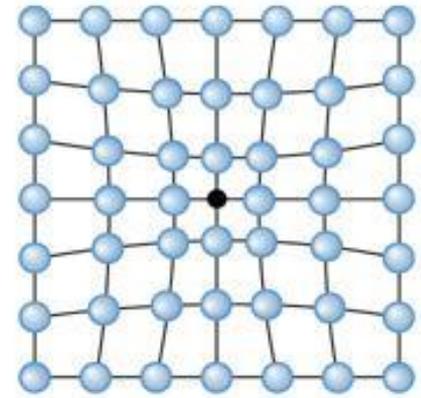
- **Vacâncias ou lacunas:** sítios onde falta um átomo. Tais defeitos também podem ocorrer em sub-redes.
- **Átomos intersticiais:** átomos da própria composição encontrados em sítios normalmente não ocupados.
- **Átomos deslocados (“misplaced”):** átomos da própria composição ocupam um sítio normalmente ocupado por outro. Esse defeito só é possível em cerâmicas covalentes, onde os átomos não são carregados.
- **Impurezas intersticiais e substitucionais:** átomos de impurezas ocupando sítios intersticiais ou de outros átomos na rede, respectivamente.
- **Elétrons livres:** elétrons que estão na banda de condução do cristal.
- **Buracos eletrônicos:** carregadores móveis de carga elétrica positiva que estão presentes na banda de valência do cristal.



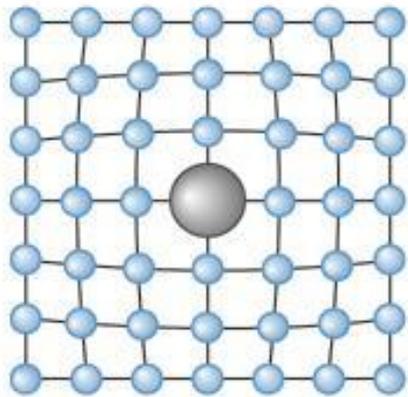
(a)



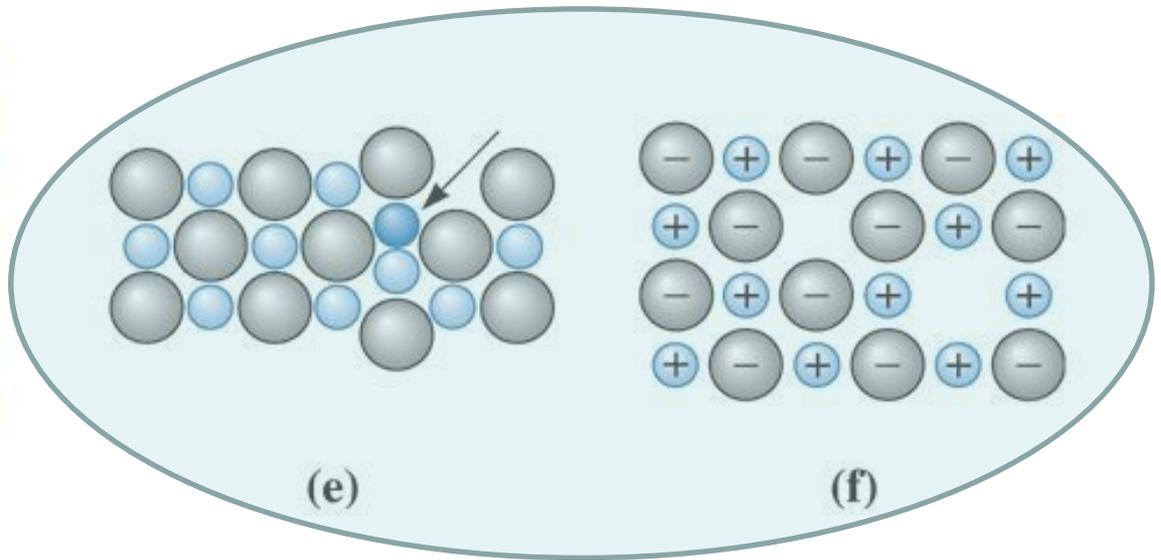
(b)



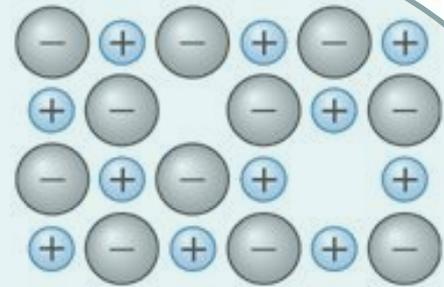
(c)



(d)

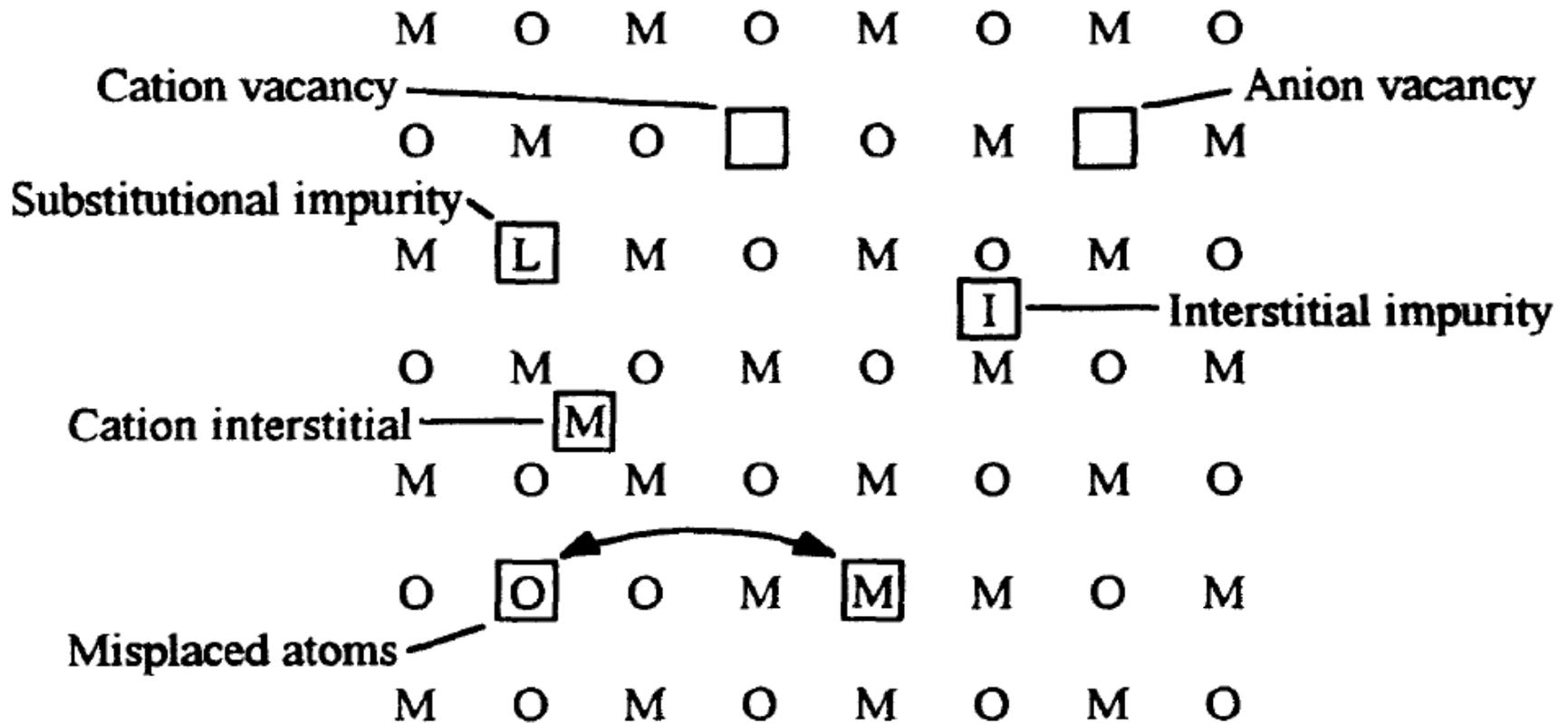


(e)



(f)

Tipos de defeitos – cristal binário



Notação de Kroger-Vink

- **Símbolo principal** – denota ou a espécie envolvida, isto é, o símbolo químico de um elemento, ou a letra **V** no caso de uma vacância.
- **Subscrito** – é ou a posição cristalográfica ocupada pelas espécies envolvidas ou a letra **i** no caso de uma posição intersticial.
- **Sobrescrito** – denota a **carga elétrica efetiva** do defeito (diferença entre a carga real da espécie de defeito e a espécie que teria ocupado o mesmo sítio em um cristal perfeito).
- uma linha ou sinal de apóstrofo (') para cada carga negativa, um ponto (•) para cada carga positiva, ou um x (**x**) para cargas efetivas nulas ou zero

Nomenclatura: Cargas relativas

As cargas são descritas em sobre-escritos como:

- **neutras** - x
- **cargas positivas** – pontos pretos
- **cargas negativas** - apóstrofos

Exemplos:

Neutro: V_O^x

Cargas negativas: V_O^\cdot , $V_O^{\cdot\cdot}$

Cargas positivas: V_{Fe}''

Notação de Kroger-Vink

(Símbolo)_{posição}  subscrito

V_O = vacância de oxigênio

V_M = vacância de metal, V_{Fe}

O_i = oxigênio ion

M_i = cátion intersticial

Y_{Zr} = Y-ion em sítio de Zr-ion

Cargas de defeitos

Cargas relativas a carga nominal do material
perfeito na posição do defeito

Exemplos:

Zr_{Zr} – relative carga = zero,

but

Y_{Zr} - relative carga = -1

FeO:

Fe^{2+} vacância – rel. ch. = ?

-2 of course!

Zr_Y ? Rel. ch.+1

Cargas de vacâncias de oxigênio

Formação de vacâncias de oxigênio
Átomos de oxigênio são removidos do cristal

Íons de oxigênio – quantos elétrons no orbital + externo? 6

Átomos de oxigênio – quantos elétrons no último orbital? 8

Vacância de oxigênio – quantos elétrons são deixados? 2

Carga relativa? **Zero!**

Atenção: esses elétrons podem facilmente migrar para íons vizinhos originando vacâncias com um ou zero elétrons presentes.

Portanto, V_O com cargas relativas de 0, +1 e +2 podem ser formadas!

Cargas relativas de íons intersticiais

O^{2-} ions, O_i ? -2

Cl^{-1} – ions, Cl_i , rel. charge = -1

Na^{+1} – ions, Na_i , ? +1

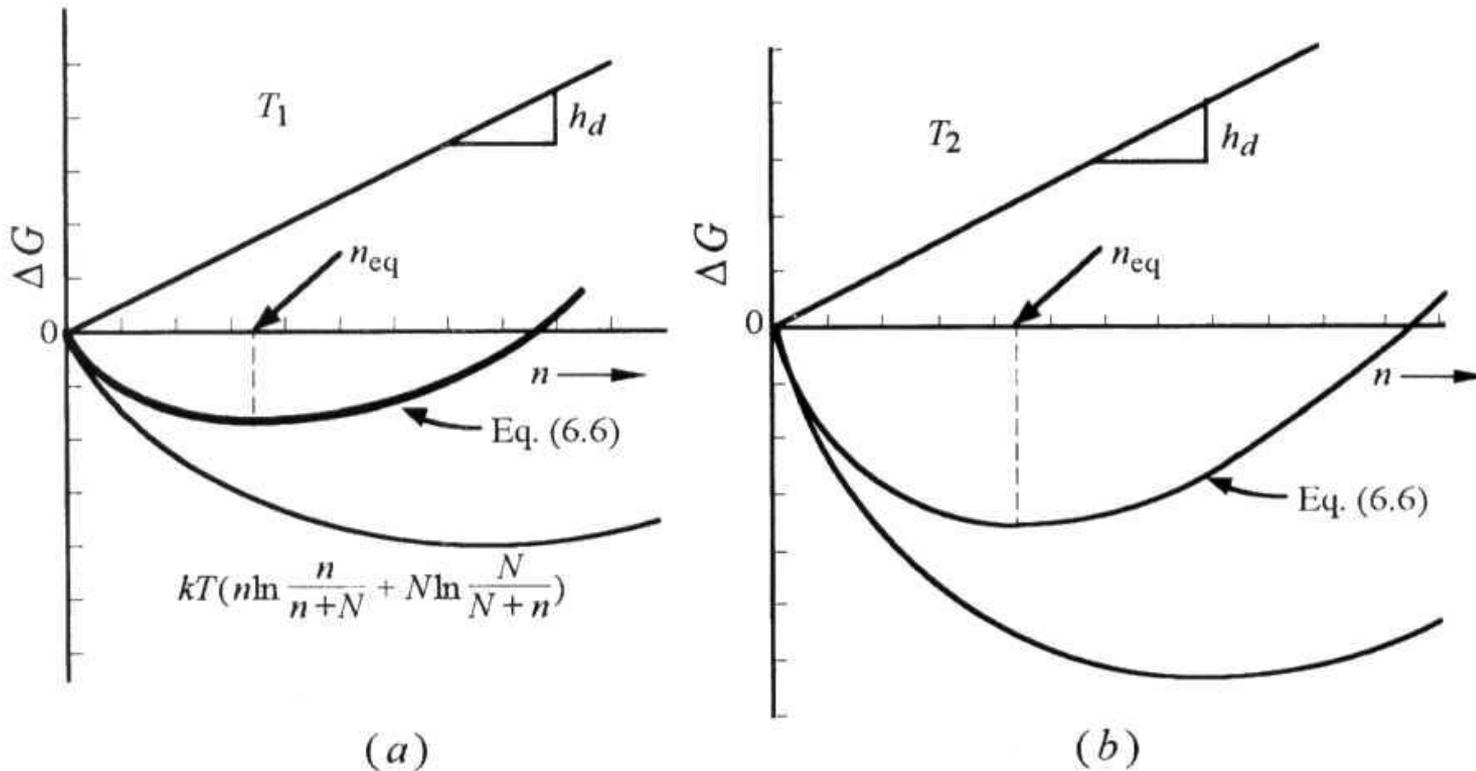
Zr^{4+} - ions, Zr_i , rel. carga = +4

Condição de estabilidade de cristais contendo defeitos

$$\Delta G = G_{def} - G_{perf} < 0$$

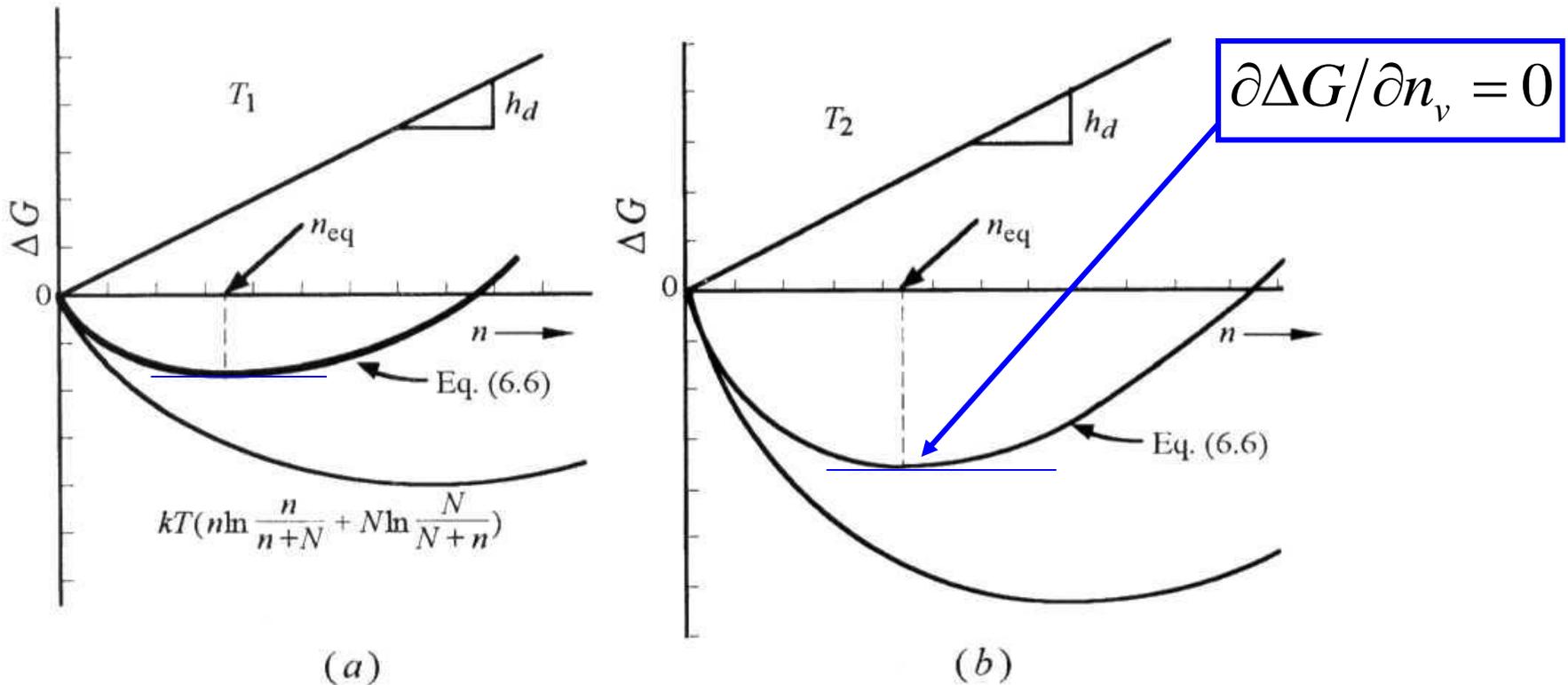
- ΔG = variação da energia livre devido a criação de defeitos
- G_{def} = energia livre de um cristal com defeitos
- G_{perf} = energia livre de um cristal perfeito
- Se a energia livre para um cristal com certa quantidade de defeitos for menor (mais negativa) que a de um cristal perfeito, então o cristal com defeitos deve ser mais estável que o cristal perfeito.

ΔG em função de n_v para $T_2 > T_1$



- Observe que ocorre um valor mínimo de energia para o número de vacâncias de equilíbrio, n_{eq}
- A posição do mínimo varia com T (ou seja, o número de vacâncias de equilíbrio aumenta com o aumento de T)

ΔG em função de n_v para $T_2 > T_1$



- O mais importante dessa derivação é que podemos calcular a **concentração de defeitos em equilíbrio em função da temperatura**, conhecendo a variação de energia livre associada com a criação de um defeito (ou seja, a energia de ativação para formação de um defeito).

Concentração de defeitos em equilíbrio em função da temperatura

$$\partial\Delta G/\partial n_v = 0$$

$$\frac{n_{eq}}{n_{eq} + N} \approx \frac{n_{eq}}{N} \approx \exp\left(-\frac{h_d - T\Delta s_{vib}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta g_d}{kT}\right)$$

- onde $\Delta g_d = h_d - T\Delta s_{vib}$ e $\Delta s_{vib} = \zeta k \ln(v/v')$
- Como $n_{eq} \ll N$, então $n_{eq} + N \approx N$
- **O número de vacâncias em equilíbrio, n_{eq} , aumenta exponencialmente com T**
- Tente deduzir a expressão acima!

Reações de defeitos

- A formação de vários defeitos pontuais é mais bem entendida através de reações de defeitos que devem seguir certas regras:
 - **Balanço de massa**: massa não pode ser criada nem destruída. Vacâncias tem massa zero.
 - **Eletroneutralidade ou balanço de cargas**: cargas não podem ser criadas nem destruídas.
 - **Preservação da razão de sítios regulares**: a razão entre o número de sítios catiônicos e aniônicos regulares deve permanecer constante e igual à razão da rede original. Interstícios não são sítios regulares. (Isso não significa que o número de átomos ou íons deve permanecer constante, mas sim a razão de sítios de rede!)

Preservação da razão de sítios regulares

- Se um sítio de rede de um constituinte é criado ou destruído, o número correspondente de sítios normais do outro constituinte deve ser simultaneamente criado ou destruído de modo a manter a razão de sítios do composto.
- Por exemplo:
- Al_2O_3 , a razão cátions/ânions = 2/3, ou seja:

$$\frac{\text{Al}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}}{\text{O}_{\text{O}} + \text{V}_{\text{O}}} = \frac{2}{3} \implies 2(\text{O}_{\text{O}} + \text{V}_{\text{O}}) = 3(\text{Al}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}})$$

- Generalizando, para um composto M_aX_b

$$\frac{\text{M}_{\text{M}} + \text{V}_{\text{M}}}{\text{X}_{\text{X}} + \text{V}_{\text{X}}} = \frac{a}{b} \implies a(\text{X}_{\text{X}} + \text{V}_{\text{X}}) = b(\text{M}_{\text{M}} + \text{V}_{\text{M}})$$

Reações de defeitos estequiométricas

- A química do cristal não se altera como resultado da reação (ou seja, nenhuma massa atravessa os contornos do cristal):
 - Defeitos Schottky
 - Defeitos Frenkel
 - Desordem anti-estrutura ou átomos trocados (em cerâmicas covalentes)

Defeitos intrínsecos

Pares de defeitos:

-Frenkel:

cátion vacância e cátion intersticial

-Anti-Frenkel :

vacância de oxigênio e oxigênio intersticial

-Schottky:

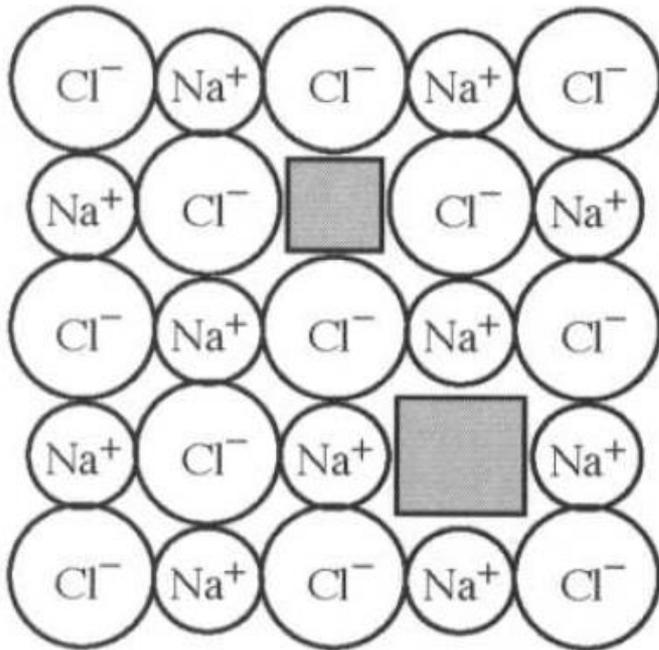
vacância de oxigênio e vacância catiônica



A estequiometria deve ser matida!

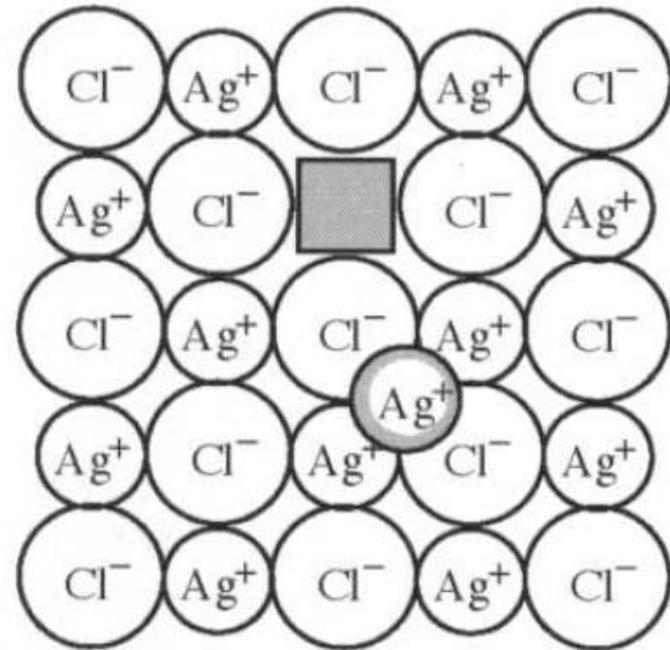
Defeitos estequiométricos

- Não alteram a fórmula química do cristal – a razão entre o número de cátions e ânions não muda.



(a)

Defeito Schottky em NaCl



(b)

Defeito Frenkel em AgCl

Formação de defeitos

Reações típicas

- altas temperaturas, **defeitos intrínsecos**
- Reações com atmosfera
- Substituição

Defeitos Schottky

- Um certo número de vacâncias com cargas elétricas equivalentes é formado em cada sub-rede.
- No NaCl, por exemplo, um defeito Schottky implica na formação de um par de vacâncias de Na e Cl.
- Em geral, para um óxido MO, a reação se escreve da seguinte forma:



- onde Δg_S é a mudança de energia livre associada com a formação de um defeito Schottky.

Defeitos Schottky

- De maneira similar, para um óxido M_2O_3



- Em geral, para um óxido M_aO_b



- Checar em casa que essas reações satisfazem as regras mencionadas anteriormente.

Defeitos Frenkel

- Defeito no qual uma vacância é criada queo um íon de um sítio regular da rede migra para um sítio intersticial, podendo ocorrer em qualquer das sub-redes.
- Por exemplo, a reação de Frenkel para um cátion trivalente é



- enquanto que na sub-rede do oxigênio é



Defeitos Frenkel

- Para calcular a densidade de defeitos:

$$\Delta S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 \Omega_2$$

- onde $\Omega_1 = \frac{N^*!}{(N^* - n_i)! n_i!}$ e $\Omega_2 = \frac{N_T!}{(N_T - V_{cat})! V_{cat}!}$

- resulta, no equilíbrio:

$$\frac{V_{cat}^{eq} n_i^{eq}}{N_T N^*} \approx \exp\left(-\frac{\Delta g_F}{kT}\right)$$

Exercício resolvido 6.1

- Estime o número de defeitos Frenkel no AgBr (estrutura do NaCl) a 500 °C. A entalpia de formação de defeitos é 100 kJ/mol, e a entropia de formação é $6,6R$. A densidade e o peso molecular são $6,5 \text{ g/cm}^3$ e $187,8 \text{ g/mol}$, respectivamente. Apresente todas as suposições necessárias.

Desordem anti-estrutura ou átomos trocados

- em cerâmicas covalentes
- $C_C + Si_{Si} \Rightarrow Si_C + C_{Si}$

Defeitos não-estequiométricos

- Em reações de defeitos não estequiométricas, a composição do cristal muda como resultado da reação.
- Uma reação não-estequiométrica é aquela na qual massa é transferida através das bordas do cristal.
- O número de reações não-estequiométricas possíveis entre defeitos é muito grande.

Revisão

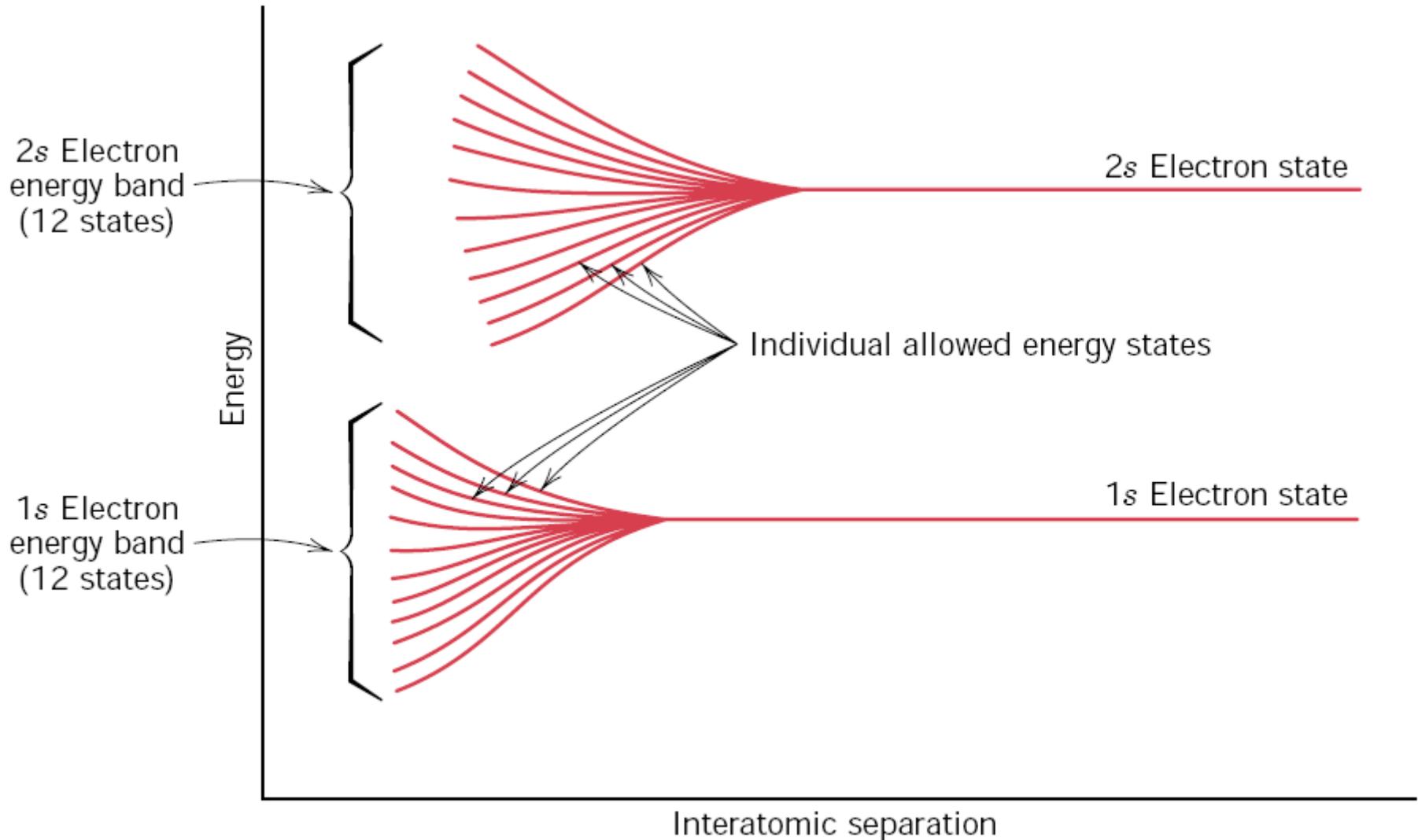
Bandas de Energia nos Sólidos

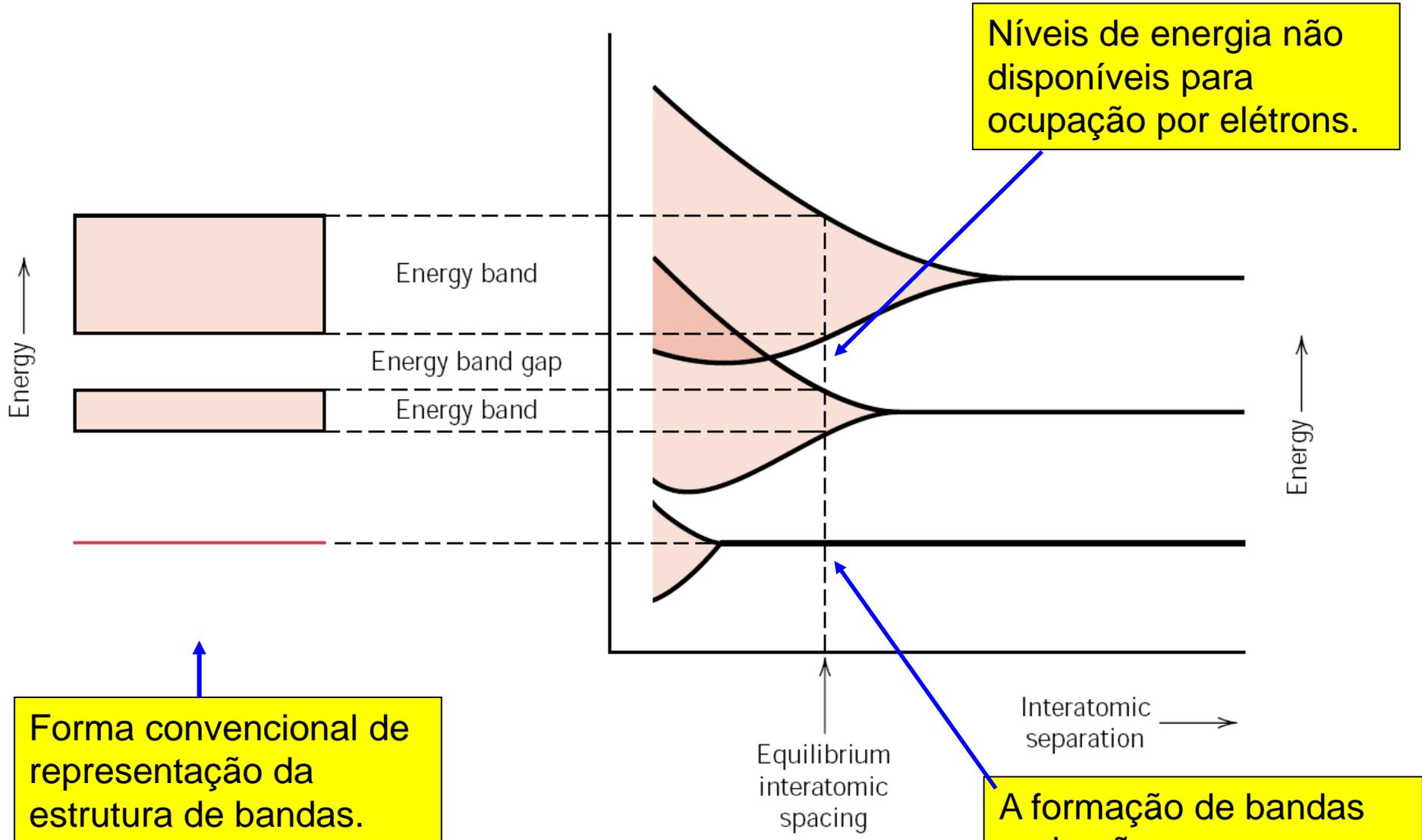
- O esquema de níveis de energia discretos apresentado anteriormente corresponde à forma como os elétrons estão arranjados em um **átomo isolado!**
- Mas à medida que os átomos ocupam posição em um sólido, os elétrons são afetados pelos elétrons e núcleos dos átomos vizinhos.

Bandas de Energia nos Sólidos

- A influência dos átomos vizinhos em um sólido é tal que **cada nível de energia se divide**, formando uma série de estados eletrônicos próximos entre si, conhecida como bandas de energia.
- A extensão da divisão depende da separação interatômica e começa pelas camadas mais externas.

Agregado de 12 átomos – a extensão da divisão depende da separação interatômica





Níveis de energia não disponíveis para ocupação por elétrons.

Forma convencional de representação da estrutura de bandas.

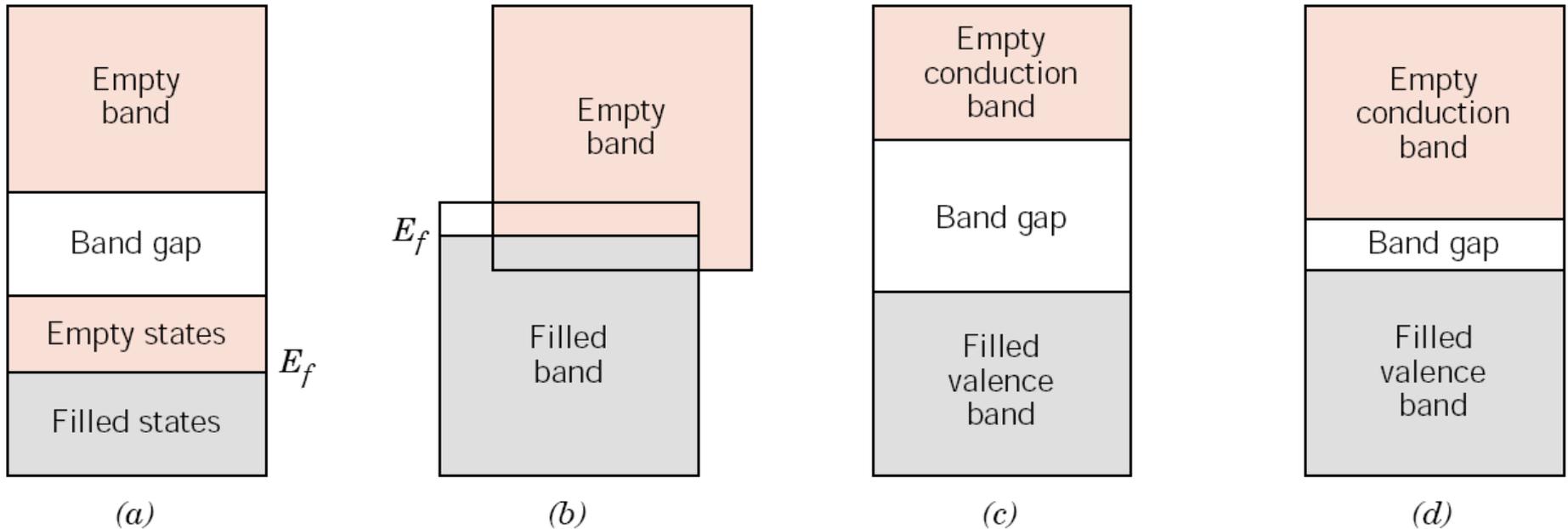
(a)

A formação de bandas pode não ocorrer para as subcamadas eletrônicas mais próximas ao núcleo.

(b)

Propriedades elétricas de materiais sólidos

Energia de Fermi (E_f): energia do estado de energia mais alta preenchido a 0 K, ou a energia abaixo da qual, para N átomos, N estados são preenchidos, dois elétrons por estado; ou ainda: nível de energia para o qual a probabilidade de se encontrar o elétron é 0,5 (ou 50%).



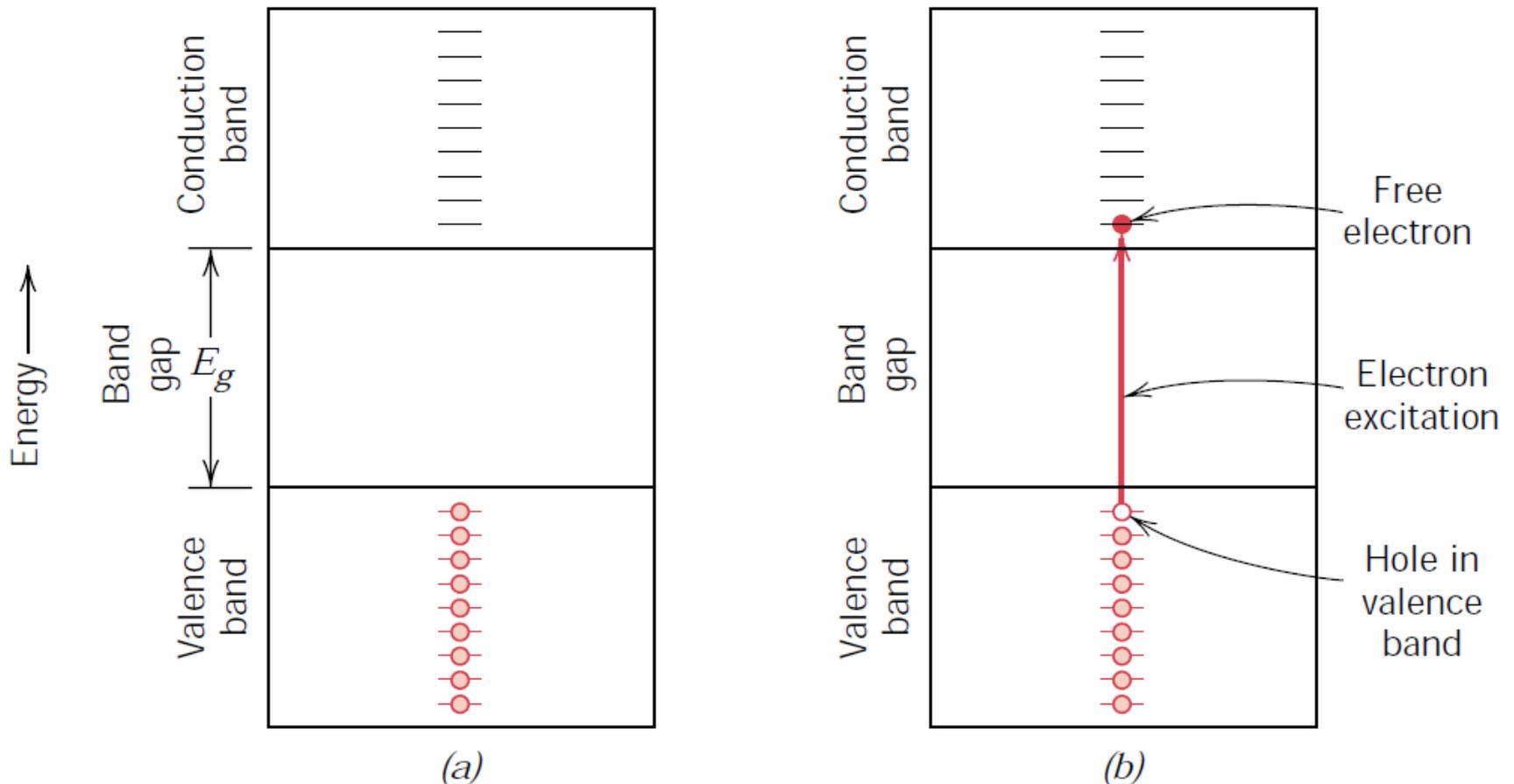
(a)
Condutor eletrônico
(Cu – 4s¹)

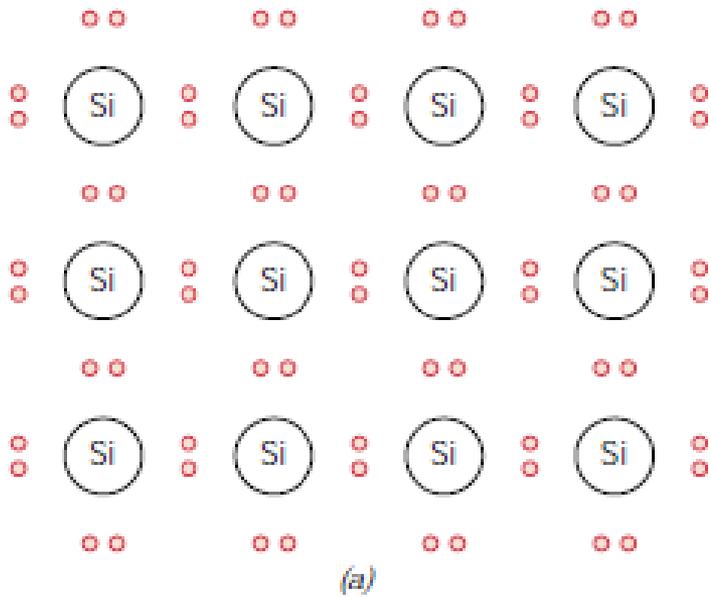
(b)
Condutor eletrônico
(Mg – 3s²)

(c)
Isolante

(d)
Semicondutor

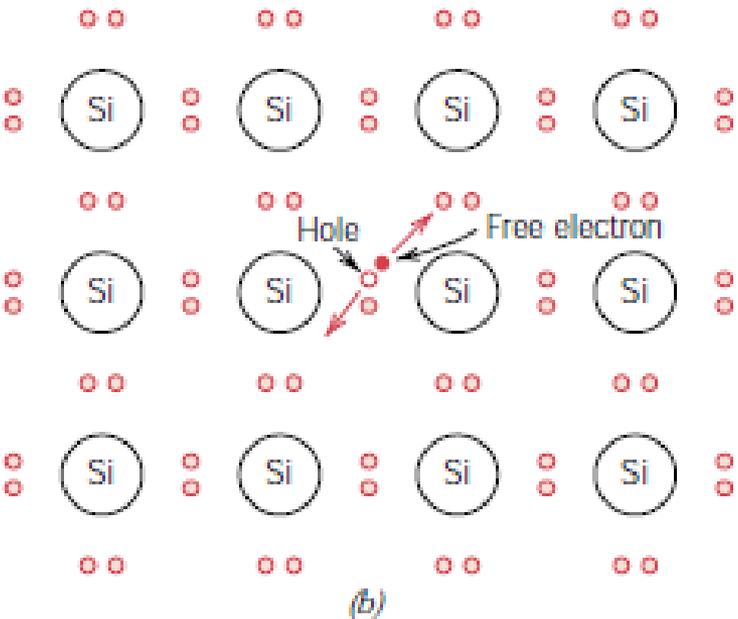
Conductividade eletrônica em um isolante ou semicondutor, (a) antes e (b) após a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução





(a)

\mathcal{E} Field ←

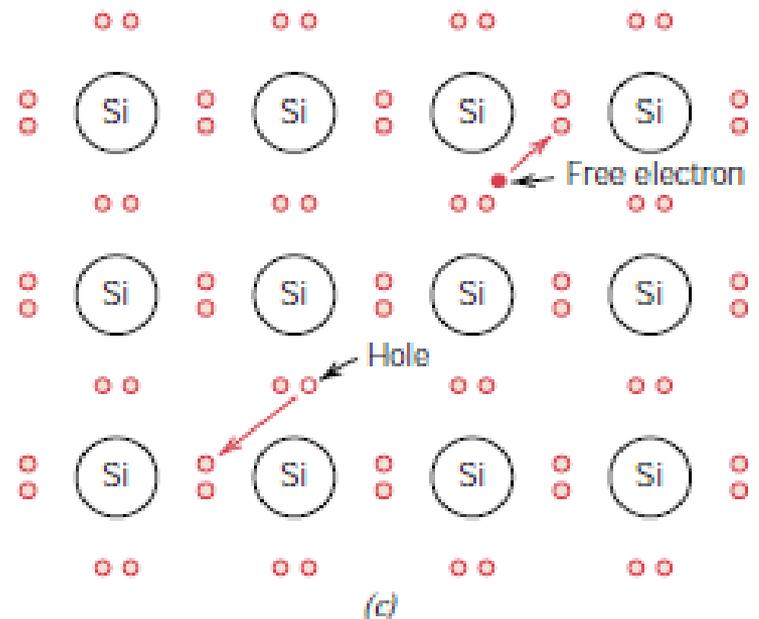


(b)

Modelo da ligação eletrônica para a condução elétrica no silício intrínseco: (a) antes da excitação; (b) e (c) depois da excitação (movimentos subsequentes do elétron livre e do buraco em resposta à aplicação de um campo elétrico externo).

(c)

\mathcal{E} Field ←

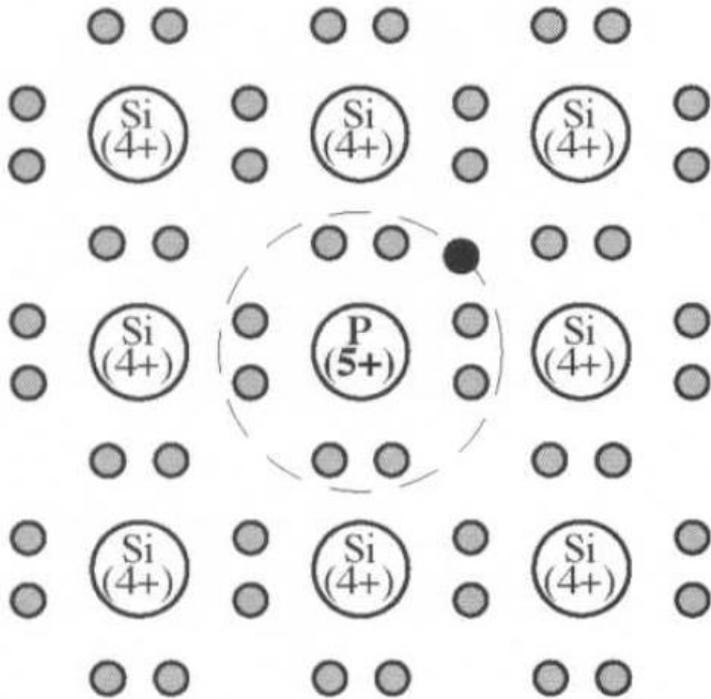


(c)

Table 2.6 Summary of band gaps for various ceramics.

Material	Band gap, eV	Material	Band gap, eV
Halides			
AgBr	2.80	MgF ₂	11.00
BaF ₂	8.85	MnF ₂	15.50
CaF ₂	12.00	NaCl	7.30
KBr	7.4	NaF	6.70
KCl	7.00	SrF ₂	9.50
LiF	12.00	TlBr	2.50
Binary oxides, carbides, and nitrides			
AlN	6.2	Ga ₂ O ₃	4.60
Al ₂ O ₃ parallel	8.8	MgO (periclase)	7.7
Al ₂ O ₃ perpendicular	8.85	SiC (α)	2.60–3.20
BN	4.8	SiO ₂ (fused silica)	8.3
C (diamond)	5.33	UO ₂	5.20
CdO	2.1		

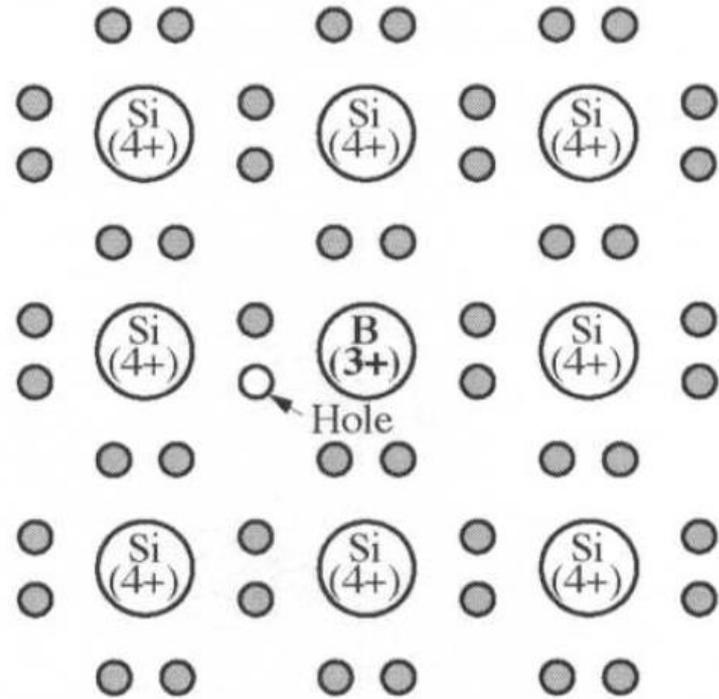
Semicondutores extrínsecos



(a)

Tipo n

Ex.: Si^{4+} dopado com P^{5+}
(sobra elétron, excesso de carga negativa)



(b)

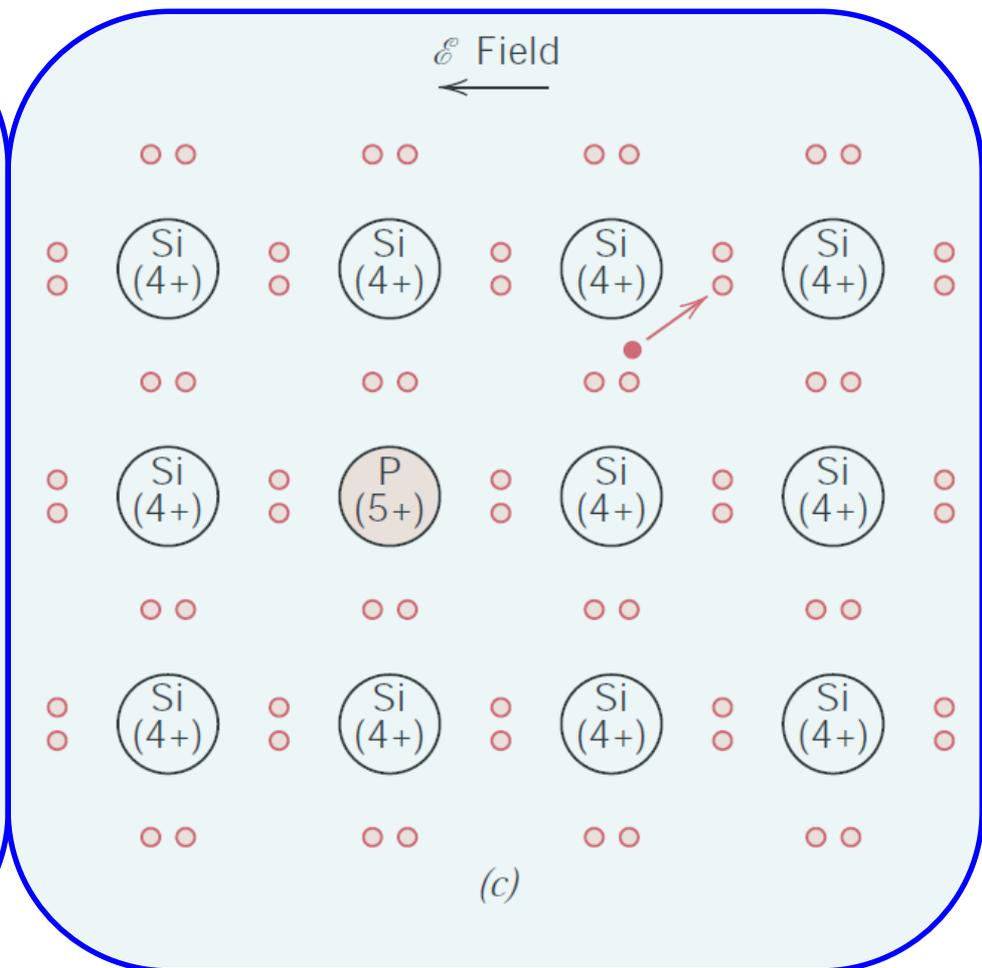
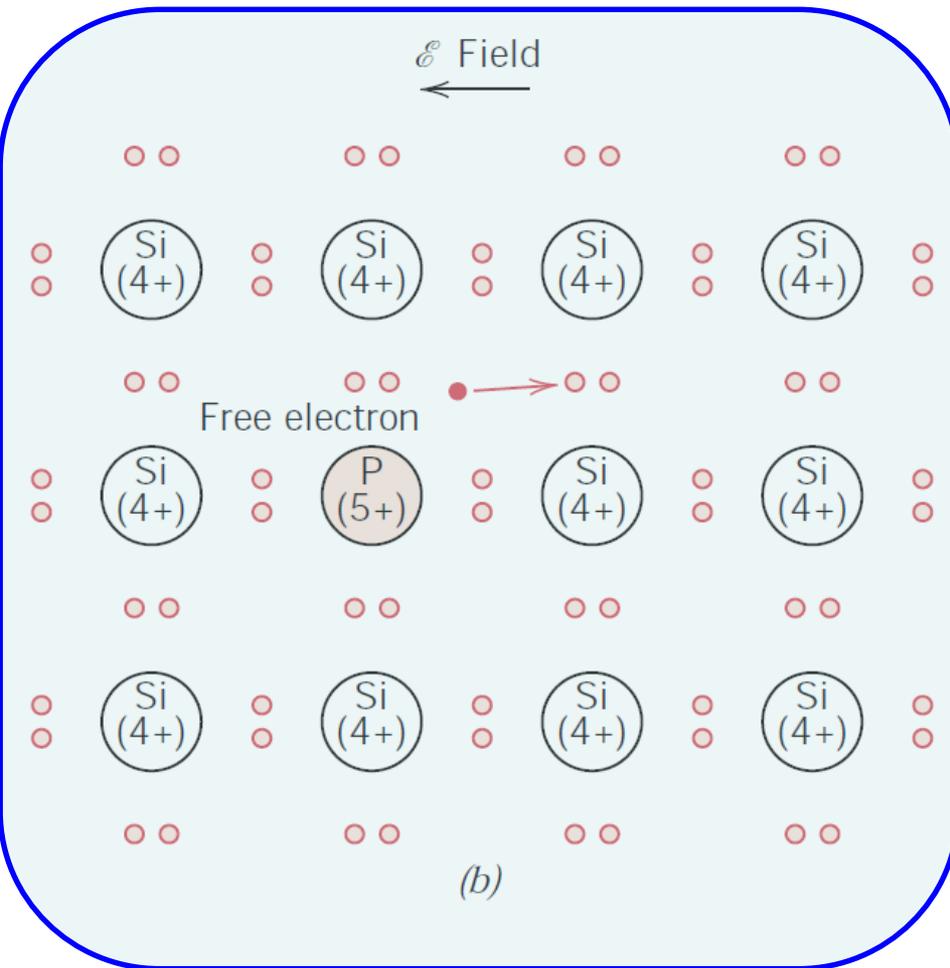
Tipo p

Ex.: Si^{4+} dopado com B^{3+}
(falta elétron, excesso de carga positiva)

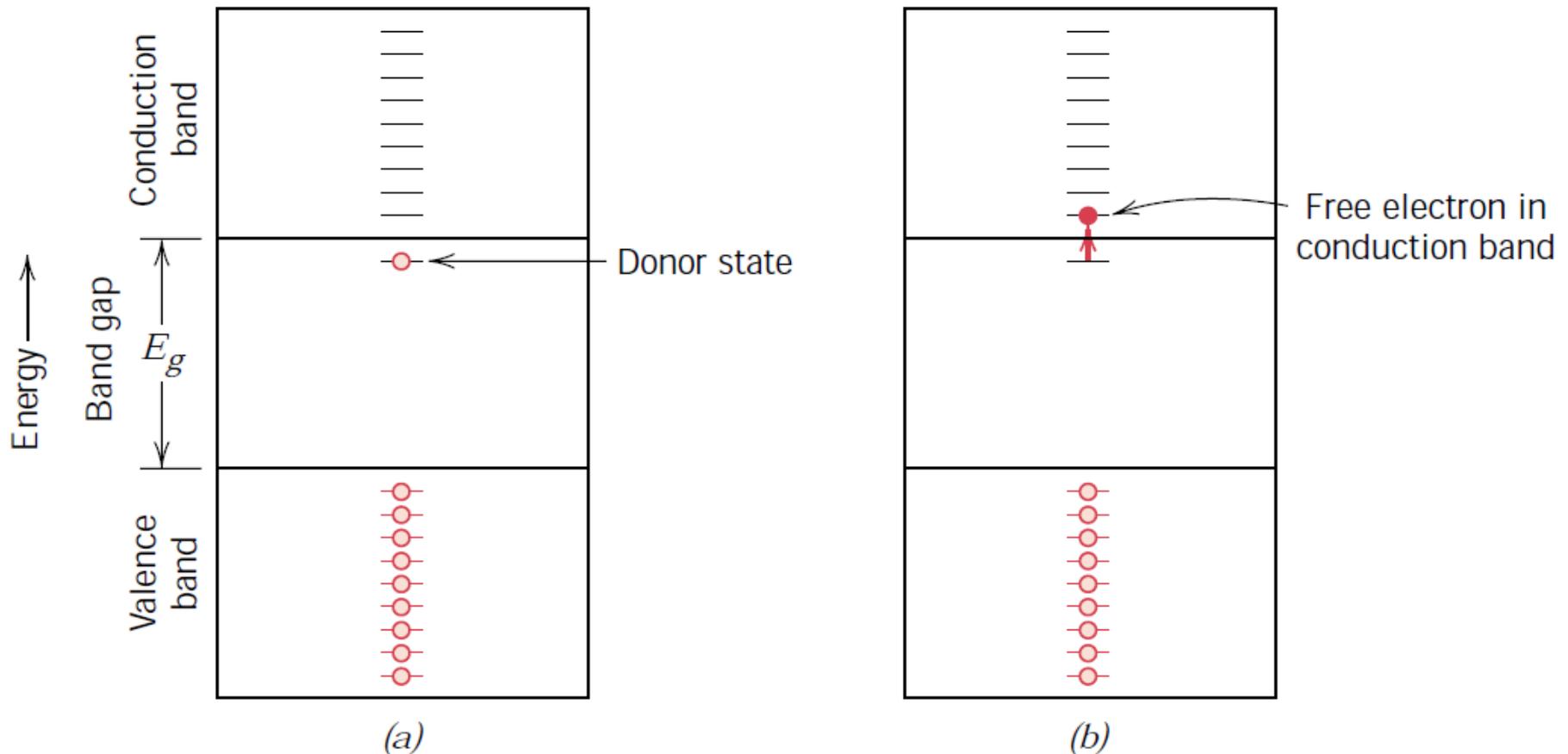
Modelo de semicondução extrínseca do tipo n:

(b) excitação para formar um elétron livre e

(c) o movimento desse elétron livre em resposta a um campo elétrico.

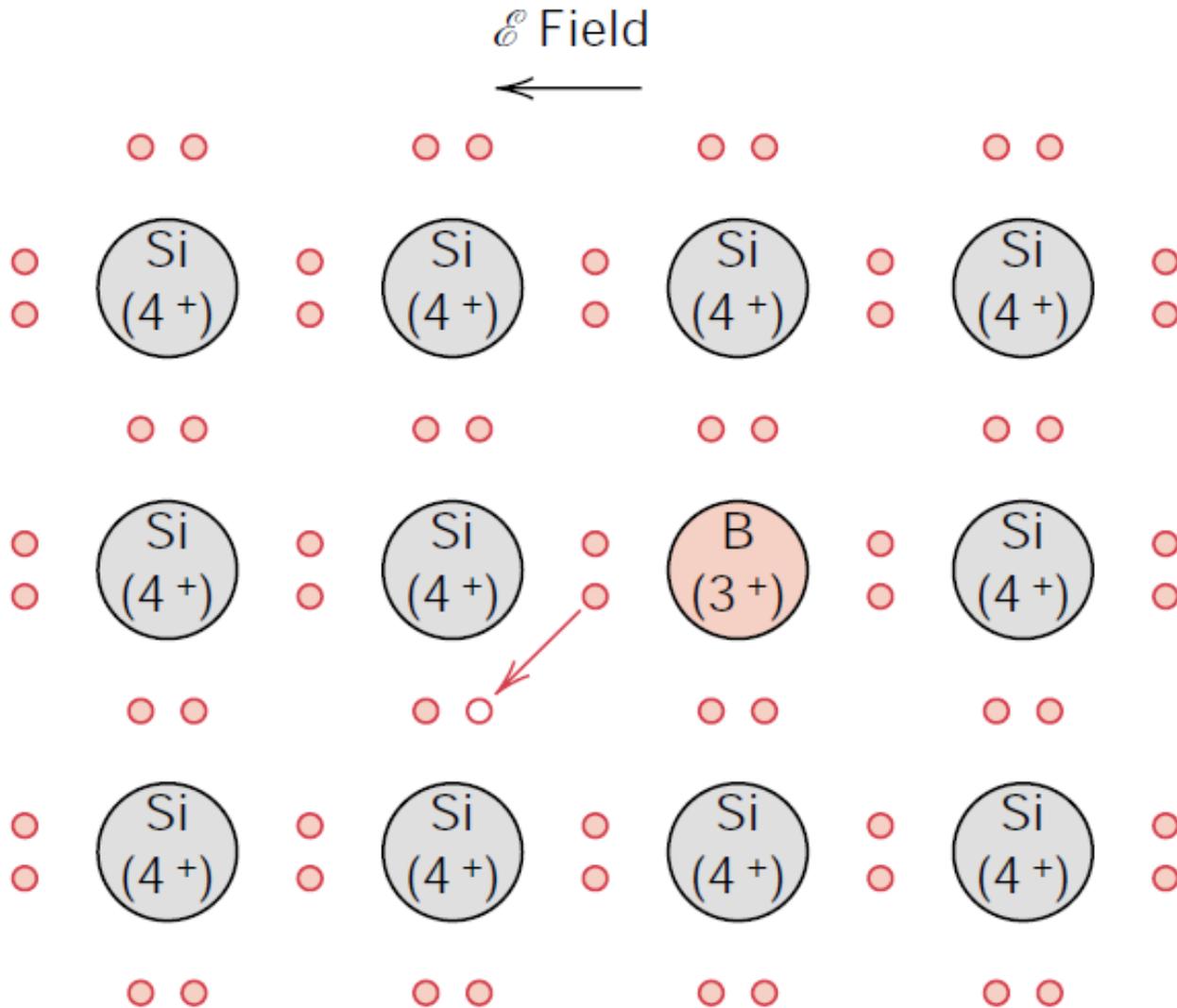


- (a) Esquema de banda de energia eletrônica para **um nível de impureza doador** localizado dentro do espaçamento entre bandas abaixo do nível inferior da banda de condução.
- (b) Excitação (0,01 eV) a partir de um estado doador onde um elétron livre é gerado na banda de condução.

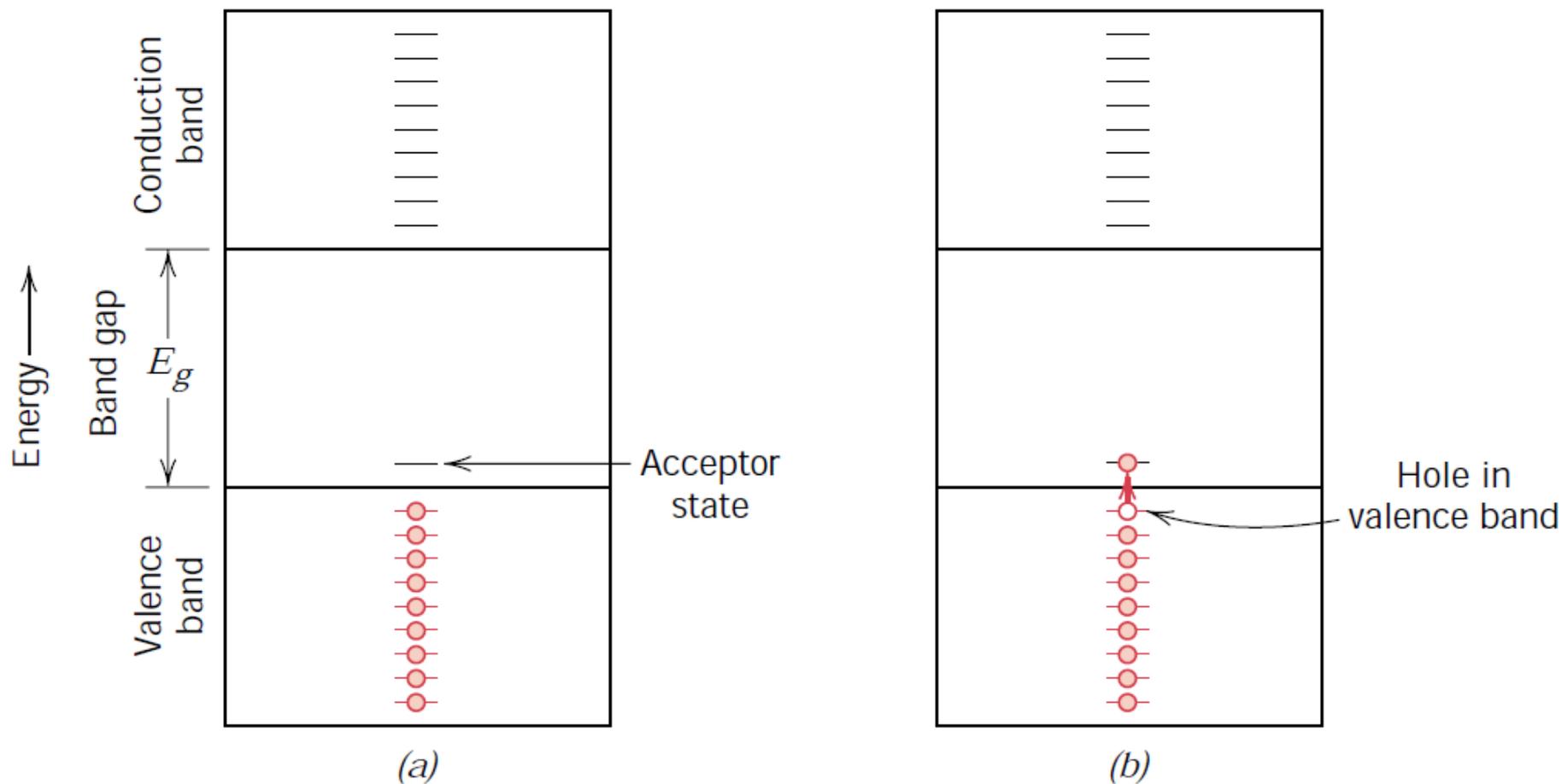


Modelo de **semicondução extrínseca do tipo p**:

movimento de um buraco eletrônico em resposta a um campo elétrico.



- (a) Esquema de banda de energia eletrônica para um **nível de impureza receptor** localizado dentro do espaçamento entre bandas acima do topo da banda de valência.
- (b) Excitação de um elétron para dentro no nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.

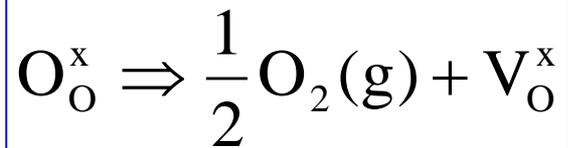


- Voltando para defeitos ...

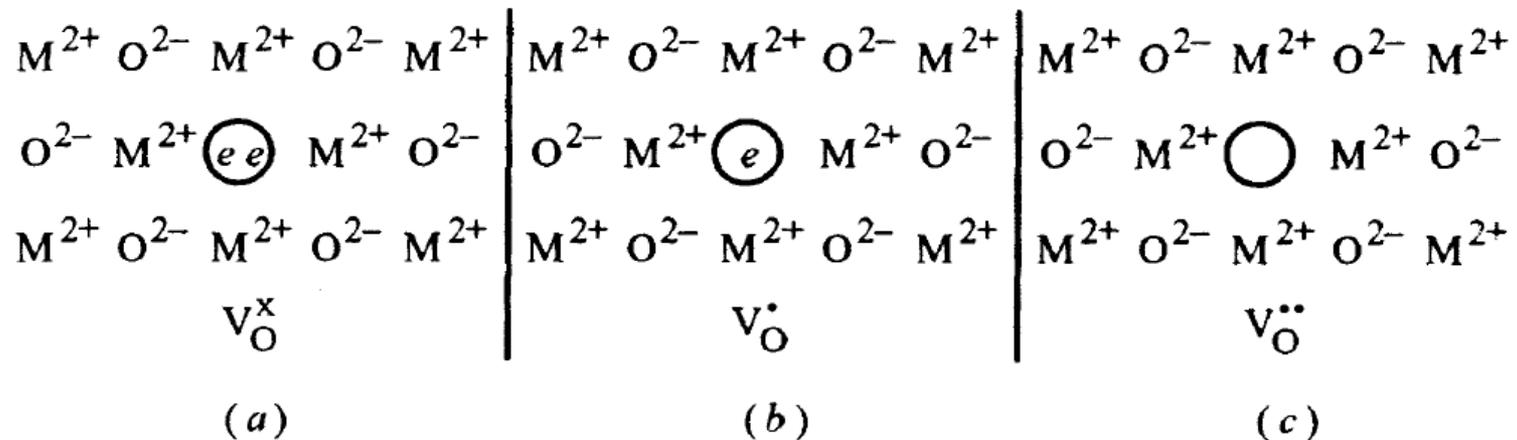
Defeitos não-estequiométricos

Exemplo: óxido em atmosfera com baixa pressão de O₂

- Quando um átomo de oxigênio escapa, uma vacância de oxigênio é criada. O oxigênio deve sair como uma espécie neutra e deixa para trás dois elétrons:

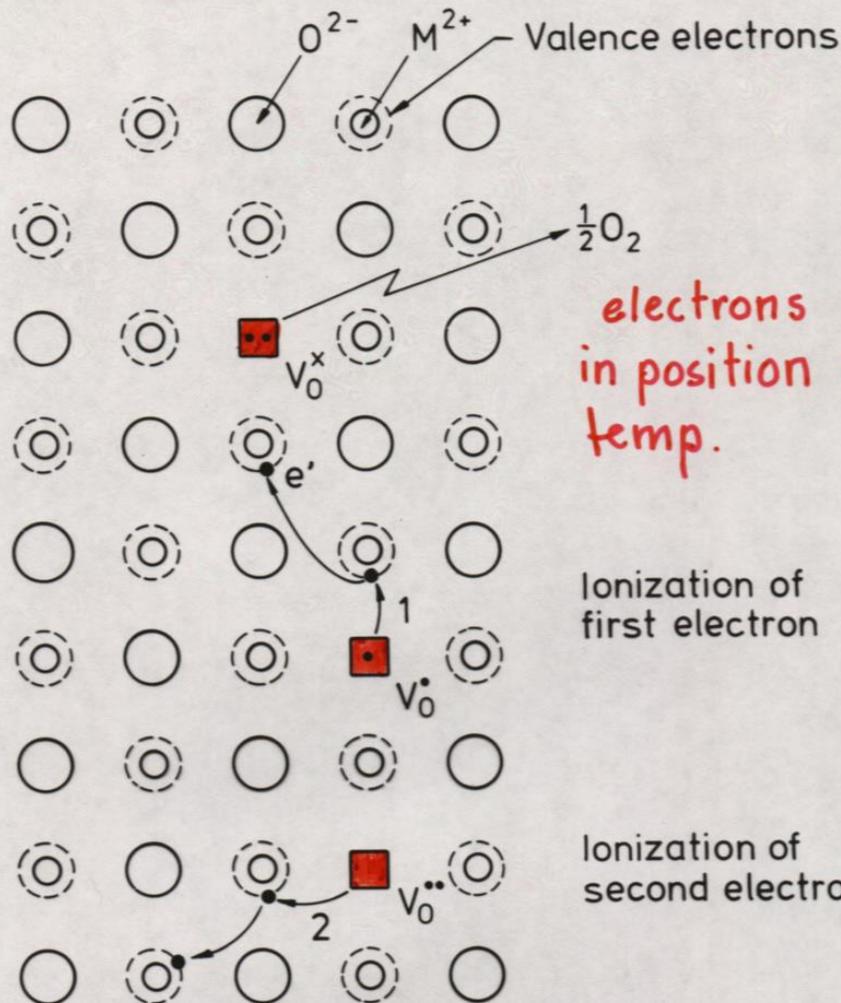


- Como esses elétrons permanecem localizados no sítio vacante, esse sítio é efetivamente neutro $\{-2 - (-2) = 0\}$.



Defeitos produzidos pela reação com a atmosfera local

FORMATION OF OXYGEN VACANCIES



*electrons stab.
in position at low
temp.*

Ionization of
first electron

Ionization of
second electron

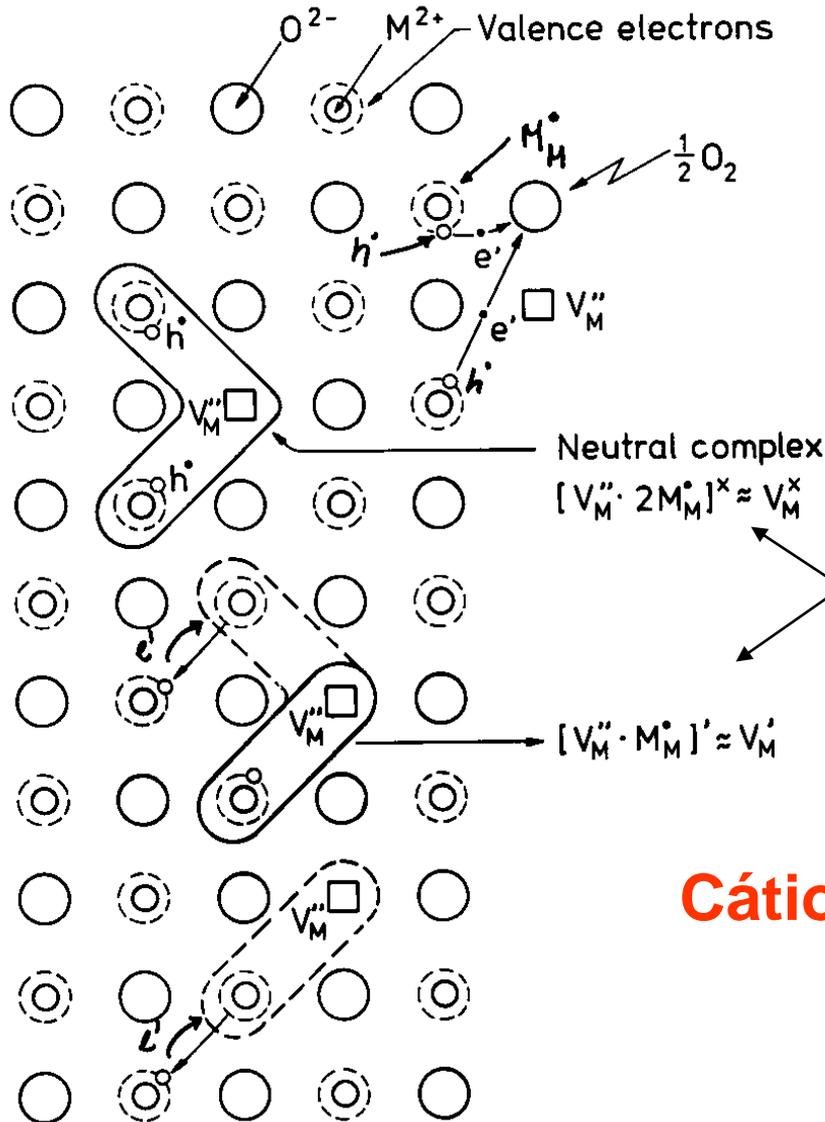
Redução



**Óxidos com cátions
facilmente reduzidos**

Defeitos produzidos pela reação com a atmosfera

FORMATION OF METAL VACANCIES



Oxidação



Note – clusters !

Cátions facilmente oxidáveis

Formação de íons oxigênio intersticiais - O_i

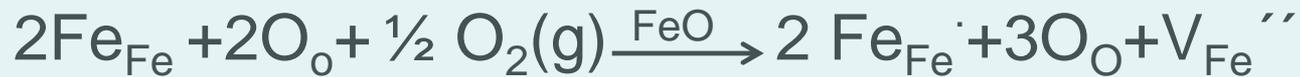
Altas pressões de oxigênio!



Óxidos onde o cátion é facilmente oxidado – FeO

Exemplo: FeO_{1-x}

- Consideremos wustita de composição $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$
- para compensar a carga de V_{Fe}'' :
- substituição de 3 Fe^{2+} por 2 Fe^{3+}



POINT DEFECTS AND VARIATION IN pO_2

Range I—Low pO_2

- The number of O vacancies increases.
- The oxide is reduced.
- $n = 2V_O^{\bullet\bullet}$

Range II—Intermediate pO_2

- Schottky defects dominate.

Range III—High pO_2

- Increase in cation vacancies.
- The oxide is oxidized.

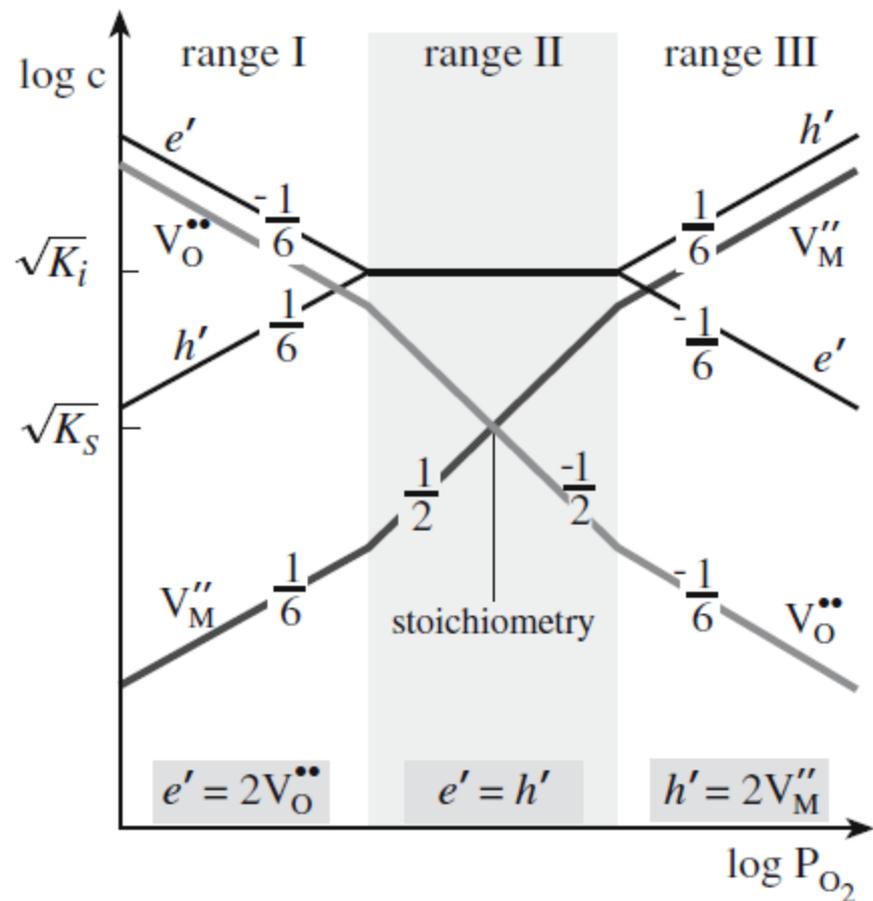
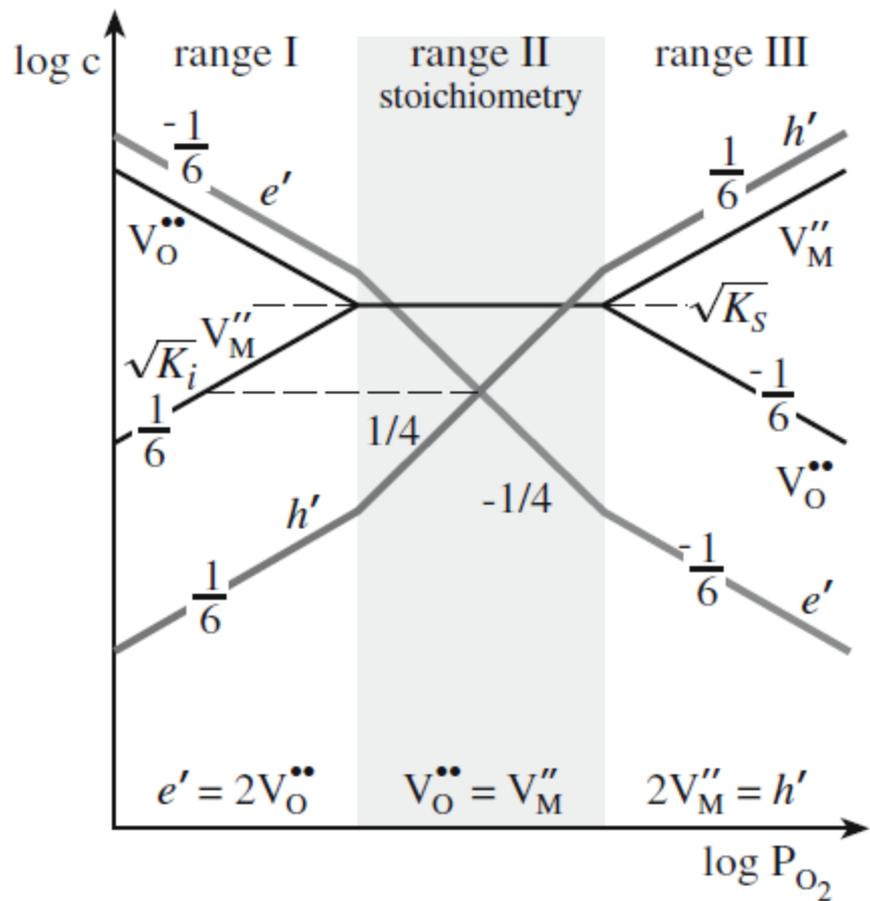


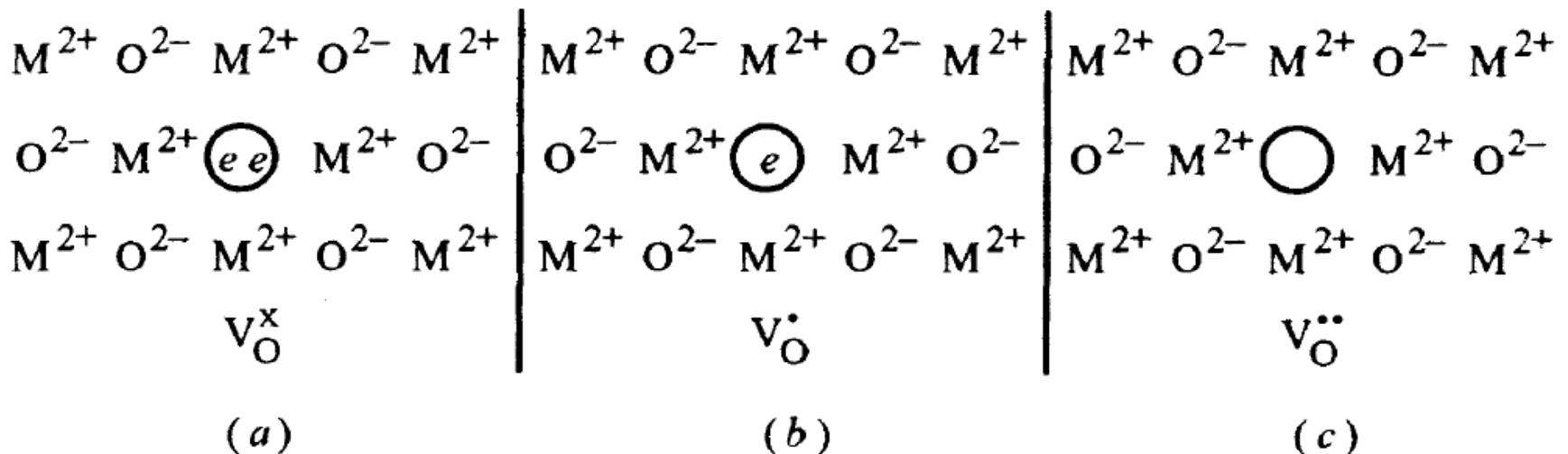
FIGURE 11.4 Examples of Brouwer diagrams in an oxide MO.

Defeitos extrínsecos

- ✓ A discussão até agora se aplica a cristais puros.
- ✓ A maioria dos cristais, entretanto, não é pura e suas propriedades, especialmente elétricas e ópticas, são frequentemente dominadas pela presença de quantidades mínimas (traços) de impurezas.
- ✓ Essas impurezas não podem ser evitadas; e mesmo com matérias-primas iniciais excepcionalmente puras, é difícil manter o nível de pureza durante o processamento subsequente em altas temperaturas.

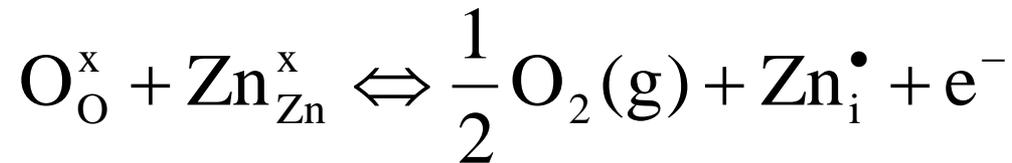
Semicondutores não-estequiométricos

- Nesse caso, os defeitos eletrônicos se formam não como resultado da presença de impurezas ou dopagem, mas preferencialmente pela **variação da estequiometria** do cristal.

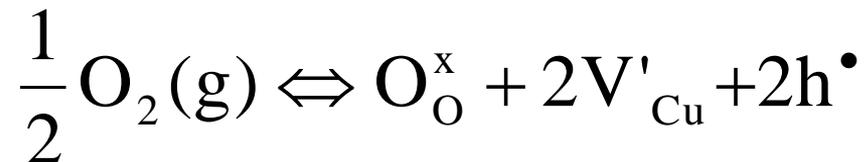


Semicondutores não estequiométricos

- ZnO – a condutividade eletrônica diminui com o aumento da pressão parcial de O₂



- Cu₂O – a condutividade eletrônica aumenta com o aumento da pressão parcial de O₂



Defeitos formados por substituição

Substituição de cátions !

Valência menor:

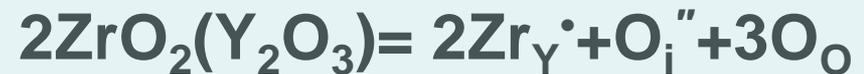
ZrO₂ dopado com CaO:



Vacâncias de oxigênio
são formadas para manter
a neutralidade elétrica

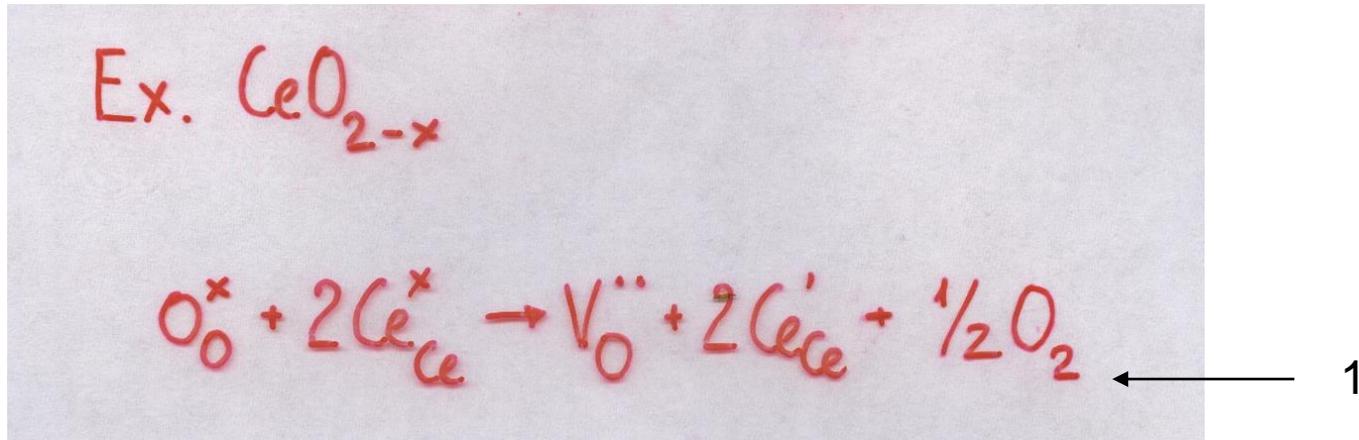
Valência maior:

Y₂O₃ dopada with ZrO₂:



Mesma valência?

Influência da pressão de oxigênio



A presença de defeitos em um sólido podem ser considerados como íons em uma solução?

Sim, se considerarmos:

- **distribuição aleatória de defeitos**
- **ausência de interação entre os defeitos**
- **alta mobilidade**

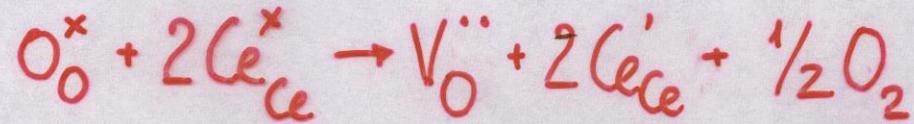


Lei de ação das massas

Relembrando: regras que devem ser obedecidas

- **Razão entre número de posições iônicas e catiônicas**
– **Constante!**
- **Neutralidade elétrica deve ser mantida**

Formação de vacâncias de oxigênio



$$K(T) = a(V_0^{\cdot\cdot}) \cdot a(Ce_{ce}')^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} / a(O_0^x) \cdot a(Ce_{ce}^x)^2$$

$$a(\cdot) \propto [\cdot]$$

$$a(O_0^x) = 1$$

$$a(Ce_{ce}^x) = 1$$

$$K'(T) = K(V_0^{\cdot\cdot}) = [V_0^{\cdot\cdot}] \cdot [Ce_{ce}']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}$$

↑ inde holder γ

Solução não-ideal

$$a_{\text{def}} = \gamma_{\text{def}} \cdot C_{\text{def}}$$

Atividade = coef. Atividade · concentração

$$[V_{O_2}] \propto \log p_{O_2}$$

$$K'(T) = K(V_{O_2}^{''}) = [V_{O_2}^{''}] \cdot [G_{Ce}']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} \leftarrow 1$$

↑ inde holder γ

Condição de neutralidade

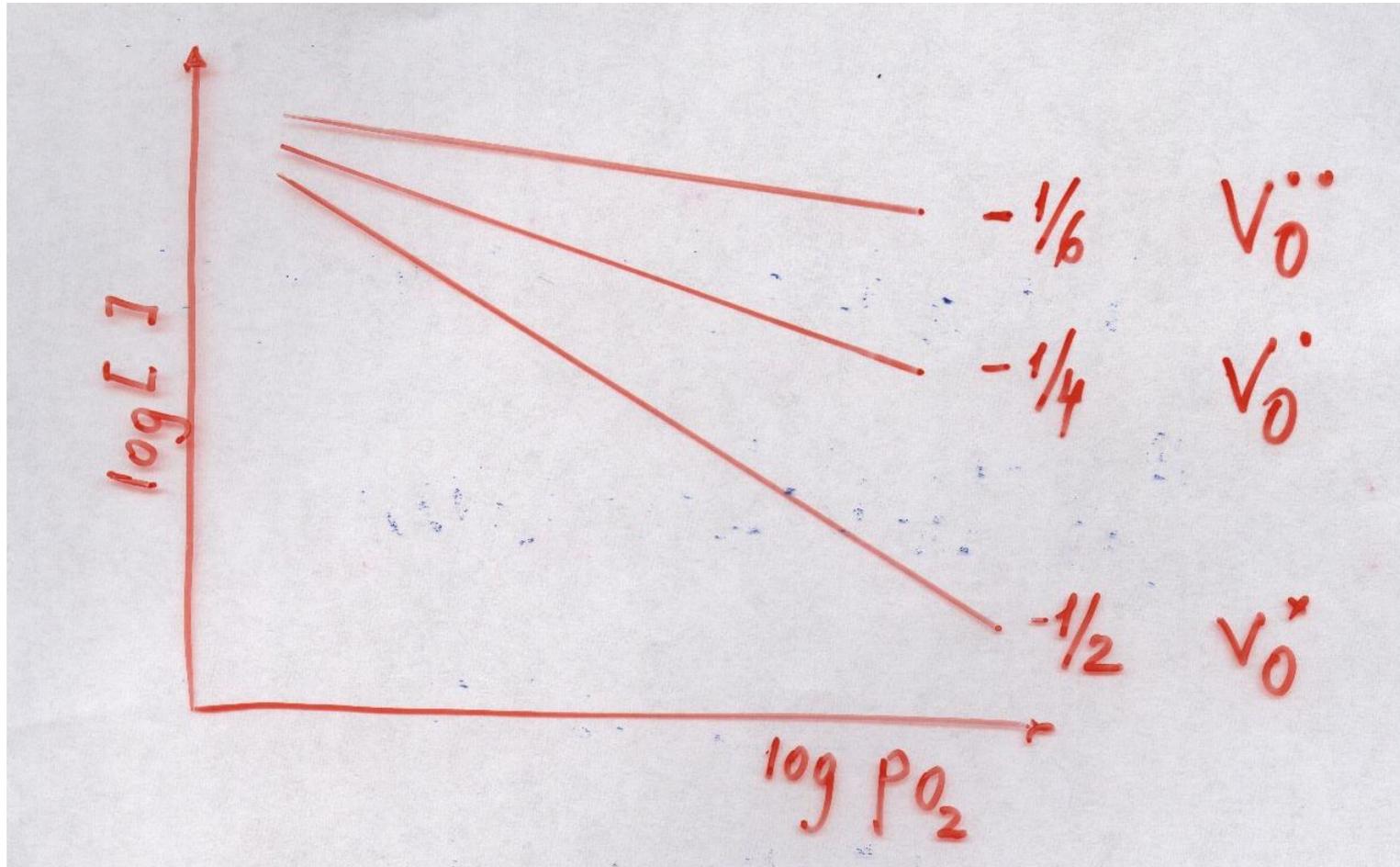
$$[G_{Ce}'] = 2 [V_{O_2}^{''}]$$

$$K(V_{O_2}^{''}) = 4 [V_{O_2}^{''}]^3 \cdot p_{O_2}^{1/2} \leftarrow 2$$

ved konst. temperatur

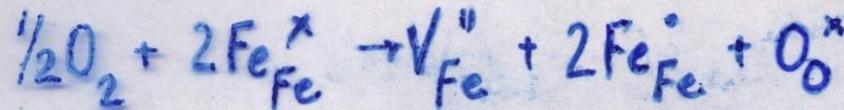
$$[V_{O_2}^{''}] \propto p_{O_2}^{-1/6}$$

Brouwer plots - V_o



$[V_M] \propto \log p_{O_2}$

Ex. $Fe_{1-y}O$



1

$$K(V_{Fe}'') = [V_{Fe}''] \cdot [Fe_{Fe}^\bullet]^2 \cdot p_{O_2}^{-1/2}$$

2

Condição de neutralidade

$$[Fe_{Fe}^\bullet] = 2[V_{Fe}'']$$

3

$$\therefore K(V_{Fe}'') = 4[V_{Fe}']^3 \cdot p_{O_2}^{-1/2}$$

4

$$[V_{Fe}''] = y \propto p_{O_2}^{+1/6}$$

5

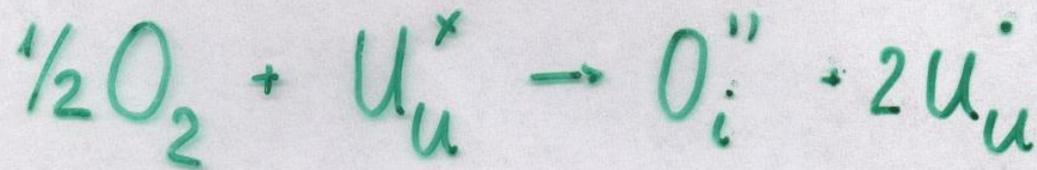
Brouwer plots - V_M

$$[V_{Fe}^{''}] \propto p_{O_2}^{1/6}$$

$$[V_{Fe}^{'}] \leftrightarrow [(Fe_{Fe}^{'} V_{Fe}^{''})^{\prime}] \propto p_{O_2}^{1/4}$$

$$[V_{Fe}^{x}] \leftrightarrow [(2Fe_{Fe}^{'} V_{Fe}^{''})^x] \propto p_{O_2}^{1/2}$$

Gráfico de Brouwer O_i



← 1

$$[U_u^{\cdot}] = 2[O_i^{''}]$$

← 2

som for $V_M^{''}$

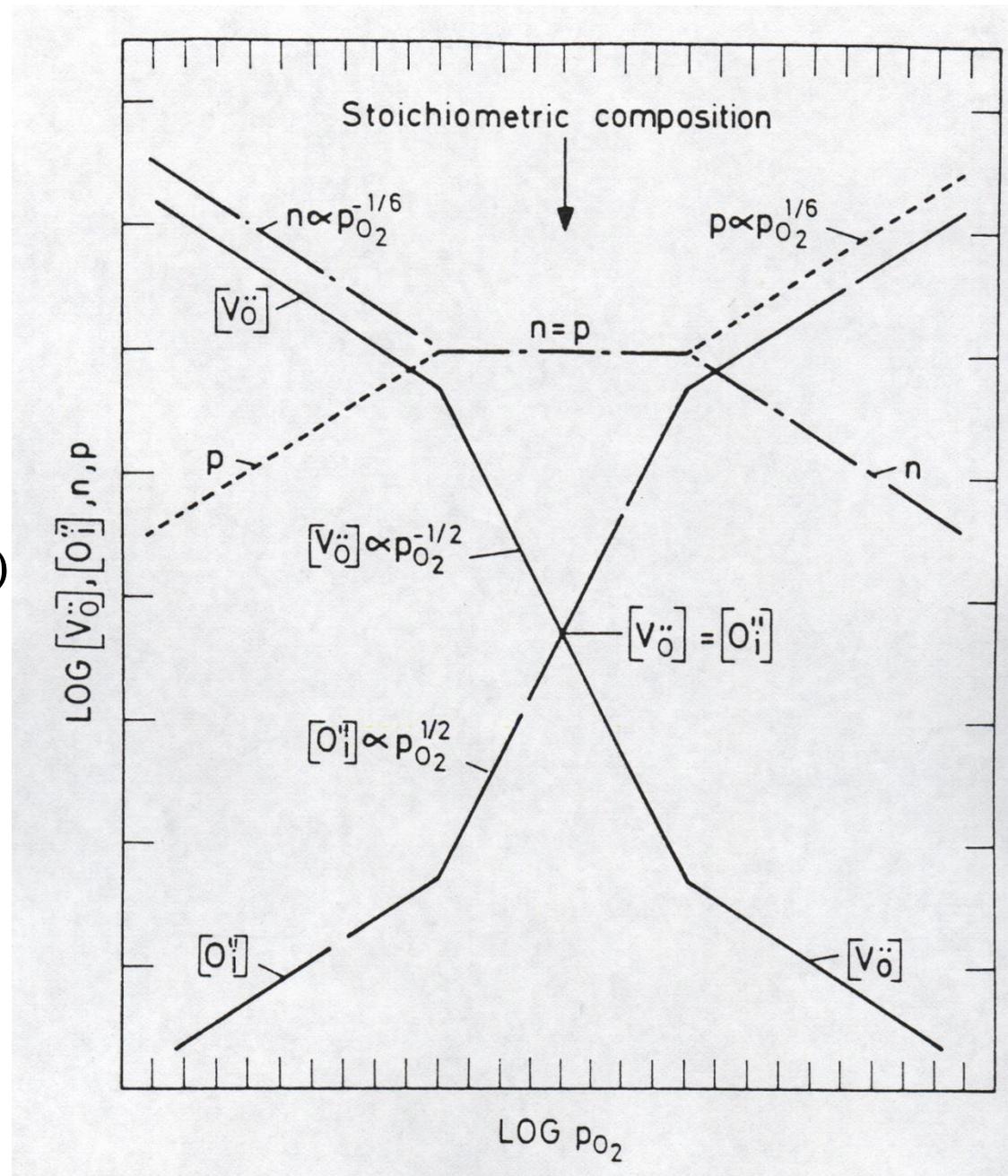
$$[O_i^{''}] \propto p(O_2)^{+1/6}$$

← 3

Gráfico de Brouwer: vários defeitos

Construção:

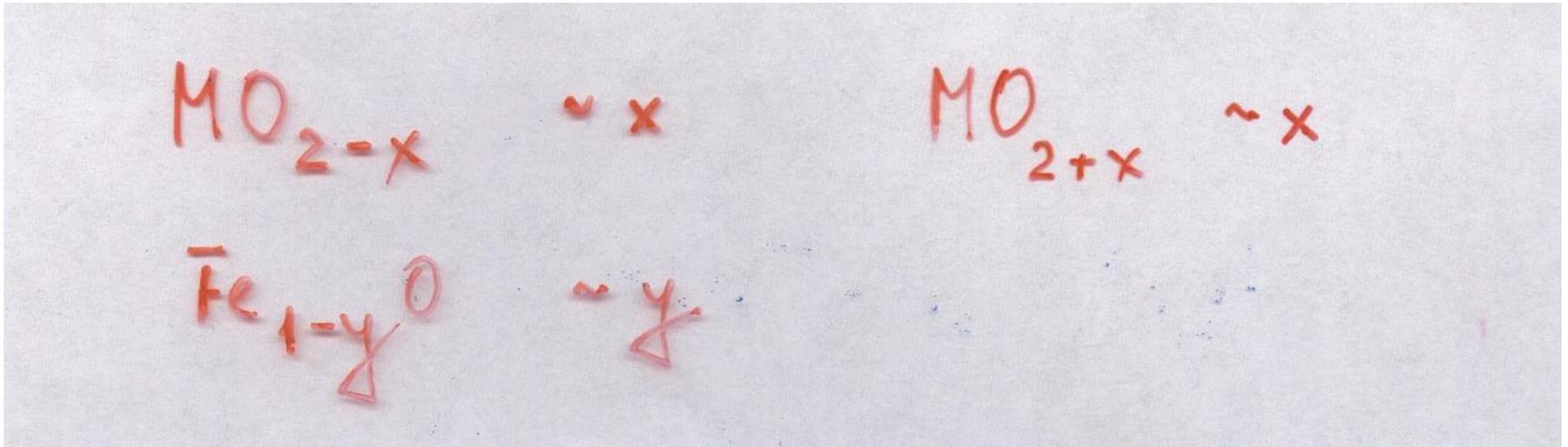
- Log Conc. defeitos vs $\log(pO_2)$
- 3 regiões distintas de $p(O_2)$
- Um único tipo de defeito é predominante em cada região
- Transição abrupta entre uma região e outra



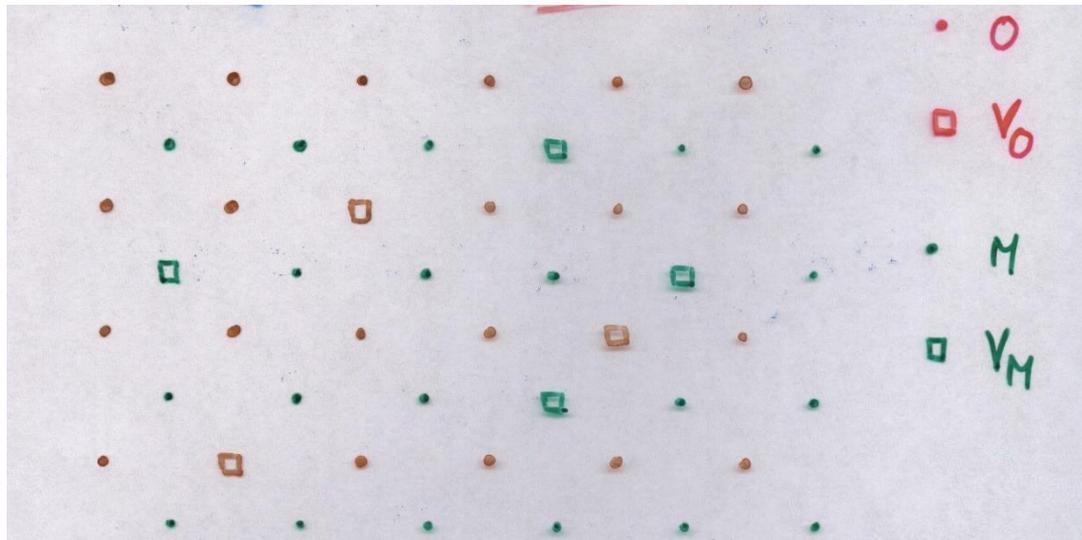
Concentração de defeitos

- **Desvio da composição estequiométrica**
- **Fração de defeitos**
- **Numero de defeitos por cm^3**

Desvio da composição estequiométrica



Fração de sítios



24 iltpositioner
3 iltvakancer

$$\text{Fraktion iltvak.} = \frac{3}{24} = 0.125$$

24 metal positioner
4 metal vakancer

$$\text{Fraktion metalvak.} = \frac{4}{24} = 0.167$$

• O
□ V_O
• M
□ V_M

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{x}{2} \quad (\text{site fraction})$$

$$[V_M^{\bullet}] = y \quad (\text{ " " })$$

$$[O_i^{\bullet}] = \frac{x}{2} = \frac{m_{O_i}}{m_{O_0}} \quad \text{NB!}$$



Número de defeitos por cm^3

$$\text{MO}_{2-x} \quad [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = x (\rho N_A / M)$$

$$\text{M}_{1-y}\text{O} \quad [V_{\text{M}}^{\text{IV}}] = y (\rho N_A / M)$$

$$\text{MO}_{2+x} \quad [O_i^{\prime\prime}] = x (\rho N_A / M)$$

$$N_A = \text{N}^\circ \text{ Avogadro} = 6.02 \times 10^{23}$$

(antal formel enheder pr. mol
ex. MO_2)

$$\rho = \text{densidade } \text{g/cm}^3$$

M = molekyle vægten