

4.2 Propriedades Elétricas dos Materiais Cerâmicos

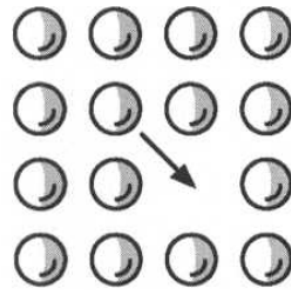
Condutividade iônica

SMM0310 – Materiais Cerâmicos II
Engenharia de Materiais e Manufatura
Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

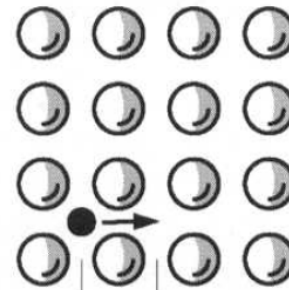
Condutividade Iônica

- O movimento de íons pode contribuir largamente para a condutividade elétrica, principalmente quando o gap de energia E_g é grande.
- A mobilidade de íons, e portanto a condutividade iônica, é diretamente relacionada com a difusividade.
- Difusão de íons ocorre se os mesmos ultrapassam uma barreira de ativação.

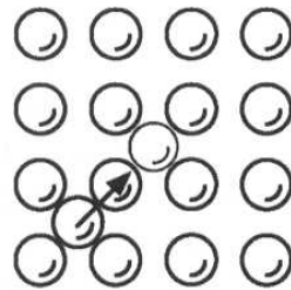
Modelo atômístico da difusão no estado sólido



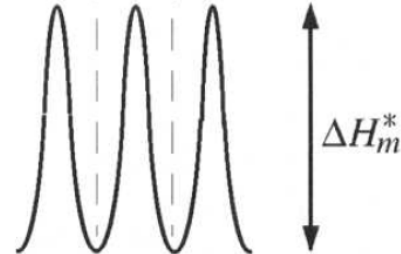
(a)



(b)



(c)



(d)

Modelo atomístico da difusão no estado sólido

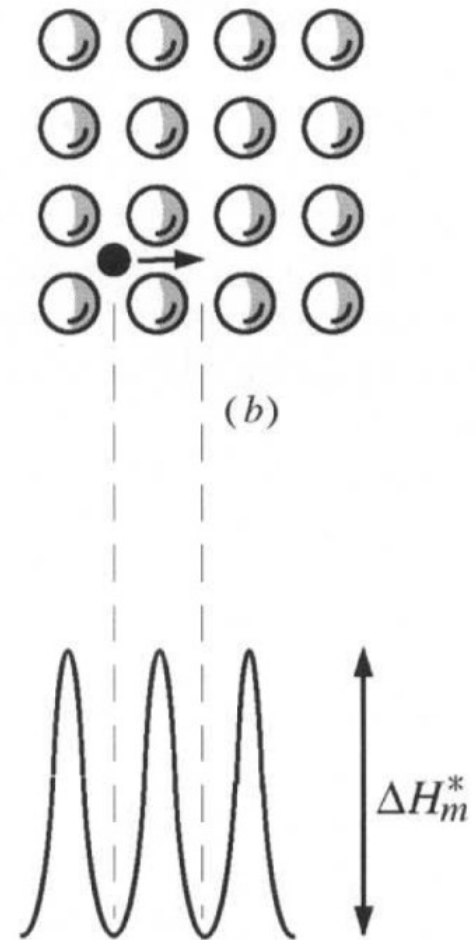
- Coeficiente de autodifusão, D , de átomos ou íons em sólidos:
- $D = \alpha \Omega \lambda^2$
 - Ω = frequência de saltos (número de saltos bem sucedidos por segundo)
 - λ = distância de salto (da ordem do espaçamento atômico no sólido)
 - α = constante geométrica que depende da estrutura cristalina. Para cristais cúbicos e mecanismo de difusão por vacâncias, $\alpha = \frac{1}{\zeta}$, onde ζ (zeta) é o número de coordenação da vacância ($\zeta = 6$).

Modelo atomístico da difusão no estado sólido

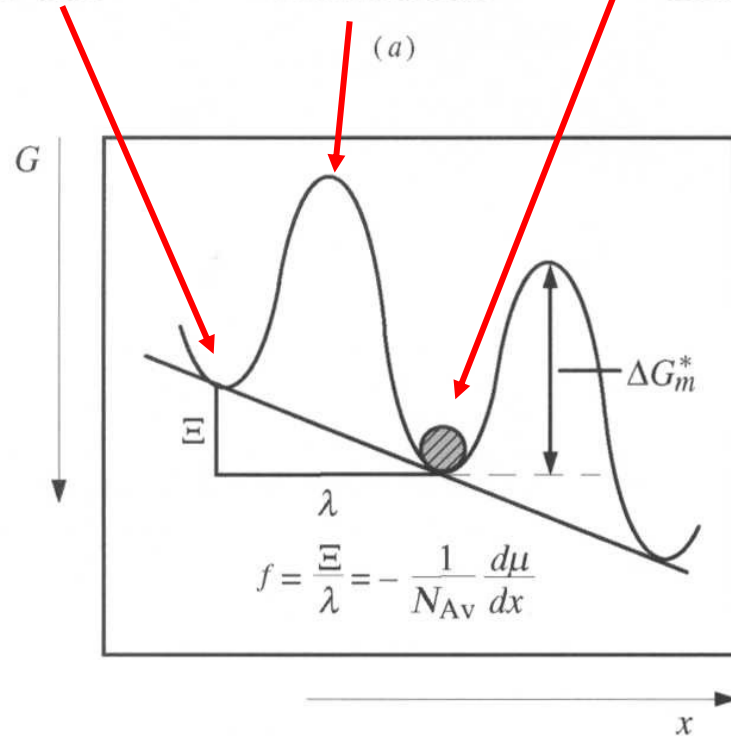
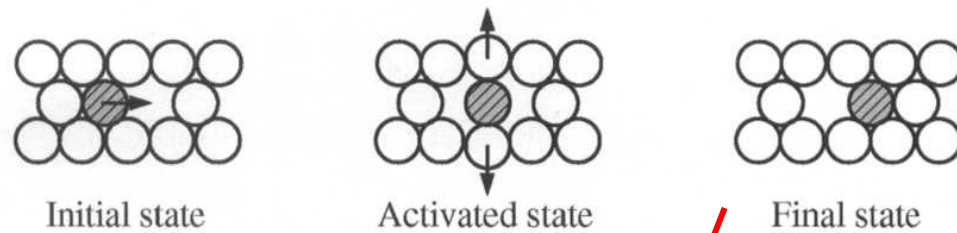
- $\Omega = v \cdot \theta$
 - v = probabilidade de um átomo ou íon ter **energia suficiente para o salto**
 - Para dada estrutura cristalina, depende só da temperatura
 - θ = probabilidade do sítio adjacente **estar disponível (vago)**
 - **Condutividade iônica intrínseca:** a quantidade de sítios intrínsecos só depende da temperatura (para dada estrutura cristalina)
 - **Condutividade iônica extrínseca:** a quantidade de sítios adjacentes vagos é alterada por dopagem (adição de outros componentes na composição)
 - **Condutividade iônica não-estequiométrica:** a quantidade de sítios adjacentes disponíveis para a difusão é alterada pela mudança de estequiometria
- Precisamos entender como v e θ variam com a temperatura, a composição, e a atmosfera.

Modelo atômístico da difusão no estado sólido

- $\Omega = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \cdot \theta$
 - v_0 = frequência de vibração natural dos átomos ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$)
- Para calcular a probabilidade θ do sítio adjacente estar disponível, precisamos considerar se o movimento é de um átomo/íon ou de um defeito (vacância ou intersticial)
- No caso do movimento de defeitos: tanto para vacâncias como para intersticiais, $\theta \approx 1$ (ou seja, o sítio ao lado está sempre disponível)



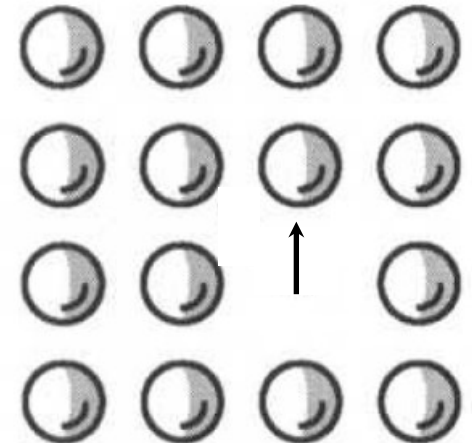
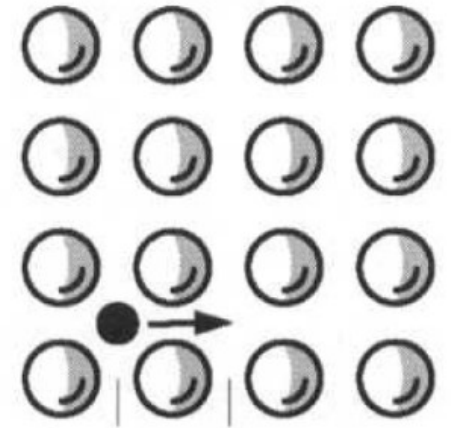
Difusão em um gradiente de potencial químico



(b)

Modelo atômístico da difusão no estado sólido

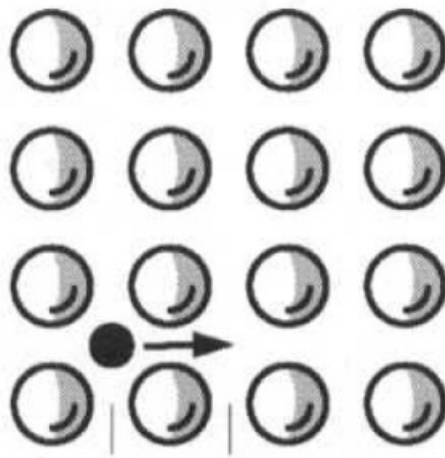
- $\Omega = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \cdot \theta$
 - v_0 = frequência de vibração natural dos átomos ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$)
- **Para calcular a probabilidade θ do sítio adjacente estar disponível, precisamos considerar se o movimento é de um átomo/ion ou de um defeito (vacância ou intersticial)**
- **No caso do movimento de defeitos: tanto para vacâncias como para intersticiais, $\theta \approx 1$ (ou seja, o sítio ao lado está sempre disponível)**



Modelo atômístico da difusão no estado sólido

- Portanto, para o movimento de íons intersticiais:

- $$D_{int} = \alpha_{int} \cdot \lambda^2 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,int}}{kT}\right)$$

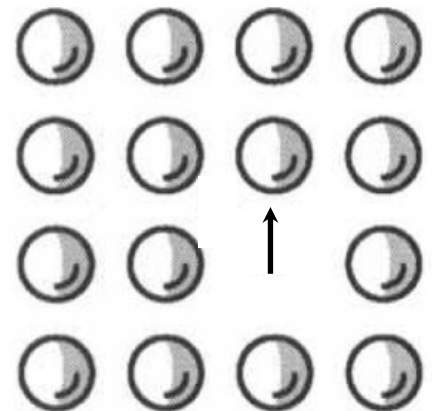


Modelo atômístico da difusão no estado sólido

- No entanto, para o **movimento de vacâncias** existe uma diferença: qualquer dos ζ átomos, onde ζ é o número de coordenação da vacância, podem trocar de lugar com a vacância:

- $$v_{vac} = \zeta \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

- $$D_{vac} = \alpha \cdot \zeta \cdot \lambda^2 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$



Modelo atômístico da difusão no estado sólido

- No caso da **difusão de átomos ou íons**: $\theta \ll 1$, pois em geral estão rodeados por outros átomos ou íons e são raros os que estão ao lado de vacâncias.
- A probabilidade de um sítio estar vago $\theta = \Lambda$, onde Λ (lambda) é a concentração de vacâncias no sólido.

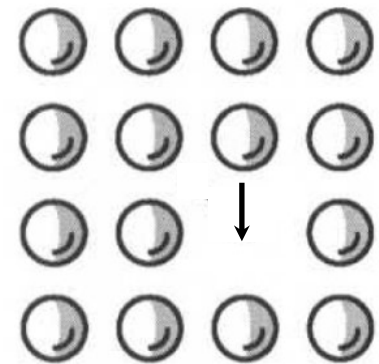
- $\Omega = v_{vac} \cdot \theta = \zeta \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \cdot \Lambda$

- $D_{ion} = \alpha \cdot \lambda^2 \cdot \Lambda \cdot \zeta \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$

- $D_{ion} = \Lambda \cdot D_{vac}$

- Como $\Lambda \ll 1$, $D_{ion} \ll D_{vac}$, mas como $\Lambda \cong \frac{c_{vac}}{c_{ion}}$

- $D_{ion} \cdot c_{ion} = D_{vac} \cdot c_{vac}$

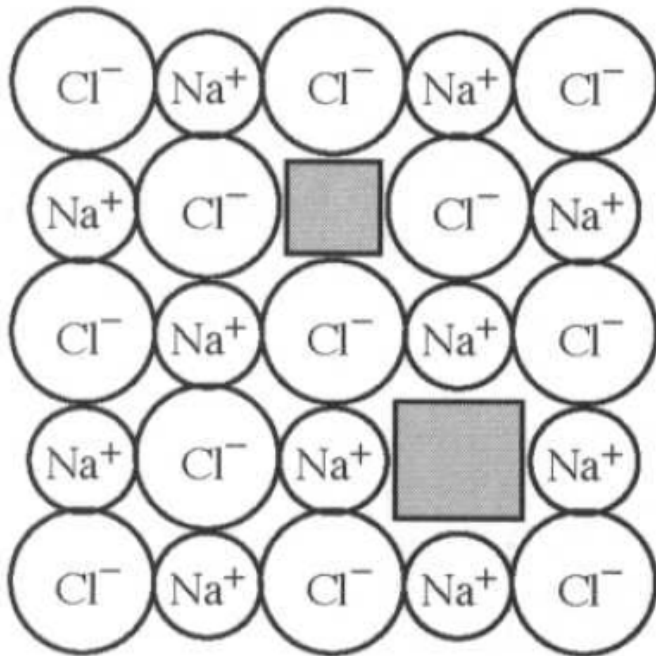


Modelo atomístico da difusão no estado sólido

- Uma formulação mais precisa leva em conta a variação da entropia devido ao efeito da difusão na vibração dos átomos ou íons:
- $D_{ion} = \alpha \cdot \lambda^2 \cdot \Lambda \cdot \zeta \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$
- $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$
- $D_{ion} = \alpha \cdot \lambda^2 \cdot \Lambda \cdot \zeta \cdot \nu_0 \cdot \exp\frac{\Delta S_m}{k} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$

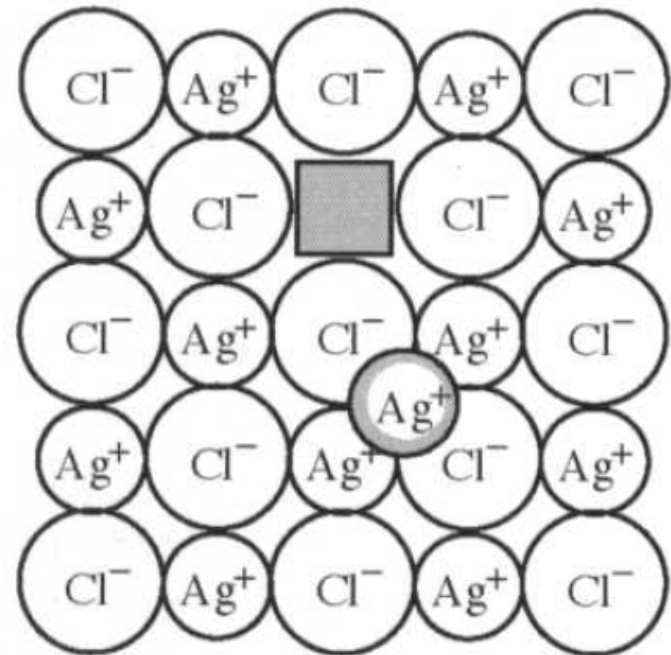
Defeitos estequiométricos (intrínsecos)

- 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

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

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

$$\text{Zero (ou cristal perfeito)} \Rightarrow 2V_M''' + 3V_O^{\bullet\bullet}$$

- Em geral, para um óxido M_aO_b

$$\text{Zero (ou cristal perfeito)} \Rightarrow aV_M^{b-} + bV_O^{a+}$$

Termodinâmica de formação de defeitos (defeitos Schottky)

Quando predominam defeitos Schottky em um cristal MO (ou seja, o número de vacâncias intrínsecas é apenas devido a esse tipo de defeito):

$$V_{cat}^{eq} = V_{an}^{eq} \gg \text{outros defeitos}$$

$$[V_c][V_a] = \exp\left(\frac{\Delta S_s}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_s}{kT}\right)$$

Onde

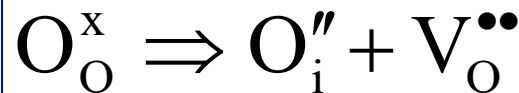
$$[V_c] = \frac{V_{cat}}{V_{cat} + N_{cat}} \quad \text{e} \quad [V_a] = \frac{V_{an}}{V_{an} + N_{an}}$$

Defeitos Frenkel

- Defeito no qual uma vacância é criada quando 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



Termodinâmica de formação de defeitos (defeitos Frenkel)

Quando predominam defeitos Frenkel, intersticial associado com uma vacância (por exemplo, na rede de cátions):

- Da termodinâmica, pode-se demonstrar que no equilíbrio

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

Concentração de defeitos de equilíbrio

Efeito da concentração de defeitos e da temperatura

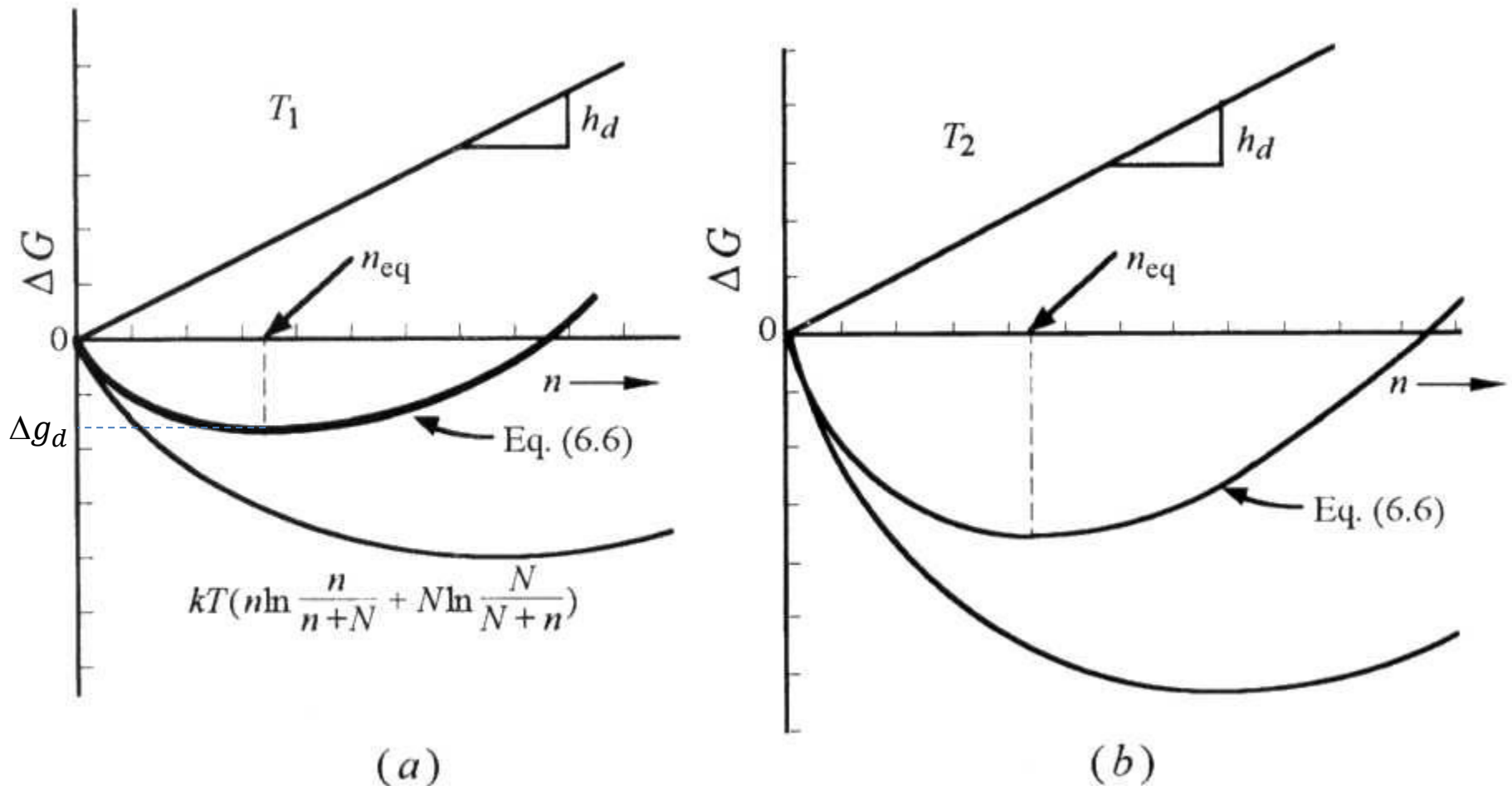


Fig. 6.2 Barsoum

Energias de ativação para formação de defeitos Schottky e Frenkel

TABLE 11.4 The Formation Enthalpy of Schottky Defects in Some Compounds of Formula MX

| <i>Compound</i> | $\Delta E_s (10^{-19} \text{ J})$ | $\Delta E_s (\text{eV})$ |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|
| MgO | 10.574 | 6.60 |
| CaO | 9.773 | 6.10 |
| SrO | 11.346 | 7.08 |
| BaO | 9.613 | 6.00 |
| LiF | 3.749 | 2.34 |
| LiCl | 3.397 | 2.12 |
| LiBr | 2.884 | 1.80 |
| Lil | 2.083 | 1.30 |
| NaCl | 3.685 | 2.30 |
| NaBr | 2.692 | 1.68 |
| KCl | 3.621 | 2.26 |
| KBr | 3.797 | 2.37 |
| KI | 2.563 | 1.60 |
| CsBr | 3.204 | 2.00 |
| CsI | 3.044 | 1.90 |

TABLE 11.6 Formation Enthalpy of Frenkel Defects in Some Compounds of Formula MX and MX₂

| <i>Material</i> | $\Delta E_f (10^{-19} \text{ J})$ | $\Delta E_f (\text{eV})$ |
|------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| UO ₂ | 5.448 | 3.40 |
| ZrO ₂ | 6.569 | 4.10 |
| CaF ₂ | 4.486 | 2.80 |
| SrF ₂ | 1.122 | 0.70 |
| AgCl | 2.564 | 1.60 |
| AgBr | 1.923 | 1.20 |
| β-Agl | 1.122 | 0.70 |

TABLE 11.5 Schottky Defect Concentrations in NaCl

| <i>Temperature (°C)</i> | <i>Temperature (K)</i> | n_s/N | $n_s (\text{cm}^{-3})$ |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 27 | 300 | 4.79×10^{-20} | 2.14×10^3 |
| 127 | 500 | 2.56×10^{-12} | 1.14×10^{11} |
| 427 | 700 | 5.25×10^{-9} | 2.34×10^{14} |
| 627 | 900 | 3.63×10^{-7} | 1.62×10^{16} |

Voltando em difusão

exemplo (7.1) Barsoum: NaCl dopado com CaCl_2

- Primeiro temos que considerar a difusão intrínseca (Na^+ difundindo-se através de vacâncias devido à presença predominante de defeitos Schottky):

$$[V'_{\text{Na}^+}][V^{\bullet}_{\text{Cl}^-}] = \exp \frac{\Delta S_S}{k} \exp \left(-\frac{\Delta H_S}{kT} \right)$$

$$[V'_{\text{Na}^+}] = [V^{\bullet}_{\text{Cl}^-}] = \exp \frac{\Delta S_S}{2k} \exp \left(-\frac{\Delta H_S}{2kT} \right)$$

$$D_{\text{Na}^+} = \alpha \cdot \lambda^2 \cdot \Lambda \cdot \zeta \cdot v_0 \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT} \right)$$

$$D_{\text{Na}^+} = \alpha \lambda^2 \zeta v_0 \exp \frac{\Delta S_S}{2k} \exp \left(-\frac{\Delta H_S}{2kT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT} \right)$$

$$D_{\text{Na}^+} = \alpha \lambda^2 \zeta v_0 \exp \frac{\Delta S_S}{2k} \exp \left[-\left(\frac{\Delta H_S}{2k} + \frac{\Delta H_m^*}{k} \right) \frac{1}{T} \right]$$

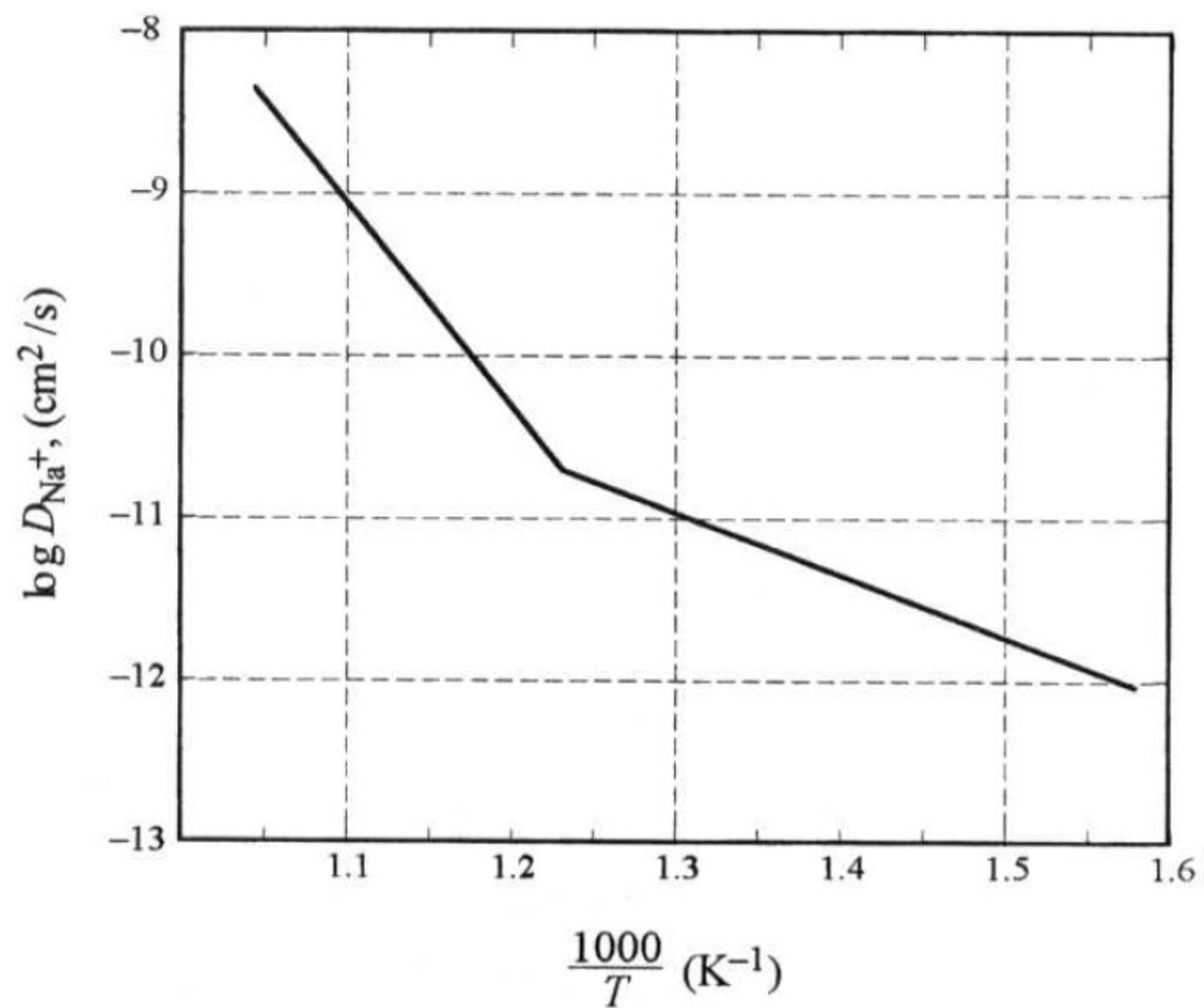


Figure 7.3 Temperature dependence of diffusivity of Na ions in NaCl.

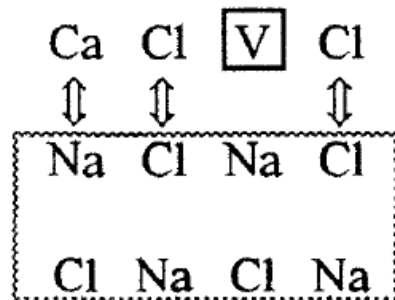
Defeitos extrínsecos

- A maioria dos cristais, entretanto, não é pura ou tem sua composição propositalmente alterada, e suas propriedades, especialmente elétricas e ópticas, são frequentemente dominadas pela presença de quantidades mínimas (traços) de **impurezas**, ou **dopantes**.
- 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.

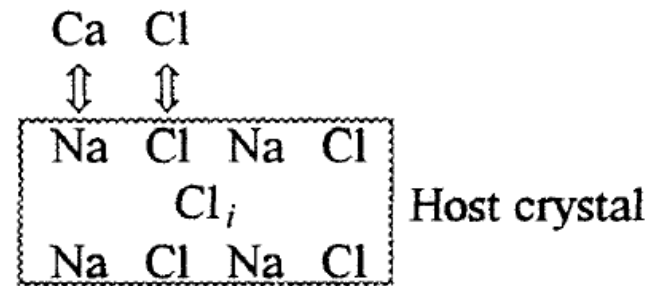
Reações de incorporação de impurezas

1. Esboce uma unidade ou múltiplas unidades do cristal hospedeiro (solvente).
2. Coloque uma unidade ou unidades múltiplas do cristal dopante (soluto) no topo do esboço desenhado no passo 1, de forma que os cátions são colocados sobre os cátions e os ânions sobre os ânions. *É importante notar que as localizações dos íons assim esboçados nada têm a ver com suas localizações no cristal real. Essa é apenas uma operação de memorização.*
3. O que sobrar sobre o esboço é o defeito que surgirá, com a condição de que se deve tentar *minimizar* o número de defeitos formados.

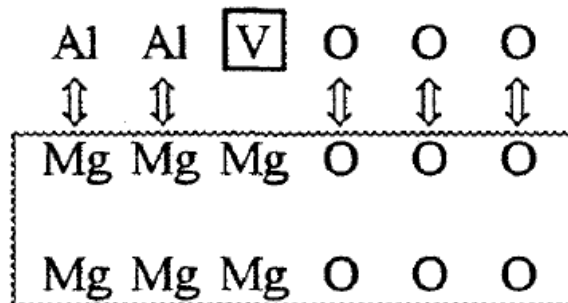
Reações de incorporação de impurezas



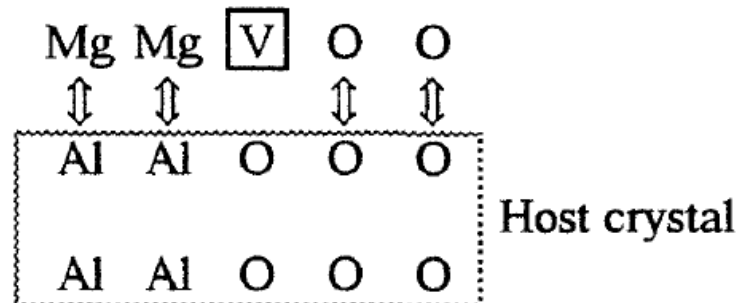
(a)



(b)



(c)



(d)

Voltando em difusão

exemplo (7.1) Barsoum: NaCl dopado com CaCl_2

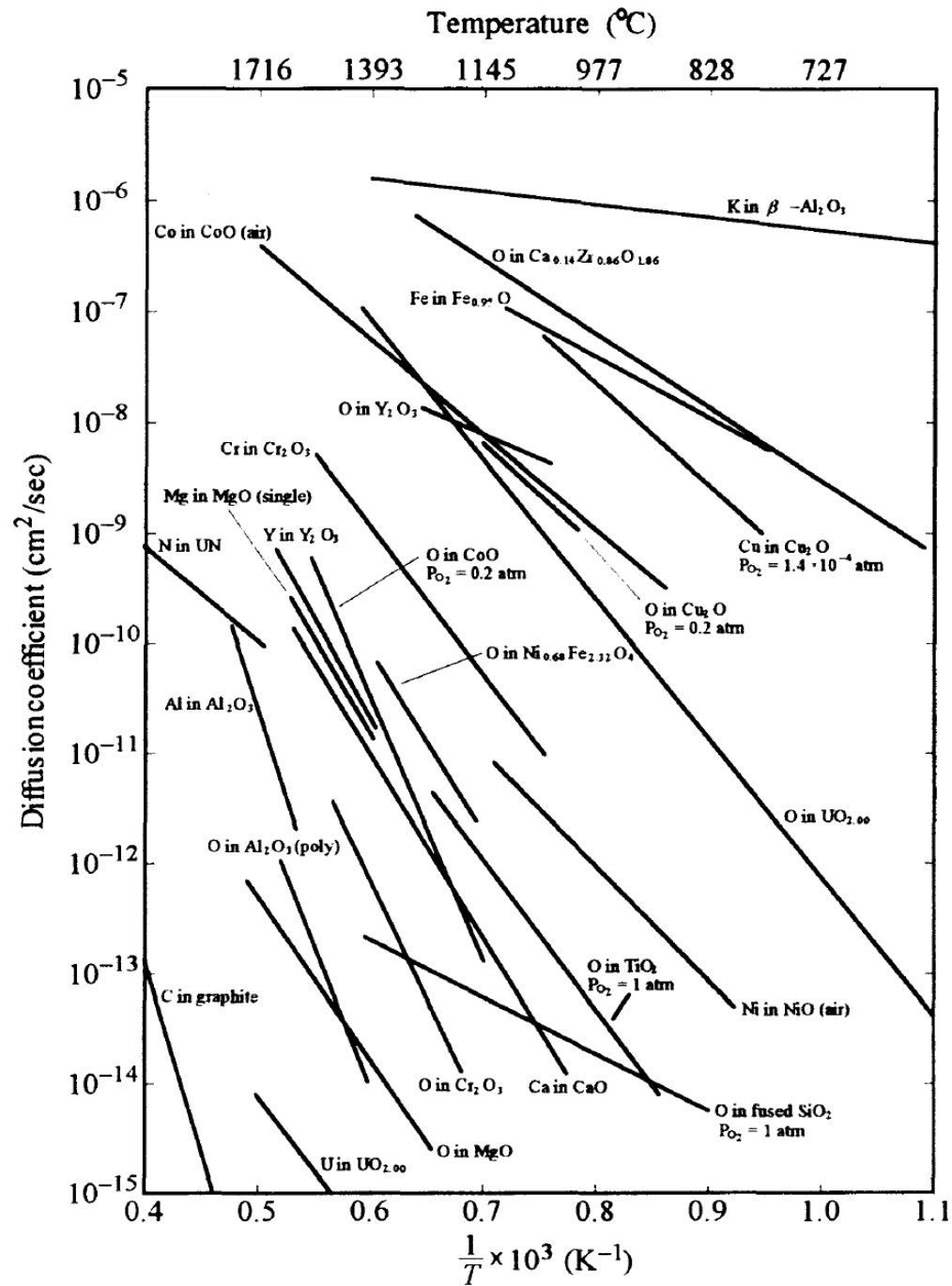
- Agora consideramos a difusão extrínseca (Na^+ difundindo-se através de vacâncias devido à dopagem por CaCl_2):



$$[V'_{\text{Na}^+}] = [\text{Ca}_{\text{Na}}^{\bullet}]$$

$$D_{\text{Na}^+} = \alpha \cdot \lambda^2 \cdot \Lambda \cdot \zeta \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$$

$$D_{\text{Na}^+} = \alpha \lambda^2 [\text{Ca}_{\text{Na}}^{\bullet}] \zeta v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$$



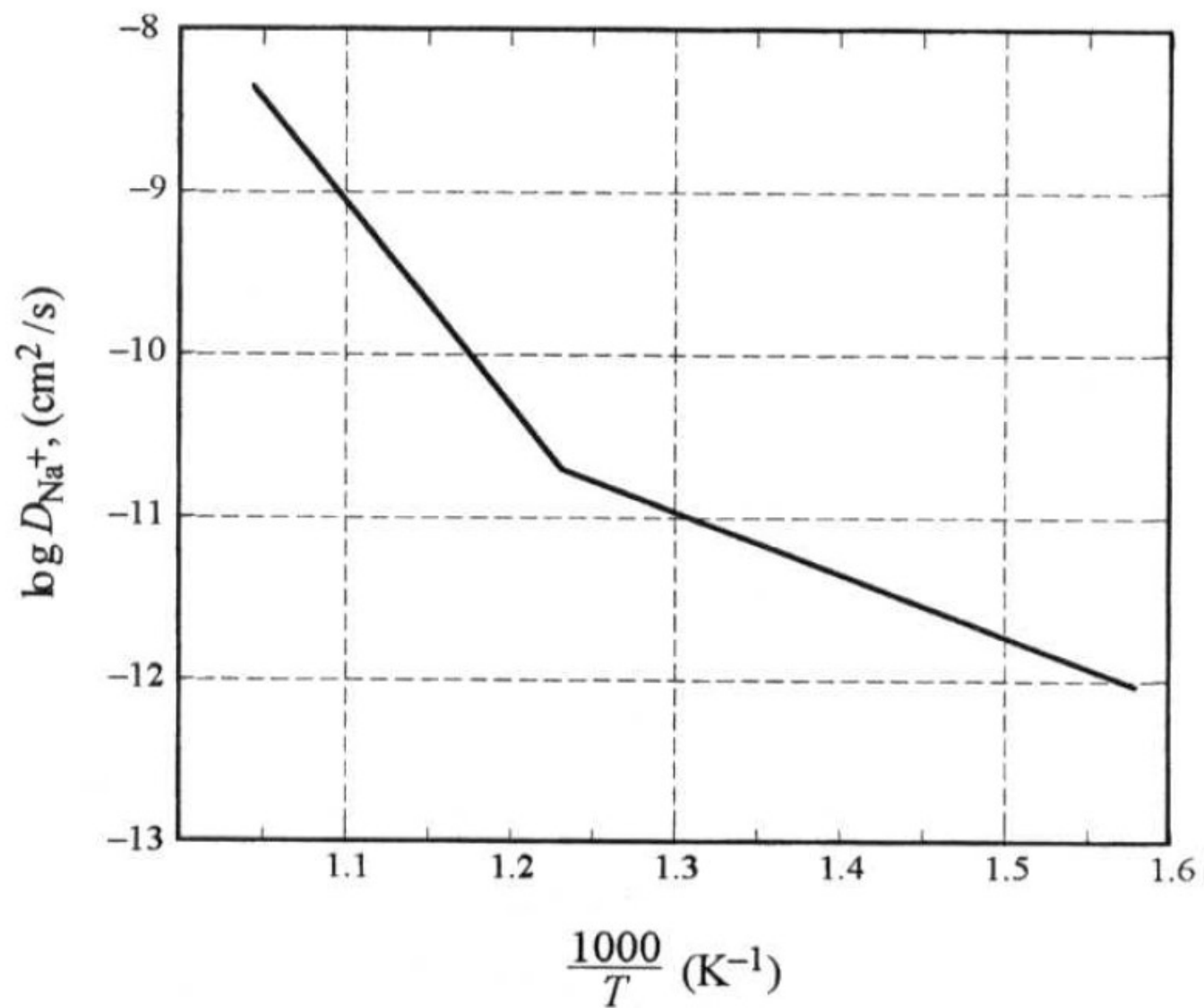


Figure 7.3 Temperature dependence of diffusivity of Na ions in NaCl.

Condutividade iônica

- A condutividade iônica é dada por (Carter-Norton):

$$\sigma = \sum_i q_i N \mu_i \quad (11.52)$$

Here, q_i is the effective ionic charge, μ_i is the mobility, and N is the number of mobile defects.

If ionic conductivity and diffusion occur by the same mechanism then μ and σ are related to D by the Nernst–Einstein equations

$$\mu = \left(\frac{q}{kT} \right) D \quad \sigma = \left(\frac{Nq^2}{kT} \right) D \quad (11.53)$$

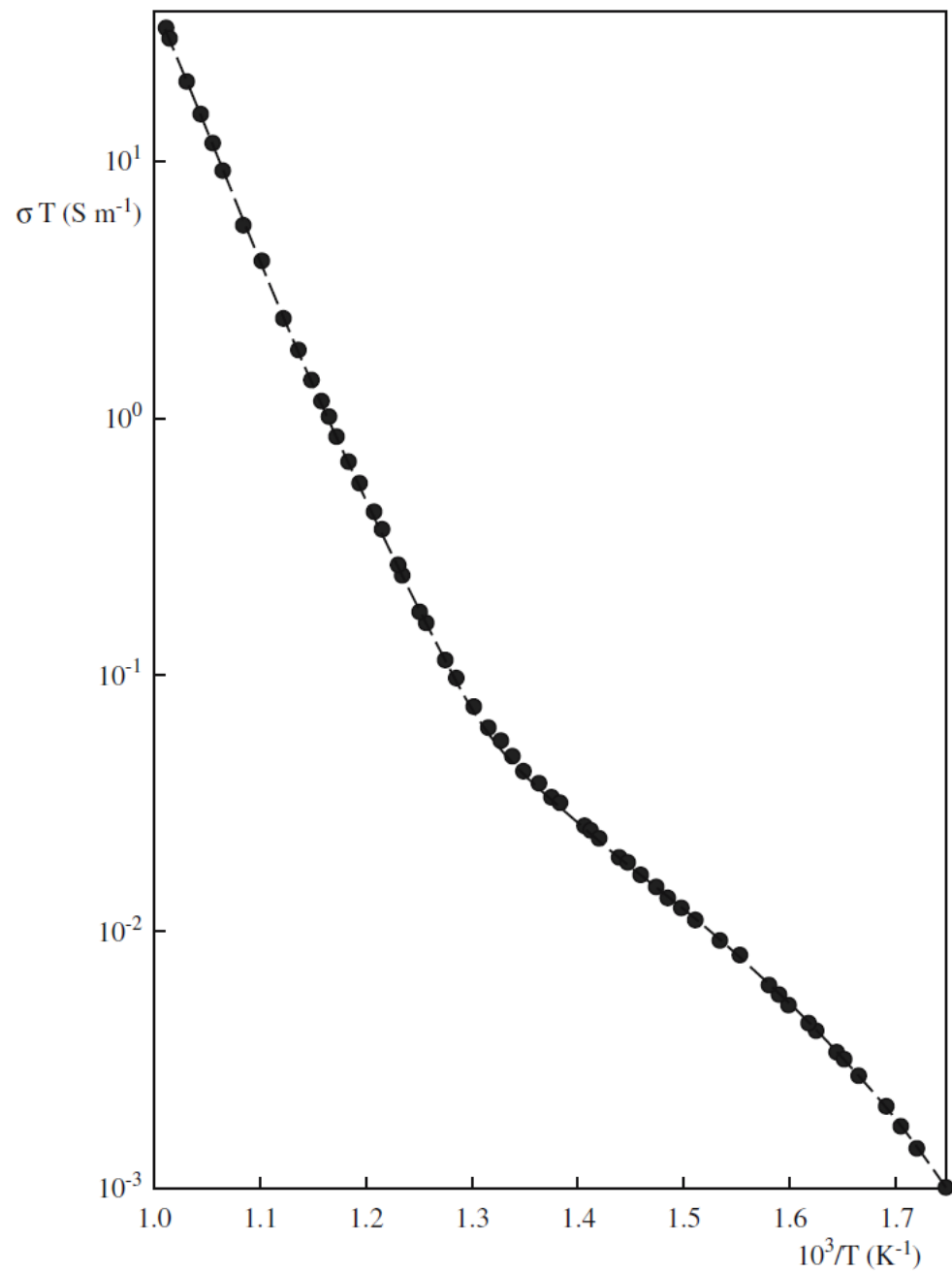


FIGURE 11.16 Ionic conductivity of NaCl varying with T^{-1} .

Condutividade iônica

- Características que afetam a condutividade iônica:
- Tamanho: íons pequenos se movem com mais facilidade que íons grandes
- Carga: íons grandes sofrem polarização quando passam próximo de íons de carga contrária, diminuindo sua mobilidade
- Geometria da rede: algumas estruturas contém canais (corredores, túneis) que facilitam o movimento dos íons. Um grande número de vacância também ajudam.

Condutores rápidos de íons (FIC) ou eletrólitos sólidos

- Haletos e calcogenetos de prata ou cobre
 - α -AgI (condutor intrínseco)
- Aluminatos não estequiométricos com estrutura da β -Al₂O₃
 - Na₂O.11Al₂O₃ (condutor intrínseco)
- Óxidos dopados com cátions de valência diferente do da matriz (cátions aliovalentes)
 - CaO dopado com ZrO₂ (condutor extrínseco)

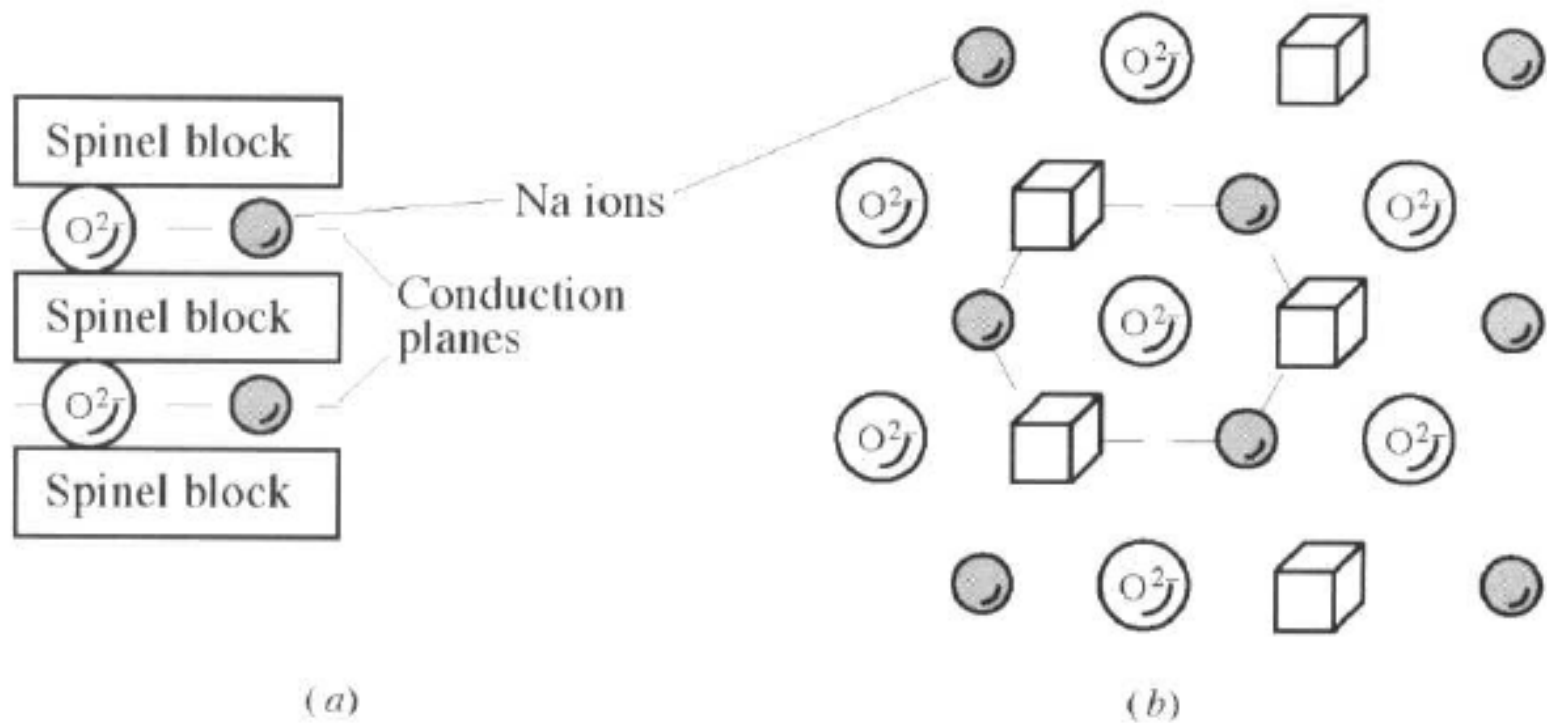


Figure 7.9 Structure of β -alumina. (a) Plane parallel to c axis. (b) Arrangement of atoms in conduction plane (i.e., top view of conduction planes). Empty squares denote equivalent Na ion sites that are vacant.

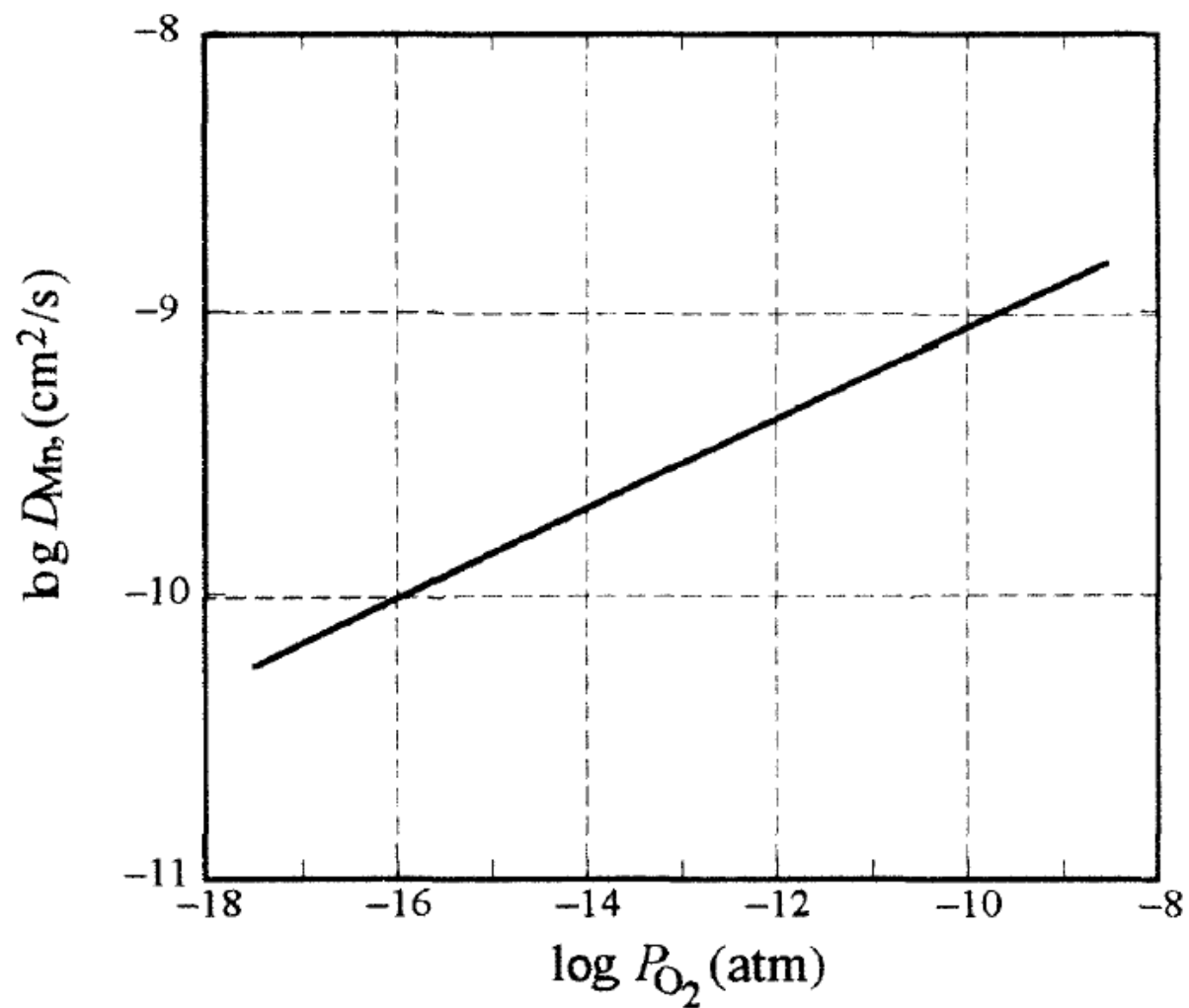


Figure 7.4 Functional dependence (on log–log plot) of the diffusion coefficient of ^{54}Mn in MnO on oxygen partial pressure.

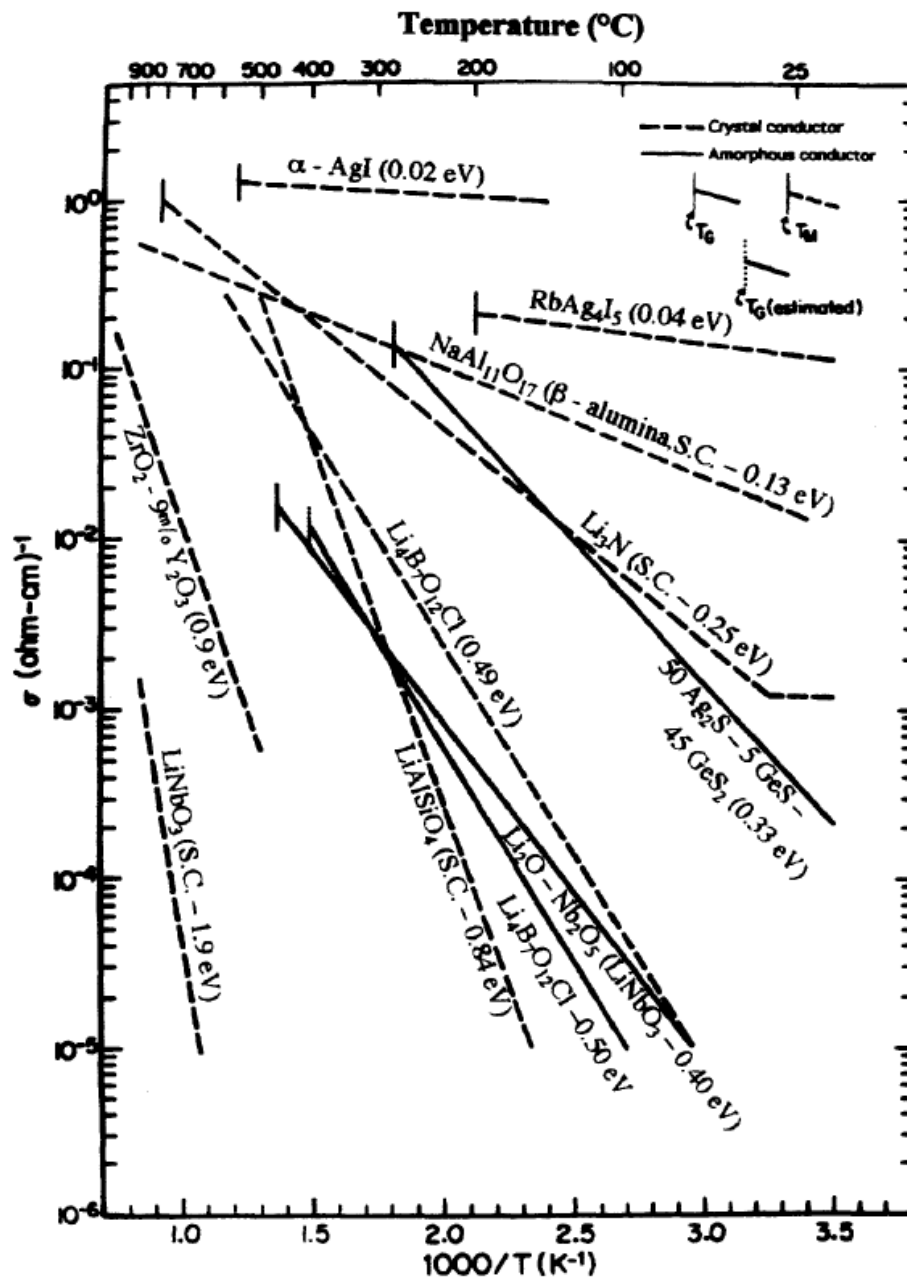
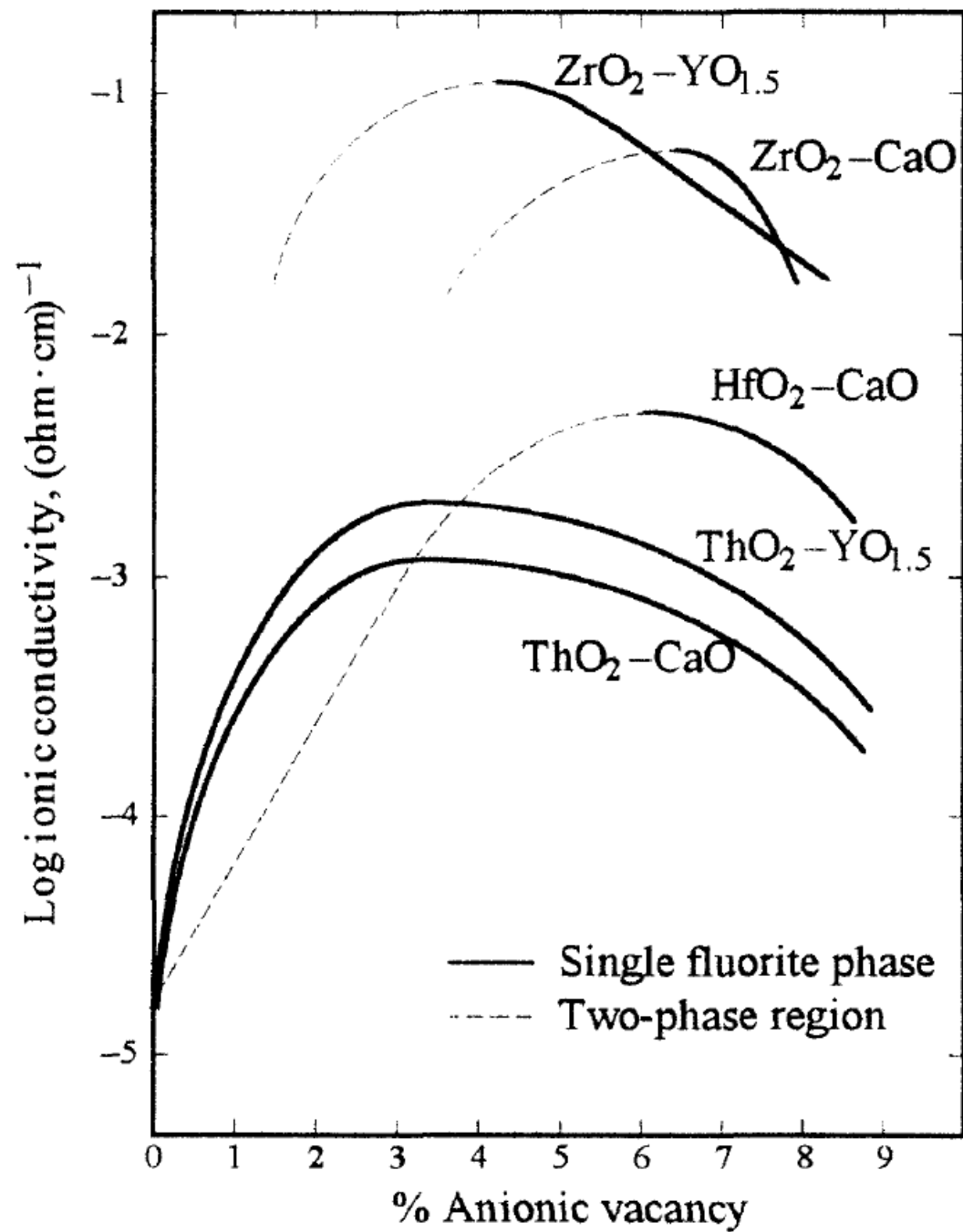


Figure 7.8 Ionic conductivities as a function of reciprocal temperature of a number of fast Ag, Na, Li, and O ion conductors. T_g denotes the glass transition temperature (see Chap. 9).⁹⁶



Sensores de oxigênio

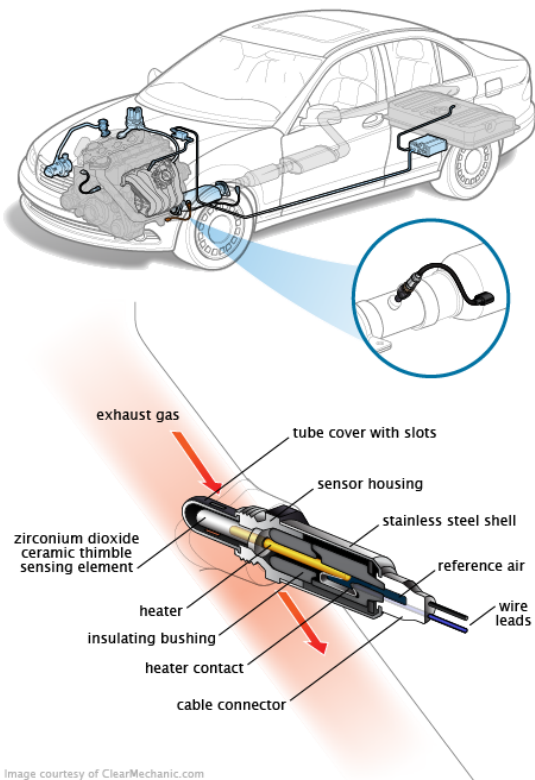
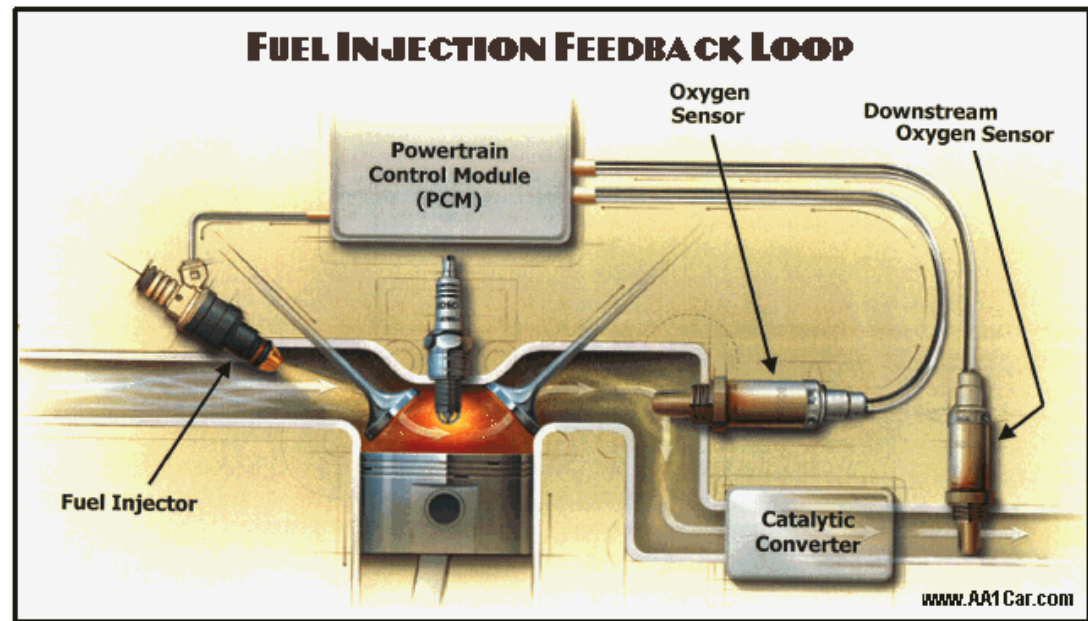
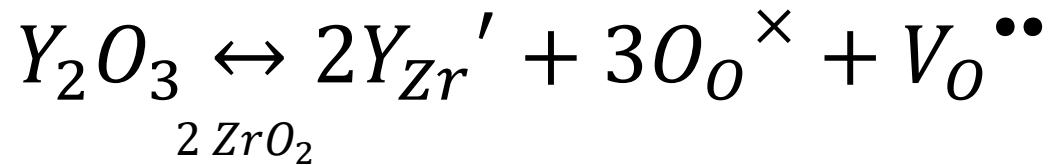
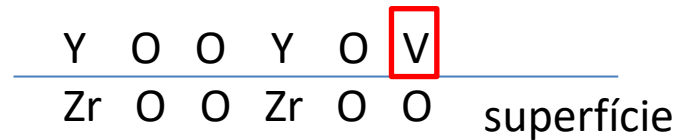


Image courtesy of ClearMechanic.com



Sensores de oxigênio



Sensores de oxigênio

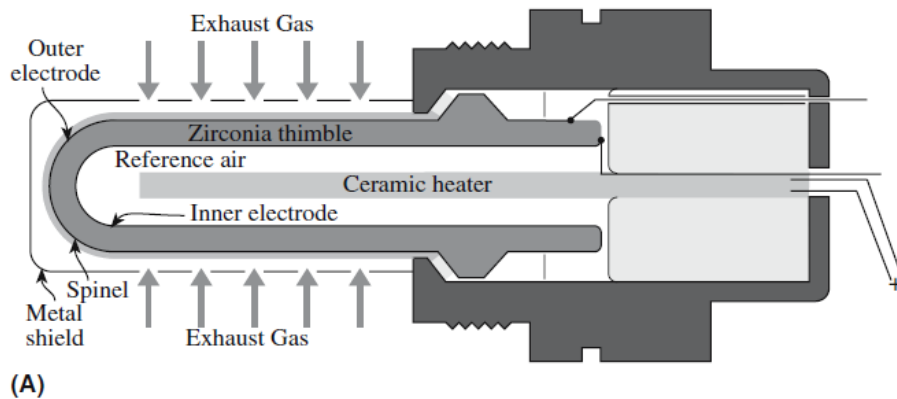


FIGURE 11.17 Schematic of a ZrO₂-based oxygen sensor and an actual sensor unit.

Sensores de oxigênio

