


LQES	LQES INDEX
	<p><b>Notação de Kröger-Vink para Defeitos Pontuais em Sólidos Iônicos</b></p> <p><i>Editoria LQES</i></p>

Os defeitos pontuais podem ser gerados em um sólido iônico por: equilíbrio termodinâmico (Schottky e Frenkel), substituição química, processos de oxidação-redução e por radiação energética. Os defeitos termodinâmicos tipo Schottky e Frenkel podem ser classificados como defeitos intrínsecos desde que, um ou outro, sempre está presente em um sólido iônico em qualquer temperatura acima do zero absoluto. A necessidade da existência de defeitos pontuais intrínsecos é explicada utilizando-se os princípios da termodinâmica; a presença dos defeitos pontuais aumenta a entropia configuracional do sólido (aleatoriedade), portanto, diminuindo a energia livre total do sistema. Este texto tem por objetivo apresentar a notação de Kröger-Vink e sua aplicação na representação dos principais tipos de defeitos pontuais em sólidos iônicos.

Os defeitos pontuais iônicos podem ser classificados em quatro classes: (i) vacância (ausência) de cátions; (ii) cátions intersticiais; (iii) vacância de ânions e (iv) ânion intersticial.

As principais convenções estabelecidas para a nomenclatura de defeitos pontuais em sólidos iônicos propostas por Kröger & Vink estão descritas a seguir:

- (a) os símbolos  $M$ ,  $X$  e  $V$  designam, respectivamente, a condição de cátion, ânion e vacância de um átomo de um elemento na estrutura cristalina;
- (b) os símbolos subscritos  $M$ ,  $x$  e  $i$  designam o tipo de sub-rede (sítio) considerada: cátion, ânion e intersticial, respectivamente;
- (c) os símbolos sobrescritos representam a "carga efetiva" dos elementos na sub-rede (sítio) considerada, em que:
  - (i)  $x$  indica carga efetiva neutra
  - (ii)  $*$  indica uma carga efetiva positiva (+1)
  - (iii)  $'$  indica uma carga efetiva negativa (-1)
- (d) as cargas livres - elétrons e buracos - são representadas, respectivamente, por  $e^-$  e  $h^+$ .

A Tabela 1 apresenta as principais notações de defeitos, resultantes da combinação dos diferentes símbolos descritos acima.

TABELA 1: Notação de Kröger & Vink para defeitos em sólidos iônicos (baseado em uma rede tipo MO).

Simbologia	Definição
$M_M$	Cátion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$X_X$	Ânion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$V_M$	Vacância catiônica
$V_M''$	Carga efetiva na vacância catiônica
$V_X$	Vacância aniônica
$V_X'$	Carga efetiva na vacância aniônica
$M_i$	Cátion em sítio intersticial
$M_i'$	Carga efetiva do cátion em sítio intersticial
$X_i$	Ânion em sítio intersticial
$X_i''$	Carga efetiva do ânion em sítio intersticial

O defeito tipo Frenkel envolve um par constituído por uma vacância de cátion e um cátion intersticial. Ele pode ser considerado como sendo formado por um cátion (ânion) que deixa a sua posição regular na rede cristalina e se move para um sítio intersticial (Figura 1). Não existe alteração na carga, pois, o cátion (ânion) mantém a mesma carga positiva (negativa) como um íon intersticial.

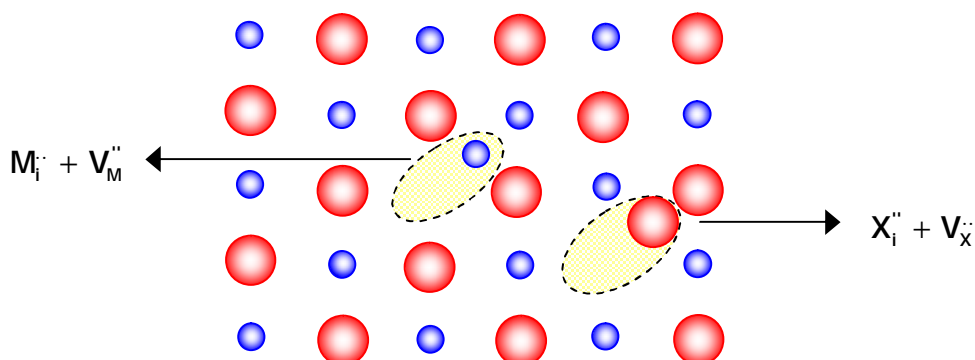


Figura 1: Representação esquemática do defeito tipo Frenkel em um sólido iônico (tipo MO).

Baseado na notação de Kröger-Vink e considerando um sólido tipo MO, temos:



ou



Para o defeito tipo Frenkel podemos escrever a seguinte expressão, que relaciona a concentração dos defeitos com a temperatura:

$$n_F = (n \cdot n^*)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{w_F}{2kT}} \quad (3)$$

onde,  $n_F$  é a concentração de defeitos de Frenkel,  $n$  é o número total de sítios na rede cristalina,  $n^*$  é o número de sítios intersticiais,  $T$  é a temperatura e  $w_F$  é a energia para a formação do defeito tipo Frenkel (Tabela 2). Os defeitos tipo Frenkel são formados tipicamente em estruturas mais abertas, onde há disparidade entre o tamanho dos cátions e ânions. Como exemplos, temos:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  e os haletos de Ag e Cu.

TABELA 2: Entalpia de formação de defeitos tipo Frenkel.

Defeito	Composto	DH ( $10^{-19}$ J)	DH (eV)
tipo Frenkel	$\text{UO}_2$	5.45	3.40
	$\text{ZrO}_2$	6.57	4.10
	$\text{CaF}_2$	4.49	2.80
	$\text{SrF}_2$	1.12	0.70
	$\text{AgCl}$	2.56	1.60
	$\text{AgBr}$	1.92	1.20
	$\beta\text{-AgI}$	1.12	0.70

O defeito tipo Schottky consiste em um par formado por uma vacância de cátion e uma vacância de ânion (Figura 2). Pode ser considerado como tendo sido criado pela remoção de um cátion e um ânion da rede cristalina, seguida pela colocação de ambos os íons em uma superfície externa, de modo que aumenta o volume e decresce a densidade. O número de vacâncias de cátions e ânions formados depende da estequiometria do composto, a fim de que a eletroneutralidade de carga seja mantida.

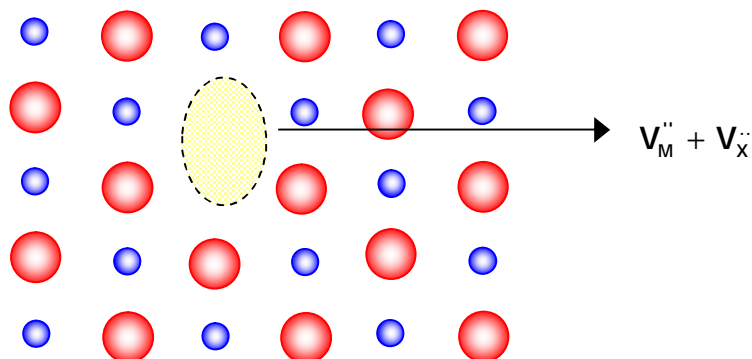


Figura 2: Representação esquemática do defeito tipo Schottky em um sólido iônico (tipo MO).

Considerando um sólido tipo MO, podemos escrever a notação de Kröger-Vink como:



A concentração de defeitos tipo Schottky em função da temperatura é dada pela expressão:

$$n_s = n \cdot e^{-\frac{w_s}{2kT}} \quad (5)$$

onde,  $n_s$  é a concentração de defeitos de Schottky,  $n$  é o número total de sítios na rede cristalina,  $T$  é a temperatura e  $w_s$  é a energia para a formação do defeito de Schottky (Tabela 3). Os defeitos de Schottky são formados em estruturas fechadas (cúbico de face centrada, hexagonal) tais como os haletos de metais alcalinos, óxidos tipo MO e alumina ( $Al_2O_3$ ), desde que tais estruturas não acomodem facilmente íons intersticiais.

TABELA 3: Entalpia de formação de defeitos tipo Schottky.

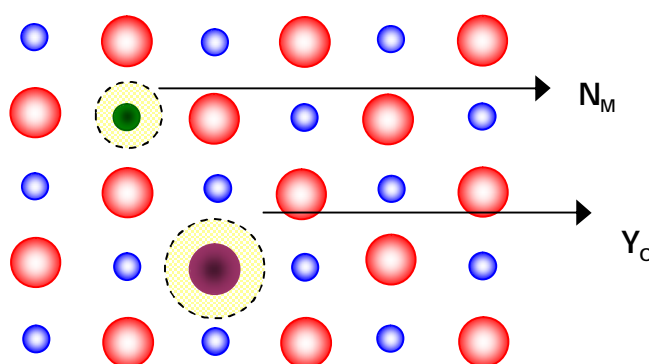
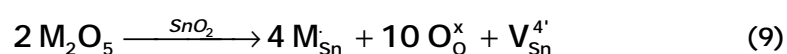
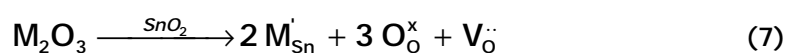
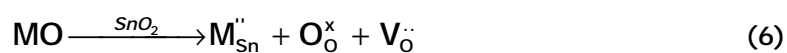
Defeito	Composto	DH ( $10^{-19}$ J)	DH (eV)
tipo Schottky	MgO	10.57	6.60
	CaO	9.77	6.10
	LiF	3.75	2.34
	LiCl	3.40	2.12
	LiBr	2.88	1.80
	LiI	2.08	1.30
	NaCl	3.69	2.30
	KCl	3.62	2.26

A substituição química ou solução sólida se forma quando átomos estranhos (impurezas ou dopantes ou soluto) são adicionados à estrutura cristalina (solvente ou hospedeiro) sendo esta mantida, sem que nenhuma nova estrutura seja formada. Tais tipos de defeitos são denominados de defeitos extrínsecos. Uma solução sólida também é homogênea em termos de composição e os átomos de impurezas estão distribuídos aleatoriamente na rede cristalina.

Na solução sólida substitucional, os átomos do soluto substituem os átomos da rede hospedeira (Figura 3). Existem várias características dos átomos do soluto e do solvente que determinam o grau segundo o qual o soluto se dissolve no solvente:

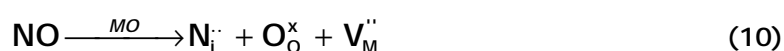
- (i) *Fator de tamanho atômico*: a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos deve ser menor que 15%;
- (ii) *Estrutura cristalina*: preferencialmente, as estruturas cristalinas devem ser as mesmas;
- (iii) *Eletronegatividade*: preferencialmente, devem ser as mais próximas possíveis;
- (iv) *Estado de oxidação*: preferencialmente, devem ser iguais ou o soluto deve apresentar menor estado de oxidação.

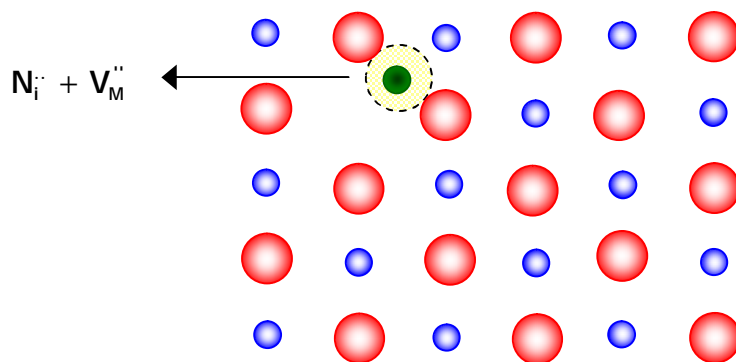
Como exemplo da aplicação da notação de Kröger-Vink para soluções sólidas substitucionais em sólidos iônicos, vamos considerar o  $\text{SnO}_2$  como solvente e como solutos os óxidos  $\text{MO}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MO}_2$  e  $\text{M}_2\text{O}_5$ . Na equação de formação dos defeitos, o solvente é representado sobre a seta.



**Figura 3:** Representação esquemática de uma solução sólida substitucional em um sólido iônico tipo  $\text{MO}$  com solutos de mesmo estado de oxidação ( $\text{N}^{2+}\text{Y}^{2-}$ ).

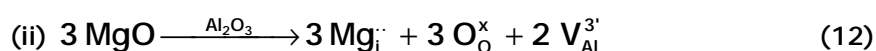
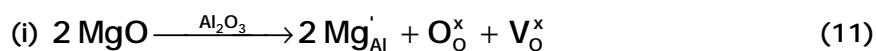
Na **solução sólida intersticial**, os átomos do soluto preenchem os interstícios que existem entre os átomos hospedeiros. Considerando um sólido iônico, tipo  $\text{MO}$ , a introdução de uma impureza intersticial, tipo  $\text{NO}$ , acarreta a formação de uma vacância do cátion hospedeiro, a fim de que a eletroneutralidade seja mantida (Figura 4). O diâmetro de uma impureza intersticial deve ser relativamente menor do que o diâmetro dos átomos hospedeiros. Normalmente, a concentração máxima para os átomos de impureza intersticial é baixa (inferior a 10%). A formação da solução sólida substitucional pode ser entendida como um defeito tipo Frenkel, porém, com o íon da rede hospedeira sendo substituído por um íon estranho à rede.





**Figura 4:** Representação esquemática de uma solução sólida intersticial em um sólido iônico tipo MO com soluto de mesma valência (NO).

Como exemplo da representação de defeitos tipo solução sólida, usando a notação de Kröger-Vink, consideremos a incorporação da magnésia (MgO) na alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) assumindo duas hipóteses: (i) que os íons  $\text{Mg}^{2+}$  substituem o íon  $\text{Al}^{3+}$  (solução sólida substitucional) e (ii) que os íons  $\text{Mg}^{2+}$  assumem posições intersticiais (solução sólida intersticial) na rede cristalina da alumina. A expressão para a formação dos defeitos pode ser assim representada:



Os defeitos pontuais também podem ocorrer em sólidos iônicos onde o íon (por exemplo, o cátion metálico em óxidos metálicos) apresenta dois ou mais diferentes estados de oxidação. Neste caso, ocorre uma não-estequiometria e os sólidos são denominados de sólidos não-estequiométricos. A seguir, abordaremos esta classe de defeitos considerando os óxidos não-estequiométricos.

Na wustita, FeO, o ferro pode estar presente em ambos os estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ; a concentração de cada estado depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio no ambiente. A formação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  perturba a eletroneutralidade da rede cristalina pela introdução de um excesso de carga positiva. Esse excesso é compensado pela formação de uma vacância de  $\text{Fe}^{2+}$  para cada dois íons  $\text{Fe}^{3+}$  que são formados. O cristal de wustita não é mais estequiométrico, pois, existe um íon  $\text{O}^{2-}$  a mais do que íons ferro; no entanto a eletroneutralidade está preservada. A fórmula química da wustita pode ser escrita como  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , onde  $x$  representa uma fração pequena e variável, substancialmente menor que a unidade, para indicar a condição de não-

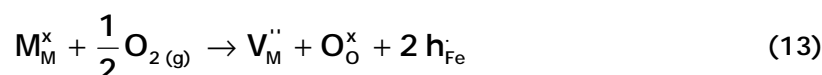
estequiometria devido a deficiência de ferro ou como  $\text{Fe}_{1-x}^{\text{II}}\text{Fe}_{2x}^{\text{III}}\text{O}$ . O FeO representa a classe de óxidos não-estequiométricos deficientes em metal. A Tabela 4 apresenta outros exemplos de óxidos não-estequiométricos.

TABELA 4: Faixa de composição aproximada de alguns óxidos não-estequiométricos.

Composto		Faixa de Composição, x
$\text{TiO}_x$	[ $\approx$ TiO]	$0.65 < x < 1.25$
	[ $\approx$ $\text{TiO}_2$ ]	$1.998 < x < 2.000$
$\text{VO}_x$	[ $\approx$ VO]	$0.79 < x < 1.29$
$\text{Mn}_x\text{O}$	[ $\approx$ MnO]	$0.848 < x < 1.000$
$\text{Fe}_x\text{O}$	[ $\approx$ FeO]	$0.833 < x < 0.957$
$\text{Co}_x\text{O}$	[ $\approx$ CoO]	$0.988 < x < 1.000$
$\text{Ni}_x\text{O}$	[ $\approx$ NiO]	$0.999 < x < 1.000$
$\text{CeO}_x$	[ $\approx$ $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ]	$1.50 < x < 1.52$
$\text{ZrO}_x$	[ $\approx$ $\text{ZrO}_2$ ]	$1.700 < x < 2.004$
$\text{UO}_x$	[ $\approx$ $\text{UO}_2$ ]	$1.65 < x < 2.25$

\* Todas as faixas de composição são dependentes da temperatura.

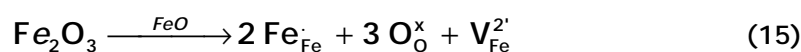
Em um óxido (MO) não-estequiométrico deficiente em metal, as vacâncias catiônicas podem ser formadas através da reação do oxigênio do ambiente com o óxido:



onde



Podemos também representar a não-estequiometria do FeO como uma solução sólida substitucional, onde o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atua como soluto e o FeO como solvente. Neste caso, a reação de formação do defeito pode ser escrita como:

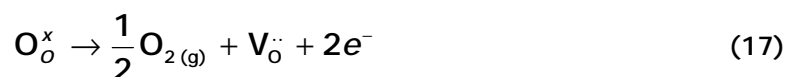


Outra classe de óxidos não-estequiométricos são os óxidos deficientes em oxigênio. Um representante dessa classe é o  $\text{SnO}_2$ , no qual a presença de  $\text{Sn}^{2+}$  perturba a eletroneutralidade do cristal pela criação de uma deficiência em carga positiva (ou excesso de carga negativa). Tal excesso é compensado pela formação de uma vacância de oxigênio para cada íon  $\text{Sn}^{2+}$  formado. A fórmula química da cassiterita pode ser escrita como  $\text{SnO}_{2-x}$ , para indicar uma condição de não-estequiometria devido a uma deficiência de oxigênio ou como  $\text{Sn}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Sn}_x^{\text{II}}\text{O}_{2-x}$ .

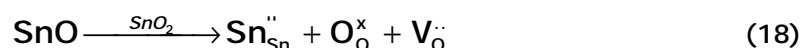
Para um óxido não-estequiométrico deficiente em oxigênio, a reação de pode ser escrita como:



A vacância de oxigênio é formada pela transferência de um átomo de oxigênio de um sítio regular da rede cristalina para o estado gasoso:



Podemos também representar a não-estequiometria do SnO<sub>2</sub> como uma solução sólida substitucional, onde o SnO atua como soluto e o SnO<sub>2</sub> como solvente. Neste caso, a reação de formação do defeito pode ser escrita como:



## BIBLIOGRAFIA

- [1] Kröger, F.A., Vink, H.J. **Solid State Physics**, v.3, Edited by Seitz, F., Turnbull, D. Academic Press: New York, 1956.
- [2] Buchanan, R.C. (ed). **Ceramic Materials for Electronics – Processing, Properties and Applications**. Marcel Dekker : New York, 1986.
- [3] Flynn, C.P. **Point Defects and Diffusion**. Clarendon Press : Oxford, 1972.
- [4] Callister, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução por Soares, S.M.S., Miranda, P.E.V. 5 ed. LTC Editora : Rio de Janeiro, 2002. Tradução de Materials Science and Engineering: An Introduction.