

VACANCIAS, DIVACANCIAS Y COMPLEJOS ION-VACANCIA EN CRISTALES IONICOS

Mauricio Schoijet

Heriberto Frías 632, México 12, D.F.

(recibido 18 de julio, 1978)

ABSTRACT

The number of vacancies, divacancies, divalent ion-vacancy complexes and the decrease in thermodynamic vacancies that occurs because of the existence of complexes is obtained from the minimization of the free energy for an ionic crystal.

RESUMEN

Minimizando la energía libre de un cristal iónico se obtiene el número de vacancias, divacancias, complejos divalentes ion-vacancia y el decremento de vacancias termodinámicas que ocurre debido a la existencia de complejos.

El número de vacancias en cristales iónicos fué obtenido por Schottky hace mucho tiempo⁽¹⁾. El número de divacancias fué postulado por Lidiard⁽²⁾ y también investigado recientemente por Rozman⁽³⁾. El número de complejos ión divalente-vacancia que se forman cuando a un cristal iónico formado por aniones y cationes monovalentes se le agrega un catión divalente fué investigado por Lidiard⁽⁴⁾. Lidiard también investigó el decremento del número de vacancias termodinámicas (así llamadas para diferenciarlas de las vacancias catiónicas que se forman para asegurar la neutralidad eléctrica del cristal), que ocurre cuando el cristal se le agregan iones divalentes⁽⁵⁾. Lidiard usó un argumento basado en la idea del producto de solubilidad para calcular el decremento del número de vacancias termodinámicas que se produce en esta situación. Vamos a demostrar que la fórmula de Lidiard para las divacancias y los resultados para el número de complejos y de monovacancias puede obtenerse de una manera unificada de una ecuación de la energía libre de un cristal que contiene complejos, divacancias y vacancias.

Supongamos un cristal de $N/2$ aniones, $(N/2 - 2N_i)$ cationes monovalentes y N_i cationes divalentes. El número de sitios lo llamaremos N_S y entonces tendremos para los sitios aniónicos

$$\frac{N_S}{2} = n_{2V} + \frac{n_V}{2} + \frac{N}{2} \quad (1)$$

y para los sitios catiónicos

$$\frac{N_S}{2} = n_{2V} + \frac{n_V}{2} + 2N_i + \frac{N}{2} - 2N_i \quad (2)$$

porque N_i vacancias tienen que estar presentes en los sitios catiónicos para asegurar la electroneutralidad; n_{2V} se refiere al número de divacancias y n_V al de monovacancias.

La primera divacancia puede ser colocada $z_1 N_S / 2$ maneras, la segunda de $(z_1 / 2) (N_S - (z_1' + 2))$, donde z_1 es el número de primeros vecinos y z_1' el número de primeros vecinos de un par de primeros vecinos; la tercera de $(z_1 / 2) (N_S - 2(z_1' + 2))$ y así de seguido. Luego el número de maneras de colocar n_{2V} divacancias estará dado por

$$\left(\frac{z_1}{2} (z_1' + 2) \right)^{n_{2V}} \frac{n_{2V}^{-1}}{\prod_{n=0}^{n_{2V}-1} \left(\frac{N_S}{z_1' + 2} - n \right)}$$

de estas $(n_{2V})!$ son equivalentes. De consiguiente el número de configuraciones para divacancias estará dado por:

$$W_{n_{2V}} = \frac{\left(\frac{z_1}{2} (z_1' + 2) \right)^{n_{2V}} \left(\frac{N_S}{z_1' + 2} \right)!}{\left(\frac{N_S}{z_1' + 2} - n_{2V} \right)! n_{2V}!} \quad (3)$$

Supongamos un estado dado del cristal en el cual $N_i p$ cationes divalentes están asociados con vacancias catiónicas. Luego el primer par puede ser colocado de $(z_2 / 2) (N_S / 2)$ maneras, el segundo de $(z_2 / 2) ((N_S / 2) - (z_2' + 2))$, y así subsecuentemente, donde el subíndice se refiere a segundos vecinos. Luego los $N_i p$ pares pueden colocarse en un número de configuraciones dado por

$$2^{N_{iP}} \times \left(\frac{z_2}{2} (z_2' + 2) \right)^{N_{iP}} \prod_{n=0}^{(N_{iP}-1)} \left(\frac{N_s}{2(z_2'+2)} - n \right)$$

El factor $2^{N_{iP}}$ ocurre porque un par vacancia-impureza puede ser colocado de dos maneras diferentes sobre un par de sitios. Luego el número de configuraciones de pares estará dado por

$$\frac{\left(\frac{z_2}{2} (z_2'+2) \right)^{N_{iP}} \left(\frac{N_s}{2(z_2'+2)} \right)!}{\left(\frac{N_s}{2(z_2'+2)} - N_{iP} \right)! (N_{iP})!} \quad (4)$$

Ahora podemos escribir una expresión para la energía libre de un cristal que contenga vacancias, divacancias y complejos, tal como la expresión siguiente

$$F = F_0 + n_V W + n_{2V} W' + N_{iP} W''$$

$$-kT \log \left\langle \frac{\left(\frac{z_1}{2} (z_1'+2) \right)^{n_{2V}} \left(\frac{N_s}{z_1'+2} \right)!}{\left(\frac{N_s}{z_1'+2} - n_{2V} \right)! n_{2V}!} \right\rangle$$

$$\times \frac{\left(\frac{z_2}{2} (z_2'+2) \right)^{N_{iP}} \left(\frac{N_s}{2(z_2'+2)} \right)!}{\left(\frac{N_s}{2(z_2'+2)} - N_{iP} \right)! (N_{iP})!}$$

$$\times \frac{\left(\frac{N}{2} + \frac{n_V}{2} + 2 N_i (1-p) \right)!}{\frac{N}{2}! \left(N_i (1-p) \right)! \left(N_i (1-p) + \frac{n_V}{2} \right)!} \times \frac{\left(\frac{N}{2} + \frac{n_V}{2} \right)!}{\left(\frac{N}{2} \right)! \left(\frac{n_V}{2} \right)!} \quad (5)$$

donde

- F_0 energía libre del cristal puro a $0^\circ K$
- W energía promedio de formación de una vacancia
- $W \equiv (E_{va} + E_{vc})/2$
- E_{va} energía para formar una vacancia aniónica

E_{VC} energía para formar una vacancia catiónica

$$W' \equiv (2W + E_q)$$

$E_q = -\frac{e^2}{\epsilon a_1}$ energía de la interacción coulombiana entre un anión y una vacancia catiónica que son primeros vecinos.

e carga del electrón

ϵ permitividad

a_1 distancia de primeros vecinos

$W'' = -2e^2/a_2$ energía de interacción coulombiana entre el ión divalente y la vacancia catiónica asociada

a_2 distancia de segundos vecinos; para una estructura tipo NaCl

$$a_2 = a_1 \sqrt{2}$$

Ahora minimizaremos la energía libre escribiendo

$$\frac{\partial F}{\partial p} = \frac{\partial F}{\partial n_{2V}} = \frac{\partial F}{\partial n_V} = 0$$

y obtenemos

$$\frac{Nn}{(N_i - n) \left(N_i - n + \frac{n_V}{2}\right)} = 2 z_2 \exp\left(-\frac{W''}{kT}\right) \quad (6)$$

donde hemos supuesto que $N \gg N_s$ y $n \approx N_i p$

$$c_{2V} \equiv \frac{n_{2V}}{N_s} = \frac{z_1}{2} \exp\left(-\frac{W'}{kT}\right) \quad (7)$$

$$\frac{\left(\frac{n_V}{2}\right)^{1/2} \left(N_i(1-p) + \frac{n_V}{2}\right)^{1/2}}{N/2} = \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (8)$$

para $(N_i(1-p)) \gg (n_V/2)$ esto se reduce a

$$\frac{\left(\frac{n_V}{2}\right)^{1/2} \left(N_i(1-p) + \frac{n_V}{2}\right)^{1/2}}{N/2} = \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (9)$$

Lidiard⁽⁵⁾ de la ecuación

$$\frac{n_V}{2} = \frac{1}{2} \left((x_i^2 + 4 c_{V0}^2)^{1/2} - x_i \right)$$

donde

$$x_i \equiv \frac{N_i}{N_s}$$

$$c_{v0} = \left(\frac{n_v}{N_s} \right)_{N_i=0}$$

que obtiene a través de un argumento sobre producto de solubilidad. El resultado nos dice que para $N_i \gg (n_v)_{N_i=0}$, la concentración de vacancias termodinámicas se vuelve despreciable respecto a la concentración de vacancias intrínsecas.

Lidiard obtiene en (4)

$$\frac{Nn}{(N_i - n)^2} = \exp \left(- \frac{W''}{kT} \right) \quad (10)$$

Debe hacerse notar que Etzel y Maurer⁽⁶⁾ postularon una ley de acción de masas

$$\frac{Nn}{(N_i - n)^2} = k(T) \quad (11)$$

antes de que Lidiard publicara sus resultados. El resultado para divacancias está de acuerdo con la fórmula sugrida por Lidiard⁽²⁾, y en desacuerdo con el resultado de Rozman⁽³⁾. Para $N_i \rightarrow 0$ obtenemos de la ecuación (8)

$$c_v \equiv \frac{n_v}{N} = \exp \left(- \frac{W}{kT} \right) \quad (12)$$

y de (7) y (12)

$$\frac{c_{2v}}{c_v^2} = \frac{z}{2} \exp \left(- \frac{E_g}{kT} \right) \quad (13)$$

como podría esperarse. Las ecuación (7) y (13) están en desacuerdo con los resultados de Rozman⁽³⁾.

Es interesante notar que Dekker⁽⁷⁾ da como problema en su libro de

Física del Estado Sólido el hallar la relación (n_{2V}/n_V) y propone una ecuación que se podría obtener de (7) y (12).

El grado de asociación entre cationes divalentes y vacancias catiónicas es probablemente mayor que lo que obtenemos aquí. Ello se debe a no haber considerado complejos mayores. En particular debe notarse que, sobre la base de un modelo puramente electrostático, como el usado aquí, un complejo formado por dos cationes divalentes y dos vacancias catiónicas sobre los vértices opuestos de un cuadrado debería tener una energía de formación 10% menor que los dos complejos catión divalente-vacancia catiónica por separado.

En resumen, creemos que varios resultados que ya eran conocidos o habían sido postulados, son obtenidos por nosotros en forma más compacta y satisfactoria, al minimizar la energía libre en forma simultánea con respecto al número de vacancias, divacancias y complejos ión divalente-vacancia.

REFERENCIAS

1. W. Schottky, Z. Physik. Chem. B 29 (1935) 335; citado en W. Jost. Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Academic Press, N.Y. (1960) p. 104.
2. A.B. Lidiard, J. Phys. Chem. Sol. 6 (1958) 298.
3. G.A. Rozman, Sov. Phys. Sol. State 11 (1970) 2753.
4. A.B. Lidiard, Phys. Rev. 94 (1954) 29.
5. A.B. Lidiard, Handbuch der Physik, Vol. XX (1957) pag. 286 Springer Verlag.
6. H.W. Etzel and R.J. Maurer, J. Chem. Phys. 18 (1950) 1003.
7. A.J. Dekker Solid State Physics, Prentice Hall, In., N.Y. (1957) pag. 183.