

## Sett 4

Kollokvie-oppgaver nr. 4.

*Tema: Defekter og fast-oppløselighet*

Defekter klassifiseres avhengig av dimensjonalitet, hvorvidt de påvirker sammensetning eller hvorvidt de har opprinnelse i forurensninger. Således opereres med begreper som punkt-, linje- og plan-defekter, støkiometriske og ikke-støkiometriske defekter, og intrinsiske og ekstrinsiske defekter. Det er vanskelig å fremstille så rene materialer at defektsituasjonen ved alle temperaturer domineres av intrinsiske defekter, styrt av stoffets termodynamikk. Den dominerende defekt-type er struktur-spesifikk.

Betrakt en prøve med NaBr (med NaCl type struktur) som er meget ren. Ved måling av defekt-relaterte egenskaper (her med årsak i intrinsiske defekter) finnes at den dominerende defekt-type er Schottky-defekter.

- 1.1. Skisser Schottky-defekter i NaBr. Hvilke effektive ladninger vil tilordnes defektene?
  - 1.2. Dannelsesentalpi for Schottky defektene bestemmes til 200 kJ/mol. Beregn relativt forhold mellom defektkonsentrasjonene ved romtemperatur og 1300 K.
  - 1.3. Hvis defektkonsentrasjonene er  $10^{10}$  defekter/mol NaBr, gi overslag over hvor mange enhetsceller man i gjennomsnitt må bevege seg fra en Schottky defekt til den neste?
  - 1.4. Er det rimelig å betegne situasjonen under 1.2. og 1.3. som punktdefekter?
  - 1.5. Betrakt så en forurensningsdominert/ekstrinsikk defektsituasjon. Tenk at det er foretatt en aliovalent substitusjon, dvs. det er dannet en fast oppløselighetsfase hvor  $\text{Na}^+$  i dette tilfellet er delvis byttet ut med  $\text{Mn}^{2+}$ . La 1% av  $\text{Na}^+$  bli byttet med halvparten så mye  $\text{Mn}^{2+}$ . Skriv en illustrerende formel for fasen (inklusive antall vakanser eller interstitielle som skapes pga substitusjonen).
  - 1.6. Tegn en prinsippskisse som viser total defektkonsentrasjon mot invers temperatur for uren NaBr (dvs. anta ekstrinsikk situasjon ved lave temperaturer og intrinsikk ved høye temperaturer).
  - 1.7. Anta at ledningsevnen i NaBr er utelukkende ionsk, dvs. det er ioner som transporterer ladning, ikke elektroner. Det er  $\text{Na}^+$  som står for ionetransporten. Ledningsevnen er således direkte avhengig av konsentrasjonen av vakanser på Na-posisjon (dvs. oktaederposisjonen i en ccp av Br-anioner). Hvorledes vil ledningsevnen påvirkes ved tilstedeværelse av  $\text{Mn}^{2+}$  slik beskrevet under 1.5.?
  - 1.8. For  $\text{Mn}^{2+}$  substituert NaBr dannes det lokalt områder med ordnet struktur. Ordningen skjer innen sjikt av (100) plan. Betrakt tre slike sjikt, hvert bestående av  $5 \times 5$  atomposisjoner. De øverste og nederste har normal NaCl-type struktur. I det midterste har en ordning funnet sted. Vakanser opptrer i hjørnene og i sentrum (av  $5 \times 5$  strukturelementene).  $\text{Mn}^{2+}$  forurensningsatomene ligger midt på hver av de fire sidekantene. De øverige posisjoner er normalt fylt opp. Skisser overstrukturen.
- 
- 2.1. Tenk at  $\text{Na}^+$  byttes fullstendig ut med  $\text{Ag}^+$ , dvs. vi betrakter nå forbindelsen AgBr. Forventer du at dette vil endre defektsituasjonen?
  - 2.2. Tegn opp mulige bevegelsesveier for ioner (anta at det er kationene som er mest mobile) i hhv. NaBr og AgBr. Hvor mange mulige interstitielle posisjoner er det pr.  $\text{Na}^+$  (i den perfekte strukturen)?

- 2.3. Angi koordinater for de interstitielle posisjonene. Hvilken strukturtype vil du få dersom 100% av disse var oppfylt, mens samtlige normale kationposisjoner var ubesatt?
- 2.4. Ut fra vurderingene foran, tror du NaBr eller AgBr vil fremvise størst evne til å transportere ioner i fast tilstand (dvs. vise ionisk ledningsevne)?

Ikke-støkiometrisk jernoksid, wüstitt,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , eksisterer over et betydelig sammensetningsintervall. Når  $x$  øker til  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dannes i stedet for  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (oksidasjon). I  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (spinell type struktur) inntar  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oktaederposisjoner og  $\text{Fe}^{\text{III}}$  tetraederposisjoner innen et fcc (ccp) mønster av oksygen anioner.

- 3.1. Hvor stor del av oktaeder- og tetraederposisjonene er oppfylt i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ?
- 3.2. Er det rimelig å vente tilsvarende koordinasjonsforhold for de ulike Fe-species i wüstitt som beskrevet over for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ?
- 3.3. Tegn opp 1/8 av NaCl-type strukturen for wüstitt, beregn interatomære avstander ( $a=430.7$  pm) og diskuter hvorvidt det vil være gunstig med  $\text{Fe}^{\text{III}}$  i tetraederhull.
- 3.4. Redgjør for begrepet defektkluster og anvend dette på wüstitt.
- 3.5. Tegn opp et 4 : 1 kluster og et 13 : 4 kluster (tallene betyr; antall tomplasser : antall interstitielle).
- 3.6. Anta at  $x = 0.08$  og  $a = 430.7$  pm. Beregn for hver av de følgende defektmodeller (røntgen-) tettheten til forbindelsen; (a)  $\text{Fe}^{\text{III}}$  går inn på normal oktaederposisjon. Ingen interstitielle dannes. (b)  $\text{Fe}^{\text{III}}$  går inn på tetraederposisjon og vakanser opptrer på normal oktaederposisjon. (c) det dannes oksygen interstitielle på tetraederposisjon. Ingen vakanser på kation-"undergitteret".

Hva slags defekter vil dominere i følgende forbindelser:

- 4.1.  $\text{UO}_{2+x}$  med  $\text{CaF}_2$  type struktur i utgangspunktet.
  - 4.2.  $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$  med  $\text{ReO}_3$  type struktur for  $\text{WO}_3$
  - 4.3. AgCl med NaCl type struktur
  - 4.4. RbBr med NaCl type struktur
  - 4.5.  $\text{ZrC}_{0.1}$  med hcp type struktur i utgangspunktet
  - 4.6.  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  som analog til  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  men med mindre ikke-støkiometri
  - 4.7.  $\text{Mn}_{1.1}\text{Sb}$  med delvis fylt opp NiAs-type struktur
  - 4.8.  $\alpha$ -Fe med noe løst karbon
  - 4.9.  $\text{LaCoO}_{2.98}$  med perovskitt type struktur
  - 4.10. Rent Cu
- 5.1. Sett opp representative formler for fast-oppløselighetsfasene mellom (i)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (ii) NaCl og NaBr, (iii) Fe og Co, (iv)  $\text{LaCrO}_3$  og  $\text{LaCoO}_3$ .
  - 5.2. Angi hvorledes volumet vil variere i disse blandfasene under antagelse av Vegards lov. Skisser hvorledes positive avvik vil arte seg. Hva kan et positivt avvik indikere?
  - 5.3. Betrakt fast-oppløselighetsfasen mellom MnAs og FeAs. MnAs har enhetscelledimensjonene  $a = 570$  pm,  $b = 360$  pm og  $c = 630$  pm. FeAs har enhetscelledimensjonene  $a = 540$  pm,  $b = 338$  pm og  $c = 610$  pm. Et tofaseområde eksisterer for sammensetningsintervallet 20-50 mol% MnAs. Tegn opp hvorledes enhetscelledimensjonene varierer under forutsetning av Vegards lov.
- 6.1. Hva forstås med defektsskapende fast-oppløselighet?
  - 6.2. Lag eksempler for systemer hvor (i) konsentrasjonen av kationvakanser i KCl øker (ii) konsentrasjonen av  $\text{Ag}^+$  interstitielle i AgCl øker (iii) konsentrasjonen av oksygenvakanser øker i  $\text{ZrO}_2$  (iv) konsentrasjonen av  $\text{F}^-$  interstitielle øker i  $\text{CaF}_2$ .