

# - PROBLEMES T8 - ESTAT SÒLID

1. Escolliu la + probable de tenir [defectes] ↑. Tipus?

- a) NaCl i NiO → s'empaqueten. Ni<sup>2+</sup>: 100% F.Oh.  
 NaCl → s'empaqueten.  
 ↳ Estequiomètric → Schottky      ↳ No estequiomètric. Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup>.
- b) CaF<sub>2</sub> i PbF<sub>2</sub> → Esteq. defectes de Frenkel (sempre) r(Pb<sup>2+</sup>) > r(Ca<sup>2+</sup>)  
 ↳ s'empaqueten      No estequiomètric Pb<sup>4+</sup> → Pb<sup>4+</sup>  
 Defectes de Frenkel (esteq.) Hi ha molta ≠ mida. F<sup>-</sup> 100% F. Td.  
 ↳ pos. reticular → intersticial
- c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Esteq. i no estequiomètric. r(Fe<sup>3+</sup>) > r(Al<sup>3+</sup>)  
 ↳ Estequiomètric      ↳ Fe<sub>2</sub>

1. Tipus defecte  
 2. Ab est?  
 3. Radi

2. Conductivitat (σ) ↑?

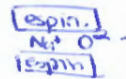
- a) NaCl 25°C / NaCl 300°C  
 +T + n<sup>a</sup> de defectes d'Schottky → Vacants dels 2 ions +  
 T + agitacions + Emissió de defectes + conducció σ(O).

- b) SrF<sub>2</sub> / CaF<sub>2</sub> Est. de Frenkel.  
 ↳ s'empaqueten  
 F<sup>-</sup> és el que es mou més fàcilment. F. Td.  
 Com que r(Sr<sup>2+</sup>) > r(Ca<sup>2+</sup>)      ↳ Facils a SrF<sub>2</sub> són + grans més fàcil per moure's.



- c) Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al<sup>3+</sup>: fàcil Td. On s'observa inversa.  
 ↳ Defecte esteq. / no esteq. + Radi.      r(Co<sup>3+</sup>) > r(Al<sup>3+</sup>)  
 + conductivitat + Estats d'oxidació + defectes.

- d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-alúmina Na<sub>2</sub>O · 11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ions superiòbils  
 ↳ Dopat → H<sub>2</sub>O → n x 2 O<sub>3</sub> Dopat → Defectes  
 No té defectes      Electròns L fàcil.

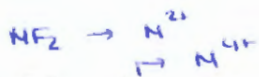


3. Maneres per det. qui porta la càrrega cond. sòlid?

- a) Electròns?      b) Na<sup>+</sup>?      c) O<sup>2-</sup>?  
 ↳ T - σ      NaCl dopat CaCl<sub>2</sub>      Dopar amb algun que generi vacants O<sup>2-</sup> E.O. < 2 si  
 + vacants Na<sup>+</sup> → n T<sup>+</sup> (càrreg)      ↳ cond. conductor pur amb 2rO<sub>4</sub>.

4. NaCl, Na<sup>+</sup> més mòbil que Cl<sup>-</sup>. Si afegim impureses:

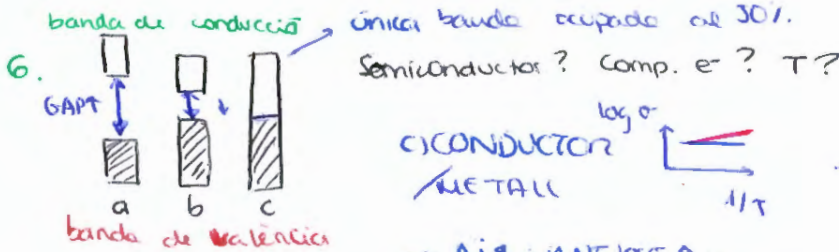
- a) AgCl ≈ pràcticament igual Ag<sup>+</sup> ↔ Na<sup>+</sup>  
 ↳ No es generen vacants.
- b) MgCl<sub>2</sub> EO → +2 ↑ vacants de solc 1 Mg cada 2 Na. ↑ σ  
 + vacants!
- c) NaBr ≈ pràcticament igual Br<sup>-</sup> ↔ Cl<sup>-</sup>
- d) Na<sub>2</sub>O EO → 2 ↓ O<sup>2-</sup> cada 2 Cl<sup>-</sup>  
 Amb bivalent. ↑ vacants ↑ conductivitat.



5.  $\neq \text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2$  pur tipus fluorita  $\text{CaF}_2$   $\uparrow$  a  $T > 2300 \text{ K}$ . Per què?  
Perquè els òxids estan més retraguts pels cations perquè tenen més càrrega.  $\text{O}^{2-}$  + E rehexes.  $\text{O}^{2-}$  tipus frenkel.

Fluorita,  $\text{CaF}_2$ , genera vacants Td. **Frenkel**

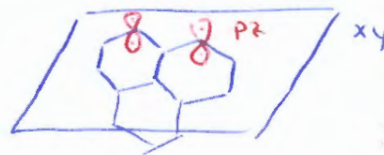
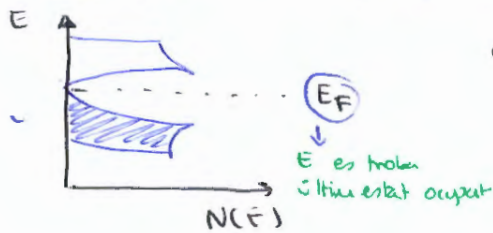
$\text{NO}_2$   $\rightarrow$  està molt + apretat, molta càrrega  $\oplus (4^+)$  i atrapat  $\text{O}^{2-}$ .  
Cal molta TT perquè la vaga<sup>o</sup> mobilitat. ↳ pot haver.



a) Aïllant  $\log \sigma \rightarrow 1/T$   
b) Semiconductor  $\log \sigma$  Increment exponencial.  $+T \rightarrow \sigma$



7. DOI (grafit) density of states. Representa quants estats = E. treball sistema.



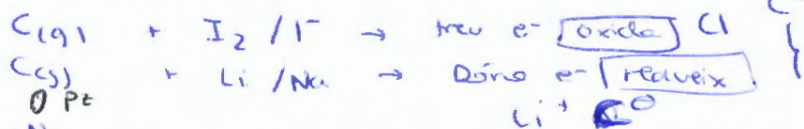
Cada pz té un e<sup>-</sup>.  
te<sup>-</sup> / at. de C.

b)  $\text{C}_{(g)}$  es pot considerar conductor metàl·lic?!

NO perquè  $E_{\text{permis}}$  és l'últim nivell enllaçant gap  $\neq 0$ ?

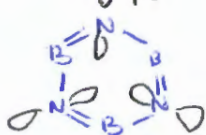
\* És un semimetal si hi ha e<sup>-</sup> a Li però condueix.

c)  $\sigma \uparrow$ ?  $+T$  a compost intercalat de grafit.



Dopant del material.

d)



Els e<sup>-</sup> estan localitzats pz N. No es pot fer banda!

Grafit Els orbitals tenen = E.



orbitals  $\neq$ .

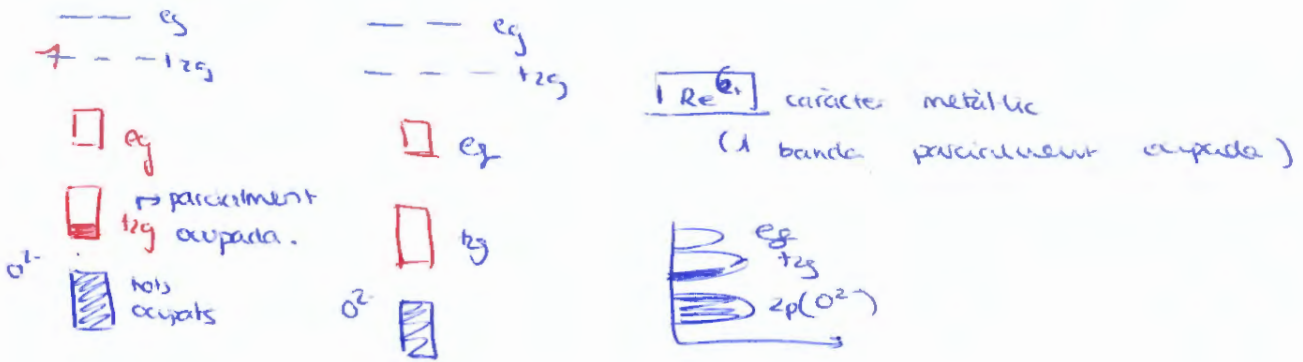
orbitals p de  $\neq$  mides.

Bandes solapades

↳ Caràcter metàl·lic

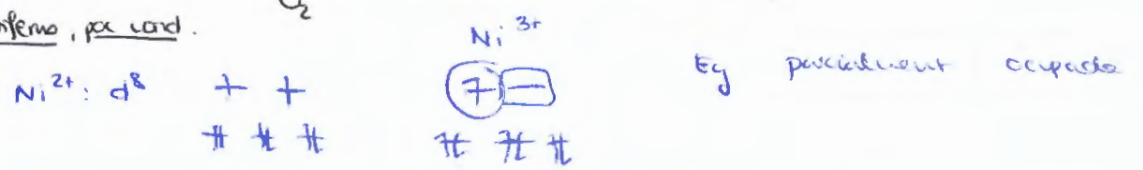


8.  $\text{ReO}_3$  i  $\text{WO}_3$  = estructura cristal·lina. Només un és metàl·lic.

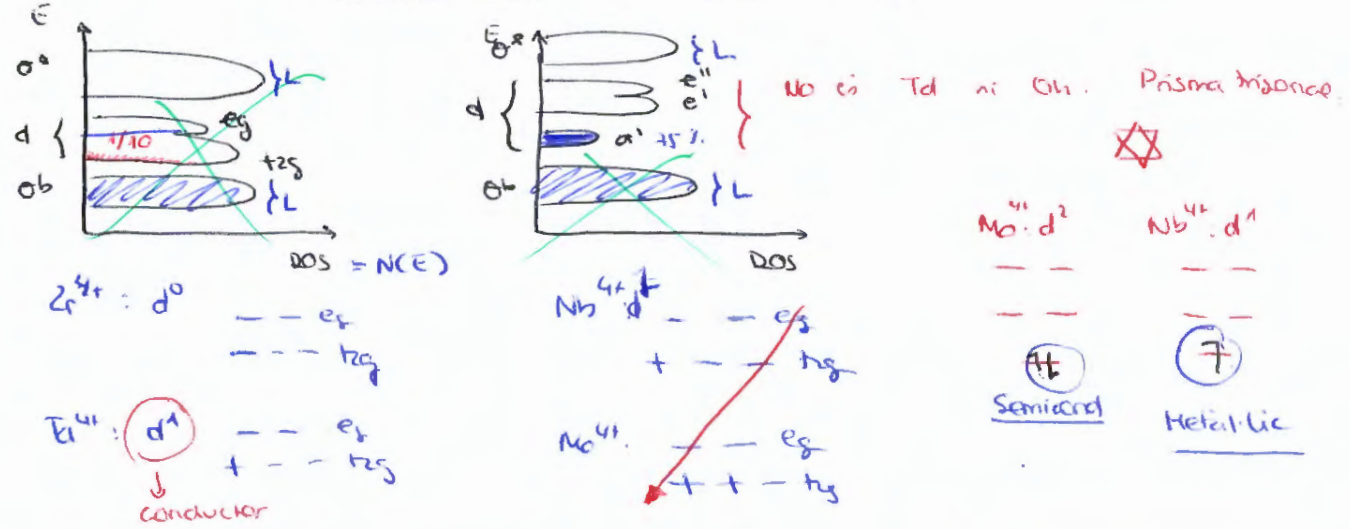


9.  $\text{NiO}$  pur és verd  $\xrightarrow[\text{O}_2]{\Delta, 800^\circ\text{C}}$  Negre + conductor!

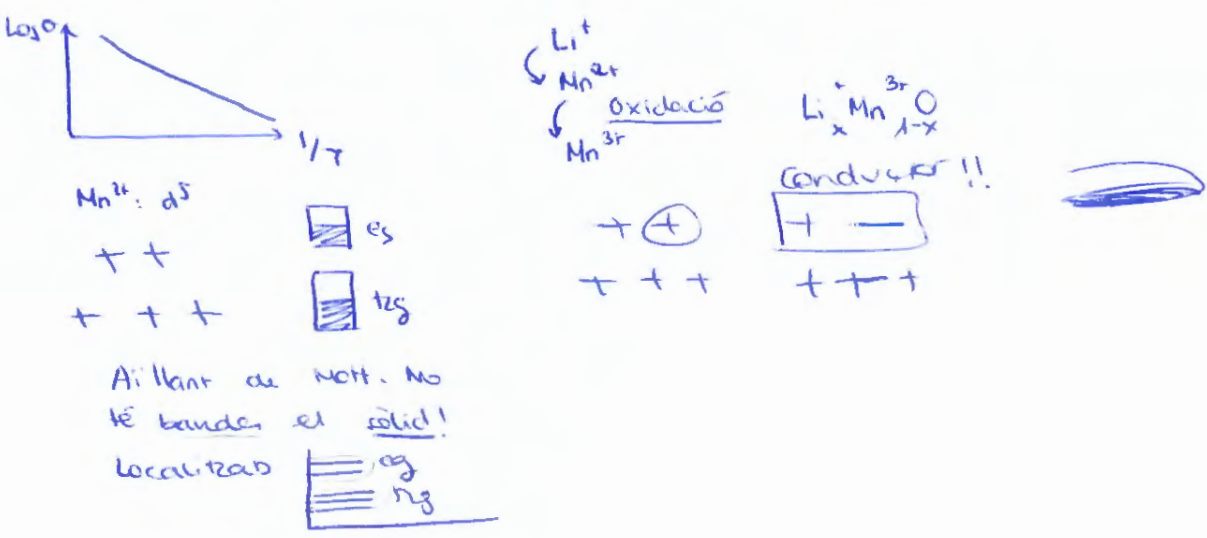
Anfèrro, px cond.



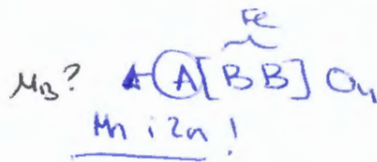
10. E / DOS a)  $\text{ZrS}_2$  i  $\text{TaS}_2$  b)  $\text{NbS}_2$  i  $\text{MoS}_2$ .  
 Semiconductor Cond. Cond. Semi



11.  $\text{MnO}$  aïllant. 3d parcialment ocupats.  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O} \rightarrow$  Semiconductors.  
 a) Gràfic  $\sigma$  vs. T. b) Mecanisme!



12. Ferrita  $\begin{matrix} +2/2 & +2/2 & +6 & -3 \\ \text{Mn}_{0,5} & \text{Zn}_{0,5} & \text{Fe}_2 & \text{O}_4 \end{matrix}$



$\text{Mn}^{2+}: d^5$   
 $\text{Zn}^{2+}: d^{10}$  } Forats Td  
 $\text{Fe}^{3+}: d^5 \rightarrow$  Forats Oh

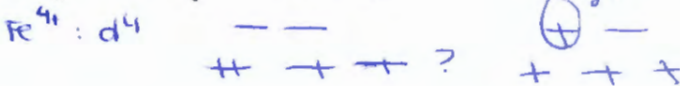
<p>Forats Td</p> $d^5 \rightarrow S_H = 5/2$ $d^{10} \rightarrow S_H = 0$ # # # # #	$S_H = 5/4$	<p>Forats Oh</p> $d^5 \rightarrow S = 5/2 \times 2$ $S_{oh} = 10/2$	$S_T$ $\frac{10 - 5}{2} = \frac{5}{4}$ $\frac{20 - 5}{4} = \frac{15}{4}$	$n = 2 \cdot S_T = 15/2$	<p><math>\mu_{eff}</math></p> $\mu = \sqrt{\frac{15 \cdot 19}{2 \cdot 2}}$ $= \sqrt{\frac{15 \cdot 19}{4}}$ $= 7,98$ $\approx 8$
--	-------------	--	--	--------------------------	---

13.  $\text{MS}_2$ ,  $\text{N}^{2+}$  F.Oh.  $\rightarrow$  Orb.  $t_{2g}$  bandes d  $\approx$  MS.

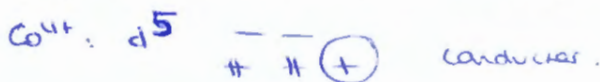
a)  $\text{MnS}_2$ , antiferro ( $T_N = 78\text{K}$ ) aïllant.  $T > T_N$  Se- des.



b)  $\text{FeS}_2$  aïllant. i semi conductor



c)  $\text{CoS}_2$  Ferro.  $T_C = 115\text{K}$  i conductor



14. Fe i  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

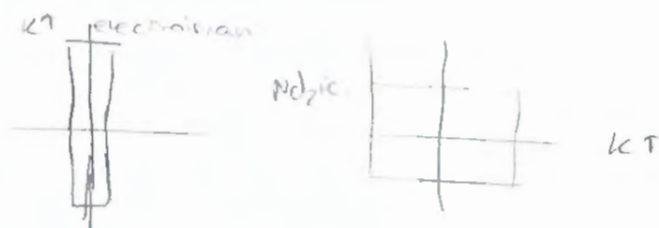
$\kappa = \text{Hc}$  0,08

1120 4T K1 electronician

(Ba) 2,1

0,4

$\hookrightarrow \kappa$



15.  $\text{CdS} \rightarrow$  hawleyita (blende) i greenockita (Wurtzite)

$\text{S}^{2-}$  s'empaqueta. (FCC)

$\text{Cd}^{2+}$ : Forats Td (1/2)

$\text{Cd}^{2+}: d^{10}$



Comportament magnètic? Cahò diamagnètic!

$\text{S}^{2-}: (\text{Ne})3s^2 3p^6$  ple  $\rightarrow$  Gas noble  $\rightarrow$  Diamagnètic  $\rightarrow$  Diamagnètic.

Bandes UV-LIS TT

CT M  $\rightarrow$  L

