

I. STRUTTURA DELLE CERAMICHE

A. Letture e approfondimenti

Gli argomenti relativi a questo argomento sono tratti dai testi [1] e [2]. In particolare sono suggerite le seguenti letture:

- Struttura ceramiche: Pag. 1-41, 49-51, 59-60 di Rif. [1].
- Silicati cristallini: Pag. 25-32 di Rif. [2]; 72-79 di Rif. [1].

II. DIFETTI RETICOLARI

A. Aspetti generali e classificazione

In un cristallo perfetto (o ideale) *tutti* gli atomi occupano posizioni reticolari definite dalla struttura caratteristica del cristallo (cubica a facce centrate, esagonale compatta, etc.). Un cristallo perfetto potrebbe esistere, ipoteticamente, solo alla temperatura dello zero assoluto. Al di sopra di tale temperatura tutti i cristalli risultano “imperfetti”. Le stesse vibrazioni atomiche attorno alle posizioni di equilibrio costituiscono una sorta di difetto distorsivo della struttura ideale. Tuttavia, mediando le posizioni assunte dagli atomi in un intervallo di tempo sufficientemente lungo, otterremmo posizioni di equilibrio corrispondenti alla struttura ideale del cristallo. Tipicamente, parlando di strutture cristalline ci riferiamo a tali posizioni di equilibrio trascurando quindi le distorsioni istantanee dovute ai moti vibrazionali. Ciononostante al di sopra dello zero assoluto, esistono difetti reticolari che rompono la simmetria generata dalla ripetizione della cella primitiva nelle 3 direzioni dello spazio. Questi difetti sono generati da atomi che occupano posizioni non corrette o che sono vacanti nei siti reticolari che dovrebbero occupare. In alcuni cristalli il numero di difetti può essere molto piccolo, (1 %, come ad esempio nel diamante e nel quarzo ad alta purezza). Altri solidi cristallini possono essere altamente difettivi. L'importanza dei difetti risiede nell'influenza che essi esercitano sulle proprietà fisiche e chimiche dei solidi cristallini (e le ceramiche fra questi), quali la *resistenza meccanica*, la *plasticità*, la *conduttività elettrica*, il *trasporto diffusivo di massa* e la *reattività chimica*. Anche varie proprietà ottiche come quelle che danno colore o attività laser sono causate da processi di assorbimento elettronico ed emissione in corrispondenza di ioni impurezze ed altri difetti puntiformi.

Una possibile classificazione dei difetti di un cristallo può essere fatta esaminando la composizione chimica del cristallo imperfetto. In tal modo si possono riscontrare difetti stechiometrici e difetti non stechiometrici.

- Difetti **stechiometrici**: difetti che lasciano invariata la composizione stechiometrica del cristallo.
- Difetti **non stechiometrici**: difetti che variano la composizione stechiometrica del cristallo. Questo tipo di difetto è generalmente generato da processi di ossido-riduzione che causano una variazione dello stato di ossidazione del metallo/anione e di conseguenza della stechiometria del composto.

Una seconda possibile classificazione dei difetti, può essere data in base alla dimensione e posizione del difetto stesso.

- Difetti **puntiformi**: difetti che riguardano un solo atomo (*difetti di Frenkel*, *vacanze*, *atomi interstiziali* e *impurezze interstiziali e sostituzionali*).
- Difetti **lineari** o **dislocazioni**: difetti dovuti a file di atomi che non presentano la corretta coordinazione. Si generano in conseguenza di sollecitazioni meccaniche, che provocano lo slittamento di due piani cristallini. (*dislocazione a spigolo* e *dislocazione a vite*).
- Difetti di **superficie** o di **piano**: difetti in cui interi piani cristallini sono difettati (*superficie esterna* del cristallo, *bordi di grano*).

- Difetti di **volume**: difetti nella ripetitività della struttura cristallina di base (difetti di *impilamento* e *geminati*).

I difetti reticolari sono anche classificabili come difetti **ionici** e difetti **elettronici**. I primi sono difetti puntiformi che occupano posizioni atomiche reticolari. A differenza dei difetti puntiformi nei metalli, i difetti ionici possono essere elettricamente carichi. I difetti elettronici sono deviazioni dalla configurazione elettronica dello stato fondamentale di un cristallo, che si formano quando gli elettroni di valenza sono eccitati in livelli energetici superiori. Questa eccitazione può creare un elettrone nella banda di conduzione e/o una buca elettronica nella banda di valenza del cristallo. In termini di posizione spaziale, questi difetti possono essere localizzati sui siti atomici originati dalla ionizzazione dell'atomo, oppure possono essere delocalizzati su tutto il cristallo.

Di seguito verranno discussi più in dettaglio i difetti puntiformi e parzialmente le dislocazioni. Saranno poi forniti cenni sui difetti di superficie e di volume.

B. Difetti puntiformi

I difetti puntiformi hanno origine da 3 tipi di “anomalie” strutturali (vedi figura 1)

1. Difetto **interstiziale**: è caratterizzato dalla presenza di un atomo in un sito interstiziale (ottaedrico o tetraedrico) del reticolo cristallino. All'interno dell'interstizio può esserci un atomo (anione o catione) del cristallo stesso (*atomo interstiziale*), oppure un atomo di natura diversa da quelli che costituiscono il cristallo (*impurezza interstiziale*).
2. Difetto **sostituzionale**: è caratterizzato dalla presenza di un atomo estraneo in un sito reticolare, in sostituzione di un atomo del reticolo cristallino (*impurezza sostituzionale*).
3. **Vacanza**: Si definisce vacanza, l'assenza dal reticolo cristallino, di un atomo o uno ione, che non viene sostituito da altre particelle.

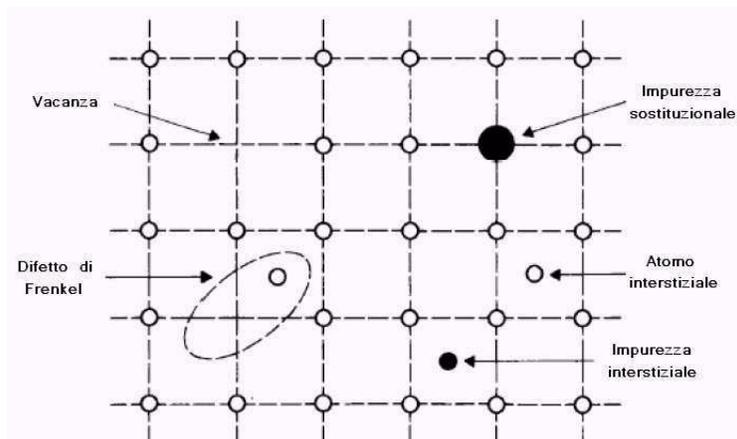


Figura 1: Rappresentazione schematica di vari tipi di difetto.

Consideriamo innanzitutto alcuni aspetti che caratterizzano la formazione dei difetti puntiformi.

- La formazione di difetti puntiformi, siano essi interstiziali, sostituzioni o vacanze, richiede la rottura di legami interatomici, un processo che avviene spendendo una certa quantità di energia (termica o di altro tipo). È pertanto naturale che l'energia per creare difetti puntiformi aumenti con la forza dei legami interatomici coinvolti e sia in genere maggiore per composti con temperatura di fusione più elevata (si noti che la temperatura di fusione dipende fondamentalmente dalle forze dei legami interatomici).

A parità di temperatura, ad esempio, la concentrazione dei difetti in MgO ($T_f = 2825$ °C) è molti ordini di grandezza inferiore rispetto agli alogenuri alcalini (NaCl, KCl, etc.) che fondono a temperature inferiori a 1000 °C.

- Un'altra semplice considerazione riguarda la disponibilità e la dimensione di siti nel cristallo atti ad ospitare difetti interstiziali. Per esempio, strutture anioniche molto compatte, come la struttura di NaCl (FCC), difficilmente ospitano difetti interstiziali anionici, mentre difetti come vacanze anioniche, vacanze cationiche ed interstizi cationici possiedono energia minore e sono in principio più facilmente realizzabili. Inoltre, nel caso di NaCl tutti i siti ottaedrici sono occupati per cui i difetti si possono localizzare solo nei siti tetraedrici più piccoli. Pertanto, in questa particolare struttura i difetti interstiziali sono poco comuni a meno che l'atomo in questione non sia molto piccolo (ad esempio, H o Li). Per contro si possono avere dei difetti di sostituzione cationica, sempre che sia rispettata l'elettroneutralità del sistema. In strutture che invece non sono a denso impacchettamento (ad esempio SiO_2), atomi interstiziali sono ospitati con più facilità.
- La localizzazione di difetti dipende anche dalla dimensione e dallo stato di ossidazione dello ione ospite. I soluti cosiddetti *aliovalenti*, il cui stato di ossidazione differisce da quello dello ione ospite, devono essere compensati mediante difetti di carica in modo da mantenere l'elettroneutralità globale del cristallo.
- La composizione chimica spesso suggerisce la presenza di certi difetti. Nei composti non stechiometrici il rapporto metallo/anione devia significativamente dal valore ideale su cui la struttura è basata, per l'esistenza di diversi stati di valenza. Gli ossidi dei metalli di transizione (NiO, FeO, Fe_2O_3 , TiO_2) ne sono esempi.
Per esempio, la wustite Fe_{1-x}O ha una struttura del tipo NaCl con una deficienza di cationi per la presenza di almeno il 5 % di Fe^{3+} .
- La conducibilità elettrica è direttamente collegata alla concentrazione di difetti elettronici. Per un cristallo che risulta elettricamente isolante, la concentrazione di elettroni liberi e di lacune elettroniche si può considerare del tutto trascurabile. Invece, in una ceramica semiconduttrice o conduttrice, gli elettroni e le lacune elettroniche sono in concentrazione maggiore e rappresentano i principali difetti (anche se la conducibilità elettrica può dipendere anche dalla mobilità degli ioni).

1. Difetti ionici intrinseci

I difetti *intrinseci* prendono il nome dal fatto che essi sono generati termicamente in un cristallo perfetto, contrariamente ai difetti *estrinseci* che sono formati con l'aggiunta di impurezze o soluti alieni al cristallo. Per questo motivo i difetti intrinseci sono anche stechiometrici.

Tutti i solidi cristallini manifestano una naturale tendenza termodinamica ad acquisire difetti intrinseci, perché questi introducono elementi di disordine in una struttura altrimenti perfetta e, quindi, ne aumentano l'entropia. L'energia libera di Gibbs, $G = H - TS$, di un solido che contiene difetti riceve contributi dall'entalpia H e dall'entropia S del campione. Poiché l'entropia è una misura del disordine del sistema, e qualunque solido in cui alcuni degli atomi non occupano i loro siti reticolari possiede entropia superiore a quella di un cristallo perfetto, ne viene che la presenza dei difetti contribuisce con un termine negativo all'energia libera di Gibbs. La formazione dei difetti è in generale un processo endotermico (nel qual caso H risulta più elevata in presenza di difetti), ma poiché $T > 0$, l'energia libera di Gibbs avrà un minimo a concentrazione dei difetti non-nulla (figura 2a) e la loro formazione sarà spontanea. Per di più, al crescere della temperatura, il minimo di G si sposta verso concentrazioni superiori di difetti (figura 2b). Il notevole aumento di entropia associato alla creazione di difetti si può ben comprendere: per un singolo difetto esiste un gran numero di posizioni che esso può occupare. Se il cristallo contiene 1 mole di cationi vi sono circa 10^{23} possibili posizioni per una vacanza. L'entropia guadagnata è detta *entropia configurazionale*. Un altro contributo minore alla variazione di entropia deriva dalla perturbazione che si verifica sull'intorno cristallino del difetto. La variazione entropica globale è più che sufficiente a compensare l'aumento di entalpia, e l'energia libera diminuisce. Se, d'altro canto, consideriamo una situazione con elevato numero di vacanze, diciamo il 10 % dei siti cationici, la

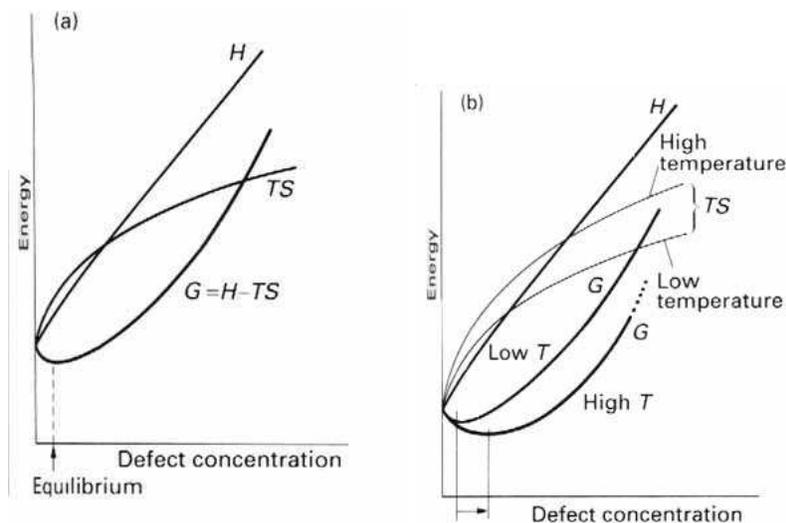


Figura 2: Energia libera (G) in funzione della concentrazione di difetti puntiformi. I contributi entalpico (H) ed entropico (TS) a G sono altresì mostrati.

variazione di entropia nell'introdurre ulteriori vacanze risulta piccola perché il cristallo è già molto disordinato in termini di siti cationici vacanti. L'energia richiesta per creare altri difetti può risultare maggiore di ogni successivo guadagno entropico e quindi un tale aumento di concentrazione difettiva diminuirebbe la stabilità termodinamica del cristallo. La grande maggioranza dei materiali reali si trova in una situazione intermedia tra questi due estremi. Esiste quindi una situazione di minimo dell'energia libera, che rappresenta la concentrazione di difetti in condizioni di equilibrio termodinamico (vedi figura 2). Benché questa sia una spiegazione molto semplificata, essa chiarisce perché i cristalli sono imperfetti. Per un dato cristallo si possono costruire curve come quella di figura 2 per ogni possibile tipo di difetto. La differenza principale tra esse consiste nella posizione del minimo dell'energia libera. Il difetto che predomina è quello che ha maggiore facilità a formarsi, cioè quello con la minore entalpia di formazione. Le considerazioni appena fatte riguardanti la termodinamica di formazione dei difetti puntiformi intrinseci saranno formalizzate in seguito con l'ausilio di concetti di meccanica statistica.

I due tipi più comuni di difetti in reticoli cristallini ionici sono i *difetti di Frenkel* e i *difetti di Schottky*. Entrambi sono difetti puntiformi intrinseci.

Il **difetto di Frenkel** deriva dallo spostamento di un atomo o di uno ione dal suo sito reticolare ad un sito interstiziale normalmente vuoto (vedi figura 3). Questo difetto produce quindi un atomo interstiziale ed una vacanza. Per questo la formazione di un difetto di Frenkel non altera la stechiometria del composto (difetto stechiometrico). Per fare un esempio, in AgCl , che possiede la struttura del salgemma, è predominante questo tipo di difetto. Un piccolo numero di ioni Ag^+ si sposta da siti ottaedrici a siti tetraedrici normalmente non occupati (difetto cationico di Frenkel). È meno comune osservare difetti anionici di Frenkel (detti anche anti-Frenkel), perché gli anioni sono in genere più grandi dei cationi e hanno quindi maggior difficoltà ad occupare un piccolo sito interstiziale a bassa coordinazione. La fluorite, CaF_2 , ha principalmente difetti anti-Frenkel, dovuti alla migrazione di ioni F^- verso siti interstiziali. La formazione di un difetto di Frenkel non aumenta il numero di siti reticolari.

Il **difetto di Schottky** è tipico di cristalli ionici ed è rappresentato dalla simultanea creazione di vacanze anioniche e cationiche (vedi figura 4). Le vacanze devono essere formate nel rapporto stechiometrico anione/catione per preservare l'elettroneutralità del cristallo. Pertanto anche la formazione di un difetto di Schottky non altera la stechiometria del composto (difetto stechiometrico). Ad esempio, in NaCl e MgO si può formare un numero intero di coppie di vacanze anioniche e cationiche, mentre in TiO_2 il difetto di Schottky consiste di 3 vacanze (una vacanza di Ti e 2 vacanze di O). Ogni volta che si forma un difetto di Schottky, il numero totale di siti reticolari aumenta di una unità stechiometrica. Le vacanze non sono distribuite in modo del tutto casuale nel cristallo. Infatti, siccome le vacanze sono

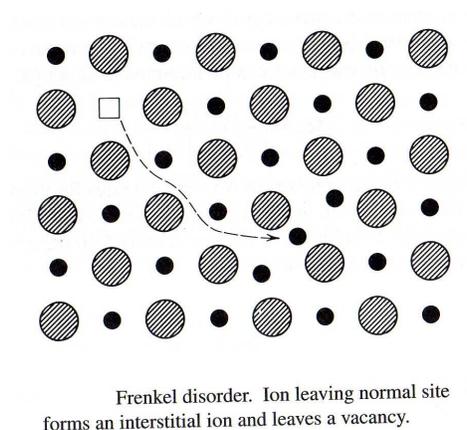


Figura 3: Rappresentazione schematica di un difetto di Frenkel. Uno iuone lascia il normale sito reticolare formando uno ione interstiziale ed una vacanza.

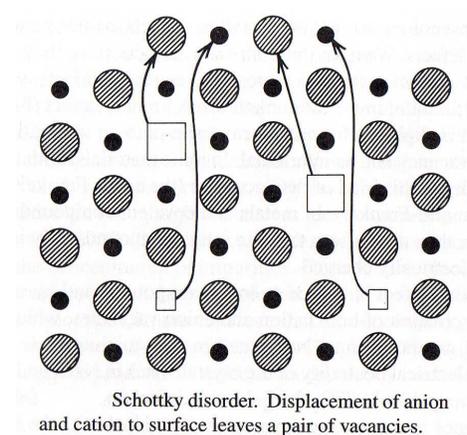


Figura 4: Rappresentazione schematica di un difetto di Schottky. Lo spostamento di un'unità stechiometrica di cationi ed anioni verso la superficie lascia un'unità stechiometrica di vacanze.

elettricamente cariche, la loro distribuzione è regolata dagli stessi effetti elettrostatici che determinano l'interazione fra cariche elettriche: vacanze anioniche e cationiche tendono ad attrarsi, mentre vacanze dello stesso tipo tendono a respingersi. Per esempio, una vacanza anionica in NaCl ha una carica netta positiva di +1 perché è circondata da 6 ioni Na, con carica positiva non totalmente compensata. Oppure si può dire che una vacanza anionica ha carica +1 perché ponendovi una carica -1 viene ripristinata l'elettroneutralità locale. Analogamente una vacanza cationica ha carica netta -1. Queste interazioni fanno sí che le vacanze si associno in coppie o in clusters.

2. Concentrazione di difetti intrinseci

In precedenza abbiamo discusso i principi di funzionamento del motore termodinamico di formazione dei difetti intrinseci da un punto qualitativo. In questo paragrafo affronteremo lo stesso argomento basandoci su argomenti di meccanica statistica di equilibrio per raggiungere un'espressione relativa alla concentrazione dei difetti intrinseci in funzione della temperatura e dell'entalpia di formazione del difetto. Per capire i fattori che determinano la concentrazione di tali difetti, consideriamo la variazione di energia libera di un cristallo perfetto formato da N cationi dovuta

alla formazione di n difetti di Frenkel (la natura dei difetti, sia essa cationica o anionica, non cambia la sostanza del ragionamento). Si indichi con G_0 l'energia libera del cristallo perfetto e con Δg l'energia libera di formazione di un singolo difetto (catione interstiziale + vacanza cationica):

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s \quad (1)$$

dove Δh e Δs sono rispettivamente l'entalpia e l'entropia di formazione del singolo difetto (interstizio più vacanza). *Assumiamo che lo ione interstiziale e la vacanza non interagiscano.* In tal caso la formazione di un difetto di Frenkel non dipende dalla posizione reciproca degli ioni interstiziali e delle vacanze e Δg sarà lo stesso per ogni difetto aggiuntivo che si forma nel cristallo. È importante notare che questa è un'approssimazione tanto più valida quanto più bassa è la concentrazione dei difetti.

Si consideri adesso l'espressione dell'entropia in funzione del numero di complessioni Ω del sistema (legge di Boltzmann):

$$S = k \ln \Omega \quad (2)$$

dove k è la costante di Boltzmann. Il numero di complessioni corrisponde al numero di possibili stati distinguibili a cui il sistema può accedere. Alla temperatura dello zero assoluto esiste una sola complessione (cristallo perfetto) e l'entropia è nulla. Ad alta temperatura le vibrazioni atomiche generano un numero molto elevato di stati e l'entropia è positiva. Per semplificare il ragionamento, supponiamo di avere solo gradi di libertà traslazionali (come nel caso di cristalli atomici) e che il volume V disponibile ad un certo atomo per compiere il proprio moto vibrazionale non si sovrapponga a quello di altri atomi. Nell'ipotetico caso in cui solo un atomo vibri attorno alla sua posizione di equilibrio, il numero di complessioni è proporzionale a V . Nel caso in cui tutti gli atomi del cristallo vibrino attorno alle proprie posizioni di equilibrio, il numero di complessioni sarà proporzionale al prodotto dei volumi di tutti gli N atomi:

$$\Omega_0 = a V^N \quad (3)$$

dove a è una costante di proporzionalità. Questo accadrebbe nel caso di completa assenza di difetti. In presenza di un difetto di Frenkel, Ω cambia in ragione della variazione del volume disponibile per le vibrazioni atomiche:

$$\Omega_f = a V^{N-u} V_1 V_2 \cdots V_u \quad (4)$$

dove V_1, V_2, \dots, V_u sono i volumi degli atomi le cui vibrazioni sono perturbate dalla presenza dell'atomo interstiziale e della vacanza (fra gli u atomi è incluso l'atomo interstiziale stesso), mentre gli altri $N - u$ atomi mantengono inalterato il loro volume di vibrazione V . In base alla legge di Boltzmann (eq. 2), la variazione di entropia per la formazione di un difetto di Frenkel è

$$\Delta s = k \ln \Omega_f - k \ln \Omega_0 = k \ln \left(\frac{V_1 V_2 \cdots V_u}{V^u} \right) \quad (5)$$

Come si può notare, l'argomento del logaritmo contiene il rapporto di u termini sia al numeratore che al denominatore. Se i volumi di vibrazione sono debolmente perturbati dall'instaurazione del difetto (questo è ciò che accade tipicamente), tale rapporto può essere approssimato ad 1. Questo implica che il contributo predominante all'energia libera di formazione di un difetto di Frenkel (eq. 1) è quello entalpico. A questo punto si può scrivere l'energia libera del cristallo dopo la formazione di n difetti di Frenkel come:

$$G = G_0 + n \Delta g = G_0 + n \Delta h \quad (6)$$

La precedente equazione non è comunque completa perché, nel caso di un cristallo con difetti, il numero di complessioni del sistema non dipende solo dai moti vibrazionali, ma anche dalla possibilità di creare stati diversi variando la disposizione dei siti interstiziali occupati e delle vacanze. Ciò che ancora manca è la variazione di *entropia configurazionale*, ΔS_c . Considerando questo contributo, l'energia libera del cristallo diventa

$$G = G_0 + n \Delta h - T \Delta S_c \quad (7)$$

Il problema adesso è quello di determinare ΔS_c valutando il numero di complessioni possibili ed applicando l'eq. 2. Sia n_i il numero di siti interstiziali occupati e n_v il numero di vacanze create. Se Ω_i e Ω_v sono i numeri di complessioni relative agli ioni interstiziali e alle vacanze, il numero totale di complessioni è $\Omega = \Omega_i \Omega_v$. Si veda prima Ω_i . Per una specifica complessione delle vacanze dobbiamo disporre n_i cationi interstiziali. Il primo catione potrà essere disposto in N siti interstiziali (per semplicità assumiamo che il numero di siti interstiziali non occupati nel cristallo perfetto corrisponda al numero di siti reticolari cationici N); il secondo potrà essere disposto in $N - 1$ siti interstiziali; il terzo in $N - 2$ siti interstiziali e così via fino al n_i -esimo che potrà essere disposto in $N - n_i + 1$ siti interstiziali. Il numero di complessioni generate nell'ipotesi che i cationi siano particelle distinguibili è:

$$\Omega_i = N (N - 1) (N - 2) \cdots (N - n_i + 1) \quad (8)$$

Moltiplicando e dividendo l'eq. 8 per $(N - n_i)!$ si ottiene

$$\Omega_i = \frac{N!}{(N - n_i)!} \quad (9)$$

Si noti tuttavia che l'equazione precedente introduce ridondanze che derivano dal fatto che i cationi sono particelle indistinguibili. Questo significa che lo scambio di due qualsiasi cationi interstiziali non porta ad una nuova complessione. Quindi per ogni configurazione dei siti interstiziali occupati, l'eq. 9 introduce tante complessioni equivalenti pari al numero di permutazioni fra gli n_i cationi interstiziali, ossia

$$\Omega_i = n. \text{ configurazioni siti interstiziali} \times n. \text{ permutazioni cationi interstiziali} \quad (10)$$

Questa equazione implica che le ridondanze possono essere eliminate dividendo Ω_i per il numero di permutazioni dei cationi interstiziali che corrisponde a $n_i!$:

$$\Omega_i = \frac{N!}{(N - n_i)! n_i!} \quad (11)$$

Per il numero di complessioni dovute alle vacanze, Ω_v , vale un discorso del tutto analogo.

$$\Omega_v = \frac{N!}{(N - n_v)! n_v!} \quad (12)$$

Considerando la natura di un difetto di Frenkel si ha: $n_i = n_v = n$. Pertanto

$$\Omega = \Omega_i \Omega_v = \frac{N!}{(N - n_i)! n_i!} \frac{N!}{(N - n_v)! n_v!} = \left[\frac{N!}{(N - n)! n!} \right]^2 \quad n. \text{ complessioni per difetti di Frenkel} \quad (13)$$

Il ragionamento appena fatto può essere esteso facilmente ad un cristallo con stechiometria $A_x B_y$ contenente solo difetti di Schottky, ottenendo

$$\Omega = (\Omega_v)_A (\Omega_v)_B = \frac{N_A!}{(N_A - n_A)! n_A!} \frac{N_B!}{(N_B - n_B)! n_B!} \quad (14)$$

dove N_A è il numero di siti reticolari della specie A, N_B è il numero di siti reticolari della specie B, n_A è il numero di vacanze della specie A e n_B è il numero di vacanze della specie B. Data la stechiometria del composto si può scrivere $N_A = xN$ e $N_B = yN$, dove N è il numero di unità stechiometriche del composto contenute nel cristallo. Secondo la natura del difetto di Schottky si ha $n_A = xn$ e $n_B = yn$, dove n è il numero di difetti di Schottky presenti. L'eq. 14 può così essere riscritta come

$$\Omega = \frac{(xN)!}{(xN - xn)! (xn)!} \frac{(yN)!}{(yN - yn)! (yn)!} \quad n. \text{ complessioni per difetti di Schottky} \quad (15)$$

Nel caso particolare di cristalli con formula stechiometrica AB (cioè $x = y = 1$), il numero di complessioni di un sistema con difetti di Schottky corrisponde a quello di un sistema con difetti di Frenkel.

Torniamo adesso ad un sistema con difetti di Frenkel. La variazione di entropia configurazionale rispetto ad un cristallo perfetto si determina sostituendo l'eq. 13 nell'eq. 2 (si noti che l'entropia configurazionale di un cristallo perfetto è zero in quanto $\Omega = 1$)

$$\Delta S_c = 2k \ln \left(\frac{N!}{(N-n)! n!} \right) = 2k [\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!] \quad (16)$$

Nelle condizioni in cui $N \gg 1$, $n \gg 1$ e $N \gg n$ (quest'ultima vale nel caso di piccole concentrazioni di difetti rispetto al numero di siti reticolari), è possibile applicare l'approssimazione di Stirling, $\ln N! = N \ln N - N$, ai 3 logaritmi:

$$\Delta S_c = 2k \left[N \ln \left(\frac{N}{N-n} \right) + n \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) \right] \quad (17)$$

Sostituendo l'equazione precedente nell'espressione dell'energia libera del cristallo (eq. 6) si ottiene

$$G = G_0 + n \Delta h - 2kT \left[N \ln \left(\frac{N}{N-n} \right) + n \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) \right] \quad (18)$$

Il numero di difetti all'equilibrio si trova minimizzando G rispetto ad n : $(\partial G / \partial n)_{T,p} = 0$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \Delta h - 2kT \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) = 0 \quad (19)$$

La derivata seconda rispetto a n , $(\partial^2 G / \partial n^2)_{T,p} = 2kT n / (N-n) > 0$, conferma che l'energia libera assume un valore minimo. Dall'eq. 19 si ottiene la concentrazione dei difetti in termini di frazione molare rispetto ai siti reticolari cationici

$$\boxed{\frac{n}{N} = \left[1 + \exp \left(\frac{\Delta h}{2kT} \right) \right]^{-1} \simeq \exp \left(-\frac{\Delta h}{2kT} \right) \quad \text{Difetto di Frenkel}} \quad (20)$$

L'approssimazione nella precedente equazione deriva dal fatto che $N - n \simeq N$. È facile dimostrare che nel caso di un difetto di Schottky la concentrazione dei difetti (unità stechiometriche di difetti di Schottky) in termini di frazione molari rispetto al numero di unità stechiometriche di composto è

$$\boxed{\frac{n}{N} = \left[1 + \exp \left(\frac{\Delta h}{(x+y)kT} \right) \right]^{-1} \simeq \exp \left(-\frac{\Delta h}{(x+y)kT} \right) \quad \text{Difetto di Schottky}} \quad (21)$$

Naturalmente nelle 2 precedenti equazioni i termini Δh si riferiscono all'entalpia di formazione del difetto corrispondente. Una volta noto n è possibile trovare l'energia libera di un cristallo "difettoso" rispetto al cristallo di formazione, $G - G_0$ (eq. 18) e l'entropia configurazionale (eq. 17).

Le eq. 20 e 21 rendono conto del fatto che la concentrazione dei difetti intrinseci è tanto più bassa quanto maggiore è l'entalpia di formazione del singolo difetto. Inoltre tali difetti aumentano con l'aumentare della temperatura.

110 Chapter 2 / Defects in Ceramics

fects, that is, the impurity concentration, is much greater than the intrinsic defect concentration in MgO. As a result, "intrinsic" NaCl can in practice be achieved rather easily, whereas all presently available MgO is likely to be extrinsic at all temperatures up to the melting point.

Units for Defect Concentration. A variety of units are used in the description of defect concentrations, and it is useful to know how to translate between them. The two most common systems of units are the number fraction relative to a particular atom, and the number of defects per unit volume. The concentration n/N discussed above represents the number fraction of defects n relative to the number of possible sites N . This fraction could be expressed in concentration units of atomic fraction (in an elemental solid), cation fraction, or mole fraction. For a compound of 1:1 stoichiometry, the cation fraction, anion fraction, and mole fraction are all equivalent; for other stoichiometries the translation is a simple numerical factor. Frequently the number fractions are expressed as part-per-million (ppm) units, where a fraction of 10^{-6} is 1 ppm. Note that trace chemical analyses are often reported in units of *weight* ppm or weight percent instead.

Defect concentration units of number per unit volume (e.g., no./cm³ or cm⁻³) are also commonly used, especially in the discussion of electrical properties. The density of atoms in solids is $\sim 10^{23}$ cm⁻³, so a 1 ppm concentration is $\sim 10^{17}$ cm⁻³. An exact conversion from mole fraction to number per unit volume requires knowing the molecular weight (MW) and density (ρ) of the compound in question; the number of formula units per unit volume is

$$\frac{N_a \text{ (no./mole)} \cdot \rho \text{ (g/cm}^3\text{)}}{MW \text{ (g/mole)}}$$

where N_a is Avogadro's number (6.02×10^{23} mole⁻¹). In this and the following chapter, we will use units of both mole fraction and no./cm³, whichever is the more convenient, reflecting common usage in the published literature.

SPECIAL TOPIC 2.1

KRÖGER-VINK NOTATION

A standard notation used for the description of defects in ionic materials is *Kröger-Vink* notation, in which a defect is described by three parts. The main body of the notation identifies whether the defect is a vacancy "V," or an ion such as "Mg." The *subscript* denotes the site that the defect occupies, either the normal atom sites of the host lattice or an interstitial site "i." The *superscript* identifies the *effective charge* (or *relative charge*) of the defect relative to the perfect crystal lattice. For this part of the notation, dots (·) represent positive effective charges, dashes (˘) represent negative charge, and x's are sometimes used to show neutrality. Let's illustrate with some examples:

V_{Mg}'' is a vacant magnesium site; V stands for vacancy, the subscript Mg shows that it occupies what is normally a magnesium site, and, the superscript '' shows that the vacancy has a doubly negative charge relative to the perfect lattice, as there is the *absence* of an Mg^{2+} ion.

Al_i''' is an interstitial aluminum ion. The subscript i denotes that the aluminum is interstitial, and the superscript ''' shows that the normally unoccupied interstitial site now has an excess +3 charge due to the Al^{3+} ion.

Some atoms can accept more than one valence state. This is especially common for the transition metal ions. It is therefore possible to have several distinctly different defects for a particular element on a given site with different "ionization" or "oxidation" states. Iron substituted for Mg^{2+} in MgO can be Fe_{Mg}^x (an Fe^{2+} ion) or $\text{Fe}_{\text{Mg}}^\cdot$ (if it is Fe^{3+}). In FeO , where the iron oxidation state is predominantly 2+, trivalent iron can also be described as a positive defect, $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\cdot$.

Clustered defects or *defect associates* are denoted with parentheses that group together the defects that are bound to one another by electrostatic attraction. The net effective charge of the associate is shown with superscripts. For instance, $(V_{\text{Na}}' - V_{\text{Cl}}^\cdot)^x$ is a clustered pair consisting of one sodium vacancy and one chlorine vacancy, which together are electrically neutral. $(\text{Al}_{\text{Mg}}^\cdot - V_{\text{Mg}}'')$ is a substitutional aluminum solute (in MgO) bound to a magnesium vacancy. This type of defect is sometimes called a "dimer." The associate $(\text{Al}_{\text{Mg}}^\cdot - V_{\text{Mg}}'' - \text{Al}_{\text{Mg}}^\cdot)^x$ or "trimer" is a cluster of three defects. This notation generally pertains to defects that occupy neighboring sites, since defects of further separation are not as strongly bound.

The *concentration* of defects is denoted by square brackets, for example $[V_{\text{Mg}}'']$, $[\text{Al}_{\text{Mg}}^\cdot]$ and $[(V_{\text{Na}}' - V_{\text{Cl}}^\cdot)^x]$. A shorthand often used for the concentration of electrons and holes, $[e^\cdot]$ and $[h^\cdot]$, is n and p , respectively.

Finally, in Kröger-Vink notation we always define defects relative to a "perfect" crystal. For complex ceramics with multiple cations distributed over more than one type of site, such as the spinels (which can have a normal, inverse, or random cation distribution, see Chapter 1), the choice of this reference state can be somewhat arbitrary. Nonetheless, defect chemical notation and the principles discussed herein can be applied as long as the reference system is self-consistent throughout.

Defect Chemical Reactions

We showed previously from a statistical thermodynamic viewpoint how defect concentrations depend on their formation energies and temperature. An equivalent way to view the formation of defects is as a chemical reaction, for which there

112 Chapter 2 / Defects in Ceramics

is an equilibrium constant which is governed by the law of mass action. For example, the Schottky reactions for NaCl and MgO, respectively, can be written using Kröger-Vink notation as:



and



where null (sometimes “nil”) indicates the creation of defects from a perfect lattice. The respective mass-action equilibrium constants are:

$$K_s = [V'_{\text{Na}}][V_{\text{Cl}}] \quad (2.12)$$

and

$$K_s = [V''_{\text{Mg}}][V_{\text{O}}] \quad (2.13)$$

The brackets denote concentration, usually given in mole fraction (equivalent to n_v/N). Writing the equilibrium constant as the product of concentrations implies that the thermodynamic activity of each defect D is equal to its concentration, $a_D = [D]$.³ The free energy for each of these “quasichemical” reactions is simply the Schottky formation energy, and the equilibrium constant is given by:

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta g_s}{kT}\right) \quad (2.14)$$

Notice that the equilibrium constant is a function of temperature only. This dictates that the product of the cation and anion vacancy concentrations (Eqs. 2.12 and 2.13) is a constant at fixed temperature. Furthermore, when only the intrinsic defects are present, the concentration of anion and cation vacancies must be equal for charge neutrality, and so we obtain

$$[V'_{\text{Na}}] = [V_{\text{Cl}}] = \exp\left(-\frac{\Delta g_s}{2kT}\right) \quad (2.15)$$

which is the same result as in Eq. 2.9.

Defect chemical reactions such as Eqs. 2.10 and 2.11 are written for the formation of defects within a solid and must obey *mass*, *site*, and *charge* balance. In this

³ This assumption, namely that we have an ideal solution, is usually good for dilute solutions ($\ll 1\%$) and sometimes applies for surprisingly concentrated solutions as well. It fails when interactions between defects become significant. When this is the case, activities should be used in place of concentrations. This has the effect of introducing activity coefficients γ into the equilibrium constants. For instance, Eq. 2.13 becomes $K_s = \gamma_{V_{\text{Mg}}} [V''_{\text{Mg}}] \gamma_{V_{\text{O}}} [V_{\text{O}}]$. One method of evaluating these activity coefficients is to use the *Debye-Huckel* theory of electrolytes, discussed briefly in 2.3 and also in references listed at the end of the chapter.

respect they differ somewhat from ordinary chemical reactions, which must obey only mass and charge balance. (Defect chemical reactions are sometimes referred to as *quasichemical* reactions.) Mass balance simply means that a chemical reaction cannot create or lose mass. In defect chemistry, we may also write balanced reactions involving defects without mass, as in the Schottky reactions of Eqs. 2.10 and 2.11. Site balance means that the *ratio* of cation to anion sites of the crystal must be preserved, although the total number of sites can be increased or decreased. For instance, in Eqs. 2.10 and 2.11, vacancies are formed in the stoichiometric ratios. And, in order to ensure charge balance under the Kröger-Vink notation system we verify that the total *effective charge* is balanced.

As examples of site balance, consider the Schottky reactions for Al_2O_3 and BaTiO_3 . Cation and anion vacancies must be formed in the stoichiometric ratios, and if so, we find that the effective charges are automatically balanced :



The Frenkel reaction (Fig. 2.9), written in Kröger-Vink notation for the system AgCl (in which this intrinsic mechanism is dominant) is



Site balance is maintained here since the formation of interstitials does not create new crystal sites, but rather occupies pre-existing ones. Mass and charge are also automatically balanced.

We may write all processes involving defect formation or reaction in a crystal as defect chemical reactions. And, as long as mass, site, and charge balance are obeyed, the reaction is formally "correct," no matter how improbable or high in formation energy. Like liquid and gas-phase chemical equilibria, many conceivable defect chemical reactions can simultaneously take place in a solid, even though the relative rates of reaction may differ by many orders of magnitude. It is the most probable reactions that are of greatest interest, and of which there are fortunately only a few that usually need to be considered. In addition to the formation of intrinsic defects, reactions of particular interest include the incorporation of solutes, formation of intrinsic *electronic* defects, oxidation and reduction, and defect association and precipitation. We now discuss some of these processes as further examples of defect chemical reactions.

Solute Incorporation. Solutes may enter solid solution in crystals as either substitutional or interstitial species. A simple example of a substitutional solute is NiO in MgO; the two form a complete solid solution (see Fig. 4.2). The defect chemical reaction for the dissolution of NiO in MgO is



and involves no charged species.

5. Difetti ionici estrinseci

I difetti estrinseci sono dovuti all'introduzione di atomi estranei alla stechiometria del cristallo nei siti interstiziali, oppure nei siti reticolari in sostituzione degli atomi "originali" del cristallo. Questa introduzione può avvenire contestualmente alla formazione di vacanze anioniche o cationiche, la cui formazione è regolata dalla necessità di mantenere l'elettroneutralità del cristallo. Al contrario dei difetti intrinseci, la concentrazione dei difetti estrinseci non dipende dalla temperatura. Essi sono pertanto importanti a basse temperature (alle quali i difetti intrinseci sono trascurabili) o nei solidi in cui i difetti intrinseci sono sfavoriti per l'elevata entalpia di formazione. Ad esempio, l'entalpia di formazione di un difetto di Schottky in MgO è circa 7.7 eV il che rende i difetti estrinseci dovuti ad impurezze da cationi aliovalenti la principale fonte di difetti.

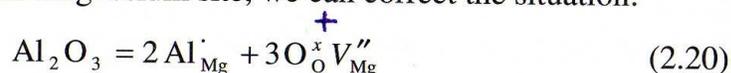
I difetti estrinseci possono essere originati da impurezze aliovalenti, per cui alcuni ioni nel reticolo vengono sostituiti da ioni con diverso stato di ossidazione (carica). Nel bilanciamento delle cariche si generano vacanze, sia positive che negative.

Aliovalent solutes greater or lesser in valence than the host on the other hand, must be charge-compensated in solid solution. This can occur by the formation of additional ionic defects or by liberating electrons and holes. The former is termed ionic compensation; the latter electronic compensation. The two types of compensation are related by oxidation/reduction equilibria, as discussed later with respect to electronic disorder (cf. Eqs. 2.54 and 2.55). Here we will introduce ionic compensation mechanisms.

Consider the dissolution of Al_2O_3 in MgO . Based on the similarity in ionic radii between Al^{3+} and Mg^{2+} in six-fold coordination (see Table 1.2) we may presume that the aluminum will substitute for magnesium. The oxygen ions are likely to occupy additional oxygen lattice sites. We at this point have



which accounts for all of the mass involved. However, we have satisfied neither site nor charge balance. The basis crystal for this solid solution is MgO , which has a 1:1 cation-anion stoichiometry, yet we have just created a 2:3 site ratio. By adding an additional vacant magnesium site, we can correct the situation:



and at the same time satisfy charge balance. (One can also think of Eq. 2.20 as the extension of the crystal by three MgO formula units, in which two of the three new magnesium sites are occupied by aluminum and one is vacant.)

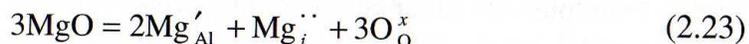
As a third example, consider the incorporation of MgO into Al_2O_3 . In this instance, the Mg ions may enter the solid solution substitutionally or interstitially; it is not exactly clear which is the lower energy option. If it is substitutional, a possible reaction is



and if it is interstitial, we can write:



A third possibility is that magnesium is *self-compensating* and forms both the interstitial and substitutional defect:



The reader should confirm that mass, site, and charge balance is maintained in each of these instances. Eqs. 2.21-2.23 are *limiting cases*, however, and if the respective energies are similar, no single one will be the dominant mechanism of incorporation. In analogy to chemical equilibria, Eqs. 2.21-2.23 represent chemical reactions that are simultaneously in equilibrium. Experimental data and calculations of the relative energies for these incorporation mechanisms suggest that at high temperatures magnesium is self-compensated (Eq. 2.23) to a large extent,

but that some minor compensation by cation vacancies or oxygen interstitials also exists. That is, the net incorporation reaction can be considered to be mostly reaction 2.23, plus some fraction of reactions 2.21 or 2.22.

Using these examples, we also emphasize that the free energy of solution for aliovalent solutes also includes the formation energy of the charge-compensating defects. Although Mg^{2+} and Al^{3+} are relatively close in ionic size, and can exchange for one another with little energy expenditure when both are present in a spinel (see Chapter 1), the energy of forming vacancies and interstitials constitutes a large fraction of the total energy for incorporation according to mechanisms such as 2.20–2.23.

Electrons, Holes, and Defect Ionization. In Kröger-Vink notation, free electrons and electron holes do not themselves occupy lattice sites. The process of forming intrinsic electron-hole pairs is excitation across the bandgap, which can be written as the “intrinsic electronic” reaction:



and for which the formation energy is the band gap of the material. An equilibrium constant may also be written for this reaction. The quantitative evaluation of electron and hole concentrations is discussed later.

When electrons and holes are tightly bound to an ion, or otherwise localized (“trapped”) at a lattice site, the whole is considered to be one ionic defect. Thus the valence state of defects such as vacancies and interstitials can vary, in analogy to the valence of a transition metal ion (Fe_{Mg}^x , $\text{Fe}_{\text{Mg}}^\cdot$). For instance, an oxygen vacancy can in principle take on different valence states ($V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, V_{O}^\cdot , V_{O}^x), as can cation interstitials (for instance, $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ and Zn_i^\cdot in the wurtzite structure compound ZnO). At a given temperature, one valence state is often much more prevalent than the others. Changes in valence take place via ionization reactions such as:



or:



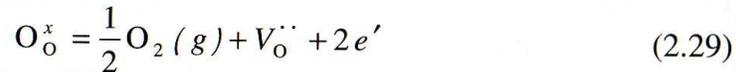
for which equilibrium constants can be written:

$$K_1 = \frac{[V_{\text{O}}^\cdot]}{[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]n} = \exp\left(-\frac{\Delta g_1}{kT}\right) \quad (2.27)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}]}{[\text{Zn}_i^\cdot]p} = \exp\left(-\frac{\Delta g_2}{kT}\right) \quad (2.28)$$

The energies for these reactions Δg_1 , Δg_2 are effectively the ionization energies of the defect.

Oxidation and Reduction Reactions. Equilibration of ionic solids with an ambient gas that is also a constituent of the solid plays an important role in determining defect structure. We may think of the ambient gas (e.g., oxygen, or a halogen, or metal vapor) as another type of solute species. For example, the reduction of an oxide can be written as the removal of oxygen to the gas phase leaving behind oxygen vacancies:

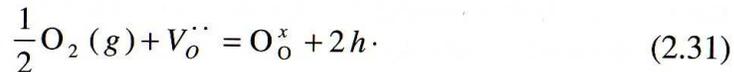


Note that the two electrons that were associated with the O^{2-} ion are liberated within the solid. The equilibrium constant for this reaction is:

$$K_R = n^2 [V_\text{O}^{\cdot\cdot}] P_{\text{O}_2}^{1/2} = K_R^0 \exp\left(-\frac{\Delta g_R}{kT}\right) \quad (2.30)$$

where the oxygen partial pressure is equivalent to oxygen activity, K_R^0 is a constant, and Δg_R is the free energy of reduction. The concentration of oxygen ions on their proper sites, $[\text{O}_\text{O}^\times]$, has been left out of the denominator in this expression since it is essentially unity (that is, the concentration of vacancies is assumed dilute).

Oxidation can be written as the consumption of oxygen vacancies:

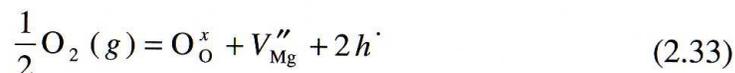


for which the equilibrium constant is:

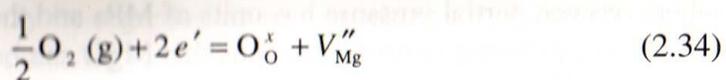
$$K_O = \frac{p^2}{[V_\text{O}^{\cdot\cdot}] P_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_O^0 \exp\left(-\frac{\Delta g_O}{kT}\right) \quad (2.32)$$

It is important to note that since oxidation and reduction are the same thermodynamic process simply reversed, the reactions that we write to describe them are *not independent*. Examining the reduction reaction (Eq. 2.29) and the intrinsic electronic defect equilibrium (Eq. 2.24), we find that a combination of the two yields the oxidation reaction (Eq. 2.31). The equilibrium constants in Eqs. 2.30 and 2.32 are also not unitless. Typically, the units will reflect whichever pressure and concentration units are in use. Oxygen partial pressure is frequently given in atmospheres (atm) or megapascals (MPa), while the defect concentrations are either in no./cm^3 or in mole fraction.

There are a number of ways of writing the oxidation and reduction reactions, which we may choose for convenience in order to show the formation or removal of particular defects. This is illustrated for MgO by the following reactions, each of which shows the formation of cation vacancies upon oxidation. One is



obtained by adding the Schottky reaction to Eq. 2.31. Another is



obtained from the previous reaction by adding twice the intrinsic electronic reaction. These schemes (Eqs. 2.29–2.34) are simply alternative representations of the chemical process of oxidation, written to include a particular defect type. It is usually convenient (and less confusing) to choose just one representation that includes the prevailing defects in the system. In some systems where the metal has a significant vapor pressure it may be useful to write the oxidation/reduction reaction as the equilibration of the solid with the metal vapor rather than the anion vapor. This is also strictly a matter of convenience, for the two can be directly coupled by a third reaction representing formation of the compound from its vapors.

2.2 SIMULTANEOUS DEFECT EQUILIBRIA: THE BROUWER DIAGRAM

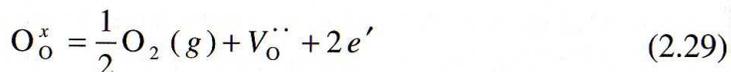
We have now discussed a wide variety of individual defect reactions that can occur in a solid. Let us consider the net effect when all of these reactions take place simultaneously! Since any one defect can participate in a number of defect reactions, in a real system multiple defect equilibria will occur. In order to determine the defect concentrations, we must simultaneously solve a number of defect reactions. In principle, the number of defect reactions that can be written for any system is nearly limitless; to account for all of them would appear to be a daunting task. Fortunately, the number of defects that must be included for an adequate description of defect-related properties in a system is usually small. Which defects are important? The majority defects are always important; but in addition, certain minority defects may have direct relevance to a property of interest, such as the electrical conductivity. For example, in large bandgap materials where ionic defects are in the majority, electrons and holes may nonetheless determine electrical conductivity. Conversely, in a small bandgap compound where electronic defects dominate, minority ionic defects remain important for diffusional processes.

Most often we are interested in the variation of defect concentrations with temperature, solute concentration, and ambient gas activity (usually P_{O_2}). The defect formation reactions of interest will generally include those for:

1. Predominant intrinsic ionic defects (Schottky or Frenkel).
2. Intrinsic electronic defects.
3. Oxidation and reduction.
4. Incorporation of any significant solutes or impurities.

These reactions will involve a total of N defects, the concentrations of which are N variables to be solved for. If we are careful to write only independent reactions, one finds that the equilibrium constants for the above reactions always result in $(N-1)$ independent equations.

Using intrinsic MgO as an example, there are four defects of interest V_{Mg}'' , $V_O^{\cdot\cdot}$, e' and h^{\cdot} , for which the relevant defect-forming reactions are:



with the respective equilibrium constants:

$$K_s = [V_{Mg}''][V_O^{\cdot\cdot}] \quad (2.13)$$

$$K_i = np \quad (2.44)$$

$$K_R = n^2 [V_O^{\cdot\cdot}] P_{O_2}^{1/2} \quad (2.30)$$

2.2 Simultaneous Defect Equilibria: The Brouwer Diagram 137

In order to solve for all defect concentrations, one additional equation is always necessary. This is provided by the requirement of bulk electrical neutrality. In the *electroneutrality condition* each defect contributes a charge equal to its concentration times the effective charge per defect. In the current example this is:

$$2[V_{Mg}''] + n = 2[V_O^{\cdot\cdot}] + p \quad (2.57)$$

The system of equations can now be solved to give the concentration of each defect at any temperature and P_{O_2} of interest, provided that the equilibrium constants, which are the parameters that characterize the thermodynamics of defect formation, are known. Note that neutral defects are not included in the electroneutrality condition. Their concentrations can nonetheless vary with temperature, solute concentration, and oxygen pressure through ionization and association reactions involving charged defects.

C. Difetti lineari o dislocazioni

Le dislocazioni sono file di atomi che non presentano la corretta coordinazione. Esse si generano in conseguenza di sollecitazioni meccaniche che provocano lo slittamento di due piani cristallini oppure da una sua crescita anomala del cristallo. Esistono due tipi principali di dislocazioni: a *spigolo* e a *vite*.

1. Dislocazione a spigolo

Supponiamo che la fig. 5 rappresenti la sezione di un cristallo cubico le cui superfici superiore e inferiore siano sottoposte a una sollecitazione τ e nel quale la linea MN indichi la traccia di un possibile piano di scorrimento. Supponiamo

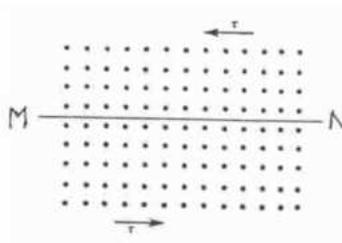


Figura 5: Sezione di un cristallo cubico le cui superfici superiore e inferiore sono sottoposte a una sollecitazione τ

poi che, in conseguenza della applicazione della sollecitazione, i piani cristallografici assumano la disposizione indicata in fig. 6, cioè che la parte superiore destra si sia spostata di una distanza interatomica verso sinistra. Nella figura compare la traccia di un mezzo piano verticale ab sopra il piano di scorrimento e, sulla destra, la traccia, sotto il piano di scorrimento, di un mezzo piano verticale cd . Il reticolo risulta fortemente distorto all'intersezione fra il mezzo piano ab e il piano di scorrimento. Lo stesso fenomeno è rappresentato tridimensionalmente in fig. 7. Il bordo inferiore del piano ab viene chiamato dislocazione a spigolo; questo attraversa il cristallo in tutta la sua profondità e delimita,

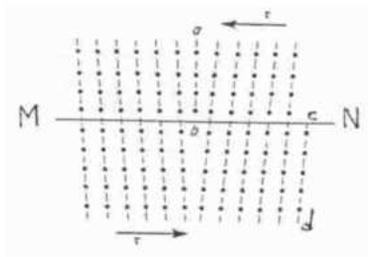


Figura 6: Dislocazione a spigolo.

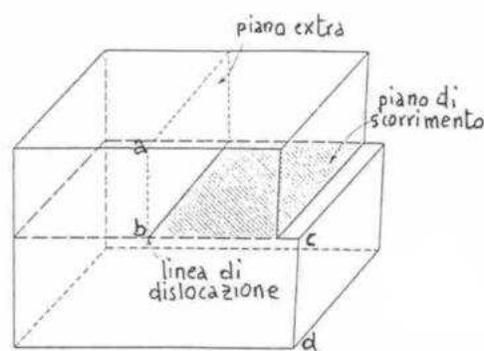


Figura 7: Dislocazione a spigolo.

nel piano di scorrimento, la porzione del piano che stata deformata (zona tratteggiata) da quella che non ha subito deformazione. In una dislocazione a spigolo, la parte del cristallo che si trova dalla parte del piano di scorrimento in cui si trova il semipiano aggiuntivo è in uno stato di compressione, mentre quella che si trova dalla parte opposta è in uno stato di tensione. Se al cristallo viene applicato un sufficiente carico di taglio, una dislocazione iniziale può muoversi secondo quanto indicato in fig. 8, lungo il piano di scorrimento con il risultato finale di allungare il cristallo di una distanza atomica. Lo spostamento della dislocazione richiede solo un piccolo riassetamento degli atomi in

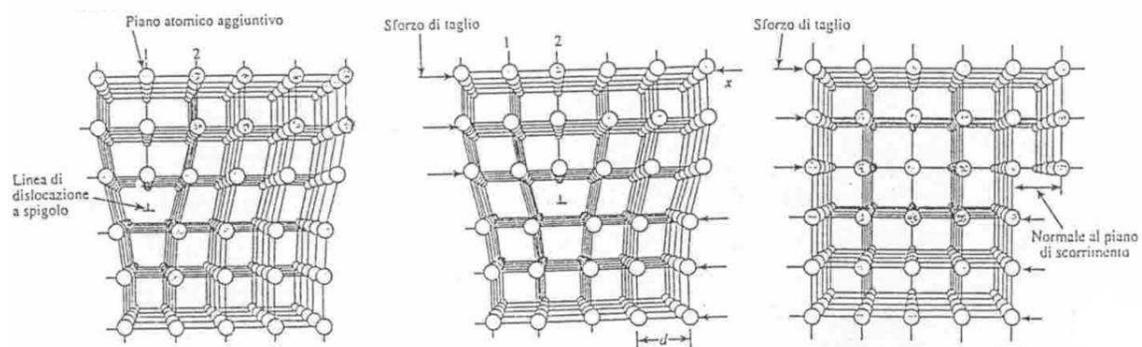


Figura 8: Migrazione di una dislocazione a spigolo.

vicinanza del piano extra e necessiterà pertanto solo di una modesta sollecitazione. Molte migliaia di dislocazioni possono contemporaneamente muoversi nello stesso senso lungo il piano di scorrimento sommando i propri effetti e

producendo infine sulla superficie del cristallo una linea di scorrimento visibile.

Vettore di Burgers di una dislocazione a spigolo

Prendiamo in esame la fig. 9 nella quale è rappresentata la sezione di un cristallo perfetto e di un cristallo contenente una dislocazione a spigolo. In entrambi gli schemi è tracciato un circuito antiorario che, nel caso del cristallo perfetto,

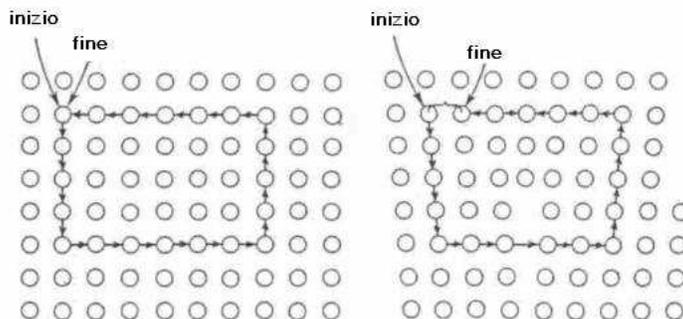


Figura 9: Vettore di Burgers di una dislocazione a spigolo.

ha il punto iniziale coincidente con quello finale, mentre nell'altro caso ciò non si verifica. Il vettore \mathbf{b} che unisce il punto iniziale con quello finale viene chiamato vettore di Burgers della dislocazione. Secondo questa definizione in una dislocazione a spigolo la dislocazione è perpendicolare al suo vettore di Burgers e si muove, nel suo piano di scorrimento, nella direzione del vettore di Burgers. La lunghezza del vettore di Burgers è di solito uguale alla distanza fra due piani paralleli del reticolo (distanza unitaria). Il suo modulo può assumere solo valori discreti determinati dalla struttura cristallina. Esistono anche dislocazioni con \mathbf{b} maggiore della distanza unitaria, ma sono instabili e tendono a decomporsi in due o più dislocazioni unitarie.

2. Dislocazione a vite

In fig. 10 è schematizzata una dislocazione a vite. La parte superiore anteriore del cristallo è stata spostata di

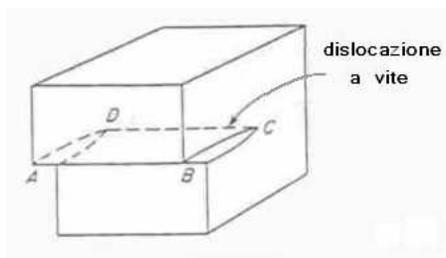


Figura 10: Dislocazione a vite.

una distanza atomica verso sinistra rispetto alla parte inferiore anteriore. L'area $ABCD$ rappresenta la zona del piano di scorrimento che è stata spostata e la linea CD è la linea di dislocazione. Immaginando di suddividere il cristallo in tanti cubetti ciascuno dei quali rappresenta un atomo si ha la fig. 11. Se, partendo dall'atomo a , ci si muove nel senso delle frecce, si vede che la prima spirale è compiuta quando si giunge all'atomo b e l'ultima è compiuta quando si giunge all'atomo c . Si vede così che i piani reticolari avvolgono a spirale (come una vite) la linea di dislocazione. Anche in questo caso la linea CD di fig. 10 separa la parte del piano di scorrimento che ha subito scorrimento da

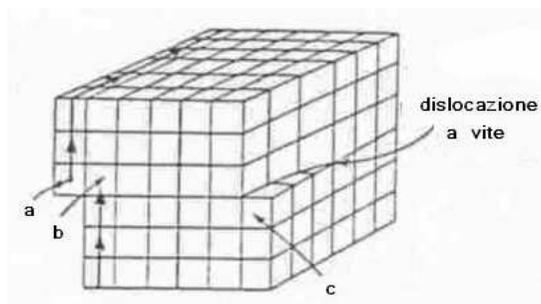


Figura 11: Dislocazione a vite.

quella che non lo ha subito. Le dislocazioni a vite si distinguono in destrorgire e levorgire a seconda che i piani reticolari avvolgono a spirale la linea di dislocazione con verso destrorgio o levorgio.

Vettore di Burgers di una dislocazione a vite

In fig. 12 è mostrato un circuito in un cristallo perfetto e in un cristallo con una dislocazione a vite. In questo

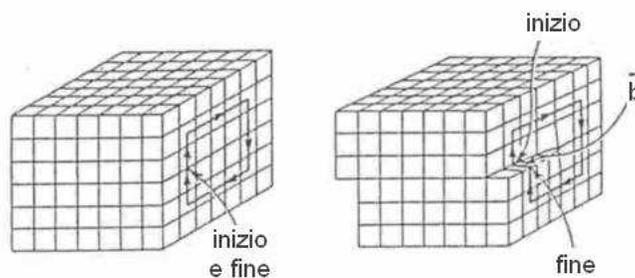


Figura 12: Vettore di Burgers di una dislocazione.

secondo caso il punto di partenza non coincide con quello di arrivo. Il vettore \mathbf{b} che unisce i due punti è il vettore di Burgers della dislocazione. A differenza di quanto avviene per le dislocazioni a spigolo, una dislocazione a vite è parallela al suo vettore di Burgers e si muove, nel suo piano di scorrimento, in una direzione perpendicolare al vettore di Burgers. In ogni caso un piano di scorrimento è quello che contiene sia la dislocazione che il suo vettore di Burgers.

D. Difetti di superficie

I difetti superficiali sono sostanzialmente costituiti dai bordi di grano esistenti tra cristalli contigui. Questi cristalli si formano spesso durante la solidificazione di materiali liquidi e la loro forma e dimensione è condizionata dal contemporaneo svilupparsi dei cristalli vicini. In altri casi i materiali solidi policristallini si ottengono attraverso processi di sinterizzazione di polveri o di cristallizzazione di materiali amorfi. La superficie di contatto fra i cristalli viene considerata difettiva in quanto poco densa e quindi in grado di favorire i processi di diffusione. Esistono due tipi fondamentali di bordi di grano: i bordi di grano da *flessione* e i bordi di grano da *torsione*. Le diversità fra le due tipologie è mostrata in fig. 13. I bordi di grano da flessione sono generati da una serie di dislocazioni a spigolo (fig. 14), mentre contestualmente ai bordi di grano da torsione si formano dislocazioni a vite (fig. 15). La zona di separazione tra le due parti del monocristallo, orientate in modo diverso, influisce notevolmente sulle proprietà meccaniche del materiale. Anche la ripetizione di alcuni difetti di punto, come *cluster di interstiziali* o *cluster di*

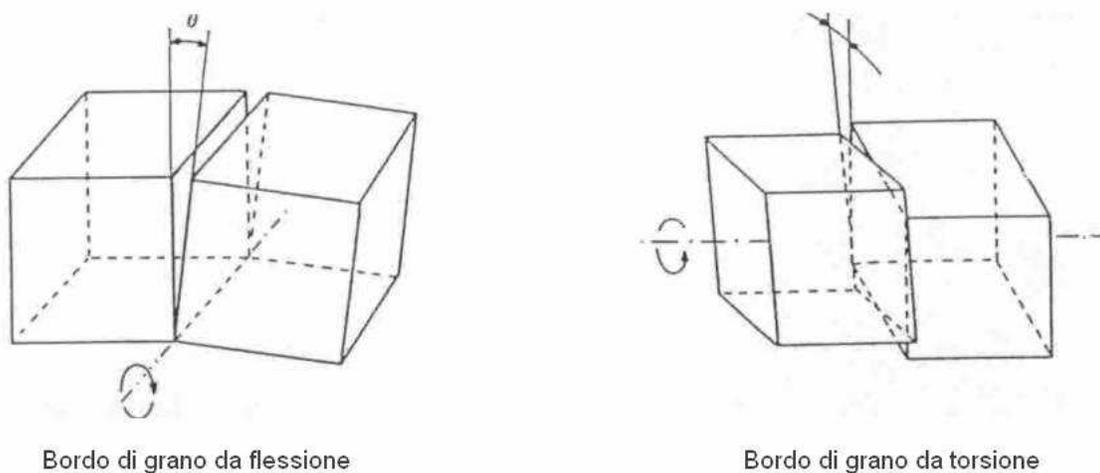
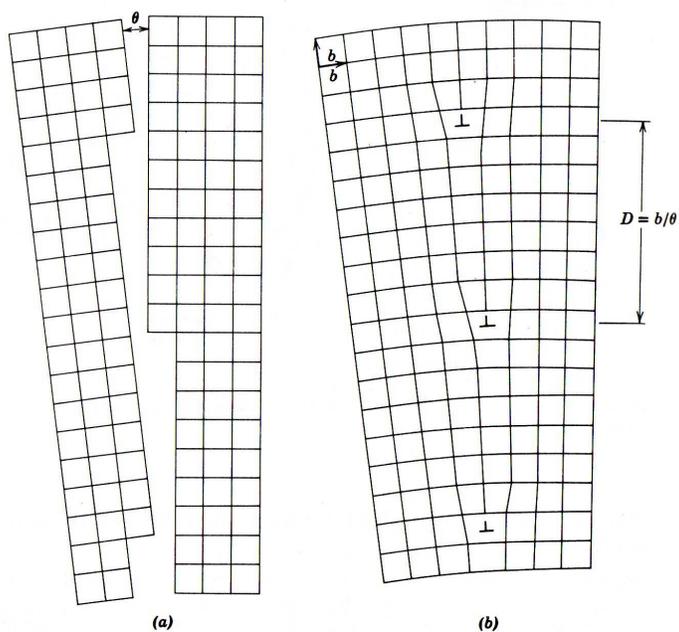


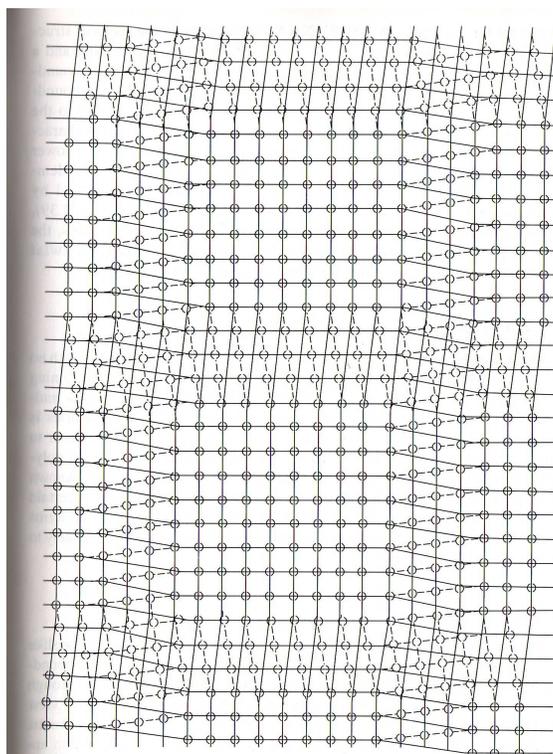
Figura 13: Difetti di superficie: bordi di grano.



Low-angle tilt boundary. (From W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill: New York, 1953.)

Figura 14: Bordo di grano da flessione.

vacanze, sono considerati difetti di superficie (fig. 16). Un altro tipo di difetto di superficie sono i films di materiale amorfo che separano grani cristallini (vedi fig. 17). La composizione del materiale che forma tali strati ha una composizione diversa dal cristallo, trattandosi spesso di silicati vetrosi. Lo spessore dei films si aggira generalmente attorno ai 0.5-2 nm, anche se films con spessori maggiori sono possibili.



A pure twist boundary, in which the boundary plane is parallel to the plane of the figure. The two grains have a small relative rotation about their cube axis, which is normal to the boundary. Regions of coincidence between atoms in the two grains are separated by two sets of screw dislocations running in horizontal and vertical directions. (From W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill: New York, 1953.)

Figura 15: Bordo di grano da torsione.

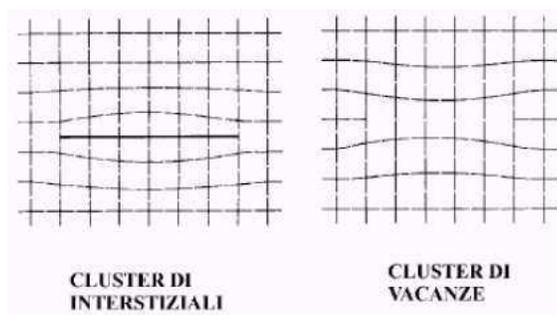


Figura 16: Clusters di interstiziali e di vacanze.

E. Difetti di volume

Due sono le tipologie dei difetti di volume: i *difetti di impilamento* e i *geminati*.

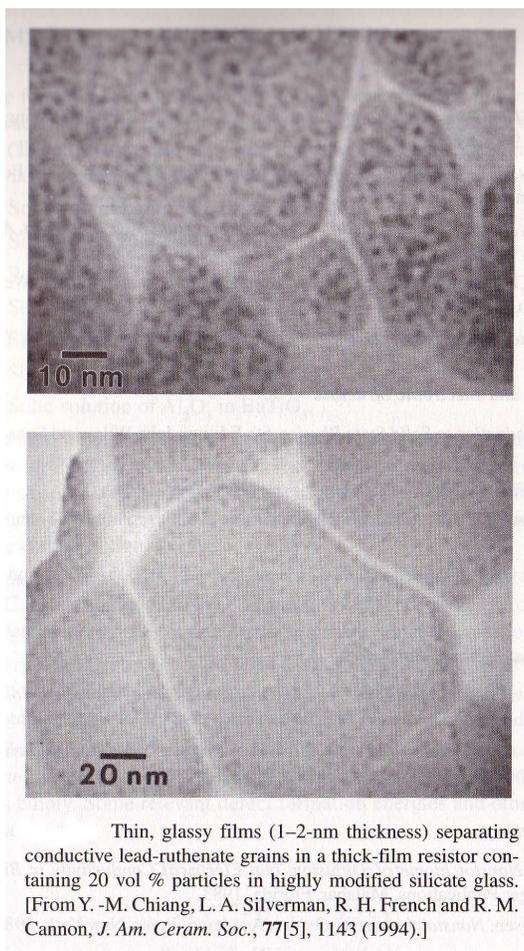


Figura 17: Per didascalia vedi sopra.

1. Difetto di impilamento

Spesso, particolarmente nelle strutture cristalline compatte ad alto numero di coordinazione (FCC ed HCP), si osservano difetti nel modo di impilamento dei piani. Questi piani hanno una struttura corretta, ma si susseguono senza rispettare l'ordine che loro compete. Ad esempio nei materiali FCC i piani compatti del tipo $\{111\}$ sono impilati secondo una sequenza ... ABC-ABC-ABC-ABC Un difetto di impilamento è costituito da un'alterazione della sequenza, ad esempio ... ABC-ABC-AB-ABC-ABC

2. Geminati

Si formano geminati quando la struttura ... ABC-ABC-ABC ... passa alla struttura simmetrica ... CBA-CBA-CBA ... seguendo la sequenza ... ABC-ABC-ABCBA-CBA-CBA ... (fig. 18). Il cristallo è diviso in due parti che hanno in comune un piano compatto che è un piano di simmetria e che viene chiamato piano di geminazione. È in qualche misura un meccanismo di deformazione plastica nel senso che una parte del reticolo è deformato in modo da formare un'immagine speculare della parte contigua non deformata. La geminazione, come lo scorrimento, avviene lungo una direzione di geminazione; nello scorrimento gli atomi subiscono tutti lo stesso spostamento; nella geminazione si spostano in una misura che dipende dalla loro distanza dal piano di geminazione (vedi fig. 18). Inoltre lo scorrimento lascia una serie di gradini (linee di scorrimento) mentre la geminazione lascia regioni deformate (fig.

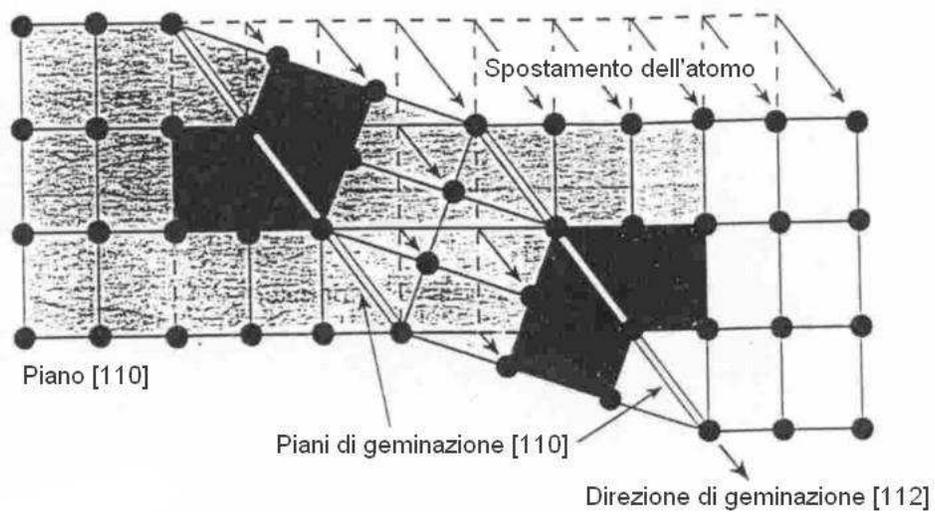


Figura 18: Geminati.

18). La geminazione coinvolge solo una piccola frazione del volume totale e quindi la quantità di deformazione totale è piccola.

F. Letture integrative e approfondimenti

Gli argomenti trattati in questo capitolo sono in gran parte ripresi dal testo [1]. In particolare:

- Pag. 101-115 di Ref. [1].

III. VETRI: CONSIDERAZIONI GENERALI

La principale caratteristica strutturale che accomuna tutti i materiali vetrosi è la mancanza, nell'arrangiamento degli atomi, di una periodicità a lungo raggio, che è invece un aspetto peculiare della fase cristallina. I vetri possiedono generalmente un parziale ordine "a corto raggio", cioè per distanze che cadono entro la sfera dei primi vicini (sotto 1 nm circa). Tuttavia tale ordine differisce significativamente da quello esistente nel cristallo corrispondente. Alcuni vetri come quelli a base di ossidi hanno una struttura che viene descritta come *continuous random network* di unità strutturali (tetraedriche o triangolari) con una coordinazione simile a quella che si ritrova nelle corrispondenti strutture cristalline. Al contrario nei vetri metallici la struttura è di tipo *random close-packed* in cui anche l'ordine a corto raggio è assente. La mancanza di un ordine a lungo raggio è associata a proprietà uniche e distinte dei materiali amorfi tra cui quella di dare una transizione vetrosa.

- Quindi una prima definizione è quella di considerare vetro un qualsiasi materiale solido amorfo che presenti una transizione vetrosa.

- Secondo un'altra definizione, vetro è qualsiasi sostanza in grado di formare lo *stato vetroso*, cioè quello stato con caratteristiche di rigidità tipiche dello stato solido (entrambi hanno una viscosità superiore a 10^{13} Pa s), senza però possedere un'organizzazione strutturale tipica dello stato cristallino.

- Facendo invece riferimento alla composizione, un vetro è un materiale solido *amorfo* costituito da miscele di ossidi che si forma per progressiva solidificazione (aumento della viscosità) di un liquido ottenuto per fusione di minerali cristallini.

- Da un punto di vista chimico-fisico, invece, il vetro può essere considerato un liquido sottoraffreddato che ha subito un processo di congelamento strutturale. Per questo la struttura del vetro si avvicina molto a quella del liquido nella fase sottoraffreddata.

Tradizionalmente, i vetri sono stati preparati raffreddando un liquido a velocità tale da evitare la cristallizzazione. Per i vetri ossidi commerciali, raffreddamenti di pochi gradi per minuto sono sufficienti all'ottenimento di un vetro. Esistono però tecniche di raffreddamento particolari con cui si raggiungono velocità di raffreddamento assai maggiori, dell'ordine di 10^6 K/sec, che servono ad esempio per preparare i vetri metallici (leghe di Zr e Fe). Altri processi sono:

- condensazione di vapore su substrato freddo con cui si preparano "films elettronici sottili";
- mediante gelazione o precipitazione di ceramica disordinata a partire da soluzioni sol gel;
- mediante irraggiamento e bombardamento di ioni è possibile indurre disordine in un materiale cristallino;
- l'ossidazione del Si in genere produce film amorfi di silice (usati come isolanti).

Molte di queste tecniche sono limitate alla produzione di film sottili di vetro su di un supporto ed alcune non rivestono alcuna importanza a livello commerciale. Al di là della composizione del fuso, possiamo comunque dire che il raffreddamento di un qualsiasi liquido condotto ad una velocità di raffreddamento sufficientemente elevata tale da impedire la nucleazione e la crescita di cristalli può portare alla formazione di una struttura vetrosa. Questo concetto è alla base dell'approccio cinetico che verrà illustrato più avanti. È chiaro che nella preparazione di un vetro il grado di cristallizzazione va controllato e mantenuto entro certi limiti. In generale, se la nucleazione e la crescita di cristalli avviene in modo accidentale si parla di *difetti* del vetro perchè essi interrompono la "continuità" dello stato vetroso ed interferiscono con le sue proprietà. Si parla allora di *devettrificazione* ed i cristalli che si formano non sono ideali ma appaiono piuttosto come cristalliti-dendriti-sferule. Se la loro dimensione è molto piccola essi possono interferire considerevolmente con la trasmissione della luce e dare diffusione, altrimenti possono causare fenomeni di torbidità, fino a creare tensioni e punti di stress interni causando la frattura del materiale. D'altra parte se il fenomeno della cristallizzazione non è accidentale ma appare uniforme perchè viene fatto in modo controllato (ad esempio si arriva ad avere 50-90 % di cristallinità) si ottengono materiali completamente diversi che sono denominati *vetrocamiche* e che possiedono utili proprietà meccaniche e termiche.

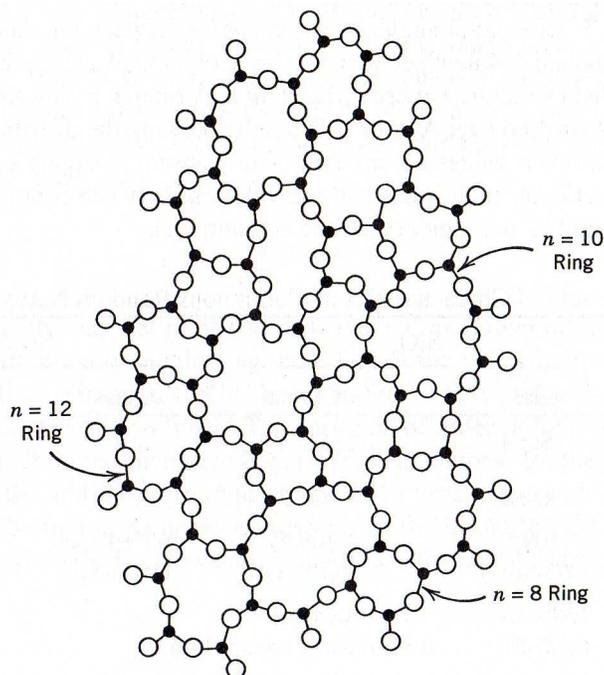
IV. VETRI: MODELLI STRUTTURALI

A. Continuous random network (Zachariasen-Warren)

Questo modello fu sviluppato per vetri formati da ossidi (ad esempio SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2) ed è sostanzialmente basato sul concetto di *continuous random network*, cioè sull'ipotesi di formazione di una rete tridimensionale disordinata ed infinita composta da unità costitutive a basso numero di coordinazione (ad esempio, unità tetraedriche SiO_4^{4-} o unità triangolari BO_3^{3-}). L'ipotesi di "continuous random network" è derivata da alcune osservazioni:

- le proprietà meccaniche e la densità del vetro sono confrontabili con quelle della fase cristallina corrispondente, per cui l'arrangiamento degli atomi nel vetro deve avvenire in un reticolo continuo ed indefinito nelle tre dimensioni.
- Misure di diffrazione di raggi X condotte sui vetri hanno rivelato la mancanza di ordine a lungo raggio.
- Contrariamente ai cristalli, le proprietà dei vetri sono isotropiche.

Questi fattori possono essere spiegati assumendo che le stesse unità costitutive, cioè le unità poliedriche del cristallo siano presenti anche nella struttura del vetro, ma arrangiate diversamente. La struttura del vetro di silice, ad esempio, è caratterizzata da unità tetraedriche SiO_4^{4-} unite in modo casuale, come illustrato nella figura 19. Mentre a corto



Continuous random network model of an A_2B_3 glass. [From W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841 (1932).]

Figura 19:

raggio la silice vetrosa e quella cristallina sono identiche perchè entrambe formate da unità tetraedriche SiO_4^{4-} , a medio raggio esistono rilevanti differenze che permettono di distinguere la fase vetrosa da quella cristallina: 1) l'angolo Si-O-Si fra le unità tetraedriche, 2) l'angolo di rotazione fra i tetraedri e 3) il numero di legami Si-O che completano gli anelli visibili in figura 19. Queste caratteristiche strutturali per silice e silicio cristallini e vetrosi sono messi a confronto in tabella I. Per i vetri semplici, il modello di Zachariasen fornisce alcune regole *empiriche* utili per predire

Structural Characteristics of Continuous Random Network Glasses				
	SiO ₂		Si	
	Glass	Crystal	Glass	Crystal
Number of nearest neighbors	Si : 4 O : 2	Si : 4 O : 2	4	4
Bond angles	109.5° (O-Si-O) 150°+15°rms (Si-O-Si)	109.5° (O-Si-O) 180°(tridymite) 150° (quartz, cristobalite)	109°+9°rms (Si-Si-Si)	109.5° (Si-Si-Si)
Rotation angle between tetrahedra	Random	0° or 60°	Random	0° (diamond cubic)
Ring counts	8, 10, 12...	12	5, 6, 7, 8,...	6, 8, 10....

Tabella I:

la formazione e la struttura di un vetro.

1. Un ossido o un composto tende a vetrificare se forma gruppi poliedrici come unità costitutive minime (gli ossidi ionici non formano vetri).
2. I poliedri condividono preferenzialmente vertici piuttosto che facce e lati.
3. Due poliedri non condividono più di un vertice.
4. Gli anioni (ad esempio O²⁻, S²⁻, F⁻) devono legarsi, al massimo, con 2 atomi centrali (cationi) di poliedri.
5. Il numero di coordinazione NC del catione dell'unità poliedrica deve essere basso (minore o uguale a 4).
6. I poliedri legati formano una struttura tridimensionale, condividendo almeno 3 vertici con i poliedri vicini.

Se cationi estranei al vetro vengono introdotti nella struttura tridimensionale del vetro, per esempio fondendo SiO₂ con Na₂O o CaO, allora una parte dei ponti ad ossigeno che legano le unità poliedriche (e.g. Si-O-Si) si rompono. Il numero di ponti ad ossigeno rotti dipende naturalmente dalla quantità di materiale estraneo introdotto. L'ossigeno (e in generale l'anione) contenuto nel composto estraneo satura quindi il sito del poliedro che è rimasto deficiente di ossigeno, mentre il catione estraneo si dispone nella cavità che si origina dalla separazione dei poliedri. Nel caso di un vetro di silice drogato con Na₂O, il processo descritto sopra potrebbe essere rappresentato schematicamente come segue



mentre una rappresentazione grafica bidimensionale è mostrata in figura 20. La teoria assume che la separazione locale della rete di poliedri e la conseguente disposizione dei cationi estranei nelle cavità della rete siano distribuite in modo casuale.

Inoltre secondo il modello di Zachariasen gli ossidi possono essere classificati come segue

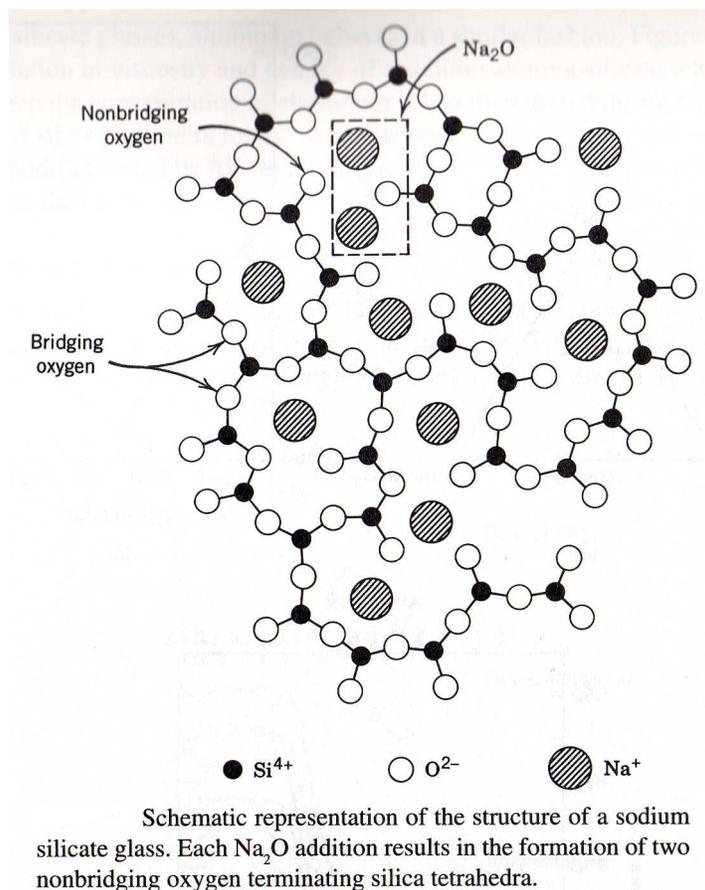


Figura 20:

1. Formatori di reticolo: sono ossidi con piccoli cationi e piccoli NC che formano vetri. Sono tipici formatori di reticolo SiO₂, GeO₂, P₂O₅, B₂O₃, As₂O₃ i cui elementi non sono né troppo elettropositivi da dare origine a legami ionici (e.g. NaCl) né troppo elettronegativi da dare legami covalenti (e.g. CO₂). Il legame parzialmente covalente favorisce una geometria a basso NC (3 e 4).
2. Modificatori di reticolo: sono ossidi con grandi cationi (bassa valenza) come Li₂O, Na₂O, MgO, CaO, PbO, BaO che non formano vetri. La loro struttura è dominata da legami ionici che favoriscono alti NC (NC ≥ 6).
3. Ossidi intermedi: possono rinforzare il reticolo vetroso, (quando NC = 4), oppure indebolirlo (quando NC = 6, 8). Da soli non possono formare un vetro.

Nel caso dei vetri convenzionali, il modello “continuous random network” riesce a spiegare o predire un discreto numero di proprietà. L’inserimento di grandi cationi nel reticolo, da una parte favorisce la rottura dei ponti esistenti fra le unità poliedriche e dall’altra permette la formazione di legami catione-ossigeno più deboli e non direzionali. Questi due effetti contribuiscono concertatamente alla diminuzione della viscosità e dell’intervallo di fusione del vetro, così come all’aumento della conducibilità elettrica.

B. Estensione della teoria “continuous random network” (Dietzel)

Il modello di Dietzel estende la teoria del “continuous random network” formulando regole empiriche per la formazione di un vetro basate sulla dimensione e sulla carica formale delle specie atomiche in gioco. In particolare il

modello considera gli atomi come se fossero specie cariche (anioni e cationi) la cui distanza corrisponde alla somma dei raggi ionici: $a = r_c + r_a$, dove r_c è il raggio del catione e r_a quello dell'anione. Il campo elettrico esercitato dal catione sull'anione è proporzionale alla quantità

$$F = \frac{Z_c}{a^2} \quad (22)$$

dove Z_c è la valenza del catione. F è detta *forza di campo*. Il concetto di forza di campo razionalizza la classificazione di Zachariasen relativa agli ossidi formatori, modificatori e intermedi. Gli ossidi il cui catione ha bassa forza di campo sono modificatori di reticolo. Gli ossidi il cui catione ha elevata forza di campo sono formatori di reticolo. Infine gli ossidi intermedi hanno forza di campo intermedia (vedi tabella II). Sulla base del concetto di forza di campo,

Classification of Cations According to Their Field Strength
(Diretzel)

Element	Valence Z	Ionic Radius (for $KZ = 6$) r in Å*	Most Frequent Coordination Number KZ	Ionic Distance for Oxides a in Å	Field Strength at Distance of O^{2-} Ions Z/a^2	Function in Glass Structure
K	1	1.33	8	2.77	0.13	Network-modifier $Z/a^2 \approx 0.1 \dots 0.4$
Na	1	0.98	6	2.30	0.19	
Li	1	0.78	6	2.10	0.23	
Ba	2	1.43	8	2.86	0.24	
Pb	2	1.32	8	2.74	0.27	
Sr	2	1.27	8	2.69	0.28	
Ca	2	1.06	8	2.48	0.33	
Mn	2	0.91	6	2.23	0.40	
Fe	2	0.83	6	2.15	0.43	
Mn	2	0.83	4	2.03	0.49	
Mg	2	0.78	6	2.10	0.45	
			4	1.96	0.53	
Zr	4	0.87	8	2.28	0.77	
Be	2	0.34	4	1.53	0.86	
Fe	3	0.67	6	1.99	0.76	
			4	1.88	0.85	
Al	3	0.57	6	1.89	0.84	
			4	1.77	0.96	
Ti	4	0.64	6	1.96	1.04	
B	3	0.20	4	1.50	1.34	Network-former $Z/a^2 \approx 1.5 \dots 2.0$
Ge	4	0.44	4	1.66	1.45	
Si	4	0.39	4	1.60	1.57	
P	5	0.34	4	1.55	2.1	
B	3	0.20	3		1.63	

*1 Å = 10^{-8} cm

Tabella II:

il modello stabilisce anche delle regole sul comportamento del raffreddamento di certi fusi che non possono essere spiegate col solo modello di Zachariasen-Warren. Infatti, il modello del continuous random network prevede una struttura omogenea che non sempre viene rispettata. Esiste infatti nei vetri misti il problema della separazione di

microfasi che termodinamicamente è spiegabile attraverso il concetto di crescita “spinodale”. In genere fusi semplici ad una componente danno vetri omogenei; fusi vetrosi di composizione tra due componenti stabili tendono invece alla separazione e questo dipende da F . La composizione delle microfasi che si formano tende verso quella di composti stabili. Ad esempio, per le miscele binarie il modello prevede:

1. $\Delta F < 0.3$: formazione di vetri misti se i cationi sono formatori di reticolo.
2. $0.3 < \Delta F < 1.3$: precipitazione di cristalli.
3. $\Delta F > 1.3$: formazione di vetri dove il catione con minore forza di campo agisce come modificatore.

C. Funzione di distribuzione radiale

La funzione di distribuzione radiale caratterizza la variazione della densità atomica in funzione della distanza da un atomo preso come origine. La funzione di distribuzione radiale è quindi un parametro strutturale molto utile per illustrare il livello di ordine a corto, medio e lungo raggio di una fase condensata come quella vetrosa. La definizione si basa sul conteggio del numero volte che una qualsiasi coppia di atomi si trova ad una distanza compresa nell'intervallo r e $r + \Delta r$ con Δr molto piccolo. Per semplicità vediamo la definizione per un sistema atomico, sia esso gas, liquido o solido. Si consideri un atomo generico e indichiamolo con i . Il numero di atomi ad una distanza da i compresa nell'intervallo $[r, r + \Delta r]$ è definita come segue

$$n_i(r) = \sum_{j=1}^N f(r, r_{ij}) \quad (23)$$

dove r_{ij} è la distanza fra gli atomi i e j , N il numero totale di atomi e la funzione $f(r, r_{ij})$ è definita come segue

$$\begin{aligned} f(r, r_{ij}) &= 1 && \text{per } r < r_{ij} < r + \Delta r \\ f(r, r_{ij}) &= 0 && \text{per } r_{ij} > r + \Delta r \quad \text{e} \quad r_{ij} < r \end{aligned} \quad (24)$$

Si noti che il risultato non dipende da Δr a patto che esso sia molto piccolo. Nell'eq. 23, la sommatoria su j è estesa a tutti gli N atomi. Naturalmente ad ogni atomo del campione è possibile associare una funzione $n_i(r)$. Pertanto un valore più accurato è sicuramente dato dalla media su tutti gli N atomi del sistema.

$$n(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f(r, r_{ij}) \quad (25)$$

Naturalmente per aumentare la statistica potremmo anche mediare su molte configurazioni del sistema (per esempio quelle osservate in un certo intervallo di tempo t)

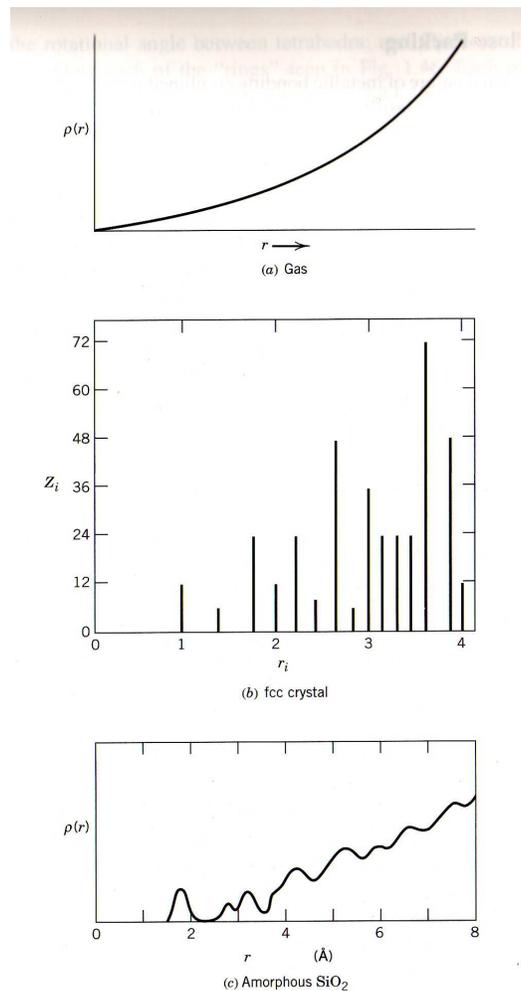
$$n(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f(r, r_{ij}) \right\rangle_t \quad (26)$$

L'andamento di $n(r)$ in funzione di r per un gas, un cristallo e un vetro è mostrato in figura 21. Numericamente la funzione $n(r)$ rappresenta il numero di atomi che si trovano nel volume del guscio sferico definito dalle sfere di volume $4/3\pi r^3$ e $4/3\pi(r + \Delta r)^3$ cioè

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi [(r + \Delta r)^3 - r^3] = \frac{4}{3} \pi (\Delta r^3 + 3r^2\Delta r + 3r\Delta r^2) \quad (27)$$

Per valori piccoli di Δr i termini cubici e quadratici possono essere trascurati ottenendo

$$\Delta V = 4 \pi r^2 \Delta r \quad (28)$$



Comparison of radial distribution functions for vapor, crystal, and glassy phases. For an fcc crystal, (b), the probability of finding an atom is unity at each coordination shell, while the number of atoms Z_i varies. (after R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, J. Wiley and Sons, 1983.) (c) shows the experimental RDF for amorphous SiO₂ [from R. J. Bell and P. Dean, *Phil. Mag.*, 25, 1381 (1972).]

Figura 21:

Nel caso semplice di un gas perfetto con densità ρ il numero di atomi nel volume ΔV è

$$n_{\text{gas}}(r) = 4 \pi r^2 \Delta r \rho \quad (29)$$

Consistentemente con il grafico riportato in figura 21, l'andamento di $n_{\text{gas}}(r)$ è quadratico con r . Nel caso di liquidi e solidi la determinazione di $n(r)$ non è così semplice e normalmente si ricorre ad esperimenti di diffusione di neutroni, diffrazione di raggi X o simulazioni al computer. In questi casi l'andamento di $n(r)$ è più modulato rispetto a quello di un gas. Nel caso di un cristallo, si notano picchi ben definiti a corto, medio e lungo raggio, nonostante a lunghissimo raggio il comportamento tenda a quello di un gas perfetto. Nel caso di un liquido si osserva generalmente ordine a corto e medio raggio ($r < 1.5$ nm) ed i picchi ben definiti lasciano il posto a bande piuttosto larghe. Naturalmente anche nel caso di un liquido l'andamento di $n(r)$ a distanze maggiori riprende quello di un gas perfetto. Nel caso di un vetro non si osservano sostanziali differenze rispetto al liquido. Passando dal liquido sottoraffreddato al vetro

infatti si nota un continuo incremento della strutturazione delle bande senza raggiungere ovviamente il caso estremo della strutturazione osservata nei cristalli.

Si rileva infine che generalmente la funzione considerata non è $n(r)$, ma una funzione complementare indicata con $g(r)$

$$g(r) = \frac{n(r)}{n_{\text{gas-like}}(r)} = \frac{n(r)}{4 \pi r^2 \Delta r \rho_{\text{sys}}} \quad (30)$$

dove $n_{\text{gas-like}}(r)$ è la funzione di eq. 29 in cui ρ_{sys} corrisponde alla densità del sistema considerato. Pertanto $g(r)$ rappresenta il rapporto fra 2 probabilità: quella di osservare un atomo attorno ad un altro (qualsiasi) preso come riferimento nel sistema in considerazione e la medesima probabilità in un (ipotetico) sistema omogeneo (gassoso) avente la stessa densità del sistema considerato. La funzione $g(r)$ di un gas perfetto è $g(r) = 1$. Nel caso di liquidi e solidi $g(r)$ esalta la struttura a corto e medio raggio mentre a lungo raggio tende al valore 1 (valore del gas perfetto) con andamento oscillante. Esempi della funzione $g(r)$ per il cristallo, liquido e vetro formati dal glicerolo sono riportati in figura 22.

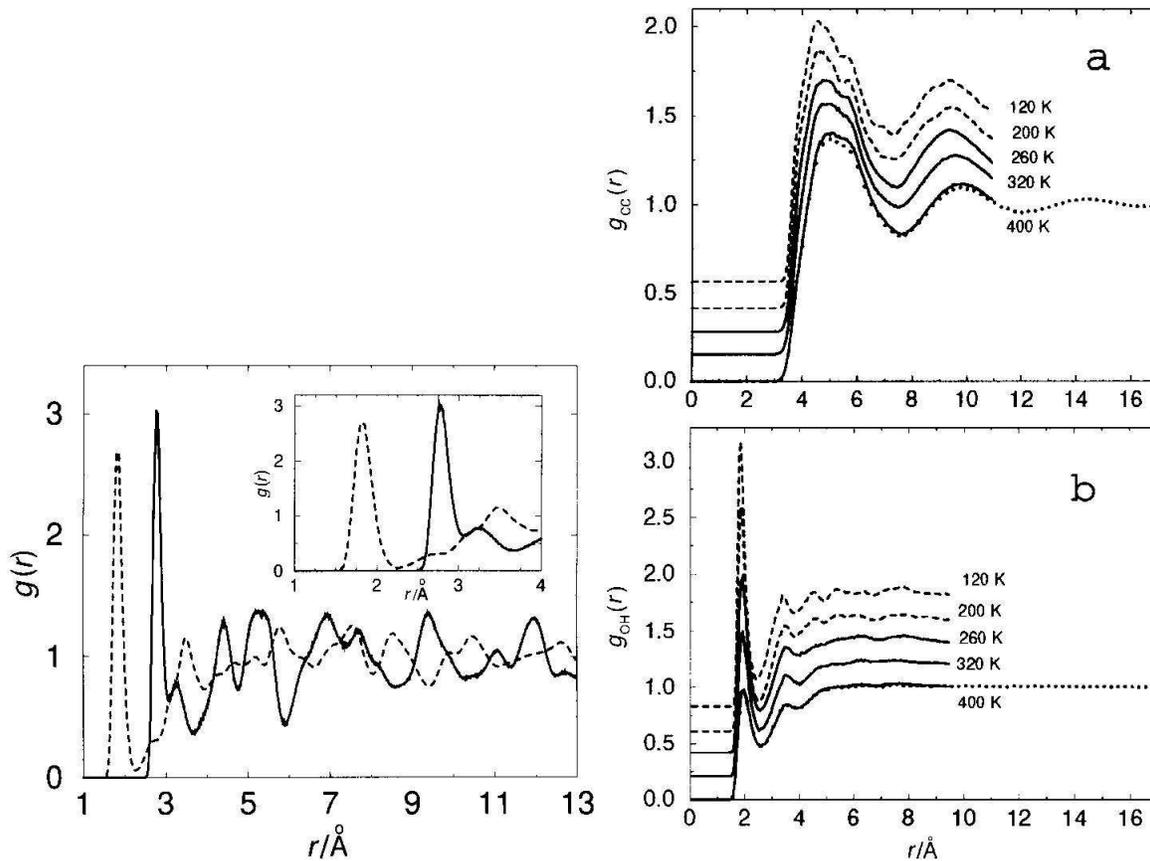


Figura 22: Funzioni di distribuzione radiale in glicerolo cristallo: ossigeno-ossigeno (linea piena a sinistra) e ossigeno-idrogeno (linea tratteggiata a sinistra). Funzioni di distribuzione radiale in glicerolo liquido/vetroso: carbonio-carbonio (in alto a destra) e ossigeno-idrogeno (in basso a destra). Figure tratte dall'articolo [3].

D. Letture integrative e approfondimenti

Gli argomenti trattati in questo capitolo sono ripresi dal testo [1]. In particolare sono suggerite le seguenti letture:

- Pag. 83-91 di Rif. [1]

V. TRANSIZIONI DI FASE

Una transizione di fase (o passaggio di stato o cambiamento di stato) è la trasformazione di un sistema termodinamico da uno stato di aggregazione ad un altro. La caratteristica distintiva di una transizione di fase è il brusco cambiamento di una o più proprietà fisiche (in particolare la capacità termica) alla minima variazione di variabili termodinamiche come la temperatura. Alcuni esempi di transizioni di fase sono:

1. Le transizioni tra le fasi solido-liquido, solido-gas, liquido-gas (ebollizione, fusione, sublimazione, ecc.)
2. La transizione tra le fasi ferromagnetica e paramagnetica dei materiali magnetici al punto di Curie.
3. La superconduttività in certi metalli sotto una temperatura critica.
4. La condensazione quantistica dei liquidi bosonici come la condensazione di Bose-Einstein e la transizione del superfluido in elio liquido.
5. Il ripiegamento di proteine.

VI. VETRI: TERMODINAMICA DI FORMAZIONE

Esistono due tipi di trasformazioni che un liquido può subire tramite raffreddamento. Ad una certa temperatura detta *temperatura di fusione* [12], T_f , il liquido può cristallizzare, oppure subire un sottoraffreddamento a temperature minori di T_f fino ad una temperatura, la *temperatura di transizione vetrosa*, T_g , al di sotto della quale ogni processo diffusivo è bloccato. In questo stato il materiale (vetro) acquista proprietà meccaniche tipiche dei solidi. La sua struttura non è tuttavia cristallina, ma disordinata, del tutto simile alla struttura del liquido da cui ha avuto origine. Un diagramma *volume-temperatura* tipico dei processi di cristallizzazione e vetrificazione è riportato in figura 23. Il

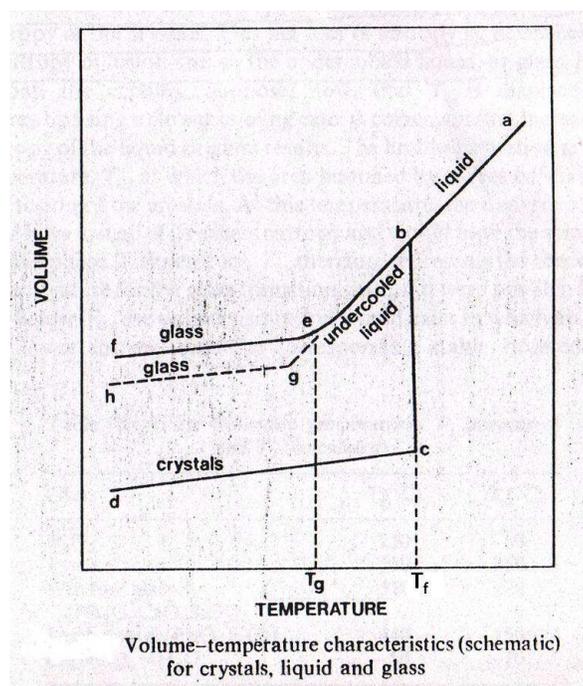


Figura 23: Diagramma volume-temperatura per transizioni liquido-cristallo e liquido-vetro.

processo di cristallizzazione segue il percorso *abcd* riportato in figura, mentre quello di vetrificazione può seguirne

diversi in dipendenza della velocità di raffreddamento (*abef* o *abgh* in figura 23). La cristallizzazione avviene alla temperatura T_f alla quale liquido e cristallo si mantengono in equilibrio termodinamico fino alla completa cristallizzazione del campione. Durante questa fase il volume varia significativamente (segmento *bc*). La differenza di pendenza dei segmenti *ab* e *cd* indica che il coefficiente di espansione termica, $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$, di un materiale in fase liquida è generalmente maggiore di quello dello stesso materiale in fase cristallina (lo stesso si può affermare per le fasi liquida e vetrosa).

Se la velocità di raffreddamento è sufficientemente elevata, il liquido può sottoraffreddare (segmento *be* o *bg* in figura 23) prima dell'avvento del processo di congelamento (punti *e* e *g* in figura 23). Nella fase sottoraffreddata, in seguito ad una diminuzione ulteriore di temperatura, il liquido raggiunge uno stato di equilibrio interno (tramite un riarrangiamento strutturale) che è tuttavia metastabile rispetto allo stato cristallino. Diminuendo ancora la temperatura, l'aumento di viscosità è tale che il liquido non si può più mantenere in questo stato di equilibrio metastabile. Pertanto in un intervallo di temperatura intorno a T_g (inferiore a T_f) il liquido sottoraffreddato vetrifica. In questo caso, al contrario del processo di cristallizzazione, la variazione di volume durante il passaggio di stato è pressochè continua. Ciononostante si osserva una variazione significativa del coefficiente di espansione termica. Siccome il processo di vetrificazione è un processo cinetico piuttosto che termodinamico, la temperatura T_g dipende dalla velocità di raffreddamento: *maggiore è la velocità di raffreddamento, maggiore è T_g (ed il volume molare della fase vetrosa)*. Questa situazione è rappresentata in figura 23 (nota che la velocità di raffreddamento corrispondente alla curva *abef* è maggiore di quella corrispondente alla curva *abgh*).

Le ragioni di questo fenomeno risiedono nel fatto che il tempo tipico per stabilire l'equilibrio interno del liquido sottoraffreddato, indichiamolo per comodità con t_{eq} , dipende drasticamente dalla temperatura attraverso la viscosità. Sopponiamo che t_{eq} sia il tempo medio necessario perchè un atomo o una molecola diffonda per una distanza d sufficiente per il raggiungimento dell'equilibrio interno[13]. Le grandezze t_{eq} e d sono correlate al coefficiente di diffusione tramite l'eq. A8 (dimostrata in appendice A):

$$D = \frac{d^2}{2 t_{eq}} \quad (31)$$

Il coefficiente di diffusione D è a sua volta correlato alla viscosità η attraverso la relazione di Stokes-Einstein

$$D = \frac{k T}{6 \pi \mathcal{R} \eta} \quad (32)$$

dove \mathcal{R} è il raggio della particella che diffonde. Unendo le eq. 31 e 32 si ottiene

$$t_{eq} = \frac{3 \pi d^2 \mathcal{R} \eta_0}{k T} \exp\left(\frac{E_\eta}{R T}\right) \quad (33)$$

dove la dipendenza di η dalla temperatura è stata esplicitata secondo l'eq. di Arrhenius (vedi eq. B2 in appendice B). L'andamento di t_{eq} in funzione di T è riportato in figura 24. Supponiamo adesso di iniziare a raffreddare il liquido con una certa velocità costante \mathcal{V} secondo la legge seguente

$$T = T_f - \mathcal{V} t_r \quad (34)$$

dove t_r è il tempo impiegato per raggiungere la temperatura T . Esplicitando l'equazione precedente rispetto a t_r , si ottiene:

$$t_r = \frac{T_f - T}{\mathcal{V}} \quad (35)$$

In figura 24 sono riportate anche due curve che rappresentano l'eq. 35 per due diverse velocità di raffreddamento \mathcal{V}_1 e \mathcal{V}_2 , tali che $\mathcal{V}_1 > \mathcal{V}_2$. Dalla figura notiamo che esiste un intervallo di temperature tale che, per ogni temperatura di questo intervallo, il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio, t_{eq} , è minore del tempo impiegato per raggiungere la temperatura data, t_r . In questa situazione il liquido avrà pertanto il tempo di raggiungere l'equilibrio senza vetrificare. Si noti inoltre che al di sotto di una certa temperatura limite dipendente da \mathcal{V} (T_1 e T_2 per le velocità

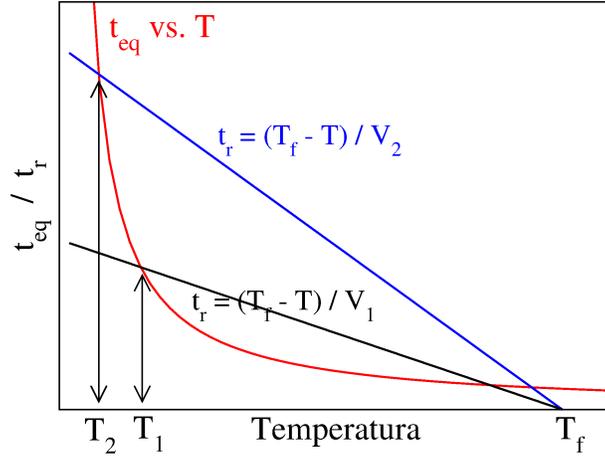


Figura 24: Rappresentazione dell'eq. 33 e dell'eq. 35 per due velocità di raffreddamento \mathcal{V}_1 e \mathcal{V}_2 .

\mathcal{V}_1 e \mathcal{V}_2 rispettivamente), il tempo t_{eq} è maggiore del tempo t_r . Al di sotto di questa temperatura limite il liquido sottoraffreddato inizia a non avere più il tempo sufficiente per raggiungere l'equilibrio e perciò inizia la vetrificazione. Dalla figura 24 è evidente che la vetrificazione inizia a temperature tanto maggiori quanto maggiore è la velocità di raffreddamento ($T_1 > T_2$ se $\mathcal{V}_1 > \mathcal{V}_2$).

A. Funzioni termodinamiche in transizioni di fase liquido \rightleftharpoons cristallo

Durante una transizione di fase cristallo \rightarrow liquido la temperatura rimane costante, nonostante il calore trasmesso dall'esterno al sistema. L'energia fornita è impiegata per estrarre atomi/molecole dalla struttura cristallina (rottura dei legami nel cristallo) senza alterare sostanzialmente l'energia cinetica delle particelle. Nella trasformazione inversa, liquido \rightarrow cristallo, calore si libera a causa della formazione dei forti legami caratteristici delle fasi cristalline. Il calore fornito o rilasciato dal sistema viene detto *calore o entalpia latente di fusione*. La transizione cristallo \rightarrow liquido si accompagna quindi ad una variazione di entalpia positiva, $\Delta H_m = H_l(T_f) - H_c(T_f) > 0$. Dal momento che al punto di fusione le fasi liquida e cristallina sono in equilibrio termodinamico, la differenza di energia libera fra le due fasi è zero, $\Delta G_m = G_l(T_f) - G_c(T_f) = 0$. Questo implica che

$$\Delta S_m = S_l(T_f) - S_c(T_f) = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m}{T_f} = \frac{\Delta H_m}{T_f} > 0 \quad (36)$$

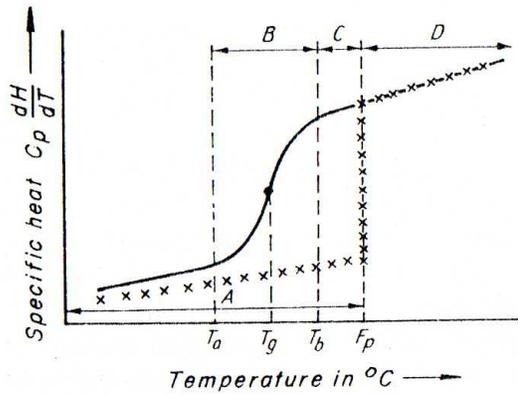
L'entropia per passare dal cristallo al liquido è quindi positiva. Questo fatto era comunque atteso dal momento che il passaggio cristallo \rightarrow liquido implica un notevole aumento delle complessioni del sistema (disordine) e quindi di entropia. L'andamento delle funzioni termodinamiche, H , S e G in funzione della temperatura possono essere dedotte considerando l'andamento tipico del calore specifico a pressione costante, C_p , in funzione della temperatura. Questo andamento è riportato in figura 25 (linea a croci). Alla temperatura T_f il calore specifico presenta una discontinuità, mentre nelle 2 fasi C_p cresce linearmente con la temperatura ma ciascuno con un tasso a_x caratteristico della fase

$$C_p(\text{liq}) = \frac{dH_l}{dT} = a_l T + b_l \quad T > T_f \quad (37)$$

$$C_p(\text{cris}) = \frac{dH_c}{dT} = a_c T + b_c \quad T < T_f \quad (38)$$

dove $a_l > a_c$ (generalmente la variazione di C_p con la temperatura è maggiore per un liquido che per un solido). Integrando le equazioni precedenti si ottiene

$$H_l(T) = H_l(T_f) + \frac{a_l}{2} (T^2 - T_f^2) + b_l(T - T_f) \quad T > T_f \quad (39)$$



Change of specific heat in the range of high temperatures for crystalline and vitreous solids. F_p = melting point (liquidus) of crystals, T_g = transition temperature, $B(T_a - T_b)$ = softening interval (plastic range), $C(F_p - T_b)$ = undercooled liquid glass melt, A = crystalline solid, D = liquid melt.

Figura 25:

$$H_c(T) = H_c(T_f) + \frac{a_c}{2} (T^2 - T_f^2) + b_c(T - T_f) \quad T < T_f \quad (40)$$

L'andamento dell'entalpia è quadratico con la temperatura. Sulla base delle eq. 39 e 40 e del fatto che $\Delta H_m = H_l(T_f) - H_c(T_f) > 0$, si può tracciare l'andamento di figura 26a. Sfruttando l'eq. C10 si ha

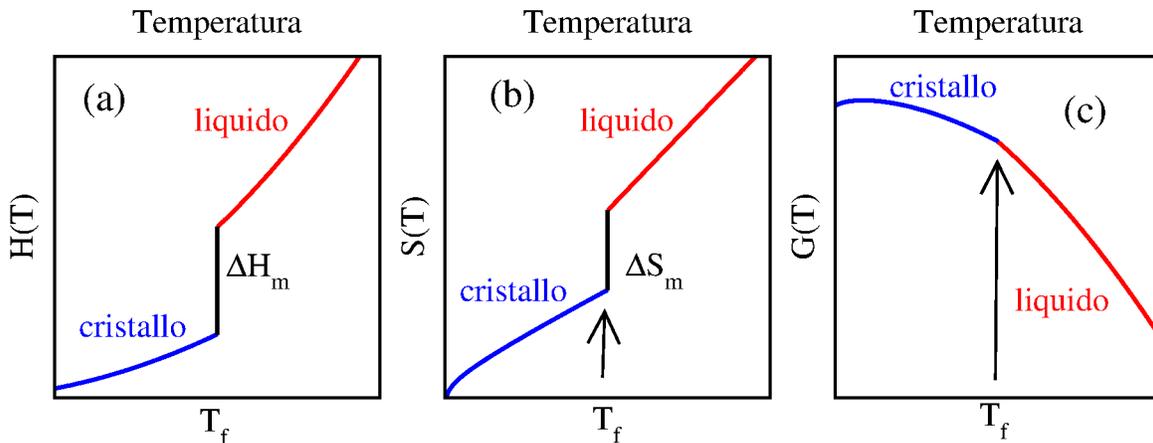


Figura 26: Funzioni termodinamiche $H(T)$, $S(T)$ e $G(T)$ per una transizione di fase liquido-cristallo.

$$\frac{dS_l}{dT} = \frac{C_p(\text{liq})}{T} = a_l + \frac{b_l}{T} \quad T > T_f \quad (41)$$

$$\frac{dS_c}{dT} = \frac{C_p(\text{cris})}{T} = a_c + \frac{b_c}{T} \quad T < T_f \quad (42)$$

la cui integrazione dà

$$S_l(T) = S_l(T_f) + a_l (T - T_f) + b_l \ln(T/T_f) \quad T > T_f \quad (43)$$

$$S_c(T) = S_c(T_f) + a_c (T - T_f) + b_c \ln(T/T_f) \quad T < T_f \quad (44)$$

L'entropia in funzione della temperatura è mostrata in figura 26b. Dalle eq. 39, 40, 43 e 44 si ottiene l'energia libera

$$G_l(T) = H_l(T) - T S_l(T) \quad T > T_f \quad (45)$$

$$G_c(T) = H_c(T) - T S_c(T) \quad T < T_f \quad (46)$$

L'energia libera in funzione della temperatura è riportata in figura 26c. Dalle figure 23 e 26b si vede che le derivate prime dell'energia libera rispetto a T e p , che corrispondono all'entropia ed al volume (vedi appendice C), sono discontinue. Per questo la transizione di fase liquido-cristallo è classificata come una *transizione di fase del primo ordine*.

B. Funzioni termodinamiche in transizioni di fase liquido \rightleftharpoons vetro

Nel caso di una transizione vetrosa l'andamento tipico di C_p è riportato in figura 25. Se la cristallizzazione è evitata (tramite un raffreddamento estremamente rapido) il liquido sottoraffredda con un andamento di C_p simile a quello del liquido. Tuttavia ad una temperatura T_b , C_p inizia a diminuire rapidamente mostrando un punto di flesso alla temperatura T_g . Alla temperatura T_a la fase di diminuzione rapida si arresta ed i valori di C_p si avvicinano a quelli del cristallo. Durante l'intervallo T_b-T_a il liquido sottoraffreddato solidifica. Per ulteriore raffreddamento, C_p del vetro rimane maggiore di quello del cristallo anche se il tasso di diminuzione con la temperatura risulta maggiore che nel cristallo.

Dalla figura 25 si deduce che il comportamento delle funzioni termodinamiche $H(T)$, $S(T)$ e $G(T)$ nella fase liquida sottoraffreddata è praticamente identico a quello della fase liquida, mentre quello della fase vetrosa è tendenzialmente comparabile a quello della fase cristallina. L'unico punto critico riguarda l'andamento intorno a T_g . Dal momento che la transizione vetrosa è una transizione di natura cinetica piuttosto che termodinamica, l'entropia del sistema non cambia in modo discontinuo (il disordine in fase vetrosa è comparabile a quello del liquido). L'entropia nella fase sottoraffreddata può essere determinata estrapolando l'andamento della fase liquida. Data la diversa pendenza della curva $S(T)$ vs. T per il liquido ed il vetro (vedi figura 26b) è quindi possibile, in linea di principio, effettuare un congelamento talmente lento da raggiungere uno stato liquido sottoraffreddato avente entropia minore del cristallo. Naturalmente questo paradosso non potrà verificarsi ed il sistema vetrificherà ben prima di raggiungere questa temperatura critica. La situazione è rappresentata in figura 27 e 28b. Le transizioni vetrose sono anche caratteristiche dal *non* avere un calore latente di fusione. Pertanto anche l'entalpia, così come l'entropia, non ha discontinuità alla temperatura T_g (vedi figura 28a). A T_g , entalpia ed entropia mostrano una variazione continua di pendenza. Il

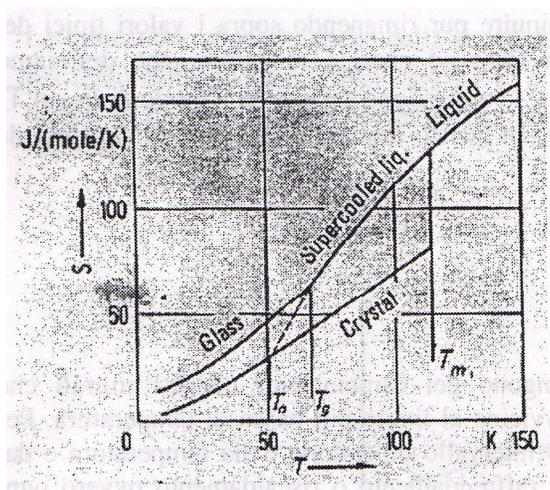


Figura 27: Paradosso dell'entropia.

fatto che sia il volume (figura 23) che l'entropia (figura 28b) non presentino una discontinuità alla transizione vetrosa implica che questa non sia una transizione del primo ordine. Dal momento che il calore specifico varia abbastanza rapidamente in corrispondenza della transizione (vedi figura 25), la transizione vetrosa può essere classificata come

pseudo secondo ordine. L'andamento delle funzioni termodinamiche relative ad una transizione liquido-vetro sono confrontate con quelle della transizione liquido-cristallo in figura 28. Si noti in particolare che, siccome l'entropia

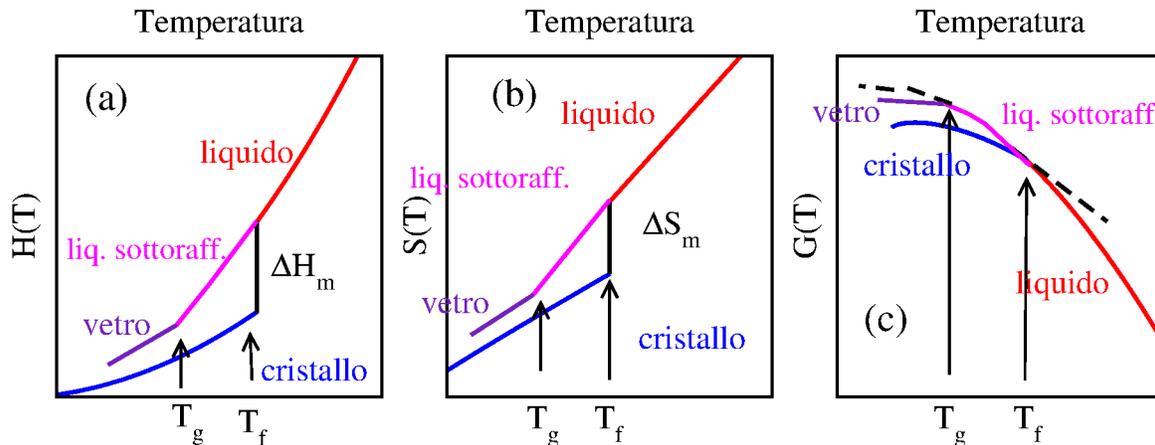


Figura 28: Funzioni termodinamiche $H(T)$, $S(T)$ e $G(T)$ per una transizione di fase liquido-vetro.

non presenta discontinuità, le derivate $(\partial G/\partial T)_p$ del liquido sottoraffreddato e del vetro, che corrispondono appunto all'entropia delle due fasi (eq. C8 di appendice C), sono uguali alla temperatura T_g (vedi figura 28c).

C. Letture integrative e approfondimenti

Gli argomenti trattati in questo capitolo sono in parte ripresi dai testi [4], [1] e [2]. In particolare sono suggerite le seguenti letture:

- Pag. 598-602 di Rif. [4]
- Pag. 80-82 di Ref. [1]
- Pag. 16-19 di Rif. [2]

VII. CRISTALLIZZAZIONE E FORMAZIONE DI VETRI

Un liquido sufficientemente sottoraffreddato al di sotto della temperatura di fusione senza l'innesco della cristallizzazione deve ad un certo punto subire una transizione ad una fase vetrosa. Il vetro è una fase metastabile mentre la forma di equilibrio è quella cristallina. Pertanto per discutere la formazione di una fase vetrosa si può ricorrere all'analisi delle motivazioni che inibiscono la cristallizzazione. A questo scopo è conveniente separare il fenomeno della cristallizzazione in due processi fisici distinti: la *nucleazione* e la *crescita* di cristalliti. L'inibizione di almeno uno di questi due processi può essere sufficiente per vetrificare un liquido sottoraffreddato.

A. Diagramma tempo-temperatura-trasformazione: considerazioni generali

D. R. Uhlmann[5] ha proposto l'utilizzo di diagrammi tempo-temperatura-trasformazione (TTT) per determinare la velocità di raffreddamento necessaria per prevenire una cristallizzazione rilevabile. La definizione del termine "cristallizzazione rilevabile" è sostanzialmente arbitraria, ma una definizione generalmente accettata è quella basata

sulla frazione di volume cristallizzata che deve essere 10^{-6} .

$$\begin{aligned} V_c/V > 10^{-6} & \quad \text{cristallizzazione avvenuta} \\ V_c/V \leq 10^{-6} & \quad \text{cristallizzazione non avvenuta} \end{aligned} \quad (47)$$

dove V_c è il volume di campione in cui è avvenuta la cristallizzazione e V il volume totale di campione. Naturalmente la porzione di volume ancora in fase liquida è $V - V_c$. Un diagramma TTT mostra il tempo necessario per cristallizzare una certa frazione di volume ($V_c/V = 10^{-6}$) ad una temperatura di interesse. Per tempi maggiori si ha che $V_c/V > 10^{-6}$, viceversa per tempi minori. Un diagramma TTT è mostrato in figura 29. La forma del diagramma dipende dal fatto

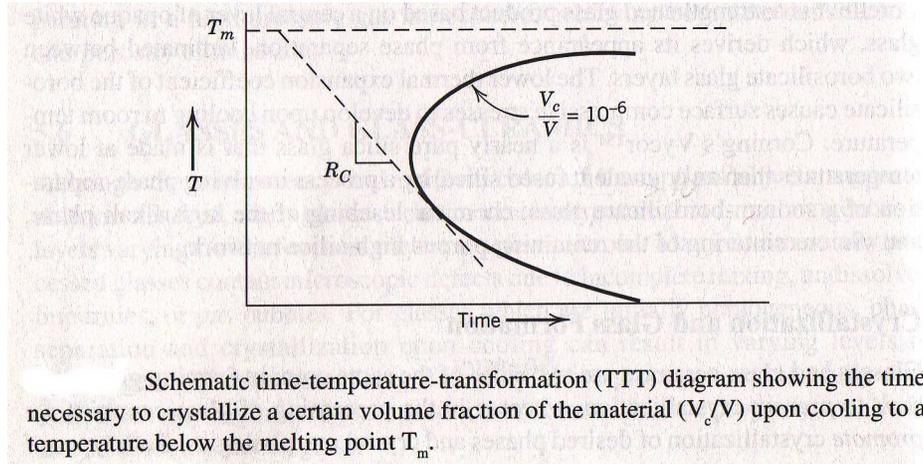


Figura 29: Diagramma TTT.

che la velocità di cristallizzazione è ridotta ad alta e bassa temperatura. In particolare la velocità di nucleazione è bassa vicino alla temperatura di fusione T_f a causa della moderata forza termodinamica di cristallizzazione. A basse temperature, invece, la nucleazione può essere considerevole, mentre la velocità di crescita è estremamente ridotta. La velocità di raffreddamento minima R_c per ottenere un vetro (nell'ipotesi che tale velocità sia costante) corrisponde al coefficiente angolare della retta tangente alla curva TTT e passante per il punto ($t = 0; T = T_f$) (vedi figura 29). Liquidi raffreddati più rapidamente formano un vetro. I diagrammi TTT possono essere determinati considerando la termodinamica e la cinetica della nucleazione e della crescita dei cristalli.

B. Nucleazione

L'obiettivo di questo paragrafo è quello di mostrare come sia possibile dare forma fisico-matematica alla velocità di nucleazione di una fase dispersa in un'altra fase omogenea, sia essa una fase cristallina dispersa in fase liquida o nanoparticelle disperse in soluzione.

Un cristallite stabile si può formare quando un liquido è sottoraffreddato a tal punto che la variazione di energia libera di volume per passare da liquido a cristallo supera il contributo (sfavorevole) di energia libera relativo alla formazione della superficie liquido-cristallo. Il trattamento seguente vale per un processo di *nucleazione omogenea di cristalliti sferici*. L'energia libera di Gibbs (d'ora in poi semplicemente energia libera) per la formazione di un nucleo di raggio r è

$$G_n(r) = 4\pi r^2 \Delta G_s + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (48)$$

dove ΔG_s è l'energia libera di formazione della superficie liquido-cristallo per unità di area del nucleo, mentre ΔG_v è la differenza di energia libera fra il liquido e il cristallo per unità di volume: $\Delta G_v = G_v(\text{crist}) - G_v(\text{liq})$. Alla

temperatura di fusione T_f le fasi liquida e cristallina sono in equilibrio, cioè $\Delta G_v = 0$. A temperature inferiori a T_f il cristallo è la fase più stabile ($\Delta G_v < 0$), mentre a temperature superiori la fase più stabile è quella liquida ($\Delta G_v > 0$). L'energia libera di superficie ΔG_s è sempre positiva e, in regimi sottoraffreddati, si può assumere pressochè indipendente dalla temperatura. Pertanto a temperature maggiori di T_f la nucleazione è impedita da entrambi i termini che contribuiscono a $G_n(r)$, mentre a temperature inferiori i due termini contribuiscono concorrentemente alla nucleazione ($4\pi r^2 \Delta G_s$ sfavorisce la nucleazione, $4/3\pi r^3 \Delta G_v$ favorisce la nucleazione). Questa situazione è rappresentata in figura 30. Dalla figura si vede che $G_n(r)$ ha un massimo, ΔG^* , per una dimensione critica, r^* e diventa negativo

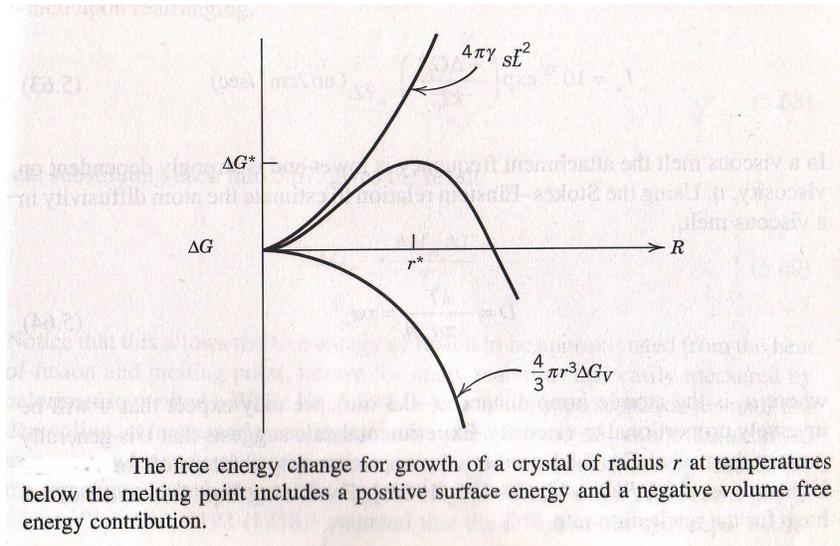


Figura 30: Energia libera di formazione di un nucleo in funzione del suo raggio ($G_n(r)$ di eq. 48) a temperature $T < T_f$.

per $r = r_d$. Uguagliando a zero l'eq. 48 e scartando la soluzione banale si ricava r_d

$$r_d = -\frac{3\Delta G_s}{\Delta G_v}. \quad (49)$$

I nuclei corrispondenti a $r = r^*$ sono detti *nuclei critici*. Nuclei con dimensione $r < r^*$ sono termodinamicamente e cineticamente instabili. Essi infatti hanno energia libera positiva (instabilità termodinamica) e non richiedono energia di attivazione per la loro dissoluzione (instabilità cinetica). Nuclei con raggio $r^* < r < r_d$ sono metastabili perchè, pur essendo termodinamicamente instabili (energia libera positiva), sono stabili cineticamente in quanto richiedono una certa energia di attivazione, $G_n(r^*) - G_n(r)$, per la loro dissoluzione. I nuclei con raggio $r > r_d$ sono stabili sia termodinamicamente sia cineticamente.

1. Numero di nuclei per unità di volume in funzione del raggio

Dato un liquido sottoraffreddato vogliamo determinare il numero di nuclei per unità di volume in funzione del raggio r . A tal fine occorre considerare l'energia libera di formazione di un nucleo, $G_n(r)$, riportata in eq. 48. In generale l'energia libera di uno stato A quantifica, a meno di una costante additiva c , la probabilità di osservare quello stato

$$G_A = c - kT \ln P_A \quad (50)$$

dove k è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta. Pertanto la conoscenza della differenza di energia libera fra lo stato A ed un altro stato B , in equilibrio con A (esempio due stati conformazionali di una molecola), permette di determinare il rapporto fra le probabilità dei due stati

$$\frac{P_A}{P_B} = \exp\left(\frac{G_B - G_A}{kT}\right) \quad (51)$$

Nel nostro caso gli stati A e B sono quelli che corrispondono a nuclei con raggi diversi (r_a e r_b per esempio) le cui energie libere di formazione sono $G_n(r_a)$ e $G_n(r_b)$.

$$\frac{P(r_a)}{P(r_b)} = \exp\left(\frac{G_n(r_b) - G_n(r_a)}{kT}\right) \quad (52)$$

Nell'eq. precedente $P(r)$ è semplicemente la probabilità di osservare, all'equilibrio, un nucleo di raggio r . È naturale osservare che il rapporto $P(r_a)/P(r_b)$ coincide con il rapporto fra il numero di nuclei di raggio r_a presenti nell'unità di volume ed il numero di nuclei di raggio r_b presenti nell'unità di volume. Indicando con $n(r)$ il numero di nuclei di raggio r presenti all'equilibrio nell'unità di volume si può quindi scrivere

$$\frac{P(r_a)}{P(r_b)} = \frac{n(r_a)}{n(r_b)} \quad (53)$$

Sulla base di questa relazione, l'eq. 52 diventa

$$n(r) = n(0) \exp\left(\frac{G_n(0) - G_n(r)}{kT}\right) \quad (54)$$

dove abbiamo attribuito ad r_a e r_b i valori r e 0 , rispettivamente. Nell'eq. 54, il numero di nuclei per unità di volume con raggio nullo, ossia $n(0)$, corrisponde al numero di atomi o gruppi molecolari presenti nell'unità di volume e che indicheremo con N_v . Inoltre in base all'eq. 48, $G_n(0) = 0$. Questo ci permette di riscrivere l'eq. 54 in modo leggermente più compatto.

$$\boxed{n(r) = N_v \exp\left(-\frac{G_n(r)}{kT}\right)} \quad (55)$$

con $G_n(r)$ noto dall'eq. 48. Come vedremo, la quantità di reale interesse per determinare la velocità di nucleazione è il numero di nuclei critici nell'unità di volume, $n(r^*)$. Per il calcolo occorre determinare r^* , il raggio corrispondente al massimo di $G_n(r)$. Questo obiettivo è ottenuto risolvendo l'equazione

$$\left(\frac{dG_n(r)}{dr}\right)_{r=r^*} = 0 \quad (56)$$

Dopo semplici passaggi si ottiene

$$r^* = -\frac{2 \Delta G_s}{\Delta G_v} \quad (57)$$

Sostituendo l'eq. 57 nell'eq. 48 si ottiene

$$G_n(r^*) = \frac{16 \pi \Delta G_s^3}{3 \Delta G_v^2} \quad (58)$$

Notiamo adesso che l'energia libera di cristallizzazione per unità di volume ΔG_v può essere espressa in termini dell'energia libera di cristallizzazione per mole ΔG_m secondo la relazione

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_m}{V_m} \quad (59)$$

dove V_m è il volume molare della sostanza in esame. Si noti che ΔG_m può variare significativamente con la temperatura, mentre la variazione di V_m nell'intervallo $T_g < T < T_f$ è tipicamente di qualche unità percentuale. Per questo possiamo assumere che ΔG_v varia con la temperatura proporzionalmente rispetto a ΔG_m . Sostituendo l'eq. 59 nell'eq. 58 e quest'ultima nell'eq. 55 si ottiene

$$\boxed{n(r^*) = N_v \exp\left(-\frac{16 \pi V_m^2 \Delta G_s^3}{3 k T \Delta G_m^2}\right)} \quad (60)$$

2. Velocità di formazione dei nuclei supercritici

I nuclei supercritici sono quei nuclei “predisposti” all’accrescimento perchè l’aumento ulteriore di dimensioni li colloca nella regione di metastabilità ($r > r^*$). Dal momento che l’aggiunta di un singolo atomo o gruppo molecolare ad un nucleo critico è in principio sufficiente a renderlo supercritico, la velocità di formazione dei nuclei supercritici in termini di numero per unità di volume e per unità di tempo è

$$I_v = \mathcal{T}^{-1} n(r^*) \quad (61)$$

dove \mathcal{T} è il tempo medio necessario per l’adsorbimento di un atomo o gruppo molecolare sulla superficie di un nucleo critico. Si noti quindi che \mathcal{T}^{-1} corrisponde al numero medio di atomi adsorbiti da un nucleo critico nell’unità di tempo. Pertanto, l’eq. 61 vale nell’assunzione che una volta formato un nucleo supercritico, un nuovo nucleo critico si forma perchè ne sia mantenuto costante il numero (eq. 60). Naturalmente I_v è anche proporzionale al numero di nuclei critici per unità di volume.

In appendice A si dimostra come sia possibile correlare \mathcal{T} al coefficiente di diffusione D del fluido. Quindi sostituendo l’eq. A10 nell’eq. 61 si ottiene

$$I_v = \frac{D}{a_0^2} n(r^*) \quad (62)$$

A questo punto è possibile utilizzare l’equazione di Stokes-Einstein (valida per particelle sferiche di raggio \mathcal{R}) per stimare la diffusione atomica in un fluido viscoso

$$D = \frac{k T}{6 \pi \mathcal{R} \eta} \quad (63)$$

Grazie alle eq. 60 e 63 e considerando che $a_0 \simeq 2\mathcal{R}$, l’eq. 62 diventa

$$I_v = \frac{N_v k T}{3 \pi a_0^3 \eta} \exp\left(-\frac{16 \pi V_m^2 \Delta G_s^3}{3 k T \Delta G_m^2}\right) \quad (64)$$

In questa equazione, la dipendenza dalla temperatura cade, oltre che nei termini espliciti kT , in ΔG_m ed η . In appendice B sono riportate alcune informazioni riguardanti la dipendenza della viscosità dalla temperatura. Di seguito si vedrà come determinare ΔG_m . Prima di procedere occorre però notare che, sperimentalmente, la frequenza di attacco molecolare \mathcal{T}^{-1} risulta generalmente maggiore di quella determinata con la relazione di Stokes-Einstein[6]. Questo è dovuto al fatto che il numero di atomi attorno ad un nucleo è significativamente maggiore di 1. Una stima approssimativa nel caso di un liquido atomico si può ottenere dividendo la superficie del nucleo critico ($\sim 4\pi r^{*2}$) per la superficie di nucleo “eclissata” da un atomo o gruppo molecolare immediatamente vicino al nucleo ($\sim a_0^2$). Il fattore f di correzione della frequenza di attacco può essere quindi approssimato come segue

$$f_{corr} \simeq \frac{4 \pi r^{*2}}{a_0^2} = \frac{16 \pi V_m^2 \Delta G_s^2}{\Delta G_m^2 a_0^2} \quad (65)$$

dove abbiamo fatto uso delle eq. 57 e 59. Per nuclei critici di dimensioni dell’ordine di 1 nm e $a_0 = 0.3$ nm una stima di f è 140.

Si veda ora la dipendenza dell’energia libera molare di cristallizzazione, ΔG_m , dalla temperatura.

Approssimazione di Turnbull per la stima di ΔG_m

Alla temperatura di fusione T_f , il valore di ΔG_m è zero perchè liquido e cristallo sono in equilibrio termodinamico. Questo implica che

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_f \Delta S_m = 0 \quad (66)$$

dove ΔH_m è l'entalpia molare di cristallizzazione [$\Delta H_m = H_m(\text{crist}) - H_m(\text{liq})$] e ΔS_m è l'entropia molare di cristallizzazione [$\Delta S_m = S_m(\text{crist}) - S_m(\text{liq})$]. Riarrangiando l'eq. 66, si ottiene

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_f} \quad (67)$$

Riguardo al segno delle quantità in questione si può sicuramente affermare che $\Delta S_m < 0$ in quanto $S_m(\text{crist}) < S_m(\text{liq})$. L'eq. 67 implica che $\Delta H_m < 0$. Questo vale tuttavia al punto di fusione. Turnbull propose[7] che per piccoli sottoraffreddamenti ΔS_m e ΔH_m non siano molto diversi dai valori assunti al punto di fusione. Pertanto la dipendenza di ΔG_m dalla temperatura proviene soltanto dalla seguente relazione termodinamica

$$\Delta G_m(T) = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (68)$$

Sostituendo l'eq. 67 nell'eq. 68 si ottiene

$$\Delta G_m(T) = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_f} \quad (69)$$

dove abbiamo definito $\Delta T = T_f - T$. Ricordando che $\Delta H_m < 0$ e che l'eq. 69 vale per $T < T_f$, si deduce che $\Delta G_m(T) < 0$. Ricordando l'eq. 59, questo risultato spiega perchè l'energia libera di cristallizzazione per unità di volume che appare in eq. 48 è negativa.

Mentre per piccoli sottoraffreddamenti (cioè piccoli valori di ΔT) l'eq. 69 è un'approssimazione ragionevole, per grandi valori di ΔT essa cessa di valere in ragione del fatto che ΔH_m e ΔS_m non possono più essere assunti indipendenti dalla temperatura. Un'approssimazione più realistica fu proposta da Hoffman[8].

Approssimazione di Hoffman per la stima di ΔG_m

L'espressione derivata da Hoffman[8] per ΔG_m è applicabile fra T_f e T_g (T_g = temperatura della transizione vetrosa). L'assunzione principale è che *l'entalpia della fase sottoraffreddata e quella del cristallo possano essere approssimate con un andamento lineare con la temperatura*. Questa approssimazione è valida per una vasta quantità di sostanze che possono vetrificare. Infatti nell'intervallo di temperatura considerato, i calori specifici molari di liquido e cristallo, che esprimono il tasso di variazione dell'entalpia delle due fasi, variano debolmente (per il liquido vedi per esempio figura 25). Il conseguente andamento più che lineare dell'entalpia può essere quindi approssimato con quello lineare (valuta l'andamento dell'entalpia in figura 28). La situazione dipinta da Hoffman è rappresentata in figura 31. L'equazione

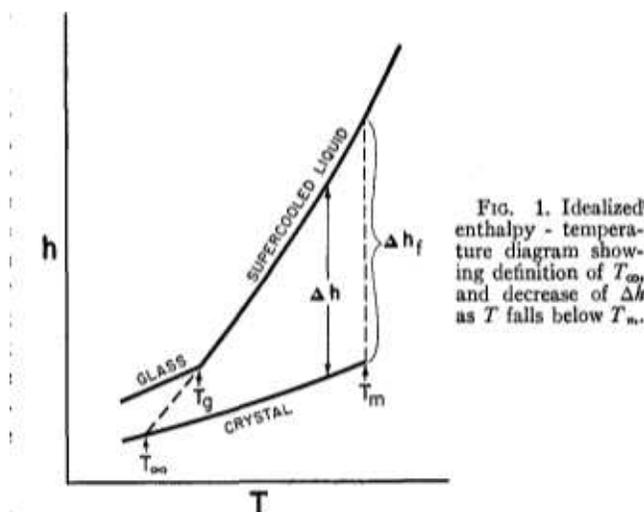


Figura 31: Diagramma entalpia-temperatura per una fase sottoraffreddata ed il relativo cristallo. (dal Rif. [8]).

di partenza per determinare ΔG_m in funzione di T è la classica relazione termodinamica (eq. 68)

$$\Delta G_m(T) = \Delta H_m(T) - T \Delta S_m(T) \quad (70)$$

dove la dipendenza dalla temperatura è mostrata esplicitamente per marcare il nostro scopo. L'assunzione principale discussa sopra implica che nell'intervallo di temperatura $T_g < T < T_f$ il liquido sottoraffreddato ed il cristallo abbiano un calore specifico molare, C_p , costante. Infatti dalla definizione di C_p si ha

$$\text{liquido} \quad C_p^{(l)} = \left(\frac{\partial H_l}{\partial T} \right)_p = \text{costante} \quad (71)$$

$$\text{cristallo} \quad C_p^{(c)} = \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_p = \text{costante} \quad (72)$$

Considerando che $H_l(T)$ varia linearmente con la temperatura, è possibile esprimere il suo andamento in funzione di valori a specifiche temperature (semplice costrizione dell'equazione di una retta passante per due punti dati)

$$H_l(T) = [H_l(T_f) - H_l(T_\infty)] \frac{T - T_f}{T_f - T_\infty} + H_l(T_f) \quad (73)$$

dove T_∞ è definita in figura 31. Analogo discorso vale per il cristallo

$$H_c(T) = [H_c(T_f) - H_c(T_\infty)] \frac{T - T_f}{T_f - T_\infty} + H_c(T_f) \quad (74)$$

Le eq. 73 e 74 permettono di ricavare un'espressione per $\Delta H_m(T)$. Per definizione abbiamo infatti che

$$\Delta H_m(T) = H_c(T) - H_l(T) \quad (75)$$

Sfruttando le eq. 73 e 74 e il fatto che $H_c(T_\infty) = H_l(T_\infty)$ (vedi figura 31) si ha

$$\Delta H_m(T) = \Delta H_m \frac{T - T_\infty}{T_f - T_\infty} \quad (76)$$

dove abbiamo usato la notazione più compatta per l'entalpia di cristallizzazione al punto di fusione $\Delta H_m = \Delta H_m(T_f)$.

Valutiamo adesso $\Delta S_m(T)$ partendo dalla sua definizione (nota l'analogia con la definizione dell'entalpia di cristallizzazione: eq. 75)

$$\Delta S_m(T) = S_c(T) - S_l(T) \quad (77)$$

Consideriamo il ciclo termodinamico

$$S_c(T) - S_l(T) = \int_T^{T_f} \left(\frac{\partial S_l}{\partial T} \right)_p dT + S_c(T_f) - S_l(T_f) + \int_{T_f}^T \left(\frac{\partial S_c}{\partial T} \right)_p dT \quad (78)$$

Dalla teoria termodinamica (vedi appendice C), si può dimostrare che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (79)$$

Sostituendo l'eq. 79 nell'eq. 78 e sfruttando la definizione di eq. 77 dopo alcuni riarrangiamenti si ottiene

$$\Delta S_m(T) = \Delta S_m(T_f) + \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_l}{\partial T} \right)_p \right] \int_{T_f}^T T^{-1} dT \quad (80)$$

Nota che le due derivate parziali non sono nulla più del calore specifico molare a pressione costante del liquido e del cristallo (vedi eq. 71 e 72). Esse sono facilmente ricavabili derivando le eq. 73 e 74 rispetto alla temperatura

$$\left(\frac{\partial H_l}{\partial T} \right)_p = \frac{H_l(T_f) - H_l(T_\infty)}{T_f - T_\infty} \quad (81)$$

dove T_∞ è definita in figura 31. Analogo discorso vale per il cristallo

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p = \frac{H_c(T_f) - H_c(T_\infty)}{T_f - T_\infty} \quad (82)$$

Sfruttando di nuovo il fatto che $H_c(T_\infty) = H_l(T_\infty)$, la definizione di eq. 75 e l'eq. 67, si ottiene

$$\Delta S_m(T) = \frac{\Delta H_m}{T_f} \left[1 + \frac{T_f}{T_f - T_\infty} \ln \left(\frac{T}{T_f} \right) \right] \quad (83)$$

Mettendo le espressioni di $\Delta S_m(T)$ (eq. 83) e $\Delta H_m(T)$ (eq. 76) nell'eq. 70 si ottiene

$$\Delta G_m(T) = \frac{\Delta H_m}{T_f} \frac{T T_f \ln(T_f/T) - T_\infty \Delta T}{T_f - T_\infty} \quad (84)$$

dove come al solito $\Delta T = T_f - T$. È possibile ora approssimare il logaritmo con la seguente espansione intorno ad 1

$$\ln x = 2 \frac{x-1}{x+1} + \frac{2}{3} \left(\frac{x-1}{x+1} \right)^3 + \frac{2}{5} \left(\frac{x-1}{x+1} \right)^5 + \dots \quad (85)$$

da cui

$$\ln \left(\frac{T_f}{T} \right) = 2 \frac{\Delta T}{T + T_f} + \text{termini di ordine superiore} \quad (86)$$

Usando questa approssimazione nell'eq. 84 e semplici riarrangiamenti si ricava

$$\Delta G_m(T) = \frac{T \Delta T \Delta H_m}{T_f^2} \frac{2 T_f^2 / (T + T_f) - T_f T_\infty / T}{T_f - T_\infty} \quad (87)$$

Il secondo fattore nell'intervallo di temperatura $T_g < T < T_f$ può essere approssimato ad uno. Sostituendo il secondo fattore di eq. 87 con 1, si trova l'approssimazione di Hoffman

$$\boxed{\Delta G_m(T) = \frac{T \Delta T \Delta H_m}{T_f^2}} \quad (88)$$

Approssimazione di Thompson-Spaepen per la stima di ΔG_m

Thompson e Spaepen[9] hanno proposto un'approssimazione alternativa per ΔG_m , applicabile quando la differenza fra i calori specifici del liquido e del cristallo sono piccole

$$\boxed{\Delta G_m(T) = \frac{2 T \Delta T \Delta H_m}{T_f(T + T_f)}} \quad (89)$$

Infine sostituendo una delle approssimazioni di $\Delta G_m(T)$ (per esempio la "sudata" approssimazione di Hoffman; eq. 88) nell'espressione della velocità di nucleazione (eq. 64) si ottiene la piena dipendenza di I_v dalla temperatura

$$\boxed{I_v = \frac{N_v k T}{3 \pi a_0^3 \eta} \exp \left(- \frac{16 \pi V_m^2 \Delta G_s^3 T_f^4}{3 k \Delta T^2 T^2 \Delta H_m^2} \right)} \quad (90)$$

Per $\Delta T = 0$, cioè $T = T_f$, I_v è zero perchè $\Delta G_m = \Delta G_v = 0$ e l'energia libera di formazione di un nucleo critico è infinita (vedi eq. 58). Diminuendo la temperatura, da una parte aumenta il numero di nuclei critici (eq. 60) in conseguenza dell'aumento della differenza di energia libera fra liquido e cristallo (eq. 88), mentre dall'altra aumenta la viscosità η . Per sottoraffreddamenti moderati il primo termine domina sul secondo portando ad un generale aumento di I_v . Col diminuire della temperatura il contributo della viscosità diventa dominante e la nucleazione viene inibita perchè gli atomi raggiungono la superficie dei nuclei critici con sempre minor frequenza. Ad una temperatura intermedia fra T_g e T_f la velocità di nucleazione raggiunge un massimo. A questa temperatura il fenomeno di nucleazione realizza la massima velocità di cristallizzazione. Tuttavia il processo di cristallizzazione assume una velocità rilevabile se in concomitanza di una significativa frequenza di nucleazione si associa una velocità di crescita dei cristalli rilevabile.

C. Crescita dei cristalli

Una volta che un nucleo si è formato, la sua velocità di crescita è determinata dalla frequenza a cui un atomo o gruppo molecolare si attacca alla superficie liquido-cristallo. K. A. Jackson[10] ha mostrato che quando nella cristallizzazione avviene una piccola variazione di entropia ($\Delta S_m < 2R$), l'interfaccia liquido-cristallo è corrugata a livello atomico (*crescita normale o di Wilson-Frenkel*) e il tasso di crescita è relativamente isotropo. Se la variazione di entropia è grande ($\Delta S_m > 4R$), si forma un'interfaccia regolare e la crescita è anisotropa. La teoria generale per la velocità di crescita dei cristalli si basa sulle velocità con cui atomi o gruppi molecolari si attaccano e distaccano dalla superficie del cristallo. In accordo alla *teoria dello stato di transizione* (o del complesso attivato), se un atomo si muove dalla fase liquida a quella cristallina deve assorbire un certo quantitativo di energia, passare attraverso uno stato attivato e infine rilasciare un altro quantitativo di energia decadendo nello stato cristallino[11] (vedi figura 32). Sia $\Delta G' = G_{ca} - G_{liq}$ la differenza fra l'energia libera del complesso attivato (G_{ca}) e quella della fase liquida (G_{liq}).

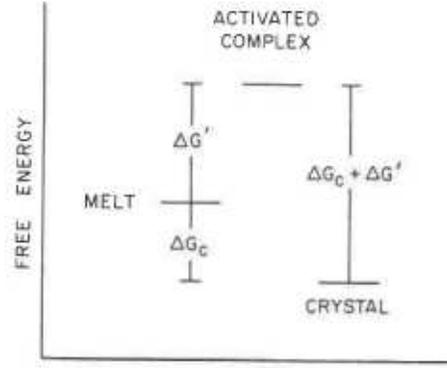


FIG. 1. Free energy relationships during the attachment process at the crystal-melt interface.

Figura 32:

In base alla teoria dello stato di transizione, la frequenza (o velocità) di attacco alla superficie del cristallo (eq. A10) può essere espressa in funzione della cosiddetta energia di attivazione del processo $\Delta G'$ come segue

$$(\mathcal{T}^{-1})_{\text{attacco}} = \frac{D}{a_0^2} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G'}{R T}\right) \quad (91)$$

dove ν è un fattore di frequenza la cui conoscenza, come vedremo, non è necessaria in questo contesto. Analogamente, la frequenza o velocità di distacco dalla superficie del cristallo è

$$(\mathcal{T}^{-1})_{\text{distacco}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G' - \Delta G_m(T)}{R T}\right) \quad (92)$$

dove $\Delta G_m(T)$ è l'energia libera di cristallizzazione (vedi, e.g., l'approssimazione di eq. 88) e dove si è considerato che, sulla base delle definizioni di $\Delta G'$ e $\Delta G_m(T)$,

$$\Delta G' - \Delta G_m(T) = G_{ca} - G_{\text{crist}} \quad (93)$$

(vedi figura 32). Lo strato di spessore aggiunto al cristallo nell'unità di tempo, corrisponde alla velocità di crescita espressa in termini di strati aggiunti al cristallo nell'unità di tempo, $(\mathcal{T}^{-1})_{\text{attacco}} - (\mathcal{T}^{-1})_{\text{distacco}}$, moltiplicata per lo spessore di uno strato, a_0 ,

$$u = a_0[(\mathcal{T}^{-1})_{\text{attacco}} - (\mathcal{T}^{-1})_{\text{distacco}}] \quad (94)$$

Sfruttando le eq. 91 e 92 si può scrivere

$$u = \frac{D}{a_0} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_m(T)}{R T}\right) \right] \quad (95)$$

Le dimensioni di u sono quindi quelle di una velocità (m s^{-1}), dal momento che D è espresso in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e a_0 in m. Nella precedente equazione, il coefficiente di diffusione D può essere derivato dall'eq. Stokes-Einstein come fatto in precedenza (eq. 63) e $\Delta G_m(T)$ da una delle approssimazioni discusse (ad esempio, l'eq. 88), per ottenere così

$$u = \frac{k T}{3 \pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta T \Delta H_m}{R T_f^2}\right) \right] \quad (96)$$

L'andamento di $\log u$ in funzione della temperatura è riportato in figura 33. La crescita di superfici lisce segue

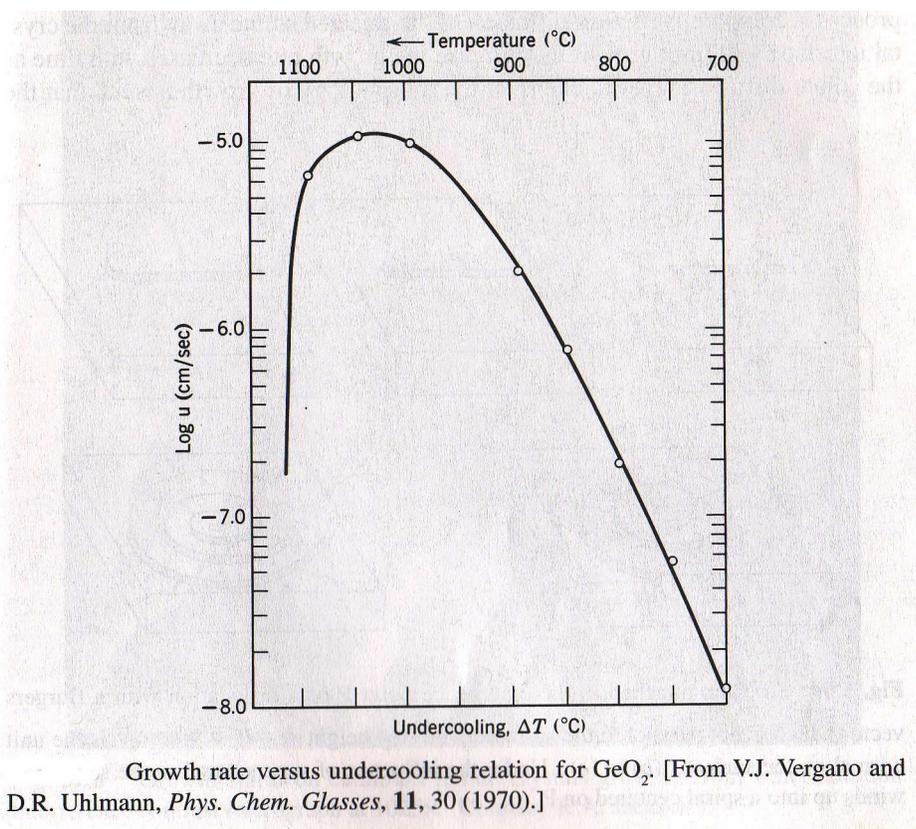


Figura 33:

ugualmente l'eq. 96 con l'eccezione che la densità di siti della superficie del cristallo disponibili per la crescita è minore. Per tener conto di questo occorre quindi introdurre un fattore moltiplicativo minore di 1 ad u .

A questo punto si può determinare il diagramma TTT a partire dal tasso di nucleazione I_v (eq. 64) e dal tasso di crescita del cristallo u (eq. 96)

D. Diagramma TTT: equazione di Avrami

L'equazione di Avrami (nota anche col nome di equazione di Johnson-Mehl) descrive la frazione di volume di campione che ha subito cristallizzazione dopo che il campione è stato mantenuto per un tempo t ad una temperatura costante T al di sotto di T_f . Essa si basa su 3 assunzioni

1. La nucleazione avviene casualmente nel campione ed omogeneamente nella porzione di volume non ancora cristallizzato
2. Il tasso di crescita dei cristalli non dipende dalla quantità di materiale già cristallizzato
3. La crescita di un cristallo avviene con la stessa velocità in tutte le direzioni del nucleo

La bontà di queste assunzioni sarà verificata a posteriori sulla base delle capacità descrittive dell'equazione di Avrami. In queste condizioni la trasformazione liquido \rightarrow cristallo procede dalla nucleazione di nuove particelle per unità di tempo e volume data da I_v (eq. 64). Questi nuclei cresceranno poi in tutte le direzioni (con simmetria sferica) con una velocità u .

Per comodità consideriamo che i nuclei si possano formare ovunque nel volume V (anche nelle regioni di spazio in cui la cristallizzazione è già avvenuta) e che una volta formati possano crescere senza mutue interferenze. Per questo caso idealizzato, il numero di nuclei che si formano nel volume V al tempo τ nell'intervallo di tempo infinitesimo $d\tau$ intorno a τ , cioè nell'intervallo $[\tau - d\tau/2, \tau + d\tau/2]$, è

$$dN(\tau) = I_v(\tau) V d\tau \quad (97)$$

Nell'espressione precedente abbiamo assunto che I_v dipenda dal tempo. Nonostante che nel nostro caso specifico I_v non dipende dal tempo, preferiamo tuttavia procedere con il caso più generale in cui $I_v \equiv I_v(t)$. Il raggio dei nuclei formati al tempo τ è naturalmente uguale al raggio critico (vedi eq. 57), cioè

$$r(\tau) = r^*(\tau) \quad (98)$$

Per rimanere nel caso generale, assumiamo che anche la velocità di crescita u , così come I_v , dipenda dal tempo, cioè $u \equiv u(t)$. Quindi la variazione infinitesima di spessore del cristallo nell'intervallo di tempo $[t' - dt'/2, t' + dt'/2]$ corrisponde a

$$dr(t') = u(t') dt' \quad (99)$$

Integrando l'equazione precedente da τ a t si ottiene il raggio che un cristallo, nato al tempo τ , avrà al tempo t (in funzione del raggio critico e di $u(t)$)

$$r(t) = r^*(\tau) + \int_{\tau}^t u(t') dt' \quad (100)$$

dove abbiamo considerato che $r(\tau) = r^*(\tau)$ (eq. 98). Considerando la crescita isotropa dei cristalli, il volume al tempo t di un cristallo nato al tempo τ è

$$V_c(t) = \frac{4}{3} \pi r(t)^3 = \frac{4}{3} \pi \left[r^*(\tau) + \int_{\tau}^t u(t') dt' \right]^3 \quad (101)$$

Si calcoli adesso il volume di campione cristallizzato al tempo t da cristalli nati nell'intervallo di tempo $[\tau - d\tau/2, \tau + d\tau/2]$. Esso sarà uguale al volume di un cristallo al tempo t (eq. 101) moltiplicato per il numero di cristalli nati nell'intervallo di tempo $[\tau - d\tau/2, \tau + d\tau/2]$ (eq. 97)

$$dV_c^{(e)} = V_c(t) dN(\tau) = \frac{4}{3} \pi \left[r^*(\tau) + \int_{\tau}^t u(t') dt' \right]^3 I_v(\tau) V d\tau \quad (102)$$

L'indice nel simbolo $dV_c^{(e)}$ è introdotto per ricordare che il volume in cui possono crescere i cristalli non è quello realmente disponibile, ma il volume V dell'intero campione. Integrando l'eq. 102 da 0 a t si trova il volume di campione cristallizzato al tempo t da cristalli nati nell'intero intervallo di tempo $[0, t]$.

$$V_c^{(e)}(t) = \frac{4}{3} \pi V \int_0^t \left[r^*(\tau) + \int_{\tau}^t u(t') dt' \right]^3 I_v(\tau) d\tau \quad (103)$$

Vediamo adesso la correzione che occorre introdurre a $V_c^{(e)}(t)$ per considerare il fatto che ad un dato tempo non tutto il materiale è disponibile per la cristallizzazione dal momento che già una parte di esso risulta cristallizzato.

Si indichi con dV_c' la vera porzione infinitesima di volume che cristallizza in un certo intervallo di tempo infinitesimo (*caso reale*) e con V_c' il volume di materiale cristallizzato fino a quel tempo. In questo caso il volume disponibile per la cristallizzazione è $V - V_c'$.

Si indichi poi con dV_c'' la porzione infinitesima di volume che cristallizzerebbe nello stesso tempo assumendo che il materiale già cristallizzato non interferisca con la cristallizzazione (*caso fittizio*). In questo caso il volume disponibile per la cristallizzazione è semplicemente V . Giusto per intendersi, dV_c'' corrisponde alla quantità di eq. 102.

In entrambi i casi, quello reale e quello fittizio, il materiale che cristallizza in un intervallo di tempo infinitesimo è proporzionale al volume disponibile per la cristallizzazione (volume della fase liquida), cioè

$$dV_c' = b (V - V_c') \quad (104)$$

$$dV_c'' = b V \quad (105)$$

dove b è una costante di proporzionalità. Le due equazioni possono essere riunite come segue

$$\frac{V}{V - V_c'} dV_c' = dV_c'' \quad (106)$$

Integrando si ottiene

$$V \int_0^{V_c} \frac{1}{V - V_c'} dV_c' = \int_0^{V_c^{(e)}} dV_c'' \quad (107)$$

I secondi estremi di integrazione sono il volume vero cristallizzato e il volume fittizio cristallizzato. La relazione cercata è quindi

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{V_c^{(e)}}{V}\right) \quad (108)$$

L'equazione di Avrami si ottiene sostituendo l'eq. 103 nell'equazione precedente

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi \int_0^t \left[r^*(\tau) + \int_\tau^t u(t') dt'\right]^3 I_v(\tau) d\tau\right) \quad (109)$$

Nel nostro caso, $I_v(t)$, $u(t)$ e $r^*(\tau)$ non dipendono dal tempo ($I_v(t) \equiv I_v$, $u(t) \equiv u$ e $r^*(\tau) \equiv r^*$). Gli integrali dell'eq. 109 possono essere pertanto risolti per ottenere

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi I_v}{3 u} [r^{*4} - (r^* + u t)^4]\right) \quad (110)$$

Occorre adesso notare che l'ordine di grandezza di r^* è tipicamente di 10^{-8} nm (al massimo), mentre $u \sim 10^{-7}$ nm s^{-1} e i tempi di cristallizzazione t dell'ordine di 10^3 s. Questo implica che nell'eq. 110 r^* può essere trascurato (questa approssimazione può essere applicata anche all'eq. 109). Considerando questa approssimazione, l'equazione di Avrami nel caso in cui velocità di nucleazione e velocità di crescita dipendano dal tempo diventa

$$\boxed{\frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi \int_0^t \left[\int_\tau^t u(t') dt'\right]^3 I_v(\tau) d\tau\right)} \quad (111)$$

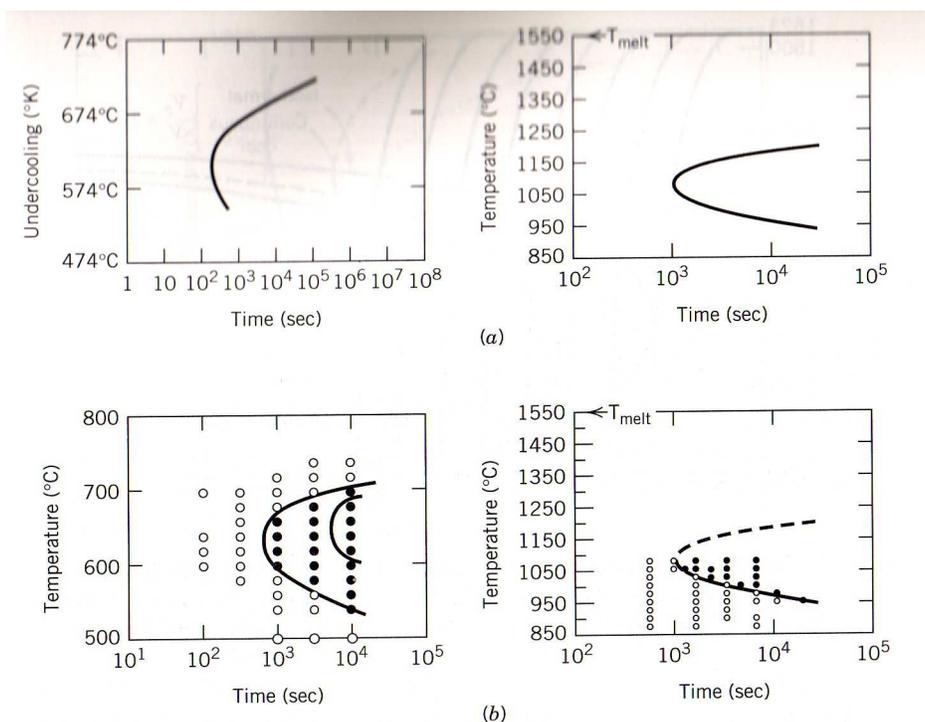
Invece, nel (nostro) caso che $I_v(t)$ e $u(t)$ non dipendono dal tempo e l'equazione di Avrami è

$$\boxed{\frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} u^3 I_v t^4\right)} \quad (112)$$

Per determinare il diagramma TTT occorre esplicitare il tempo t in funzione della temperatura dalla precedente equazione

$$t = \left[-\frac{3 \ln(1 - V_c/V)}{\pi I_v u^3} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (113)$$

e fissare il rapporto V_c/V ad un valore limite stabilito oltre il quale si assume la cristallizzazione essere avvenuta ($V_c/V = 10^{-6}$). In figura 34 sono mostrate alcuni diagrammi TTT calcolati e sperimentali



(a) Calculated TTT curves for $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ at $V_c/V = 10^{-6}$ and $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (anorthite) at $V_c/V = 10^{-3}$. (b) Experimental observations of crystallized (closed symbols) and glassy (open symbols) samples. (From G.S. Meiling and D.R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 62 (1967), D. Cranmer, R. Salomaa, H. Yinnon, and D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 127, 1981, and H. Yinnon and D.R. Uhlmann, in *Glass: Science and Technology*, Vol. 1, D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl, Editors, Academic Press, 1983.)

Figura 34:

In fine occorre notare che esiste un'inconsistenza fra il modo in cui abbiamo definito la velocità di raffreddamento critica (vedi figura 29 e la relativa discussione) e il modo in cui abbiamo determinato il diagramma TTT. Il raffreddamento implica una continua variazione della temperatura. Nell'ipotesi che la temperatura varii linearmente nel tempo si ha

$$T(t) = T_f - \mathcal{V} t \quad (114)$$

dove \mathcal{V} è la velocità di raffreddamento espressa in K s^{-1} . In questo caso la velocità di nucleazione e quella di crescita dipendono dal tempo e l'equazione da utilizzare sarà pertanto l'eq. 111. In questo caso la costruzione del diagramma TTT è più complessa. Innanzitutto si fissa, come al solito, $V_c/V = 10^{-6}$ e la velocità di raffreddamento \mathcal{V} ad un certo valore, $\mathcal{V} = \mathcal{V}_1$. L'espressione di $T(t)$ (eq. 114) sostituisce la temperatura T ovunque questa compaia in I_v e u e queste ultime si inseriscono nell'equazione di Avrami (eq. 111). A questo punto si risolve numericamente

l'eq. 111 in funzione di t . La soluzione numerica, se esiste, ci permette di tracciare un punto nel diagramma TTT, $[t = t_1; T = T(t_1)]$. Per ottenere l'intero diagramma TTT occorre ripetere questa operazione per diverse velocità di raffreddamento. Si noti che per molte combinazioni di V_c/V e \mathcal{V} è possibile che una soluzione numerica dell'eq. 111 non esista. Questo significa che la velocità di raffreddamento scelta è troppo elevata per poter osservare il grado di cristallizzazione definito.

Appendice A: Distanza media percorsa da una particella lungo una direzione in un tempo dato

Considera un fluido in cui le particelle diffondono in una data direzione, diciamo la direzione x . Immagina poi un piano P che attraversa tale fluido perpendicolarmente alla direzione di diffusione (linea rossa in figura 35). Supponi

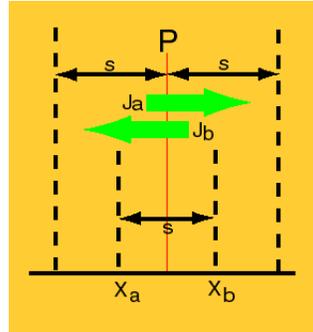


Figura 35:

adesso che in un tempo t una particella si muova in media di una distanza s lungo la direzione x . Siccome il moto è casuale, metà delle particelle si muoveranno verso sinistra e metà verso destra. Pertanto, metà delle particelle nella zona di sinistra fra il piano indicato dalla linea tratteggiata lunga e il piano P attraverseranno il piano P . Il numero di particelle di sinistra che attraversano il piano P di area A nel tempo t è

$$N_a = \frac{1}{2} s A C_a \quad (A1)$$

dove C_a è la concentrazione del materiale che diffonde (nel caso di un liquido puro C_a corrisponde alla densità). Analogo discorso vale per la zona di destra

$$N_b = \frac{1}{2} s A C_b \quad (A2)$$

(nota che l'area A è la stessa e che N_b è il numero di particelle che diffondono da destra verso sinistra). Il flusso di particelle nelle due direzioni (numero di particelle per unità di area e per unità di tempo) è

$$J_a = \frac{N_a}{A t} = \frac{s C_a}{2 t} \quad (A3)$$

$$J_b = \frac{N_b}{A t} = \frac{s C_b}{2 t} \quad (A4)$$

Il flusso netto attraverso il piano P da sinistra a destra è

$$J = J_a - J_b = \frac{s (C_a - C_b)}{2 t} \quad (A5)$$

Confrontiamo l'eq. A5 con la prima legge della diffusione di Fick

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (A6)$$

dove D è il coefficiente di diffusione e dC/dx è il gradiente di concentrazione lungo la direzione x . Si può così esprimere $C_a - C_b$ in termini di dC/dx considerando che il gradiente corrisponde alla variazione di concentrazione diviso la distanza

$$C_b - C_a = s \frac{dC}{dx} \quad (\text{A7})$$

Sostituendo l'eq. A7 nell'eq. A5 ed eguagliando l'equazione risultante all'eq. A6, si ottiene

$$D = \frac{s^2}{2t} \quad (\text{A8})$$

Assumiamo che il tempo \mathcal{T} impiegato da un atomo per aderire alla superficie del nucleo (eq. 61) sia regolato da un meccanismo diffusivo e che il moto molecolare avvenga per salti corrispondenti alla dimensione (diametro) degli atomi, a_0 (~ 0.3 nm). Con queste assunzioni si ha che un salto molecolare di ampiezza a_0 (s nell'eq. A8) viene compiuto nel tempo \mathcal{T} (t nell'eq. A8), per cui

$$\mathcal{T}^{-1} = \frac{2D}{a_0^2} \quad (\text{A9})$$

In realtà occorre considerare che in media solo la metà degli atomi o gruppi molecolari in prossimità della superficie del nucleo effettua un salto nella direzione della superficie. Pertanto la frequenza di salto efficace (velocità di attacco) risulta la metà di quella riportata in eq. A9

$$\boxed{\mathcal{T}^{-1} = \frac{D}{a_0^2}} \quad (\text{A10})$$

Appendice B: Viscosità di un fluido

1. Definizione

Prendiamo un fluido confinato tra due lastre parallele di area A e distanti tra loro z . Teniamo ferma una lastra e facciamo scorrere l'altra lastra con una velocità costante v applicandovi una forza F . Tale forza è necessaria perchè

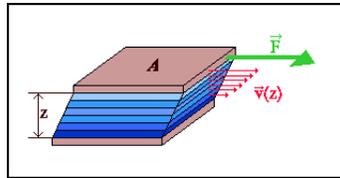


Figura 36:

il fluido vicino alla lastra in moto esercita su di essa una resistenza viscosa che si oppone al moto stesso. Inoltre ogni strato di fluido esercita su quelli adiacenti una forza resistente in modo che la velocità del fluido vicino alla lastra mobile è v , mentre la velocità del fluido vicino alla lastra immobile è quasi zero, variando linearmente con la quota. Il modulo della forza F risulta direttamente proporzionale a v e ad A ed inversamente proporzionale alla distanza z tra le lastre attraverso un coefficiente di proporzionalità η detto coefficiente di viscosità o semplicemente viscosità

$$\eta = \frac{Fz}{vA} \quad (\text{B1})$$

L'unità di misura di η è: $\text{N m}^{-2} \text{ s} = \text{Pa s}$. L'unità più comunemente usata è il Poise: $1 \text{ P} = 0.1 \text{ Pa s}$. La viscosità registrata alla temperatura della transizione vetrosa T_g è tipicamente dell'ordine di 10^{13} P.

2. Dipendenza dalla temperatura

La viscosità dei liquidi newtoniani decresce con l'aumentare della temperatura secondo la relazione di Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{R T}\right) \quad (\text{B2})$$

dove η è una costante legata al peso molecolare ed al volume molare del fluido, E_η è l'energia di attivazione necessaria per iniziare il flusso tra molecole, R è la costante dei gas perfetti. Questa relazione rappresenta solo una approssimazione del reale comportamento di un fluido viscoso, essa sarebbe infatti valida per fluidi ideali con particelle perfettamente sferiche e perfettamente isotrope dal punto di vista delle forze di legame. Per molte piccole molecole si ha $E_\eta = 10 - 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. La dipendenza di η con la temperatura è di tipo esponenziale, ed è rivelabile come una linea retta nel grafico che riporti in ordinata il logaritmo della viscosità ed in ascissa l'inverso della temperatura assoluta (Arrhenius plot). I risultati sperimentali in parecchi liquidi confermano questo andamento, tuttavia sono state osservate profonde deviazioni da questa legge a basse temperature.

A basse temperature, se il sistema non cristallizza, si trova sperimentalmente che la viscosità segue una legge empirica nota come legge di Vogel-Fulcher:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (\text{B3})$$

dove B è una costante caratteristica del materiale espressa in K, i cui valori sono tipicamente 500-5000 K. T_0 è chiamata temperatura di Vogel ed è la temperatura asintotica a cui la viscosità diverge. Tipicamente si colloca ad un valore 30-50 K sotto la temperatura di transizione vetrosa T_g del sistema. Inoltre formalmente si ottiene $\eta \rightarrow \eta_0$ per $T \rightarrow \infty$. Entrambi gli asintoti, T_0 e η_0 , sono di gran lunga al di fuori dell'intervallo di applicazione: la viscosità nell'intervallo di lavoro è ordini di grandezza maggiore di η_0 e T_g è parecchie decine di K sopra T_0 .

(È possibile integrare questo argomento alle pagine 289-291 del di Rif. [2]).

Appendice C: Dimostrazione dell'eq. 79

Si consideri la definizione di energia libera di Gibbs

$$G = H - T S \quad (\text{C1})$$

Derivando G rispetto alla temperatura a pressione costante si ottiene

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S \quad (\text{C2})$$

Inoltre il differenziale di G è

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (\text{C3})$$

Sfruttando la definizione di entalpia $H = E + pV$, il differenziale di H è

$$dH = dE + p dV + V dp \quad (\text{C4})$$

Sfruttando adesso il primo principio della termodinamica $dE = dQ - dL$ (dove dQ ed dL sono rispettivamente il calore ed il lavoro scambiati fra sistema ed ambiente in una trasformazione infinitesima) si può scrivere

$$dE = T dS - p dV \quad (\text{C5})$$

dove abbiamo considerato il fatto che il lavoro è dovuto ad una variazione di volume secondo la relazione $dL = p dV$ e che in base al secondo principio della termodinamica $dQ = T dS$. Sostituendo l'eq C5 nell'eq. C4 e l'equazione risultante nell'eq. C3 si ricava

$$dG = V dp - S dT \quad (\text{C6})$$

come si vede il differenziale di G è funzione delle variabili p e T (una variazione di G è possibile solo variando p e T). Questo ci permette di scrivere l'espressione generale di dG in funzione delle derivate di G rispetto a p e T come segue

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (C7)$$

confrontando le eq. C6 e C7 si ricavano le relazioni termodinamiche

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (C8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (C9)$$

Fra le due a noi interessa la relazione C8 che, sostituita nell'eq. C2, ci fornisce il risultato cercato

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} \quad (C10)$$

Altre relazioni interessanti nell'ambito delle transizioni di fase sono le derivate seconde dell'energia libera rispetto a T e p .

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} \quad (C11)$$

dove è stata sfruttata l'eq. C10 e la definizione di calore specifico a pressione costante, $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Inoltre

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\beta \quad (C12)$$

dove β è il fattore di compressibilità, $\beta = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_T$. Infine

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V\alpha \quad (C13)$$

dove si è sfruttato l'eq. C9 e la definizione di coefficiente di espansione termica, $\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_p$.

- [1] Y.-M. Chiang, D. Birnie, and W. D. Kingery, *Physical ceramics* (John Wiley & Sons, 1996).
- [2] W. Vogel, *Chemistry of glass* (The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1985).
- [3] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, R. G. D. Valle, and S. Califano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 871 (1999).
- [4] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications* (John Wiley & Sons, 1984).
- [5] D. R. Uhlman, *J. Noncryst. Solids* **7**, 337 (1972).
- [6] D. R. Uhlmann et al., *J. Phys.* **43**, C9 (1983).
- [7] Turnbull, *J. Appl. Phys.* **21**, 1022 (1950).
- [8] J. D. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **29**, 1192 (1958).
- [9] C. V. Thompson and F. Spaepen, *Acta Met.* **27**, 1855 (1979).
- [10] K. A. Jackson, *Progress in Solid State Chemistry* (Pergamon Press, NY, 1967).
- [11] R. J. Kirkpatrick, *American Mineralogist* **60**, 798 (1975).
- [12] Il termine temperatura di fusione si riferisce al passaggio di stato solido \rightarrow liquido. Simmetricamente potremmo utilizzare il termine *temperatura di cristallizzazione*. In questo secondo caso ci riferiremmo al passaggio di stato inverso.
- [13] d può corrispondere ad un diametro atomico/molecolare oppure a distanze maggiori. Nel nostro contesto, tuttavia, il valore di d non è rilevante.