

Difetti reticolari

Un cristallo perfetto potrebbe esistere solo alla temperatura dello zero assoluto

Al di sopra di tale temperatura tutti i cristalli presentano **difetti**

I difetti alterano le proprietà fisiche e chimiche dei solidi cristallini, quali

- 1) *Plasticità*
- 2) *Conduttività elettrica*
- 3) *Trasporto diffusivo di massa*
- 4) *Reattività chimica*
- 5) *Proprietà ottiche (es. colore)*

Difetti reticolari (classificazioni)

Difetti stechiometrici

Lasciano invariata la composizione stechiometrica del cristallo

Difetti non stechiometrici

Variano la composizione stechiometrica del cristallo. Generalmente generati da processi di ossido-riduzione che causano una variazione dello stato di ossidazione del metallo o dell'anione; es. $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}_y$

Difetti intrinseci

Generati termicamente ed implicano lo spostamento di atomi del cristallo (questi difetti sono anche stechiometrici)

Difetti estrinseci

Generati con l'aggiunta di impurezze o soluti alieni al cristallo (ioni non tutti necessariamente diversi da quelli del cristallo)

Difetti reticolari (classificazioni)

Difetti puntiformi

Riguardano un solo atomo (difetti di Frenkel, vacanze, atomi interstiziali e impurezze interstiziali e sostituzionali)

Difetti lineari o dislocazioni

Sono dovuti a file di atomi che non presentano la corretta coordinazione. Generati da sollecitazioni meccaniche che provocano lo slittamento di piani cristallini (dislocazione a spigolo e dislocazione a vite)

Difetti di superficie o di piano

Interi piani cristallini presentano una disposizione anomala rispetto al cristallo perfetto (superficie esterna del cristallo, bordi di grano)

Difetti di volume

Alterazione nella ripetitività della struttura cristallina di base

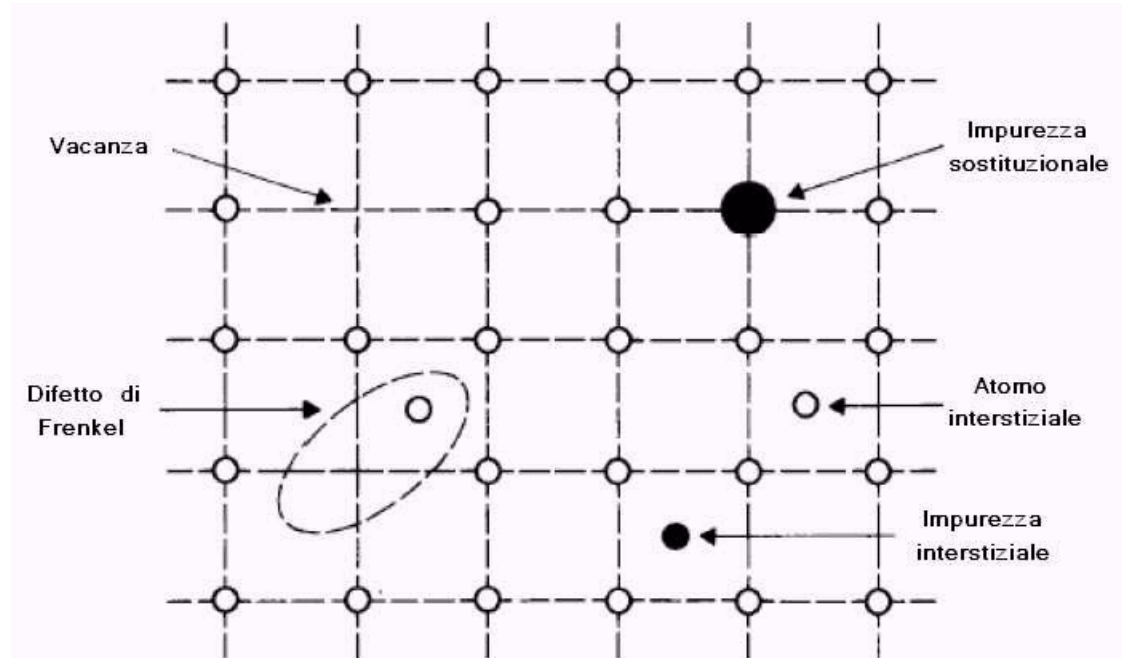
Difetti reticolari puntiformi

Difetto interstiziale: caratterizzato dalla presenza di un atomo in un sito interstiziale (ottaedrico o tetraedrico) non occupato del cristallo. All'interno dell'interstizio può esserci un atomo (anione o catione) del cristallo stesso (atomo interstiziale), oppure un atomo di natura diversa da quella degli atomi che costituiscono il cristallo (impurezza interstiziale)

Difetto sostituzionale:

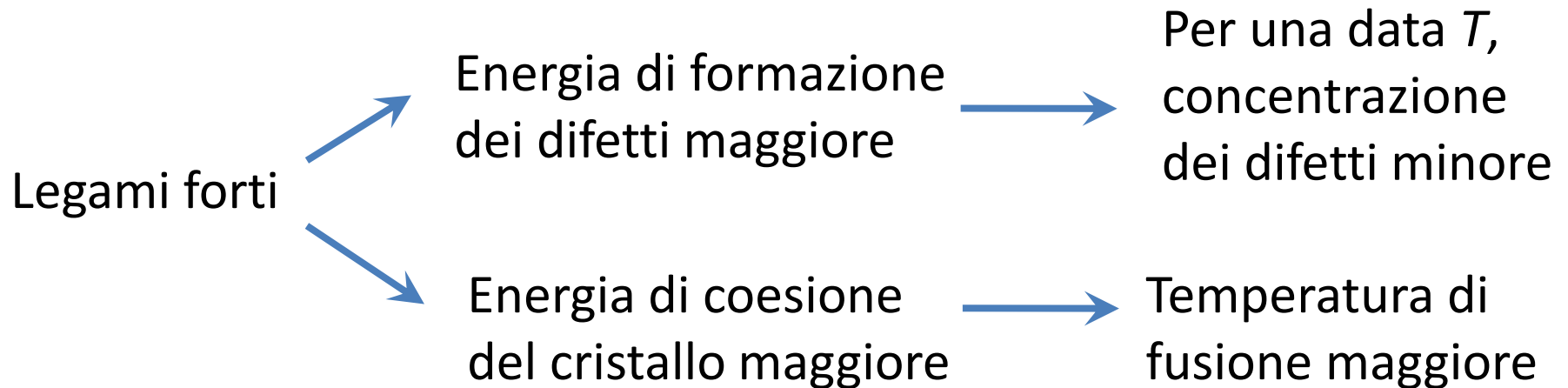
presenza di un atomo estraneo in un sito reticolare o interstiziale, in sostituzione di un anione o catione del cristallo (impurezza sostituzionale)

Vacanza: assenza da un sito reticolare o interstiziale, di uno ione che non viene sostituito da altre particelle. Una vacanza anionica ha carica positiva, mentre una vacanza cationica ha carica negativa



Difetti reticolari (considerazioni generali)

La formazione di difetti puntiformi intrinseci richiede la rottura di legami interatomici, un processo che avviene con spesa di energia (termica o meccanica)



Difetti reticolari (considerazioni generali)

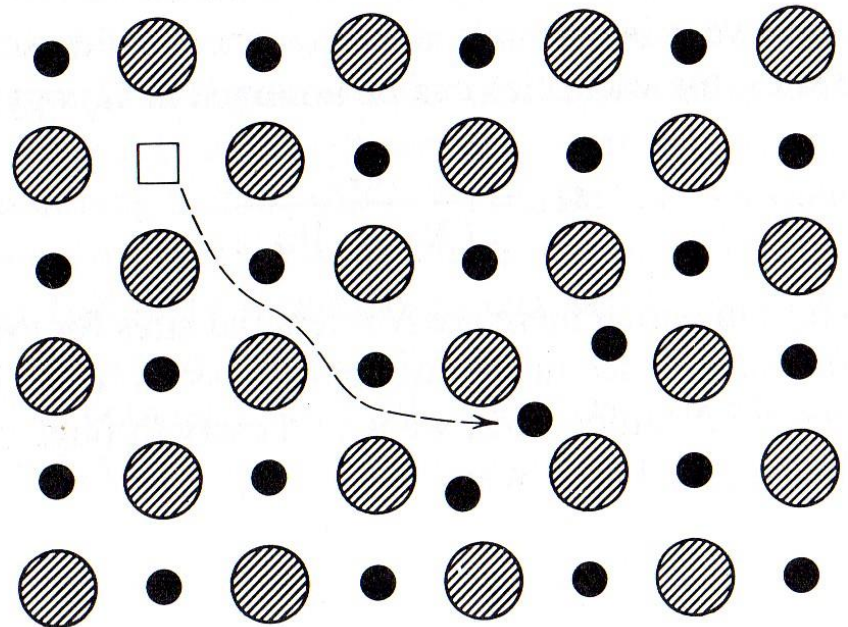
Strutture anioniche molto compatte (es. NaCl), difficilmente ospitano difetti interstiziali anionici, mentre vacanze anioniche e cationiche, impurezze sostituzionali e difetti interstiziali cationici possedendo generalmente energia minore sono più facilmente realizzabili

La localizzazione di difetti dipende dalle dimensioni e dalla carica degli ioni ospiti. I soluti cosiddetti *aliovalenti*, il cui stato di ossidazione differisce da quello dallo ione ospite, devono essere compensati mediante difetti di carica in modo da mantenere l'elettroneutralità globale del cristallo
Esempio: drogaggio del cristallo MgO con Al₂O₃

Difetti puntiformi intrinseci

Difetto di Frenkel: è un difetto stechiometrico che deriva dallo spostamento di un atomo o di uno ione dal suo sito reticolare/interstiziale ad un sito interstiziale vuoto. Si produce quindi un atomo interstiziale ed una vacanza

È meno comune osservare difetti anionici di Frenkel (detti anti-Frenkel) che difetti cationici, perché gli anioni sono in genere più grandi dei cationi e richiedono maggior energia per occupare un (piccolo) sito interstiziale. Inoltre i siti interstiziali sono tipicamente coordinati dagli anioni del reticolo (repulsione elettrostatica anione-anione)

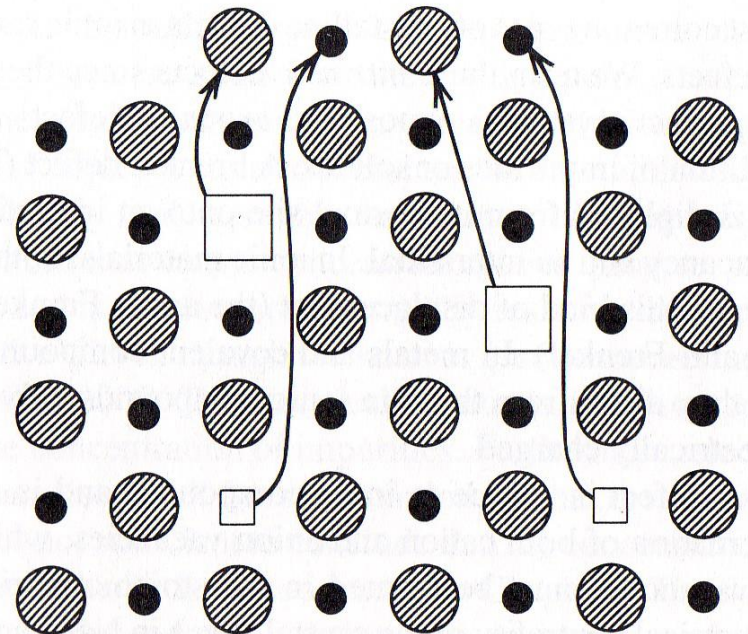


Frenkel disorder. Ion leaving normal site forms an interstitial ion and leaves a vacancy.

Difetti puntiformi intrinseci

Difetto di Schottky: creazione di vacanze anioniche e cationiche e simultaneo accrescimento del cristallo. Le vacanze devono essere formate nel rapporto stechiometrico anione/catione per preservare l'elettroneutralità del cristallo (difetto stechiometrico). Ogni volta che si forma un difetto, il numero totale di siti reticolari aumenta di una unità stechiometrica

Esempio, in NaCl ogni difetto consiste di 2 vacanze (una Na ed una Cl), mentre in TiO_2 un difetto corrisponde a 3 vacanze (una Ti e due O)



Schottky disorder. Displacement of anion and cation to surface leaves a pair of vacancies.

Difetti puntiformi intrinseci (considerazioni termodinamiche)

Tutti i cristalli manifestano una naturale tendenza termodinamica ad acquisire difetti intrinseci. La formazione di difetti è un processo termodinamico

Formazione di n difetti

$$\Delta H(n) = H(n) - H_0 > 0$$

processo endotermico
(sfavorevole alla formazione di difetti)

$$\Delta S(n) = S(n) - S_0 > 0$$

(favorevole alla formazione di difetti)

Energia libera di Gibbs \rightarrow $G(n) = H(n) - T S(n)$

Dato che $G_0 = H_0 - T S_0$ \rightarrow $G(n) = G_0 + \Delta H(n) - T \Delta S(n)$

All'equilibrio, l'energia libera deve essere minima $\frac{\partial G(n)}{\partial n} = \frac{\partial H(n)}{\partial n} - \frac{\partial T S(n)}{\partial n} = 0$

Concentrazione di difetti intrinseci

Obiettivo:

Per valutare la **concentrazione di difetti di Frenkel** occorre determinare la variazione di energia libera di un cristallo perfetto formato da N cationi dovuta alla formazione di n difetti di Frenkel

Assunzione:

ione interstiziale e vacanza non interagiscono
(basse concentrazioni di difetti)

Δh → entalpia di formazione di un singolo difetto

Entalpia di formazione di n difetti

$$\Delta H(n) = n \Delta h$$

Concentrazione di difetti intrinseci

Definizione statistica dell'entropia

Legge di Boltzmann

$$S = k \ln \Omega$$

Ω = Numero di complessioni
(cioè stati distinguibili)

Supponiamo che ci siano solo gradi di libertà traslazionali
(cristallo atomico)

Concentrazione di difetti intrinseci

Energia libera di un cristallo con n difetti di Frenkel

G_0 → energia libera del cristallo perfetto

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

Calcolo di ΔS_c [= $\Delta S(n)$] **entropia configurazionale**

Ω_i → Numero di complessioni per i siti interstiziali

Ω_v → Numero di complessioni per le vacanze

$$\Delta S_c = k \ln \Omega = k \ln(\Omega_i \Omega_v)$$

Concentrazione di difetti intrinseci

Numero di permutazioni di n elementi = $n!$

Numero di complessioni dovute agli atomi interstiziali
(N_i = numero di siti dove possono esserci atomi interstiziali)

$$\Omega_i = \frac{N_i!}{(N_i - n)! n!}$$

Numero di complessioni dovute alle vacanze
(N = numero di siti dove possono esserci vacanze)

$$\Omega_v = \frac{N!}{(N - n)! n!}$$

Concentrazione di difetti intrinseci

Per semplicità: $N_i = N \quad \rightarrow \quad \Omega_i = \Omega_v$

$$\Delta S_c = k \ln(\Omega_i \Omega_v) = 2k \ln \left(\frac{N!}{(N-n)! n!} \right)$$

Applicando l'approssimazione di Stirling; $\ln N! = N \ln N - N$
vale per grandi valori di N , n e $N - n$ $\ln n! = n \ln n - n$

$$\ln(N-n)! = (N-n) \ln(N-n) - (N-n)$$

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

Concentrazione di difetti intrinseci

Energia libera di formazione di n difetti

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

Minimizzazione energia libera in funzione di n

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

Concentrazione di difetti intrinseci

Difetto di Frenkel

$$\frac{n}{N - n} \cong \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta h}{2kT}\right)$$

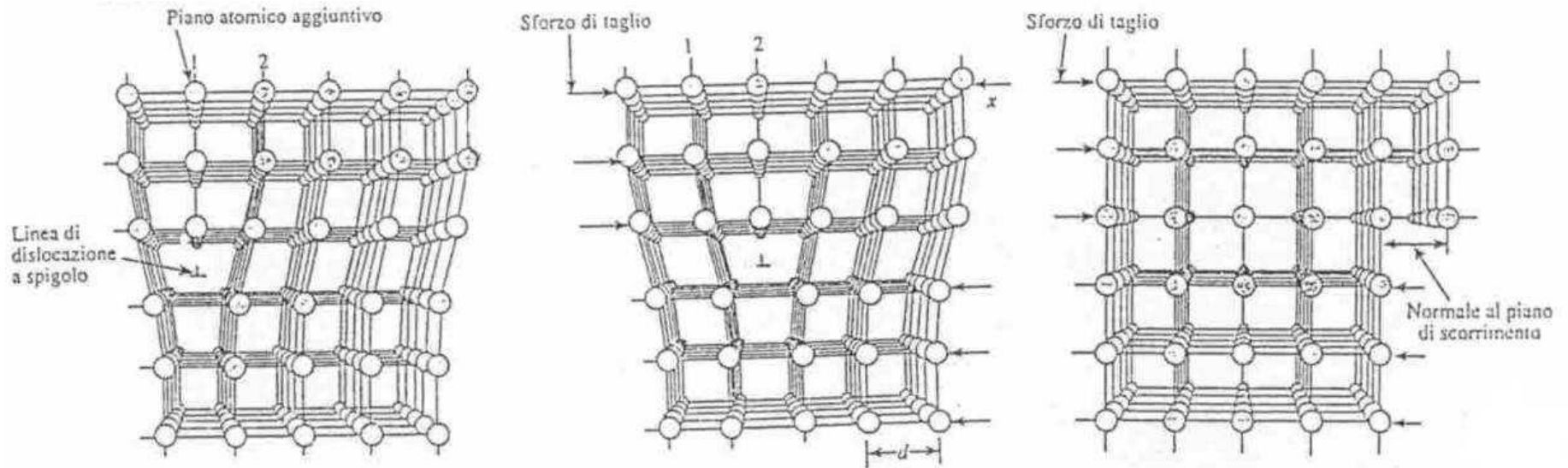
Difetto di Schottky (A_xB_y)

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta h}{(x + y)kT}\right)$$

Difetti lineari o dislocazioni

Le dislocazioni hanno luogo quando file di atomi non presentano la corretta coordinazione. Esse si generano in conseguenza di sollecitazioni meccaniche che provocano lo slittamento di piani cristallini oppure da una crescita anomala del cristallo

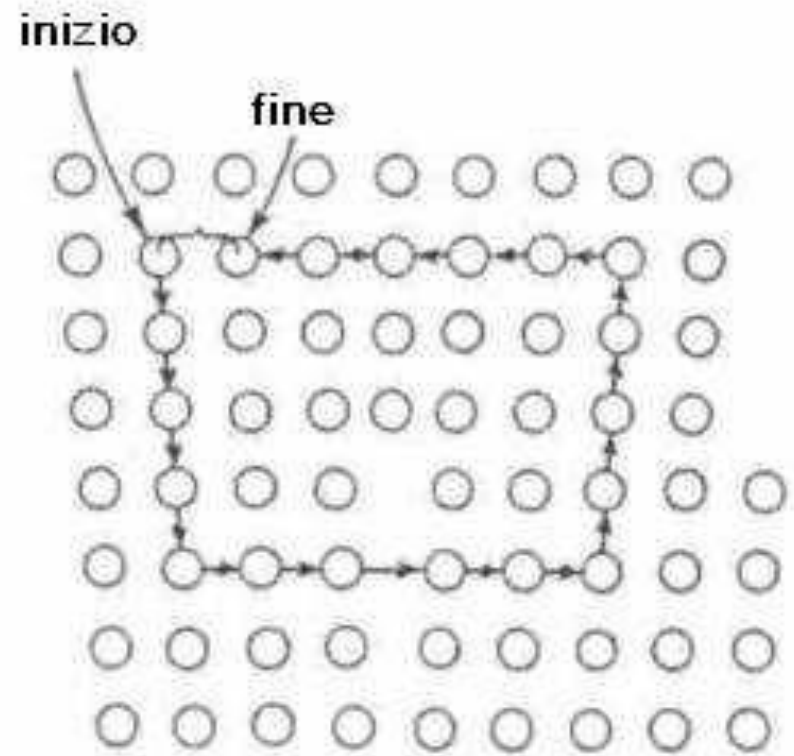
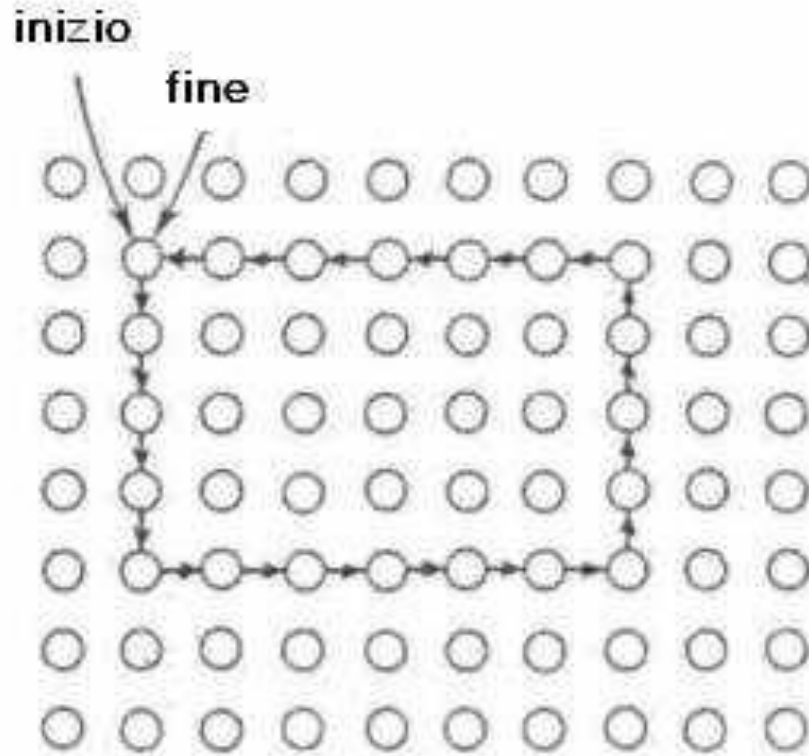
Dislocazione a spigolo



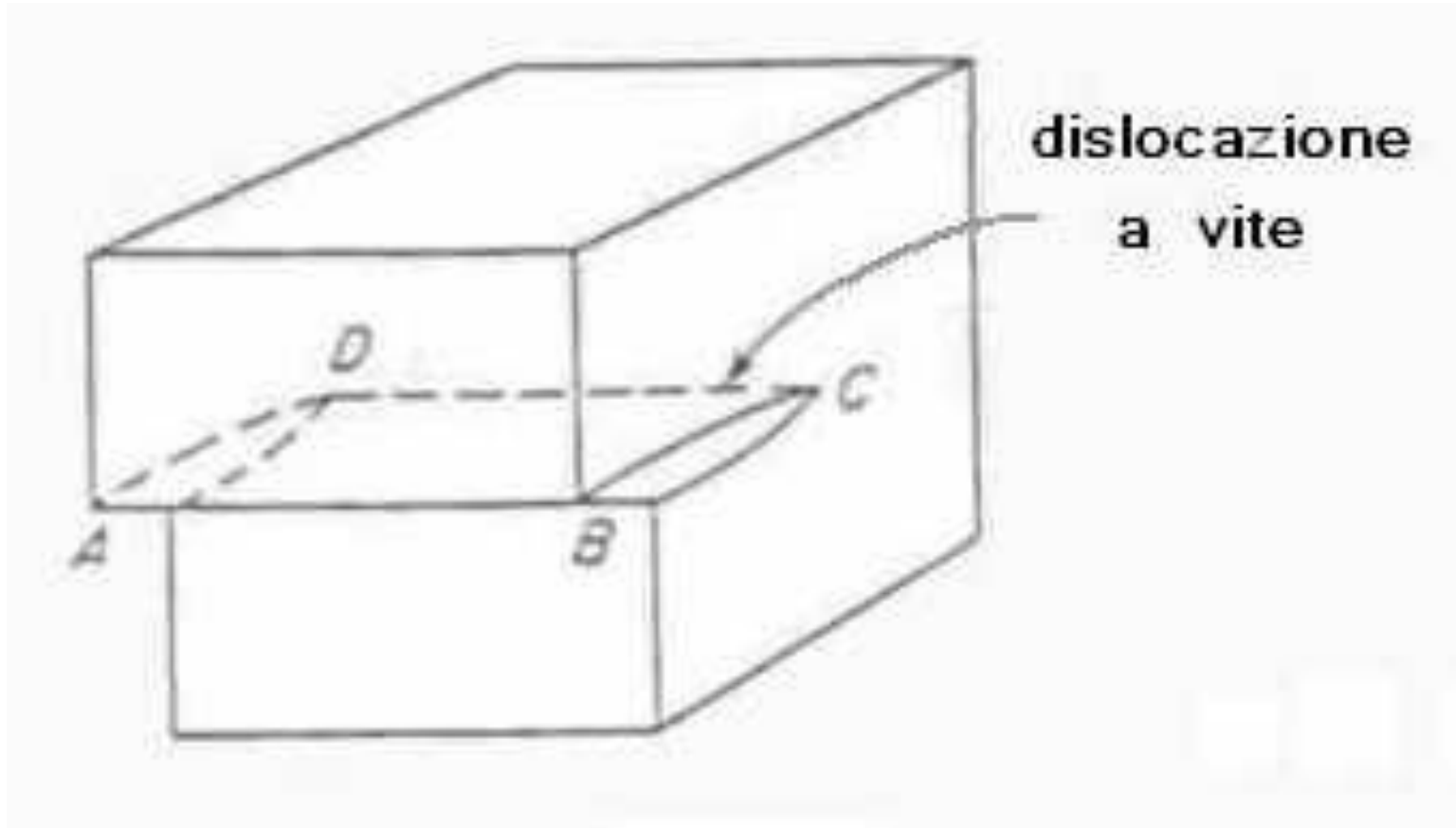
Lo spostamento della dislocazione richiede solo un piccolo riassetamento degli atomi in vicinanza del piano extra e necessiterà pertanto solo di una modesta sollecitazione

Dislocazione a spigolo

vettore di Burgers

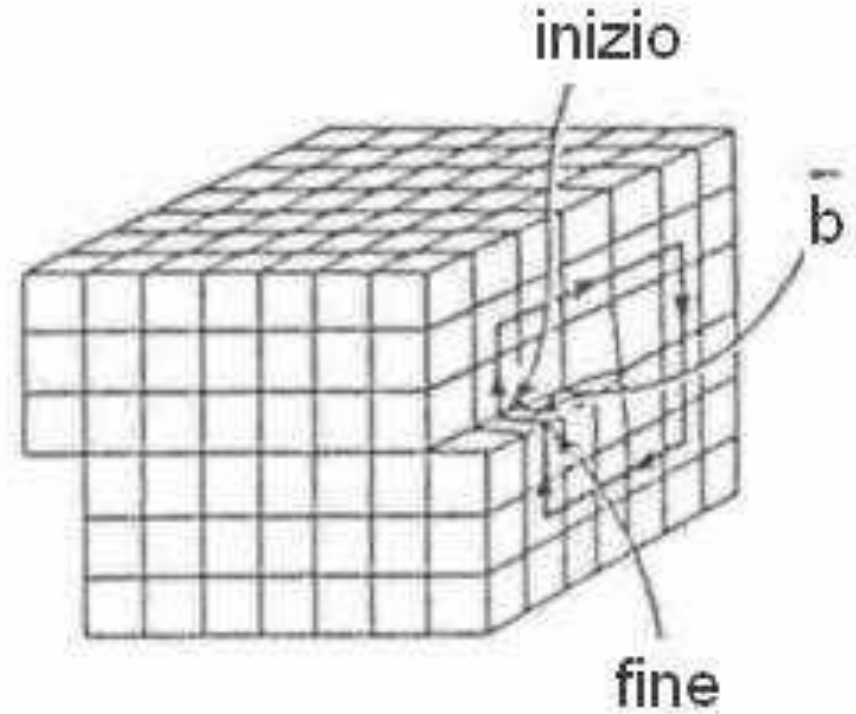


Dislocazione a vite



Dislocazione a vite

vettore di Burgers

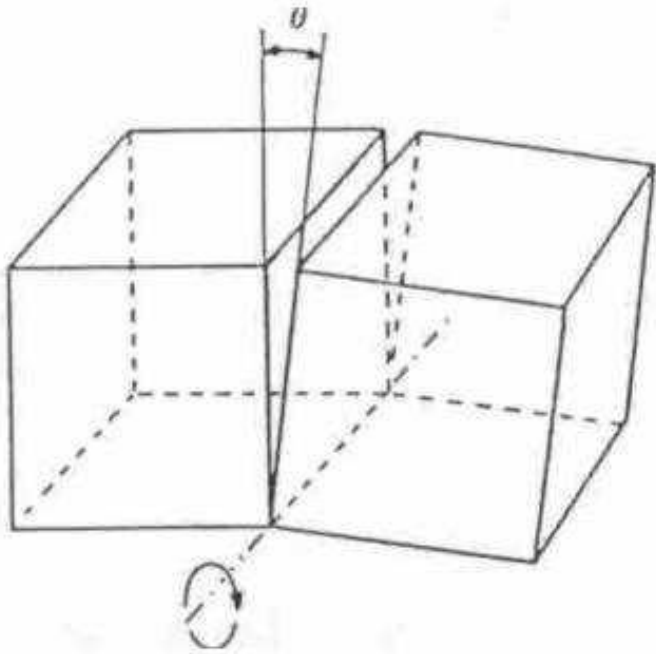


Difetti di superficie

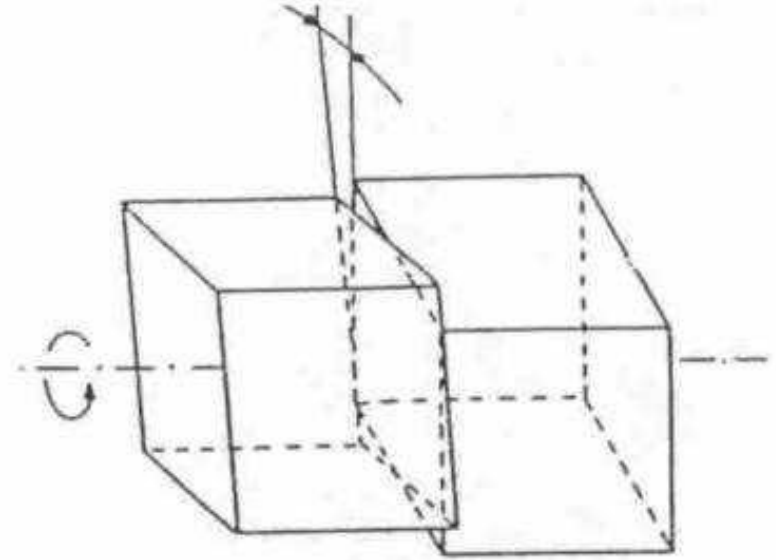
I difetti di superficie sono sostanzialmente costituiti dai bordi di grano esistenti tra cristalli contigui. Questi cristalli si formano spesso durante la solidificazione di materiali liquidi e la loro forma e dimensione è condizionata dal contemporaneo svilupparsi dei cristalli vicini

Difetti di superficie

Bordi di grano da flessione e da torsione



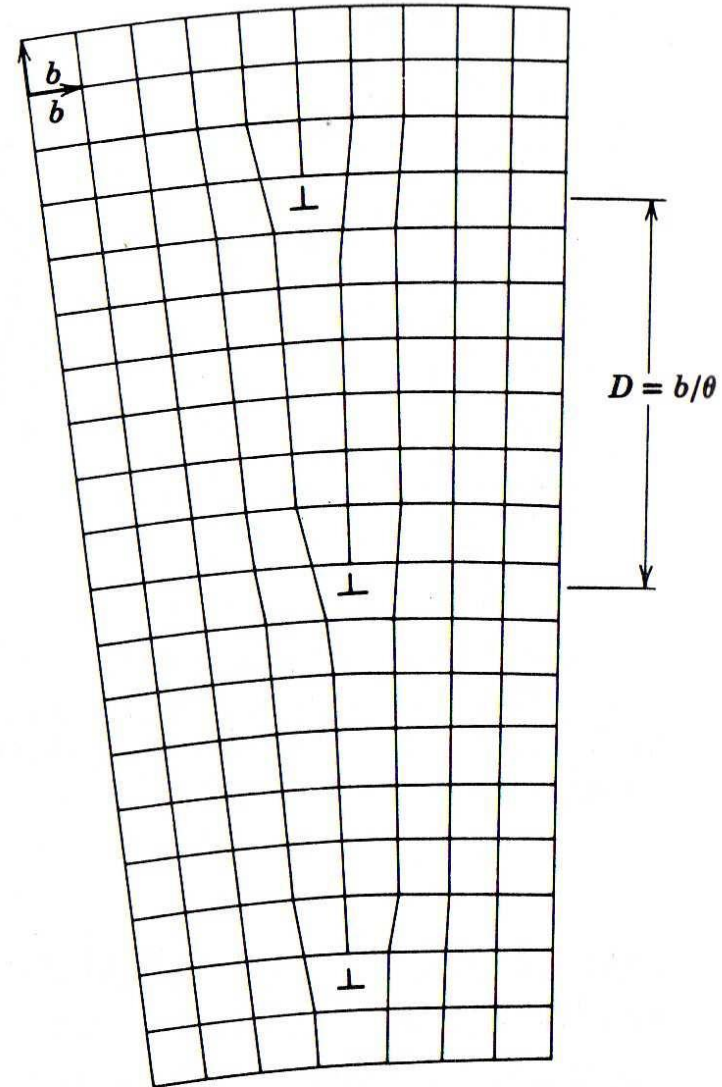
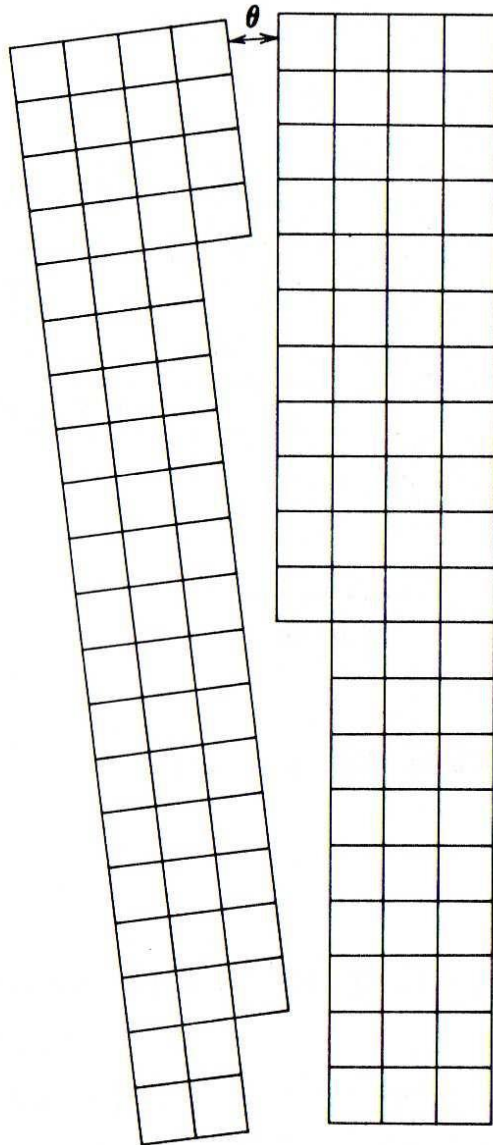
Bordo di grano da flessione



Bordo di grano da torsione

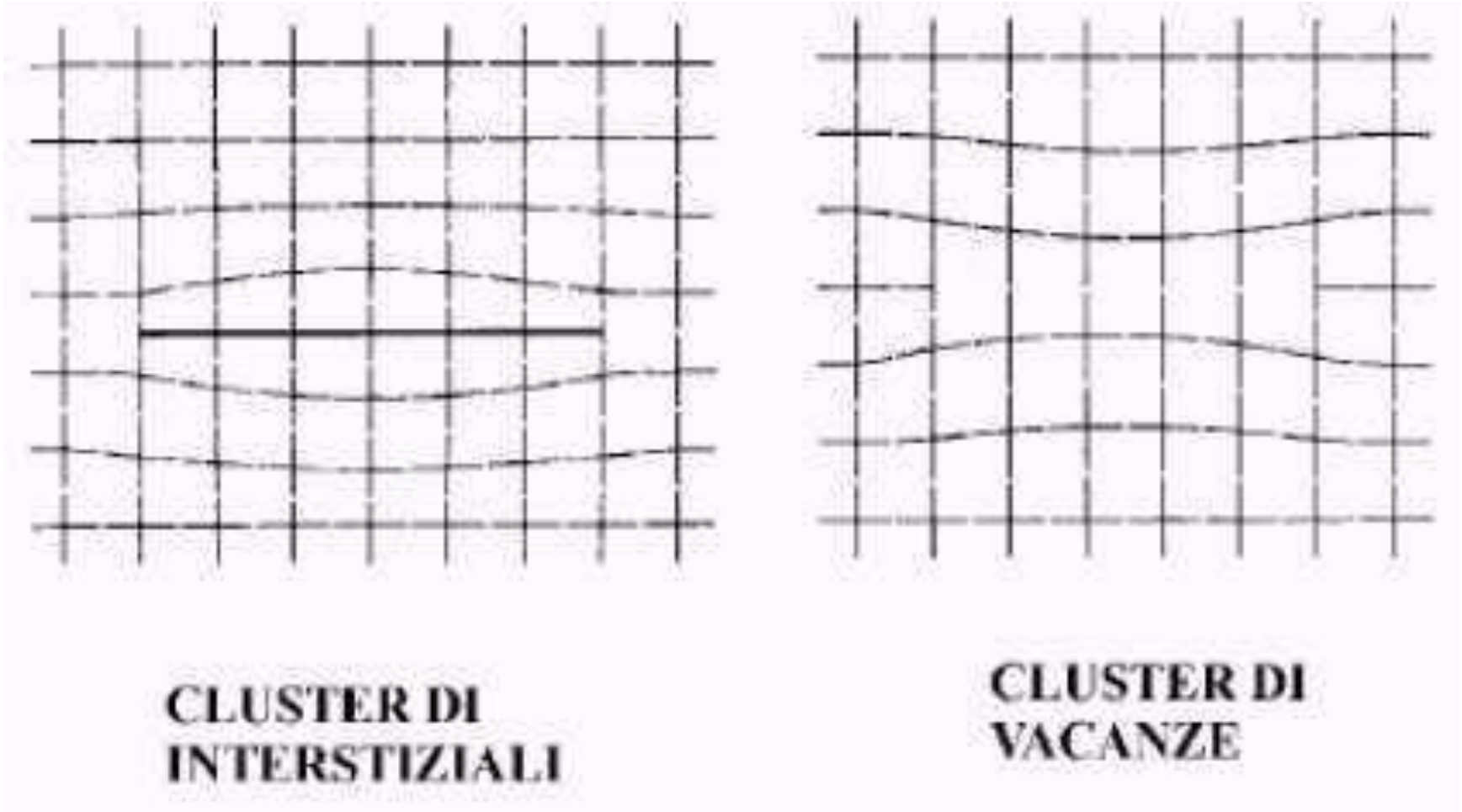
Difetti di superficie

Bordi di grano da flessione



Difetti di superficie

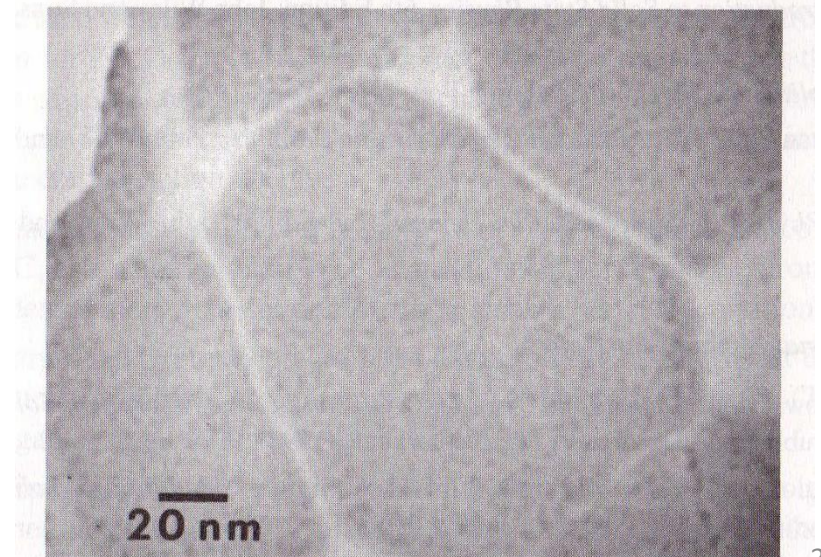
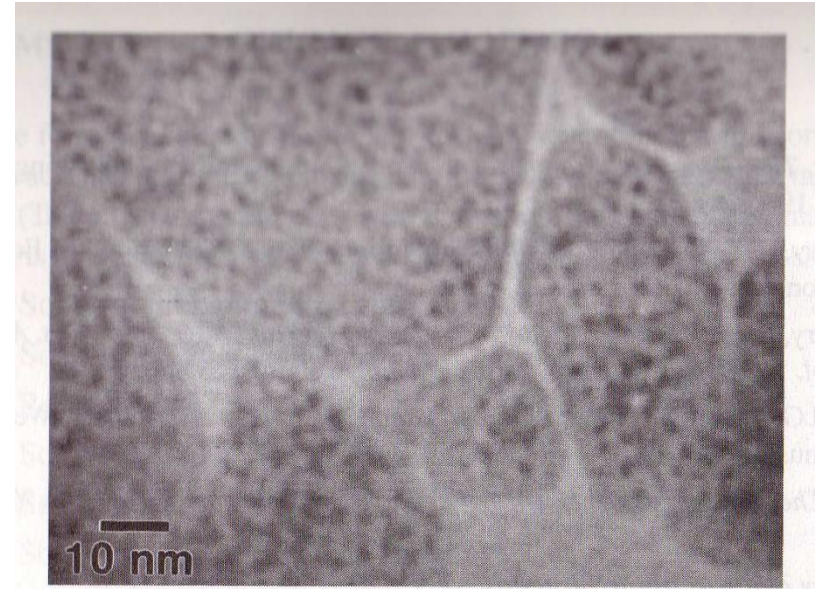
cluster interstiziali e di vacanze



Difetti di superficie films

Composizione:
materiale amorfo (silicati);

Dimensione:
spessore 0.5-2 nm



Difetti di volume

impilamento

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 del cristallo. Ad esempio nei cristalli FCC i piani compatti di 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 ...