

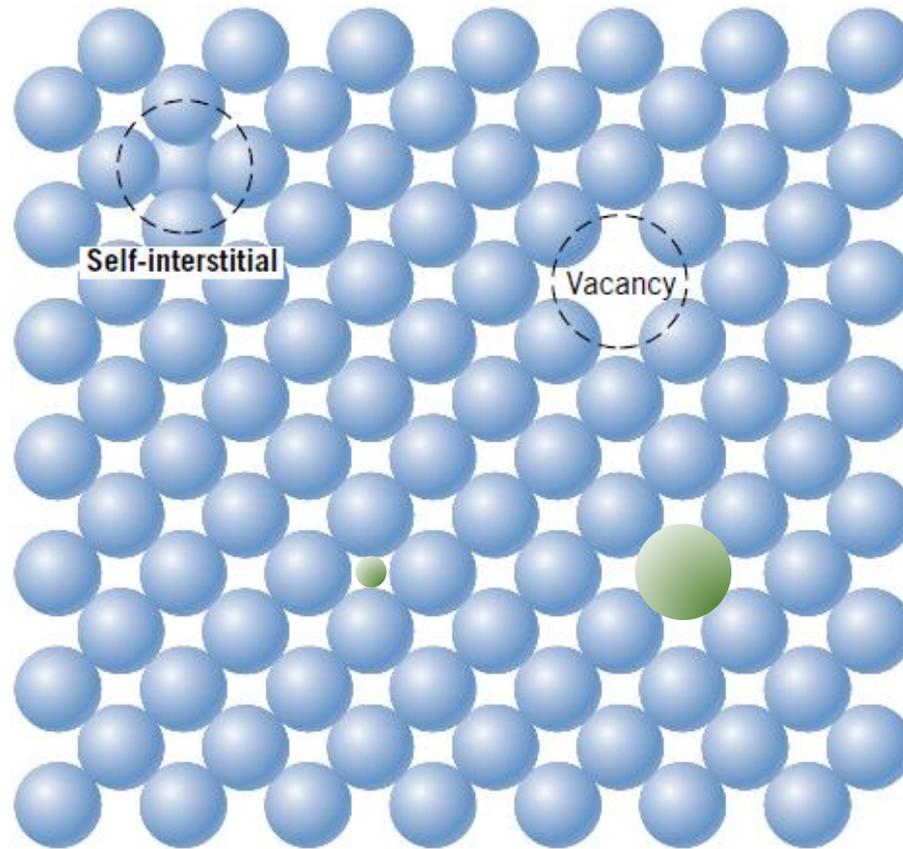
# Difetti

<b>Tipo di imperfezione</b>	<b>Esempi di influenza</b>
<b>Puntuali</b> (zero-dimensione) <ul style="list-style-type: none"><li>- vacanze, interstiziali</li><li>- impurezze</li></ul>	Trasporto di massa (diffusione) Resistenza meccanica Conducibilità elettrica
<b>Lineari</b> (1-dimensione): dislocazioni	Deformazione plastica
<b>Superficiali</b> (2-dimensioni) <ul style="list-style-type: none"><li>- bordi dei grani</li><li>- superficie esterna</li></ul>	Reattività Resistenza meccanica
<b>Volumetrici</b> (3-dimensioni) <ul style="list-style-type: none"><li>- porosità</li><li>- fasi precipitate</li></ul>	Resistenza meccanica dei ceramici Rigidità dielettrica

# Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

- **Imperfezioni del reticolo localizzate nell’intorno di un punto reticolare**
- **Perturbano localmente la simmetria del reticolo**
- **Ruolo chiave nella determinazione delle proprietà dei materiali (diffusione, proprietà meccaniche, conducibilità elettrica)**
  - **Vacanze**  
Un atomo o uno ione non è presente presso un punto reticolare
  - **Difetto Interstiziale**  
Un atomo o ione si trova in una posizione che non corrisponde ad un punto reticolare (può essere della stessa natura chimica degli altri o meno (→ impurezza))
  - **Difetto Sostituzionale**  
Sostituzione di un atomo con un altro, nella medesima posizione reticolare
  - **Impurezze**  
Atomi di natura chimica diversa

# Difetti Puntuali nei Metalli



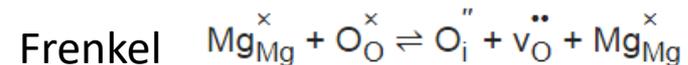
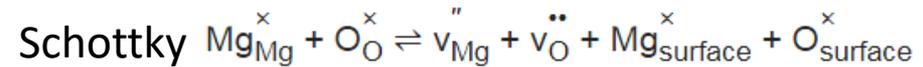
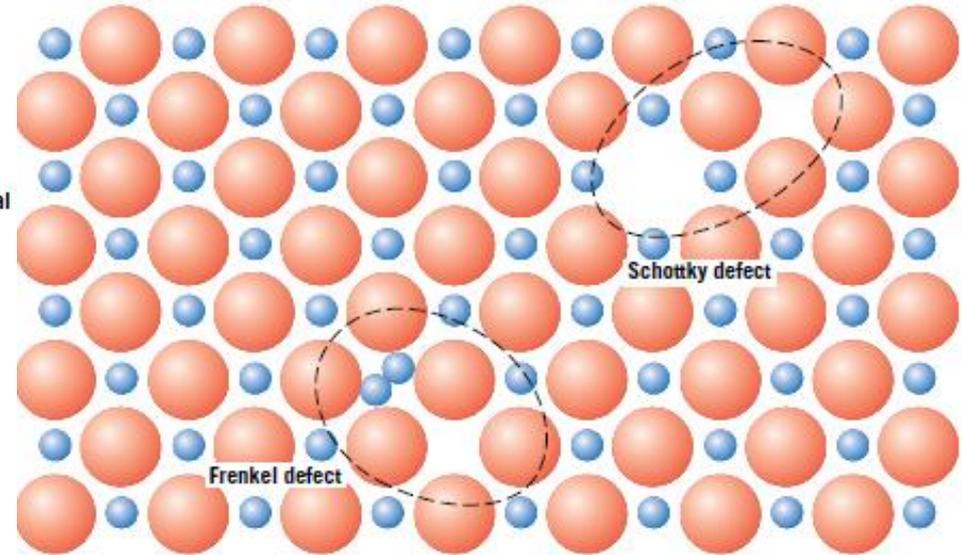
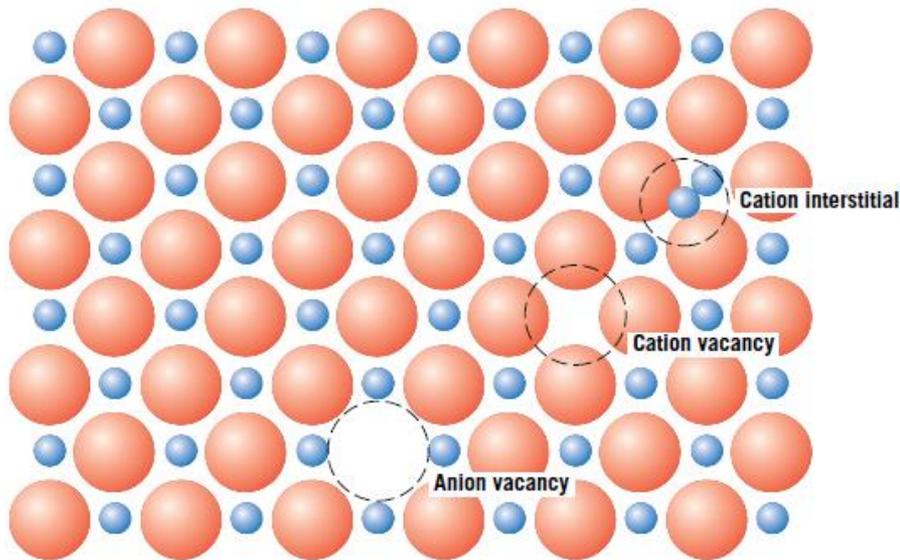
intrinseci

Estrinseci (impurezze)

- Interstiziale
- Sostituzionale

# Difetti Puntuali nei Ceramiche

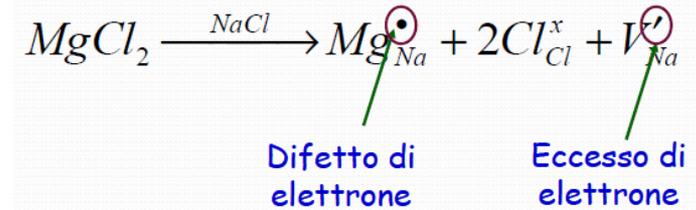
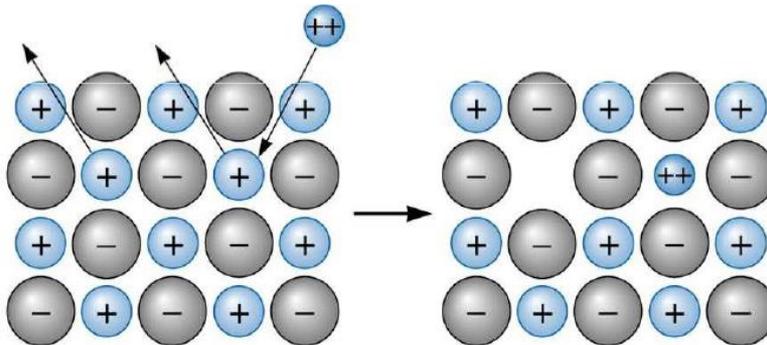
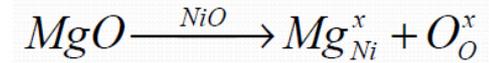
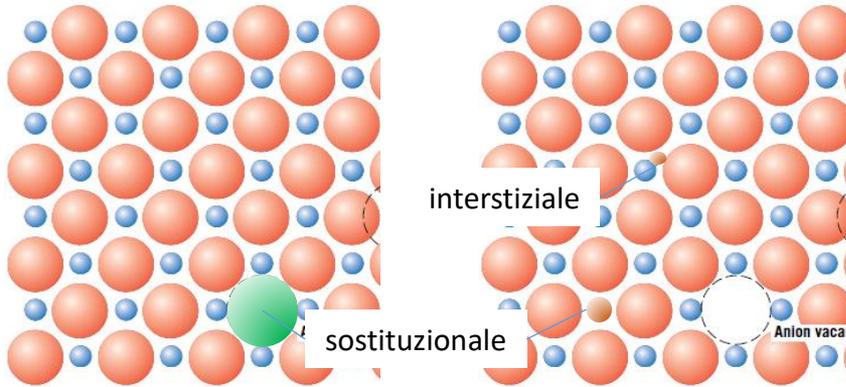
## Intrinseci



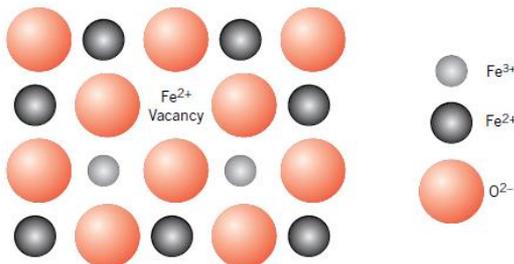
(notazione di Kröger-Vink)

# Difetti Puntuali nei Ceramici

## Estrinseci



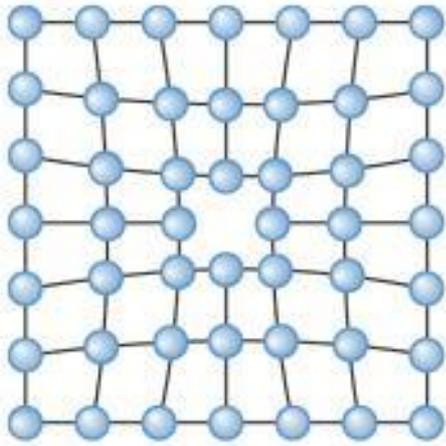
## Non-stechiometria



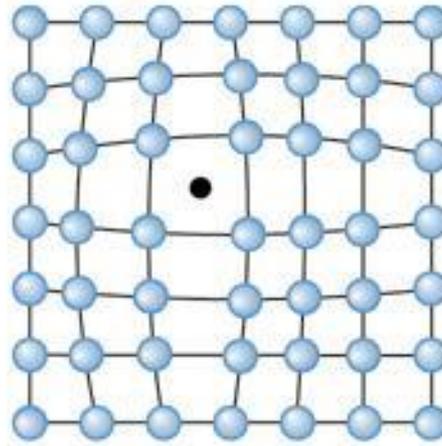
### Esercizio

Usare la notazione di Kroeger-Vink per scrivere cosa succede se sostituiamo ioni Fe<sup>2+</sup> con ioni Fe<sup>3+</sup> in ossido di ferro

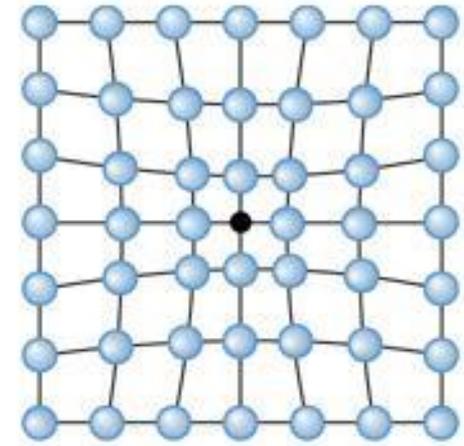
# Difetti Puntuali → Distorsioni reticolari



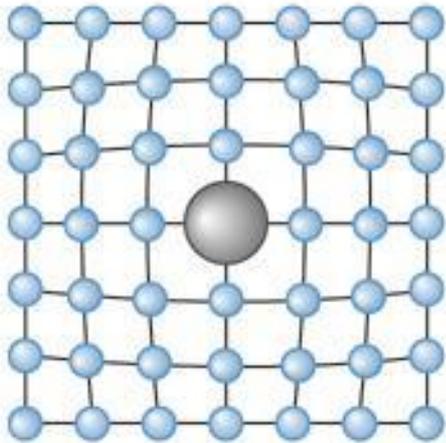
**Vacanza**



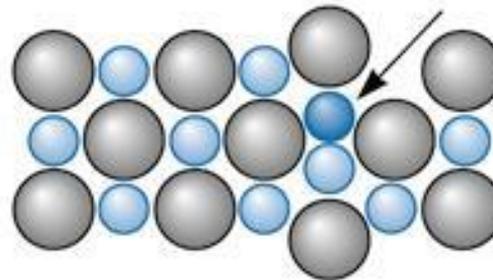
**Difetto interstiziale**



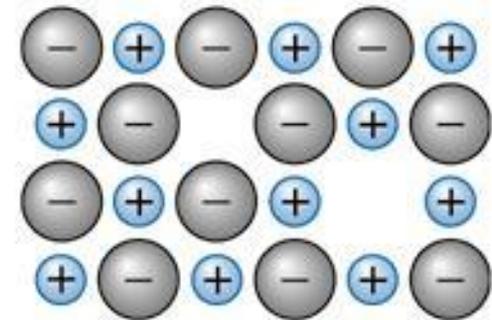
**Difetto sostituzionale**



**Difetto sostituzionale**



**Difetto di Frenkel**  
(autointerstiziale in cristallo ionico)



**Difetto di Schottky**  
(coppia di vacanze in cristallo ionico)

# Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

## Termodinamica dei difetti

- La generazione di un difetto richiede **energia** (associata alla rottura di legami, in alcuni casi compensata dalla formazione di altri, distorsione del reticolo, etc.)
- Processo **termicamente attivato** che segue quindi la legge di Arrhenius
- Esempio semplice: vacanze

**Concentrazione di vacanze**  
in funzione della temperatura

$$n_v = n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right)$$

$Q_v$ : energia di formazione della vacanza (~ 100 kJ/mol)  
 $R$ : Costante dei gas  
 $n$ : concentrazione di atomi nel reticolo perfetto

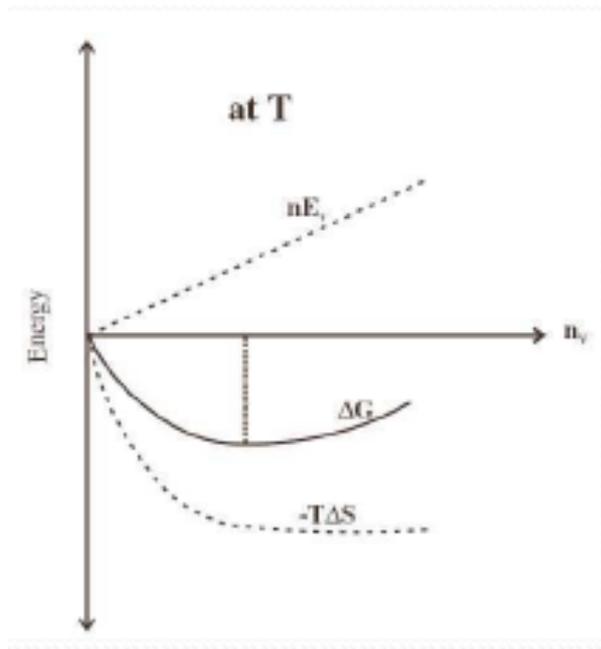
La driving force per la generazione di vacanze è l’abbassamento dell’energia libera (aumento dell’entropia a temperature finite)

### Esercizi

- Se il ferro BCC (parametro reticolare:  $2.866 \times 10^{-8}$  cm) ha una densità di  $7.87$  g/cm<sup>3</sup> a temperatura ambiente (25 °C), qual è la concentrazione di vacanze?
- Qual è l’energia di formazione di vacanze nel ferro BCC?
- A che temperatura il ferro BCC avrebbe 1000 volte più vacanze che a 25 °C?

# Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

$$n_v = n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right)$$



$$\Delta G = G_{dif} - G_{perf} = (H_{dif} - H_{perf}) - T(S_{dif} - S_{perf})$$

$\Delta H_f$  = energia di formazione di un difetto

$$\Delta H_f = H_{dif} - H_{perf}$$

$$\Delta S = S_{dif} - S_{perf} = \Delta S_{vib} + \Delta S_{conf}$$

Si trascura  $\Delta S_{vib}$  e si valuta  $\Delta S_{conf}$

$$S = k \ln W \quad \text{Formula di Boltzmann}$$

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad n \text{ difetti (vacanze) su } N \text{ posti}$$

$$\Delta S = k \ln W - k \ln 1 = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\Delta S = k[N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) - n \ln n + n]$$

$$\Delta S = k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

$$\Delta G = n\Delta H_f - kT[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

$$\frac{d\Delta G}{dn} = 0 \Rightarrow \Delta H_f - kT[\ln(N-n) + 1 - \ln n - 1] = 0$$

$$\ln \frac{N-n}{n} = \frac{\Delta H_f}{kT}; \quad N \gg n \Rightarrow n = N \exp\left[-\frac{\Delta H_f}{kT}\right]$$

## Example

### The Effect of Temperature on Vacancy Concentrations

Calculate the concentration of vacancies in copper at room temperature (25°C). What temperature will be needed to heat treat copper such that the concentration of vacancies produced will be 1000 times more than the equilibrium concentration of vacancies at room temperature? Assume that 20,000 cal are required to produce a mole of vacancies in copper.

#### SOLUTION

The lattice parameter of FCC copper is 0.36151 nm. The basis is 1, therefore, the number of copper atoms, or lattice points, per cm<sup>3</sup> is:

$$n = \frac{4 \text{ atoms/cell}}{(3.6151 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8.47 \times 10^{22} \text{ copper atoms/cm}^3$$

## SOLUTION (Continued)

At room temperature,  $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ :

$$\begin{aligned}n_v &= n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right) \\&= \left(8.47 \times 10^{22} \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3}\right) \cdot \exp\left(\frac{-20,000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298\text{K}}\right) \\&= 1.815 \times 10^8 \text{ vacancies/cm}^3\end{aligned}$$

We could do this by heating the copper to a temperature at which this number of vacancies forms:

$$\begin{aligned}n_v &= 1.815 \times 10^{11} = n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right) \\&= (8.47 \times 10^{22}) \exp(-20,000 / (1.987 \times T)), \quad T = 102^\circ\text{C}\end{aligned}$$

# Example

## Vacancy Concentrations in Iron

Determine the number of vacancies needed for a BCC iron crystal to have a density of  $7.87 \text{ g/cm}^3$ . The lattice parameter of the iron is  $2.866 \times 10^{-8} \text{ cm}$ .

### SOLUTION

The expected theoretical density of iron can be calculated from the lattice parameter and the atomic mass.

$$\rho = \frac{(2 \text{ atoms/cell})(55.847 \text{ g/mol})}{(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 (6.02 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} = 7.8814 \text{ g/cm}^3$$

## SOLUTION (Continued)

Let's calculate the number of iron atoms and vacancies that would be present in each unit cell for the required density of 7.87 g/cm<sup>3</sup>:

$$\rho = \frac{(X \text{ atoms/cell})(55.847 \text{ g/mol})}{(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 (6.02 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} = 7.87 \text{ g/cm}^3$$

$$X \text{ atoms/cell} = \frac{(7.87)(2.866 \times 10^{-8})^3 (6.02 \times 10^{23})}{55.847} = 1.9971$$

Or, there should be  $2.00 - 1.9971 = 0.0029$  vacancies per unit cell. The number of vacancies per cm<sup>3</sup> is:

$$\text{Vacancies/cm}^3 = \frac{0.0029 \text{ vacancies/cell}}{(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 1.23 \times 10^{20}$$

# SCHOTTKY DEFECTS

We now consider simply charged cations  $+e$  and anions  $-e$ .

$$G(n^+, n^-, N) = n^+ \varepsilon_f^+ + n^- \varepsilon_f^- - TS_{conf} \quad \text{with} \quad TS_{conf} = TS_{conf}^+ + TS_{conf}^-$$

However  $n^+ = n^-$  for charge neutrality. As before,

$$\frac{\partial}{\partial n^+} \left[ G + \lambda (n^+ - n^-) \right] = 0 \quad \text{will give the equilibrium (here } \lambda \text{ is a Lagrange multiplier)}$$

$$\text{so } \left. \begin{array}{l} \varepsilon_f^+ + k_b T \ln \left( \frac{n^+}{N} \right) + \lambda = 0 \quad \text{from } \frac{\partial}{\partial n^+} = 0 \\ \varepsilon_f^- + k_b T \ln \left( \frac{n^-}{N} \right) - \lambda = 0 \quad \text{from } \frac{\partial}{\partial n^-} = 0 \\ n^+ = n^- (=n) \quad \text{from } \frac{\partial}{\partial \lambda} = 0 \end{array} \right\} \text{ adding: } \varepsilon_f^+ + \varepsilon_f^- + k_b T \left( \frac{n}{N} \right)^2 = 0$$
$$\Rightarrow \boxed{\frac{n}{N} = e^{-\frac{(\varepsilon_f^+ + \varepsilon_f^-)}{2k_b T}}}$$

The defect fraction depends on the **average** formation **energy** of the two ionic species

# Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

## Soluzioni solide

- Materiali nei quali sono disciolti atomi diversi («atomi di soluto» disciolti in una «matrice»)
- La struttura cristallina è mantenuta
- Non c'è formazione di nuove strutture (precipitati, intermetallici, etc.)
- **Leghe**: soluzioni solide a matrice metallica; in cui viene mantenuto il carattere metallico del legame
- Hume-Rothery Rules: Fattori che favoriscono la solubilità (in ordine) in soluzioni sostituzionali:
  - **Dimensione atomica** simile (differenza < 15%)
  - **Struttura cristallina** identica
  - **Elettronegatività** simile
  - **Valenza** (meglio se quella del soluto è minore)

**NOTA:**  
La solubilità può essere  
parziale o completa

Esempi importanti: leghe ferro-carbonio (acciai, ghise), drogaggio di semiconduttori

# Example: Dopants in Germanium Semiconductor

Three separate samples of germanium (Ge) crystals contain small concentrations of either silicon (Si), arsenic (As), or boron (B) as dopants. Based on the valence of these elements, what type of semiconductivity is expected from these materials? Assume that these elements will occupy Ge sites.

## Example 4.4 SOLUTION

When Si is added to Ge, silicon atoms can form four bonds with neighboring Ge atoms. As a result, there is no need to donate or accept an electron. The resultant material then does not show either “*n*-type” or “*p*-type” conductivity.

When we add As, we expect *n*-type conductivity since each As atom brings in five valence electrons.

When we add small concentrations of B to Ge we expect *p*-type conductivity for the resultant material, since B has a valence of 3.

## Example: Application of the Kröger-Vink Notation

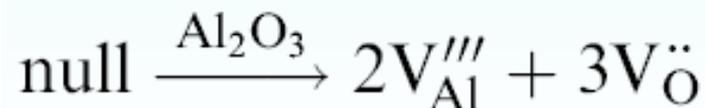
Write the appropriate defect reactions for (1) incorporation of magnesium oxide (MgO) in nickel oxide (NiO), and (2) formation of a Schottky defect in alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### Example 4.5 SOLUTION

1. MgO is the guest and NiO is the host material. We will assume that Mg<sup>+2</sup> ions will occupy Ni<sup>+2</sup> sites and oxygen anions from MgO will occupy O<sup>-2</sup> sites of NiO.



2. Thus  $V_{\text{Al}}'''$  describes one vacancy of an Al<sup>+3</sup>. Similarly,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  represents an oxygen ion vacancy.



## Example:

### Point Defects in Stabilized Zirconia for Solid Electrolytes

Write the appropriate defect reactions for the incorporation of calcium oxide (CaO) in zirconia (ZrO<sub>2</sub>) using the Kröger-Vink notation.

#### Example 4.6 SOLUTION

We will assume that Ca<sup>+2</sup> will occupy Zr<sup>+4</sup> sites. If we send one Ca<sup>+2</sup> to Zr<sup>+4</sup>, the site will have an effective negative charge of -2 (instead of having a charge of +4 we have a charge of +2). We have used one Zr<sup>+4</sup> site and site balance would require us to utilize *two oxygen sites*. We can send one O<sup>-2</sup> from CaO to one of the O<sup>-2</sup> sites in ZrO<sub>2</sub>. The other oxygen site must be used and since mass balance must also be maintained we will have to keep this site vacant.

