

Defectos en Cerámicos

Solid State Chemistry (A.R. West)

(Tema 9 .- Crystal defects and Non-stoichiometry)

Química del Estado Sólido: una introducción (L: Smart-E. Moore)

(Ed. Addison-Wesley Iberoamericana)

Defectos

Prop. Sólidos $\Rightarrow \exists$ Imperfecciones o Defectos

(S: entropía configuracional)

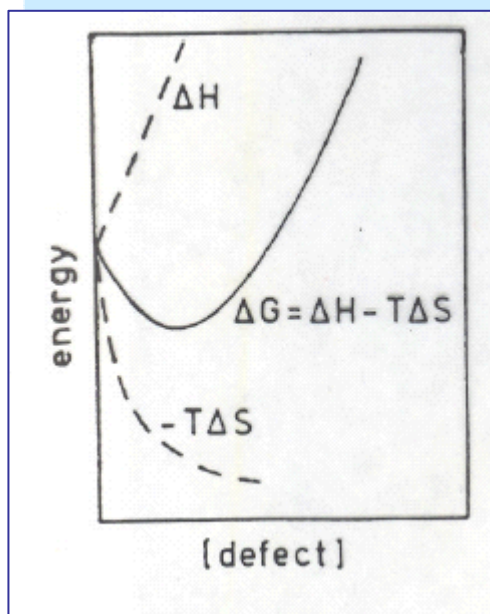
$$\downarrow \Delta G_{\text{cristal}}$$

Creación defecto: $\Rightarrow \Delta H > 0$ (endot) y $\Delta S > 0$

$$S = k \times \ln W$$

(W: todas las posibles maneras de distribuir n defectos entre las N posibles posiciones al azar $W \propto 10^{23}$)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



o al $\uparrow [\square] \Rightarrow \downarrow W \Rightarrow \Delta S \downarrow$
 $\Rightarrow \Delta H$ puede ser $\geq \Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$

o $\exists [\square]_{\text{óptima}}$ (en eq.) $\Rightarrow$ todos Xtales presentan defectos

o al $\uparrow T \Rightarrow \uparrow [\text{defectos}]$

Tipos de Defectos

Clasificación según COMPOSICIÓN

- o **Estequiométricos o intrínsecos:** los defectos no modifican la composición
 - o **Schottky:** vacantes de la red
 - o **Frenkel:** un átomo se traslada a una posición intersticial creando una vacante
- o **No-estequiométricos o extrínsecos:** cambios en la composición $\Rightarrow$ aparición de defectos
 - o se crean cuando un átomo extraño se inserta dentro de la red

Ej.- NaCl: dopado con CaCl_2 : cada Ca^{2+} reemplazará dos Na^+

Clasificación según DIMENSIÓN

• Puntuales

- o Schottky
- o Frenkel
- o Desorden Antiestructural
- o Centros de Color

Un solo átomo o una posición de red (vacantes o intersticiales)

• Lineales

- o Arista
- o Hélice
- o Mixtas

o Estructurales

• Complejos

o Clusters

- ❑ Superficie
- ❑ Bordes de grano
- ❑ Planos de macla
- ❑ Falta de apilamiento
- ❑ Fronteras antifase

o Extensos o planares

o Composicionales

- ❑ Planos Cizalladura cristaligráfica
- ❑ Planos macla química

Defectos puntuales (I)

Defectos intrínsecos: $\exists$ n siempre

Balance de Carga:
ELECTRONEUTRALIDAD

Defecto
FRENKEL

Vacante + Cation Intersticial*

Sin Modificación ρ

$\approx$ Iones peq. (H y Li)

Ej: haluros de plata
(Ag^+ h.o. $\Rightarrow$ h.t.)

*: Posición normalmente no ocupada

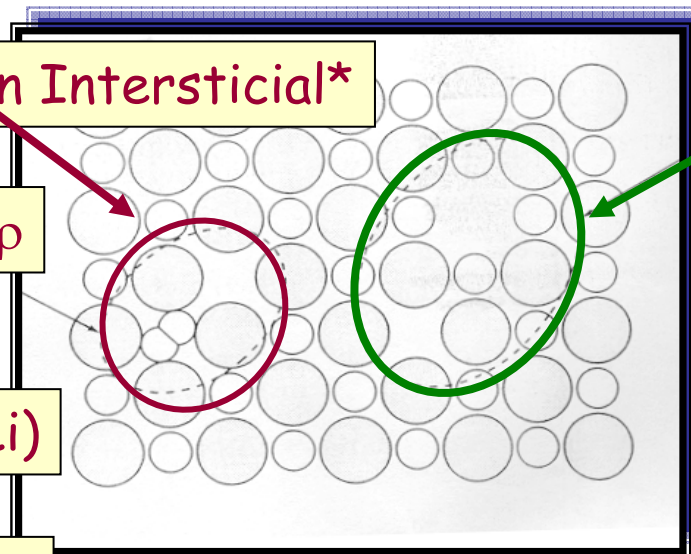
Defecto
SCHOTTKY (Iónicos)

Vacantes Anión y Cation

Modificación ρ

$\exists [\square] \Rightarrow \sigma_{\text{iónica}}$

Ej: haluros alcalinos (1:1)



Defectos v.s. Estructura

Cristal	Estructura tipo	Defectos predominantes
Haluros alcalinos (no Cs)	NaCl	Schottky
Óxidos alcalino-terreos	NaCl	Schottky
AgCl, Ag Br	NaCl	Cation Frenkel
Haluro de Cs, TiCl	CsCl	Schottky
BeO	Wurzita, ZnS	Schottky
Fluoruros de alcalino-terreos, CeO_2 , ThO_2	Fluorita, CaF_2	Anión Frenkel (menos frecuente)

Concentración de defectos

Nº defectos Schottky

$$n_s = N \exp \left[-\frac{\Delta H_s}{2kT} \right]$$

nº por m³

Nº defectos Frenkel

$$n_F = (N \times N_i)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{\Delta H_F}{2kT} \right]$$

ΔH_s : Eg creación de defectos Schottky

ΔH_F : Eg creación de defectos Frenkel

N: nº posiciones reticulares (catiónicas y aniónicas)

N_i : nº posiciones intersticiales

En un xtal: $\Delta H_s \neq \Delta H_F \Rightarrow$ se formara el defecto con $\downarrow \Delta H$

Deducción de la expresión nº defectos Schottky

Formación defectos: $\Rightarrow$ proceso endotérmico, $\Delta H > 0$, pero $\uparrow\uparrow \Delta S$

En el equil.: $\Delta G = 0$, $\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Cristal MX: $n_s = n_c = n_a$

n_s : nº defectos Schottky por m^3
 n_a : nº defectos aniónicos por m^3
 n_c : nº defectos catiónicos por m^3
 N : nº posiciones catiónicas posibles por m^3

Formula de Boltzman: $S = k \ln W$

W : nº de formas de distribuir n_s defectos entre N posibles posiciones al azar

Deducción de la expresión nº defectos Schottky

La teoría
de la probabilidad

$$W = \frac{N!}{(N-n)! \times n!}, \text{ siendo } N! = N(N-1)(N-2)(N-3)\dots 1$$

Nº de formas de distribuir las vacantes catiónicas:

$$W_c = \frac{N!}{(N-n_s)! \times n_s!}$$

Nº de formas de distribuir las vacantes aniónicas:

$$W_a = \frac{N!}{(N-n_s)! \times n_s!}$$

El nº total de formas
de distribuir estos defectos es:

$$W = W_c W_a = \left(\frac{N!}{(N-n_s)! \times n_s!} \right)^2$$

Deducción de la expresión nº defectos Schottky

$$\Delta S = k \ln W = k \ln \left(\frac{N!}{(N - n_s)! n_s} \right)^2 = 2k \ln \left(\frac{N!}{(N - n_s)! n_s} \right),$$

considerando la simplificación de STIRLING :

$$\ln N! \approx N \ln N - N,$$

$$\Delta S = 2k \{ N \ln N - (N - n_s) \ln (N - n_s) - n_s \ln n_s \}$$

Si para creación defecto, la entalpía es: ΔH_s

Para creación n_s defecto, la entalpía es: $n_s \Delta H_s$

El cambio en la E_g libre de Gibbs:

$$\Delta G = n_s \Delta H_s - 2kT \{ N \ln N - (N - n_s) \ln (N - n_s) - n_s \ln n_s \}$$

Deducción de la expresión nº defectos Schottky

Equilibrio el cambio en la E_g libre de Gibbs = 0: $\left(\frac{d\Delta G}{dn_s} \right) = 0$

$$\Delta H_s - 2kT \frac{d}{dn_s} \{ N \ln N - (N - n_s) \ln(N - n_s) - n_s \ln n_s \}$$

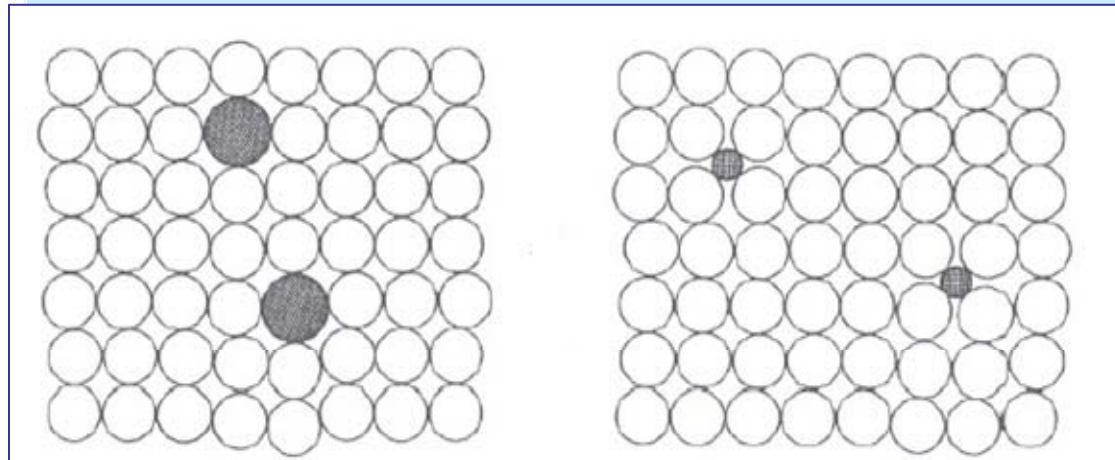
Operando, $\Delta H_s - 2kT [\ln(N - n_s) + 1 - \ln n_s - 1]$

$$\Delta H_s = 2kT \ln \left[\frac{(N - n_s)}{n_s} \right],$$

$$n_s = (N - n_s) \exp \left(- \frac{\Delta H_s}{2kT} \right), \text{ como } N \gg n_s$$

$$n_s = N \exp \left[- \frac{\Delta H_s}{2kT} \right]$$

Soluciones sólidas: Intersticiales y sustitucionales



La mayoría de los materiales presentan impurezas en porcentaje muy bajo (incluso ppm) $\Rightarrow$ están formando S.S. (Sustit. o Interst.) dependiendo del tamaño de la impureza y de los radios iónicos de la red huesped

Notación Kröger-Vink

- o Cuerpo: "V": vacante o ión "Mg"
- o Subíndice:
 - o posición que ocupa en la red huésped el defecto (M_x)
 - o posición intersticial: M_i o X_i
- o Superíndice: Carga efectiva respecto anfitrión

•: carga efectiva (+)
 ' : carga efectiva (-)
 x: carga efectiva neutra



V: Vacante

$M_{\cdot}$: Sustitución de Fe por Mg^{2+} en MgO
 ' : carga es 2(-)



Fe^x_{Mg} : Fe ocupa posic. de Mg y es neutro (Fe^{2+})

$Fe^{\bullet}_{Mg}$: Fe ocupa posic. de Mg y tiene exceso carga (+): (Fe^{3+})

i: defecto ocupa posición interst.

$\cdots$: carga es 3(+)

Asociación de defectos

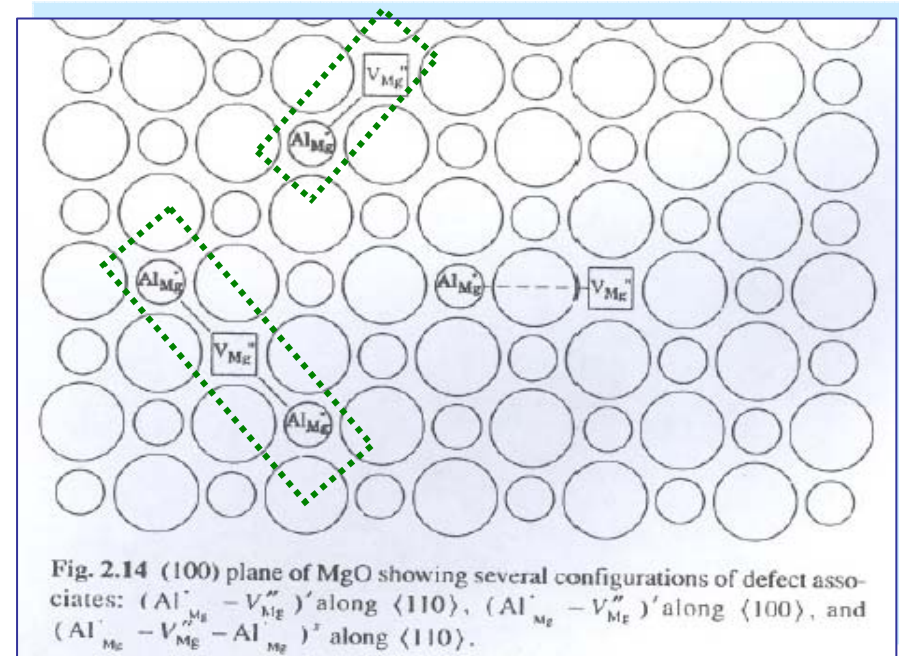
Eliminar Na^+ de NaCl : eliminación de Na^+ y se deja e^- (e') en su posición

Eliminar Cl^- de NaCl : eliminación de Cl^- y e^- : hueco elect. positivo ($h^\bullet$) en su posición vacante: $V^\bullet_{\text{Cl}}$

$(V'_{\text{Na}} - V^\bullet_{\text{Cl}})$: Vacante de Na con carga neg. y vacante Cl con carga posit

$(\text{Al}^\bullet_{\text{Mg}} - V''_{\text{Mg}})'$: Al en posición de Mg con escaso de carga (+)
+ vacante Mg con carga 2(-) $\rightarrow$
DIMERO

$(\text{Al}^\bullet_{\text{Mg}} - V''_{\text{Mg}} - \text{Al}^\bullet_{\text{Mg}})^\times$: TRIMERO
o cluster de 3 defectos



Ejemplo de creación de defectos en S.S.

KCl (1:1): n° = posic aniónicas = n° posiciones catiónicas

Introducir $\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{S.S}$

1.- Sustitución Atómica: $\text{CaCl} \rightarrow \text{Ca}_k + V_K + 2 \text{Cl}_{Cl}$

2.- Sustitución Atómica + fuerte ionización: $\text{CaCl} \rightarrow \text{Ca}^{\bullet}_k + V'_K + 2 \text{Cl}_{Cl}$

3.- Posiciones Intersticiales + fuerte ionización: $\text{CaCl} \rightarrow \text{Ca}^{\bullet\bullet}_i + 2V'_K + 2 \text{Cl}_{Cl}$

Tabla de asociación de Energías

	κ	R (nm)	Simple Coulombic Estimate (Eq. 2.63) $-\Delta H_s = q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 R$ (eV)	Atomistic Simulations $-\Delta H_s$ (eV)
<u>NaCl</u>	5.62			
$V_{Na}^{\cdot} - V_{Cl}^{\cdot}$		0.282	0.9	—
$Ca_{Na}^{\cdot} - V_{Na}^{\cdot}$		0.399	0.6	—
<u>CaF₂</u>	8.43			—
$F_i^{\cdot} - V_F^{\cdot}$		0.274	0.6	—
$Y_{Ca}^{\cdot} - V_{Ca}^{\cdot}$		0.386	0.9	—
<u>NiO</u>	12.0			—
$V_{Ni}^{\cdot} - V_O^{\cdot}$		0.209	2.3	—
$V_{Ni}^{\cdot} - Ni_{Ni}^{\cdot}$		0.295	0.8	—
$Li_{Ni}^{\cdot} - Ni_{Ni}^{\cdot}$		0.295	0.4	—
<u>UO₂</u>	~ 15			—
$O_i^{\cdot} - V_O^{\cdot}$		0.209	0.5	—
<u>MgO</u>	9.8			—
$V_{Mg}^{\cdot} - V_O^{\cdot}$		0.211	2.8	—
$Fe_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.298	1.0	0.85
$Fe_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot} - Fe_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.298	1.75	1.42
$Fe_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.424	0.71	1.13
$Fe_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot} - Fe_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.424	1.24	2.20
$Al_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.298	1.0	0.68
$Al_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.424	0.71	0.86
$Al_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot} - Al_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.298	1.75	1.32
$Al_{Mg}^{\cdot} - V_{Mg}^{\cdot} - Al_{Mg}^{\cdot}$ (110)		0.424	1.24	1.68
$(4 V_{Mg}^{\cdot} - Mg_i^{\cdot} - 6 Al_{Mg}^{\cdot})^{\cdot}$ (the 4 : 1 cluster)		—	—	4.77
<u>Al₂O₃</u>	8.6 ($\perp c_0$) 10.6 ($// c_0$)			
$Ti_{Al}^{\cdot} - V_{Al}^{\cdot}$		0.275	1.87	1.9
$Ti_{Al}^{\cdot} - V_{Al}^{\cdot} - Ti_{Al}^{\cdot}$		0.275	3.43	3.5

Desorden anti-estructural: orden-desorden

⇒ Intercambio de atm. entre diferentes posiciones en la estructura

↑ ΔH , pero ⇒ ↑ ΔS : ⇒ ↑ T

↓ T ⇒ "ordenada" mientras ↑ T ⇒ "desordenada"

450°C

Latón- β' ↔ Latón- β

(ordenada ↔ desordenada)

"Aleaciones Metálicas"

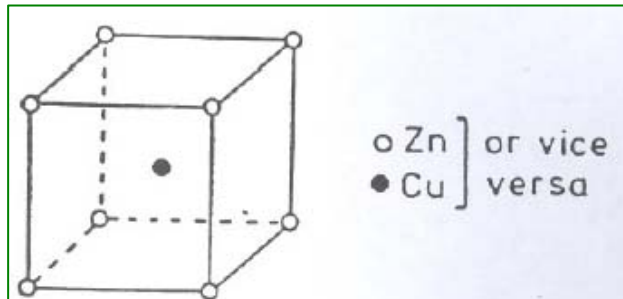


Fig. 9.11 Ordered, primitive cubic unit cell of β' -brass, CuZn

Latón- β' : Cu: centro cubo
Zn: esquinas cubo

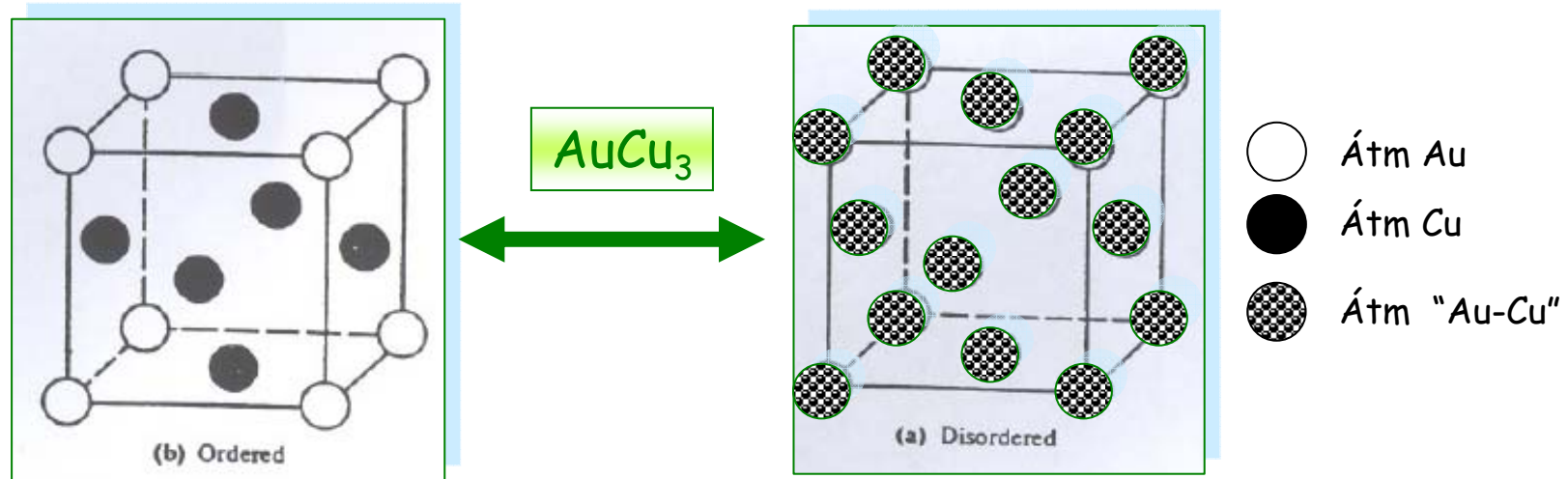
CsCl

Cúbica simple

Latón- β : Cu y Zn: distribución aleat

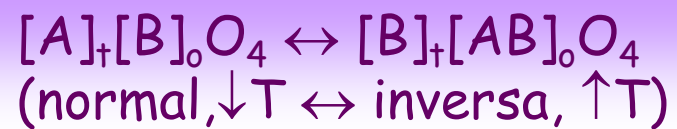
Cúbica centrada cuerpo

Desorden anti-estructural: Orden-Desorden



$\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ y Li_2TiO_3 : estruc. Tipo NaCl, con distrib. aleatoria de cationes en posiciones octaédricas

Espinelas:



(intercambio posic. Retic.)

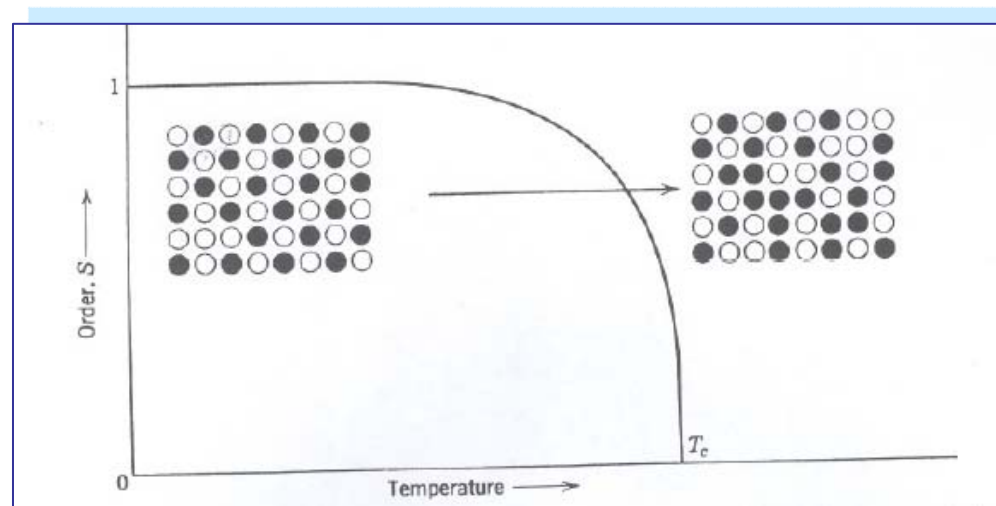
Desorden anti-estructural: Orden-Desorden

$\text{Ag}_2\text{HgI}_4 \Rightarrow$ "ordenada": $\exists$ posiciones no ocupadas

$\downarrow T$: $\frac{3}{4}$ posic. Ocupadas de manera ordenada por Ag^+ y Hg

$\uparrow T$ ($> 500^\circ\text{C}$): Ag y Hg dispuestos al azar en cualquiera de los 4 posiciones catiónicas posible

Grado de desorden en función de la Temp. $\Rightarrow$ desorden total es alcanzado al superarla cierta temp crítica (T_c)



Centros de Color

e^- no apareados atrapados en posiciones aniónicas vacantes de la red

- o irradiación de luz muy intensa (Rayos-X, UV, neutrones,...)
- o calentamiento en el vapor del metal

NaCl → anaranjado amarillento
KCl → violeta
KBr → azul verdoso

Na	Cl	Na	Cl
Cl	Na	Cl	Na
Na	e^-	Na	Cl
Cl	Na	Cl	Na
Na	Cl	Na	Cl

Átom del vapor difunden dentro del Xtal y se sitúan en posiciones catiónicas; al mismo tiempo se crea un nº equiv de posiciones vacantes aniónicas y la ionización produce un catión de metal alcalino con un e^- atrapado en la vacante aniónica

e^- atrapado se comporta como una part. en una caja de potencial, con sólo ciertos niveles posible de E_g , cuya diferencia de E_g está en la parte visible del espct. Electromg (Centro F o "Farbenzentre")

Centros de color: Láser de Rubí

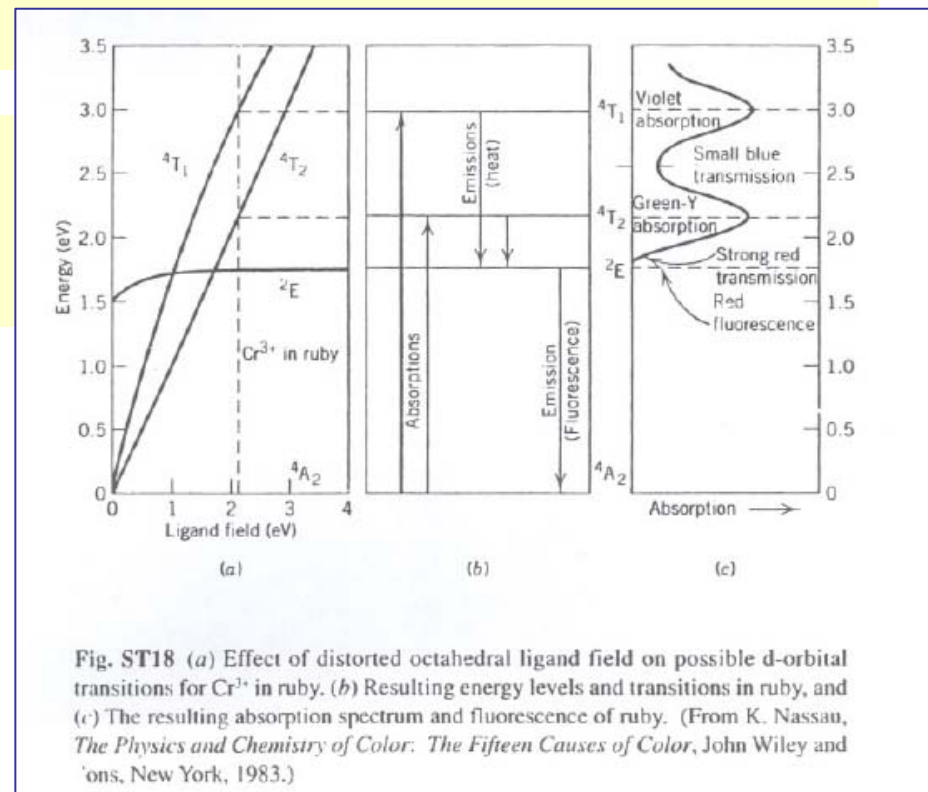
MonoCristal de Al_2O_3 : dopado con peq. cantidad de Cr^{3+} (0.05% en peso)

Cr_{Al}^x : átomo de Cr = posic. átomo de Al (h.o. desordenadas estruc. "Corindón")

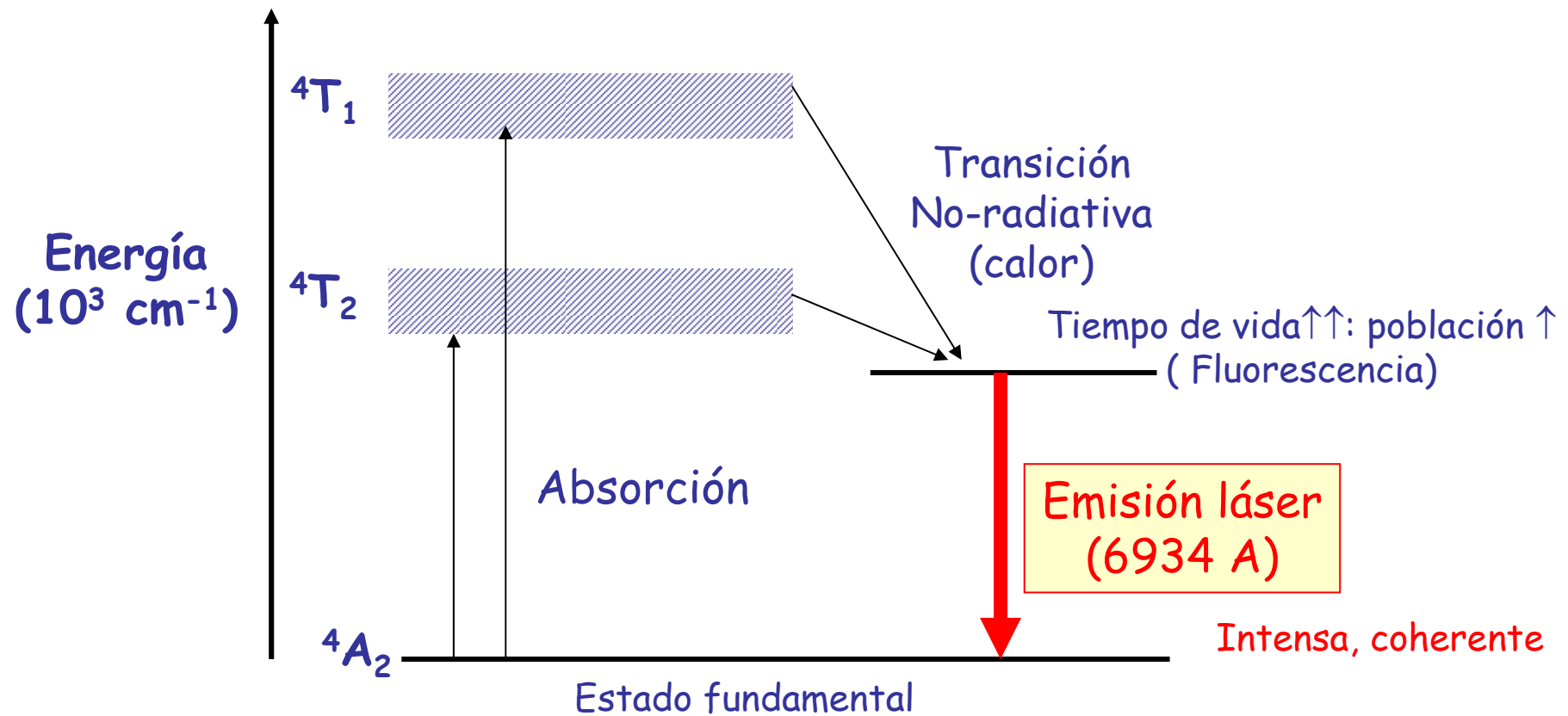
$\text{Cr}^{3+} \rightarrow d^3$ (5 orb. degenerados):
 $\Rightarrow$ Desdoblamiento por entorno octaed.
 $\Rightarrow$ transiciones entre niveles

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \downarrow \text{"Cr}_2\text{O}_3\text{"}$:
 color blanco $\rightarrow$ color rojo

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \uparrow \text{"Cr}_2\text{O}_3\text{"}$:
 color blanco $\rightarrow$ color verde



Láser de Rubí



Defectos Lineales: Dislocaciones

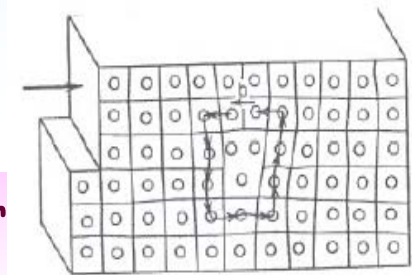
⇒ Originan una distorsión en la estructura xtalina alrededor de una línea

Formación:

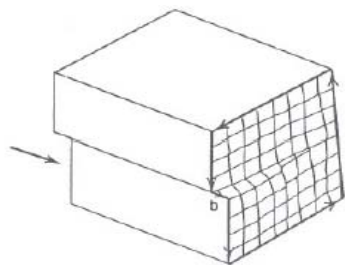
- o durante la solidificación, enfriamiento
- o por deformación plástica o permanente del Xtal.
- o por condensación de vacantes
- o por desajustes atómicos en las S.S.

Tipos:

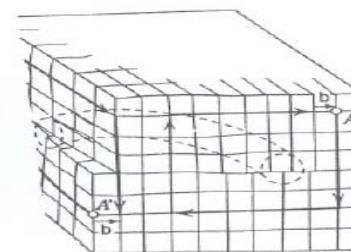
- o dislocación de arista, bode, cuña o de Taylor
- o dislocación de hélice, tornillo o de Burger
- o dislocaciones mixtas



ARISTA



HÉLICE

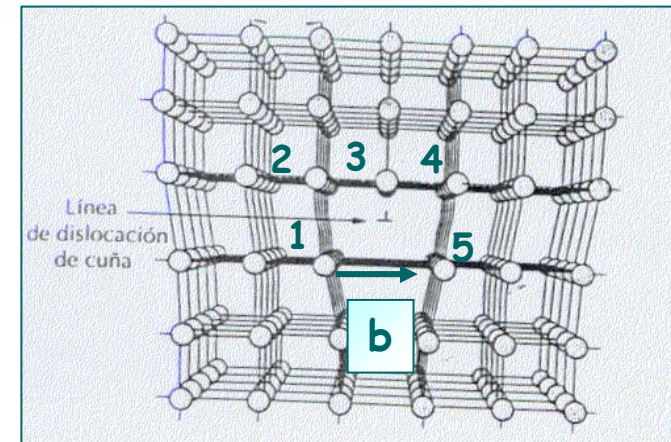
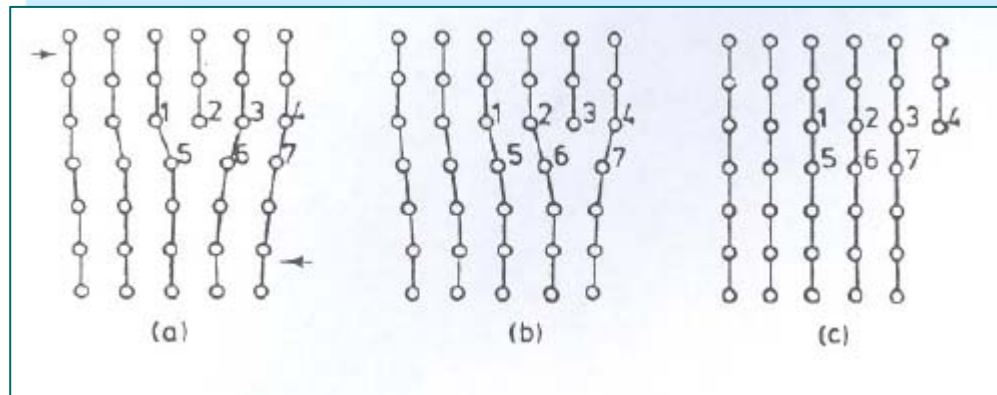


MIXTA

Dislocaciones

Vector de Burger (b): distancia de desplazamiento de los átom. en torno a una dislocación

A) ARISTA: plano atómico adicional
magnitud: distancia 1-5
 $b \perp$ a la dirección de la dislocación
 $b \parallel$ a dirección mov



Ej: Dislocación en Arista

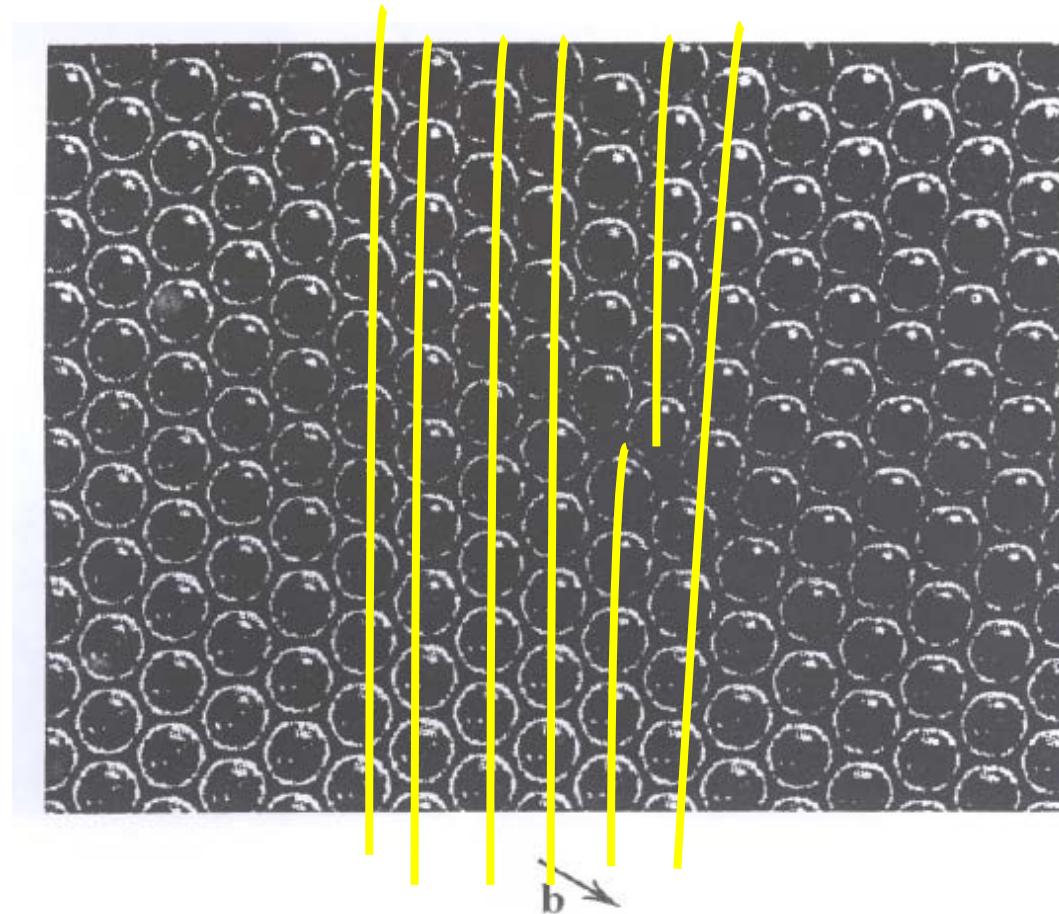
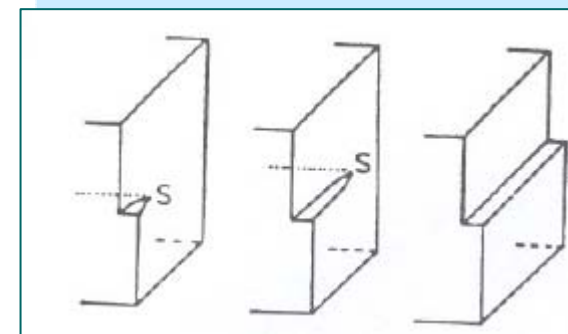
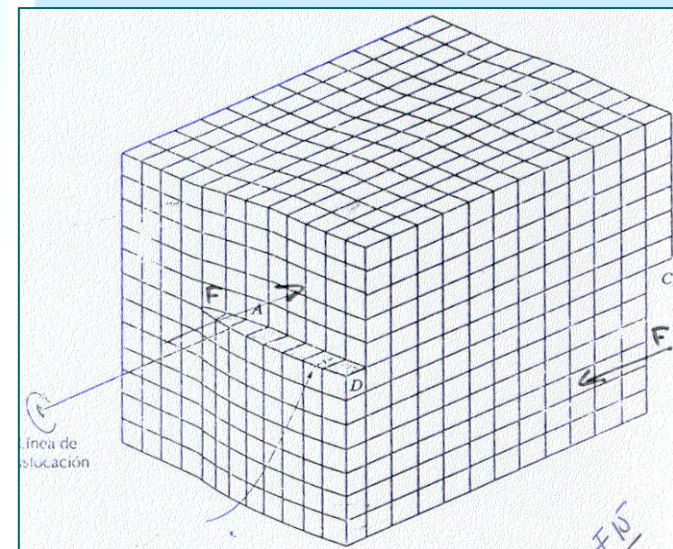
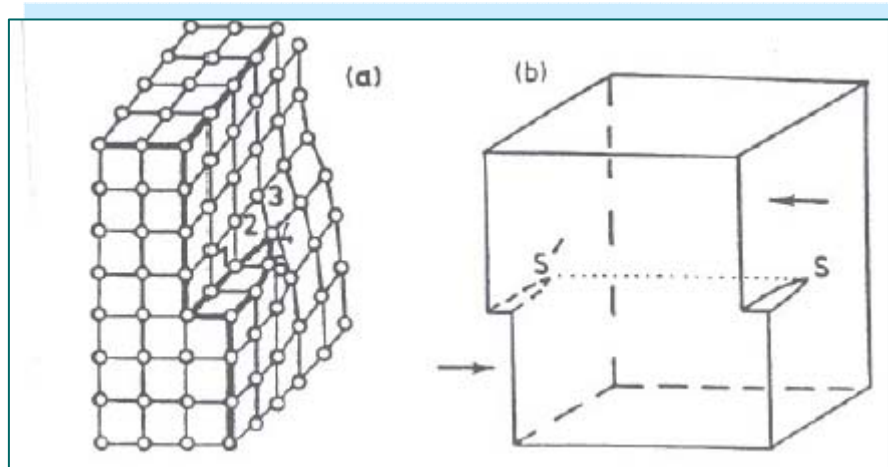


Fig. 4.15. Dislocation in a raft of soap bubbles. From W. L. Bragg and J. F. Nye, *Proc. R. Soc. (London)*, A190, 474 (1947).

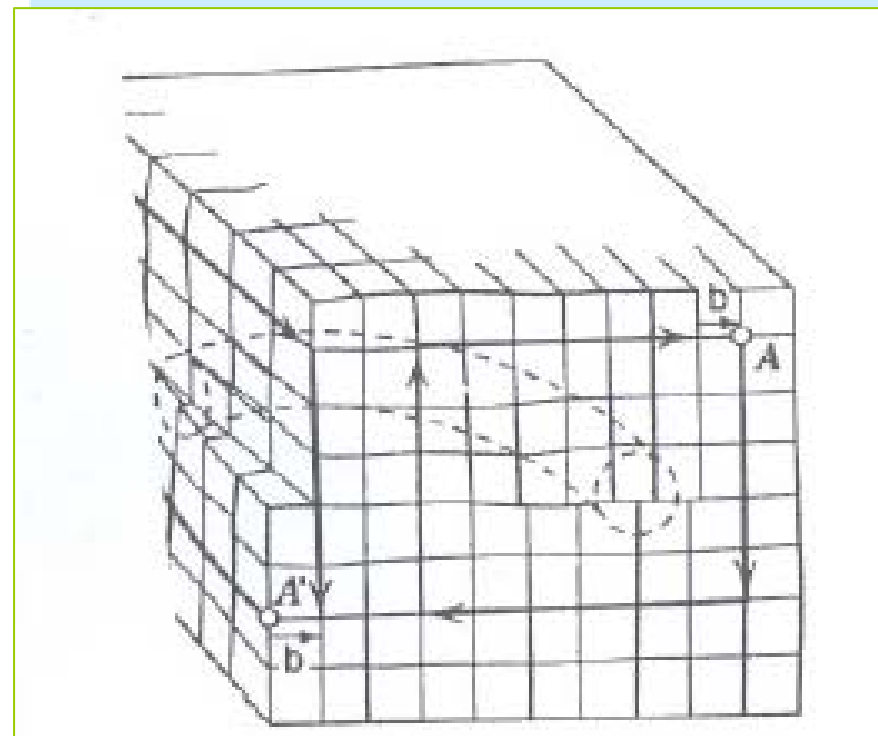
Dislocaciones

- B) Hélice:**
- debidas esfuerzos de cizalladura
 - distorsión en forma de espiral
 - **Magnitud y distancia:** 1-5
 - **b** $\parallel$ a la línea de dislocación
 - **b** $\perp$ a dirección mov.



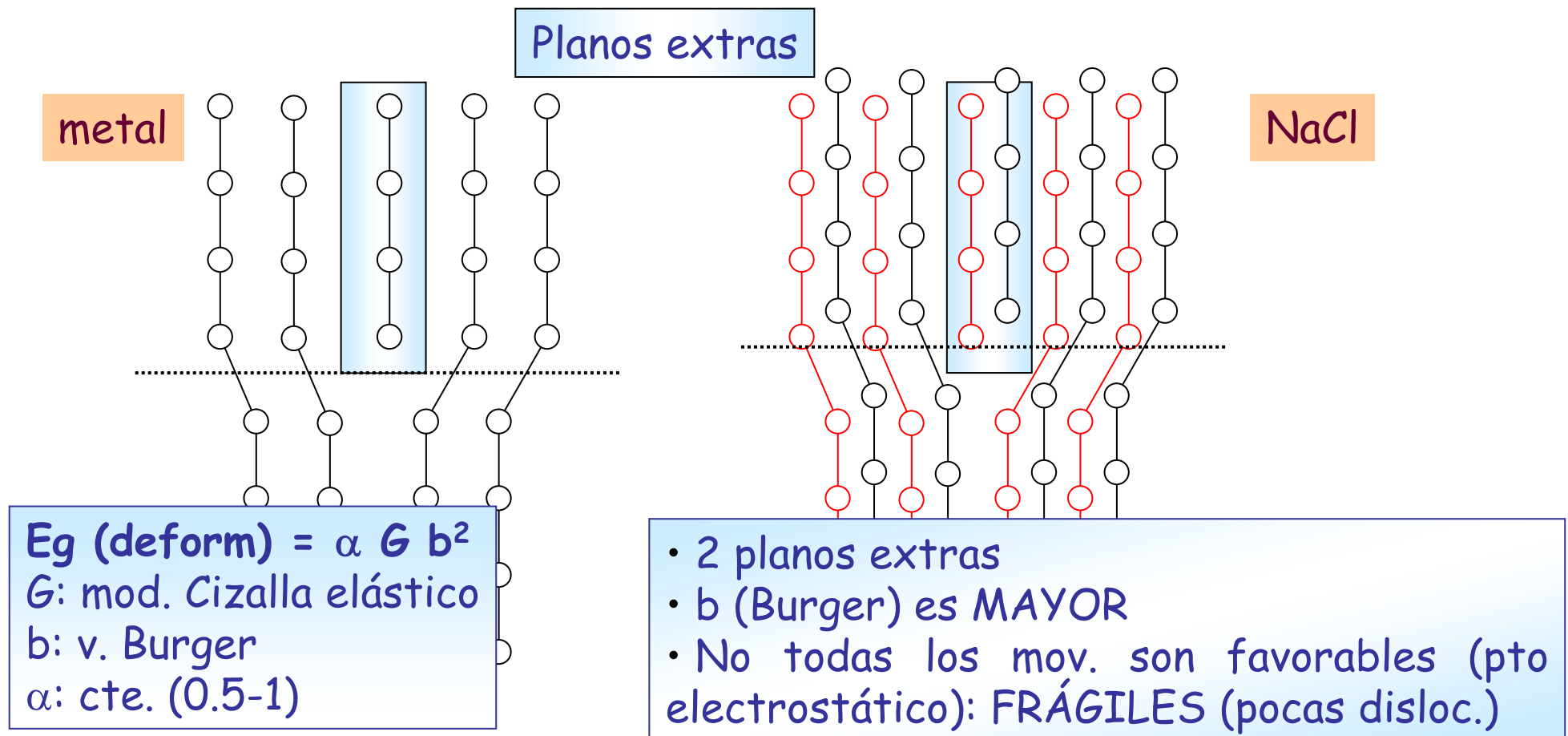
Dislocaciones Mixtas

- C) Mixtas:
- combinación anteriores
 - $\mathbf{b}$ ni es $\parallel$ ni $\perp$ B ni es
 - finalizan en la superf., jamás dentro del xtal



Dislocaciones y Estructura Cristalina

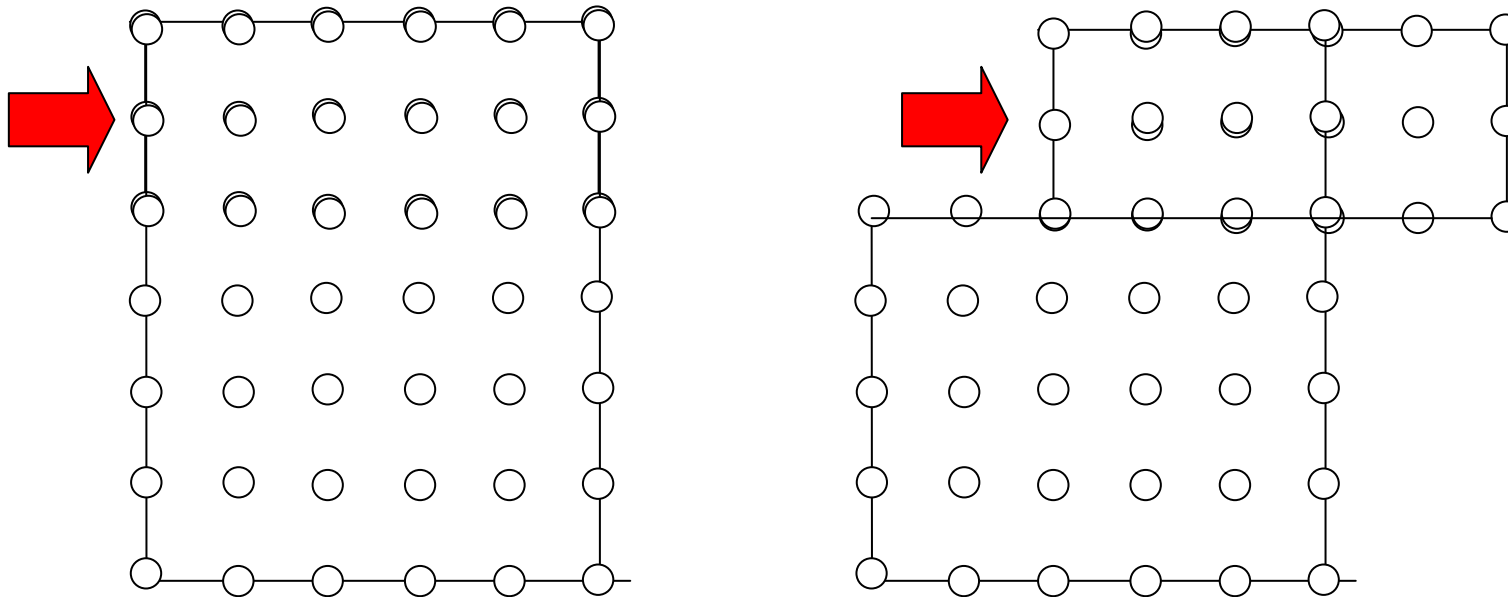
Estructuras Iónicas: más complicadas



Movimiento de las dislocaciones en Cerámicos

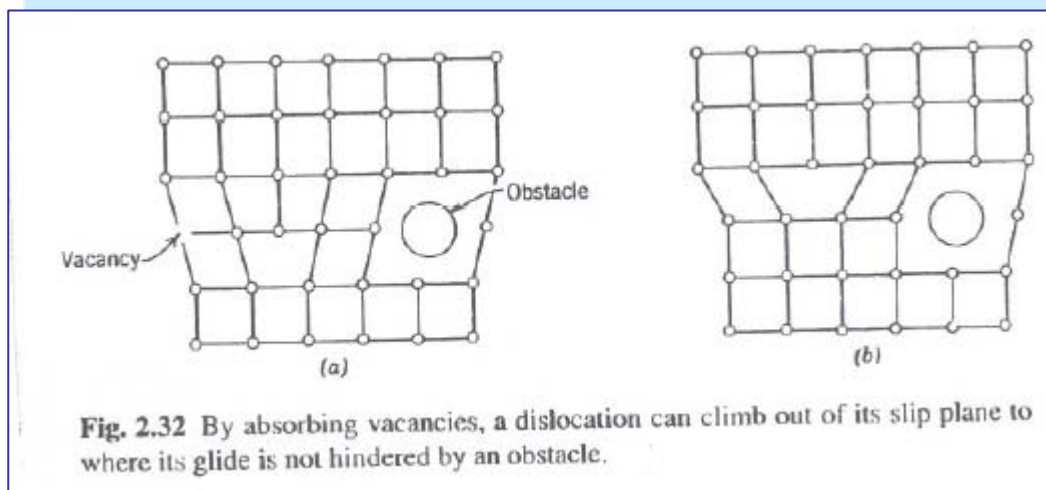
Deslizamiento: desplazamiento secuencial de planos en la dirección de b al superar la tensión crítica (desplz. de cizalla)

$$\sigma > \sigma_{\text{peierls}}$$



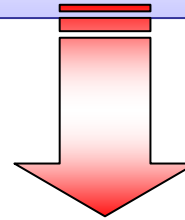
Movimiento de las dislocaciones en Cerámicos

Trepado: Controlado por la difusión $\Rightarrow \Rightarrow \uparrow$ Temp.
(más lento que desplazamiento)



Crecimiento de las dislocaciones

Xtales cuidadosamente preparados apenas tienen dislocaciones (10^2 líneas de dislocaciones/cm²)



Deformación plástica

Nº dislocaciones $\uparrow\uparrow$: (10^{10} - 10^{11} /cm² para algunos metales altamente deform.

Fuente Frank-Read:

Mecanismo de multiplicación de dislocaciones

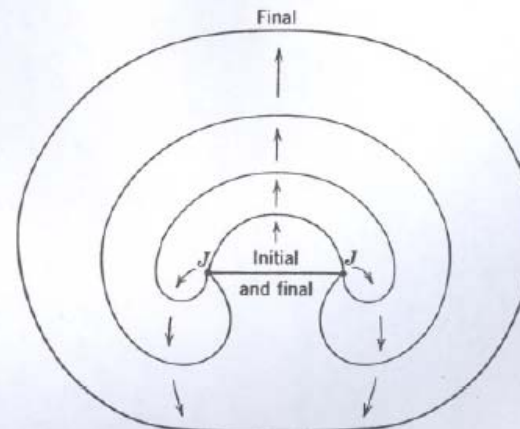


Fig. 4.18. Frank-Read mechanism for multiplying dislocations. Successive stages are shown for the generation of a dislocation loop by the pinned segment J-J of a dislocation line. This process can be repeated indefinitely.

Defectos planares

Imperfecciones bidimensionales

Tipos:

- o Bordos o Frontera o Límite de grano
- o Superficie
- o Falta de Apilamiento
- o Plano de Macla
- o Planos de Cizalladura Cristaligráfica (CS)

Borde de Grano

Interfase entre dos cristales con $\neq$ orientación, discontinuidades en la orientación atómica. Espeso $= f$ (Temp. Sinterización, tiempo, atmosfera, movilidad atómica,...)

Formación: durante el proceso de solidificación: $\neq$ cristales formados a partir de $\neq$ núcleos que crecen simultáneamente

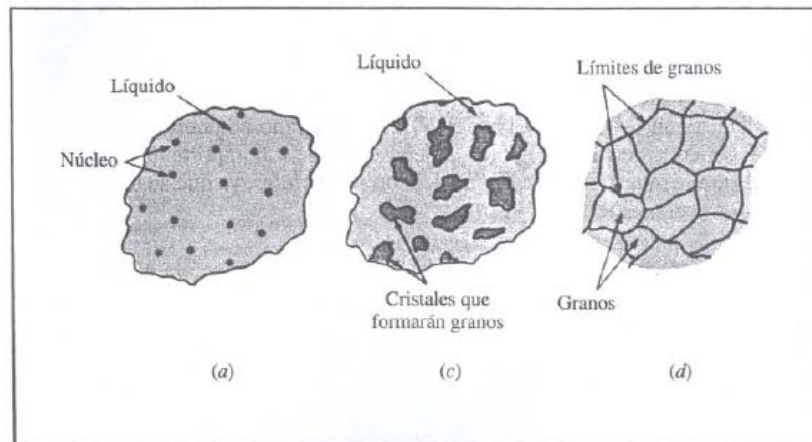


Figura 4.2. Presentación esquemática de diversas etapas en la solidificación de metales: (a) formación del núcleo, (b) crecimiento del núcleo hasta formar cristales y (c) agregación de cristales hasta formar granos y límites de grano asociados.

Clasificación de bordes de grano:

- o **Bordes de ángulo grande** (diferencia de orientación mayor de $15-20^\circ$)
- o **Bordes de ángulo pequeño.**

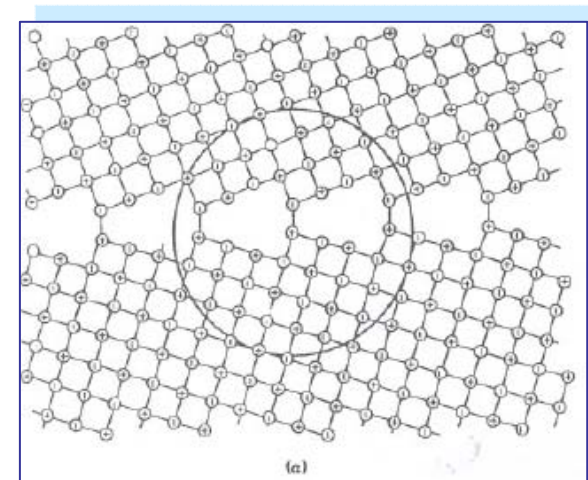
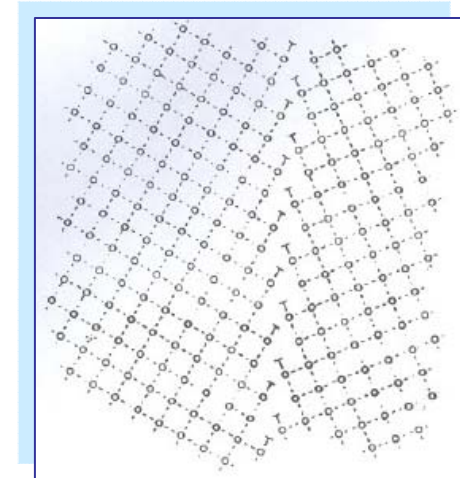
Bordes de Grano de Ángulo Grande

Modelos de borde de grano

Situación más favorable Eg: $\Rightarrow$ separación entre las dislocaciones (defectos) es uniforme y periódica

Modelos de átomos coincidentes

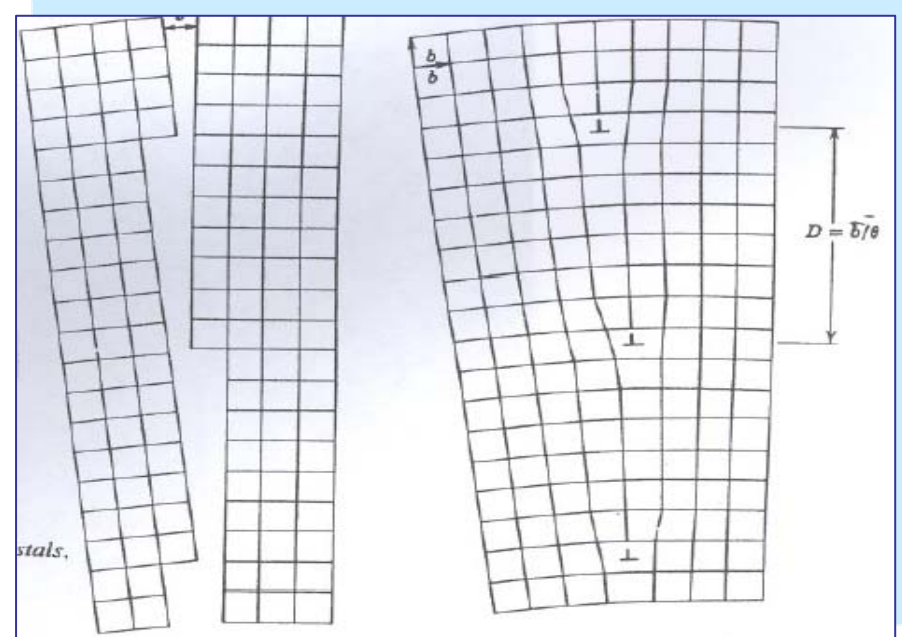
Aquellos donde los Xtales coinciden y posiciones reticulares son ocupadas por atm. que podrían pertenecer a cualquiera de los xtales.



Bordes de Grano de Ángulo Pequeño

Modelos de dislocaciones

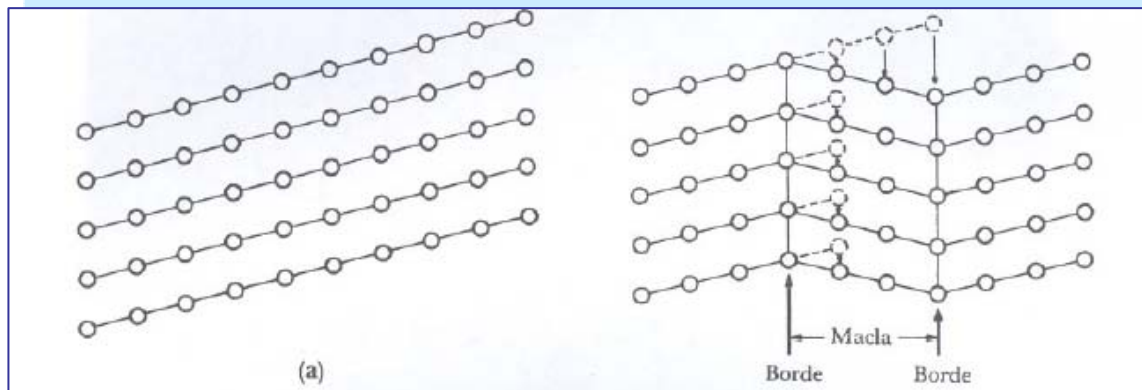
Sistemas de dislocaciones
periódicas separadas por
regiones deformadas
elásticamente, libre de
defectos



Planos de Macla

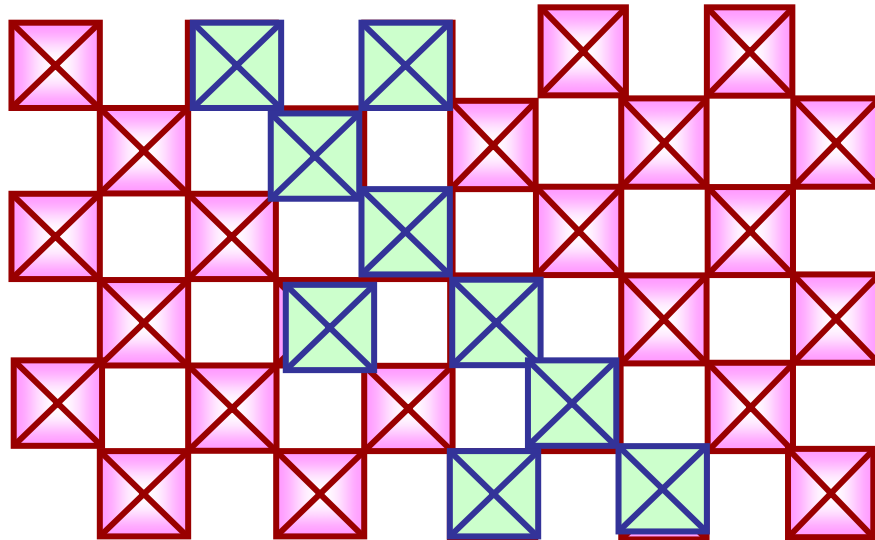
Plano que separa dos partes de un grano con una pequeña diferencia de orientación de sus planos (macla = planos de reflexión)

Formación: durante procesos de deformación o en tratamientos térmicos.

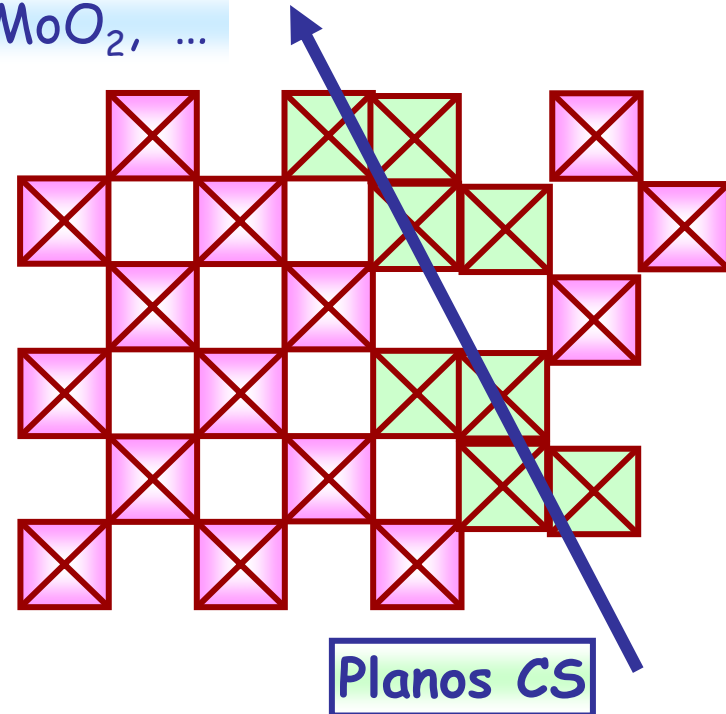


Planos Cristalográficos de Cizalladura (CS)

Ej: TiO_2 , WO_3 , ReO_3 , MoO_2 , ...



ReO_3 está formado por octaedros ReO_6 que comparten vértices con 6 octaedros



Planos CS

Octaedros ReO_6 comparten lados

Compuestos No Estequiométricos

No tienen una relación atómica fija entre los constituyentes

Ej: UO_2 posibilidades: ($\text{UO}_{1.65}$ $\text{UO}_{2.25}$)

Intervalo de composición

Ej: "FeO": %O $\neq$ 50%; ($51 \leq \%O \leq 53$) $\Rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O}$

