



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

DIFUSIÓN II

”DEFECTOS Y NO-ESTEQUIOMETRÍA”

MATERIALES

Prof. Titular: Dra. Ing. María J. Santillán

Prof. Adjunto: Dr. Ing. Claudio Careglio



DEFECTOS EN SOLIDOS

Sólidos cristalinos → Estructura regular → respeta orden.

Estructura cristalina → interrupción de orden → **DEFECTOS**

- Puntual
- Lineal
- Planar
- Bulk

Importancia de los Defectos

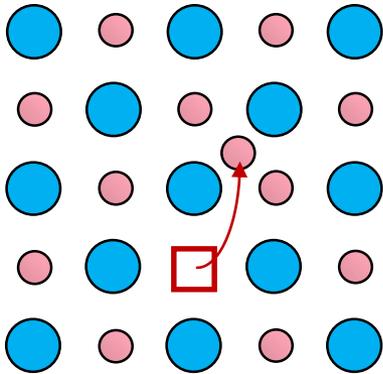
- Determina propiedades de los materiales.
- Resistencia específica en semiconductores, conducción iónica y/o difusión.
- Punto de fusión; módulo elástico o fragilidad.
- Capacidad ferro/ferrimagnética.



DEFECTOS PUNTUALES EN SOLIDOS IÓNICOS

- Pérdida de átomos
- Átomos en sitios “erroneos” → impurezas
- Crean distorsiones en la RC (tension y/o compresión)

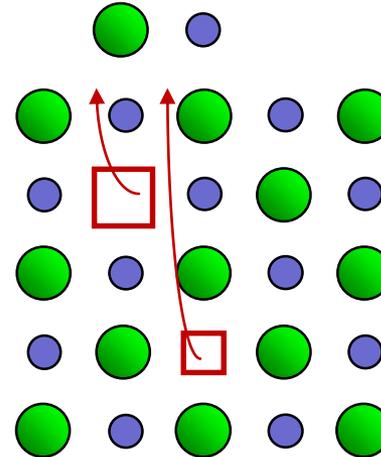
Defecto Frenkel : par vacancia Cation - interstitial cation.



- Vacancia + $C^+_{interstitial}$
- No modifica la densidad
- Iones pequeños
- Ocupa una posición libre

Ej: XAg
 Ag^+ en H.O → HT

Defecto Schottky : Par de vacancia: anión-cation



- Vacancia $C^{+n} X^{-n}$
- Modifica la densidad
- $\exists V$ genera $\sigma_{iónica}$

haluros Alcalinos (1:1)

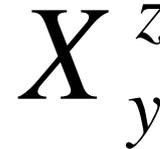


Notación de Kröger-Vink

- Defectos puntuales tratados como especies químicas.
- Notación de **Kröger-Vink** → nomenclatura que describe un defecto
- Ej: Carga eléctrica y su posición en la red

X: especie en cuestión

- (átomos: Si, Ni, O, Cl)
- vacancias - V
- intersticiales - i
- electrones - e
- huecos - \dot{h} (pérdida de electrón)



y: indica sitio de red que ocupa la especie.

z: carga eléctrica relativa de la especie respecto al sitio que ocupa.

"•" → carga +

"' " → carga -

"x" → carga neutra



Notación de Kröger-Vink

Símbolo	Descripción	carga ef.
e'	electrón rxtra en banda de conduccióm	-1
h'	pérdida de un electrón en la banda de conducción	+1
V_M^x	vacancia en metal (M=metal atomo)	0
V_M''	vacancia cationica (M)	-2
V_X''	vacancia anionica (X)	+2
M_X'	M (+1) at X site (-1)	+2
M_i	M (+1) a un sitio intersticial	+1
M_M^x	M(+2) a un sitio M	0
F_M'	átomos extraños F (+2) a un sitio M(+1) asociado a vacancias M and X	+1
$(V_M V_X)^x$	sitios vecinos, sitio F a X asociado a un efecto Schottky	0
$(F_X X_i)^x$	adyacente a un sitio instericial	

Asociación de defectos y concentración

Concentración en []

$$[e'] = n$$

$$[h] = p$$

Al_{Al}^x = 1 sitio de Al^{3+} en un sitio de red de Al, con carga neutra.

Ni_{Cu}^x = Un Ni^{2+} en el lugar de un átomo de Cu de la red con carga neutral.

V_{Cl}^\bullet = 1 Vacancia de Cloro con carga + 1.

Ca_i'' = 1 Ca^{2+} intersticial con 2 cargas (-)



Ecuación Química de un Defecto

La reacción que involucra defectos debe cumplir:

- Balance de masa
- Balance de carga: la carga efectiva equilibrada
- Balance de sitios : La relación de A- y C+ permanece constante

Formación de un defecto Schottky

Ejemplo



- Ocurren en cantidades estequiométricas.
- Vacancias → disminución en la densidad del material.

Formación de TiO_3Ba .



Ecuación Química de un Defecto

Formación de un defecto Frenkel

Debe cumplir:

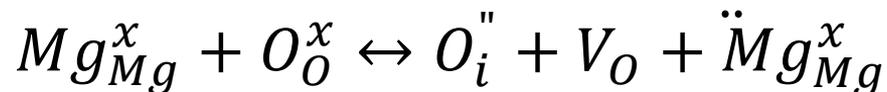
- Balance de masa
- Balance de carga: la carga efectiva equilibrada
- Balance de sitios : La relación de A- y C+ Cte.

Implica:

- Presencia de un par intersticio-vacancia
- Catiónica y aniónica.
- Densidad constante.



Ejemplo

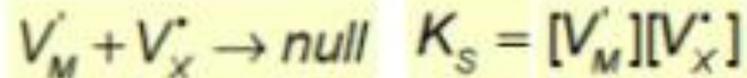


Constante de equilibrio de Defectos

Defecto Frenkel



Defecto Schottky



Defecto Electrónico



Temodinámica de Defecto Schottky

Considero:

- Ley de acción de masas
- [defecto] \rightarrow $G_{\text{formación}}, H_f$

Para una reacción Schottky en MgO, la reacción del defecto se puede escribir :



Ley de acción de masas

$$[V_{Mg}''] = [V_{\text{O}}\ddot{ }]$$

Relación entre k y ΔG_f

$$k = [V_{Mg}''] \cdot [V_{\text{O}}\ddot{ }]$$

$$k = e^{\frac{-\Delta G_f}{kT}}$$

$$k = e^{\frac{-\Delta G_f}{kT}} = [V_{Mg}''] \cdot [V_{\text{O}}\ddot{ }] = [V_{Mg}'']^2$$

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S$$

$$k = e^{\left(\frac{-\Delta H_f + T \Delta S}{kT}\right)} = [V_{Mg}'']^2$$



Temodinámica de Defecto Frenkel

En general:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S$$

- Energía Libre de un cristal perfecto

$$G_{perf} = H_{perf} - TS_{perf}$$

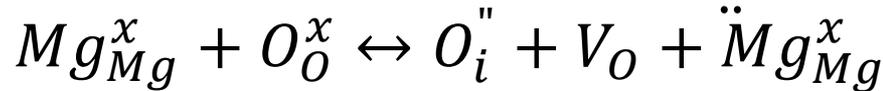
- Crear defecto $\rightarrow \Delta H > 0 \wedge \Delta S > 0$

$\Delta G_{cristal}$ disminuye

- La S tiene un componente configuracional (S_{conf}) y vibracional (S_{vib})

$$S_{perf} = S_{config} + S_{vib}$$

- En un Cristal Perfecto $S_{conf}=0$



$$k = e^{\frac{-\Delta G_f}{kT}} = [O_i''] \cdot [V\ddot{o}] = [V\ddot{o}]^2$$

Para n defectos:

$$G_{def} = G_{perf} + nh_{def} - nTs_{dvib} - TS_{conf}$$

$$g_{def} = h_{def} - Ts_{dvib}$$



$$\Delta G = G_{perf} - G_{def} = ng_{def} - TS_{conf}$$

G_{perf} : E° libre de un cristal perfecto

h_{def} : entalpia de formacion de 1 defecto

s_{dvib} : S vibracional de 1 defecto

S_{conf} : S conf debido al arreglo de n defectos

g_{def} : G de 1 defecto

$\uparrow T \rightarrow \uparrow [defectos]$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0 \Rightarrow \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{g_{def}}{2kT}\right)$$



Termodinámica de defectos puntuales

Concentración de defectos

Defecto Schottky:

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

ΔH_s : E° f_{orm} de defectos Schottky

ΔH_F : E° f_{orm} de defectos Frenkel

N: n° posic. reticulares (C⁺ y X⁻)

N_i: n° posic. Intersticiales (C⁺ y X⁻)

Defecto Frenkel:

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

$N \gg n_s$

$\frac{n}{N} \approx 10^{-4}$ (como max)

$\Delta H_s \neq \Delta H_F \rightarrow$ se formará el defecto con $< \Delta H$

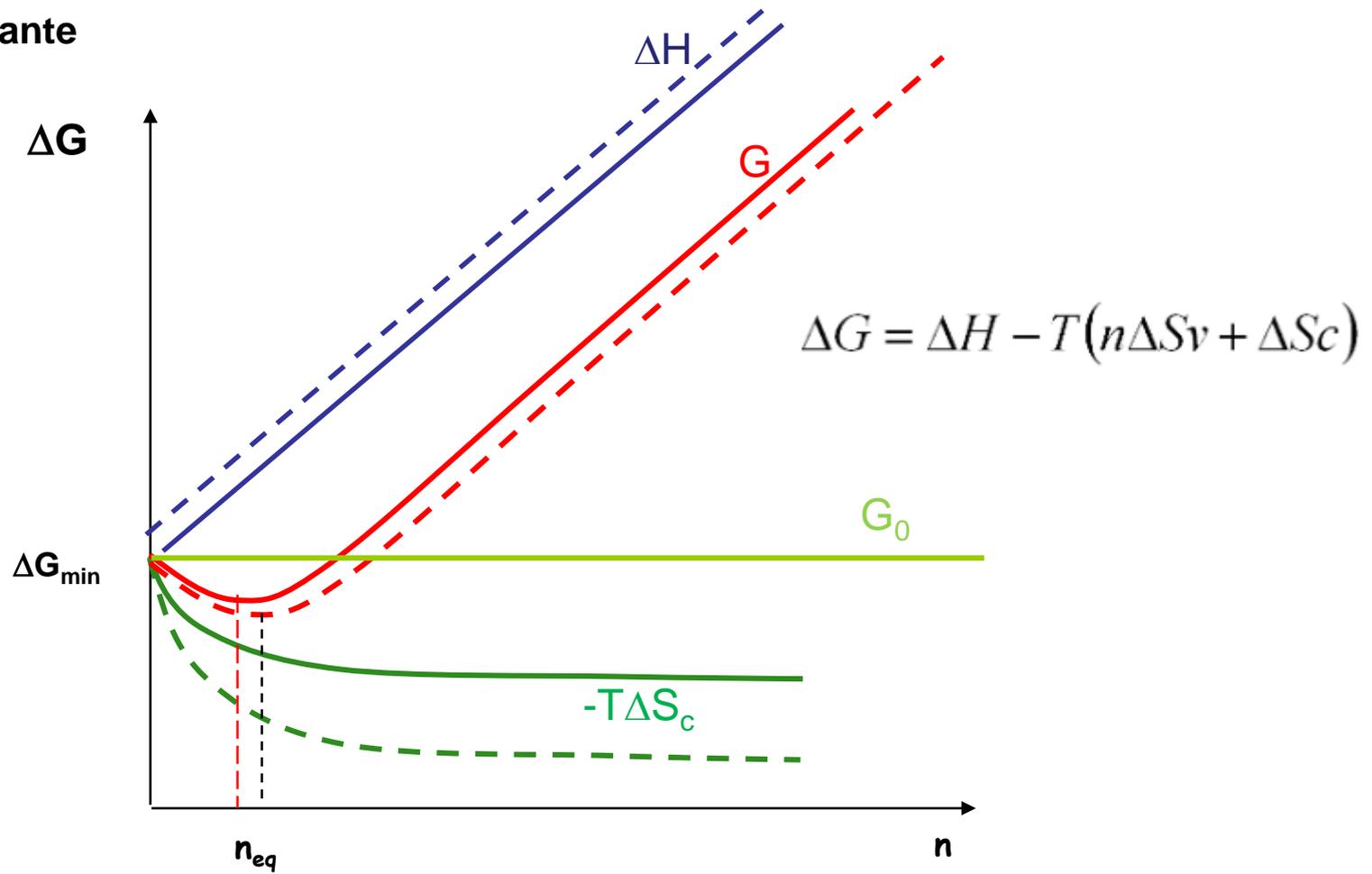
Se producen por

- Proceso de solidificación (impurezas, aleaciones)
- Bombardeo de partic de alta E°
- Procesos de deformación plástica (procesado de materiales)
- $>T >$ vibrac. Térmica $\rightarrow > N_{vac}$



Termodinámica de defectos puntuales

T = constante



- Las líneas punteadas son para una temperatura mayor comparada a las líneas sólidas.
- La entropía vibracional es constante.



Termodinámica de defectos puntuales

Cristal	Estructura	Defecto Predominante
Haluros alcalinos (no Cs)	NaCl	Schottky
Oxidos alcalino-térreos	NaCl	Schottky
Ag X	NaCl	Catión Frenkel

Entalpía de formación de defectos Schottky y Frenkel en algunos compuestos seleccionados			
	Compuesto	$\Delta H_f / (10^{-19} \text{ J})$	$\Delta H_f / (eV)^*$
Defectos Schottky	MgO	10.57	6.60
	CuO	9.77	6.10
	LiF	3.75	2.34
	LiCl	3.40	2.12
	LiBr	2.88	1.80
	LiI	2.08	1.30
	NaCl	3.69	2.30
	KCl	3.62	2.26
Defectos Frenkel	UO ₂	5.45	3.40
	ZrO ₂	6.57	4.10
	CaF ₂	4.49	2.80
	SrF ₂	1.12	0.70
	AgCl	2.56	1.60

• NaCl ($T_f=801^\circ\text{C}$) $\Delta H_s = 3.69 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $T=300\text{K}$ $n_s = 2.64 \times 10^4 \text{ vacantes/mol}$
 $T=1000\text{K}$ $n_s = 9.38 \times 10^{17} \text{ vacantes/mol}$

• MgO $\Delta H_s = 10.57 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $T=300\text{K}$ $n_s = 2.12 \times 10^{-32} \text{ vacantes/mol}$
 $T=1000\text{K}$ $n_s = 1.39 \times 10^7 \text{ vacantes/mol}$



$\Delta H_{sch}(\text{MgO}) > \Delta H_{sch}(\text{NaCl}) \Rightarrow n_s$ menor, más difícil crear vacantes.

DEFECTOS PUNTUALES

Centros de color H y F

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

Los centros F → cristales de haluros

NaCl : naranja
KBr: azul verdoso
KCl: violeta

Origen... naturales o provocados

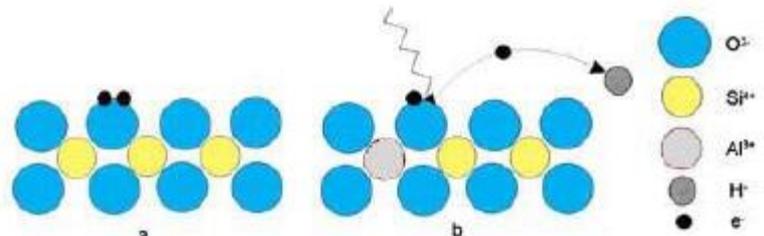
Como?...

Irradiación intensa : RX, UV, neutrones , calentamiento en el vapor del Metal

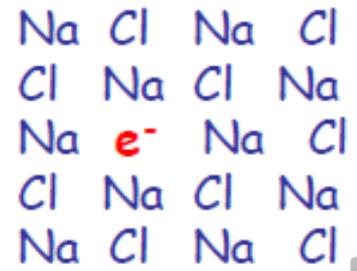
Átomos de vapor difunden dentro del cristal situándose en posiciones aniónicas o catiónicas, al mismo tpo que crea = [V] ($a^- c^+$) y la ionización produce un catión metálico con $1e^-$ atrapado en la $V_{aniónica}$

Un centro H → un halógeno intersticial.

Los centros H y F pueden combinarse y anular el efecto



Centro H



Centro F



DEFECTOS PUNTUALES

Centros de color: Láser Rubí

Monocristal de Al_2O_3 dopado con Cr^{3+}

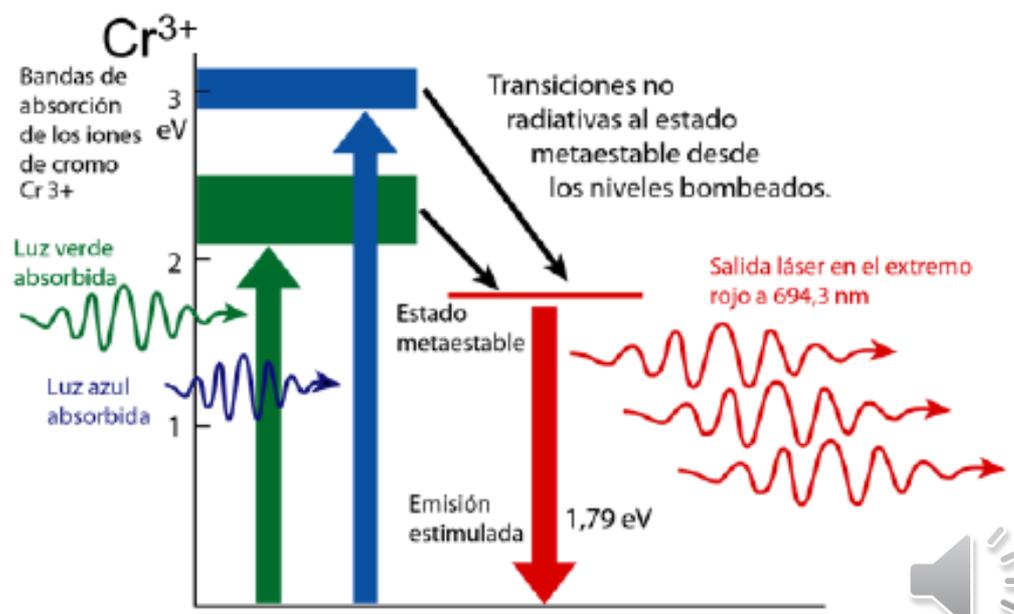
$\text{Cr}^x_{\text{Al}} \rightarrow$ h.o. desordenados \rightarrow estructura corindón

$\text{Cr}^{3+} \rightarrow d^5 \rightarrow$ orbitales degenerados.

Desdoblamiento dado por los h.o. \rightarrow genera transiciones entre niveles de E°

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

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

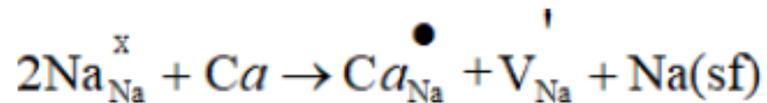


DEFECTOS PUNTUALES

Concentración de defectos extrínsecos

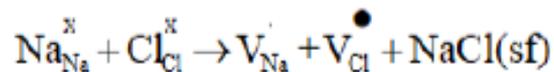
Dependencia de la Temperatura y contenido de impurezas en la concentración de vacancias en Na Cl

- Substitucion por un cation divalente (Ca) por Na en NaCl y formacion de vacancias extrinsicas



$$X_{\text{V,Na}} = X_{\text{Ca,Na}}$$

- Formacion de vacancias intrinsecas



- Total de vacancias catiónicas

$$X_{\text{V,Na}}^{\text{tot}} = X_{\text{V,Cl}} + X_{\text{Ca,Na}}$$

- Total de vacancias aniónicas

$$X_{\text{V,Na}}^{\text{tot}} X_{\text{V,Cl}} = K_{\text{eq}}$$

$$(X_{\text{V,Cl}} + X_{\text{Ca,Na}}) X_{\text{V,Cl}} = K_{\text{eq}}$$

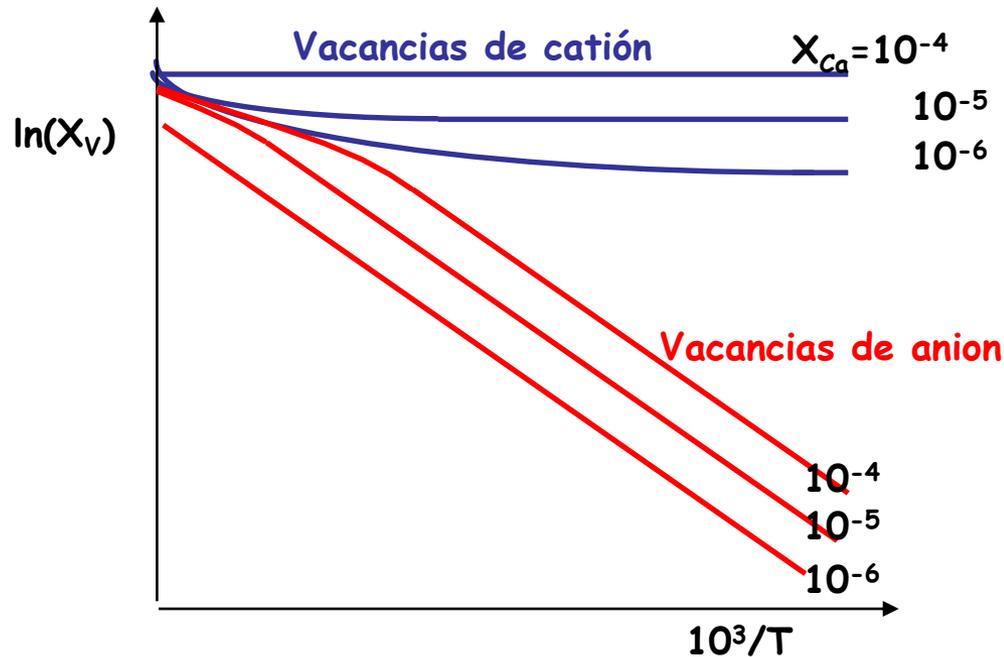
$$(X_{\text{V,Cl}})^2 + X_{\text{V,Cl}} X_{\text{Ca,Na}} - K_{\text{eq}} = 0$$

$$X_{\text{V,Cl}} = \frac{-X_{\text{Ca,Na}} \pm \sqrt{(X_{\text{Ca,Na}})^2 - 4K_{\text{eq}}}}{2K_{\text{eq}}}$$

DEFECTOS PUNTUALES

Concentración de defectos extrínsecos

Dependencia de la Temperatura y contenido de impurezas en la concentración de vacancias en Na Cl





UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

DIFUSIÓN II

”DEFECTOS Y NO-ESTEQUIOMETRÍA”

(PARTE 2)

MATERIALES

Prof. Titular: Dra. Ing. María J. Santillán

Prof. Adjunto: Dr. Ing. Claudio Careglio



DEFECTOS LINEALES: DISLOCACIONES

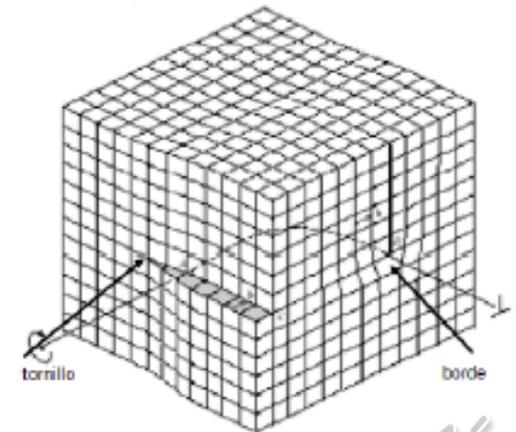
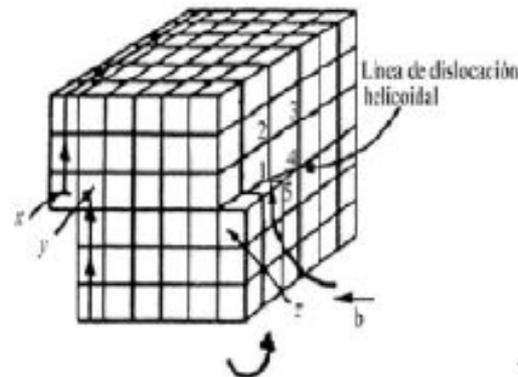
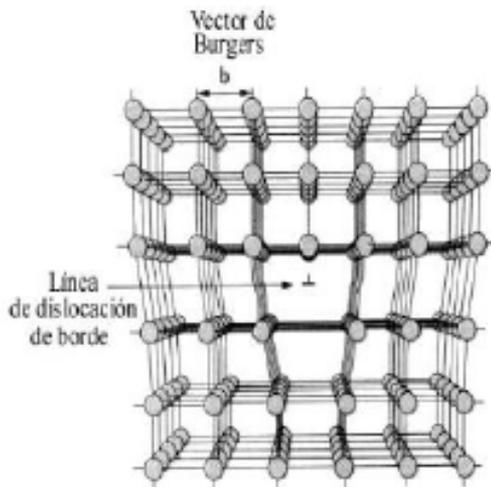
Originan una distorsión en la EC. alrededor de una línea de átomos

Forman por

- Durante solidificación
- Deformación plástica
- Condensación de vacancias
- Desajustes atómicos en Soluciones sólidas

Tipos

- D. de arista o borde
- D hélice o tornillo
- D. Mixta

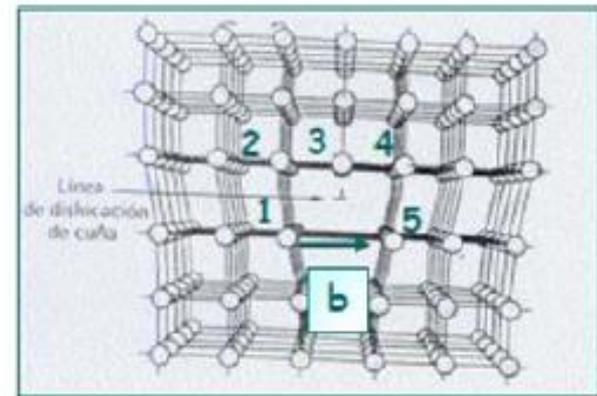
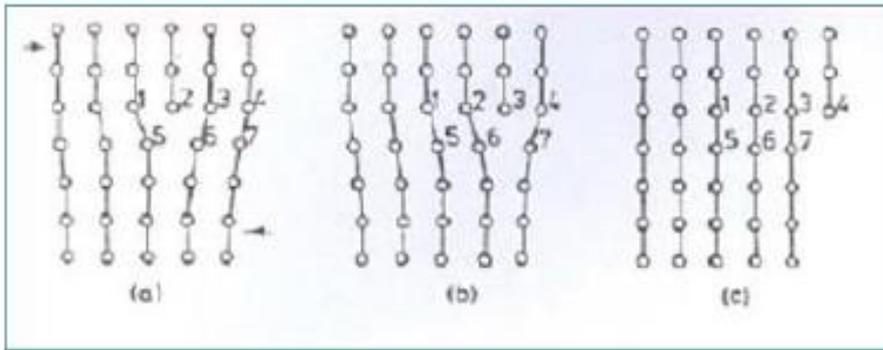


DEFECTOS LINEALES: DISLOCACIONES

Tipo Arista

Vector de **Burgers (b)**: distancia de desplazamiento de átomos en torno a una dislocación

- Plano atómico adicional.
- Magnitud \rightarrow distancia 1 a 5 **b**



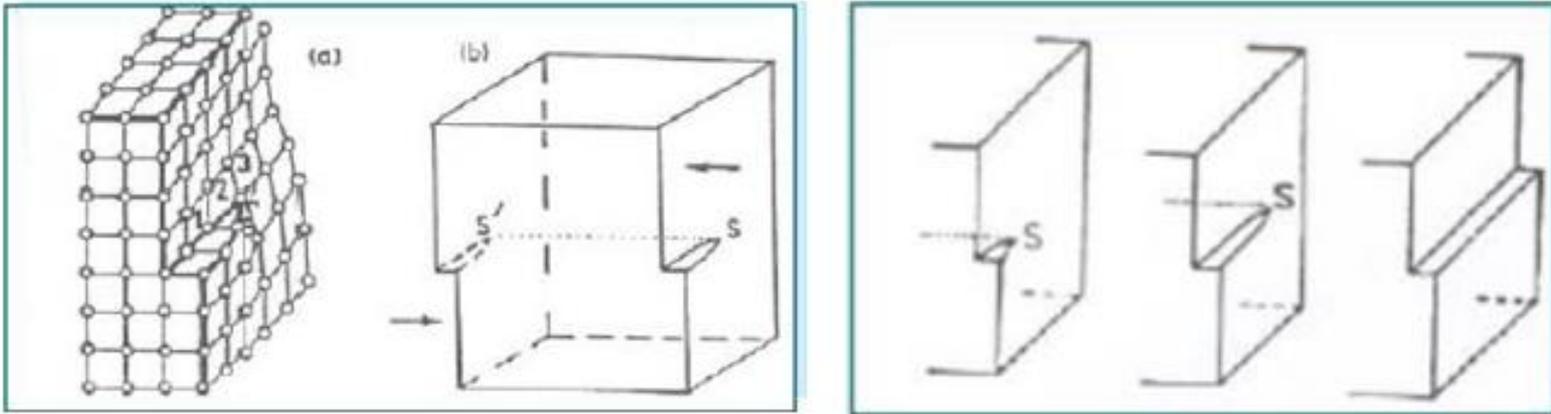
- El vector es perpendicular a la línea de dislocación.
- El plano de deslizamiento queda definido por la línea de dislocación y el vector de Burgers.
- El movimiento de deslizamiento hace que los átomos sobre el plano de deslizamiento se desplacen un **b** con relación a los átomos por debajo del mismo.



DEFECTOS LINEALES: DISLOCACIONES

Tipo Hélice

- Distorsión en forma helicoidal debido a esfuerzos de cizalla.
- Magnitud \rightarrow distancia 1 a 5 b



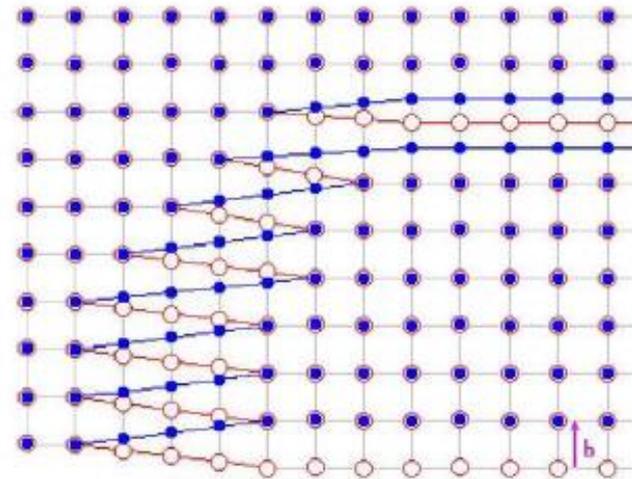
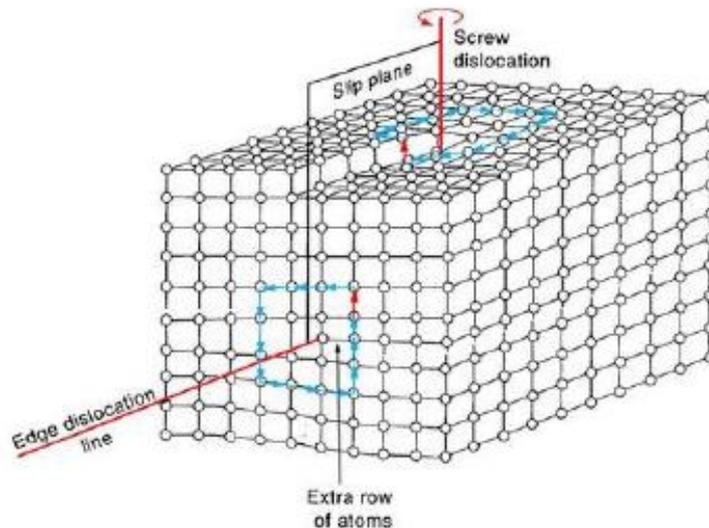
- El vector b es paralelo a la línea de dislocación e indica el sentido, dirección y magnitud del deslizamiento.
- El plano de deslizamiento no queda definido por la línea de dislocación y el vector de Burgers.
- El movimiento de deslizamiento hace que la línea de dislocación forme ángulo recto con la dirección de deslizamiento



DEFECTOS LINEALES: DISLOCACIONES

Tipo Mixtas

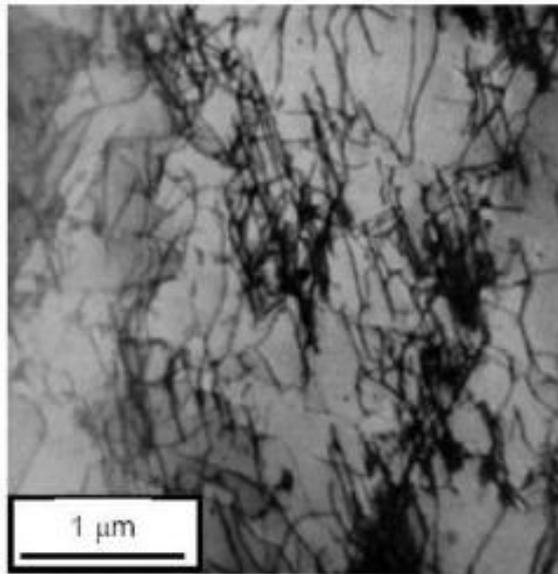
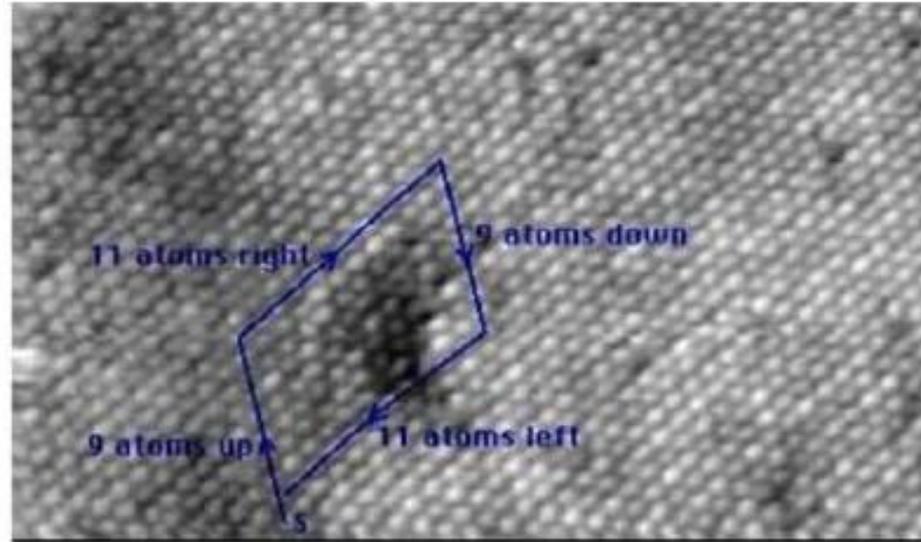
- Combinación de dislocación de arista y hélice.
- b no es ni paralelo ni perpendicular pero mantiene una orientación fija en el espacio.
- Finalizan en la superficie



Como toda dislocación que entra debe salir, lo que ha ocurrido es que las dislocaciones cambian de dirección y de naturaleza dentro del cristal para formar su línea de dislocación que es un cuarto de bucle.



DISLOCACIONES: Imagenes de SEM y TEM



Dislocation tangles in strained stainless steel.

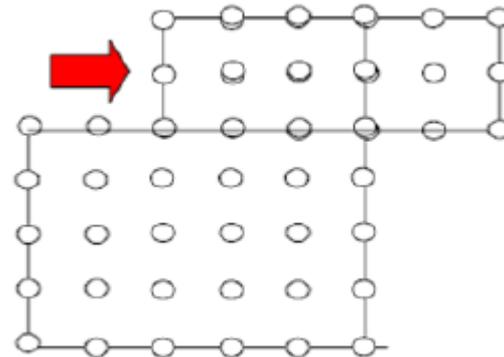
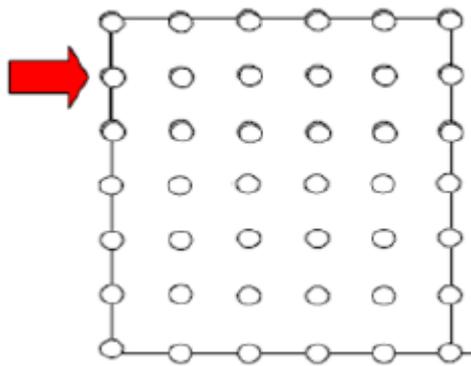
Moving dislocations in molybdenum

(Robertson 1999)



DISLOCACIONES en Metales

Deslizamiento: es el desplazamiento secuencial de planos en una dirección de b al superar una tensión crítica (desplazamiento de cizalla)



$$\tau_{PN} = G e^{-\left(\frac{2\pi w}{b}\right)}$$

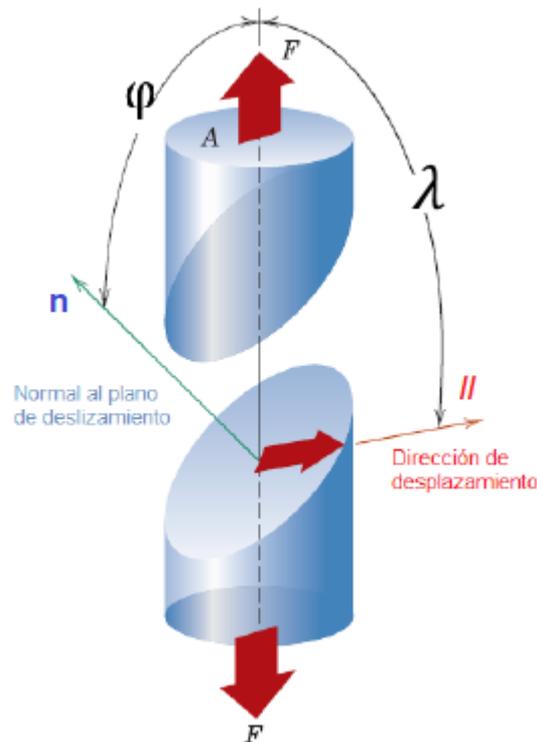
- $G \rightarrow$ modulo de corte
- $w \rightarrow$ ancho de la dislocacion!!!!
- $b \rightarrow |\mathbf{b}|$

Esfuerzo de Peierls-Nabarro : Esfuerzo necesario para mover una dislocación de un punto de equilibrio a otro.

Los defectos puntuales son obstáculos al movimiento que dislocaciones



DEFECTOS LINEALES: DISLOCACIONES



Ley de Schmid

- Diferencia el comportamiento de los metales que tienen diferentes estructuras. Se analiza la fuerza requerida para iniciar el proceso de deslizamiento.
- Es posible ubicar el plano de deslizamiento y la dirección de desplazamiento al aplicar la fuerza, definiendo los ángulos.
- La dislocación se mueve si actúa una fuerza de cizalladura en dirección del desplazamiento, producida al aplicar una fuerza.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$
$$\tau_r = \frac{F_{//}}{A}$$

$$\tau_r = \sigma \cdot \cos(\varphi) \cdot \text{sen}(\lambda)$$

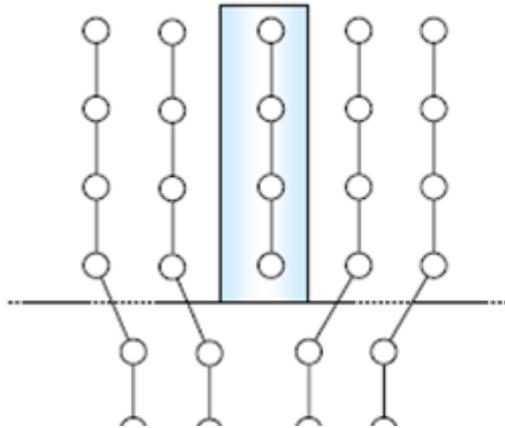
Valida para materiales monogranulares



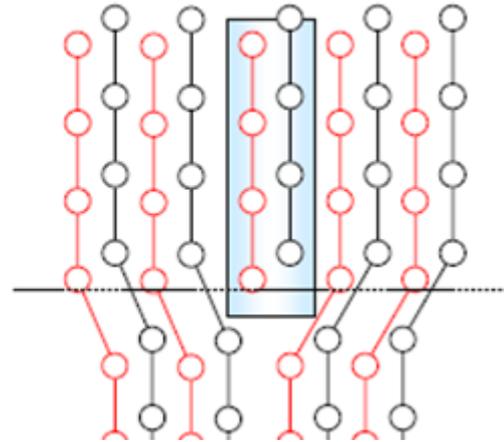
ESTRUCTURA CRISTALINA y DISLOCACIONES

Estructuras Iónicas → complejas

metal



NaCl



$$E_g (\text{deform}) = \alpha G b^2$$

G : mod. Cizalla elástico
 b : v. Burger
 α : cte. (0.5-1)

Compuestos iónicos:

- 2 planos extras
- b mayor
- Movimientos no favorables
- Frágiles → pocas dislocaciones



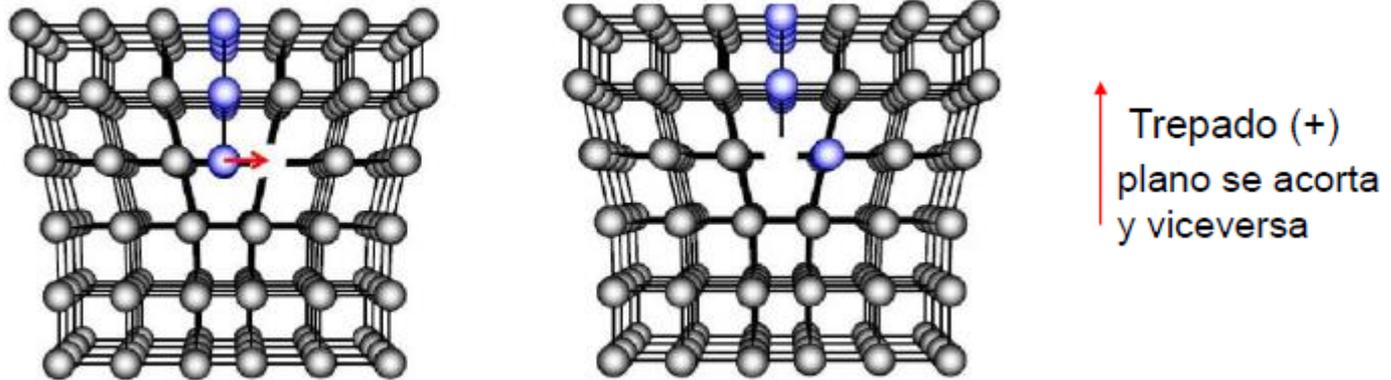
DISLOCACIONES en CERÁMICOS

Movimiento → Avance de la dislocación \perp al plano de deslizamiento.

→ **Movimiento NO CONSERVATIVO** → exige transporte de materia x **DIFUSION**

Plano de deslizamiento:

- El plano contiene a “b” y L (línea de dislocaciones)
- Las dislocaciones se mueven por rompimiento de enlaces locales

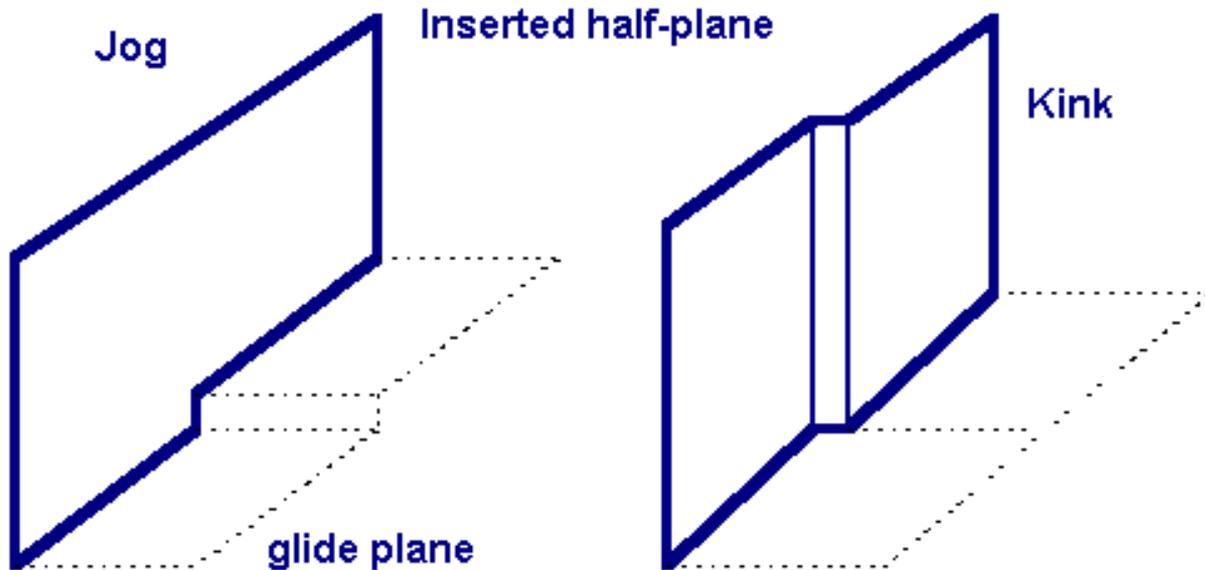


- Cdo en una dislocación se genera una vacancia, ésta puede trepar y su plano de deslizamiento no se entorpece por el obstáculo y puede deslizarse.
- Movimiento lateral “JOGS”
- Control por difusión
- Mas lento que desplazamiento de dislocaciones



DIFERENCIA EN MOVIMIENTO DE DISLOCACIONES

. Mirando solo el semiplano insertado de una dislocación del borde, el trepado y kink se verían así:



Trepado

Torcedura-desplazamiento

- El movimiento jogs por defectos puntuales significa que la dislocación se mueve.
- asistencia de defectos puntuales
- Es inducido por T pero no activado!!! → acumulación de defectos
- JoGS también en intersección de dislocaciones



DEFECTOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS

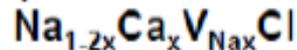
Compuestos no estequiométricos

Se da en compuestos altamente iónicos.

Se producen por dopado en compuestos con defectos puntuales a alta T o por la múltiple valencia de elementos de transición.

Dopante heterovalente:

- Dopante con valencia mayor que el anfitrión \rightarrow vacancia C^{n+} ó X^{-n} intersticial

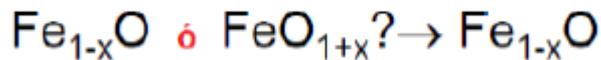


- Dopante con valencia mayor que el anfitrión \rightarrow vacancia X^{n-} ó C^{+n} intersticial.



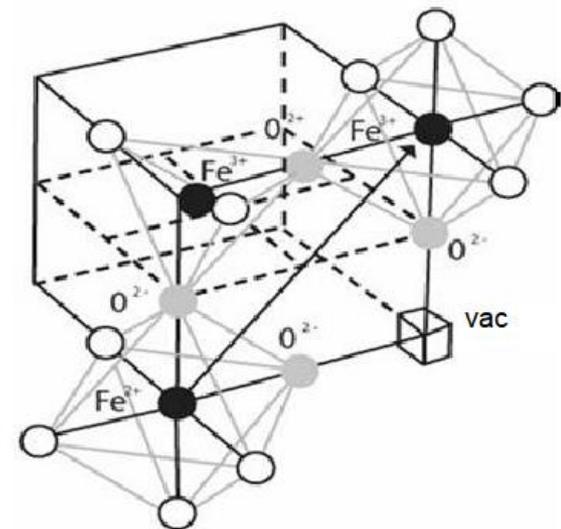
Al aumentar el dopado, la concentración de vacantes catiónicas crece y las aniónicas disminuye y viceversa.

Wustita (FeO) \rightarrow siempre No estequiométrica



Deficiente en Fe!!

Otro ejemplo: óxido de titanio (TiO), tiene composiciones variables entre $Ti_{0,74}O$ y $Ti_{1,67}O_8$



NO ESTEQUIOMÉTRIA : conductividad eléctrica

El rango de magnitud de los valores de conductividad es ~ 25 órdenes

Son cerámicos (óxidos)

- Superconductor (sin gap en las bandas)
- FLi (mejor aislante) (gap > 12 eV)

Conductividad eléctrica

- Conductividad electrónica
- Conductividad iónica

$$\sigma_{total} = \sigma_{ión} + \sigma_{elect}$$

Cuantificación \rightarrow Número de transferencia (n_{σ})

$$n_{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_{total}}$$

$n_{\sigma_{ión}} > n_{\sigma_{elect}} \rightarrow$ conductor iónico

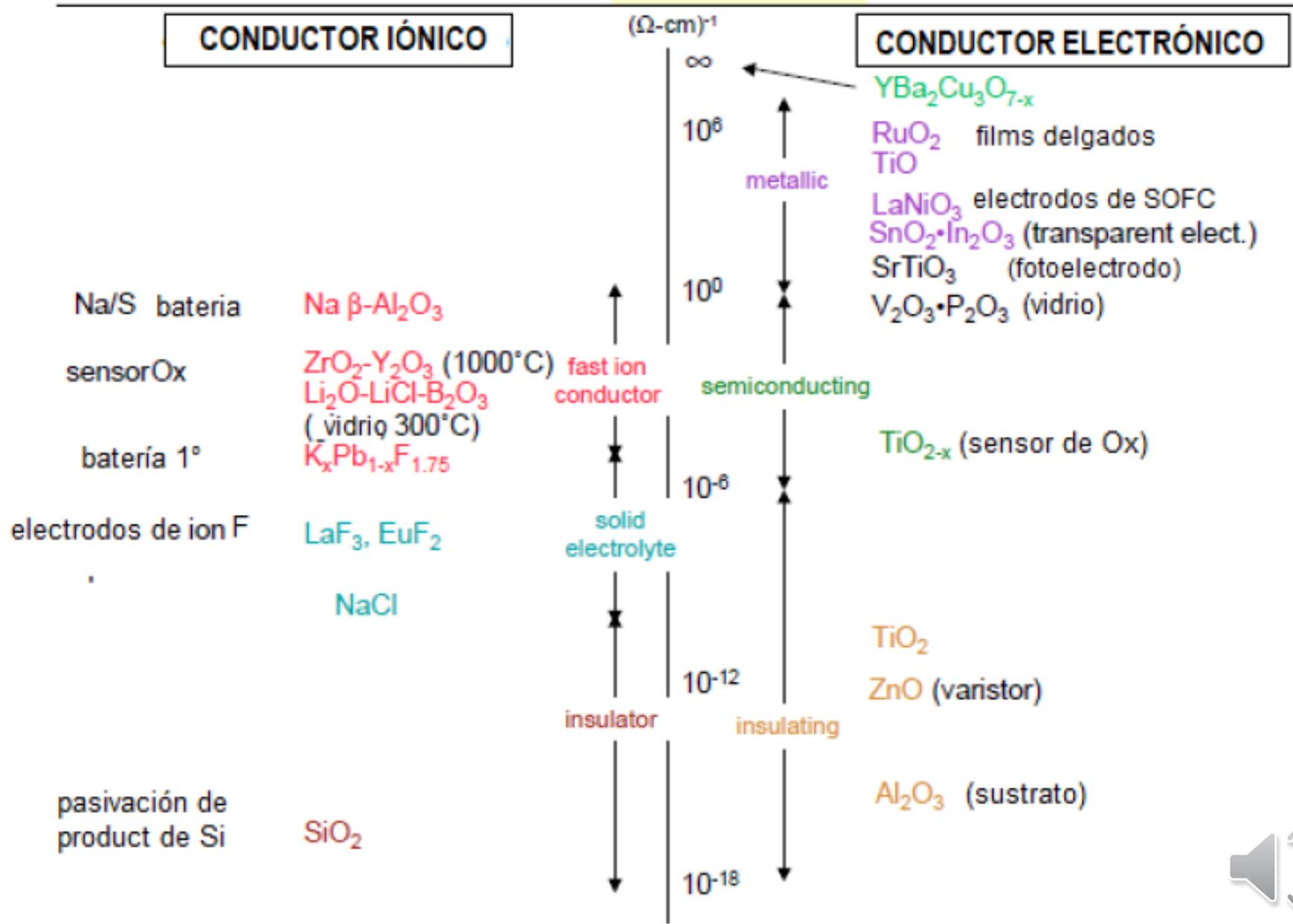
$n_{\sigma_{ión}} < n_{\sigma_{elect}} \rightarrow$ conductor electrónico

Óxido fácilmente reducible \rightarrow semiconductor tipo n (TiO_2 , TiO_3Ba)

Óxido fácilmente oxidable \rightarrow semiconductor tipo p (NiO , FeO)



NO ESTEQUIOMÉTRIA : conductores mixtos



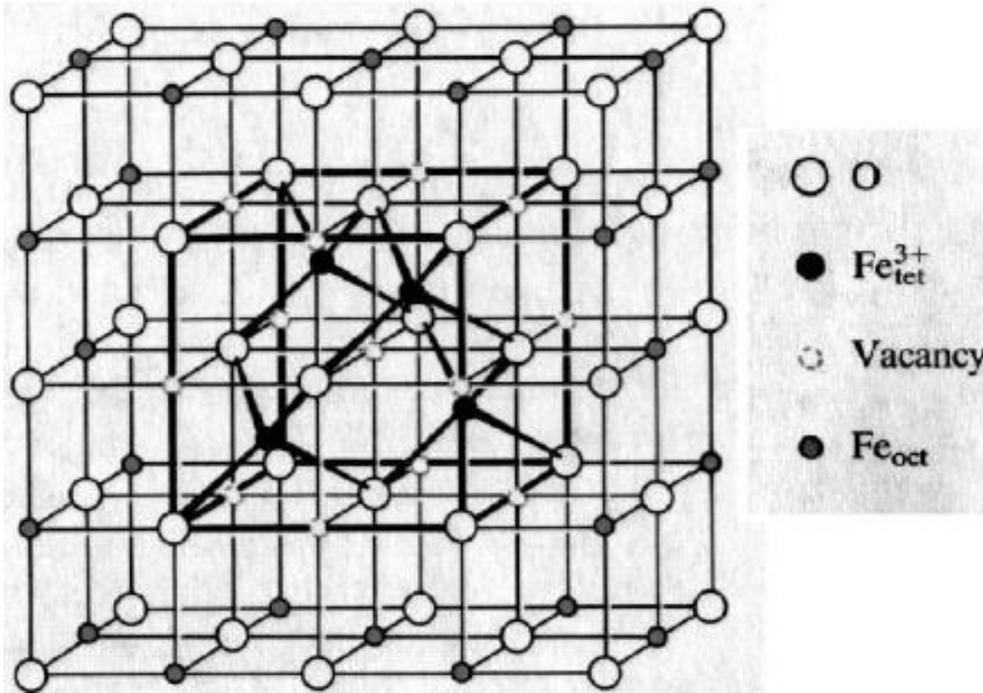
COMPUESTOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS

wustita

El FeO → arreglo ccp firmado por O^{2-} y Fe^{2+} que ocupan todos los h.o.

El Fe^{3+} se ubica al cambiar su estado de oxidación en los h.t

Estos defectos forman "cluster" dando una estructura ordenada



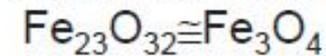
32 O^{2-}

13 V_{Fe} ; 19 Fe^{2+} en h.o.

4 Fe^{3+} en h.t.

Total Fe^{n+} : 23

La fórmula del cluster:



La vacancia creada cambia el estado de oxidación de átomo vecino para mantener la electroneutralidad

Balance de carga: x Fe^{2+}

y Fe^{3+} en h.o

$$x+y=19$$

$$2x+3y=52$$

$$\left. \begin{array}{l} x+y=19 \\ 2x+3y=52 \end{array} \right\} \mathbf{5 Fe^{2+} \text{ y } 14 Fe^{3+}}$$



COMPUESTOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS

Compuestos con composición de números no enteros

Elementos de transición → “d” → varios estados de oxidación

Compuesto estequiométrico	Compuesto no-estequiométrico
ZnO Transparente Aislante	$\text{Zn}_{1.000033}\text{O}$ naranja semi conductor tipo n
NiO Verde semiconductor	$\text{Ni}_{0.9999}\text{O}$ negro semiconductor tipo p

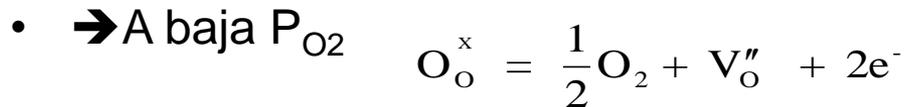
superconductor $\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

La Tc del superconductor depende del valor exacto de x



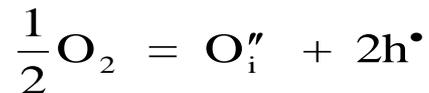
DEFECTOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS

- En la reacción de defectos no estequiométricos, la composición del cristal cambia como resultado de dicha reacción.
- Una reacción no estequiométrica muy común → O



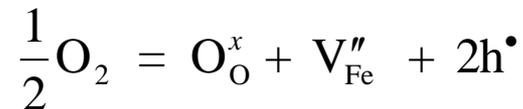
- Los 2 e- permanecen localizados en el sitio vacante y garantiza la neutralidad de carga

→ A altas P_{O_2} → la adición de O_2 puede conducir a la no estequiometría:



El átomo de oxígeno "acciona" los electrones de un catión dejando agujeros detrás.

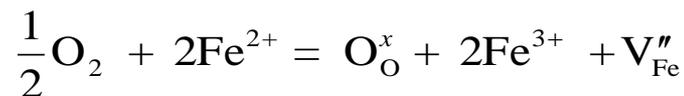
Para el hierro, la reacción anterior sería:



La vacancia de la primera reacción es necesaria para mantener la neutralidad del sitio.



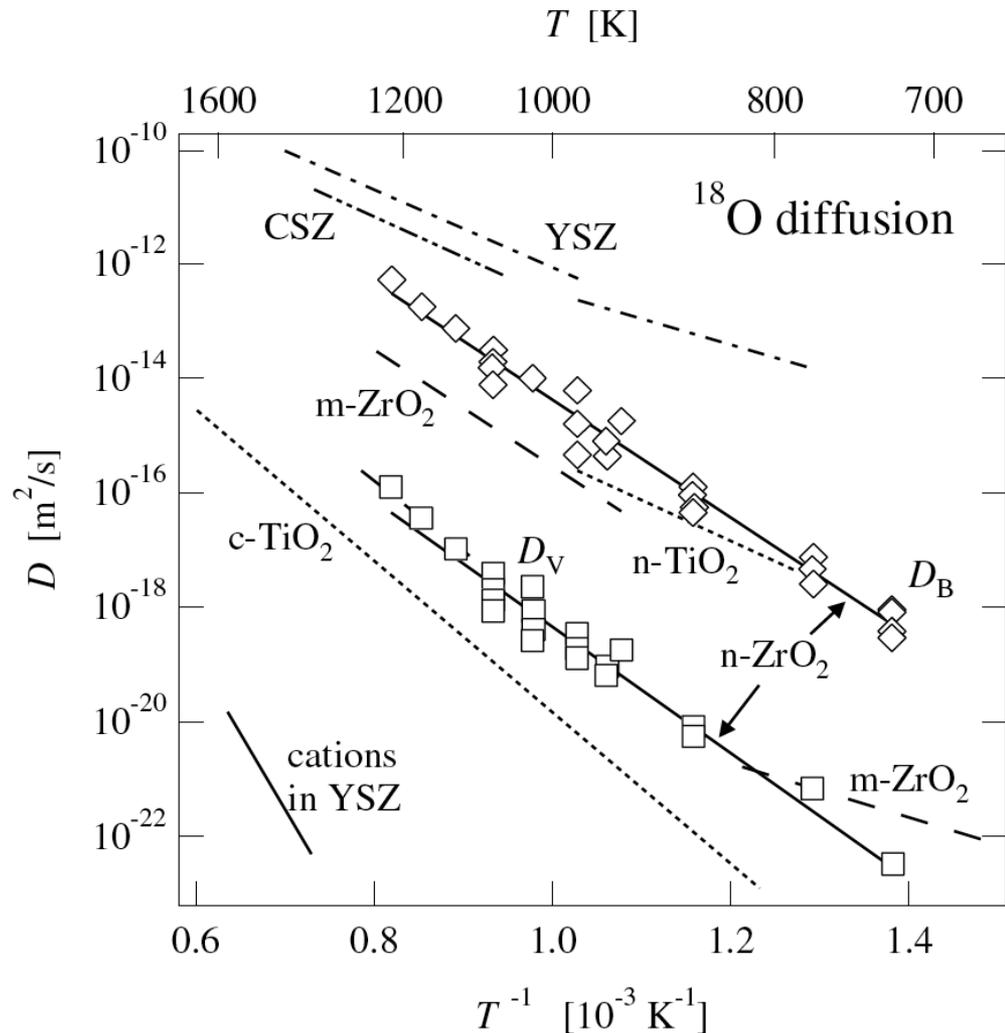
Para la oxidación de la magnetita; a reacción general sería:



COEFICIENTES de DIFUSIÓN IONICA

- Cristal real posee defectos extrínsecos e intrínsecos
- Domina un defecto → dependiendo de T y grado de dopado

Coeficientes de difusión del trazador de ^{18}O para diversos óxidos micro y nanocristalinos: titania de grano grueso c-TiO₂ (---), titania nanocristalina n-TiO₂ (- - -), m-ZrO₂ -, (YSZ - . . . -, CSZ - . - -), difusión en bulk (D_V) (□) y difusión de interfaces (D_B) (◆) en ZrO₂ (- -) nanocristalina, según *Brossmann et al. 1999*.



COEFICIENTES de DIFUSIÓN de IONES

Coeficiente de auto-difusión para cationes y oxígeno en corindón, hematita y eskolaíta. A pesar de tener la misma estructura, el coeficiente de difusión difiere en varios órdenes de magnitud.

