

Tema 9

Defectos, no estequiometría y
disoluciones sólidas

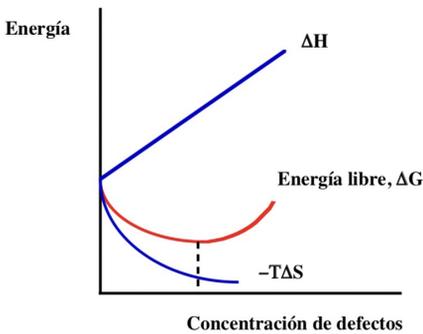
1. Imperfecciones en los cristales o Clasificación de los defectos.

Los defectos son variaciones en el ordenamiento regular de los átomos, iones o moléculas de un cristal. Estos defectos afectan a las propiedades:

- Físicas
- Químicas
- Mecánicas
- Electrónicas

A su vez estos defectos participan en muchos procesos:

- Proceso de templeado (formación de aceros)
- Fenómeno de la difusión
- Proceso de sintetizado
- Proceso de oxidación



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

$$S = k \ln W$$

entropía
configuracional

$$[\text{defectos}]_{eq}$$

$$\frac{dG}{dn} = 0$$

Generar un defecto cuesta energía. Si representamos la energía en función de la concentración de defectos, vemos que conforme aumentan los defectos ΔH aumenta.

Cuando generamos un defecto estamos aumentando la entropía, esto se debe a dos factores:

- **Entropía Configuracional** : Es proporcional a la probabilidad que tenemos para generar una vacante.

$$S = k \ln W \quad k \equiv \text{Probabilidad}$$

- Si conseguimos extraer el catión al rededor se produce una distorsión adicional relacionada con la vacante \rightarrow genera un aumento de entropía.

Cuando sumamos ambos terminos obtenemos la curva roja la cual tiene un mínimo. Hay una concentración de defectos en equilibrio $\rightarrow dG/n = 0$.

La temperatura es muy importante, a T mayores mayor es la concentración de defectos de equilibrio \rightarrow el mínimo se desplaza a la derecha.

1.1 Tipos de defectos :

Tenemos distintos defectos en función de la composición:

• Defectos estequiométricos (intrínsecos) :

- No producen un cambio en la composición del cristal
- Se conserva la estequiometría.

• Defectos no-estequiométricos (extrínsecos) :

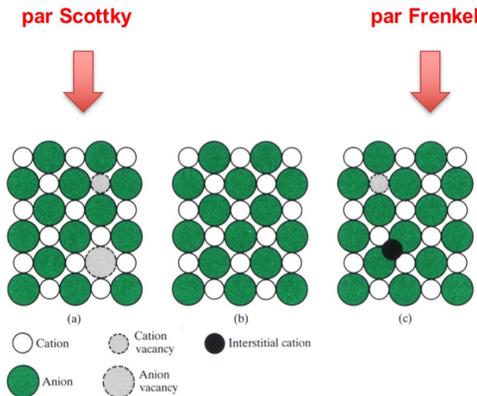
- Producen un cambio en la composición del cristal
- No se conserva la estequiometría

También podemos tener defectos por la dimensión:

Dimensionalidad	Defecto	Propiedad física
0	Puntual - vacantes - intersticial - impurezas	Centros de color Difusión Prop. mecánicas Prop. eléctricas
1	Lineal - dislocaciones	Prop. mecánicas Crecimiento cristalino
2	Plano - fronteras de grano - fallas de empaquetamiento	Textura Prop. mecánicas Corrosión
3	Volumen - vacío - segunda fase - orden-desorden	Precipitación Porosidad Prop. mecánicas Prop. magnéticas

2. Defectos puntuales:

2.1 Defectos Schottky y Frenkel:



En el centro tenemos una red cristalina perfecta.

Par Schottky: Es una vacante de catión que tiene asociada una vacante de anión.

Ambos defectos aparecen próximos, en donde están las vacantes se generan

- ✓ NaCl a t. amb.: 1 de cada 10^{15} posiciones de Cl está vacante
- ✓ ¿Mucho o poco?
- ★ 1 grano de sal, aprox. 1 mg (10^{19} átomos) contiene 10.000 defectos.

cargas parciales, al estar relativamente cerca se compensan.

Par Frenkel: Un catión abandona su posición, el catión ocupa una posición intersticial. Una posición intersticial es una posición vacante en la red. En este caso las cargas también deben compensarse, por eso el movimiento no puede ser muy lejos.

AgBr (catión Frenkel):

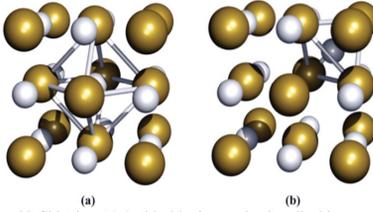


Fig. 5.27 Silver bromide adopts an NaCl lattice. (a) An ideal lattice can be described in terms of Ag^+ ions occupying octahedral holes in a cubic close-packed array of bromide ions; in the diagram, one Ag^+ ion occupies a tetrahedral hole which was originally vacant in (a), leaving the central octahedral hole empty. Colour code: Ag, pale grey; Br, gold.

Tenemos una tabla con los defectos que predominan fundamentalmente en una serie de compuestos.

Table 5.1 *Predominant point defects in various crystals*

Crystal	Crystal structure	Predominant intrinsic defect
Alkali halides (not Cs)	Rock salt, NaCl	Schottky
Alkaline earth oxides	Rock salt	Schottky
AgCl, AgBr	Rock salt	Cation Frenkel
Cs halides, TlCl	CsCl	Schottky
BeO	Wurtzite, ZnS	Schottky
Alkaline earth fluorides, CeO_2 , ThO_2	Fluorite, CaF_2	Anion Frenkel

En los cristales iónicos con estructura del NaCl predominan los defectos de Schottky.

En los óxidos de los metales alcalinotérreos también tienen estructura del NaCl y el defecto que predomina es el Schottky.

En los halógenuros de Cs y TlCl (tienen estructura de CsCl) el defecto que predomina Schottky.

Tenemos marcados los defectos Frenkel, es más frecuente un catión Frenkel que un anión Frenkel.

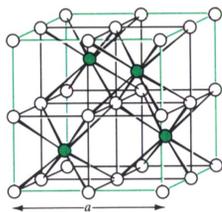
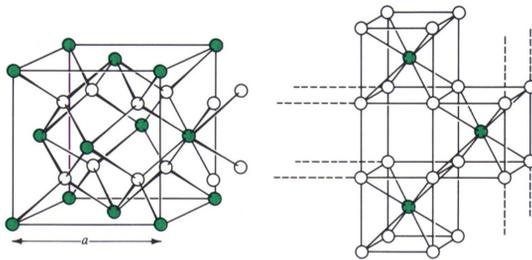
El BrAg tiene un CCP de iones $\text{Br}^- \rightarrow$ FCC de iones $\text{Br}^- \rightarrow$ dos iones Ag^+ están en los huecos octaédricos. En la estructura los iones Ag están en el centro de los aristas y en el centro de la celda.

Vemos que el ion Ag^+ abandona el hueco del centro de la celda y va a ocupar la posición que vemos \rightarrow pasa a ocupar un hueco tetraédrico (en la celda FCC hay 8 huecos tetraédricos).

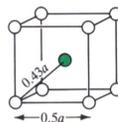
- Los huecos tetraédricos son más pequeños que los octaédricos.

La situación es favorable ya que hay interacción intermetálica con los otros Ag . Caso muy frecuente en los sales de Ag^+ .

El anión Frenkel es frecuente en los fluoruros de los alcalinotérminos y CaO_2 y ThO_2 . Tienen la estructura de la fluorita.



● Cation ○ Anion



Anión Frenkel

CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 , ThO_2 , UO_2 , ZrO_2

la estructura de la fluorita \rightarrow CCP de iones $\text{Ca}^{2+} \rightarrow$ FCC de iones $\text{Ca}^{2+} \rightarrow$ los iones F^- están en todos los huecos tetraédricos.

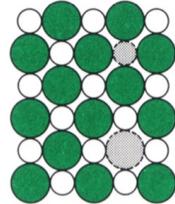
El número de coordinación del ion F^- es 4, el número de coordinación del Ca^{2+} es octaédrico \rightarrow cubos de CaF_8 . Los cubos están compartiendo aristas, debemos fijarnos que entre dos cubos hay un cubo vacante \rightarrow Estructura con mucho espacio, esos huecos son donde van los aniones. Se puede dar el unióñ Frenkel ya que tanto el F^- como el O^{2-} son unioñes relativamente pequeños.

Concentración de defectos \circ

número de defectos Schottky en un cristal MX

$$n_s \approx N e^{-\Delta H_s / 2kT}$$

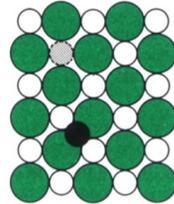
- n_s número de defectos Schottky por unidad de volumen
- N número de cationes o aniones por unidad de volumen
- ΔH_s entalpía necesaria para crear un defecto Schottky



número de defectos Frenkel en un cristal MX

$$n_F \approx (N N_i)^{1/2} e^{-\Delta H_F / 2kT}$$

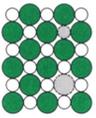
- n_F número de defectos Frenkel por unidad de volumen
- N número de sitios en la red cristalina
- N_i número de sitios intersticiales accesibles
- ΔH_F entalpía necesaria para crear un defecto Frenkel



$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \quad k = \frac{R}{N_A}$$

Como hemos dicho antes la concentración de defectos va asociada a la entalpía del proceso y a la temperatura.

Table 5.1 The formation enthalpy of Schottky and Frenkel defects in some selected compounds

	Compound	$\Delta H(10^{-19} \text{ J})$	$\Delta H(\text{eV})^*$
Schottky defects 	MgO	10.57	6.60
	CaO	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
Frenkel defects 	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
	AgBr	1.92	1.20
	$\beta\text{-AgI}$	1.12	0.70

* The literature often quotes values in eV, so these are included for comparison: $1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Tenemos una tabla para distintos compuestos. Tenemos la energía por defecto.

En el caso del MgO y del CaO tienen valores mucho más grandes que sus compañeros, esto se debe a que son iones divalentes.

Si comparamos las sales de litio podemos ver la influencia del anión. Al bajar en la serie el tamaño del anión aumenta pero el valor de ΔH disminuye \rightarrow cuanto mayor es el anión, mayor es la celda unidad eso facilita que se generen las vacantes. En el caso del NaCl y KCl vemos el mismo efecto pero en los cationes.

En el caso de los defectos Frenkel vemos que el F⁻ es más pequeño que el ion oxido, entonces la energía para tener a ese F⁻ es mucho más baja que en el caso del oxido. En el AgBr y AgCl como el Br⁻ hace que la celda sea más grande con lo cual la entalpía asociada para mover un ion es menor.

El $\beta\text{-AgI}$ va a tener propiedades interesantes como conductor iónico.

efecto de la temperatura

TABLE 5.2 Values of n_v/N

T(K)	$\Delta H_s=5 \times 10^{-19}$ J	$\Delta H_s=1 \times 10^{-19}$ J
300	6.12×10^{-27}	5.72×10^{-6}
1000	1.37×10^{-8}	2.67×10^{-2}

Deberíamos esperar que al aumentar la temperatura observáramos un incremento del n° de efectos por unidad de volumen.

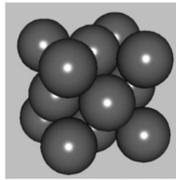
$n_v/N \rightarrow$ Fracción de sitios vacantes

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

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

Vacantes en un cristal monoatómico :

$$n_v \approx ANe^{-\Delta H_v/kT}$$



CCP



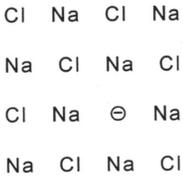
HCP

Los metales son cristales monoatómicos.

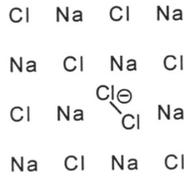
En los cristales monoatómicos que presentan estructuras compactas el típico defecto que presentan son las vacantes.

La expresión nos da el n° de vacantes por unidad de volumen (es lo mismo decir la densidad de vacantes).

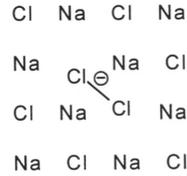
2.2 Centros de Color:



centro-F



centro-H



centro-V



Se forma un compuesto con esa estequiometría (compuesto no estequiométrico). El cristal absorbe Na con lo cual tenemos un NaCl con mayor proporción de Na del que debería.

$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + 1e^-$ Ceden electrones al cristal, los iones Na^+ se quedan adheridos en la superficie, los iones Cl^- van a compensar las cargas de los iones Na. El Cl^- deja un hueco tras de sí se forma un hueco con una carga formal positiva, los e^- migran y van a ocupar esos huecos positivos.

Los responsables del color son los e^- atrapados en los vacantes de anión. Se conoce como centro F.

Los centros de color también se pueden producir cuando se irradia con radiaciones energéticas.

Si utilizamos rayos X:



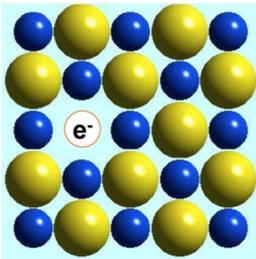
Formamos átomos de Cl los cuales reaccionan con Cl^- para dar Cl_2^- (ion molecular). Esos iones moleculares pueden estar ocupando una posición en la red del NaCl. Este caso es conocido como centros H.

Si en vez de ocupar una posición ocupan 2 se llaman centros V.

En todos los casos debemos tener presente que los responsables del color son los e^- que ocupan los huecos cargados formalmente positivos.

Cuando un centro F y un centro H están próximos en un cristal, el e^- va a un ion Cl^- y se aniquilan.

Centros F:



F: (ger. Farbenzentre)

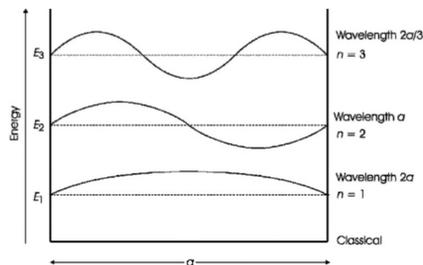


Figure 2.27 The energy levels of an electron confined to a line of length a . Quantum mechanics restricts the electron wave to fit into the length of the line, thus limiting the energy of the electron to discrete values corresponding to $n = 1, 2, 3$ and so on

$$\lambda = \frac{2a}{n}$$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

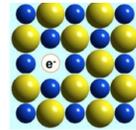
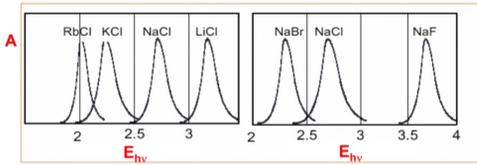
• La absorción es característica del cristal y no del vapor del metal. En el ejemplo hemos utilizado vapores de Na pero podríamos haber utilizado cualquier alcalino. La frecuencia de absorción es característica del cristal y no del metal.

• La intensidad de la banda es proporcional al exceso estequiométrico del metal. Esto quiere decir al valor de δ . A mayor exceso estequiométrico del M mayor es la banda de absorción.

• Los estudios EPR indican que el centro F es un electrón atrapado en una vacante aniónica.

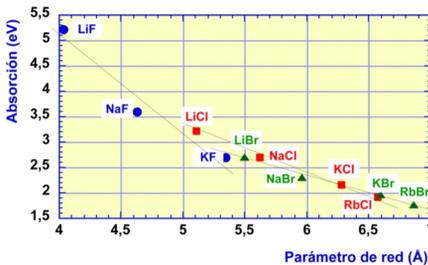
• Número de centros F ~ 1 por cada 10000 iones haluros. Colores muy tenues \rightarrow relacionado con la intensidad.

Esto lo podemos explicar con el modelo de un ion atrapado en una caja de potencial. a es la magnitud de la celdilla unidad, como vemos la energía está cuantizada. La diferencia de energía que es en el visible con lo cual absorbe en el visible y experimenta transiciones de energía.



$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

Centros F. A vs a



- ▶ $\Delta E \downarrow$ dimensiones de la celda \uparrow
- ▶ $\Delta E \downarrow$ presión \downarrow
- ▶ $\Delta E \downarrow$ temperatura \uparrow

En la tabla sup. tenemos un conjunto de sales que presentan absorciones que caen en la zona del visible, vemos que la λ de estos bandos de absorción es aproximadamente la misma pero la energía no. Lo que marca el valor de la energía es la expresión de la imagen y en concreto el valor de a .

$$a = 2T_{Ce^-} + 2T_{Na^+}$$

En el λ como λ es el más pequeño $a \ll \lambda$, por lo cual el valor de la energía es grande.

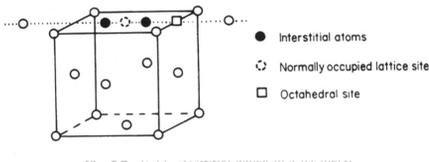
Las tendencias las tenemos representados en la gráfica de la imagen.

La energía de la absorción depende de la temperatura, a mayor T menor E . Cuando $T \uparrow$ los iones vibran y la red se expande con lo cual a aumenta.

Si $\Delta E \uparrow$ cuando $P \uparrow$, al comprimir un cristal a disminuye con lo cual E aumenta.

2.3 Agregaciones de defectos intersticiales:

fcc

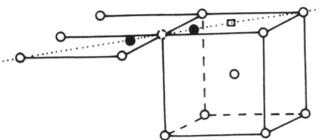


Están asociados a defectos de tipo Frenkel.

Pt

Muchos materiales presentan huecos, los cuales son ocupados por átomos intersticiales.

bcc



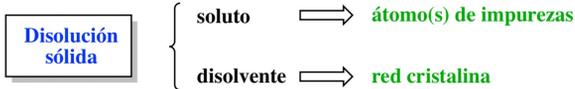
α -Fe

A la hora de contar si tuvieramos un átomo intersticial deberíamos tener un defecto, muchas veces los defectos se agregan apareciendo más de un defecto.

En la aldea unidad del $Pt \rightarrow CCP \rightarrow FCC$ (aldea), tenemos representada la aldea. Tenemos un átomo de Pt en cada uno de los vértices y en el centro de cada una de las caras, en este tipo de aldea tenemos huecos octaédricos \rightarrow es a donde pueden ir los átomos intersticiales. Lo normal sería que ocupase el hueco octaédrico pero no se pone en esa posición sino que decide desplazarse a la izquierda echando al Pt . Este átomo intersticial ha generado 2 defectos.

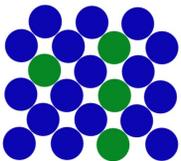
En el $\alpha-Fe$ su aldea es cubica centrada en el interior BCC, tenemos átomos de Fe en los vértices de la aldea y también en el interior. En el centro de cada una de las caras hay un hueco octaédrico distorsionado (las distancias no son todos iguales). El átomo intersticial se mueve a lo largo de la diagonal de la cara y echa a un átomo de Fe de su posición y lo desplaza a la otra aldea.

3. Disoluciones sólidas:

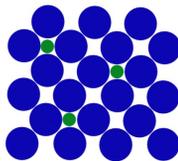


Una disolución sólida tenemos el soluto y el disolvente.

fase sólida que puede tener composición variable



Disoluciones sólidas sustitucionales



Disoluciones sólidas intersticiales

La propia red cristalina hace de disolvente.

• **Disoluciones sólidas:** fase sólida que puede tener composición variable, podemos añadir distintas cantidades de soluto.

Cuando el agente dopante $> 1\%$ es cuando tenemos disoluciones sólidas.

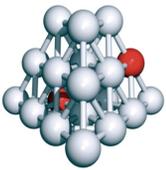
Tenemos dos tipos de disoluciones sólidas:

• **Disoluciones sólidas sustitucionales:** dos átomos de soluto substituyen a átomos de la red.

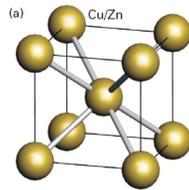
• **Disoluciones sólidas intersticiales:** los átomos de soluto están ocupando los intersticios de la red. La red no se distorsiona.

3.1 Disoluciones sólidas sustitucionales:

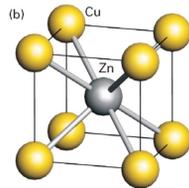
• Aleaciones:



Plata de ley (92,5% Ag Cu 7,5%)



Ej.: Latón β
CuZn



Ej.: Latón β'
CuZn

La Ag tiene muchas propiedades mecánicas, se le añade un 7,5% de Cu.

La plata cristaliza en CCP, los iones de Cu substituyen a los átomos de Ag.

En el latón tenemos el mismo caso que en la plata pero

tiene fases distintas. El latón B es una fase desordenada en el que las posiciones de la celda están indistintamente ocupadas por Cu o Zn \rightarrow $T > 450^\circ\text{C}$.

$T < 450^\circ\text{C}$ la estructura está ordenada, los átomos de Cu ocupan los vértices de la celda y el Zn el interion. latón B'.

Sólidos iónicos:



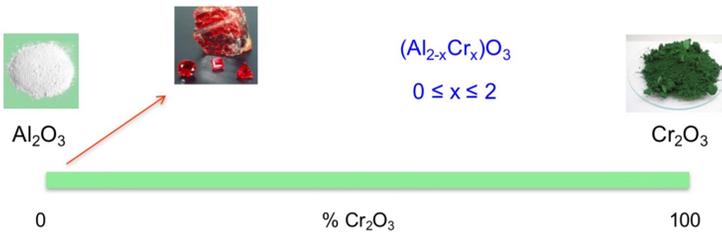
Cond. para solubilidad tot.

- ✓ La carga de ambos iones ha de ser la misma. - O - tienen lugar cambios adicionales: p.ej. vacantes o átomos extra.
- ✓ Habitualmente la diferencia de tamaño de los iones que se sustituyen es de hasta el 15 % aprox. en aleaciones, en sistemas no metálicos mayor (aunque es difícil cuantificar los radios...)
- ✓ Los compuestos han de ser isoestructurales para dar rango de solubilidad completa: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$
 - ★ La inversa no es cierta: LiF CaO
 - ★ En otro caso la solubilidad puede ser parcial: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ hasta 20% $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$

Tenemos un ejemplo de disolución sólida en todo el rango de concentraciones.

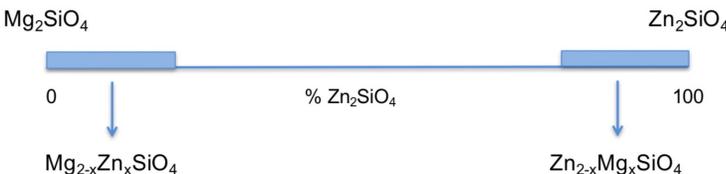
Partimos de Al_2O_3 , quitamos un ión Al por un Cr. Si introducimos X iones Cr tienen que desaparecer X-2 átomos de Al.

completa solubilidad



Vemos que está para todo el rango de concentraciones $\rightarrow 0 \leq x \leq 2$.

solubilidad parcial



Estructura del Al_2O_3 HCP de iones O^{2-} , los iones Al^{3+} ocupan los huecos octaédricos, ocupan 2/3.

En el proceso de la formación de la disolución sólida la ΔS aumenta \rightarrow los iones Cu^{3+} están reemplazando a los Al^{3+} , están desordenados por toda la estructura.

Si el cambio de entalpía es menor que 0, es decir, es exotérmica \rightarrow ambos favorecen en el proceso de formación de la disolución. Si $\Delta H > 0$, $T\Delta S$ debe compensar el valor positivo de ΔH , para eso ayuda la temperatura.

Cuando tenemos diferencias de tamaño del 15-20% la temperatura facilita la reacción. 30% no esperamos que se formen disoluciones sólidas.

Li^+	Na^+	Ag^+	K^+	Rb^+	Cs^+	
0'88	1'16	1'29	1'56	1'63	1'84	Å

$T \uparrow$

Los azules son radios atómicos compatibles, en rojo debemos subir la temperatura.

Los compuestos deben ser isoestructurales para dar el rango de solubilidad completa.

Debemos tener en cuenta que por que unos compuestos sean isoestructurales no tienen porque formar una disolución sólida.

Respecto a la solubilidad parcial si nos fijamos en la imagen el Mg_2SiO_4 es capaz de disolver un 20% de Zn_2SiO_4 .

Pon el otro lado tenemos el Zn_2SiO_4 en el cual podemos disolver hasta un 20% de Mg .

En el lado izquierdo los cationes Zn ocupan los huecos octaédricos del Mg , en la derecha el Mg ocupa los huecos tetraédricos del Zn .

3.2 Disoluciones sólidas intersticiales:

- ✓ Muchos metales forman disoluciones sólidas intersticiales con elementos de radio at. pequeño: H, C, B, N...
- ★ Ej: PdH_x $0 \leq x \leq 0,7$ Pd fcc H intersticial (no está claro el tipo parece que depende de x)
- ★ Ej. importante: C en γ -Fe (fcc)
 - ◆ α -Fe bcc ($< 910^\circ C$) (0.02 %)
 - ◆ γ -Fe fcc (910-1400 $^\circ C$) (2.06 %)
 - ◆ δ -Fe bcc (1400 - 1534 $^\circ C$ (pf)) (0.1 %)

Como sabemos estas disoluciones se forman por una distribución homogénea al azar de el soluto en intersticios de la red.

$Pd \rightarrow CCP \rightarrow$ célula FCC, hay que saber en los huecos que se mete el hidrógeno.

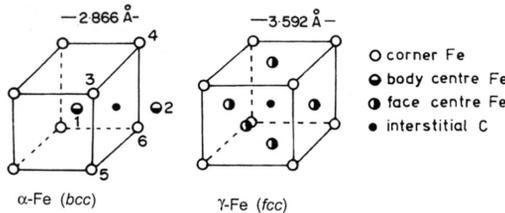


Fig. 5.12 Interstitial sites for carbon in (a) α -Fe and (b) γ -Fe

El Fe tiene distintas formas polimórficas según nos movamos en el rango de temperaturas. La red como vemos es distinta, la cantidad de C que pueden absorber es distinta en cada una de ellas.

$$Fe \rightarrow a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

En la celdilla BCC en el centro de cada una de las caras hay un hueco octaédrico, vemos que la distancia a la que se encuentra el C de los átomos de Fe es la mitad que la de la celdilla, es un hueco octaédrico distorsionado ya que las distancias del C a los Fe son distintas. El hueco es relativamente pequeño por eso el contenido en C es bajo.

En la celdilla FCC, el átomo de C ocupa un hueco octaédrico que está justo en el centro de la celdilla (hay más en el centro de las aristas), vemos que es un hueco perfecto, además la distancia Fe-C es exactamente la mitad de la celdilla. Es una distancia más larga → diferencia significativa.

3.3 Sustitución aliovalente (heterovalente):

• Compensación iónica:

a) Sustitución por cationes con **mayor carga**

- vacantes de catión



- aniones intersticiales

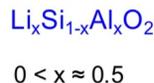


b) Sustitución por cationes con **menor carga**

- vacantes de anión



- cationes intersticiales



Son casos en los cuales formamos disoluciones sólidas reemplazando un catión por otro que tiene distinta carga. Debemos tener en cuenta que hay que compensar las cargas.

Sustitución por cationes de mayor carga: En el ejemplo vemos que por cada ion Ca que entra en la estructura se deben reemplazar 2 iones Na. Esto se debe a que el Ca es un ion divalente, es necesario que se genere una vacante de catión. La disolución sólida debido a la carga de los cationes es distinta no tiene un rango de composición muy amplio.

Otra posibilidad es que se produzcan uniones intersticiales, al mezclar lo de la imagen vemos que se forma la disolución sólida. Como hay que compensar las cargas se debe introducir x iones F^- → Estos F^- van a los intersticios de la red. Como sabemos la fluorita tiene muchos huecos, además que el F^- es un anión pequeño → favorece ir a los h. intersticiales

Sustitución por cationes con menor carga: Tenemos las mismas posibilidades que antes. En la dis. sólida de ZrO_2/CaO estamos reemplazando Zr por Ca que tiene menor carga → se forman vacantes de unión. En el otro ejemplo como vemos hace falta introducir cationes para compensar → Introducimos x iones Li^+ . El Li^+ es un catión pequeño con lo cual se favorece que vaya a los intersticios de la red.

c) doble sustitución



$$0 < x, y < 1$$



$$0 < x, y < 1$$



olivino
(Mg,Fe)₂SiO₄

Doble sustitución: No es un caso de sustitución aliovalente. Reemplazamos anión como catión.

Por ejemplo $\text{NaCl} / \text{AgBr}$ forman una disolución sólida, Na^+ y Ag^+ tienen tamaños relativamente similares, el Cl^- y Br^- tienen diferentes tamaños (No son acunibles).

c) doble sustitución



$$0 < x, y < 1$$



$$0 < x, y < 1$$



olivino
 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

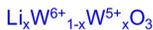
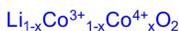
Como vemos X iones Na reemplazan $1-X$ iones Ag e Y iones Cl^- reemplazan Y iones Br .

Es una doble sustitución pero no es aliovalente ya que la carga de los cationes es la misma.

En el otro ejemplo vemos que las cargas son iguales (no hay variación en el número de oxidación).

Compensación electrónica:

desintercalación



La compensación electrónica ocurre fundamentalmente cuando tenemos metales de transición. Los metales de transición tienen variabilidad en los números de oxidación,

para ellos es muy fácil cambiar el número de oxidación y de esa manera compensar las cargas.

En la disolución sólida que forma $\text{WO}_3 / \text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WO}_3$

El WO_3 tiene una estructura de ReO_3 , los iones Li^+ se introducen en los huecos.

$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + 1e^-$ Los electrones se invierten en reducir el W(VI) a W(V) .

En el La_2CuO_4 el Cu tiene estado de oxidación 2 y el La(III) , cuando lo hacemos reaccionar con BaO tenemos la dis. sólida con la estequiometría de la imagen. En esta reacción el Cu(II) es el que cambia su EO , el Cu debe oxidarse a Cu(III) , tenemos tantos Cu(II) como Ba(II) hemos introducido.

El LiCoO_2 cuando se calienta desintercala Li^+ , en la reacción tenemos Li^+ pero en la desintercalación eliminamos $\text{Li}^0 \rightarrow$ nos llevamos también los e^- . Como perdemos e^- el Co(III) se ha oxidado a Co(IV) .

En el LiMn_2O_4 tenemos Mn(IV) y Mn(III) cuando hacemos la reacción de desintercalación nos llevamos e^- también con lo que vamos a incrementar la proporción de Mn(IV) .

Este efecto es muy importante en los M. de transición ya que proporciona propiedades electrónicas asociadas a la existencia de iones en diferente num. de oxidación.

4. Conductividad iónica :

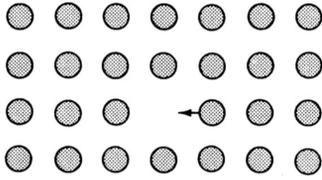
$$\sigma = nZe\mu$$

$Ze =$ carga

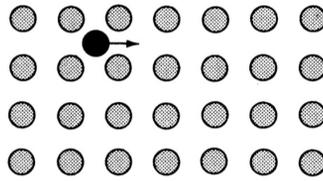
$\mu =$ movilidad iónica

$n =$ número de portadores de carga por unidad de volumen

La conductividad iónica es el transporte de iones bajo la influencia de un campo eléctrico.



Mecanismo de vacantes



Mecanismo intersticial

En la conductividad electrónica los portadores de carga son los e^- , en la cond. iónica los portadores de carga son los iones.

Para la cond. iónica la presencia de defectos facilita el movimiento de iones, podemos tener un mecanismo de vacantes o un mecanismo intersticial.

4.1 Mecanismo de vacantes :

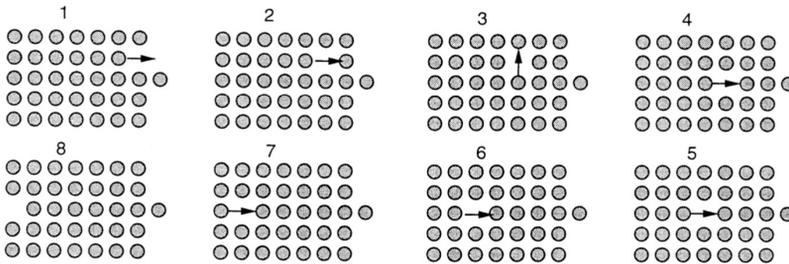


Table 5.3 Typical values of electrical conductivity

	Material	Conductivity ($S m^{-1}$)
Ionic conductors	Ionic crystals	$< 10^{-16} - 10^{-2}$
	Solid electrolytes	$10^{-1} - 10^3$
	Strong (liquid) electrolytes	$10^{-1} - 10^3$
Electronic conductors	Metals	$10^3 - 10^7$
	Semiconductors	$10^{-3} - 10^4$
	Insulators	$< 10^{-10}$

En la imagen tenemos una secuencia de movimientos, tenemos uniones/cutiones en donde vemos una vacante. Esa vacante es ocupada por un ion de una posición adyacente y la vacante se desplaza hacia la izquierda etc. Como vemos se va moviendo a lo largo del cristal.

Esto que hemos visto para el mecanismo de vacantes lo podemos aplicar al mecanismo intersticial donde el intersticio se puede mover a lo largo del metal (con la condición que el átomo intersticial debe ser un ion suficientemente pequeño).

En la ecuación n es proporcional a n_s y n_g .

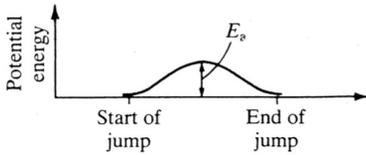
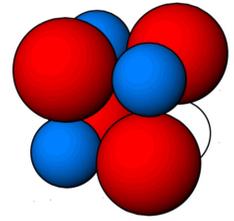
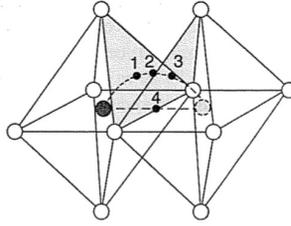
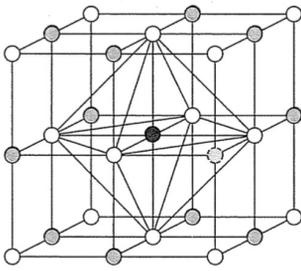
Si nos fijamos en la tabla tenemos distintos tipos de conductores y conductores iónicos. En los conductores iónicos los cristales iónicos tienen cond. mucho más pequeñas y los otros dos más moderadas.

En un líquido comprendemos la movilidad iónica ya que estamos en el seno de una disolución, sin embargo, en un electrolito sólido tenemos una red cristalina y a priori el movimiento de esos iones es más difícil aunque hay casos.

• Migración de defectos Schottky (MX):

Tenemos representada la estructura del NaCl, sólido MX. Como sabemos la estructura se deriva de un empaquetamiento cúbico compacto de iones halógeno.

CCP de $X^- \rightarrow$ FCC de iones $X^- \rightarrow M^+$ ocupando todos los huecos octaédricos.



$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Como vemos los aniones están en contacto entre si, son más voluminosos que los cationes, son los cationes los que ocupan los huecos. Es más fácil que se mueva el catión que es más pequeño.

Tenemos una bola negra que es la que marcamos para distinguir la vemos que hay un hueco octaédrico y en la arista hay una vacante. Para que pueda moverse el ion debe seguir un camino, vamos a estudiar el camino en función del número de coordinación.

El ion que está en el centro del octaédrico su número de coordinación es 6, cuando va a la 1 va a una cara triangular del octaédrico (3), en 2 ocupa un hueco tetraédrico (4), la posición 3 es el centro de la cara triangular del octaédrico adyacente (3) y finalmente llega al hueco octaédrico. En resumen $6 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 6$.

Un camino alternativo sería en línea recta, debe pasar por 4 en el cual el número de coordinación es 2, $6 \rightarrow 2 \rightarrow 6$.

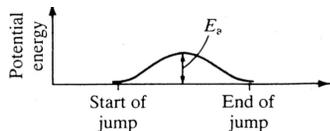
Si nos fijamos en la energía de activación, cuanto menor sea la energía de activación más favorecido estará ese movimiento, la energía es más favorable el primer camino, en el segundo el hueco es muy pequeño.

La movilidad iónica tiene la expresión de la imagen. No depende del número de veces que el ion intenta saltar, la frecuencia depende de los modos normales de la vibración de la red.

$$\mu_0 \sim 10^{12} \cdot s$$

También depende de la distancia y de la frecuencia del intento de salto, también del tamaño del campo eléctrico externo, cuando la magnitud es $< 300 \text{ mV/S} \Rightarrow 1/T$ vemos que μ_0 depende además de T .

A mayor T mayor movilidad iónica



Como vemos podemos convertir las expresiones.

$$\sigma = nZe\mu$$

$$\mu = \mu_0 e^{-E_a/kT}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{kT}$$



$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$$\ln(\sigma T) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{kT}$$



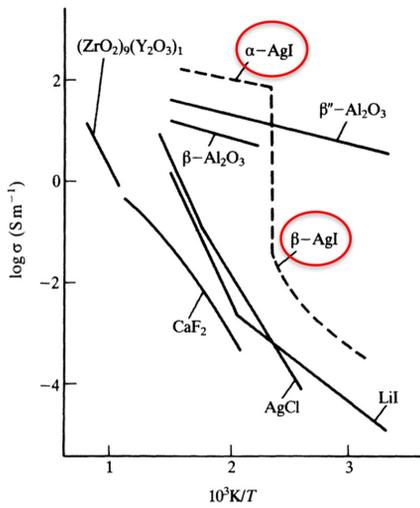


FIGURE 5.7 The conductivities of selected solid electrolytes over a range of temperatures.

E_a
0.05-1.1 eV

Tenemos para distintos materiales como varía σ en función $1/T$.

La pendiente de las rectas es la energía de activación partiendo por K.

Si nos movemos hacia la izquierda aumentamos T se produce

un aumento de σ .

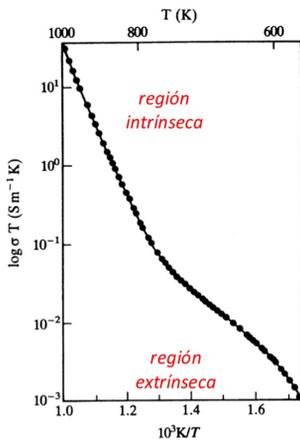
Nos interesan los compuestos marcados por que su pendiente es pequeña E_a y tienen σ elevados a bajas T .

Nos encontramos que tenemos:

Conductores catiónicos: El ion móvil es el catión. $Ag^+ \Rightarrow AgCl, AgBr, AgI$. $Na^+ \Rightarrow \beta-Al_2O_3$ y $\beta''-Al_2O_3 \rightarrow$ La β -alúmina es una mezcla de NaO y Al_2O_3 entonces en la fase β tenemos que $n=5-7$ y en la fase β'' $n=8-11$.

Conductores aniónicos: El ion móvil es el anión. $O^{2-} \Rightarrow ZrO_2$. $F^- \Rightarrow CaF_2$ y BaF_2 . En general son aniones pequeños.

El AgI como vemos experimenta un cambio de fase sobre $140^\circ C$ y se transforma en el $\alpha-AgI$ el cual tiene una baja E_a y una σ elevada



$$\mu = \mu_0 e^{-E_a/kT}$$

región extrínseca
(impurezas)

$$n_s \approx N e^{-\frac{\Delta H_s}{2kT}}$$

generación de defectos

$$\sigma = \frac{\sigma'}{T} \underbrace{e^{-E_a/kT}}_{\text{región extrínseca}} \underbrace{e^{-\Delta H_s/2kT}}_{\text{región intrínseca}}$$

La gráfica corresponde al Hall, como vemos tenemos 2 tramos.

En el primer tramo tenemos una región extrínseca que se debe a la conductividad debida a impurezas o defectos, la dependencia

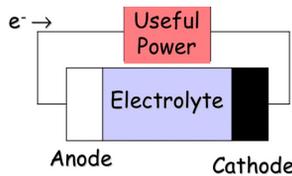
funcional es a través de la movilidad iónica.

Cuando aumentamos la temperatura lo que hacemos es generar defectos, eso hace que entremos en la región intrínseca (generamos los defectos entonces $n_s \approx N e^{-\Delta H_s/2kT}$)

En la región extrínseca está determinada por el valor de la energía de activación pero en la región intrínseca la pendiente está relacionada con ΔH_s .

Este efecto es muy frecuente en halógenos alcalinos.

5. Electrolitos sólidos:



- baterías
- celdas de combustible
- sensores de gas



electrolito

aislante eléctrico para evitar cortocircuito y buen conductor iónico

electrodo

conductor mixto electrónico e iónico para evitar circuito abierto

Tienen conductividad des elevadas 10^3 .

En las baterías utilizamos una reacción química para producir una corriente eléctrica.

$$\Delta G = -nF \Delta \mathcal{E}^\circ$$

5.1 Materiales electrolitos sólidos

Cuando la energía de activación para el transporte de los electrones es muy baja reciben el nombre de **conductores iónicos rápidos o conductores superiónicos**.

A continuación tenemos un resumen de los tipos de conductores iónicos que nos podemos encontrar:

• Ag⁺ Ion Conductors

-AgI & RbAg₄I₅

• Na⁺ Ion Conductors

-Sodium β-Alumina (i.e. NaAl₁₁O₁₇, Na₂Al₁₆O₂₅)

-NASICON (Na₃Zr₂PSi₂O₁₂)

• Li⁺ Ion Conductors

-LiCoO₂, LiNiO₂

-LiMnO₂

• O²⁻ Ion Conductors

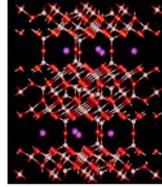
-Cubic stabilized ZrO₂ (Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}, Ca_xZr_{1-x}O_{2-x})

-δ-Bi₂O₃

-Defect Perovskites (Ba₂In₂O₅, La_{1-x}Ca_xMnO_{3-y}, ...)

• F⁻ Ion Conductors

-PbF₂ & AF₂ (A = Ba, Sr, Ca)



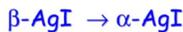
• α-AgI

α-AgI

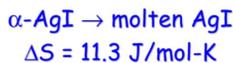
- Stable above 146 °C
- BCC Arrangement of I⁻, molten/disordered Ag⁺
- $\sigma \sim 1$ S/cm, $E_a = 0.05$ eV
- Conductivity decreases on melting

β-AgI

- Stable below 146 °C
- Wurtzite Structure (tetrahedral coordination)
- $\sigma = 0.001$ S/cm - 0.0001 S/cm



$$T = 146 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta S = 14.5 \text{ J/mol-K}$$



El AgI tiene 3 formas polimórficas β-AgI, α-AgI y γ-AgI.

La β-AgI es la forma estable a $T < 146$ °C, tiene estructura de la Wurtzita → HCP de I⁻ y Ag⁺ en 1/2 de los huecos tetraédricos.

entropy of melting of 24 J/mol-K for NaCl

La δ -AgI es parecida a β -AgI, tiene estructura a la blenda de Zinc \rightarrow CCP de iones I^- y Ag^+ ocupa 1/2 de los huecos tetraédricos.

$T > 146^\circ C$ el β -AgI experimenta una transición que da lugar al δ -AgI. Tiene una estructura BCC (cúbica centrada en el interior). La conductividad es 10^4 veces mayor, esto se debe a que tenemos una EA muy baja.

Cuando se produce la transición el cambio de entropía es muy grande, la movilidad de los iones es elevada (Mayor movilidad que en el fundido). Como vemos en el fundido la movilidad disminuye.

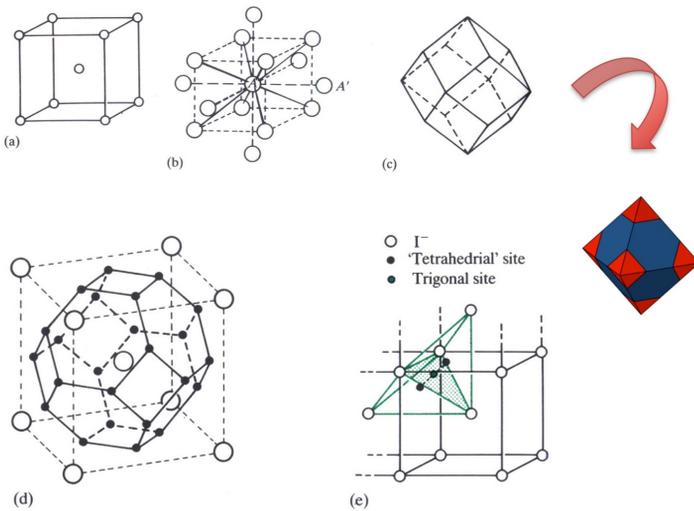


Figure 5.9 Building up the structure of α -AgI. (a) The body-centred cubic array of I^- ions. (b) bcc array extended to next-nearest neighbours. (c) Rhombic dodecahedron. (d) bcc array with enclosed truncated octahedron. (e) The positions of two tetrahedral sites and a trigonal site between them (coloured).

Como hemos dicho la estructura es BCC. Los I^- ocupan los vértices y el centro del cubo \rightarrow Se forma un dodecaedro rómbico.

La figura azul una vez cortamos los segmentos rojos la colocamos en el centro de la celda

Si no cortamos en la figura d tenemos 8 iones I^- en los vértices, un I^- en el centro y hemos inscrito el poliedro.

En la celdilla tenemos:

$I^- \rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ entonces debemos tener 2 Ag que estarán en los huecos de la celda.

Tenemos los siguientes huecos:

Huecos octaédricos: Los tenemos en el centro de las caras y en el centro de las aristas.

$$6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6$$

$\frac{1}{2}$ c. caras $\frac{1}{4}$ c. aristas

Huecos tetraédricos: Los tenemos en los puntos negros que dibujan el poliedro (en las caras cuadradas).

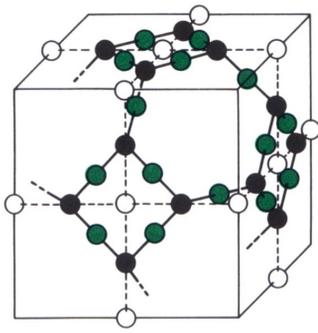
$$6 \text{ caras} \times 4 \text{ huecos} \times \frac{1}{2} = 12$$

Huecos triangulares: Los huecos triangulares los tenemos entre los huecos tetraédricos. Entre cada pareja de huecos tetraédricos hay un hueco triangular. Tenemos 24 h. triangulares.

$$24 + 6 + 12 = 42 \text{ Totales}$$

Por microscopía electrónica de alta resolución se sabe que los Ag^+ ocupan los huecos tetraédricos.

Tenemos una diapositiva en donde se explica esto:



- 'Tetrahedral' site
- Trigonal site
- Distorted octahedral site

- There are many possible positions for the Ag^+ to occupy, 6 are distorted octahedral, 12 are \sim tetrahedral, and 24 are trigonal, giving 42 possible sites.
- Structural determinations indicate the Ag^+ ions are statistically distributed among the twelve tetrahedral sites.
- There are five spare sites available per Ag^+ atom.
- Silver moves from site to site by jumping through a vacant trigonal site, changing the coordination from 4-3-4, the activation energy is very low, 0.05 eV.
- Described as a molten sublattice of Ag^+ .

Tenemos 12 tet.

$$12 - 2 \text{Ag}^+ = 10 \text{ huecos}$$

$$10 / 2 \text{Ag}^+ = 5$$

En promedio tenemos 5 huecos libres por cada ión Ag^+ .

Los Ag^+ se mueven a través de los huecos trigonales, de uno tetraédrico pasan al trigonal y luego al nuevo tetraédrico $4 \rightarrow 3 \rightarrow 4$.

La estructura se puede describir como una red fija de iones I^- y una subred móvil formada por los iones Ag^+ .

α -AgI

- Stable above 146 °C
- BCC Arrangement of I^- , molten/disordered Ag^+
- $\sigma \sim 1 \text{ S/cm}$, $E_A = 0.05 \text{ eV}$
- Conductivity decreases on melting

RbAg_4I_5

- Highest known conductivity at room temperature
- BCC Arrangement of I^- , molten/disordered Ag^+
- $\sigma \sim 0.25 \text{ S/cm}$ (25 °C), $E_A = 0.07 \text{ eV}$

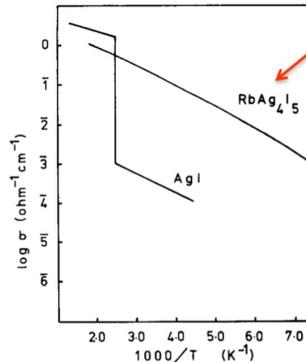


Fig. 13.16 Conductivity of Ag^+ in AgI and RbAg_4I_5

Por eso vemos el salto que hay en la transición de fase.

También tenemos las propiedades del RbAg_4I_5 , introducimos un 20% de Rb.

TABLE 5.4 α -AgI-related ionic conductors

Anion structure	bcc	ccp	hcp	other
	α -AgI	α -CuI	β -CuBr	RbAg_4I_5
	α -CuBr	α - Ag_2Te		
	α - Ag_2S	α - Cu_2Se		
	α - Ag_2Se	α - Ag_2HgI_4		

Vemos que su conductividad es mayor a T bajas, la EA es ligeramente superior

En la estructura del RbAg_4I_5 tenemos la red fija con el I^- y el Rb y la red móvil con el Ag^+ .

Tenemos una tabla resumen en donde tenemos distintos compuestos que son conductores iónicos. Vemos que la red no importa, lo que importa es la carga del catión debe ser pequeña, deben de estar en entornos de coordinación bajas, que el anión sea polinizable (Voluminosos) por último elevado número de vacantes de sitios accesibles por el ion móvil.

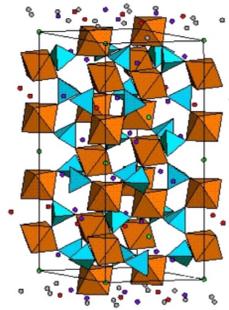
• Nasicon °

$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) consists of corner linker ZrO_6 octahedral joined by PO_4 tetrahedra, each of which corner-shares to four octahedra.

• This arrangement creates a 3D system of channels with two types of vacant sites:

- Type I – a single distorted octahedral site occupied by Na^+ ions in NZP.
- Type II – a larger vacant site

• The structure type is very versatile and hundreds of compounds adopt it by varying the charge balancing 'A' cation with alkali or alkaline earth metals, the structural 'M' cation with transition metal, Ti, Zr, Nb, Cr, or Fe, and the P may be substituted with Si.



$E_A \sim 0.3 \text{ eV}$

Es un derivado de una serie de materiales que se denomina NZP (viene de nombrar la inicial de los elementos principales).

• The NASICON (**Na SuperIonic Conductor**) has a conductivity of 20 S/m at 300°C and has the formula $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_2$ and has three out of the four vacant sites occupied by Na^+ .

La estructura consiste en octaédricos de ZrO_6 que están unidos por tetraédricos PO_4 .

En la red tenemos huecos octaédricos distorsionados en los cuales se alojan los iones Na^+ , también pueden ocupar otros sitios de mayor tamaño.

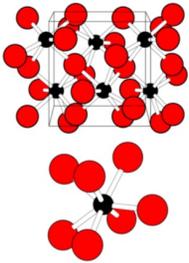
Esta estructura es muy versátil ya que se pueden cambiar los Na^+ por lo que queramos, también podemos cambiar el Zr por el M de transición que queramos y podemos cambiar el P por Si.

En el Nasicon hemos cambiado 2 PO_4 por 2 SiO_4 , debemos compensar los cargos PO_4^{3-} y SO_4^{4-} debemos introducir un catión más por cada silicato.

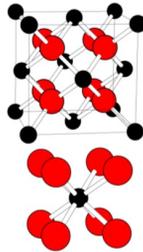
En el Nasicon tenemos 3 de cada 4 vacantes ocupadas por el Na^+ .

ZrO_2 estabilizada (Zirconia cúbica)°

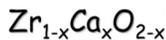
Room Temperature
Monoclinic (P2₁/c)
7 coordinate Zr
4 coord. + 3 coord. O^{2-}



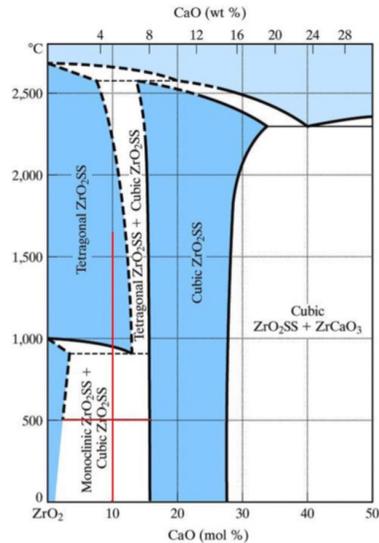
High Temperature
Cubic (Fm3m)
cubic coordination for Zr
tetrahedral coord. for O^{2-}



Chem 754 - Solid State Chemistry



sistema ZrO_2/CaO



- Introduce anion vacancies (lower valent cation needed)
- Stabilizes the high symmetry cubic structure (larger cations are most effective)

Se dice estabilizada porque la fase cristalina a T ambiente no es estable.

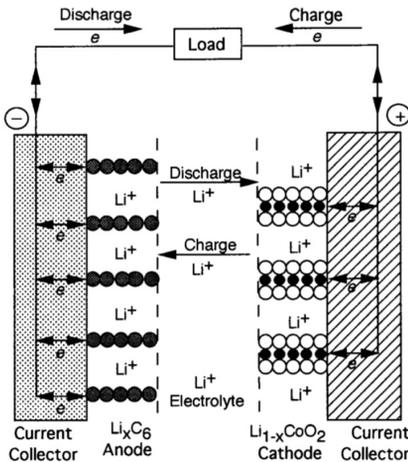
La fase más estable es la monoclinica, es estable a T ambiente. En negro tenemos el Zr y en rojo el Oxido → Si nos fijamos la coordinación es 7, los iones O^{2-} algunos están tetracoordinados y otros tetracoordinados.

En la fase estable a altas temperaturas (fase cubica), la estructura cubica es la de la fluorita.

En el diagrama de fases vemos que hasta $1000^{\circ}C$ es la f. monoclinica, cuando llegamos $2500^{\circ}C$ la f. más estable es la tetragonal, por encima de $2500^{\circ}C$ tenemos la f. cubica → es la que tiene conductividad ionica.

Si preparamos una disolución sólida con CaO (hacemos una sustitución aliovalente) vemos que tenemos vacantes de anión y además conseguimos estabilizar la estructura cubica. Vemos que sucede en un rango del 15 al 28%.

Batería de ión-litio



A B C
Li/C // polymer gel // CoO_2 and polymer

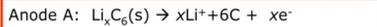
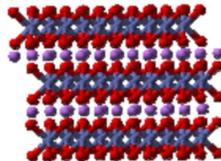


Figure 6. Schematic illustration of the discharge and charge processes in a rechargeable lithium ion battery. In the Li_xCoO_2 cathode, the solid and open circles refer, respectively, to Co and O atoms (adapted from ref 14).



Descarga:

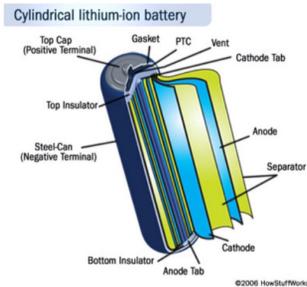


Carga:

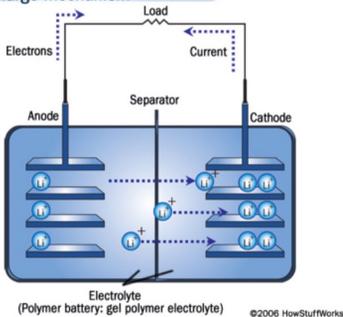


Los iones Li^+ se intercalan entre las capas y los e^- reducen al Co(IV) a Co(III) .

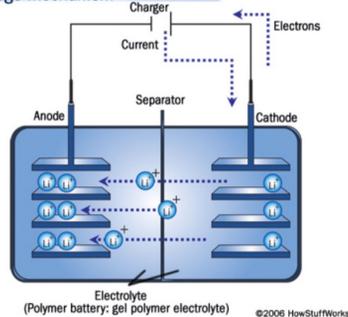
En el proceso de descarga hay un movimiento de iones Li^+ , para eso hace falta un electrolito (un gel de un polímero).



Lithium-ion rechargeable battery Discharge mechanism



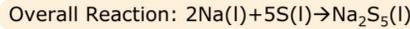
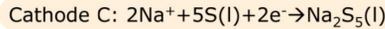
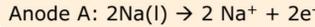
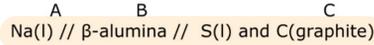
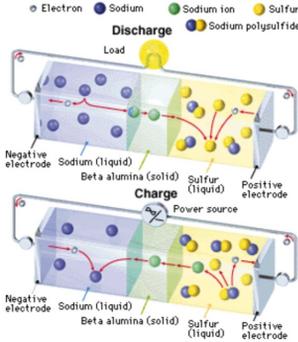
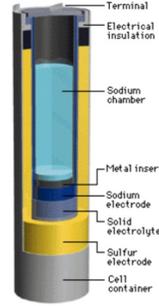
Lithium-ion rechargeable battery Charge mechanism



Batería de sodio / azufre

Na⁺ conduction has been used in a high-temperature secondary battery, the sodium sulfur battery.

- Uses NASICON and β-alumina as the electrolyte.
- Generate approx. 110 Wh/kg, with lightweight Na and energetic rxn.
- Electrolyte separates molten sulfur from molten sodium



Utilizan electrolitos sólidos de β-alumina, son baterías secundarias, se utilizan para almacenar energía eléctrica → esto se consigue ya que se almacena en forma de energía química.

La batería funciona entre 300 y 350 °C.

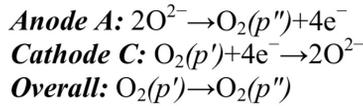
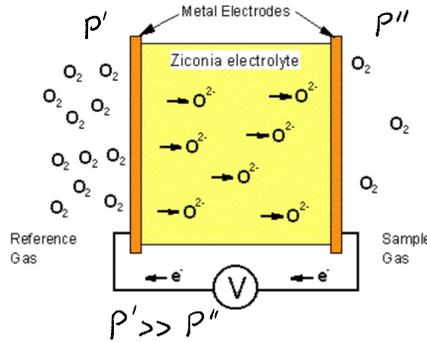
Esta batería no es tan ligera como la del día, el Na es más pesado. El ión móvil es el Na⁺.

En el esquema tenemos representada la carga y descarga de la celda con los movimientos del Na⁺ a través del electrolito.

• Sensor de Oxígeno:

The partial pressure of oxygen in the sample gas, $(P_{O_2}(\text{sample}))$, can be determined from the measured potential, V , via the Nernst equation.

Because of the low ionic conductivity at low temperatures, the sensor is only useful above $650\text{ }^\circ\text{C}$.



$$V = (RT/4F) \ln[(P_{O_2}(\text{ref.})]/(P_{O_2}(\text{sample}))]$$

Los electrodos deben ser metálicos y permeables al O_2 . La reacción final nos dice que donde hay mayor concentración de O_2 se transforma en O^{2-} que se utilizan en el otro electrodo donde menor presión de O_2 hay.

Necesitamos un electrolito sólido que nos permita la conducción de los O^{2-} → electrolito de Zirconia estabilizado.

• Celdas de combustible de óxido sólido:

Higher conversion efficiency

Lower CO_2 emissions

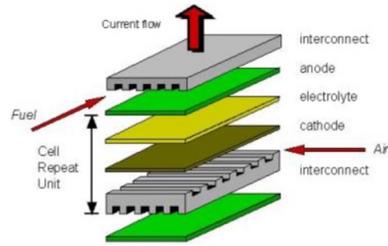
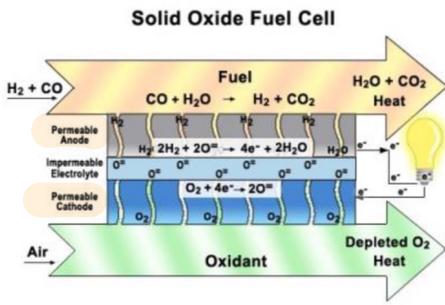
A fuel cell generates electricity and heat by electrochemically combining a gaseous fuel and an oxidizing gas, via an *ion conducting electrolyte*, typically at elevated temperatures (eg $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$)



Ensayo a $T \approx 650\text{ }^\circ\text{C}$

Mide la concentración de O_2 , necesitamos una referencia.

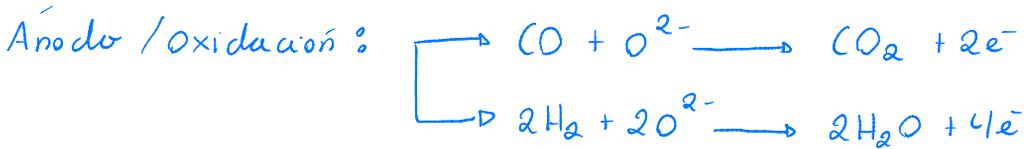
Tenemos un electrodo con un gas de referencia y luego tenemos otro electrodo con la muestra.



Si hacemos la reacción de $O_2 + H_2$ en una celda electroquímica mejoramos la eficiencia, podemos obtener energía eléctrica.

También pueden hacer la combustión de CO, metano, butano, es decir, otra serie de combustibles fósiles.

El principal problema de estas celdas es que trabajan entre 800-1000 °C.



Los canales hacen que el ánodo y el cátodo sean permeables, el electrolito impermeable impide el paso del gas pero permite el paso del O^{2-} .

6. Compuestos no estequiométricos :

Un compuesto no estequiométrico es aquel en el cual la relación entre átomos e iones que constituyen el compuesto no es un número entero.

Es una fase cristalina de composición variable.
 Por ejemplo cuando cogemos el $NiO_2(s) + O_2 \xrightarrow{\Delta} Ni_{1-x}O$
 obtenemos un compuesto con menor proporción de Ni que esperaríamos.

Table 5.5 Approximate composition ranges for some non-stoichiometric compounds

Compound		Composition range*
TiO_x	[$\approx TiO$]	$0.65 < x < 1.25$
	[$\approx TiO_2$]	$1.998 < x < 2.000$
VO_x	[$\approx VO$]	$0.79 < x < 1.29$
Mn_xO	[$\approx MnO$]	$0.848 < x < 1.000$
Fe_xO	[$\approx FeO$]	$0.833 < x < 0.957$
Co_xO	[$\approx CoO$]	$0.988 < x < 1.000$
Ni_xO	[$\approx NiO$]	$0.999 < x < 1.000$
CeO_x	[$\approx Ce_2O_3$]	$1.50 < x < 1.52$
ZrO_x	[$\approx ZrO_2$]	$1.700 < x < 2.004$
UO_x	[$\approx UO_2$]	$1.65 < x < 2.25$
$Li_xV_2O_5$		$0.2 < x < 0.33$
Li_xWO_3		$0 < x < 0.50$
TiS_x	[$\approx TiS$]	$0.971 < x < 1.064$
Nb_xS	[$\approx NbS$]	$0.92 < x < 1.00$
Y_xSe	[$\approx YSe$]	$1.00 < x < 1.33$
V_xTe_2	[$\approx VTe_2$]	$1.03 < x < 1.14$

* Note that all composition ranges are temperature-dependent and the figures here are intended only as a guide.

El valor de x depende de la temperatura.

Debemos fijarnos que los compuestos no estequiométricos que nos aparecen son metales de transición.

Son importantes porque tienen propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas.

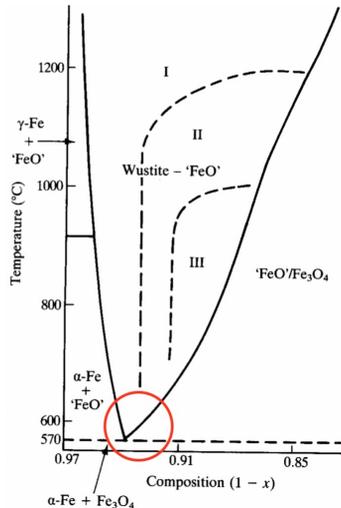
Wüstita (FeO) :

- inestable por debajo de 570 °C
- rango de composición y temperatura
- defecto de hierro



$Fe_{1-x}O$
vacantes de catión

FeO_{1+x}
aniones intersticiales



Es un óxido de Fe no estequiométrico.

Tenemos un diagrama de fase sólida del Fe y el O_2 .

Si nos fijamos a 800° la Wüstita tiene un rango 0'45 - 0'87.

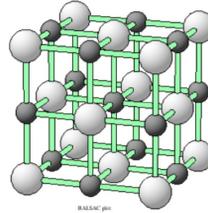
La zona donde la Wüstita tiene existencia se termina a 570°C , es inestable por debajo de esa temperatura. Eso no quiere decir que no la podamos tener a T ambiente ya que las reacciones sólidas son lentas.

Cuando aumentamos T , aumentamos el rango de composición

Si tenemos un óxido Fe_{1-x}O tenemos defecto de Fe los cuales pueden deberse a vacantes de catión o por aniones intersticiales.

defecto de hierro

- Fe_{1-x}O
vacantes de cation
- FeO_{1+x}
aniones intersticiales



estructura de NaCl

Vemos que cristaliza en la estructura del NaCl.

El modelo de vacantes del Fe conduce a densidades similares a las observadas, eso quiere decir que en la Wüstita tenemos vacantes de catión

Table 5.6 Experimental and theoretical densities (10^3 kg m^{-3}) for FeO

O:Fe ratio	Fe:O ratio	Lattice parameter (pm)	Observed density	Theoretical density	
				Interstitial O	Fe vacancies
1.058	0.945	430.1	5.728	6.076	5.742
1.075	0.930	429.2	5.658	6.136	5.706
1.087	0.920	428.5	5.624	6.181	5.687
1.099	0.910	428.2	5.613	6.210	5.652

Anion intersticiales

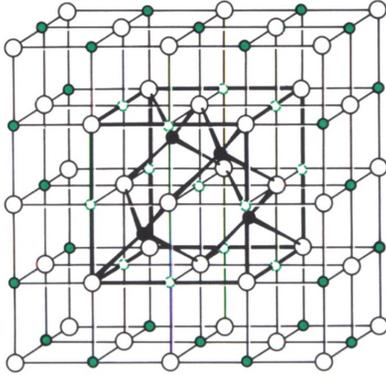
Vacantes de cation

ley de Vegard

Observamos que cuando aumenta el número de vacantes de catión vemos que la celdilla se contrae, esto se conoce como la ley de Vegard.

Estudios con HREM han permitido descubrir que todos los defectos que tenemos en la Wüstita están concentrados en una zona del espacio que se denomina cluster Koch-Cohen

Koch-Cohen cluster



- CCP de iones O^{2-}
- Fe^{2+} en sitios octaédricos
- Fe^{3+} en sitios tetraédricos y octaédricos

- O
- Fe_{tet}^{3+}
- Vacancy
- Fe_{oct}

por cada vacante de Fe^{2+} debe de haber dos Fe^{3+} (compensación electrónica)

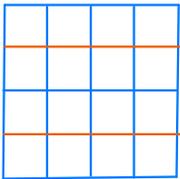
En la estructura tenemos iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , por cada Fe^{2+} que faltan debemos aparecer 2 iones Fe^{3+} .

Los iones Fe^{3+} están en los huecos tetraédricos y octaédricos mientras que los Fe^{2+} están en los huecos octaédricos.

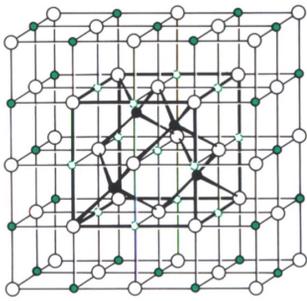
Las vacantes + Fe^{3+} (tetraédricos) están organizados en el cluster Koch-Cohen.

En negro tenemos el "núcleo" del cluster en donde tenemos las vacantes.

El cluster está constituido por 8 átomos de Null.



Lo que vemos está en la franja naranja, lo hacen para que se vean bien los defectos.



8 celdas de NaCl

CCP de iones O^{2-}

Fe^{2+} en sitios octaédricos

Fe^{3+} en sitios tetraédricos y octaédricos

- 32 O^{2-} anions (front and back faces not shown)
- 13 Fe vacancies $\rightarrow 32 - 13 = 19$ Fe ions in octahedral holes
- 4 Fe^{3+} in tetrahedral holes $\rightarrow 19 + 4 = 23$ Fe ions
- So, formula of the cluster: $Fe_{23}O_{32} \rightarrow$ almost Fe_3O_4
- Charge balance: x Fe^{2+} and y Fe^{3+} in octahedral holes

$$x + y = 19 \qquad 2x + 3y = 52$$
- Solving: 5 Fe^{2+} and 14 Fe^{3+} in octahedral positions in the cluster

1 celda FeO es $[FeO]_4 \rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ iones O^{2-} por eso es 4 veces la fórmula unidad.
 Si tenemos 8 celdas $\rightarrow 8 \times 4 = 32$ iones O^{2-} .

Tenemos 13 vacantes y 4 Fe^{3+} .

La fórmula del cluster es $Fe_{23}O_{32} \rightarrow Fe_3O_4$ comp del cluster.

En los huecos octaédricos tenemos $\begin{cases} x Fe^{2+} \\ y Fe^{3+} \end{cases}$ $\begin{cases} x + y = 19 \\ 2x + 3y = 52 \end{cases}$

$64 \ominus - 4 Fe^{3+} (12) = 52$

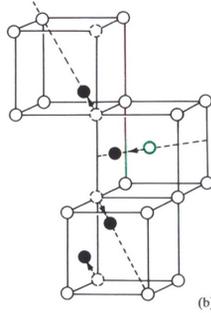
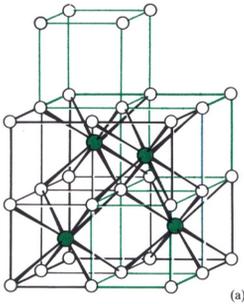
$X = 5$ e $Y = 14$

Cuanto mayor es el defecto de Fe mayor es la proporción de clusters en la estructura.



- estructura tipo fluorita
- deficiencia de metal
- aniones intersticiales

Tiene estructura de tipo Fluorita.



- Uranium
- Oxygen
- Ideal interstitial site for oxygen
- Interstitial oxygen
- Vacancy

Por encima de 1127 °C una composición entre UO_2 y $\text{UO}_{2.25}$ (U_4O_9) con presencia de aniones intersticiales. Un anión intersticial da lugar a tres defectos asociados.

El entorno del uranio es octaédrico, vemos que comparten aristas.

Tenemos cubos vacíos, en esos cubos es donde van los iones óxido intersticiales.

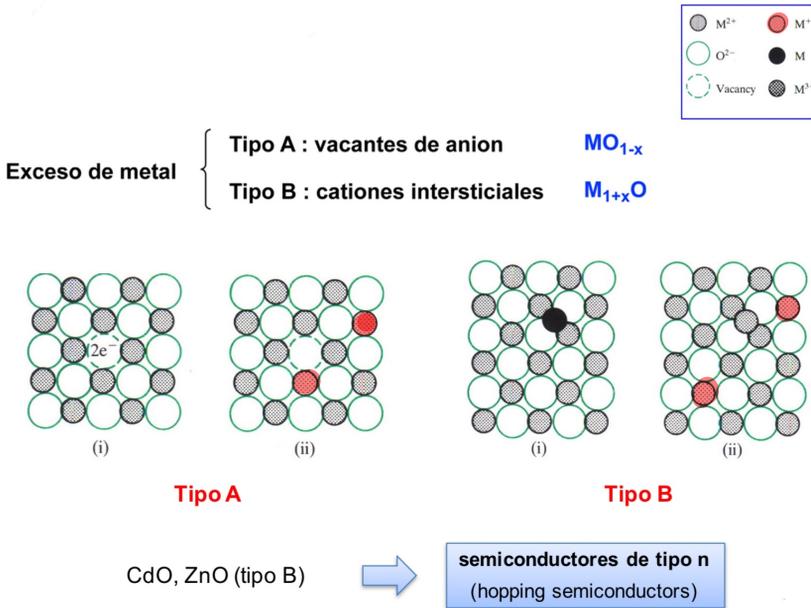
UO_x $2 < x < 2.25$ Como $x > 2$ tenemos defecto de metal, ese defecto de metal es compatible con la presencia de aniones intersticiales.

Debe haber una compensación electrónica $\rightarrow \text{M}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{2+x}$ por cada ion óxido intersticial que se une a la estructura tiene que haber un ion U^{6+} para compensar las dos cargas adicionales.

Si nos fijamos en el esquema el ion óxido debería ocupar el hueco verde pero sucede el efecto de agregación de defectos, el ion óxido se desplaza a lo largo de la diagonal hacia la arista, con lo cual echa de su posición a dos iones óxido que estaban en los vértices de la celda que se desplazan a lo largo de la diagonal del cubo.

Un defecto genera 3 defectos asociados.

6.1 Propiedades electrónicas de óxidos MO no-estequiométricos:



¿Tenemos dos posibilidades?

- Exceso de Metal
- Defecto de Metal

Nos vamos a centrar en el exceso de metal.

¿Tenemos dos tipos?

• Tipo A: Podemos tener vacantes de anión $\rightarrow MO_{1-x}$

• Tipo B: Cationes intersticiales $\rightarrow M_{1+x}O$

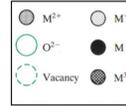
En ambos casos hay exceso de metal. Cuando tenemos una vacante de anión debemos compensar las cargas, vemos que surgen cationes M^+ para compensar.

En el tipo B en los cationes intersticiales es poco realista pensar en que tengamos M^0 , lo normal es que en el intersticio de la red haya un ion divalente, eso significa que tenemos dos

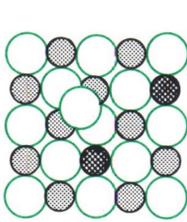
cargas positivas adicionales a compensar, se compensa con dos iones M^+ .

Ejemplo de esto tenemos el CdO y ZnO con estructura de la Wüsterita \rightarrow HCP de iones $O^{2-} \rightarrow$ cel dilla hexagonal en el que M^{2+} ocupan $1/2$ de los huecos Td. Tenemos huecos octaédricos vacantes.

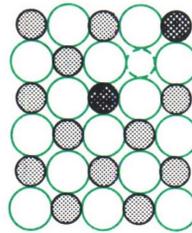
Defecto de metal { Tipo C : aniones intersticiales MO_{1+x}
 Tipo D : vacantes de cation $M_{1-x}O$



Si tenemos defecto de M , tenemos dos modelos:



Tipo C



Tipo D

. Tipo C

. Tipo D

FeO, MnO, CoO, NiO (tipo D)



semiconductores de tipo p
 (hopping semiconductors)

En el tipo C tenemos en un intersticio de la red tenemos un anión, el anión tiene dos cargas negativas \rightarrow las debemos compensar con la aparición de iones trivalentes en la estructura, en las proximidades aparecen 2 iones trivalentes.

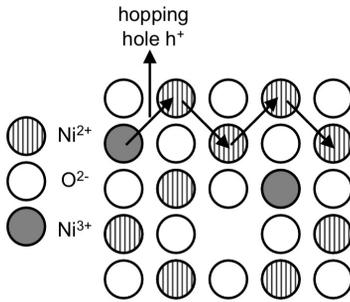
En el caso del tipo D tenemos vacantes de cation \rightarrow debemos compensar las cargas, en las proximidades aparecen 2 iones M^{3+} .

Estos efectos son muy conocidos como vemos en la imagen.

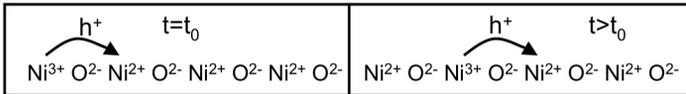
Vemos que los materiales vistos tienen propiedades electrónicas, son semiconductores.

En los de tipo A y B como consecuencia de la compensación electrónica tenemos iones monovalentes, son semiconductores de tipo n. El modelo no es aplicable al de bandas ya que son "semiconductores por salto". Es tipo n ya que un ion M^+ tiene 1e⁻ más que uno M^{2+} → En los centros metálicos tenemos exceso de electrones.

En los de tipo C y D tenemos iones M^{3+} , donde hay un M^{3+} tenemos un e⁻ menos, es como si tuvieramos un hueco positivo → semiconductor de tipo p. Tampoco es aplicable el modelo de bandas.



There is no migration of Ni³⁺. Charge carriers are holes. Ni_{1-x}O is a **p-type hopping semiconductor**, with activated diffusion of holes.



Tenemos representado el modelo de semiconducción para un semiconductor de tipo-p.

La conductividad se produce por un salto del hueco, el hueco se mueve dejando tras de sí un ion Ni²⁺, tenemos un esquema del salto.

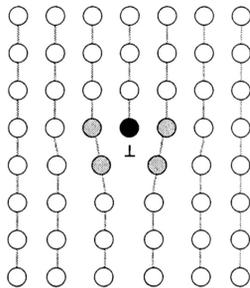
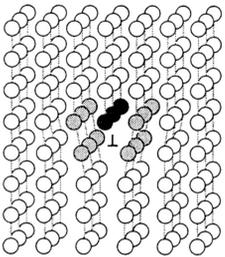
En el caso del salto de los conductores de tipo n, lo que saltan son los electrones.

7. Defectos extendidos :

Los defectos extendidos engloban los defectos de dimensión 1, dimensión 2 fundamentalmente. Estos defectos se hacen patentes :

- **Metales \rightarrow Esfuerzo de corte :** Presión que debemos aplicar para cortar el material 10^2 psi vs 10^6 psi. Real mucho menor que el calculado experimentalmente.
- **Espirales en la superficie :** Consecuencia de los defectos extendidos.
- **Ductiles y maleables :** Esas propiedades también están asociadas a la presencia de los defectos extendidos.
- **Work hardening :** "Endurecimiento en frío" está asociado a los defectos extendidos.

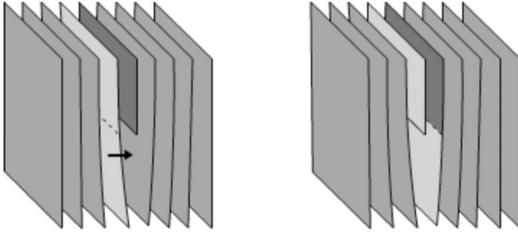
7.1 Defectos de línea :



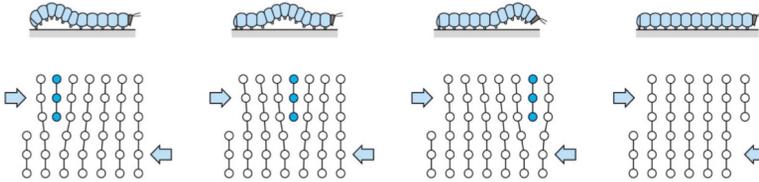
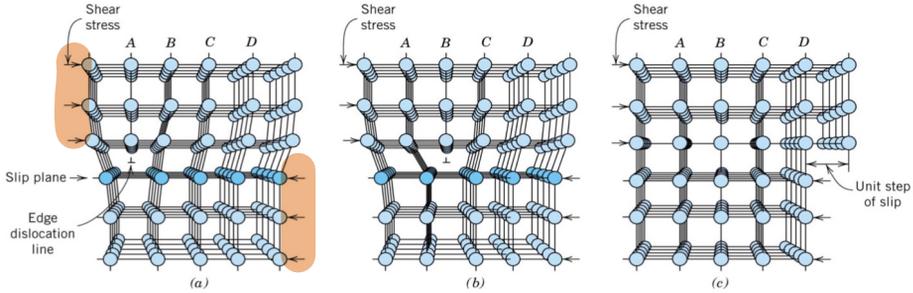
Como vemos tenemos una red cristalina en donde aparece un plano extra de átomos.

Son muy frecuentes en los metales.

Dislocaciones de arista?



Si aplicamos un esfuerzo de corte, fuerza en direcciones contrarias, el plano extra de átomos se puede mover.



En a tenemos el plano extra de átomos, en nuestro caso tenemos representada la fuerza aplicada. El plano de átomos en A se mueve a B y a C, hasta que eventualmente la dislocación de arista desaparece, pero aparece en la superficie un escalón.

Dislocaciones de hélice :

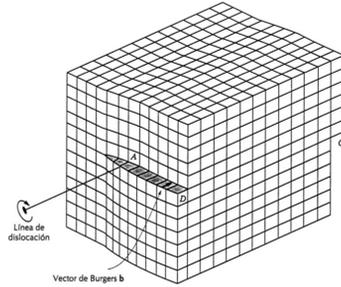
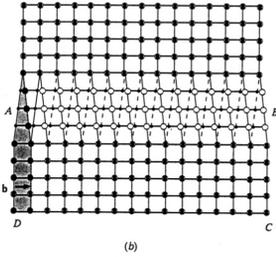


Figura 4.4 (a) Una dislocación helicoidal dentro de un cristal. (b) La dislocación helicoidal de (a) vista desde arriba. La línea de la dislocación se extiende a lo largo del segmento AB. Las posiciones atómicas del plano de deslizamiento se representan con círculos huecos, los círculos oscuros son posiciones atómicas situadas por debajo. (Figura (a) de W. T. Read, Jr., Dislocations in Crystals, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1953.)

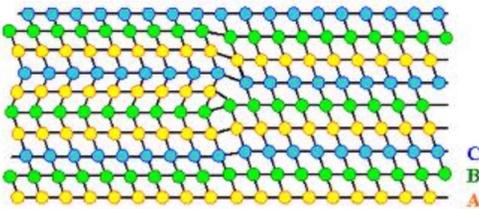
Enemos una red cristalina en donde vemos esas espirales en la superficie en la cual el escalón muestra cierta helicidad.

Desde la perspectiva superior (b) vemos que a lo largo de la línea hay una dislocación.

7.2 Defectos planares :

Los defectos planares son defectos en dos dimensiones.

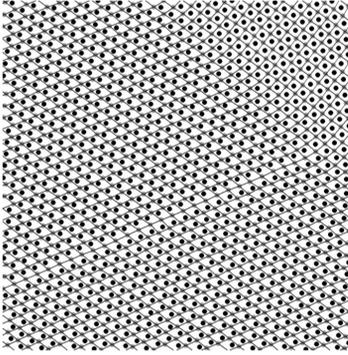
Defectos de apilamiento :



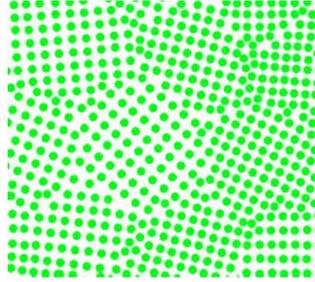
En los compuestos que cristalizan en capas es importante observar la posición de la segunda sobre la primera.

Si nos damos cuenta a, b y c primeros el apilamiento es regular. Vemos en la izquierda que hay una secuencia ABA → Es lo que se conoce como un defecto de apilamiento.

. Microdominios :



dominios antifase



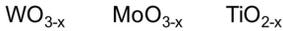
límites de grano

Vemos que la orientación de los átomos va variando a lo largo de la red.

También tenemos el efecto de microdominios en el que el orden es perfecto, pero están

delimitados por zonas con ordenación diferente.

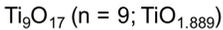
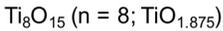
. Planos cristalográficos de cizalladura (CS) :



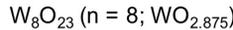
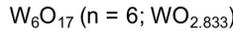
- compuestos no estequiométricos
- no disolución sólida
- fases discretas homogéneas
- defecto de oxígeno (compensación electrónica)



$n = 3 \dots 10$



$n = 6 \dots 11$



fases de Magneli

Los presentan compuestos no estequiométricos, no los compuestos que hemos visto antes sirven, estos compuestos no son una disolución sólida sino que forman fases discretas homogéneas → Por ejemplo en el caso del Ti tiene la estructura que vemos con n valores discretos.



No es una fase cristalina con un rango de composición vari-

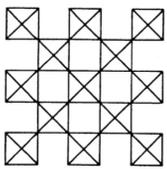
able, son fases discretas homogéneas de composición fija.

En todas ellas tenemos defectos de oxígeno \rightarrow hay compensación electrónica Ti^{3+} , aparecen 2. En el caso del W aparece W^{5+} .

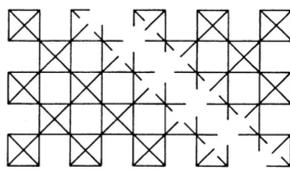
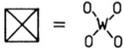
Los vacantes de oxígeno pueden estar distribuidos al azar \rightarrow defectos Wadswley. También pueden estar ordenados \rightarrow fases de Magnelli.

Nos centramos en los fases de Magnelli. En el caso del rutilo TiO_2 tenemos octaédros compartiendo aristas en el eje C, como consecuencia de la reducción a $Ti(III)$ los octaédros pasan a compartir caras.

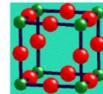
En el caso del W tiene estructura ReO_3 tenemos los octaédros que comparten vértices.



WO_3

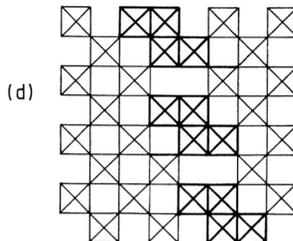
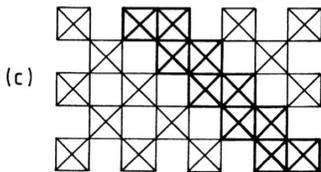


WO_{3-x}



\rightarrow vacantes ReO_3

Vemos que los vacantes de oxígeno se acumulan en ese eje del plano, la estructura colapsa y aparecen esas zonas donde se acumulan los octaédros los cuales comparten aristas.



WO_{3-x}

En las fases de Magnelli cuando n es más pequeño hay mayor defecto de oxígeno, esto implica que la distancia entre los planos CS disminuye (aparecen planos CS con mayor frecuencia).

WO_{3-x}

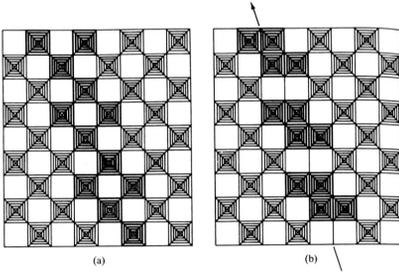
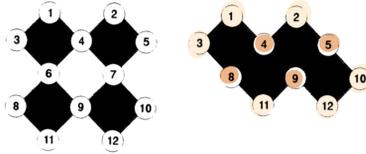


FIGURE 5.31 Formation of shear structure.



En total: W_4O_{11}

WO_{3-x}

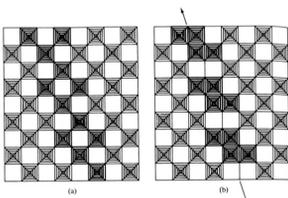
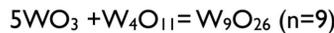
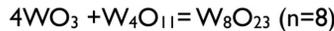
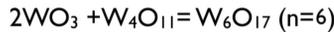
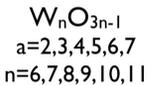


FIGURE 5.31 Formation of shear structure.



¿Tenemos representado el motivo que se repite en el plano CS.

La composición del motivo que se repite es:

$6 \times \frac{1}{2} = 3$

$4 \cdot 2 \times \frac{1}{2} = 4$

Son propios del motivo
4

Cuanto mayor es el valor de n menor es el número de defectos y la proporción de WO_3 aumenta, mayor valor de a