

Cristalli "imperfetti"

In un cristallo perfetto (o ideale) tutti gli atomi occuperebbero le corrette posizioni reticolari nella struttura cristallina. Un tale cristallo perfetto potrebbe esistere, ipoteticamente, solo allo zero assoluto (0 K). Al di sopra di tale temperatura tutti i cristalli risultano "imperfetti". Le stesse vibrazioni atomiche attorno alle posizioni di equilibrio costituiscono già una sorta di "difetto", ma soprattutto esistono inevitabilmente numerosi atomi che occupano posizioni non corrette o che sono vacanti nei siti reticolari che dovrebbero occupare. In alcuni cristalli il numero di difetti può essere molto piccolo, $\ll 1\%$, come ad es. nel diamante e nel quarzo ad alta purezza. Altri solidi cristallini possono essere altamente difettivi, a tal punto che ci si può chiedere se i difetti stessi non rappresentino una parte fondamentale della struttura piuttosto che una imperfezione del cristallo.

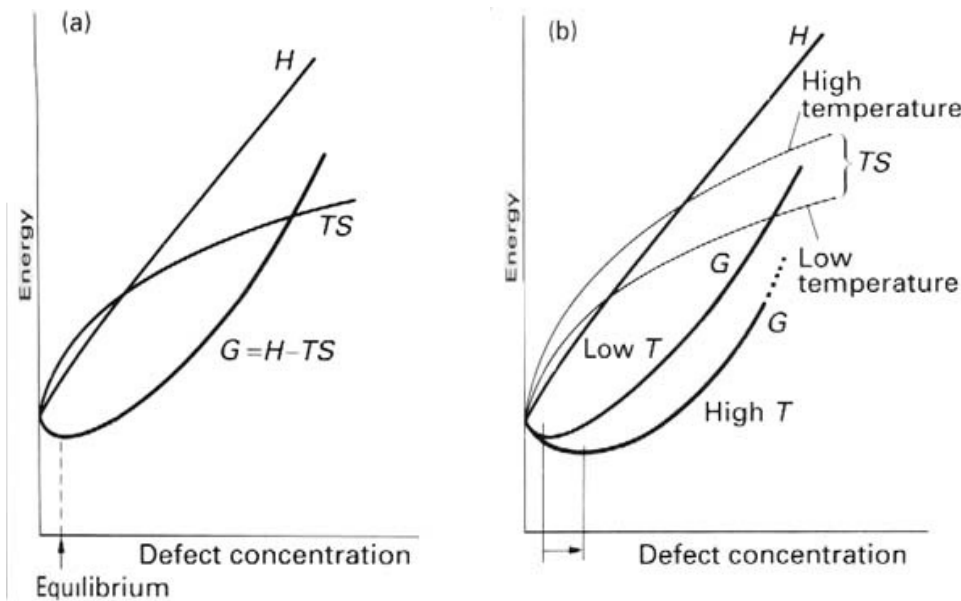
L'importanza dei difetti risiede nell'influenza che essi esercitano sulle proprietà fisiche e chimiche dei solidi, quali la resistenza meccanica, la plasticità, la conduttività elettrica e la reattività chimica. I colori di molte pietre preziose, ad es. sono dovuti alla presenza di impurezze atomiche nelle strutture cristalline.

I difetti puntuali nei cristalli, descritti per primi da Schottky, Frenkel and Wagner, danno una spiegazione delle proprietà di trasporto di carica nei solidi ionici. Le proprietà elettroniche e la concentrazione dei difetti puntuali si possono correlare soddisfacentemente solo quando la concentrazione dei difetti è estremamente piccola. I tipi di difetti che si osservano nei solidi ricadono nelle seguenti categorie: difetti di *punto*, difetti di *linea*, difetti di *piano*, difetti di *volume*. I difetti di punto derivano in generale da assenza di atomi (o ioni) nei nodi reticolari, presenza di atomi in posizioni interstiziali, presenza di atomi in posizioni non corrette (non possibile nei solidi ionici), presenza di atomi alieni.

La presenza di difetti puntuali crea una polarizzazione nell'intorno cristallino del difetto, provocando piccoli spostamenti degli atomi o ioni più vicini. Per esempio, una vacanza cationica in un solido ionico provoca un allontanamento degli anioni vicini.

Origine dei difetti cristallini

Tutti i solidi manifestano una tendenza termodinamica ad acquisire difetti, perché questi introducono elementi di disordine in una struttura altrimenti perfetta e quindi ne aumentano l'entropia. L'energia libera di Gibbs ($G = H - TS$), di un solido che contiene difetti riceve contributi dall'entalpia e dall'entropia del campione. Poiché l'entropia è una misura del disordine del sistema, qualunque solido in cui alcuni degli atomi non occupano i loro siti reticolari corretti possiede entropia superiore a quella di un cristallo perfetto. Di conseguenza la presenza dei difetti contribuisce con un termine negativo all'energia libera di Gibbs. La formazione dei difetti è in generale un processo endotermico (nel qual caso H risulta più elevata in presenza dei difetti), ma poiché $T > 0$, l'energia libera di Gibbs avrà un minimo a concentrazione dei difetti non-nulla (Figura a) e la loro formazione sarà spontanea. Per di più, al crescere della temperatura, il minimo di G si sposta verso una maggiore concentrazione di difetti (Figura b).



Il notevole aumento di entropia ΔS associato alla creazione di difetti si può ben comprendere: per un singolo difetto, ad es. una vacanza cationica in un cristallo perfetto, esiste un gran numero di posizioni che esso può occupare (se il cristallo contiene 1 mole di cationi vi sono $\approx 10^{23}$ possibili posizioni per la vacanza). L'entropia guadagnata è detta *entropia configurazionale* ed è data dalla formula di Boltzmann

$$S = k \ln W$$

dove la probabilità W è proporzionale a 10^{23} . Tale variazione entropica è più che sufficiente a compensare l'aumento di entalpia, e l'energia libera diminuisce.

Se, d'altro canto, consideriamo l'altra situazione estrema, in cui si introduce un altro difetto (vacanza cationica) in un cristallo in cui è presente una percentuale molto grande di siti vacanti, la variazione di entropia risulta piccola perchè il cristallo è già molto disordinato in termini di siti cationici occupati e vacanti. L'energia richiesta per creare altri difetti può risultare maggiore di ogni successivo guadagno entropico e quindi una tale alta concentrazione di difetti non risulterebbe stabile. La grande maggioranza dei materiali reali si trova in una situazione intermedia tra questi due estremi. Esiste quindi una situazione di minimo dell'energia libera, che corrisponde alla concentrazione di difetti in condizioni di equilibrio termodinamico (vedi Figure). Benchè questa sia una spiegazione molto semplificata, essa chiarisce perchè i cristalli sono imperfetti.

Per un dato cristallo si possono costruire curve come quelle delle Figure precedenti per ogni possibile tipo di difetto. La differenza principale tra esse consiste nella posizione del minimo dell'energia libera. Il difetto che predomina è quello che ha maggiore facilità a formarsi, cioè quello col minore ΔH e per il quale il minimo di energia libera comporta la massima concentrazione di difetti. Ad esempio, per NaCl risulta più facile la formazione di vacanze (difetti di Schottky), mentre in AgCl predominano i difetti interstiziali (difetti di Frenkel). Nella seguente Tabella sono elencati i difetti predominanti in diversi solidi inorganici.

difetti puntuali predominanti in diversi cristalli

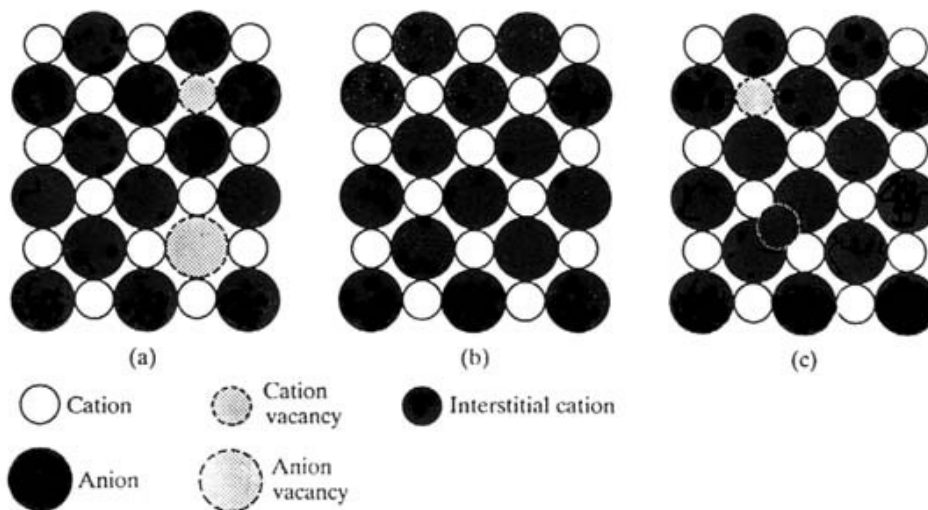
Cristallo	Struttura	Difetti predominanti
Alkali halides (not Cs)	Rock salt, NaCl	Schottky
Alkaline earth oxides	Rock salt	Schottky
AgCl, AgBr	Rock salt	Cation Frenkel
Cs halides, TlCl	CsCl	Schottky
BeO	Wurtzite, ZnS	Schottky
Alkaline earth fluorides CeO ₂ , ThO ₂	Fluorite, CaF ₂	Anion Frenkel

Tipi di difetti

Sono state proposte diverse classificazioni, nessuna completamente soddisfacente. I difetti possono essere divisi in due gruppi: *difetti stechiometrici*, in presenza dei quali la composizione del cristallo resta invariata, e *difetti non-stechiometrici*, che sono conseguenza di una variazione di composizione. Si può, in alternativa, usare una classificazione basata sulle dimensioni e sulla forma dei difetti: i *difetti di punto* riguardano un solo atomo o sito (tipo "vacanze" o "interstiziali") benchè anche gli atomi dell'immediato intorno del difetto subiscono qualche perturbazione; *difetti di linea*, chiamati anche *dislocazioni*, corrispondono a file di atomi che non presentano la corretta coordinazione; *difetti di piano*, comportano la presenza di interi piani cristallini difettivi e comprendono diversi tipi di imperfezioni (grain boundaries, stacking faults, crystallographic shear planes, twin boundaries e antiphase boundaries). La segregazione di difetti puntuali può dare luogo a *difetti di volume* (tridimensionali). Si usa talora la definizione di *difetti estesi* per indicare tutti quelli che non sono difetti puntuali

I difetti puntuali intrinseci

Una rappresentazione schematica dei difetti puntuali è rappresentata in figura.



L'individuazione diretta dei difetti puntuali è difficile. La diffrazione di raggi X, per esempio, campiona la struttura periodica di un solido cristallino in un arco di migliaia di angstrom, per cui le piccole deviazioni dalla periodicità risultano spesso inosservabili.

Occasionalmente le determinazioni spettroscopiche rivelano la presenza di uno ione in una posizione insolita, oppure di un elettrone intrappolato in un certo sito del reticolo. La presenza di un numero apprezzabile di vacanze o di atomi in eccedenza si può intuire talvolta in base alla differenza fra la densità calcolata e misurata del campione. Anche la conduttività elettrica del campione, altra proprietà macroscopica, è servita a dedurre la presenza di difetti. La moderna microscopia elettronica ha perfezionato la nostra capacità di scoprire e rivelare i difetti perché il suo potere risolvante è talmente alto da permettere l'osservazione diretta di difetti.

Negli anni '30 due fisici dello stato solido - Schottky in Germania e Frenkel in Russia si servirono della conduttività e della densità per identificare determinati tipi di difetti puntuali.

a) Difetti di Schottky

Il difetto di Schottky, un difetto stechiometrico, è caratterizzato in una specie MX dalla presenza di una coppia di siti vacanti, una vacanza anionica e una vacanza cationica. Il difetto di Schottky è il principale difetto puntuale negli alogenuri alcalini, come in NaCl. La stechiometria complessiva del solido non viene compromessa dalla presenza dei difetti di Schottky perché il numero delle lacune nei siti M ed X è bilanciato, in modo da preservare l'elettroneutralità locale. Le vacanze possono essere distribuite in modo casuale nel cristallo, o possono essere associate in coppie o in cluster. Le vacanze tendono ad associarsi perché portano una carica effettiva e le vacanze di carica opposta tendono ad attrarsi tra loro. Una vacanza anionica in NaCl ha una carica netta positiva di +1 perché è circondata da 6 ioni Na^+ , con carica positiva parzialmente non compensata. Analogamente una vacanza cationica ha carica netta -1. Per dissociare delle coppie di vacanze bisogna fornire una energia pari all'energia di associazione, 1.30 eV per NaCl ($\sim 120 \text{ kJ mol}^{-1}$).

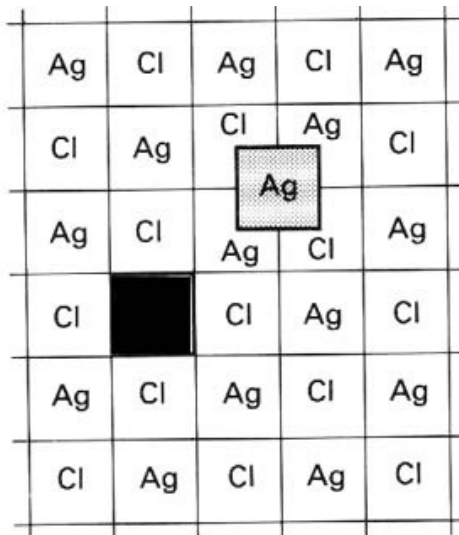
Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl		Cl	Na	Cl
Na	Cl	Na		Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl

Shottky defect

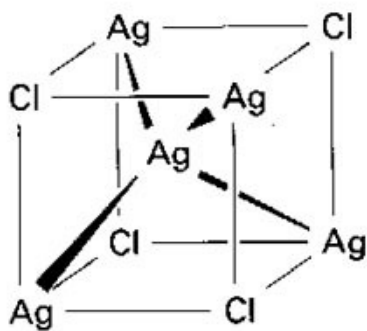
La concentrazione dei difetti di Schottky varia considerevolmente da un tipo di composto all'altro. Il numero di tali difetti in un cristallo di NaCl è molto piccolo o molto grande a seconda del punto di vista. A temperatura ambiente tipicamente solo uno su 10^{15} dei possibili siti anionici e cationici è vacante, un numero insignificante rispetto alla struttura cristallina media di NaCl determinata dalla diffrazione di raggi X. D'altro canto, un granello di sale del peso di 1 mg, costituito approssimativamente da 10^{19} atomi, contiene ca. 10^4 difetti di Schottky, che è difficile considerare un numero piccolo. La presenza di difetti, anche in piccola concentrazione, influenza spesso le proprietà del materiale. Per esempio, i difetti di Schottky sono responsabili delle proprietà ottiche ed elettriche di NaCl.

Alcuni ossidi, solfuri e idruri dei metalli *d* presentano vacanze in concentrazione altissima. Un esempio

limite è la forma assunta da TiO a temperatura elevata; le vacanze, a carico dei siti cationici come di quelli anionici, raggiungono all'incirca la concentrazione 12 M, che corrisponde approssimativamente a un difetto ogni 10 unità di formula.



Frenkel defect



b) Difetti di Frenkel

Chiamiamo difetto di Frenkel il difetto puntuale che deriva dallo spostamento di un atomo o di uno ione dal suo sito reticolare verso un sito interstiziale normalmente vuoto. La formazione di un difetto di Frenkel non ha effetto sulla stechiometria del composto (difetto stechiometrico).

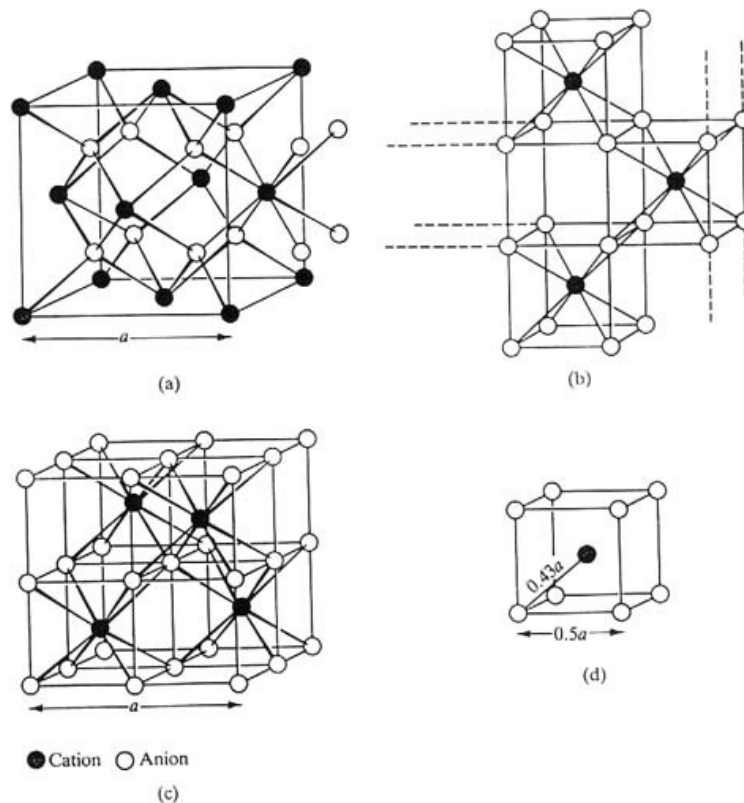
Nel cloruro di argento, che possiede la struttura del salgemma, è predominante questo tipo di difetto, e un piccolo numero di ioni Ag^+ si sposta da siti ottaedrici verso siti tetraedrici normalmente vuoti (*difetto cationico*). La natura del sito interstiziale è illustrata in Figura.

Il sito è circondato tetraedricamente da 4 ioni Cl^- ma anche da 4 ioni Ag^+ alla stessa distanza. Lo ione Ag^+ interstiziale è, quindi, in coordinazione 8 cubica ($4 \text{Ag}^+ + 4 \text{Cl}^-$). E' probabile che un certo grado di interazione covalente tra Ag^+ interstiziale e i quattro Cl^- vicini stabilizzi questo difetto e faccia preferire difetti di Frenkel piuttosto che di Schottky in AgCl . D'altro canto, Na^+ , che ha un carattere più 'hard' e cationico, non gradirebbe un sito tetraedrico circondato da altri 4 ioni Na^+ . I difetti di Frenkel non hanno alcuna significativa presenza in NaCl .

E' meno comune osservare difetti *anionici* di Frenkel,

quando è un anione a migrare in un sito interstiziale, perchè gli anioni sono in genere più grandi dei cationi in una struttura e hanno quindi maggior difficoltà a entrare in un piccolo sito interstiziale a bassa coordinazione.

La fluorite, CaF_2 , ha principalmente difetti anionici di Frenkel, dovuti alla migrazione di ioni F^- verso siti interstiziali. Questi siti interstiziali sono cubici (vedi Figura).



Altri materiali con le strutture della fluorite e antifluorite hanno simili difetti, e.g. ZrO_2 (O^{2-} interstiziali) e Na_2O (Na^+ interstiziali).

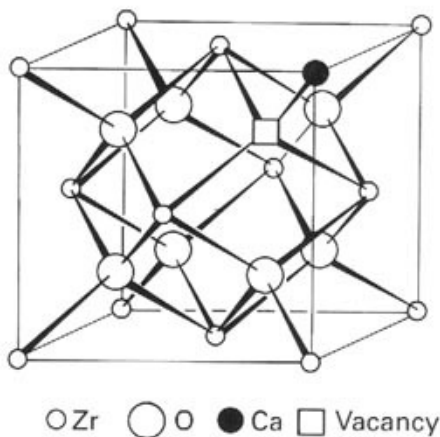
Come per i difetti di Schottky, vacanze ed interstizi hanno cariche opposte e si possono attrarre a dare una coppia. Tali coppie risultano elettricamente neutre ma sono dipolari e attraggono altri dipoli a dare aggregati più grandi o clusters. Clusters simili a questi possono agire come nuclei per la precipitazione di fasi di diversa composizione nei cristalli non-stoichiometrici.

Concentrazione dei difetti puntuali

Il numero N_V di difetti di Schottky per una mole di cristallo MX è dato da

$$N_V = N \cdot \text{cost} \cdot \exp(-\Delta H/2RT)$$

dove N è il numero totale di siti (anionici e cationici) in una mole e ΔH è l'entalpia di formazione di una mole di difetto. Si può ricavare questa espressione in modo abbastanza semplice mediante considerazioni sull'equilibrio dei difetti di Schottky nel cristallo. Questo approccio che usa l'equilibrio dei difetti è possibile solo se la concentrazione di difetti è piccola. Il numero di difetti presenti altera in modo significativo le proprietà di un materiale e a volte si desidera aumentare il numero dei difetti. Non è facile manipolare il valore dell'entalpia di formazione dei difetti mentre è chiaro che la loro presenza dipende fortemente dalla temperatura T .



In genere il problema di aumentare il numero di difetti viene risolto creando dei *difetti estrinseci* per drogaggio del cristallo; se in particolare si introducono ioni di valenza diversa si creano vacanze nel cristallo. Il caso di ZrO_2 è illustrato in Figura. La presenza di una impurezza di Ca^{2+} viene compensata da una vacanza nel sottoreticolo degli ossigeni per mantenere l'elettroneutralità.

Difetti puntuali estrinseci

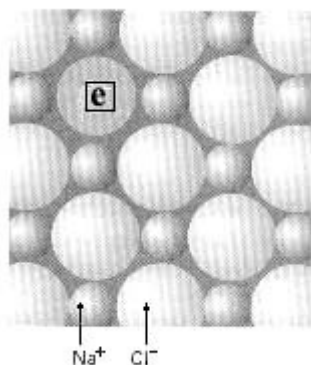
I difetti estrinseci sono inevitabili, perché non è possibile avere una purezza totale nei cristalli di dimensione significativa. Possiamo introdurre vacanze in un cristallo, come si è già detto, drogandolo con una impurezza selezionata (impurezze *aliovalenti*). Per esempio, possiamo introdurre $CaCl_2$ in $NaCl$: ogni ione Ca^{2+} sostituisce due Na^+ per preservare la neutralità elettrica e si crea così una vacanza cationica (V_C). Tale vacanze create dall'esterno sono note come *estrinseche*. Nei cristalli così ottenuti l'impacchettamento ccp degli anioni Cl^- viene mantenuto, mentre gli ioni Na^+ , Ca^{2+} e le vacanze V_{Na} sono distribuiti sui siti cationici ottaedrici. Un altro esempio è quello appena menzionato della zirconia (ZrO_2).

La pratica di drogare cristalli con impurezze aliovalenti, cioè con impurezze contenenti atomi che hanno una valenza diversa da quella degli ioni del cristallo ospite, associata allo studio dei fenomeni di trasporto di massa o conduttività elettrica, è un metodo potente per indagare i processi di equilibrio dei difetti puntuali. Il trasporto di massa in $NaCl$ avviene per migrazione di vacanze. In realtà uno ione adiacente ad una vacanza si muove nella vacanza lasciando il proprio sito vacante (il processo può comunque essere considerato correttamente come una migrazione di vacanze). Dalle misure sulla dipendenza della conduttività da T e dalla concentrazione di difetti si possono ricavare importanti parametri termodinamici, come le entalpie di creazione e migrazione di difetti.

Centri di colore

Un altro esempio di difetto puntuale è il *centro di colore*, espressione generica con la quale si indica un difetto che modifica le caratteristiche di assorbimento nell'infrarosso, nel visibile e nell'ultravioletto del solido irradiato o esposto a trattamento chimico. Un tipo di centro cromatico si forma riscaldando un cristallo di alogenuro alcalino nel vapore del metallo corrispondente. Il processo si risolve nell'insediamento di un catione del metallo alcalino nell'ordinario sito cationico, ma l'elettrone che esso porta con sé va ad occupare una vacanza che altrimenti sarebbe destinata all'anione alogenuro. Un centro cromatico costituito da un elettrone situato in una vacanza anionica corrispondente allo ione alogenuro si dice *centro F* (dal termine tedesco *Farbenzenter*). Il colore insorge grazie all'eccitazione dell'elettrone nel contesto localizzato degli ioni che lo circondano, e i suoi

livelli energetici quantizzati rassomigliano a quelli di un elettrone racchiuso in una scatola sferica.

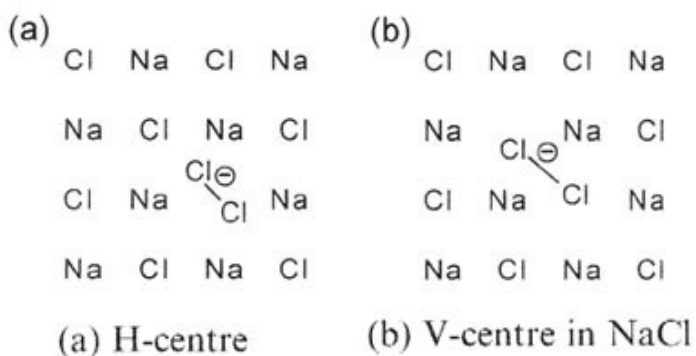


NaCl riscaldato in vapori di Na diventa leggermente non stechiometrico perchè acquista Na per dare Na_{1+x}Cl , $x \ll 1$, con un colore verde-giallo. Il processo comporta l'assorbimento di atomi Na, che ionizzano sulla superficie del cristallo. Gli ioni Na^+ che si formano restano sulla superficie ma gli elettroni diffondono nel cristallo dove incontrano ed occupano vacanze anioniche. L'elettrone intrappolato rappresenta un classico esempio di 'elettrone nella scatola'. Si rendono disponibili una serie di livelli discreti e le energie di questi livelli determinano il colore del centro F. La separazione dei livelli e il colore dipendono solo dal cristallo ospite e non dall'origine degli elettroni. Infatti, NaCl scaldato

in vapori di K ha lo stesso colore giallognolo di NaCl scaldato in vapori di Na, mentre KCl scaldato in vapori di K è violetto. Un interessante esempio naturale del fenomeno dei centri di colore è la fluorite del Derbyshire ("Blue John") la cui bella colorazione blu-porpora è dovuta alla presenza di centri F.

Un altro modo per produrre centri F è per irraggiamento del cristallo. Usando un normale metodo per raccogliere un pattern di diffrazione di raggi X, NaCl policristallino diviene giallo-verdognolo dopo l'irraggiamento con raggi X. La causa del colore sono ancora elettroni intrappolati, che però non derivano in questo caso da un eccesso non-stechiometrico di Na. Probabilmente derivano dalla ionizzazione di qualche ione Cl^- .

Un centro F è un singolo elettrone intrappolato che possiede uno spin spaiato e quindi un momento paramagnetico. Un potente strumento di indagine di tali centri di colore è quindi la spettroscopia ESR, che individua elettroni spaiati.



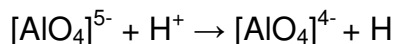
Molti altri centri di colore sono stati caratterizzati nei cristalli degli alogenuri alcalini: due di questi, il centro H e il centro V sono mostrati in Figura. Entrambi contengono lo ione molecolare Cl_2^- che però occupa un solo sito nel centro H e due siti nel centro V. In entrambi i casi l'asse dello ione Cl_2^- è parallelo alla direzione cristallina [101]. Il centro V si forma per irraggiamento di NaCl

con raggi X. Il meccanismo di formazione implica la ionizzazione di uno ione Cl^- a dare un atomo neutro Cl, che si lega covalentemente con uno ione Cl^- vicino.

Un metodo con cui si possono eliminare i difetti è per mutuo annichilimento. Per esempio, se un centro F viene a contatto con un centro H essi si possono cancellare, lasciando una regione cristallina perfetta.

Altri tipi di centri di colore

Centri di colore possono essere anche costituiti da *impurezze* puntuali responsabili di fenomeni di assorbimento e luminescenza nella regione del visibile. Un esempio presente in natura è rappresentato dal colore del quarzo affumicato e dell'ametista. Queste pietre semi-preziose sono essenzialmente cristalli di silice (SiO_2) con alcune impurezze presenti. Nel caso del quarzo "smoky" la silice contiene impurezze di Al. L'alluminio sostituisce il silicio nel reticolo e la neutralità elettrica è mantenuta dalla presenza di ioni H^+ nella stessa quantità di Al. Il centro di colore si manifesta quando la radiazione ionizzante interagisce con un gruppo $[\text{AlO}_4]^{5-}$ liberando un elettrone che viene intrappolato da H^+ :



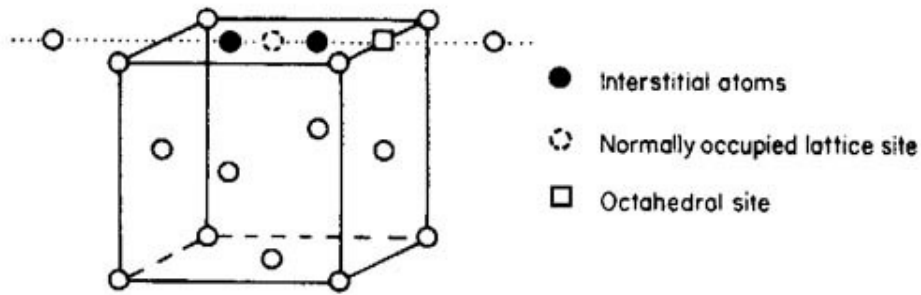
Il gruppo $[\text{AlO}_4]^{4-}$ è quindi elettrone-deficiente e può essere considerato come portante una 'buca' intrappolata nel centro. Tale gruppo assorbe luce e produce il colore affumicato. Nei cristalli di ametista l'impurezza presente è Fe^{3+} e per irraggiamento si formano centri di colore $[\text{FeO}_4]^{4-}$ che assorbono la luce a dare il caratteristico colore porpora.

Cluster o aggregati di difetti

I difetti nei solidi sia stechiometrici che non stechiometrici non sono semplicemente isolati e distribuiti in modo casuale nella struttura cristallina ma spesso sono distribuiti secondo andamenti regolari. Ovviamente è molto difficile determinare con esattezza la distribuzione di questi difetti. Infatti la diffrazione (raggi X, neutroni, elettroni) dà solo la struttura media di un cristallo. Per stabilire la distribuzione di irregolarità nel reticolo occorrono tecniche locali di analisi o un approccio combinato di diverse tecniche. Lo studio della struttura locale è principalmente affidato a tecniche spettroscopiche e i siti con impurezze possono essere individuati se le impurezze sono spettroscopicamente attive. Gli spettri però non danno informazioni strutturali al di là della immediata sfera di coordinazione di un particolare atomo. Una importante tecnica per lo studio locale è la microscopia elettronica ad alta risoluzione, HREM (*high resolution electron microscopy*). In alcuni casi anche misure magnetiche sono risultate utili per determinare la composizione di ossidi non stechiometrici.

Man mano che i difetti vengono studiati in maggior profondità mediante l'uso delle tecniche di microscopia elettronica ad alta risoluzione di altre tecniche assistite dall'impiego di modellistica computerizzata delle strutture difettive, risulta evidente che spesso tendono a formarsi grandi aggregati di difetti.

Consideriamo il caso di un atomo metallico interstiziale in un metallo *fcc*. Se si assume che un atomo interstiziale non perturbi la struttura esistono solo due siti possibili: siti tetraedrici o siti ottaedrici. Ricerche recenti però mostrano che in realtà gli atomi interstiziali disturbano la struttura ospite, nelle immediate vicinanze dell'atomo interstiziale. Un esempio è mostrato in Figura per un atomo interstiziale di Pt nel platino metallico (cella cubica a facce centrate). Invece di occupare il sito ottaedrico, il Pt interstiziale è posizionato a circa 1 Å nella direzione del centro di una faccia, costringendo l'atomo di Pt che occupa tale posizione a spostarsi anche esso nella stessa direzione [100]. Il difetto coinvolge così due atomi, entrambi giacenti in siti interstiziali distorti.

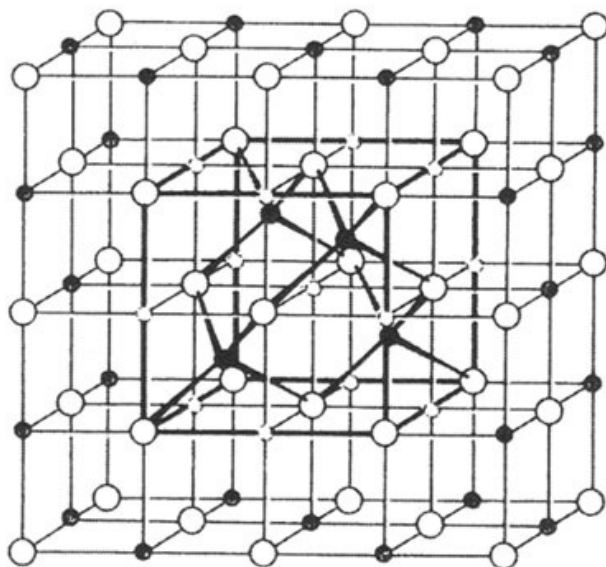


Simili tipi di difetti sono presenti in altri metalli, come nella struttura *bcc* dell' α -Fe (con spostamento nella direzione [110]).

La presenza di vacanze sia nei metalli che nei cristalli ionici provoca un rilassamento della struttura nell'immediato intorno della vacanza. Nei metalli gli atomi vicini si muovono verso la vacanza rendendola più piccola di una modesta percentuale, mentre nei solidi ionici avviene l'opposto in conseguenza di uno sbilanciamento nelle forze elettrostatiche.

La presenza di complessi cluster di difetti è stata provata nella wüstite. L'ossido ferroso FeO, noto come wüstite, assume la struttura cristallina di NaCl ma è deficiente in ferro. La mancanza di Fe nel composto può essere rappresentata sotto forma di vacanze di metallo, $Fe_{1-x}O$. La mancanza di atomi di Fe(II) richiede però una ossidazione di alcuni ioni Fe per mantenere l'elettroneutralità. Per ogni vacanza di Fe^{2+} due ioni Fe^{2+} devono venire ossidati a Fe^{3+} . Potremmo (partendo dal punto di vista dei difetti di punto) considerare per la wüstite una formula strutturale del tipo $Fe_{1-3x}^{2+}Fe_{2x}^{3+}V_xO$. La questione è se questi ioni Fe^{3+} si dispongono casualmente nel cristallo o se danno luogo a qualche *struttura ordinata*.

Gli ioni Fe^{2+} in FeO (struttura del salgemma) hanno coordinazione ottaedrica. E' logico attendersi che i due ioni Fe^{3+} che si formano per compensare la mancanza di uno ione



Fe^{2+} si trovino nelle immediate vicinanze della vacanza. Studi strutturali combinati (raggi X, neutroni e magnetismo) hanno mostrato che, invece di una distribuzione casuale di vacanze cationiche, ioni Fe^{2+} e ioni Fe^{3+} nei siti ottaedrici del reticolo ccp degli anioni O^{2-} , alcuni di questi ioni Fe^{3+} sono in siti *tetraedrici*.

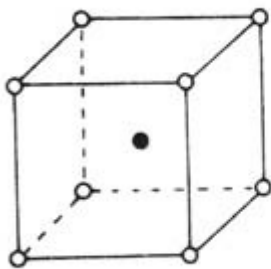
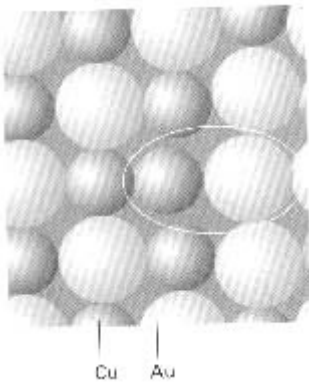
Sembra che la struttura della wüstite contenga vari tipi di cluster di difetti. Un cluster di difetti è una regione del cristallo dove i difetti formano localmente una struttura ordinata. Una possibile struttura per la wüstite è nota come cluster di Koch-Cohen ed è mostrata in Figura (senza lo strato davanti e quello dietro per chiarezza). Al centro del cluster di Koch-Cohen c'è una cella unitaria modificata che contiene 4 ioni addizionali Fe^{3+} in cavità tetraedriche (4 delle 8 presenti). Gli ioni Fe^{2+} al centro e a

metà degli spigoli della cella sono mancanti. Gli altri ioni Fe a coordinazione ottaedrica nella cella possono essere Fe(II) o Fe(III) e vengono semplicemente indicati come Fe_{oct} .

Evidenze ottenute con tecniche di 'diffuse neutron scattering' indicano che i clusters si ordinano in un pattern regolare dando una superstruttura per la wüstite.

Scambio di atomi: fenomeni ordine-disordine

In certi materiali cristallini coppie di atomi o ioni possono scambiarsi la posizione. Ciò si verifica frequentemente nelle leghe (che contengono due o più differenti elementi, ciascuno disposto in uno specifico set di siti) e in certi solidi ionici che contengono due o più tipi di cationi ciascuno occupante siti specifici.



Se il numero di atomi scambiati è grande e, specialmente, se esso cresce significativamente con la temperatura, si entra in un'area di fenomeni noti come *fenomeni di ordine-disordine*. Il limite viene raggiunto quando il numero di coppie scambiate è sufficientemente alto da far sì che gli atomi non mostrino più preferenze per particolari siti. La struttura, in questo modo, risulta *disordinata* relativamente agli atomi implicati. Le leghe, per loro natura, comportano una distribuzione di atomi di due o più diversi metalli su un set (talora più di uno) di siti cristallografici. Tali leghe sono esempi di *soluzioni solide sostituzionali*. Le leghe possono essere disordinate, con gli atomi distribuiti casualmente sui siti disponibili, oppure ordinate, con gli atomi diversi disposti su siti distinti. L'ordine è generalmente accompagnato dalla formazione di una **supercella**, che viene individuata dalla diffrazione di raggi X per la presenza di riflessi aggiuntivi. La superstruttura ordinata presente nell'ottone β' , CuZn, sotto i ~ 450 °C è mostrata in Figura. Gli atomi Cu occupano i centri dei cubi definiti dagli atomi di Zn (o viceversa), come

nella struttura del CsCl; il tipo di reticolo è perciò primitivo. Nella lega disordinata di uguale composizione, ottone β , gli atomi Cu e Zn sono distribuiti casualmente su tutti i siti e quindi il reticolo diviene a corpo centrato bcc.

Buoni esempi di interscambio di cationi si hanno negli spinelli.