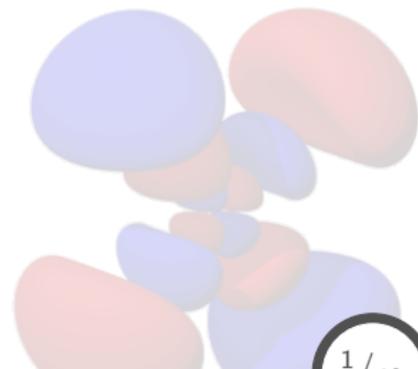


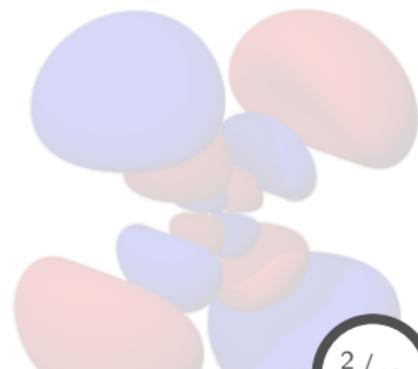
Contenido

1. Defectos



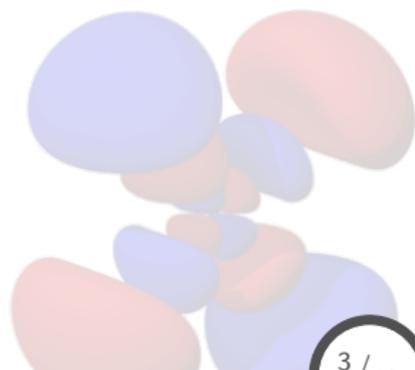
Contenido: Tema 05

1. Defectos
 - 1.1 Clasificación de defectos
 - 1.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas
 - 1.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino
 - 1.4 Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano



Contenido: Tema 05

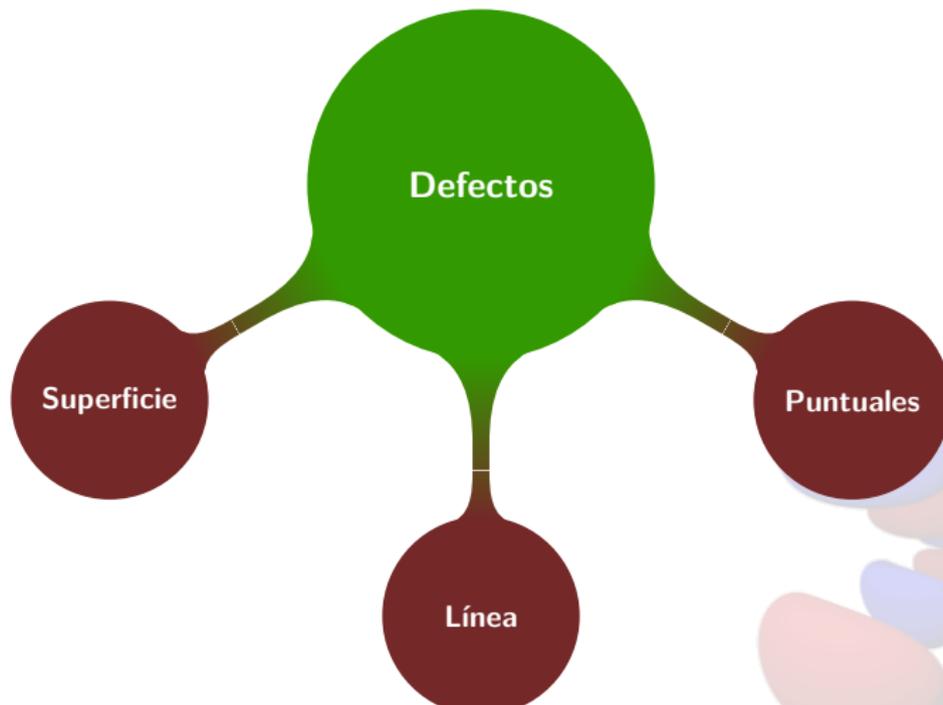
1. Defectos
 - 1.1 Clasificación de defectos
 - 1.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas
 - 1.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino
 - 1.4 Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano



Clasificación de defectos

Fundamentos

Se define un **defecto** como una desviación de la periodicidad en un sólido y se clasifican relativo a si la región de imperfección está delimitada en la escala atómica por una, dos o tres dimensiones.

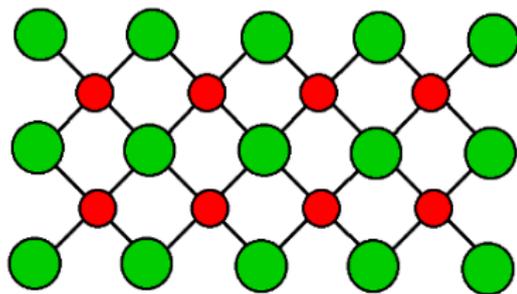


Clasificación de defectos

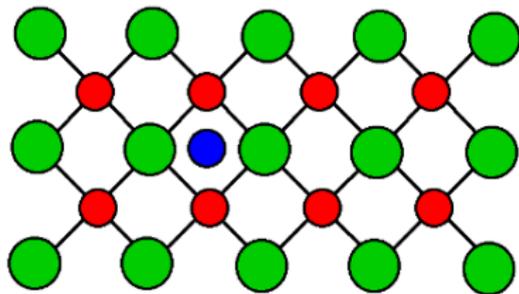
Defectos puntuales

Defectos intersticiales

Pueden ser de la misma especie(s) del material, o de especies externas, y ser causados por efectos térmicos o introducidos artificialmente por daño de radiación.



Red sin defectos



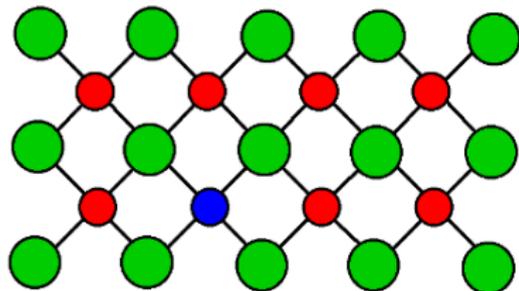
Impureza intersticial

Clasificación de defectos

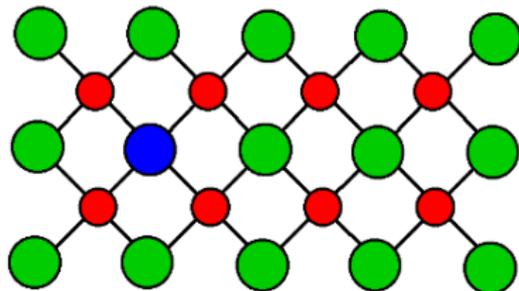
Defectos puntuales

Defectos sustitucionales

Impurezas externas localizadas en lugar de la especie(a) atómica del material introducidas en el proceso de crecimiento.



Sustitución de un catión



Sustitución de un anión

Clasificación de defectos

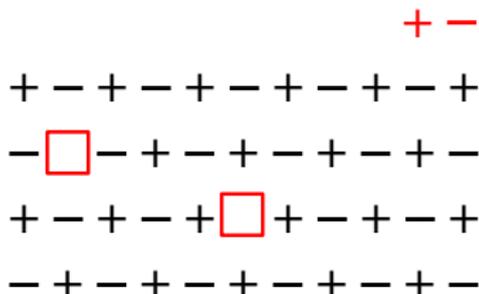
Defectos puntuales

Vacancias

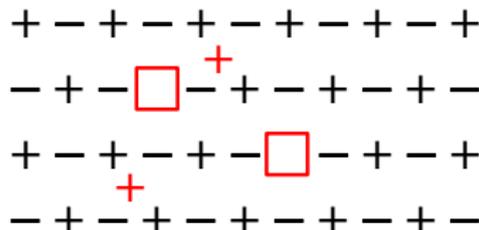
Son muy comunes en materiales en condiciones ambiente o normales en equilibrio. Para sistemas iónicos dos de las más frecuentes, manteniendo la neutralidad del sistema, son:

Schottky cuando el átomo que genera la vacancia se transfiere a la superficie.

Frenkel cuando el átomo que genera la vacancia se transfiere a un sitio intersticial.



Defecto Schottky



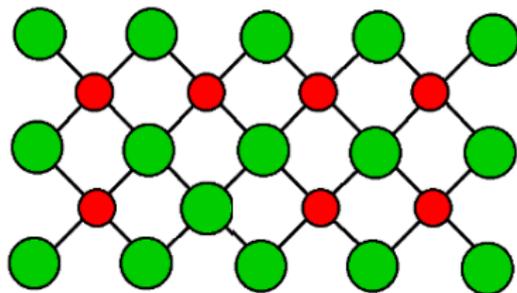
Defecto Frenkel

Clasificación de defectos

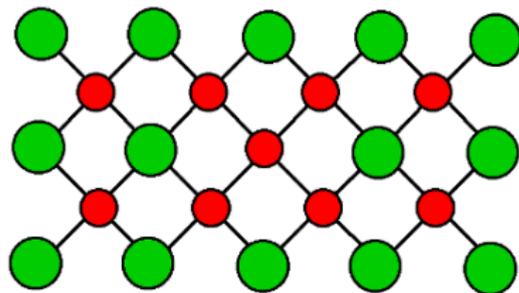
Defectos puntuales

Defectos de anti-sitios

En el caso de compuestos, los elementos constituyentes pueden no estar en su proporción química exacta.



Defecto anti-sitio B_A



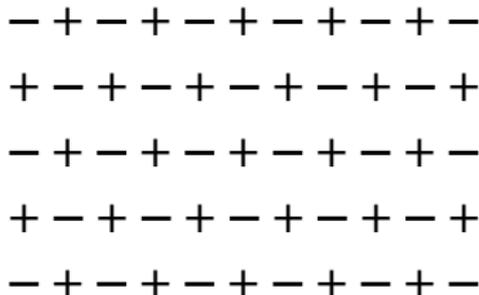
Defecto anti-sitio A_B

Clasificación de defectos

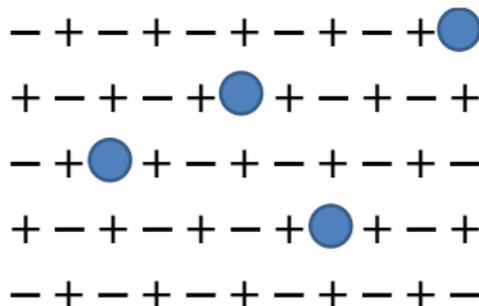
Defectos puntuales

Centros de color

Generados por defectos (vacancias) y el potencial que lo rodea, el cual atrapa portadores de carga (electrones o huecos), tal que compense la carga faltante.



Cristal perfecto



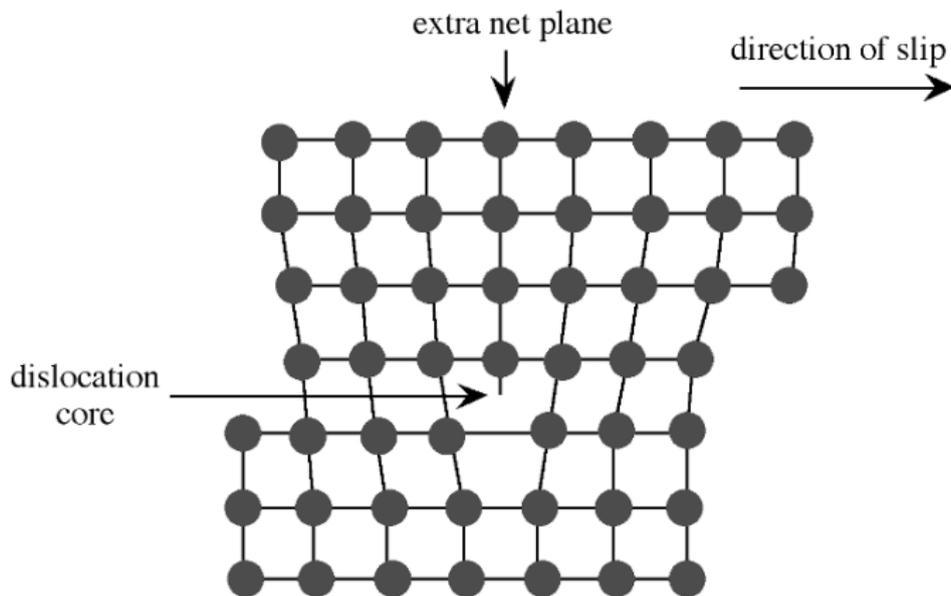
Cristal con centros de color

Clasificación de defectos

Defectos de línea

Dislocaciones

Son importantes para determinar que tan fácil un cristal se puede deformar y se pueden relacionar con el crecimiento cristalino.

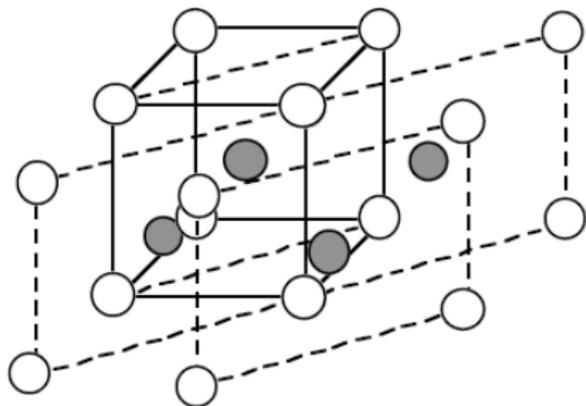


Clasificación de defectos

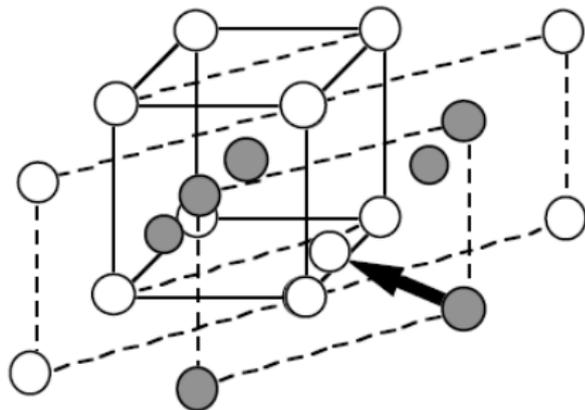
Defectos de superficie

Fallas de empaquetamiento

Se forman por fallas en la secuencia de apilamiento de planos atómicos en la formación de un cristal.



Planos {110} estructura C1C



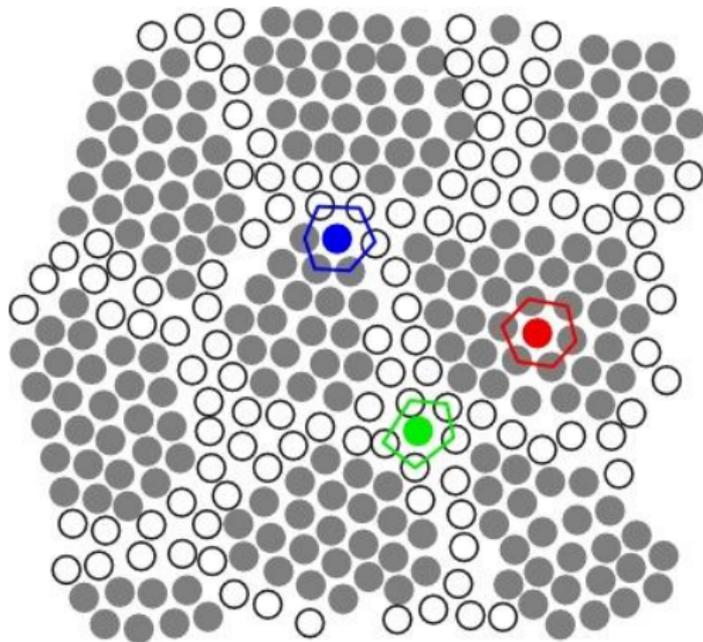
Frontera de antifase por $(1/2)\langle 110 \rangle$

Clasificación de defectos

Defectos de superficie

Fronteras de grano

Son formadas por la unión entre dos regiones de diferente orientación cristalina a lo largo de una superficie común.



Contenido: Tema 05

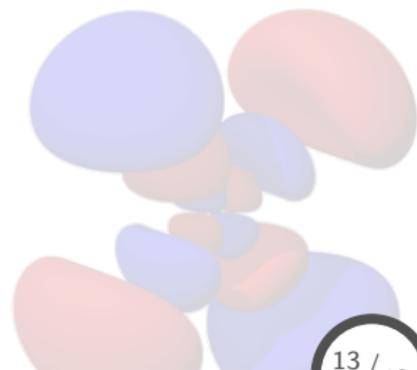
1. Defectos

1.1 Clasificación de defectos

1.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

1.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

1.4 Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano



Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Los defectos puntuales están presentes en un cristal aún en equilibrio térmico. Para demostrarlo, calculemos el **número de vacancias** n en un sistema en equilibrio mediante la **energía libre de Gibbs**,

$$G = U - TS + PV.$$

Consideremos el cristal compuesto por N iones y n vacancias, tal que formen un cristal perfecto de $N + n$ elementos, entonces como primera aproximación:

$$V(n) = (N + n)v_0 \quad \forall \quad v_0 = \text{vol. por ión en el cristal perfecto}$$

Ahora, si analizamos el caso de un cristal al cual se le ha sustraído los iones, quedando sólo las vacancias, podemos calcular la **energía libre de Helmholtz** de ese cristal imperfecto,

$$F_0(n) = U - TS.$$

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Para este cristal imperfecto, tomamos las siguientes consideraciones:

$n \ll N$: entonces $F_0(n)$ depende sólo del número de vacancias, mas no de su distribución espacial;

$S = S + S^{conf}$: S^{conf} representa el desorden de las diferentes maneras de que n vacancias ocupen el total de $N + n$ sitios:

$$\begin{aligned} \text{posibles maneras} &\rightarrow \frac{(N+n)!}{N!n!}, \\ \Rightarrow S^{conf} &= k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}. \end{aligned}$$

Por tanto, la energía libre de Gibbs vendrá dada como,

$$G(n) = F_0(n) - TS^{conf}(n) + P(N+n)v_0.$$

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Ahora podemos determinar n tal que minimize $G(n)$,

$$G(n) = F_0(n) - TS^{conf}(n) + P(N+n)v_0,$$

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F_0}{\partial n} - T \frac{\partial S^{conf}}{\partial n} + Pv_0.$$

Evaluando la parte de entropía configuracional,

$$S^{conf} = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!},$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S^{conf}}{\partial n} = k_B \frac{\partial}{\partial n} [\ln(N+n)! - \ln N! - \ln n!]$$

Para evaluar aplicamos **fórmula de Stirling**:

$$\ln X! \approx X (\ln X - 1).$$

Por tanto, tenemos:

$$\frac{\partial S^{conf}}{\partial n} = k_B \ln \frac{N+n}{n} \approx k_B \ln \frac{N}{n} \quad \forall \quad n \ll N.$$

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Para la energía libre de Helmholtz,

$$\frac{\partial F_0}{\partial n} \approx \left. \frac{\partial F_0}{\partial n} \right|_{n=0} = \varepsilon \quad \forall \quad \varepsilon \neq \varepsilon(n) \quad \& \quad n \ll N.$$

Sustituyendo los resultados anteriores en $\partial G/\partial n$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n} &= \frac{\partial F_0}{\partial n} - T \frac{\partial S^{conf}}{\partial n} + P v_0. \\ \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial n} &= \varepsilon - k_B T \ln(N/n) + P v_0. \end{aligned}$$

Haciendo $\partial G/\partial n = 0$ para encontrar el valor de n que minimiza $G(n)$ tenemos:

$$n = N e^{-(\varepsilon + P v_0)/k_B T}.$$

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Para calcular ε expresamos la energía potencial total de la red de $N + n$ sitios con n vacancias como:

$$U = U^{eq} + U^{arm},$$

y usando la expresión de la función de partición,

$$e^{-\beta F_0} = \sum_E e^{-\beta E} = e^{-\beta U^{eq}} \sum_{E^{arm}} e^{-\beta U^{arm}} \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

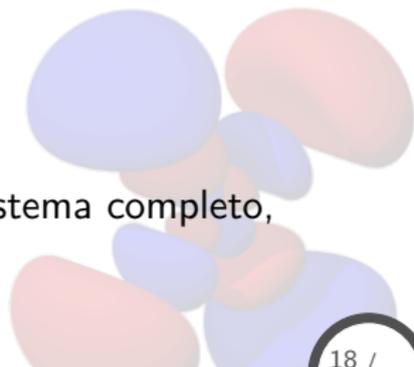
en donde E^{arm} corre los eigenvalores de la parte armónica del Hamiltoniano.

Lo anterior da como resultado,

$$F_0 = U^{eq} + F^{ph},$$

$U^{eq} \rightarrow$ energía potencial en equilibrio del sistema completo,

$F^{ph} \rightarrow$ energía libre fonónica,



Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

De la expresión de la energía libre de Helmholtz,

$$F_0 = U^{eq} + F^{ph},$$

se tiene normalmente $U^{eq} > F^{ph}$, por lo que:

$$\varepsilon = \frac{\partial F_0}{\partial n} \Rightarrow \varepsilon_0 = \left. \frac{\partial U^{eq}}{\partial n} \right|_{n=0}$$

lo cual representa la energía potencial (independiente de la temperatura) necesaria para remover un ión del cristal.

A condiciones normales de presión se tiene $Pv_0 \ll \varepsilon_0$, por lo que

$$n = Ne^{-(\varepsilon + Pv_0)/k_B T} \Rightarrow n = Ne^{-\varepsilon/k_B T},$$

en donde $\varepsilon_0 \sim \text{eV}$, por lo que n/N es pequeño, pero **diferente de cero**.

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Generalizando el análisis anterior al caso cuando se tienen mas de un tipo de defectos puntuales en un mismo sistema (ej. vacancias e intersticiales), se tiene,

$$n_j = N_j e^{-\varepsilon_j/k_B T} \quad \forall \quad \varepsilon_j = \left. \frac{\partial F_0}{\partial n_j} \right|_{n_j=0} \quad \& \quad n_j \ll N_j,$$

en donde:

n_j → defectos puntuales del tipo j ,

N_j → num. de sitios posibles donde el defecto de tipo j puede ocurrir.

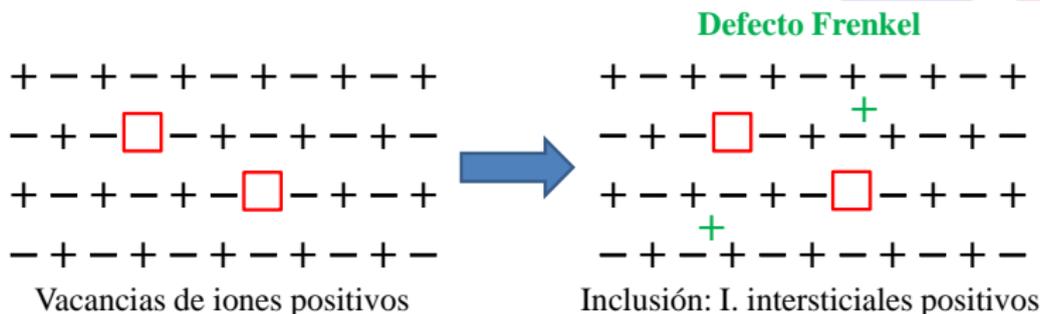
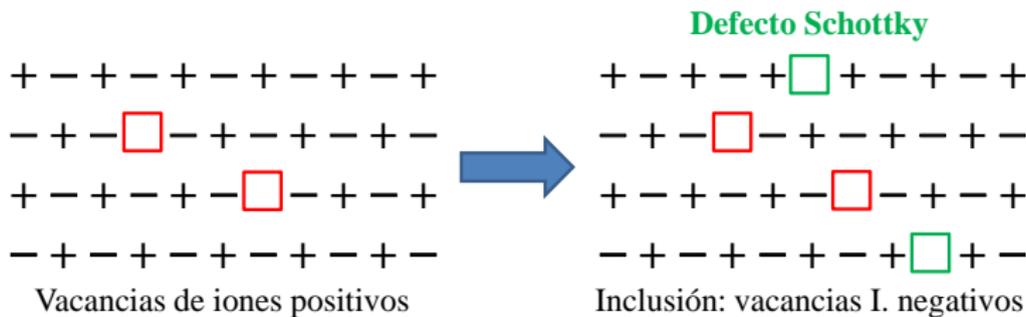
Además, de entre todos los n_j tipos de defectos posibles, aquel que posea el **mínimo** valor de ε_j será aquel más **abundante** en el cristal (n_j máximo).

Nota: en este análisis se consideran **independientes** los defectos puntuales posibles en el cristal.

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

En el caso más general, los n_j defectos no son independientes, siendo relacionados por constricciones entre ellos, tal como la **neutralidad de carga**, la cual se puede lograr por los siguientes mecanismos:



Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Independientemente del mecanismo de neutralidad de carga, se tiene que la energía libre debe ser minimizada bajo la siguiente restricción:

$$\sum q_j n_j = 0,$$

donde q_j es la carga del j -ésimo tipo de defecto:

$q_j = +e \rightarrow$ vacancia de un ión **negativo** o un ión **positivo** intersticial,

$q_j = -e \rightarrow$ vacancia de un ión **positivo** o un ión **negativo** intersticial.

Así, la energía libre de Gibbs queda como,

$$\begin{aligned} G &\rightarrow G + \lambda \sum q_j n_j \\ \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial n_j} &\rightarrow \frac{\partial G}{\partial n_j} + \lambda q_j \\ \therefore n_j &= N_j e^{-(\epsilon_j + \lambda q_j)/k_B T}, \end{aligned}$$

en donde λ se determina exigiendo que n_j obtenida satisfaga la restricción de neutralidad de carga.

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Como ya se comentó, el tipo de defecto con el menor ε_j será el defecto dominante en el cristal, lo cual ocurrirá para cada tipo de carga en el sistema (positiva o negativa):

$$n_+ = N_+ e^{-(\varepsilon_+ + \lambda e)/k_B T},$$

$$n_- = N_- e^{-(\varepsilon_- - \lambda e)/k_B T},$$

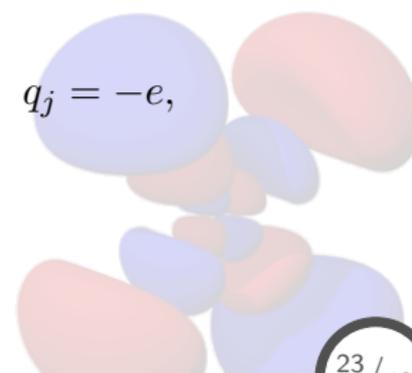
$$\forall \varepsilon_{\pm} = \min_{q_j = \pm e} (\varepsilon_j).$$

Como las densidades de todos los otros tipos de defecto satisfacen lo siguiente,

$$n_j \ll n_+ \quad \forall q_j = +e \quad \& \quad n_j \ll n_- \quad \forall q_j = -e,$$

la neutralidad de la carga requiere por tanto:

$$n_+ = n_-.$$



Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

Por tanto, tenemos dos condiciones que deben cumplir las densidades máximas de vacancias para cada carga:

$$n_{\pm} = N_{\pm} e^{-(\epsilon_{\pm} \pm \lambda e)/k_B T}$$

$$n_+ = n_-.$$

Relacionando ambas condiciones:

$$\begin{aligned} n_+ n_- &= N_+ N_- e^{-(\epsilon_+ + \epsilon_-)/k_B T} \\ \Rightarrow n_+^2 &= N_+ N_- e^{-(\epsilon_+ + \epsilon_-)/k_B T} \\ \therefore n_+ = n_- &= \sqrt{N_+ N_-} e^{-(\epsilon_+ + \epsilon_-)/2k_B T}, \end{aligned}$$

lo cual indica que la restricción de neutralidad **reduce** la concentración del defecto más **abundante**, e **incrementa** la concentración del más **abundante de carga opuesta**.

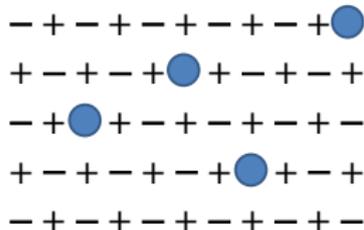
Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Centros de color

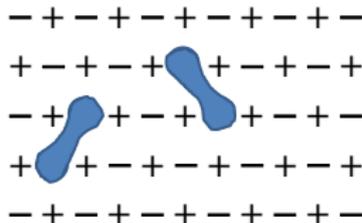
Centros de color

Son generados por vacancias de iones negativos, los cuales son balanceados con carga electrónica **localizada** en la vecindad del defecto puntual, y se puede considerar tal densidad como ligada a un potencial efectivo positivo.

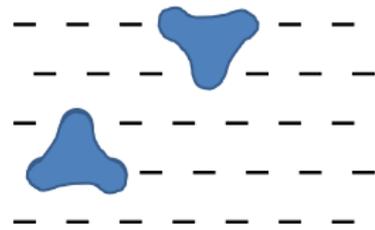
Centro F



Centro M



Centro R



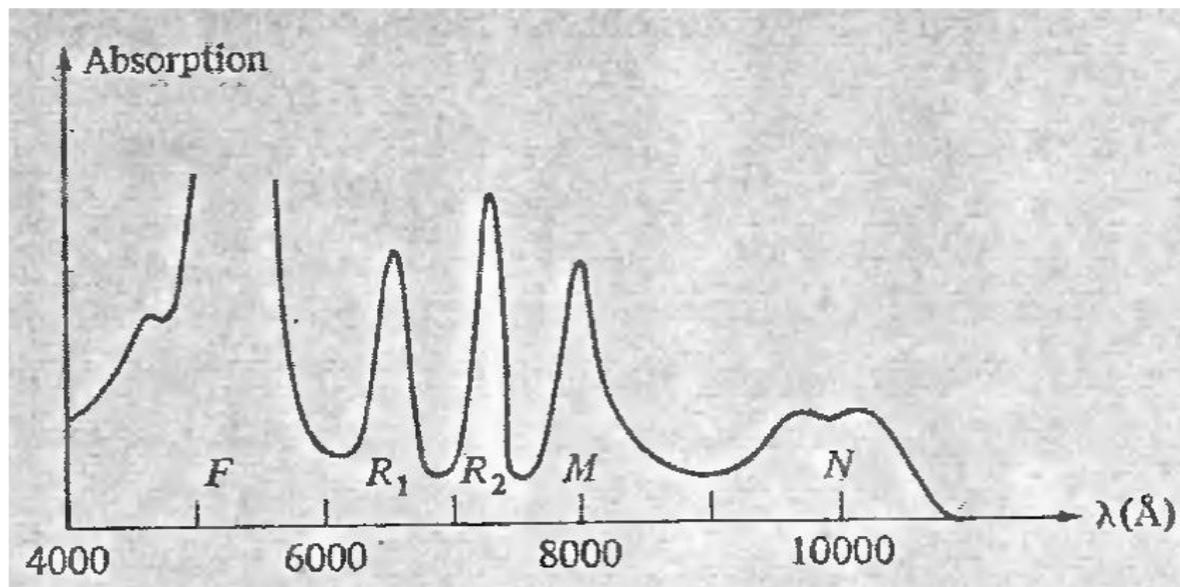
Dos vacancias vecinas enlazan dos electrones en el plano (100).

Tres vacancias vecinas enlazan tres electrones en el plano (111).

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Centros de color

Los centros de color son detectados por medio de **absorción óptica**, en donde la diferencia principal con la excitación producida por un átomo es el **linewidth**, el cual será más ancho para un centro de color.



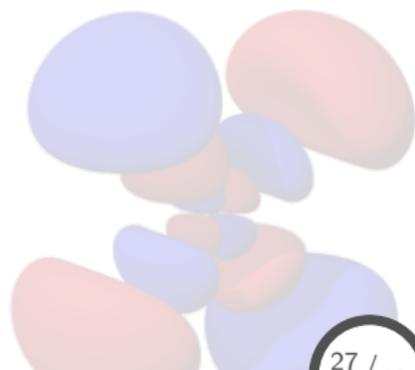
1. Defectos

1.1 Clasificación de defectos

1.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

1.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

1.4 Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano



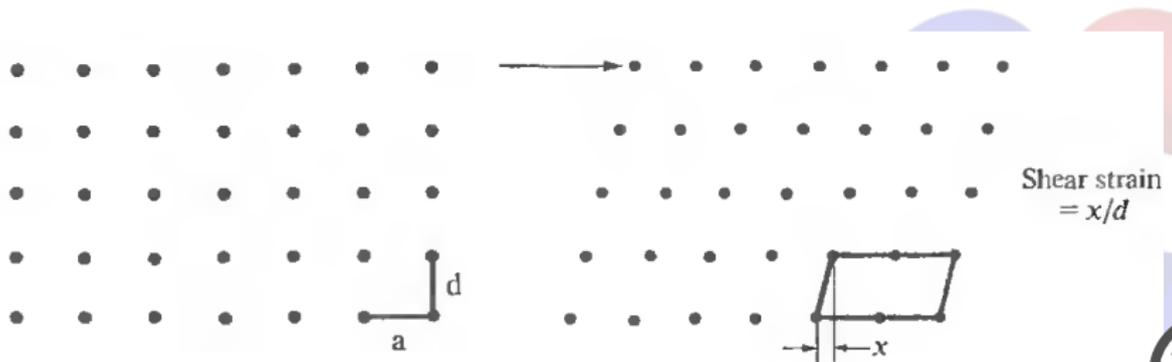
Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Deformaciones plásticas

Estimemos la fuerza necesaria para deformar **plásticamente** un cristal perfecto, considerando lo siguiente:

- un cristal como una familia de planos de red paralelos, separados una distancia d ,
- una **deformación cortante** en la cual cada plano es desplazado de manera paralela una distancia x con respecto al anterior, en una dirección \hat{n} específica,
- la ganancia de energía $u(x)$, para x pequeños, será del tipo:

$$u(x) \propto x^2, \quad \forall x = 0 \rightarrow \text{equilibrio.}$$



Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

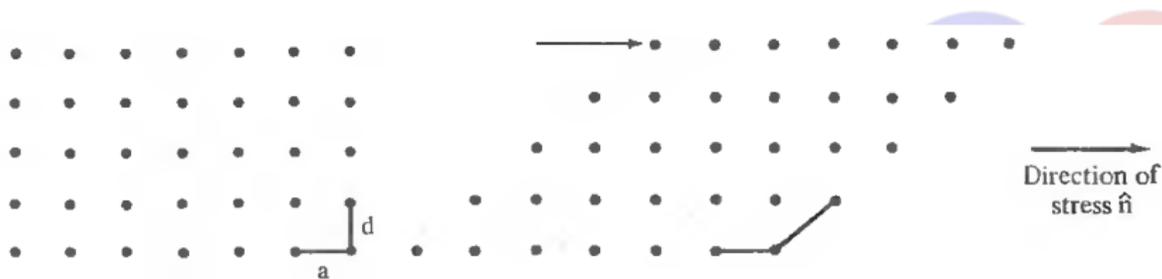
Deformaciones plásticas

En este caso, la expresión de la energía vendrá dada por:

$$u = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{d} \right)^2 G,$$

en donde G es del tamaño de una cte. elástica típica, del orden de $10^{11} - 10^{12}$ dynes/cm².

Si analizamos el caso cuando x es muy grande, del orden del parámetro de red del cristal ($\hat{n} \parallel \mathbf{a}$), tendremos:



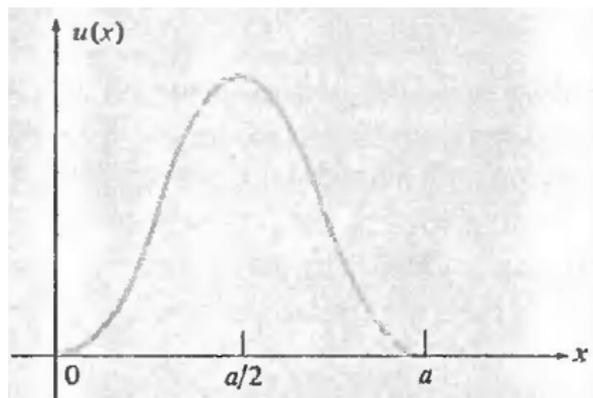
Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Esfuerzo cortante

Tal caso nos indicará que $u(x)$ será **periódica**:

$$u(x + a) = u(x),$$

y tal periodicidad se traduce en que la fuerza necesaria para mantener el desplazamiento x no crece indefinidamente.



esfuerzo cortante : fuerza $\sigma(x)$ por unidad de área del plano necesaria para mantener el desplazamiento x .

El esfuerzo cortante $\sigma(x)$ viene dado por,

$$\sigma = \frac{1}{NA} \frac{d}{dx}(Vu) = d \left(\frac{du}{dx} \right) \quad \forall \quad V = ANd,$$

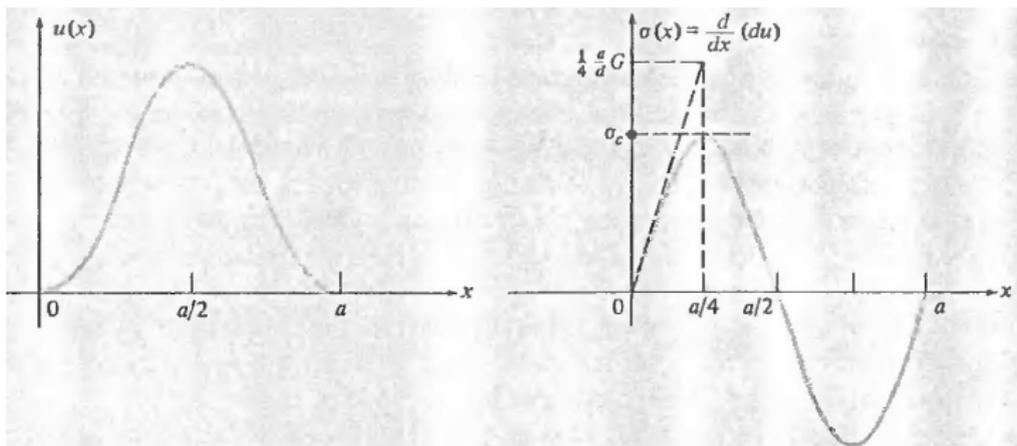
en donde se tienen en el vol. V N planos de área A .

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Esfuerzo cortante

El valor máximo de $\sigma(x)$ se encuentra entre 0 y $a/2$, el cual se estima extrapolando la región donde tiene comportamiento lineal ¹ hasta $a/4$:

$$\sigma_c \approx \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2} G \frac{x^2}{d} \right]_{a/4} = \frac{1}{4} \frac{a}{d} G \approx 10^{11} \text{ dynes/cm}^2.$$



En sistemas *single crystals* el estimado está muy por arriba de lo medido experimentalmente: 10^7 dynes/cm^2 .

¹sólo válida para $x \ll a$.

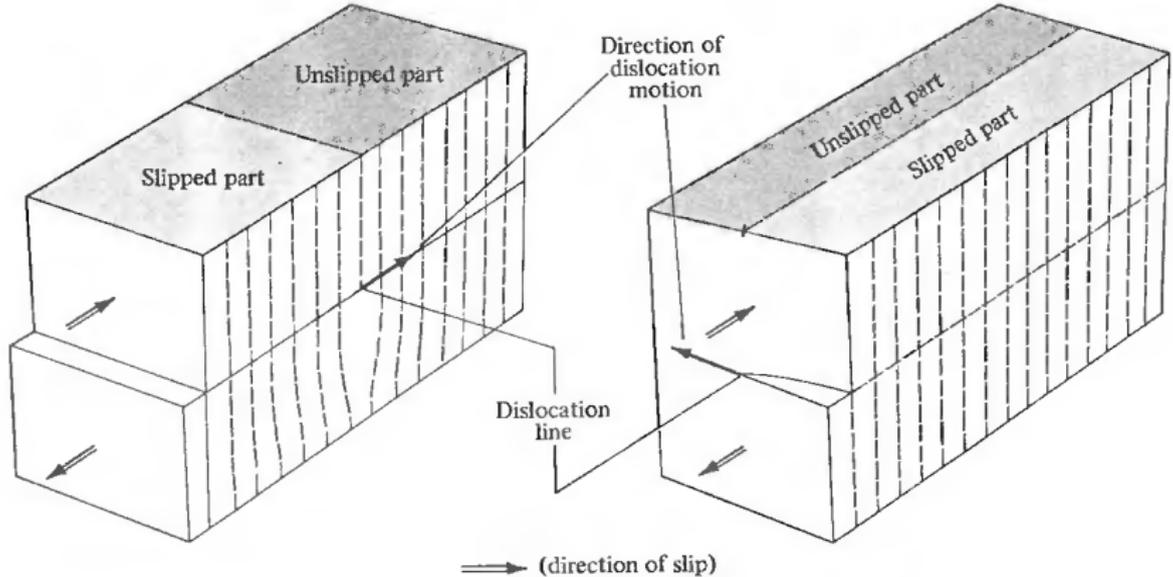
Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Dislocaciones

La diferencia del esfuerzo cortante crítico, σ_c , entre el modelo y el experimento, proviene de no tomar en cuenta los defectos de línea conocidos como **dislocaciones**:

dislocación de borde

dislocación helicoidal o de tornillo



Dislocación de borde

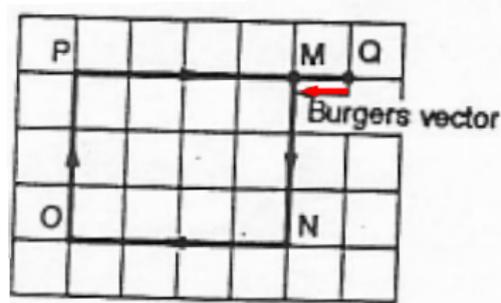
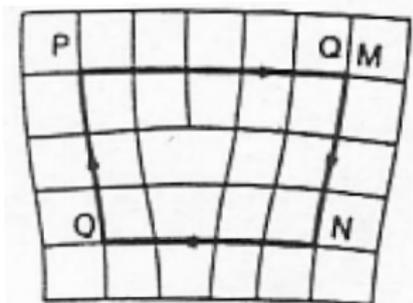
Dislocación de helicoidal

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Vector de Burgers

Una manera de describir una dislocación es mediante el **vector de Burgers**, cuyo definición es la siguiente:

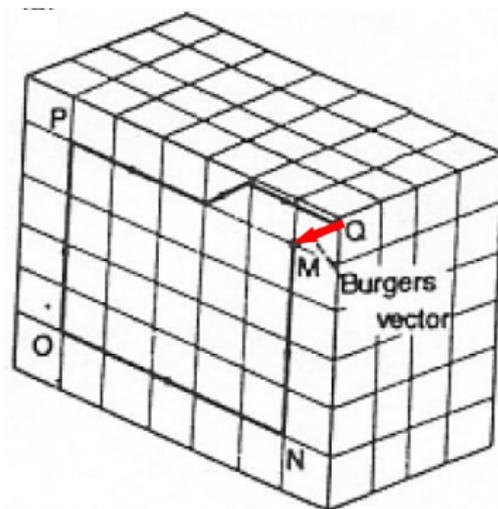
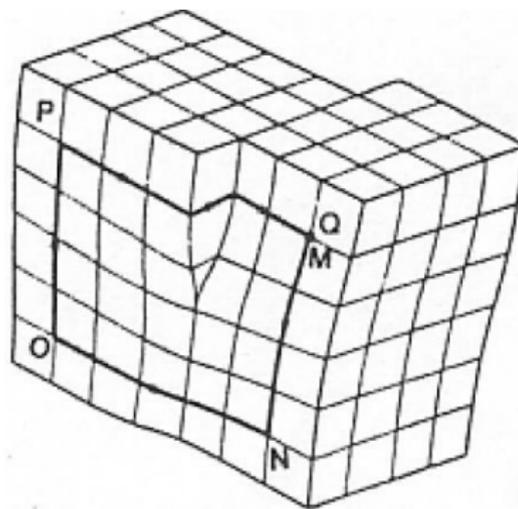
- se construye un camino **cerrado** mediante puntos de la red de Bravais, rodeando la línea de dislocación,
- se realiza la misma trayectoria (con los mismos vectores) en una región libre de defectos de línea,
- si el punto inicial y final en la región considerada perfecta no coinciden, entonces existe una **dislocación**,
- tal diferencia $\neq 0$, se le conoce como **vector de Burgers**.



Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Vector de Burgers

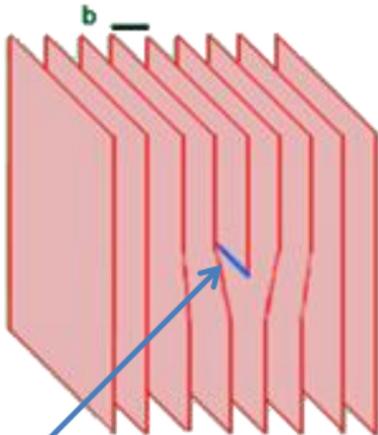
El mismo procedimiento se puede realizar con **dislocaciones helicoidales** o de **tornillo**,



Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Vector de Burgers

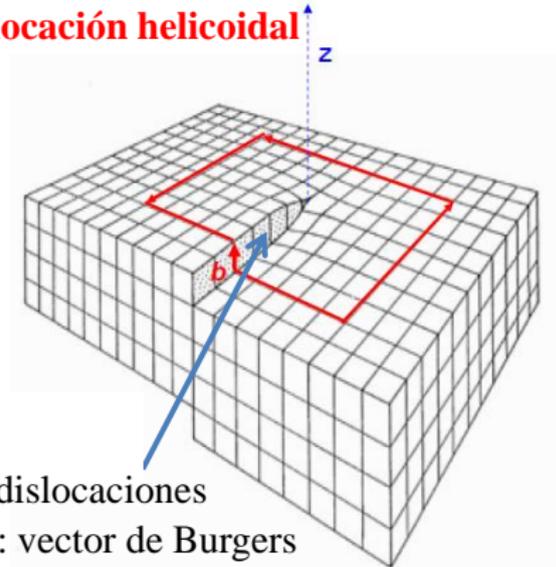
Dislocación de borde



Línea de dislocaciones

b: vector de Burgers

Dislocación helicoidal



Plano de dislocaciones

b: vector de Burgers

dislocación de borde : el vector de Burgers es **perpendicular** a la línea de dislocaciones,

dislocación helicoidal : el vector de Burgers es **paralelo** al plano de dislocaciones.

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

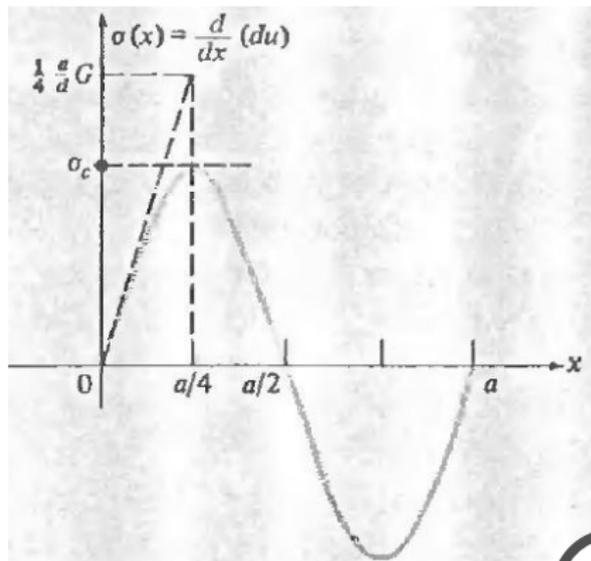
Fortaleza cristalina

La **fortaleza cristalina** de un material nos indica que tan resistente es a la **deformación plástica**.

Consideremos nuevamente el efecto de **deslizamiento** en un cristal, determinado por el esfuerzo cortante crítico: σ_c ,

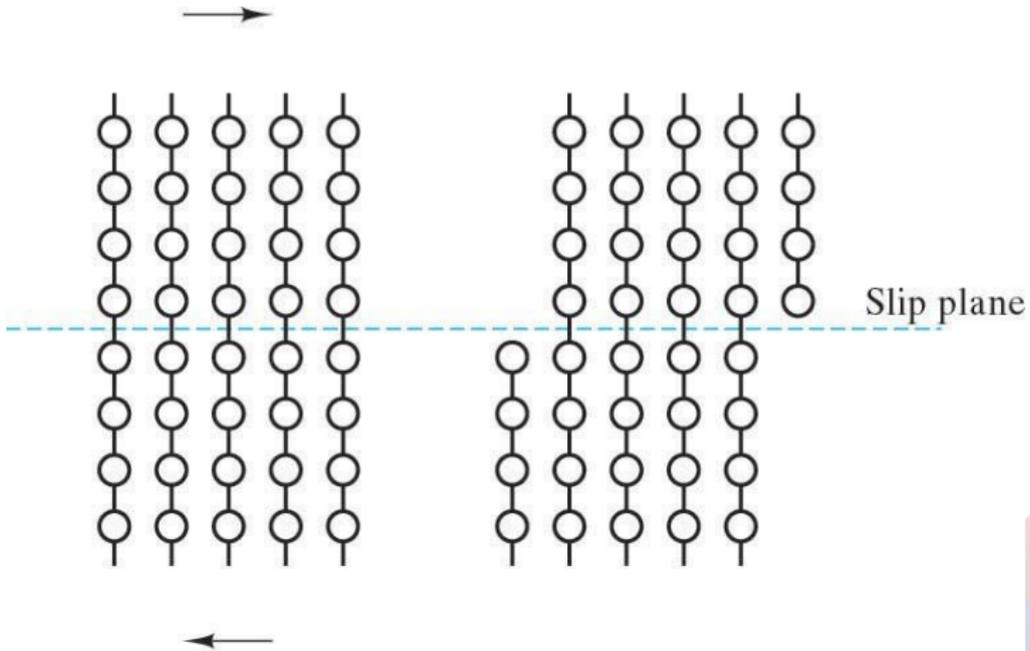
Diferencia modelo—experimento:
 10^4 dynes/cm² !!

Razón: presencia de **dislocaciones** y su propagación.



Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Fortaleza cristalina

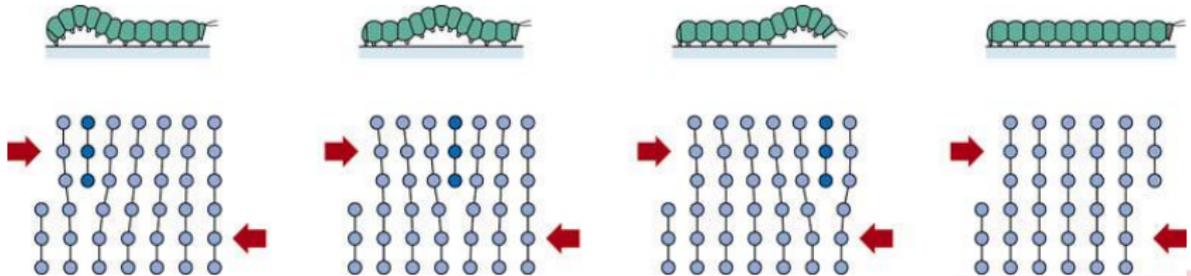


En un **crystal perfecto** se tiene que el efecto de deslizamiento se debe realizar rompiendo enlaces y restaurándolos de forma continua, obteniendo una gran **fortaleza cristalina** en el material.

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Fortaleza cristalina

En cambio, para un **crystal imperfecto**, el deslizamiento se da mediante la **propagación de dislocaciones**,



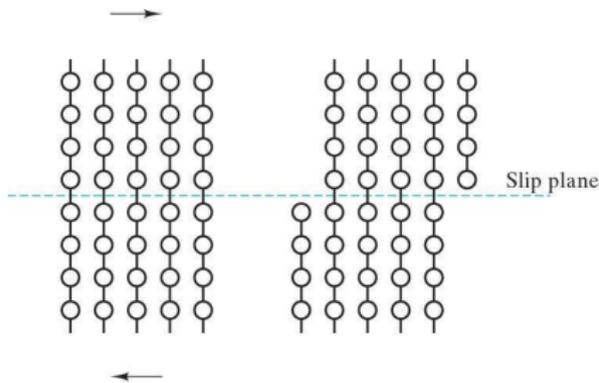
lo cual es energéticamente más favorable y menos costoso, induciendo el fenómeno de plasticidad y ductilidad en el material, reduciendo su fortaleza cristalina.

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Fortaleza cristalina

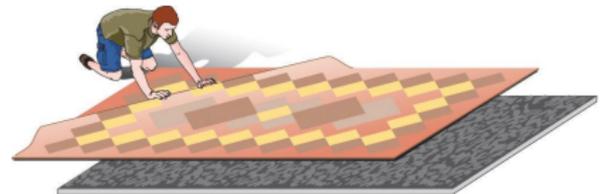
Existen dos diferentes condiciones para que un material posea una alta fortaleza cristalina

Cristal perfecto



por tanto, mientras mayor sea el número de defectos y dislocaciones, mayor será la fortaleza del material y su resistencia al deslizamiento de planos.

Enclavamiento de dislocaciones



(a) Dislocation

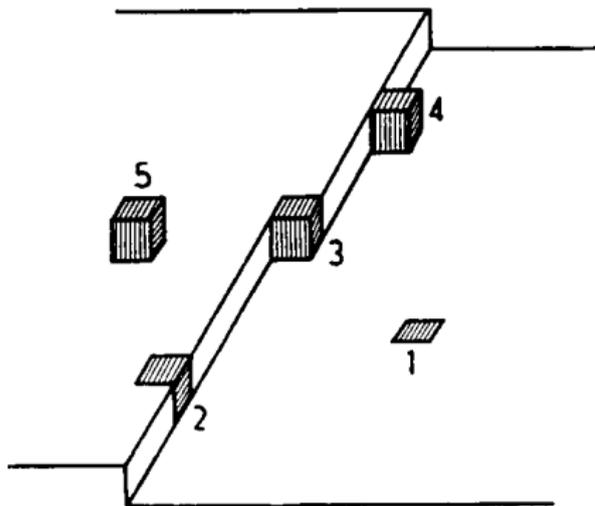


(b) Pinning

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Crecimiento cristalino

El crecimiento cristalino esta determinado por la superficie del sustrato/material sobre el cual se esta creciendo, y el número de enlaces sin saturar que contenga el sitio.



Posición	Enlaces saturados
en la cara (1)	5
en escalón (2)	4
en <i>kink</i> (3)	3
sobre escalón (4)	2
sobre cara (5)	1

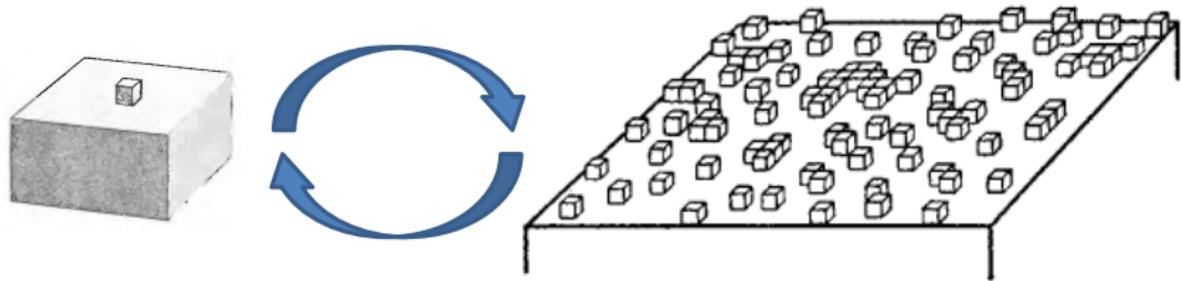
Por tanto, es energéticamente más favorable que un átomo se adsorba en un sitio con **alto número** de enlaces sin saturar, que en uno con bajo número.

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Crecimiento cristalino

Nucleación de capas

- Ocurre cuando se tiene una superficie **limpia** y **libre** de defectos en una atmósfera del mismo material.
- Cada átomo es absorbido/enlazado a la superficie **debilmente**.
- La razón de crecimiento del cristal es muy **lenta**.



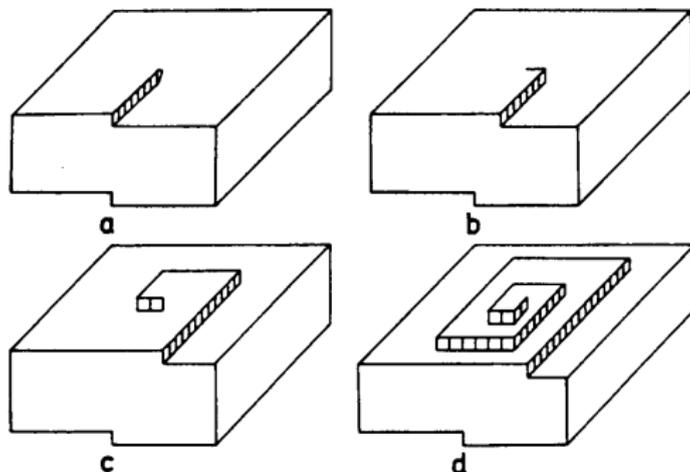
Este proceso se repite capa por capa, hasta obtener el cristal de las dimensiones deseadas.

Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Crecimiento cristalino

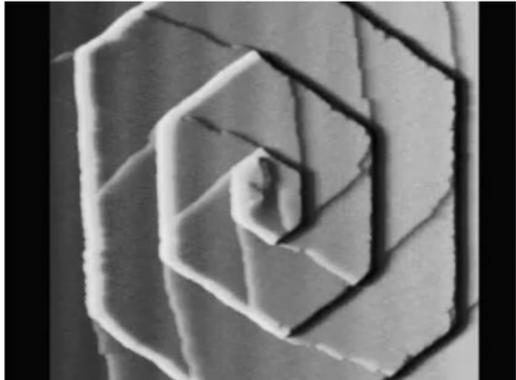
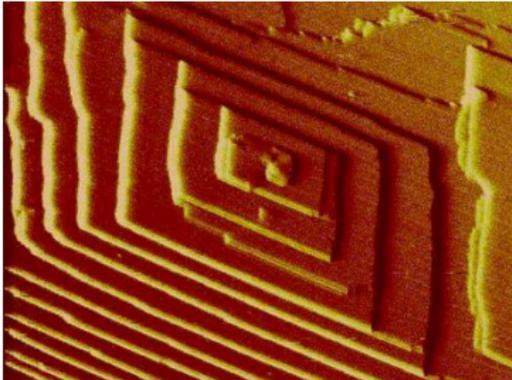
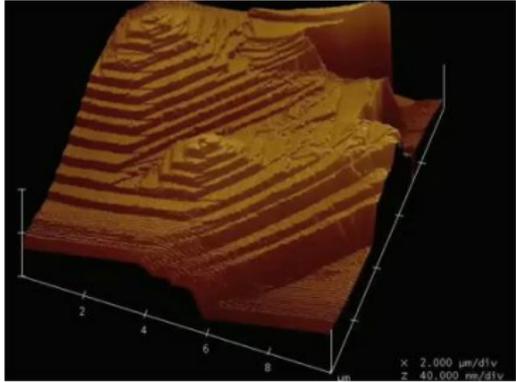
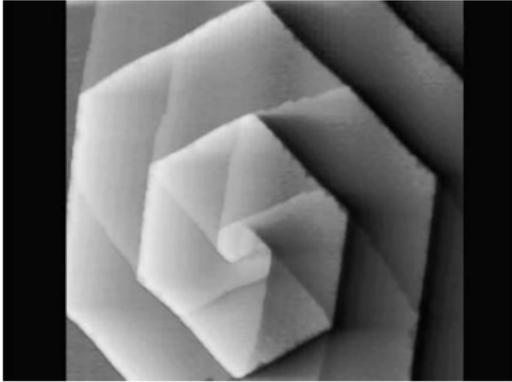
Crecimiento en presencia de una dislocación helicoidal

- La superficie presenta dislocaciones tipo **helicoidales**.
- Los átomos absorbidos son fuertemente atraídos a los sitios **kink** generados por la dislocación.
- No es necesario crecer capa por capa del cristal, ya que siempre habrá un plano de dislocación disponible, acelerando el crecimiento del cristal.



Def. de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento crist.

Crecimiento cristalino



Contenido: Tema 05

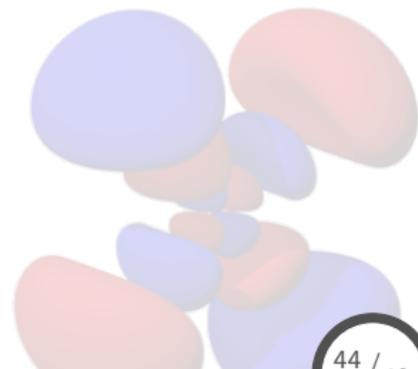
1. Defectos

1.1 Clasificación de defectos

1.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

1.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

1.4 Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano



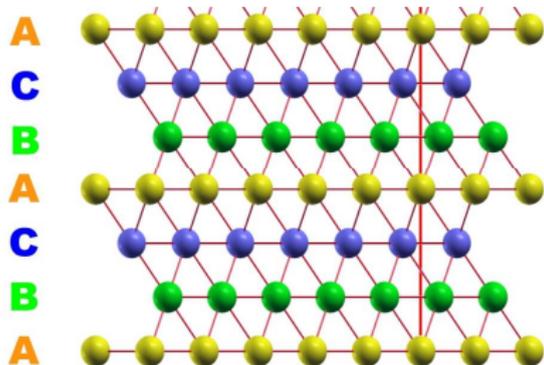
Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano

Imperfecciones de empaquetamiento

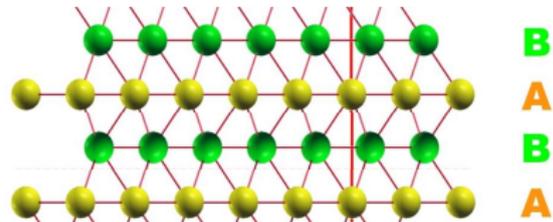
las **imperfecciones de empaquetamiento** ocurren cuando un plano pierde la periodicidad del cristal, y se dan de manera más común en:

fcc : ordenamiento **ABCABCABC** ... en la dirección (111),

hcp : ordenamiento **ABABAB**... en la dirección (001).



Estructura fcc con planos (111) sucesivos

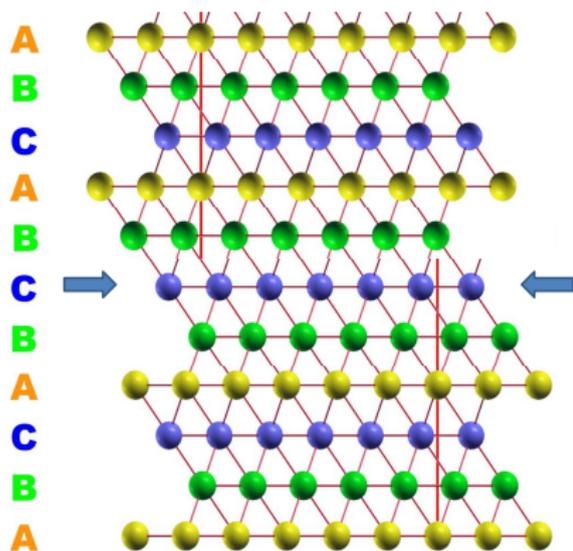


Estructura hcp con planos (001) sucesivos

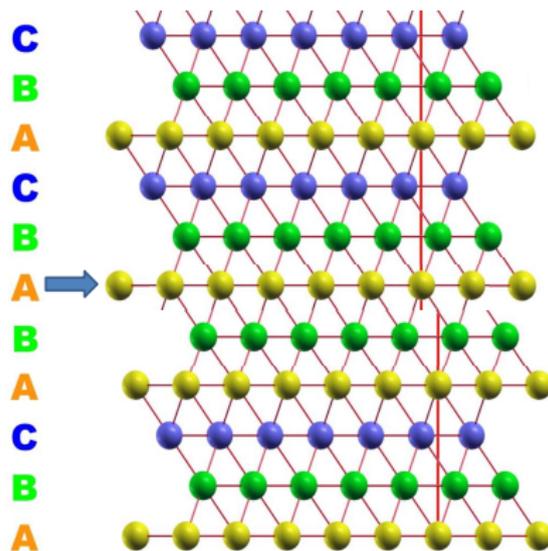
Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano

Tipos de imperfecciones de empaquetamiento

Dos de los casos más comunes en las imperfecciones de empaquetamiento es el son los de **twinning** y el conocido simplemente por **stacking fault**.



Proceso de "twinning"



Localización de "stacking fault"

Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano

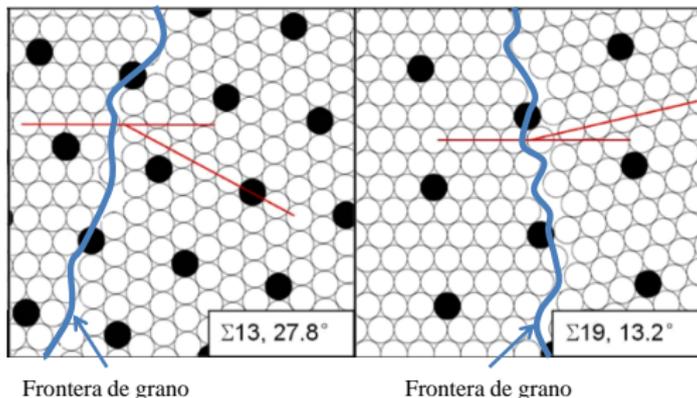
Fronteras de grano

frontera de grano

Unión de dos *single crystals* de diferente orientación a lo largo de una superficie plana común.

low-angle : cuando la diferencia en orientación de las diferentes fases es pequeña.

high-angle : cuando la diferencia en orientación de las diferentes fases es grande ($> 25^\circ$).



Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano

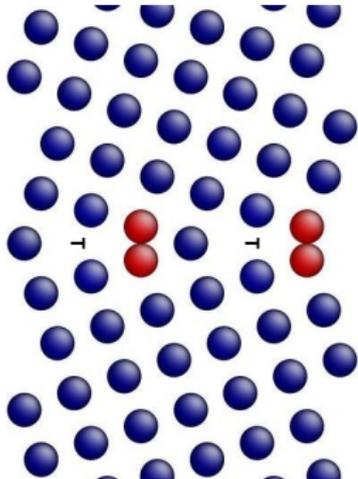
Fronteras de grano: ejemplos *low-angle*

Dentro de las fronteras **low-angle**, se tiene en general la siguiente clasificación,

tilt: se forma de una secuencia lineal de dislocaciones de borde,

twist: es formada de una secuencia de dislocaciones helicoidales.

Frontera tilt



Frontera twist

