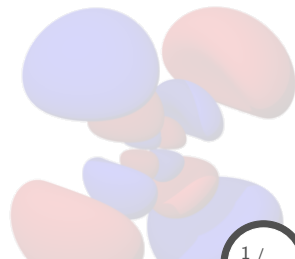


5. Defectos



Contenido: Tema 05

5. Defectos

5.1 Clasificación de defectos

5.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

5.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

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



Contenido: Tema 05

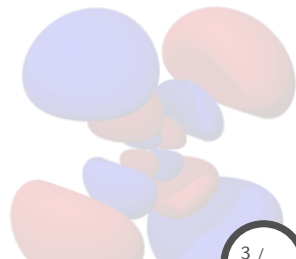
5. Defectos

5.1 Clasificación de defectos

5.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

5.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

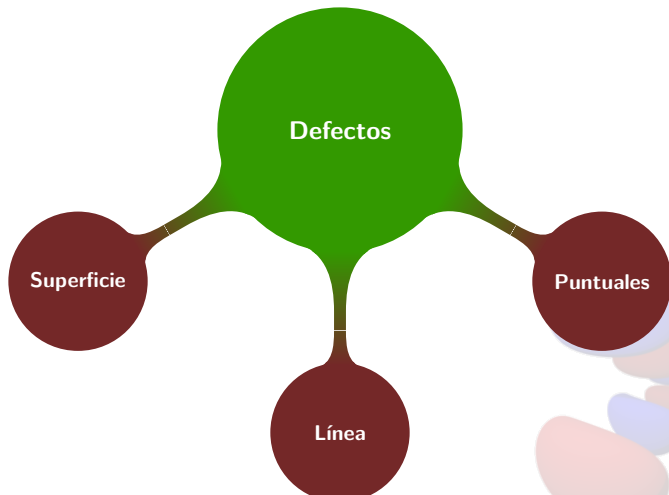
5.4 Defectos de superficie: imperfecciones de empaquetamiento y fronteras de grano



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**.

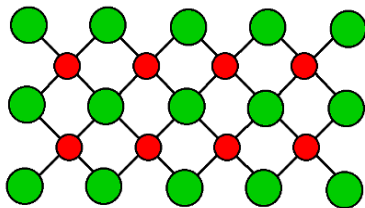


Clasificación de defectos

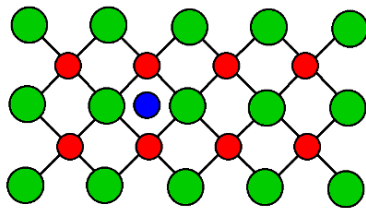
Defectos puntuales

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



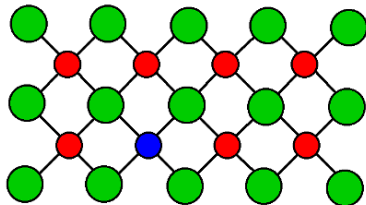
Impureza intersticial

Clasificación de defectos

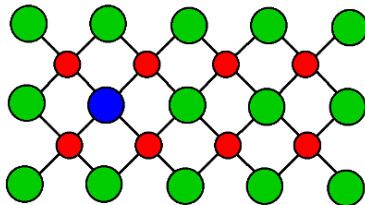
Defectos puntuales

Defectos substitucionales

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

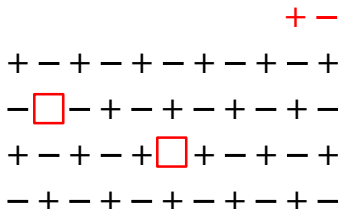
Defectos puntuales

Vacancias

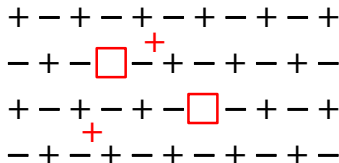
Son muy comunes en materiales en condiciones normales (ambiente) en equilibrio. Para sistemas **iónicos**, manteniendo la neutralidad del sistema, los casos más frecuentes son dos:

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



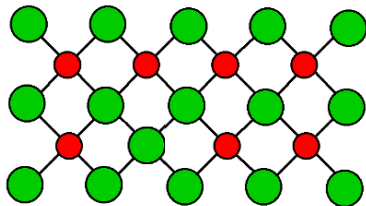
Defecto Frenkel

Clasificación de defectos

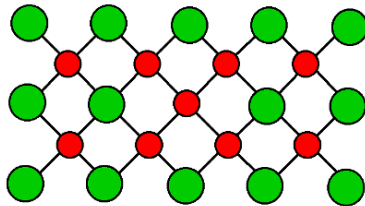
Defectos puntuales

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



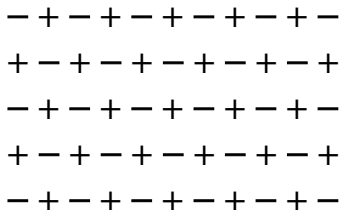
Defecto anti-sitio A_B

Clasificación de defectos

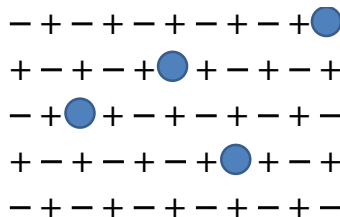
Defectos puntuales

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



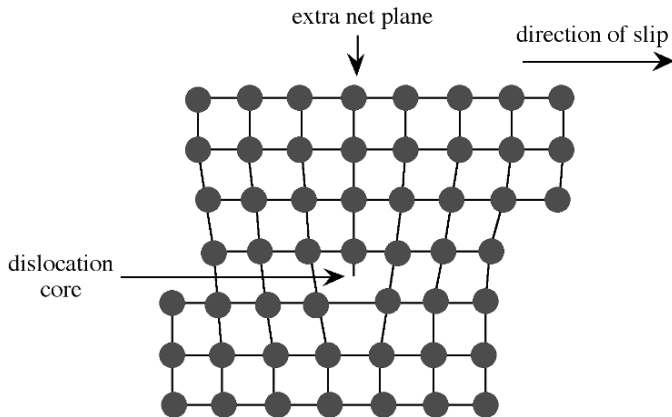
Cristal con centros de color

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.

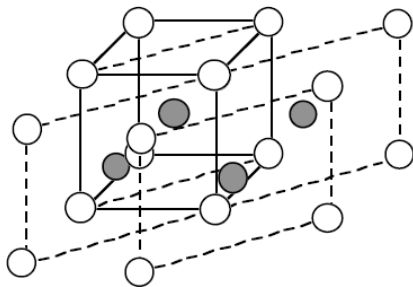


Clasificación de defectos

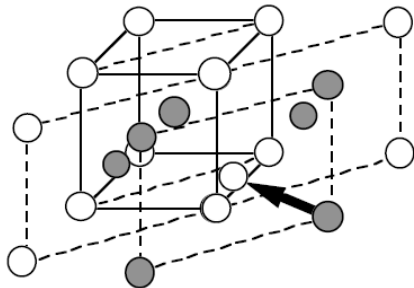
Defectos de superficie

Fallas de empaquetamiento

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



Planos $\{110\}$ estructura CcCs



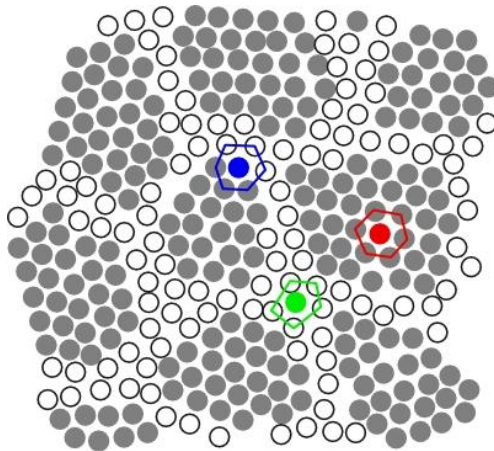
Frontera de antifase por $(1/2)\langle 110 \rangle$

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

5. Defectos

5.1 Clasificación de defectos

5.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

5.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

5.4 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 n iones, quedando **vacancias** en esos sitios, 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,

$$\begin{aligned}G &= U - TS + PV, \\ \therefore G(n) &= F_0(n) - TS^{conf}(n) + P(N+n)v_0.\end{aligned}$$

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

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

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

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

Evaluando la parte de entropía configuracional,

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

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

Para evaluar aplicamos **fórmula de Stirling**:

$$\ln X! \approx X (\ln X - 1) \quad \forall \quad X \gg 1,$$

por tanto, tenemos:

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

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 $\partial G / \partial n$,

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

Haciendo $\partial G / \partial n = 0$ para encontrar el valor de n que **minimiza** $G(n)$,
y por tanto, nos da el estado base,

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

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:

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

entonces de la expresión de la función de partición se puede calcular F_0 ,

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

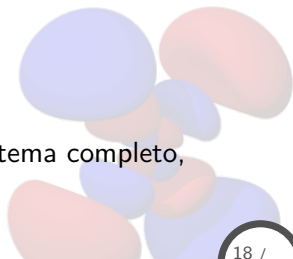
en donde U^{ar} corre en los eigenvalores de la parte armónica del Hamiltoniano.

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 ciertamente **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:

$n_j \rightarrow$ defectos puntuales del tipo j ,

$N_j \rightarrow$ num. de sitios posibles donde el defecto de tipo j puede ocurrir.

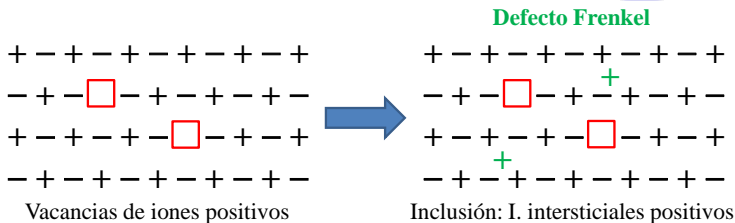
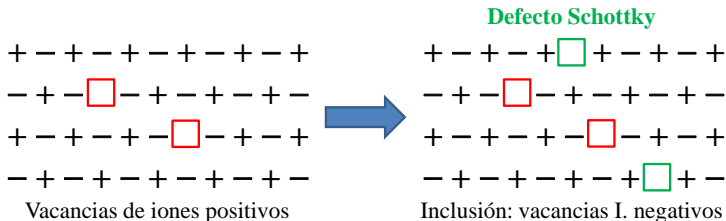
Además, de entre todos los n_j tipos de defectos posibles, aquel que posea el **mínimo** valor de ε_j será aquel más **abundante** en el cristal (n_j máximo).

Nota: en este análisis se consideran **independientes** los posibles defectos puntuales 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,

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

en donde λ se determina exigiendo que la 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):

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

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

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

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

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

la **neutralidad de la carga**, requiere por tanto, que se debe cumplir:

$$n_+ = n_-.$$

Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Consideraciones termodinámicas generales

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

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

$$n_{+} = n_{-}.$$

Relacionando ambas condiciones:

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

$$\Rightarrow n_{+}^2 = N_{+} N_{-} e^{-(\varepsilon_{+} + \varepsilon_{-})/k_B T},$$

$$\therefore n_{+} = n_{-} = \sqrt{N_{+} N_{-}} e^{-(\varepsilon_{+} + \varepsilon_{-})/2k_B T},$$

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**, tendiendo ambos al promedio geométrico de las densidades (en ausencia de restricciones).

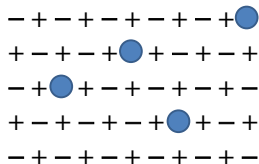
Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

Centros de color

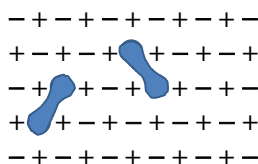
Centros de color

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**.

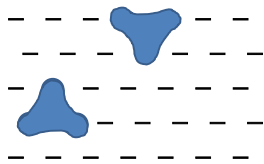
Centro F



Centro M



Centro R



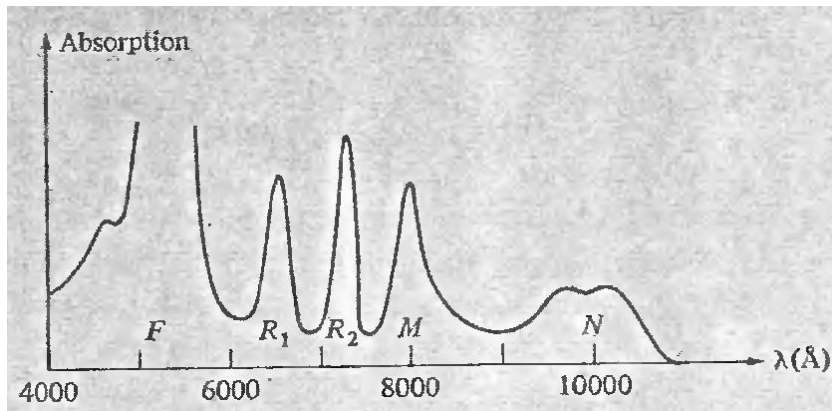
Dos vacancias vecinas enlazan dos electrones en el plano (100).

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.



Contenido: Tema 05

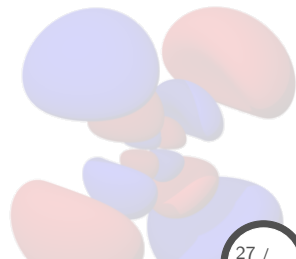
5. Defectos

5.1 Clasificación de defectos

5.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

5.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

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



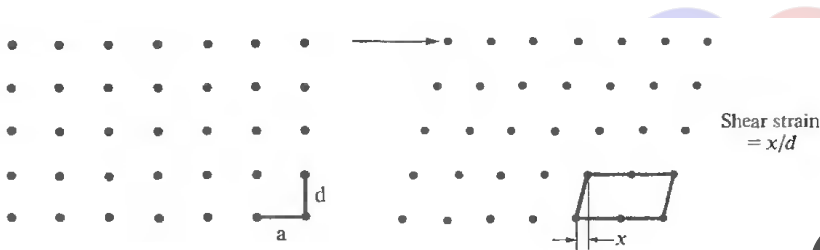
Defectos de línea

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** es la cual cada plano es desplazado de manera paralela una distancia x con respecto al plano inferior, en una dirección \hat{n} específica.
- La ganancia de energía $u(x)$, para x pequeños, será del tipo:

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



Defectos de línea

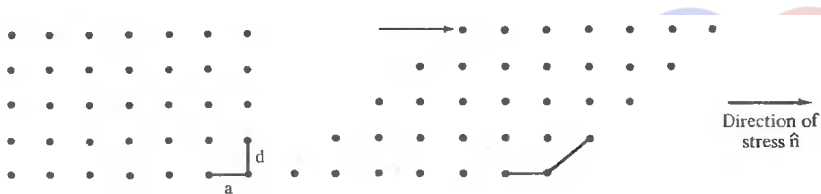
Deformaciones plásticas

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, con $\hat{n} \parallel \mathbf{a}$, tendremos:



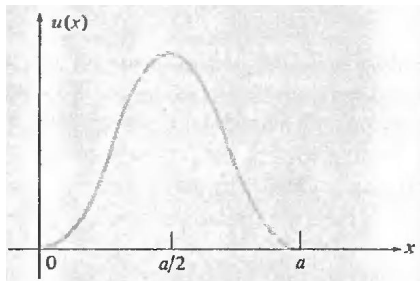
Defectos de línea

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,

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

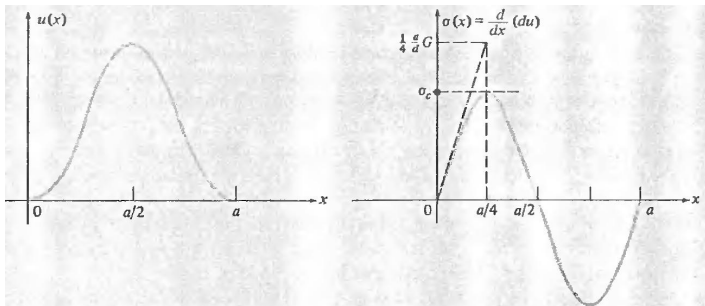
en donde se tienen N planos de área A en el volumen V .

Defectos de línea

Esfuerzo cortante

El valor **máximo** de $\sigma(x)$ se encuentra $0 \leq x \leq a/2$, el cual se estima extrapolando la región donde tiene comportamiento lineal¹ hasta $a/4$:

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



Comparando con sistemas *single crystals*, el estimado se encuentra muy por arriba de lo medido experimentalmente: 10^7 dynes/cm².

¹aprox. sólo válida para $x \ll a$.

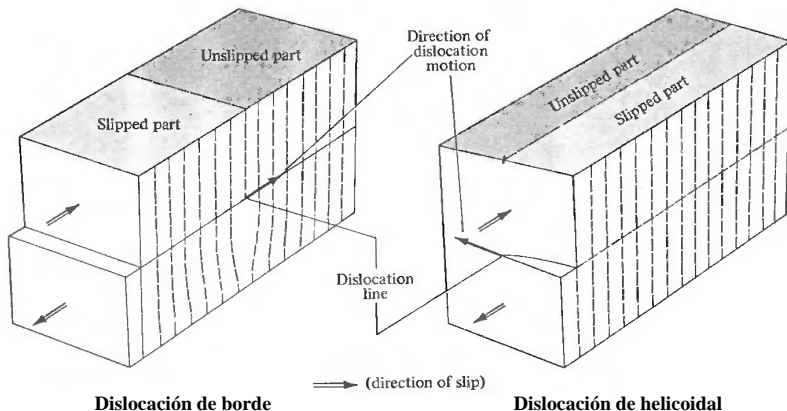
Defectos de línea

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

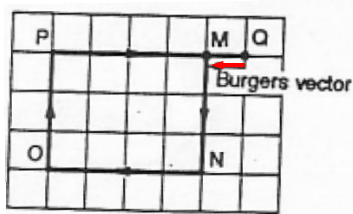
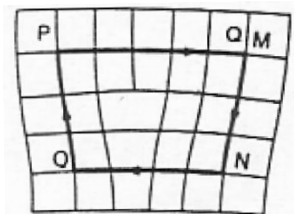


Defectos de línea

Vector de Burgers

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

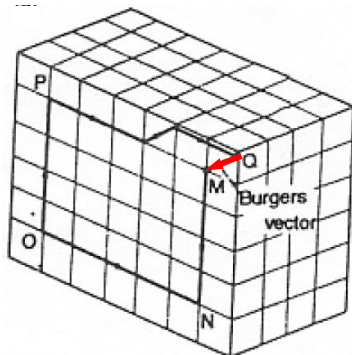
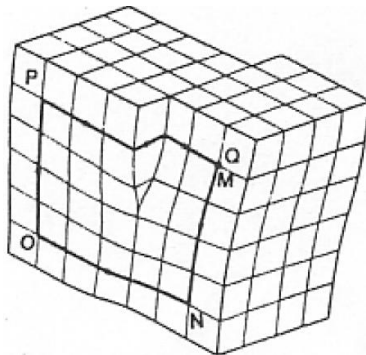
- Se construye un camino **cerrado** mediante puntos de la red de Bravais, rodeando la línea de dislocación.
- Se realiza la misma trayectoria (con los mismos vectores) en una región libre de defectos de línea.
- Si el punto inicial y final en la región considerada perfecta no coinciden, entonces existe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



Defectos de línea

Vector de Burgers

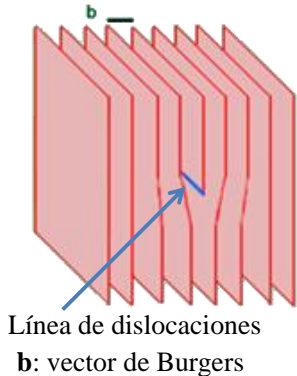
El mismo procedimiento se puede realizar con **dislocaciones helicoidales** o de **tornillo**.



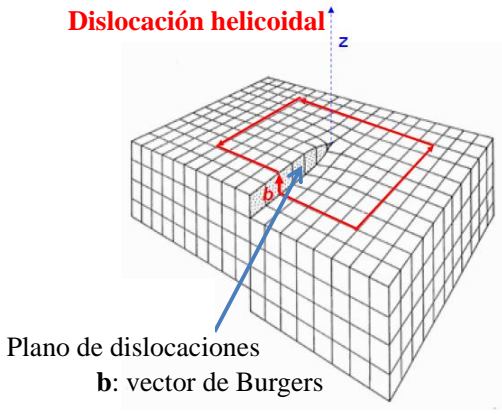
Defectos de línea

Vector de Burgers

Dislocación de borde



Dislocación helicoidal



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.

Defectos de línea

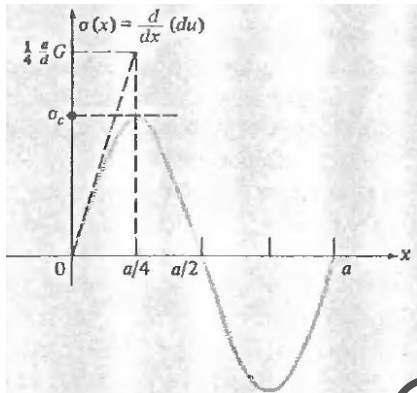
Fortaleza cristalina

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 ,

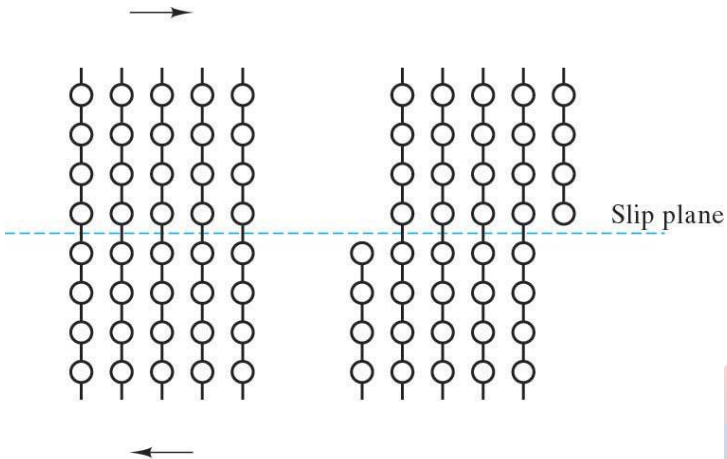
Diferencia modelo—experimento:
 10^4 dynes/cm² !!

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



Defectos de línea

Fortaleza cristalina

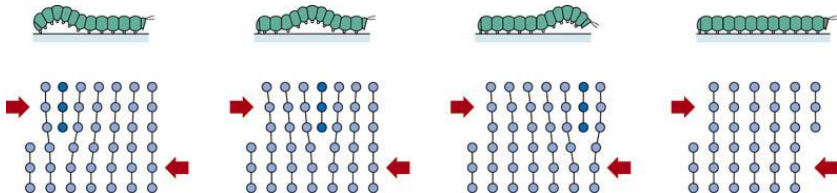


En un **crystal perfecto** se tiene que el efecto de deslizamiento se debe realizar rompiendo enlaces y restaurándolos de forma continua, obteniendo una gran **fortaleza cristalina** en el material.

Defectos de línea

Fortaleza cristalina

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



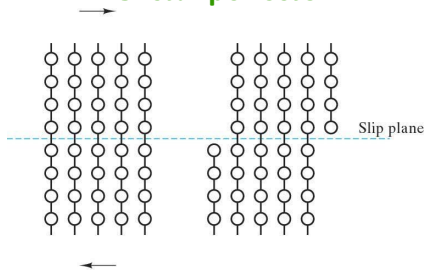
lo cual es energéticamente más favorable y menos costoso, induciendo el fenómeno de **plasticidad** y **ductilidad** en el material, reduciendo su fortaleza cristalina.

Defectos de línea

Fortaleza cristalina

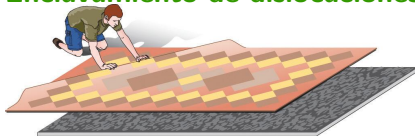
Existen dos diferentes condiciones para que un material posea una alta fortaleza cristalina:

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

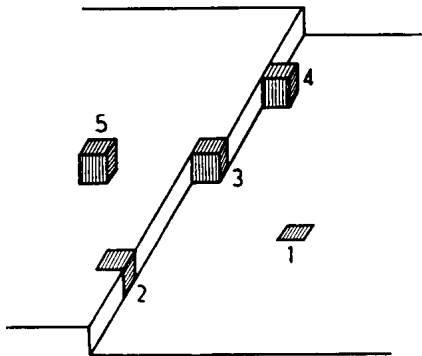


(b) Pinning

Defectos de línea

Crecimiento cristalino

El **crecimiento cristalino** está determinado por la superficie del sustrato/material sobre el cual se esta creciendo, así como del 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

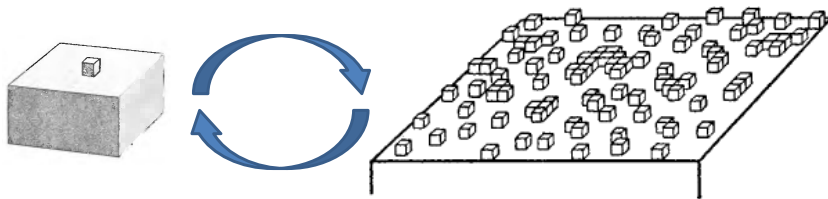
Con lo cual es energéticamente más favorable que un átomo se adsorba en un sitio con **alto número** de enlaces sin saturar, que en uno con bajo número.

Defectos de línea

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**.



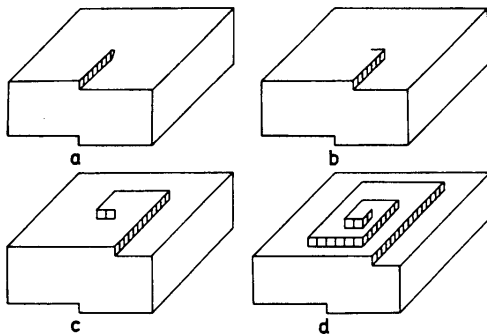
Este proceso se repite capa por capa, hasta obtener el cristal de las dimensiones deseadas.

Defectos de línea

Crecimiento cristalino

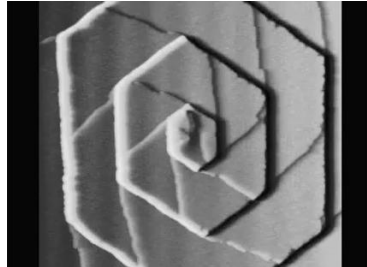
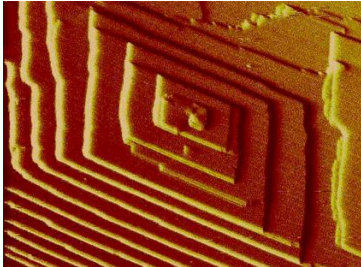
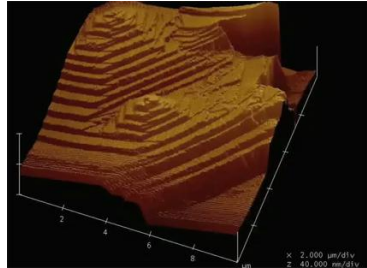
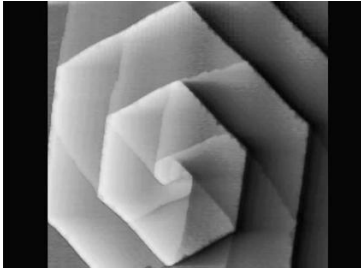
Crecimiento en presencia de una dislocación helicoidal

- 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.



Defectos de línea

Crecimiento cristalino



Contenido: Tema 05

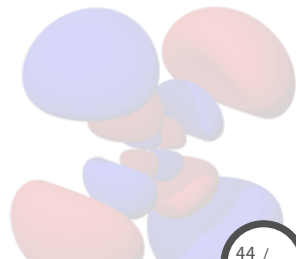
5. Defectos

5.1 Clasificación de defectos

5.2 Defectos puntuales: propiedades termodinámicas

5.3 Defectos de línea: dislocaciones, fortaleza y crecimiento cristalino

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



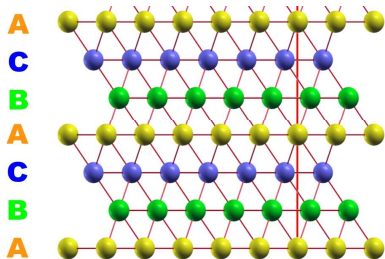
Defectos de superficie

Imperfecciones de empaquetamiento

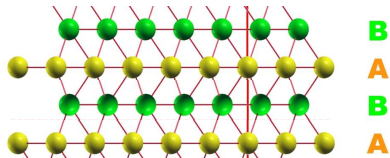
las **imperfecciones de empaquetamiento** ocurren cuando un plano pierde la periodicidad del cristal, y se dan de manera común en casos como por ejemplo:

fcc: ordenamiento **A****B****C****A****B****C**... en la dirección (111),

hcp: ordenamiento **A****B****A** **B**... en la dirección (001).



Estructura fcc con planos (111) sucesivos

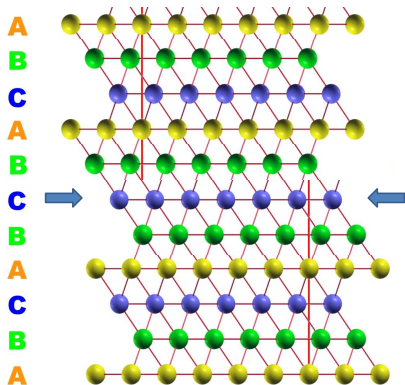


Estructura hcp con planos (001) sucesivos

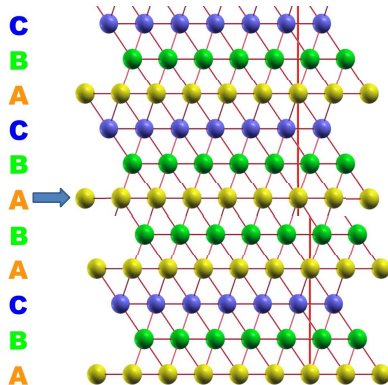
Defectos de superficie

Tipos de imperfecciones de empaquetamiento

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



Proceso de "twinning"



Localización de "stacking fault"

Defectos de superficie

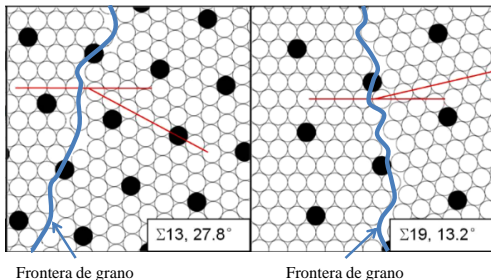
Fronteras de grano

frontera de grano

Se define como la unión de dos *single crystals* de diferente orientación a lo largo de una superficie plana común entre ellos.

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

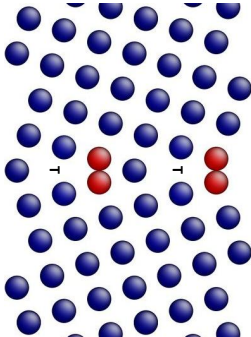
Fronteras de grano: ejemplos *low-angle*

Dentro de las fronteras **low-angle**, se tiene 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

