

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

TERCER CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Las Imperfecciones Cristalinas y su Importancia
en la Física del Estado Sólido

Prof. Dr. André Guinier
(Faculté des Sciences d'Orsay, Francia)

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

1967

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

TERCER CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

LAS IMPERFECCIONES CRISTALINAS Y SU IMPORTANCIA EN LA
FISICA DEL ESTADO SOLIDO

Prof. Dr. André Guinier
(Faculté des Sciences d'Orsay, Francia)

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1967

CAPITULO I

DISCUSION GENERAL ACERCA DE LA ESTRUCTURA ATOMICA DE LOS SOLIDOS

El objeto de la Física del Estado Sólido es entender el mecanismo de los fenómenos físicos observados en sólidos para mejorar el uso que se hace de los materiales en ese estado y también para descubrir nuevos materiales.

Para el progreso de esta ciencia es básico el conocimiento de la estructura de los sólidos en la escala atómica. Este conocimiento consiste de dos elementos: 1) "la estructura atómica", es decir la descripción geométrica de la distribución relativa de los átomos; 2) "la estructura electrónica de los átomos", es decir los niveles de energía de los electrones en el estado fundamental o la distribución de los electrones en el espacio de los impulsos.

Ambos elementos son igualmente importantes para dar cuenta de las distintas propiedades de los sólidos. Pero nos restringiremos aquí a la primera parte del problema general; intentaremos "ver" la posición de los átomos.

Este problema puede a su vez subdividirse en dos:

1 - El primer dominio de investigaciones de una estructura atómica es la cristalografía clásica, la cual se ocupa de la determinación de la estructura de los cristales; esto es, de la determinación de las posiciones de un dado número de átomos conocidos en la celda de un cristal. Progresos recientes de las técnicas experimentales (el difractor automático, modernas computadoras, etc.) y de la teoría (métodos para la determinación de la fase) han permitido el estudio de cristales extremadamente complejos tales como las proteínas, con muchos átomos en su celda elemental. Esto ha constituido una gran ayuda para el químico pero muy poco ha contribuido en lo que concierne al físico del estado sólido.

Evidentemente, un metalurgista debe conocer que el aluminio cristaliza en una red cúbica de caras centradas con un parámetro $a=4,04 \text{ \AA}$; el físico que estudia los semiconductores debe conocer la estructura cristalina del silicio. Sin embargo, esos datos solamente no dan ninguna clave para el entendimiento de las propiedades mecánicas del aluminio o de las propiedades eléctricas del silicio.

Otro elemento debe ser introducido en los estudios estructurales, y éste es,

2) Las imperfecciones cristalinas, las cuales pueden ser el factor determinante de las propiedades físicas del sólido. Por esta razón el principal interés del físico es estudiar la estructura de las imperfecciones cristalinas. Este problema será el objeto principal de este curso.

Existen muchos tipos de imperfecciones cristalinas que tienen efectos muy diferentes. Citemos unos pocos ejemplos que conciernen a una amplia variedad de materiales sólidos: la resistencia mecánica de los metales sería mucho mayor si los cristales metálicos fueran perfectos, pero la presencia de dislocaciones reduce el límite plástico a aproximadamente una centésima de su valor teórico; por otro lado, las tensiones internas del acero templado o las heterogeneidades de aleaciones de aluminio envejecidas incrementan su dureza; la agitación térmica de los átomos gobierna las propiedades térmicas del material; la velocidad de difusión de un metal en otro y la velocidad de reacción en el estado sólido depende del número de sitios vacantes en la red. Existen también efectos en el estado electrónico de los átomos los que determinan las propiedades eléctricas de los semiconductores; pero como ya se ha dicho al principio, no consideraremos esta clase de defectos.

Es evidente que el estudio de las imperfecciones estructurales es mucho más difícil que el estudio de la estructura perfecta de los cristales. Un cristal perfecto está definido por un pequeño número de parámetros. Si es simple, por ejemplo basta conocer la longitud de las aristas de una celda del cristal cúbico. Pero en cuanto los átomos están desplazados de sus posiciones ideales, toda su coordinación debe ser especificada o, más exactamente, sólo puede fijarse el valor estadístico de los desplazamientos. Por otro lado, como las distancias interatómicas son del orden de $1 \text{ \AA}$, desplazamientos de unas pocas centésimas de $\text{\AA}$ pueden ser importantes y esto da una idea del poder de resolución que se requiere del instrumento de observación.

En realidad los defectos cristalinos han sido, al principio, postulados por los teóricos para explicar las propiedades macroscópicas; por ejemplo, el bajo valor de la resistencia mecánica de un cristal metálico. De esta manera se ha imaginado la dislocación - un medio plano de átomos que falta - mucho antes que este tipo de defecto haya sido observado. Esto condujo a que durante los años comprendidos entre 1935 y 1950 existiera un divorcio total entre la física de los metales, en la que se hacían especulaciones acerca de los efectos de las dislocaciones, y la metalurgia que estudiaba empíricamente la plasticidad de los metales sin considerar demasiado seriamente esas misteriosas dislocaciones de cuya existencia no se tenían evidencias experimentales. Pero cuando estas evidencias, mas o menos directas, empezaron a apare-

cer, la situación fué cambiando progresivamente. Finalmente, las líneas de dislocaciones han sido vistas en micrográficas electrónicas y se filmaron sus movimientos. Lo más notable, es que las hipótesis y las predicciones teóricas han sido en muchos casos, ampliamente confirmadas. Con ésto, la teoría de los metales está ahora basada sobre principios sólidos y discutiremos en una de las siguientes clases el grado de certeza de los hechos experimentales que la teoría ha usado como nuevos puntos de partida.

Esta situación favorable no se presenta en general en todos los dominios de la física del estado sólido. Existen otros defectos tales como vacancias aisladas o intersticiales que aún no han podido verse directamente por lo que las teorías de la recuperación de los metales irradiados contienen aún muchas hipótesis inverificables y no han alcanzado una forma definida.

Se ve así que las imperfecciones cristalinas y su estudio experimental son de fundamental importancia para el progreso de la física del estado sólido. Nosotros no pretendemos dar en estas conferencias una revisión de las relaciones entre las propiedades macroscópicas y los defectos de estructura en escala atómica ya que esto representa una gran proporción de todo el campo de la física del estado sólido. Sin embargo, discutiremos la evidencia básica experimental de las diferentes categorías de defectos a las que descubriremos sumariamente resumiendo sus principales características.

Las experiencias más interesantes son aquellas que dan una visión directa de las estructuras de los defectos y pondremos énfasis en ellas aunque métodos más sensibles están a nuestra disposición; por ejemplo, las medidas de resistividad eléctrica son muy rápidas, fáciles y sensibles, pero ellas no pueden interpretarse sin un modelo, a menudo arbitrario, del defecto en estudio.

Estamos pues interesados en obtener una verdadera imagen de la estructura real que dé las posiciones de los átomos. Esto requiere como hemos visto, un poder de resolución del orden de $1 \text{ \AA}$ o mejor.

Una regla muy general en óptica es que el poder de resolución de un instrumento está limitado por la longitud de onda de la radiación usada. Por lo tanto, una condición necesaria para "ver" los átomos es emplear una radiación de corta longitud de onda.

Para radiaciones electromagnéticas, los rayos X tienen una longitud de onda conveniente y, afortunadamente, ellos se producen con mucha facilidad registrándose también fácilmente en el rango de longitudes de onda, comprendido entre $0,5-1,5 \text{ \AA}$. Ellos se presentan así como una herramienta muy valiosa para la exploración de las estructuras atómicas. Además de los rayos X, pueden usarse otras radiaciones de diferente naturaleza porque ellas tienen también una longitud de onda del orden de magnitud requerido: electro-

nes ($\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ para un voltaje de 50.000 volts) y neutrones en el rango de energía térmica (λ del orden de $1 \text{ \AA}$).

Ahora bien, nosotros sabemos que es teóricamente posible usar esas radiaciones. Esto no significa sin embargo, que exista un instrumento que pueda efectivamente hacer uso de su poder de resolución teórico. En realidad, ningún microscopio puede construirse con los rayos X o con los neutrones, pues esas radiaciones no pueden ser deflectadas o reflejadas, como la luz a través de lentes o espejos. Pero lentes (y espejos) existen para los electrones y pueden encontrarse comercialmente excelentes microscopios electrónicos; en los mejores que se han construido, pudo alcanzarse un poder de resolución de $4,5 \text{ \AA}$. Esto es exactamente el diámetro del átomo más grande (Rb). El microscopio iónico de E. Mueller tiene una mejor resolución, y con él se obtuvieron imágenes en las que los átomos individuales aparecen claramente.

Afortunadamente, además de las técnicas que conducen a imágenes existe otra posibilidad a nuestra disposición; el fenómeno de difracción.

Cuando un haz de radiación incide en una dada muestra, cada uno de los átomos que la componen se convierte en una fuente que emite, en todas direcciones, radiación de la misma longitud de onda que la radiación incidente. Las ondas emitidas por cada uno de los átomos interfieren con las emitidas por los otros, dando lugar a haces difractados cuyas intensidades varían dependiendo del ángulo que éstos forman con la dirección del haz primario. Por otra parte, la intensidad de esos haces difractados es función de la intensidad con que los átomos actúan como fuente difractante (lo que a su vez depende de la naturaleza de esos átomos), y de la posición que cada uno de ellos ocupe respecto de los demás.

Resulta así concebible que el conocimiento de la distribución de intensidades difractadas en todo el espacio puede conducir a la determinación de las estructuras cristalinas. El mismo método puede también usarse con cristales conteniendo imperfecciones. Pero no es una tarea fácil deducir la estructura atómica exacta a partir de los datos de difracción. En el caso más general, esto ni siquiera es posible teóricamente. En otras palabras, con Rayos X y neutrones no es posible conseguir, directamente y sin ambigüedades, una "imagen" de la estructura. Sin embargo, en algunos casos especiales, puede obtenerse, por los métodos de difracción, más información que a partir de cualquier otro método experimental.

Vemos pues, que existen importantes limitaciones en nuestro conocimiento de la estructura de los defectos fundamentales en los sólidos.

Es interesante dar ahora un resumen de las ideas más importantes

que explican la situación del experimentador en este sentido. Esas ideas serán desarrolladas en detalle más adelante.

La dificultad esencial en las experiencias de difracción reside en que no es posible obtener toda la información necesaria a partir de los haces difractados; la experiencia consiste en medir la relación de intensidades - o sea el cuadrado de la amplitud de las vibraciones - emitidas en dos direcciones distintas; pero existe otro elemento que diferencia a dos haces difractados, y ésta es la diferencia de fase entre ellos.

Si fueran conocidas las amplitud y la fase de cada haz difractado, sería teóricamente posible construir enteramente la estructura atómica del cuerpo difractante, (en realidad tal reconstrucción del objeto es realizado con luz visible en el "holograma" de Gabor).

Con Rayos X o neutrones sólo podemos obtener la intensidad difractada y el cálculo muestra que la máxima información que puede obtenerse es el "diagrama de Patterson". Para dar una simple descripción del diagrama de Patterson, consideremos un agregado de N átomos idénticos; y traslademos el cuerpo de manera de poner a cada uno de los N átomos sucesivamente en un dado punto O . El "diagrama de Patterson" está formado por la superposición de esas N estructuras que son idénticas entre sí pero desplazadas una respecto de otras. Es un agregado de puntos alrededor de O el cual es un centro de simetría. Así, los puntos que rodean a O en el diagrama de Patterson representan la posición de vecinos inmediatos de un átomo en la estructura real, promediados sobre todos los átomos. Esto es lo máximo que la experiencia puede dar y la noción de promedios surge de nuestro conocimiento de las posibilidades de la difracción de Rayos X (o difracción de neutrones o electrones).

Tenemos ahora algunas conclusiones que se deducen inmediatamente de nuestra discusión precedente.

- 1 Si el cuerpo difractante es un cristal simple, entonces todos los átomos tienen vecinos idénticos y el diagrama de Patterson es simplemente la estructura misma. Si la muestra es un cristal perfecto con un pequeño número de átomos alrededor de cada nodo de red, existe solamente pocas estructuras superpuestas en el diagrama de Patterson y no es muy difícil encontrar la estructura. De esta manera los cristalógrafos pudieron resolver problemas de estructura de complejidad creciente.
- 2 Consideremos ahora un cristal ligeramente perturbado, por ejemplo por la agitación térmica de los átomos. La difracción de rayos X da automáticamente la posición relativa promedio de los átomos, es decir, los nodos de la red promedio alrededor de los cuales los átomos

vibran. Así, en un cristal de aluminio a temperatura ambiente, la amplitud vibracional promedio de un átomo es $0,1 \text{ \AA}$ o sea el 5% de la distancia de los vecinos inmediatos. Sin embargo, esta distancia interatómica puede ser medida en una aproximación de 10^{-4} y la existencia de las vibraciones, en realidad, tiene poca influencia en el diagrama de difracción (decrecimiento de la intensidad en los haces difractados y producción de intensidades difusas fuera de las reflexiones de Bragg). Esto es un hecho típico del fenómeno de difracción. Puede decirse que la regularidad del cristal es fuertemente exagerada en el diagrama de difracción, ya que las irregularidades o defectos cristalinos tienen solamente un efecto de segundo orden sobre el mismo. Esto significa que puede obtenerse un buen diagrama de difracción aún si el cristal es imperfecto, porque este diagrama de difracción está determinado casi enteramente por el cristal ideal promedio. Esto es muy ventajoso y constituye una de las razones del éxito alcanzado en los trabajos cristalográficos con cristales naturales que distan mucho de ser perfectos. Pero al mismo tiempo ese hecho es desgraciado para el físico del estado sólido que está primordialmente interesado en las desviaciones de la red regular ideal, las cuales dan solo efectos de segundo orden en los diagramas de difracción.

- 3 Si un cristal contiene pocos defectos y tiene una estructura regular en amplios dominios, el número de átomos afectados por esos defectos es relativamente muy pequeño. En estas condiciones, la posición promedio de los átomos, que se detecta mediante los rayos X es casi idéntica a la prevista en la estructura perfecta. Por lo tanto, aún en el caso en que los defectos localizados sean importantes, ellos no alcanzan a alterar prácticamente el diagrama de difracción. Por ejemplo, las dislocaciones aún en gran número no pueden ser detectadas por difracción.

Afortunadamente disponemos además de otro instrumento: el microscopio electrónico el cual es sensible a defectos aislados, aún si éstos afectan a un pequeño número de átomos, a condición que los desplazamientos locales sean suficientes. Por otra parte, con los rayos X también existen diferentes efectos llamados efectos dinámicos que permiten localizar dislocaciones en un cristal

Tenemos pues una serie de técnicas experimentales para detectar imperfecciones cristalinas. Pero el problema es difícil y cada método padece de severas limitaciones. A menudo, es necesario combinar varios métodos y debemos decir francamente que en muchos casos no es posible obtener evidencia directa de ciertos defectos cristalinos frecuentemente utilizados en la física de los metales.

En la exposición que sigue, daremos primero una descripción de las imperfecciones y después analizaremos los métodos más adecuados para detectarlos de acuerdo a su naturaleza.

CAPITULO II

CLASIFICACION DE LAS IMPERFECCIONES CRISTALINAS

Llamaremos imperfecciones cristalinas a cualquier desviación de la periodicidad del cristal perfecto. Cada átomo en el cristal tiene un número infinito de homólogos idénticos cuyas posiciones están deducidas por traslaciones dadas por vectores de la forma

$$p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$$

donde p , q y r son enteros y $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$ son los tres ejes de una celda elemental. El defecto de la periodicidad está causado sea por sustitución de un átomo distinto en un nodo de la red, sea por el desplazamiento de un átomo del nodo donde él debería encontrarse situado en la red cristalina regular. Para un elemento puro o un compuesto rigurosamente estequiométrico, sólo desórdenes de desplazamiento pueden ocurrir. El desorden de sustitución está muy a menudo acompañado por desórdenes de desplazamiento porque los átomos de sustitución provocan una distorsión de la red alrededor de él. Diversas combinaciones de esos desórdenes dan lugar los distintos tipos de defectos que se encuentran en los cristales reales. Esas ideas de sustitución y de desplazamiento conducen a una forma de clasificar a los defectos; pero existe otro método de clasificación basado en el tamaño de los defectos y la distribución de éstos en el cristal.

- 1 - Defectos extendidos. Ellos afectan a grupos de átomos vecinos, claramente separados unos de otros por dominios de dimensiones variables dentro de los cuales el cristal es perfecto. Ejemplos esenciales en esta categoría son las dislocaciones que se extienden a lo largo de una línea, es decir, son un defecto lineal; las fallas de volumen cuyas dimensiones pueden ser del orden de una decena o una centena de distancias interatómicas en las tres direcciones del espacio; ejemplos de estas fallas son las microcavidades en los cristales irradiados, las zonas de Guinier-Preston en aleaciones sobresaturadas, etc.
- 2 - Los defectos puntuales son una irregularidad que concierne básicamente a un átomo aunque su vecindad inmediata puede también encontrarse alterada. Los casos más típicos son las vacancias (un átomo que falta), intersticiales (un átomo suplementario), y átomos sustituidos. Normalmente, los defectos puntuales están distribuidos al azar y se encuentran suficientemente alejados unos de otros de manera que sus respectivas esferas de influencia no se superponen. Si la concentración de defectos puntuales se hace muy alta, éstos suelen aglomerarse en pequeños racimos o, como los llamaremos corrientemente, clusters. En virtud de sus dimensiones (algunas distancias interatómicas) estos clusters pueden considerarse como lo intermedio entre defectos puntuales y defectos extendidos.

- 3 - Además de esos defectos localizados, se encuentran desviaciones de la periodicidad rigurosa distribuidas en todo el volumen del cristal llegándose a una situación en la cual todos los átomos están afectados. Este es el caso de la agitación térmica en la cual cualquier átomo puede encontrarse desplazado de los nodos de la red. En soluciones sólidas concentradas la naturaleza de los átomos que ocupa un nodo de la red puede variar de un nodo a otro en todo el cristal.

DESCRIPCION DE LOS DIFERENTES TIPOS DE DEFECTOS Y RESUMEN DE SUS PROPIEDADES CARACTERISTICAS

I DISLOCACIONES

Para empezar describiremos a la dislocación en un caso esquemático: un cristal con red simple en el cual visualizamos una familia de planos reticulares. Supongamos ahora que quitamos medio plano de átomos y que la red entonces se relaja de manera que el espacio creado se contrae hasta adquirir las dimensiones de unas pocas distancias atómicas (Fig. 1). Esta es una dislocación de borde; el borde del semiplano de átomos forma una línea de dislocaciones. Los átomos quedan así desplazados alrededor de la línea de dislocaciones la cual queda rodeada por un "tubo" de cristal "en mal estado". A pequeña distancia (del orden de unos 50 Å) el cristal permanece en "buen estado" y los desplazamientos atómicos son muy pequeños. Sin embargo, la presencia de la línea de dislocaciones puede ponerse en evidencia por el método siguiente. Hagamos (Fig. 2) en la región de cristal en buen estado un circuito que comience en un átomo A recorriendo n distancias atómicas en la dirección $+x$ hasta B, p distancias atómicas en la dirección $+y$ hasta C, entonces regresemos n distancias de la dirección $-x$ y finalmente p distancias en la dirección $-y$. Por supuesto, en el cristal perfecto llegaremos nuevamente al punto de partida A. Pero en el cristal con una dislocación llegaremos a un punto diferente A'. El vector $\vec{AA'}$ que es un vector de la red, se llama vector de Burgers y caracteriza a la dislocación. Puede verificarse fácilmente que el vector que cierra el circuito es el mismo para cualquier circuito que rodee a la línea de dislocación.

La dislocación puede tener una geometría mucho más complicada que la descrita en la Fig. 1. Pero cada una está definida por su vector de Burgers. El tipo de la dislocación depende de las direcciones relativas de la línea de dislocación y del vector de Burgers. En la dislocación del tipo borde ellos son normales entre sí. En el tipo de dislocación helicoidal ellos son paralelos. En los casos intermedios se dice que la dislocación es del tipo mixto. Veamos algunos ejemplos de la deformación alrededor de dislocaciones de distintos tipos. Las dislocaciones puramente helicoidales (Fig. 3) pueden ser generadas haciendo un corte en el cristal a lo largo del semiplano OABO' y entonces, empujando la parte frontal del dibujo a lo largo del corte a una distancia igual a un espaciado de los planos reticulares τ , así que

todo plano se continúa en el corte por el plano siguiente de la familia; la serie de líneas paralelas es reemplazada en el cristal dislocado por una única superficie helicoidal.

LAZOS DE DISLOCACIONES

Consideremos una superficie cerrada (C) que se encuentra en el interior de un cristal sobre un plano de deslizamiento (Fig. 4) y demos a la parte superior de este lazo una traslación b siendo éste vector de Burgers $\vec{b}$ uno de los vectores de traslación en el plano de deslizamiento. Dentro del lazo, esta traslación no introduce imperfecciones. La deformación está localizada a lo largo de la línea que limita esa superficie la cual se convierte en una línea de dislocaciones. Es una dislocación del tipo borde en la sección AB ($\vec{b}$ es normal a AB), es del tipo helicoidal a lo largo de CD, y del tipo mixto a lo largo de BC.

Una línea de dislocación no es un objeto material puesto en el cristal, pero es conveniente atribuirle a esta línea algunas propiedades que representen la modificación de propiedades del cristal producida por la presencia de la dislocación. Así, la dislocación introduce, en virtud del desplazamiento de los átomos fuera de sus posiciones de equilibrio, una cierta energía elástica. Esta energía se considera como la energía de la línea de dislocaciones por unidad de longitud. Un resultado importante es que esta energía es del orden de μb^2 , donde μ es el módulo de corte del cristal y b la longitud del vector de Burgers.

Dado que la energía del cristal dislocado crece con la longitud de la línea de dislocaciones, esta línea tiende a acortarse como ocurre con una cuerda elástica en tensión. Por lo tanto, puede definirse una tensión de línea para la línea de dislocación. Cuando una línea de dislocaciones se mueve en un cristal, de manera que la energía del cristal dislocado aumenta, este incremento puede describirse como el trabajo de una fuerza actuante sobre la línea de dislocaciones.

Supongamos que una línea de dislocaciones está fija a dos puntos A y B (Fig. 5). La fuerza necesaria para deformar la línea de manera que adopte la forma circular de la línea ACB de radio R , puede calcularse igualando la fuerza actuante sobre el segmento dl , Fdl a la reacción de la tensión $\sigma d\theta$. Así

$$Fdl = \sigma d\theta$$

$$dl = R d\theta$$

pero

Con lo que resulta

$$F = \frac{\sigma}{R}$$

Generalmente un cristal que no es excepcionalmente perfecto contiene muchas dislocaciones. Una cifra típica para el número de líneas de dislocaciones que cortan una superficie de 1 cm^2 es $10^6 - 10^8$. En cristales de silicio casi perfectos pueden aún encontrarse 10^3 dislocaciones por cm^2 , y por otro lado, en un cristal metálico después de deformación plástica pueden encontrarse de 10^{11} a 10^{12} dislocaciones por cm^2 .

Si las dislocaciones están suficientemente próximas unas de otras, los desplazamientos atómicos alrededor de una de ellas puede ser alterado por la presencia de otra, con lo que la energía elástica total no es simplemente la suma de las contribuciones de ambas dislocaciones. La energía decrece cuando las líneas de dislocaciones se aproximan entre sí; esto es equivalente a decir que existe una fuerza atractiva entre ellas. Pero por otra parte ellas podrían también repelerse para otra disposición del vector de Burgers.

Una línea de dislocaciones puede descomponerse en dos líneas en un nodo N (Fig. 6). Un circuito alrededor de ambas líneas define el vector de Burger $\vec{b}$ de la dislocación D; este circuito es la suma de los circuitos alrededor de D_2 y de D_3 , definiendo los vectores de Burgers $\vec{b}_2$ y $\vec{b}_3$. Así, la "ecuación de "reacción" entre las dislocaciones concurrentes es

$$\vec{b} = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$$

Por otra parte, en el nodo N las direcciones de las tres líneas D_1 , D_2 D_3 es tal que la tensión de línea está en equilibrio (como en un nodo en el que se unen tres cuerdas elásticas).

LAS DISLOCACIONES Y LA DEFORMACION PLASTICA

La deformación plástica de un cristal (cambio irreversible de su forma externa) es el resultado de procesos elementales de deslizamiento. Algunos planos reticulares (por ejemplo (111) en redes fcc) deslizan unos sobre otros y forman en la superficie pequeños escalones que se conocen como líneas de deslizamiento. No existe, sin embargo, una distorsión apreciable porque la longitud de deslizamiento es un entero múltiplo de un vector de la red con lo que la estructura cristalina no está perturbada por la traslación.

Consideremos en un esquema bidimensional, dos filas reticulares de átomos (Fig. 7). Si se ejerce una tensión de corte, los átomos de la fila superior pasarán sobre los átomos de la fila inferior y saltarán de un intersticio al próximo: cada salto corresponde al avance de una celda elemental. En este proceso de deslizamiento simultáneo todos los átomos han pasado simultáneamente por una posición inestable (Fig. 7b) y la tensión mínima para producir el deslizamiento es importante.

Ella puede evaluarse teóricamente; un simple cálculo aproximado da:

$$\sigma_{th} = \frac{\mu b}{2\pi a}$$

donde b es el período a lo largo de la fila de átomos, a , la distancia entre las dos filas adyacentes y μ el módulo de corte. Esto conduce a valores de σ_{th} del orden de $0,1\mu - 0,5\mu$. Pero la experiencia muestra que las tensiones que producen las primeras líneas de deslizamiento son considerablemente menores (orden de 10^{-4} a $10^{-2}\mu$). La discrepancia con el valor teórico es demasiado alta como para ser atribuida al tratamiento poco preciso. Debe inferirse pues que las hipótesis acerca del mecanismo de deslizamiento no es la correcta. Lo primero que puede pensarse es que, en realidad, los saltos atómicos no son simultáneos. El deslizamiento se iniciaría así en una extremidad propagándose a lo largo del plano de deslizamiento (Fig. 8). Así, en cualquier instante la propagación, afecta solamente a un pequeño número de átomos y puede ser producido por una tensión mucho más pequeña que σ_{th} . Sin embargo, debe introducirse una fuente inicial de deslizamiento. Esta idea condujo a la teoría de dislocaciones.

El deslizamiento corresponde entonces al movimiento de la dislocación a lo largo del plano de deslizamiento: cada dislocación que se desliza a través del cristal produce un escalón igual a un vector de Burgers. Por lo tanto, para formar escalones suficientemente grandes como para ser observados, muchas dislocaciones deberían atravesar el cristal en el mismo plano.

Cualitativamente, el valor del límite elástico observado se explica por mecanismos de dislocaciones. Cálculos más precisos requieren, sin embargo, un análisis de la dinámica de dislocaciones en cristales, sean éstos perfectos o conteniendo otras deformaciones, y la teoría en este campo dista mucho de ser completa.

II FALLAS DE APILAMIENTO

Para describir este defecto plano, elegiremos un caso muy simple pero muy importante: las fallas de apilamiento en las redes fcc. En esta red, los átomos están distribuidos sobre planos compactos. En un plano, la distribución compacta de esferas es una red hexagonal: cada átomo es tangente a seis átomos, cada uno de los cuales es a su vez tangente a otros seis átomos (Fig. 9).

El cristal puede considerarse construido por el apilamiento de esos planos hexagonales puestos a la menor distancia posible uno de otro: esto está realizado si los átomos de la segunda capa se ubica en los intersticios entre tres átomos tangentes en la capa A. Cada átomo de una capa hexagonal está rodeado por seis intersticios, tres de los cuales pueden ser usados para soportar sucesivas capas porque están justo a una distancia igual al diámetro atómico. Por lo tanto, la capa A puede ser seguida en una distribución compacta por la capa B o C ocupando los dos conjuntos posibles de intersticios. (Fig. 10). La red fcc está formada por la secuencia ABCABC.... Los átomos de la cuarta capa están situados justo por arriba de los átomos de la primera, todo el cristal está hecho con la repetición de un sistema de tres capas A, B, C.

Otras estructuras compactas están hechas de un esquema de dos capas solamente ABAB...: es la estructura hexagonal compacta.

La sola condición de compacidad es que en el apilamiento las sucesivas capas compactas sean de naturaleza diferente. Sobre una capa A es posible encontrar una capa B o una capa C pero no otra A, y la secuencia de apilamiento está determinada por la estructura cristalina. Sin embargo una sucesión compacta puede diferir de un esquema regular: se dice entonces que contiene fallas de apilamiento.

EJEMPLOS EN LAS REDES fcc

1) Si un plano falta, la secuencia tiene la forma siguiente ABCA/CABCABC y la falla se dice intrínseca.

2) Las dos secuencias ABCABC y CABCAB ... corresponden a estructuras idénticas con diferentes orientación; si las dos estructuras están unidas, ellas forman una macla ABCABCBACBAC... La falla extrínseca puede ser considerada como una macla de mínimo espesor insertada en la red.

En toda secuencia compacta, regular o no, cada átomo tiene el mismo número de vecinos inmediatos (12) a la misma distancia. Por lo tanto, si se consideran solamente los primeros vecinos, la energía de interacción de los átomos es independiente del modo de apilamiento. El incremento de energía introducido por una falla de apilamiento en un cristal regular depende de los segundos vecinos y es por lo tanto muy pequeño. Esto muestra porque las fallas de apilamiento se producen fácilmente. Por ejemplo, el cobalto existe en dos formas: fcc y hcp. La forma cúbica es estable por encima de 420°K pero puede ser mantenida muy fácilmente a temperatura ambiente; dada que la diferencia de energía entre las dos formas es pequeña, el cobalto puede contener muchas fallas de apilamiento.

DISLOCACIONES IMPERFECTAS

Las dislocaciones descritas anteriormente, están rodeadas por dominios de cristal perfecto: los vectores de Burgers son vectores de la red y la parte dislocada ha sido trasladada por un vector de la red por lo que se encuentra en una posición regular. En la red fcc (Fig. 10) $\vec{B_1B_2}$ es un vector de la red pero el vector $\vec{B_1C_1}$ no lo es.

Consideremos ahora una así llamada dislocación imperfecta o dislocación parcial con $\vec{B_1C_1}$ como vector de Burgers: una vez producida la dislocación la capa B se transforma en una capa C. La secuencia de apilamiento en el cristal

ABCABC... se transforma entonces en ABCACA con lo que una falla de apilamiento ha sido introducida por la dislocación imperfecta. Si un cristal fcc contiene una falla de apilamiento o una superficie limitada de un plano hexagonal, el límite es la línea de dislocación imperfecta con un vector de Burgers del tipo $\vec{B_1C_1}$. Este tipo de dislocación se llama dislocación de Shockley. Si la parte dislocada es sometida nuevamente a otra dislocación de Shockley de vector de Burgers $\vec{C_1B_1}$, el plano C se transforma nuevamente en el plano B y la falla de apilamiento ha sido aniquilada. Esto es debido al hecho que la suma de $\vec{B_1C_1} + \vec{C_1B_1}$ es igual a un vector de la red $\vec{B_1B_1}$. Inversamente una dislocación perfecta puede descomponerse en dos dislocaciones imperfectas con una falla de apilamiento entre las dos líneas (Fig. 11).

Existe otro tipo de dislocación imperfecta (dislocación de Frank) relacionada a las fallas de apilamiento. Consideremos la sucesión de planos ABC... de una red fcc. Si quitamos ahora un medio plano A, formamos algo análogo a una dislocación de borde (Fig. 12) pero los planos sucesivos no son idénticos y el vector de Burgers $\vec{b}$ no es un vector de la red, por lo tanto el cristal dislocado contiene una falla de apilamiento ABC/BC... como con la dislocación de Shockley. La dislocación de Frank, sin embargo, tiene su vector de Burgers normal al plano de deslizamiento posible; por lo tanto ella no puede moverse por deslizamiento: se llama entonces no móvil (sessile) mientras que una dislocación de Shockley no puede deslizarse fácilmente se llama móvil (glissile).

III

VACANCIAS E INTERSTICIALES

Ellos constituyen defectos puntuales que pueden existir en un cristal perfectamente puro. La vacancia es un átomo que falta en la distribución regular que forma el cristal ideal (Fig. 13). Un intersticial es un átomo ubicado en una posición que no corresponde a un sitio de la red en esa distribución. La red de átomos es así localmente perturbada por esos defectos puntuales. El agujero de la vacancia queda parcialmente compensado después de la redistribución de los vecinos o relajaciones de la red cristalina, mientras que los intersticiales provocan una dilatación en dicha red. Pero, ¿por qué esos defectos puntuales pueden existir en un cristal? Consideremos para empezar, el caso simple de las vacancias. Un conjunto de átomos que se atraen unos con otros, como los átomos metálicos, tiende a ocupar el menor volumen total, es decir, tiende a tomar una de las configuraciones compactas. La mínima energía interna corresponde a la estructura de un cristal perfecto compacto (nosotros despreciamos la pequeña diferencia existente entre las estructuras fcc y hcp). Para crear una vacancia, es necesario aumentar la energía del sistema en una cierta cantidad E_F . Cualquier red con vacancias tendrá una mayor energía interna que el cristal perfecto. Sin embargo, de acuerdo a la termodinámica, la estabilidad de un sistema a cualquier temperatura por encima del 0 absoluto no depende de su energía interna solamente sino que su energía libre $U-TS$ debe ser mínima. Si es la entropía configuracional, y cuando las vacancias son introducidas TS puede no sólo compensar sino superar el incremento de U , especialmente a elevadas temperaturas. Así, a una dada temperatura, existe una concentración de vacancias para la cual

* Esta expresión se usa debido a que la variación de volumen en un sólido es despreciable.

$F = U - TS$ es un mínimo. Esta concentración de equilibrio a cualquier temperatura puede evaluarse teóricamente por el método siguiente. Supongamos que el cristal de N sitios de la red contenga n vacancias y $N - n \approx N$ átomos. Pues $N \gg n$. El incremento de energía es $n E_F$. La entropía configuracional está relacionada por la fórmula de Boltzman al número de formas en las que las n vacancias pueden ser distribuidas sobre los N sitios de la red. Esto puede ser tratado rigurosamente mediante el análisis combinatorio. Conociendo U y S en función de n , el mínimo de energía libre está dado por

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0$$

Esta ecuación puede escribirse entonces como:

$$C_v = \frac{n}{N} = e^{-E_F/kT} \quad (1)$$

k es la constante de Boltzmann (recordar que kT a la temperatura ambiente es $1/40$ de electron volts)

En realidad, la entropía de la red con vacancias contiene un término adicional: la entropía de formación, ésta solamente introduce una constante pre-exponencial, la cual es casi igual a 1.

El uso de la fórmula (1) requiere el conocimiento de la energía de formación E_F . Ahora bien, la creación de una vacancia es el resultado de dos operaciones sucesivas:

- 1) Remoción de un átomo de un sitio de la red
- 2) Disposición de este átomo en la superficie del cristal para mantener constante el número de átomos.

Lo primero representa la ruptura de 12 enlaces con los vecinos inmediatos, o sea 12ϵ ; lo segundo es el proceso inverso de la evaporación de un átomo de la superficie: lo que en promedio rompe 6 enlaces y esto es medido por 6ϵ . Por otra parte, esta energía está representada por el calor de sublimación por átomo E_C . Así, sumando

$$E_F = 12 \epsilon - 6 \epsilon = 6 \epsilon = E_C$$

en realidad, E_F es menor que E_C , dado que después de la remoción del átomo la red se relaja y esta relajación disminuye la energía del cristal. Este efecto ha sido tomado en cuenta, al menos aproximadamente. El resultado de este cálculo muestra que, para muchos metales E_F es del orden de 0,6 a 1,0 ev. En consecuencia, de acuerdo a la ecuación (1), la concentración de vacancias en la vecindad del punto de fusión es del orden de 10^{-4} , y completamente despreciable a temperatura ambiente.

Así, a partir de consideraciones puramente termodinámicas, se encuentra que deben existir unas pocas vacancias en equilibrio en cualquier cristal, pero su número es generalmente muy pequeño aún a temperaturas próximas al punto de fusión del sólido.

La concentración de intersticiales en equilibrio está dada por la misma fórmula, pero para los intersticiales la energía de formación E_f es mucho mayor. Es obvio que es mucho más difícil introducir un átomo extra en una red compacta que remover uno de los átomos. Consideremos la red fcc, el intersticial debe ser alojado en los vacíos entre los átomos compactamente distribuidos. Es posible ver que existe dos clases de intersticios.

Uno (tetraedral) está limitado por cuatro esferas (ejemplo, el orificio comprendido entre las cuatro esferas situadas en los puntos de coordenada 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, el centro de este tetraedro es $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ (Fig. 13). Radio de la esfera tangente a los cuatro átomos de radio R es 0,302 R. Existe un intersticio más ventajoso (octaedral) rodeado por seis átomos (ejemplo: centro en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, entre los átomos ubicados en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$). El radio máximo del átomo que no perturba la red en este intersticio es 0,42 R. Esto muestra que la distorsión introducida por un átomo de radio R es muy grande aún en esta posición. La energía de formación de un intersticial ha sido evaluada entre 2 y 3 eV. Con estos valores se ve fácilmente que aún a la temperatura de fusión la concentración de intersticiales en equilibrio es despreciable. Puede decirse entonces, que existen vacancias naturales pero no intersticiales naturales. Otra configuración llamada configuración de separación ha sido sugerida. Esta consiste de dos átomos fuera de los sitios normales de la red que forman un grupo de dos intersticiales y una vacancia en el medio. Sin embargo, la ganancia de energía respecto de la posición intersticial simple, de acuerdo a cálculos recientes, no es importante y, por lo tanto, no cambia las conclusiones acerca de la escasez de intersticiales en equilibrio.

Esto no significa, sin embargo, que no puedan existir intersticiales. Perturbaciones externas como la irradiación por ejemplo, pueden dar al átomo una energía de activación que normalmente no puede obtenerla a partir de la mera energía de agitación térmica. El átomo es golpeado por una partícula de alta energía y así es lanzado hacia la red en una posición intersticial, dejando una vacancia. Este par de vacancia e intersticial se llama defecto de Frenkel. Si el átomo es lanzado hacia la superficie del cristal, queda solamente una vacancia: es lo que se llama un defecto de Schottky.

MOVIMIENTO DE DEFECTOS PUNTUALES

Si existe una vacancia en la red un átomo adyacente puede saltar hacia este sitio vacante dejando detrás de sí otra vacancia (Fig. 14). Esto es equivalente a decir que las vacancias se mueven en la red. Los intersticiales pueden también moverse saltando de una celda a la próxima y así siguiendo.

Cuando los átomos saltan a la vacancia adyacente debe abandonar su posición de equilibrio y pasar por una situación de mayor energía antes de caer en la vacancia.

La barrera de energía que debe sobrepasar es la energía de activación del proceso. El número de saltos efectivos por segundo está dado por la ecuación:

$$\Gamma = \nu_0 e^{-G/kT}$$

ν_0 es la frecuencia de vibración del átomo próximo al defecto y su orden de magnitud es 10^{13} seg^{-1} . G es la energía libre de activación que puede descomponerse en un término de energía y un término de entropía con lo que puede escribirse:

$$\Gamma = \nu_0 e^{S/k} e^{-E_M/kT} \quad (2)$$

donde E_M es la energía de migración.

El movimiento de las vacancias está íntimamente relacionado al fenómeno de difusión en los cristales. Si el cristal es perfecto, la energía de migración de un átomo involucra un intercambio entre vecinos inmediatos y la energía de activación estimada para este proceso es mucho mayor que la observada. Esto significa que las velocidades de difusión observadas en los metales son incompatibles con el mecanismo de intercambio. Supongamos ahora que existe una vacancia adyacente al átomo: éste puede saltar a la vacancia fácilmente y dar "un paso" en la red (Fig.14); con la ayuda de otra vacancia que se encuentre en su vecindad puede dar un paso más adelante y así difundir en la red. Vemos que el número de saltos de una vacancia por segundo es del orden de 10^4 . Esto hace posible la difusión rápida.

La probabilidad de un salto es el producto de la probabilidad de encontrar una vacancia adyacente al átomo, multiplicada por la probabilidad que el átomo salte hacia la vacancia. Así J , la frecuencia de salto, es proporcional al producto ($\Gamma \cdot C_v$). A partir de las ecuaciones (1) y (2), J está dada por la expresión

$$J = J_0 e^{-\frac{E_F + E_M}{kT}}$$

Finalmente, el coeficiente de difusión (1) depende de J a través de la expresión

$$D = p a^2 J$$

(1) La definición del coeficiente de difusión considera que en una red existen átomos solutos cuya concentración es función de una sola coordenada x . El flujo de átomos que atraviesa la unidad de área normal a x por unidad de tiempo es $D \frac{dc}{dx}$, donde $\frac{dc}{dx}$ es el gradiente de concentración en la dirección x .

p es un factor que depende de la geometría de la red y a es el parámetro de la red. Así,

$$D = D_0 e^{-Q/kT} \quad (3)$$

donde la energía de activación para la difusión Q es igual a la suma de las energías de activación para la formación y migración de las vacancias.

La medida experimental de coeficientes de difusión en función de la temperatura permite:

- 1) verificar la ecuación de "Arrhenius" (3)
- 2) determinar Q

Los valores experimentales encontrados están en buen acuerdo con la suma $E_F + E_M$ de las energías de formación y de migración de las vacancias. Así, para el cobre $E_F = 0,9$ eV, $E_M = 1$ eV y $Q = 2$ eV (para autodifusión de cobre en cobre). Las discrepancias entre los valores teóricos de E_F y E_M dados por diversos autores son el orden de algunas décimas de eV. Este es el argumento experimental más importante a favor de la existencia de las vacancias y del papel que ellas desempeñan.

Otro argumento es el siguiente: si la difusión atómica se hace por vacancias, el flujo de átomos en un sólido debe estar acompañado de un flujo de vacancias en la dirección opuesta; así existe un neto transporte de materia en la dirección de difusión. Ciertas observaciones experimentales como las del efecto Kirkendall no pueden ser explicadas sin esta hipótesis.

La ecuación para el movimiento de intersticiales es similar a la ecuación (2) para las vacancias. La diferencia importante es el valor mucho más pequeño de E_M , el cual es del orden de 0,1 eV. Esto significa que la velocidad de migración de un intersticial en cobre por ejemplo, a 300°K es similar a la velocidad de migración de las vacancias a 300°K (o temperatura ambiente). Vemos pues que los intersticiales, difíciles de producir, se mueven muy fácilmente, y pueden así desaparecer también fácilmente.

IV CLUSTERING DE DEFECTOS PUNTUALES. RELACIONES ENTRE DISLOCACIONES Y DEFECTOS PUNTUALES

1) Consideremos una dislocación de borde. Ella puede moverse fácilmente por deslizamiento, siendo solamente necesarios movimientos atómicos de corto alcance. Sin embargo, el desplazamiento de una dislocación normal a su plano de deslizamiento, o trepada de la dislocación, es más difícil.

Una trepada hacia arriba requiere remover toda una fila de átomos, es decir reemplazar esta por vacancias. Inversamente para mover la dislocación hacia abajo, una fila de vacancias debe ser emitida y reemplazada por átomos (Fig. 15). Estos procesos son difíciles; ellos involucran difusión y no pueden ser generados en general por acción mecánica. Sin embargo, la trepada es posible en un caso particular: cuando la dislocación contiene una muesca. Una muesca (jog) en una línea de dislocación de borde es un escalón de una distancia atómica en el semiplano extra que produce la dislocación (Fig. 16). Durante el deslizamiento de la dislocación, puede ocurrir que la muesca avance de una distancia atómica desde A hasta B. Esto significa que el semiplano absorbe un átomo de la red, y consecuentemente deja una vacancia. Inversamente, si la muesca se mueve de A a C un átomo abandona el plano y la vacancia es tomada por la dislocación. Así, el proceso más probable de trepada para una dislocación es átomo por átomo a través de desplazamientos de la muesca a lo largo de la línea de dislocación. Las dislocaciones pueden pues generar o absorber vacancias por trepada.

Otro modo de producción de vacancias es la aniquilación de dos dislocaciones de signo opuesto (tienen el semiplano extra en direcciones opuestas). Si las dos dislocaciones llegan por deslizamiento al mismo plano en la red y están separadas por un plano reticular, ellas se aniquilan mutuamente y se crea una fila de vacancias las cuales pueden dispersarse en la red por difusión (Fig. 17).

2) Otro modo de interacción entre dislocaciones y vacancias es la formación de hélices. Líneas de dislocaciones helicoidales han sido observadas por microscopía electrónica (ver capítulo siguiente) y se han explicado en la forma siguiente: la concentración de equilibrio de vacancias incrementa fuertemente con la temperatura; si un cristal es templado rápidamente desde una temperatura alta a una temperatura baja, el nuevo estado de equilibrio no se alcanza de inmediato, con lo que inmediatamente después del templado, las vacancias están en un estado de sobresaturación; las dislocaciones preexistentes pueden absorber el exceso de vacancias, y los cálculos muestran que en la aproximación de una línea de tensión isotrópica, la forma de equilibrio de una dislocación es una hélice de eje paralelo al vector de Burgers y bobinada alrededor de un cilindro de revolución. Así, esta forma sorprendente de dislocación tiene ahora una explicación satisfactoria dentro de la teoría de dislocaciones y vacancias y ese proceso para absorber vacancias en exceso ha sido probado teóricamente y experimentalmente.

3) Otra forma de eliminación del exceso de vacancias es la formación de clusters de vacancias. Se ha considerado teóricamente la estabilidad y la movilidad de una bivacancia, trivacancia, Pero, hasta ahora no hay ningún hecho experimental que dé una evidencia clara de la existencia o una idea de las posibles concentraciones de esos aglomerados. Cuanto más vacancias se agregan, ellas tienden a formar vacíos o microcavidades., las cuales han sido observadas en algunos cristales irradiados y también en metales templados, sometidos a un subsecuente recocido (clusters de Seeger).

Se ha encontrado también experimentalmente que las vacancias pueden formar agregados planos de un espesor atómico sobre un plano reticular. Pero un disco vacío no es estable y colapsa, es decir, la red se relaja dando lugar a un lazo de dislocaciones (Fig. 18), cuyo vector de Burgers es igual al espesor del disco. Tales lazos fueron encontrados frecuentemente en metales rápidamente templados desde altas temperaturas: crecen por absorción de las vacancias en exceso con respecto a la concentración de equilibrio y pueden tener contornos poligonales (hexagonal, por ejemplo, en el zinc).

4) Los intersticiales pueden también formar agregados y especialmente plaquitas de un espesor atómico que está insertada entre dos planos atómicos paralelos. Esta plaquita también da lugar a lazos de dislocaciones como el disco de vacancia pero con un vector de Burgers de signo opuesto (Fig. 19). Ellos han sido observados en el grafito irradiado con neutrones.

Obviamente, el número de formas posibles para el agregado de defectos puntuales es muy grande y sus propiedades son difíciles de calcular si ellos comprenden muchos átomos (o vacancias). Por esta razón esos agregados no han sido estudiados a priori por los teóricos, sin embargo deben tomarse en cuenta ya que han sido observados experimentalmente.

CAPITULO III

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS DEFECTOS CRISTALINOS

En el capítulo precedente hemos dado una descripción de los distintos defectos cristalinos y las implicaciones teóricas deducidas a partir de los esquemas propuestos. Es necesario discutir ahora los distintos experimentos que pueden dar una prueba directa de la existencia de los defectos, y así dar una base firme para ulteriores especulaciones acerca del rol de los mismos en la determinación de las diversas propiedades del sólido. Examinaremos en este capítulo sucesivamente los distintos defectos analizados en capítulo II.

I EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE LAS DISLOCACIONES

De acuerdo a los modelos que hemos dado para las dislocaciones de distinto tipo, la línea de dislocación aparece esencialmente como una muy ligera distorsión de la red dentro de unas pocas distancias atómicas localizada a lo largo de la línea y rodeada por el cristal sin distorsionar. Así, parece al principio necesario para la detección de las dislocaciones usar instrumentos con muy alto poder de resolución. Pero, afortunadamente, se ha encontrado que las líneas de dislocación pueden aparecer por diferentes procesos en imágenes usando solamente una pequeña magnificación.

La razón para que esto ocurra se encuentra en la posibilidad de marcar la línea de dislocación con "objetos" relativamente grandes centrados justamente sobre la línea. En una forma similar, es posible visualizar la trayectoria de una partícula submicroscópica por las gotas macroscópicas o burbujas en una cámara de Wilson o en una cámara de burbujas.

En este sentido, diferentes métodos de visualización se han mostrado exitosos.

1) Figuras de corrosión:

Cuando una línea de dislocación corta la superficie de un cristal cuidadosamente pulido, para eliminar toda irregularidad de superficie, un agente de ataque adecuado disuelve los átomos preferencialmente en un defecto cristalino porque ellos están fuera de sus posiciones de equilibrio. Entonces, una figura de corrosión incipiente se forma justo en el punto de emergencia de la línea de dislocación (Fig. 20); luego ésta crece y alcanza el tamaño del orden de 1 micrón y su forma depende de la simetría del cristal. Siempre que las dislocaciones esten suficientemente separadas (a distancias superiores a un micrón), es posible contar las dislocaciones individuales simplemente contando las figuras de corrosión. Esto se hace comúnmente para controlar la calidad de los cristales de silicio en la fabricación de transistores. Puede ponerse

entonces en evidencia, con toda facilidad, la agrupación de dislocaciones en planos de deslizamiento o a lo largo de subgranos. El movimiento de las dislocaciones también puede ser seguido por dos ataques sucesivos, separados por una ligera deformación plástica del cristal. El segundo ataque muestra una posición de la línea desplazada de su posición original.

2) Decoración:

La línea de dislocación dentro del cristal puede ser visualizada por el proceso de decoración. Muchos métodos son posibles y aquí damos algunos ejemplos. Los haluros de plata se descomponen por la luz y un precipitado de plata coloidal se forma preferencialmente en una región perturbada de cristal, es decir, a lo largo de las líneas de dislocación. Los pequeños precipitados de plata opacos son visibles en un cristal transparente en el microscopio. En el silicio las dislocaciones han sido decoradas por precipitados de cobre y observadas con luz infrarroja a la cual el silicio puro es transparente. Por uno de esos procesos de decoración se han revelado las formas de líneas de dislocaciones, algunas de las cuales habían sido previstas por los teóricos y otras fueron inesperadas. Asimismo fueron observados los lazos de dislocaciones emanantes de una fuente de acuerdo al esquema propuesto por Frank y Reed. Las dislocaciones helicoidales fueron observadas anteriormente a toda explicación de su existencia.

3) Observación directa de líneas de dislocaciones por microscopía electrónica

El proceso de decoración fija la dislocación y modifica el cristal. La microscopía electrónica y la topografía de rayos X dan una visión directa de las líneas de dislocaciones sin alterar el cristal. Esos métodos están basados en las diferencias que existen en el fenómeno de difracción de electrones -o rayos X- cuando éste se lleva a cabo en dominios cristalinos perfectos y ligeramente imperfectos.

La propiedad fundamental que se utiliza es el incremento de la intensidad de difracción debido a la imperfección del cristal. Es éste un resultado paradójico dado que la causa primaria de la difracción es la periodicidad de la red, pero puede ser cualitativamente explicado en la forma siguiente: Consideremos un cristal perfecto formado por una sucesión de planos reticulares de intervalo d , sobre el cual incide un haz de radiación. La teoría muestra que solamente son reflejados los rayos que forman un ángulo bien definido con esos planos (el ángulo de Bragg θ tal que $\lambda = 2d \sin \theta$); para un cristal perfecto la reflexión se lleva a cabo efectivamente en un pequeño intervalo angular de solo unos pocos segundos de arco alrededor de θ . Sin embargo un haz físicamente realizable nunca está compuesto de rayos estrictamente paralelos. Por esta razón solo puede reflejarse una pequeña fracción del haz incidente. El poder reflector real de una familia de planos reticulares es por lo tanto, muy pequeño, aunque existe la posibilidad de reflexión total para una dada incidencia. Si, por otra parte, el cristal es ligeramente imperfecto los planos reticulares están distorsionados. El ángulo entre un dado haz incidente y dichos planos fluctúa y, en consecuencia, hay más rayos del haz incidente con posibilidad de ser reflejados. El poder reflector del cristal se incrementa pues debido a las imperfecciones, siempre que éstas sean pequeñas y no destruyan el cristal.

Consideremos una delgada lámina de cristal la cual se observa en un microscopio electrónico. La lámina debe ser transparente a los electrones (50-100 kV): esta condición limita su espesor a unas pocas centenas de Å. Supongamos ahora que la lámina sea perfecta salvo en una dislocación ubicada en A (fig. 21) y que reglamos el microscopio de manera de obtener una imagen de la lámina orientada en tal forma que ocurra una reflexión de Bragg sobre uno de los planos reticulares para los electrones incidentes. La energía de este haz reflejado se sustrae de la intensidad incidente, y como la reflexión es más intensa en la región perturbada a lo largo de la línea de dislocaciones esta línea aparece como una sombra en la imagen de la lámina. Además, la experiencia muestra que el contraste entre la línea de dislocación y el resto del cristal es suficientemente alto como para verse fácilmente sobre la pantalla fluorescente del microscopio o bien registrarse sobre una placa fotográfica. Es éste un contraste de difracción, y no es debido a la diferencia de absorción entre los diferentes puntos del objeto como en la microscopía ordinaria; si la orientación de la lámina se modifica ligeramente: apenas lo suficiente como para deshubicarla de su orientación para difracción, la imagen de la línea de dislocaciones desaparece. Sin embargo, aún existiendo difracción, si ésta no es afectada por la dislocación no se obtiene una imagen de la misma; éste es el caso cuando el vector de Burgers de la dislocación es paralelo al plano reflector. Los átomos están desplazados dentro del plano reflector los cuales quedan así muy poco distorsionados; por lo tanto, las interferencias entre sucesivos planos de esta familia queda prácticamente no perturbada y las condiciones de difracción no son sensibles a la presencia de la dislocación.

La microscopía electrónica de dislocaciones descubierta por Hirsch y Bollmann en 1956 es una herramienta muy poderosa. No sólo que puede obtenerse con ella la imagen de la línea de dislocaciones sino que también permite la determinación de su vector de Burgers por comparación con las imágenes para diferentes reflexiones de Bragg. Si la imagen se recibe sobre una pantalla fluorescente, es posible seguir el movimiento de las dislocaciones individuales debida a la deformación del objeto. El calentamiento de la muestra por el haz de electrones produce gradientes de temperatura que deforman la delgada hoja metálica espontáneamente. También algunas muestras fueron sometidas a tensiones mecánicas externas dentro del microscopio y la idea fundamental acerca de las dislocaciones han sido directamente verificadas: es decir, que el proceso de deslizamiento es el resultado del movimiento de un conjunto de dislocaciones en un plano de deslizamiento.

También pudieron observarse los lazos de dislocaciones formados sea por el colapso de un disco de dislocaciones o por la formación de una plaquita de intersticiales. Las variaciones de contraste con distintas orientaciones de la muestra permite distinguir entre los dos casos.

Las experiencias requieren la preparación de láminas cristalinas muy delgadas, y naturalmente, el proceso de adelgazamiento debe ser tal que no introduzca nuevos defectos en la muestra. Esto se hace, generalmente, por disolución electrolítica o química y se han descrito métodos prácticos para un gran número de sustancias.

Pero la condición de pequeños espesores, esencial para el éxito de la experiencia, puede ser un serio inconveniente. Para muestras tan delgadas, en efecto, las superficies externas desempeñan un papel mucho más importante que en un cristal con un volumen normal: por ejemplo, los defectos pueden difundir fácilmente a la superficie. En este sentido el uso de un microscopio de alto voltaje puede ser muy importante. Dupouy en Tolosa (Francia) ha construido un microscopio electrónico de 1,2 Mev. Estos electrones de alta energía pueden atravesar láminas de más de 1 micrón de espesor, en el cual el efecto de la superficie libre es menos importante. Dupouy ha obtenido muy buenas imágenes de las dislocaciones con este microscopio.

4) Topografía de Rayos X (Lang)

Básicamente el principio de producir imágenes de dislocaciones con los rayos X es el mismo que con los electrones pero las técnicas y también las posibilidades de ambos métodos son totalmente diferentes. Ante todo, no hay posibilidad de obtener con los rayos X una imagen ampliada como en óptica.

El principio del método inventado por Lang se da en la figura 23. Consideremos primero una distribución (teórica) en la cual la muestra en forma de lámina, recibe desde A hasta B un haz compuesto por rayos rigurosamente paralelos y monocromáticos de corta longitud de onda ($\text{MoK}\alpha$, $\text{AgK}\alpha$) de manera que todo el espesor de la lámina pueda examinarse sin demasiada absorción en la muestra. Orientando la lámina de manera de producir una reflexión de Bragg y si el cristal es perfecto en todo su volumen, el haz reflejado producirá un ennegrecimiento uniforme desde A' a B'. Si el cristal contiene líneas de dislocaciones, ellas son fuentes de haces difractados de más alta intensidad en virtud de su imperfección, por lo que sus imágenes quedan registradas como líneas negras sobre la placa fotográfica. El cristal aparece en su "imagen de difracción", con su tamaño real. El dispositivo simple de la figura 23a no puede realizarse ya que no es posible disponer de rayos paralelos en un haz limitado por dos ranuras muy abiertas. Por otra parte, si las ranuras son estrechas entonces el área irradiada AB se hace muy pequeña. Lang ideó un método para irradiar un área amplia, con un haz estrictamente paralelo que consiste en lo siguiente: se usa un haz muy estrecho, pero el cristal y la película se oscilan solidariamente mediante un movimiento de traslación alternativo. La ranura S (Fig. 23b) para detener el haz directo permanece fija.

Si la placa fotográfica E contiene una emulsión de grano muy fino (los más indicados son las placas nucleares), es posible ampliar la imagen de rayos X ópticamente. Una buena cámara de Lang permite ampliaciones de 50 a 100 veces, así que cada dislocación se presenta como una línea oscura de alrededor de 50 micrones de ancho.

Es fácil ver pues, que la topografía de rayos X tiene un poder de resolución mucho menor que el microscopio. Las dislocaciones se ven individualmente sólo si ellas son muy pocas. Los rayos X pueden usarse entonces solamente con cristales casi perfec-

tos conteniendo muy pocas dislocaciones; el silicio es una muestra típica para imágenes de rayos X. Por otra parte, el tiempo de exposición para registrar la imagen de un cristal de 5 x 5 mm es muy larga: 10 a 20 hs mientras que la micrografía electrónica requiere solamente unos pocos segundos. Pero aparte de estas serias desventajas, los rayos X tienen algunas ventajas interesantes sobre los electrones: la principal es que las muestras pueden ser de espesor suficientemente grande como para ser representativas de los que ocurre en todo el volumen del material (algunas décimas de milímetro), además muchas muestras pueden usarse sin preparación especial alguna; la experiencia es no destructiva e imágenes sucesivas pueden obtenerse por ejemplo, después de tratamientos térmicos, deformación plástica, etc.

El método de Lang es un valioso complemento de la microscopía electrónica; ésta última es evidentemente más usada pero no debe olvidarse las posibilidades únicas del método de Lang.

II EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE FALLAS DE APILAMIENTO

Las fallas de apilamiento aparecen claramente en las micrografías electrónicas de muestras muy delgadas. Consideremos un plano de fallas de apilamiento cortando un cristal oblicuamente (Fig. 24). La columna de cristal atravesada por los electrones desde A hasta B está dividida en dos partes de cristal perfecto de la misma orientación. Si una de las partes se dispone para una reflexión de Bragg, la otra está también en una orientación correcta para la misma reflexión. Sin embargo, la falla de apilamiento introduce una diferencia de fase entre los haces difractados por las dos partes AC y CB con lo que la intensidad total difractada varía entre dos límites, de acuerdo a las longitudes relativas AC y CB. Consecuentemente, la imagen de las porciones MN está hecha de franjas longitudinales. Esas franjas han sido observadas y se explicaron satisfactoriamente mediante un cálculo detallado basado en las consideraciones cualitativas precedentes. Como hemos mostrado, una falla de apilamiento está limitada por dislocaciones parciales y es muy común ver en las micrografías electrónicas de planos de deslizamiento que grupos de dos dislocaciones paralelas están separadas por un área estriada por franjas. Estas caracterizan la región de fallas de apilamiento y esas dos dislocaciones parciales resultan de la separación de una dislocación normal, lo cual es energéticamente posible para algunos metales con una baja energía de falla de apilamiento.

Hemos visto que agregados de vacancias planos conducen a un lazo de dislocaciones en el cual, en redes fcc, limita una región fallada. Se ha demostrado teóricamente que, existe la posibilidad de distribuciones complicadas de planos de fallas de apilamiento y éstas han sido efectivamente observadas: se encontraron tetraedros regulares de unas pocas centenas de Å, en metales templados y sometidos a recocidos; las cuatro caras paralelas a los planos (111) están ocupadas por fallas de apilamiento. Estos defectos resultan de la eliminación de las vacancias que se encuentran en un estado

de sobresaturación.

Las fallas de apilamiento tienen también una influencia sobre los diagramas de difracción de rayos X. De estos diagramas pueden deducirse solamente un número promedio de fallas de apilamiento, no así la posición ni la forma de las fallas individuales. Se tiene la ventaja no obstante, que la muestra puede ser policristalina y no existen las dificultades de preparación que se presentan en microscopía electrónica. Barret probó la existencia de fallas de apilamiento en monocristales de CuSi con los rayos X antes que la microscopía electrónica hubiera sido usada. En el diagrama de Debye-Scherrer ordinario de un polvo cristalino con muchas fallas de apilamiento existe un ligero desplazamiento de las líneas de difracción que depende de la concentración de fallas de apilamiento y de los índices de la línea. Warren ha observado esos desplazamientos en latón deformado y ha deducido que las fallas de apilamiento ocurren, en promedio, cada 20 planos (111).

III DISTRIBUCION DE DISLOCACIONES EN UN CRISTAL

Prácticamente, los cristales no existen sin dislocaciones (excepciones: cristales de silicio crecidos con especial cuidado, "Wiskers" es decir, fibras muy finas de aproximadamente 1 micrón de diámetro). Un buen cristal contiene aún 10^4 - 10^6 dislocaciones por cm^2 . La deformación plástica incrementa este número y los tratamientos térmicos eliminan algunas de las dislocaciones o cambian su distribución hacia configuraciones de menor energía. Las imágenes dadas por el microscopio electrónico o un proceso de decoración muestran que ellas forman una super-red tridimensional. Si tres líneas se unen en un nodo, la suma de sus vectores de Burgers debe ser 0, lo cual implica que tales super-redes están formadas por dislocaciones con diferentes vectores de Burgers. Las celdas de las super-redes son a menudo suficientemente regulares y del orden de 10 a 100 micrones.

La super-red de dislocaciones desempeña un papel esencial en el límite elástico de los cristales. Hemos mostrado en efecto, que la primera idea de la dislocación provino de los bajos valores del límite elástico de los cristales reales los cuales estaban correlacionados con el fácil deslizamiento de las dislocaciones; sin embargo, los escalones observados en las líneas de deslizamiento requiere la propagación de un número de dislocaciones mucho mayor que el número de dislocaciones presentes inicialmente en el cristal no deformado. La creación de nuevas dislocaciones sería solamente posible bajo tensiones mucho más altas que las observadas para el límite elástico. No obstante, Frank y Reed señalaron que una línea de dislocaciones entre dos nodos de la super-red, anclada al cristal por alguna impureza u otro defecto, puede deformarse bajo tensiones razonables tales como se muestra en la Fig. 35. Se crea en esta manera un lazo de dislocaciones pero la fuente vuelve a su forma original y está lista para crear un segundo lazo.

Esta "fábrica de dislocaciones" puede generar así el número de dislocaciones requerido para dar cuenta de la magnitud del deslizamiento observado. Imágenes

de fuentes de Frank y Read han sido efectivamente observadas en cristales por decoración y por microscopía electrónica. Esta forma de distribución de dislocaciones es, ahora un hecho experimental; el tamaño medido de la celda de la red de Frank es consistente con los cálculos teóricos para la eficiencia de dichas fuentes. Debe señalarse bien sin embargo, que se está aún muy lejos de un completo entendimiento de los hechos principales de las propiedades mecánicas de los metales. Son necesarios más datos experimentales acerca de la dinámica de las dislocaciones en un cristal deformado.

Cuando se introducen muchas dislocaciones por deformación plástica del cristal y especialmente si éstas son del mismo tipo (por ejemplo, deformando por curvatura) una distribución en forma de super-red tridimensional no es posible. En este caso las dislocaciones de la misma naturaleza pueden alinearse en un plano. Esto ocurre especialmente si el cristal es recocido después de la deformación para dar suficiente movilidad a las dislocaciones las cuales no sólo deben deslizar sino que también deben trepar.

Supongamos que una serie de dislocaciones del mismo signo se encuentren alineados a intervalos regulares; el efecto total es producir una ligera desorientación entre las dos partes del cristal. El ángulo de desorientación está dado por

$$\alpha = \frac{b}{h} \quad (1)$$

donde b es el vector de Burgers de la dislocación y h la distancia promedio entre dos dislocaciones conservativas (Fig. 26). Si una sucesión de pequeños bloques están separadas por tales paredes de dislocaciones esta estructura se dice que está poligonizada; el número de dislocaciones en el interior de los bloques (o subgranos) disminuye, porque algunas de ellas se mueven a los bordes entre los sub-granos y otras se aniquilan con dislocaciones de signo opuesto, con lo que los bloques se hacen menos imperfectos.

En el caso de la Fig. 26 una serie de dislocaciones paralelas e idénticas producen una rotación de los bloques adyacentes alrededor de un eje paralelo a las líneas de dislocaciones. Si las dislocaciones están suficientemente alejadas es posible contar su número por unidad de longitud marcándolas con figuras de corrosión. Por otra parte, es posible medir por rayos X la desorientación angular entre los dos bloques, lo que ha permitido verificar la fórmula (1).

Es posible reproducir cualquier desorientación entre dos bloques adyacentes por una distribución de varias series de líneas de dislocaciones que formen una super-red plana regular. Tales distribuciones planas regulares se observan muy a menudo mediante la microscopía electrónica.

La poligonización puede ser fina si los bloques son muy pequeños (menores de 1 micrón) o gruesa, en cuyo caso los bloques pueden alcanzar dimensiones de unas cuantas centenas de micrones. Los "sublímites" están constituidos por una columna de dislocaciones separadas por porciones de cristal perfecto, las cuales unen continuamente

los dos subgranos. Esto es posible solamente para pequeños ángulos de desorientación (menores de 1°). Los sub-bordes se distinguen claramente de los bordes que separan dos granos con un gran ángulo de desorientación. A lo largo de un borde, los átomos que pertenecen a las dos redes son excepcionales (Fig. 27). Pero se admite ahora que el fuerte desorden a lo largo de un borde está restringido, aún para grandes desorientaciones, a una o dos capas atómicas. La teoría del cemento amorfo (capa de Beilby) entre granos, en la actualidad ha sido abandonada; ella no se ha verificado ni en el modelo de burbujas de Bragg, ni en las imágenes directas de los bordes obtenidos con el microscopio de campo de Müller.

El estado poligonizado puede detectarse por difracción de Rayos X gracias a métodos especialmente ideados para incrementar la sensibilidad de las técnicas usuales, los cuales permiten observar muy pequeñas desorientaciones angulares.

No es posible dar una descripción detallada de los dispositivos experimentales más usados. Nos limitaremos aquí a indicarlos, haciendo referencia a la bibliografía en que se detallan esos métodos, y a dar un ejemplo de sus aplicaciones:

- (1) Diagramas de Laue focalizados: detección del estado poligonizado en metales livianos. (A. Guinier, Radiocristallographie, Dunod 1964).
- (2) Método de Schultz forma y orientación relativa de los subgranos en la superficie de un cristal aún si es muy absorbente. (Radiocristallographie).
- (3) Método de Weissmann: poligonización en granos de un sólido policristalino (C. S. Barret. The Structure of Metals).
- (4) Método de Berg-Barret; poligonización y perfección de los granos de un cristal y un policristal. (C. S. Barret. The Structure of Metals).

Como resultado del trabajo experimental en este campo es actualmente posible describir la "textura" de un cristal, esto es, el modo de distribución de las dislocaciones: puede saberse si están agrupadas en sub-bordes de grano, dispersadas al azar o también si ellas son muy pocas y se encuentran formando una red de Frank. Esta clase de descripción ha reemplazado ahora a la vieja y muy vaga noción de cristal mosaico.

IV EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE LOS DEFECTOS PUNTUALES

Mientras que las líneas de dislocaciones y las fallas de apilamiento son directamente observables en una gran variedad de muestras, no tenemos aún esta posibilidad para los defectos puntuales. La principal razón por supuesto, es que el tamaño atómico de un defecto puntual está por debajo del poder de resolución del microscopio electrónico.

Imágenes directas de las vacancias han sido obtenidas con el microscopio de campo iónico de Müller. Sin embargo el uso de este instrumento es muy restringido dado

el muy limitado número de metales susceptibles de constituir muestras adecuadas; por otra parte, sólo la capa superficial puede ser examinada. Sin embargo se obtuvo un resultado interesante con el platino. En la imagen de la superficie de un cristal de platino cuyos átomos individuales son distinguibles, se presentan sitios vacantes cuando el metal ha sido templado desde altas temperaturas (1800°K). Removiendo progresivamente un número conocido de capas atómicas y contando las vacancias observadas pudo evaluarse la concentración de vacancias encontrándose 6×10^{-4} , lo cual está en razonable acuerdo con otras medidas. Por el mismo método pudieron verse los intersticiales producidos por irradiación del tungsteno.

Otro método muy directo está basado en la difusión de radiación por defectos puntuales. Un cristal perfecto no produce difusión fuera de las reflexiones de Bragg de la red. Si los cristales contienen n vacancias aisladas, dispersas al azar, la teoría de la difracción muestra que se produce con una intensidad de difusión que es igual a $n I_0$, siendo I_0 la intensidad difundida por un átomo aislado. Este método ha sido utilizado con neutrones cuya longitud de onda fué suficientemente larga como para hacer imposible toda reflexión de Bragg por cualquier plano reticular.

La energía difundida por los defectos puntuales se toma de la energía del haz incidente existiendo por lo tanto, una causa suplementaria de absorción. Quiere decir que las medidas de la absorción del cristal con vacancias y un cristal similar sin vacancias daría el número de esos defectos. Las experiencias son sin embargo, muy delicadas y sólo es posible llevarlas a cabo con sólidos que tienen muy bajo coeficiente de absorción en el estado perfecto. Además, se supone que las vacancias están aisladas, (no hay divacancias, etc. ...). Se ha usado este método con éxito para determinar el número de defectos puntuales en algunos sólidos irradiados tales como el grafito.

Hemos intentado en nuestro laboratorio, usar un método similar con rayos X en lugar de neutrones. En este caso la difusión debida a los defectos puntuales, aunque es muy débil, pudo medirse con un aparato especial. Se ha encontrado hasta ahora que el método da resultados interesantes con cristales irradiados pero no es lo suficientemente sensible como para detectar vacancias en concentraciones correspondientes a los estados de equilibrio (como en los metales templados). Por lo tanto se carece en la actualidad de un método realmente poderoso y directo para observar a los defectos puntuales y en consecuencia el progreso de las teorías que involucran a esos defectos se relacionan más o menos indirectamente a los métodos experimentales.

Vamos a examinar ahora los resultados experimentales más importantes que dan información sin ambigüedades acerca de los defectos puntuales:

1. Comparación de parámetro de red y de densidad:

La creación de n vacancias en un cristal corresponde a la remoción de n átomos desde el interior hacia la superficie, produciendo así un incremento de volumen nV_c ,

donde V_c es el volumen de la celda elemental (conteniendo un átomo). Pero ocurre una cierta relajación de la red, y cada vacancia se constituye en un centro de contracción isotrópica de cierta magnitud V_x , y así el volumen total está reducido en una cantidad $n V_x$ con lo que el cambio total de volumen es:

$$\Delta V = n V_c - n V_x \quad (2)$$

este cambio de volumen produce una variación de la densidad o de cualquier dimensión lineal del sólido L , supuesto isotrópico.

$$\frac{\Delta V}{N V_c} = \frac{3 \Delta L}{L} = \frac{n (V_c - V_x)}{N V_c} = C_v \left(1 - \frac{V_x}{V_c} \right) \quad (3)$$

$C_v = \frac{n}{N}$ es la concentración de vacancias. Pero en esta fórmula, V_x es desconocido y no es posible de determinarlo directamente. Afortunadamente la relajación de la red tiene un efecto físico: cambia las dimensiones de las celdas. El parámetro de la red tal como se mide por difracción de Rayos X es un valor promedio del intervalo entre planos reticulares sobre todo el cristal, distorsionado por las vacancias. Al mismo tiempo, este valor puede calcularse por la teoría de la elasticidad, para un medio homogéneo e isotrópico sometidos a centros de presión equivalentes a las vacancias. El resultado es simple, pero en nada obvio: el parámetro medido a $+\Delta a$ ($\Delta a < 0$) es el mismo que se mediría en el cristal de volumen $N V_c$. Si éste estuviera homogéneamente contraído en una magnitud igual a la contracción de volumen total debida a la relajación alrededor de las n vacancias; es decir $n V_x$. Con lo que:

$$3 \frac{\Delta a}{a} = - C_v \frac{V_x}{V_c} \quad (4)$$

y la ecuación (3) puede escribirse:

$$3 \frac{\Delta L}{L} = C_v + 3 \frac{\Delta a}{a}$$

o

$$C_v = 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) \quad (5)$$

(aquí $\Delta L > 0$ y $\Delta a < 0$).

Para intersticiales, un cálculo similar conduce a la ecuación:

$$C_i = - 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) \quad (6)$$

(pero aquí $\Delta L > 0$ y $\Delta a > 0$)

Por lo tanto, medidas simultáneas de las variaciones de las dimensiones macroscópicas (o la densidad ρ , $\frac{\Delta \rho}{\rho} = -3\frac{\Delta L}{L}$ y del parámetro de red da la diferencia entre las concentraciones de vacancias e intersticiales

$$3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) = C_V - C_I \quad (7)$$

En metales a alta temperatura, se sabe que no existen intersticiales, y así la ecuación (7) da el número de vacancias. Medidas muy cuidadosas y de alta precisión llevadas a cabo sobre diversos metales fcc (Fig. 28) mostraron que el número de vacancias incrementa exponencialmente con la temperatura y se ha encontrado que la energía de activación es igual a la energía de formación de los defectos retenidos en metales por templado rápido. Esto es una prueba de que las vacancias son los únicos defectos puntuales presentes en los metales templados. Para haluros de plata después de irradiación se encontró que la cantidad $\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}$ es igual a 0, lo que significa que el número de vacancias es igual al número de intersticiales (defectos de Frenkel) pero en haluros alcalinos $\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} > 0$, es decir, existe un exceso de vacancias (defectos de Schottky).

Estas experiencias son así muy importantes para establecer la existencia de vacancias o defectos puntuales. Evidentemente, el fundamento del método involucra un cálculo teórico que requiere ciertas hipótesis tales como que las vacancias permanecen aisladas y no interfieren unas con otras y también que la teoría de la elasticidad es válida en escala atómica, aún si los desplazamientos de los átomos no son muy pequeños comparados con las distancias interatómicas. Por otra parte, el material debe ser adecuado para medidas de parámetro de red de alta precisión. Sin embargo, pese a estas restricciones éste es el método experimental que da resultados más directos y de más simple interpretación en términos de vacancias aisladas o intersticiales. Como veremos enseguida, otros métodos son menos certeros.

2. Resistividad eléctrica de los metales.

La resistividad de una red rigurosamente periódica es nula. Ella está originada en la acción de los defectos de la red sobre el movimiento de los electrones portadores de la corriente. Los defectos más importantes son las vibraciones térmicas de los átomos, la energía de las cuales es proporcional a la temperatura absoluta. Así, la resistividad es groseramente proporcional a la temperatura absoluta. Pero cuando los cristales contienen defectos, la resistividad tiende hacia un valor "residual" a 0°K. Para pequeñas concentraciones de defectos, se espera que la resistividad residual sea proporcional a la concentración de defectos dado que las interferencias entre defectos puntuales pueden ser despreciadas. Pero las medidas de resistividad residual tienen sentido solamente si se conocen: 1) la naturaleza de los defectos puntuales presentes en la muestra; 2) el incremento en la resistividad por defecto y esto solo puede determinarse mediante cálculos teóricos. Por ejemplo, para vacancias en cobre, la resistividad por ciento de vacancias ha sido evaluada por diferentes autores. La varia

ción de los resultados publicados es de 1,3 a $1,7 \mu\Omega \text{ cm}$ y da una idea de la certeza de esta clase de cálculos. Para intersticiales la divergencia es mucho mayor (de 1,3 a $10,5 \mu\Omega \text{ cm}$).

Las medidas de resistividad se usan muy comunmente en el estudio de defectos puntuales porque ellas son simples, rápidas y sensibles. Además, comparando muestras de la misma naturaleza con diferentes contenidos de defectos las medidas pueden hacerse muy precisas (Fig. 29).

La interpretación de medidas de resistividad se hace muy incierta si existen clusters de vacancia. La naturaleza de esos clusters está siempre indeterminada y el rol respecto de los distintos tipos de clusters (bivacancias, trivacancias, etc.) está aún en discusión.

3. Energía almacenada.

Si un cristal contiene vacancias su entalpía se incrementa debido a la energía de formación de éstas la cual queda almacenada en el cristal imperfecto. Si las vacancias están en exceso respecto de la concentración de equilibrio y si, a una dada temperatura pueden eliminarse durante este proceso se libera energía hasta que se alcanza el estado de equilibrio. Esta energía liberada puede medirse por métodos calorimétricos. Si sólo existiera un tipo de defectos digamos, vacancias aisladas, el número de vacancias se deduce en forma muy precisa de la energía liberada ya que la energía de formación de una vacancia está bien conocida. Sin embargo, esto supone que las vacancias se eliminan simplemente por migración de un átomo desde la superficie. Muy a menudo, sin embargo, son posibles procesos mucho más complicados en los cuales pueden involucrar clustering, retención por dislocación, asociación con otros defectos. Esos estados intermedios corresponden a la liberación de una parte de la entalpía total. La evolución del calor detecta si hay fenómenos pero es incapaz de identificarlos. Esta es la razón por la cual los métodos calorimétricos son muy delicados de interpretar. Por otra parte se necesita un dispositivo experimental muy complicado y las experiencias son difíciles de llevar a cabo correctamente.

4. Propiedades mecánicas.

La influencia de defectos puntuales en las propiedades mecánicas es real y muchas veces importante, pero las leyes que gobiernan sus relaciones no son conocidas precisamente desde un punto de vista teórico. Por esta razón, solo puede deducirse información cualitativa, a partir de las medidas de propiedades mecánicas.

5. Defectos puntuales en cristales iónicos.

Consideremos un cristal de cloruro de sodio constituido por una distribución regular alternada de iones $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. Existen dos tipos posibles de vacancias de acuerdo

al signo del ión removido: si se remueve un ión negativo el cristal inicialmente neutro contiene una carga positiva $+e$ en el lugar de la vacancia. Esto es equivalente a decir que la vacancia tiene una carga $+e$ para vacancias de iones Cl^- y $-e$ para vacancias de iones Na^+ . Estos defectos cargados pueden conducir una corriente si se aplica un campo eléctrico al cristal y en realidad, el concepto de vacancias ha sido introducido para explicar la pequeña conductividad eléctrica de los cristales iónicos; justamente estas medidas de conductividad se usan para evaluar el número de vacancias.

Una vacancia con carga $+e$ puede atraer un electrón perdido del cristal para constituir un defecto neutro llamado centro F formado por una vacancia de ión negativo con un electrón ligado. Inversamente, una vacancia de ión positivo puede asociarse con un agujero positivo y dar un centro V. El electrón de un centro F tiene diferentes niveles de energía como un electrón atómico y sus transiciones a un estado excitado corresponden a la absorción de un fotón: las longitudes de onda correspondientes están situadas en el rango visible para el cloruro de sodio. Por lo tanto, los centros F producen una coloración del cristal constituyendo así un centro de color. Las medidas de los coeficientes de absorción en la banda F da el número de centros F presentes.

En realidad, existe una gran variedad de centros de color formados por la sustracción de una vacancia, un intersticial o grupo de vacancia o intersticiales con electrones o agujeros positivos. El estudio de sus propiedades y sus modos de formación se ha hecho una rama importante de la física del estado sólido.

V. EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE CLUSTERS DE DEFECTOS PUNTUALES

Un cluster de defectos puntuales depende de diversos parámetros tales como el número de vacancias agregadas, el borde externo del agregado, etc. Los defectos simples fueron introducidos a priori teóricamente. Es muy arbitrario, sin embargo, introducir del mismo modo uno de los posibles complejos de defectos en lugar de otros. La elección de un dado tipo de complejo, requiere en general un motivo de orden experimental. Lamentablemente, en el caso de complejos formados por un muy pequeño número de vacancias, por ejemplo, existen pocas experiencias decisivas que puedan probar su existencia. No existen, en el momento actual, instrumentos con el poder de resolución deseable y los métodos indirectos son incapaces de distinguir un tipo de complejo de otro. En consecuencia, toda consideración acerca de bivacancias, trivacancias, etc. son aún muy inciertas.

Existe una interesante excepción en el caso de los cristales iónicos. Se ha encontrado un centro de color en los haluros alcalinos, el centro M, que se presenta como dos centros F, es decir se sugiere la asociación de dos vacancias. Por otra parte, las propiedades ópticas son, decididamente anisotrópicas: se ha demostrado claramente que el centro M tiene un eje a lo largo del eje $[110]$ del cristal. Todo parece indicar pues que el centro M está formado por dos vacancias de iones negativos vecinas a lo largo del eje $[110]$.

Los clusters más grandes pueden detectarse mediante la microscopía electrónica observando la imagen producida por la distorsión de la red alrededor del defecto. Ya hemos dado ejemplos de lazos de dislocaciones o plaquitas de intersticiales; se han observado también microcavidades o burbujas de gas en cristales irradiados.

Cuando los defectos existen en concentración suficiente, aún si ellos tienen un tamaño no mayor de $10 \text{ \AA}$, pueden estudiarse mediante la difusión a pequeños ángulos de rayos X (DPA). No daremos aquí las bases teóricas ni los detalles experimentales de este método, pero quisiéramos definir el tipo de problemas que pueden resolverse y los resultados que pueden alcanzarse.

La DPA está producida por heterogeneidades de la densidad electrónica en una dada muestra. Por lo tanto, los huecos o cavidades son fácilmente detectables no así los lazos de dislocaciones ya que excepto a lo largo de la línea de dislocaciones, la densidad de materia en el lazo es prácticamente igual a la densidad dentro del cristal no afectado. La difusión es máxima a ángulo cero, es decir en la dirección del haz incidente, y decrece al aumentar el ángulo de difusión. Este decrecimiento es tanto más rápido cuanto más grande es el defecto. Por lo tanto, si el defecto es muy grande el pico de DPA es tan estrecho que prácticamente no puede observarse; esto limita la aplicabilidad del método a clusters de diámetros menores que unas pocas centenas de $\text{\AA}$. Por otra parte, para clusters muy pequeños (menores que $10 \text{ \AA}$) la intensidad difundida es tan débil que resulta muy difícil observarla experimentalmente. También por razones de intensidad, la DPA puede usarse solamente si el número de defectos

por unidad de volumen es suficientemente grande (por ejemplo, si esos defectos son clusters de vacancias, es muy difícil obtener resultados concluyentes si la total de vacancias es inferior a 0,1% y aún a 1%). El método se ha usado más frecuentemente con cristales irradiados que con cristales templados.

Suponiendo ahora que la DPA se mide con suficiente precisión, la curva de intensidad está determinada por la difusión promedio de todos los clusters presentes en la muestra. Este promedio tiene un significado más definido si la dispersión de tamaños y de formas no son muy grandes. De todos los datos experimentales de DPA pueden deducirse dos parámetros: 1) El radio de giro que es la media cuadrática de la distancia de todo punto del cluster a su centro; 2) el área total de los clusters por unidad de volumen. Así, los clusters pueden ser muy bien descritos por DPA y, a veces, mejor que por microscopía electrónica. Además, si los clusters tienen una forma bien definida, (forma de disco o de aguja), y si tienen todos la misma orientación en la muestra, esta forma puede deducirse de la DPA observada.

Como ejemplo del uso de la DPA señalaremos el estudio de las vacancias aglomeradas en metales templados y los clusters de vacancias y de intersticiales de litio en cristales de fluoruro de litio irradiados con neutrones. En ambos casos los clusters no habían sido previstos antes de su observación.

CAPITULO IV

PERTURBACIONES HOMOGENEAS DE LA RED

Los defectos que hemos tratado hasta ahora eran defectos localizados. Es decir, las regiones defectuosas se encontraban separadas por dominios de cristal perfecto. Tales defectos (dislocaciones, fallas de apilamiento o defectos puntuales), están presentes en todo cristal en cantidades variables y nosotros hemos señalado cuán importante es el papel que desempeñan en las propiedades físicas de los sólidos. Existe otro tipo de imperfección cristalina tal que las desviaciones de la periodicidad rigurosa están distribuidas a través de toda la masa del cristal. Los átomos están desplazados de los nodos de la red o átomos diferentes sustituyen a los átomos normales. Cada nodo de la red, en todo el cristal, es susceptible de ser afectado por el desorden (sea éste de desplazamiento o de sustitución), por lo que el desorden es estadísticamente homogéneo. Evidentemente, las irregularidades de la red pueden variar en amplitud de un punto a otro, pero esas variaciones son de muy corto alcance (digamos inferiores a $100 \text{ \AA}$) mientras que los defectos localizados están separados por distancias del orden del micrón.

En los cristales reales los defectos localizados están superpuestos a las perturbaciones de corto alcance. Esto significa que, lo que nosotros hemos considerado previamente como regiones de cristal perfecto, en realidad corresponden a un cristal imperfecto también, pero sus imperfecciones no interfieren con las fuertes irregularidades de los defectos localizados.

Revisaremos en este capítulo, los métodos experimentales que revelan y determinan esos defectos de periodicidad y mostraremos las aplicaciones de los mismos en algunos casos físicamente importantes.

DEFINICION DE LAS PERTURBACIONES DE PRIMERA ESPECIE

El primer problema es encontrar una forma adecuada para definir cuantitativamente las perturbaciones. Es posible distinguir dos clases de perturbaciones, la primera de las cuales será discutida en este capítulo en base a un ejemplo de desorden de desplazamiento.

Consideremos una red perfecta (Fig. 30) desplazemos los átomos a partir de sus posiciones teóricas, con un desplazamiento pequeño comparado con las distancias interatómicas. Esta clase de imperfección está caracterizada por la existencia en el sólido de una red ideal promedio la cual, en todos los puntos, no difiere demasiado de la red real. En otras palabras, la fluctuación de las posiciones de los átomos con-

serva un orden de largo alcance, el cual, prácticamente no es perturbado. En la figura 30-b la distancia entre el enésimo vecino $A_0 A_n$ permanece aún aproximadamente igual a la distancia a y la fluctuación $(A_0 A_n - a)$ tiene una amplitud que es independiente de n .

Las imperfecciones de "segunda especie", que serán tratadas en el último capítulo, contrariamente a las de primera especie, destruyen el orden de largo alcance subsistiendo solamente un orden de corto alcance.

Un ejemplo típico de las perturbaciones de primera especie es la agitación térmica de los átomos. Cada átomo vibra alrededor de un centro el cual se encuentra rigurosamente en el nodo de la red ideal promedio. Estadísticamente, las vibraciones de todos los átomos tienen la misma amplitud.

DETECCION EXPERIMENTAL DE PERTURBACIONES HOMOGENEAS

Nos interesaremos especialmente en los métodos de observación directos que den la descripción más completa de las perturbaciones. El primer punto importante a notar es que el microscopio electrónico, que condujo a los resultados más importantes concernientes a los defectos localizados, no puede ser utilizado en el caso presente. Cada defecto localizado, en efecto, es visible en la micrografía electrónica debido al contraste que existe entre las regiones de cristal perfecto y de cristal imperfecto; pero cuando las perturbaciones están homogéneamente distribuidas en el cristal no existe más contraste y el poder de resolución real del microscopio no permite localizar o distinguir un átomo entre sus vecinos inmediatos. Por ejemplo, ninguna imagen de una lámina cristalina indica la existencia de la agitación térmica de los átomos, ni nada muestra si el cristal está constituido por un metal puro o si es una aleación homogénea.

La única forma de conseguir información acerca de la estructura atómica de un cristal perturbado es la difracción de rayos X o de neutrones (los electrones son de uso mucho más limitado). Sin embargo una dificultad ha sido ya señalada en el capítulo de introducción y ésta es que las pequeñas perturbaciones de un cristal regular producen solamente efectos de segundo orden en el diagrama de difracción de la red periódica promedio. Esos efectos pueden calcularse en forma bastante completa gracias a la teoría de la difracción por redes cristalinas perturbadas. Daremos, primeramente, los resultados generales de esa teoría.

Recordemos brevemente los hechos esenciales de la difracción por un cristal perfecto. Si un monocristal perfecto recibe un haz de rayos X paralelos y monocromáticos, se produce un haz difractado para una orientación especial del cristal: esta corresponde al hecho que un conjunto de planos reticulares forman con el haz incidente exactamente el ángulo de Bragg θ verificando la ecuación

$$2d \sin \theta = \lambda$$

donde d es el espaciado reticular de los planos. Si tal condición no se satisface, la intensidad difundida es rigurosamente cero. El hecho que las interferencias anulen completamente el haz difundido fuera de las reflexiones de Bragg es una consecuencia directa de la disposición regular de los átomos. En consecuencia, el diagrama de difracción por un cristal perfecto consiste en manchas de difracción (llamadas manchas de Bragg o de Laue) que se destacan claramente del fondo del diagrama (Fig. 31). Si la muestra es un polvo cristalino entre las líneas de difracción (líneas de Debye-Scherrer) no debe existir ningún tipo de intensidad de fondo. Prácticamente, sin embargo, esto no ocurre por dos razones: 1) superpuesta a la "difusión coherente" que da lugar a los efectos de interferencia, existe una "difusión incoherente" o difusión de Compton lo cual depende solamente de la composición atómica del material y no de su estructura. La longitud de onda que corresponde a esta difusión incoherente es ligeramente distinta de la del haz incidente y de la radiación coherente: la diferencia sin embargo es demasiado pequeña como para permitir una separación de los dos tipos de difusión con un aparato normal*. Afortunadamente, en muchos casos la difusión de Compton es débil. Ella puede calcularse exactamente usando los datos de las tablas internacionales de cristalografía y sustraerlos de la intensidad medida. 2) Además del fondo inevitable de Compton, comúnmente en las cámaras o en los difractómetros se observa un fuerte fondo debido a la existencia de radiaciones difundidas parásitas: el espectro continuo de la radiación no monocromática incidente, la difusión por el aire, la fluorescencia excitada en la muestra, las ranuras, etc. son fuentes de radiación indeseada. Esas intensidades parásitas pueden eliminarse o, por lo menos reducirse, gracias a Cámaras de construcción especial, las cuales se requieren para el estudio de las imperfecciones cristalinas.

Los efectos de las imperfecciones de la red sobre el diagrama de difracción son de distinto tipo (Fig. 32).

1) La red promedia un diagrama de difracción normal por una red regular, pero la intensidad de las líneas de difracción está ligeramente reducida por las imperfecciones. El factor de reducción es:

$$e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

donde θ es el ángulo de Bragg y B es proporcional a la media cuadrática de los desplazamientos de los átomos. Esta expresión muestra que el efecto es más marcado

* Warren ha demostrado, en un caso especial, de qué manera puede eliminarse la difusión de Compton y ha destacado las mejoras muy importantes que así se alcanzan en los diagramas de difracción por cuerpos amorfos.

para las reflexiones correspondientes a grandes ángulos θ (o sea las últimas líneas en el diagrama).

2) Las líneas de difracción pueden, de acuerdo a la naturaleza de la red imperfecta permanecer nítidas como para una red no perturbada o bien aparecer ensanchadas. Por ejemplo, el tamaño no infinito de los cristales es una perturbación de la periodicidad, la cual es perfecta solamente si la red es infinita. Cristales muy pequeños (dimensiones lineales inferiores a 500 Å) dan lugar a líneas ensanchadas y el ancho de la línea es una medida fácil del tamaño de los cristales. La distorsión de los cristales metálicos debido al trabajado también ensancha las líneas de difracción. Por el contrario, la agitación térmica o los desórdenes en soluciones sólidas no altera la nitidez de las líneas de difracción. La distinción entre los dos casos está relacionada al rango de correlación entre las perturbaciones de los átomos.

3) Las perturbaciones producen una difusión de débil intensidad fuera de las direcciones de reflexión (la intensidad de esa difusión suele ser de 10^{-3} a 10^{-5} la intensidad de la reflexión de Bragg). El interés en las intensidades difusas deriva del hecho que ellas son características de los defectos de periodicidad; dichas intensidades estarían ausentes en una red perfecta. Es sin embargo, imposible deducir, en un caso cualquiera, la estructura detallada de las imperfecciones a partir de la distribución de la intensidad difusa en el espacio. Ya se ha dicho que los rayos X no dan una imagen de la estructura, sino que la máxima información que puede deducirse a través de ellos es una visión estadística del entorno de un átomo promediada sobre todos los átomos de la muestra. No debe esperarse, evidentemente, llegar a una descripción detallada del desorden en la red pero los datos alcanzables, bastan a menudo para definir ese desorden. Esta es la razón por la cual las experiencias de difracción son, en algunos casos, suficientes para efectuar cálculos teóricos de las propiedades físicas de la red perturbada. De todos modos ningún otro método puede dar resultados más directos.

No daremos aquí la teoría general que relaciona los datos experimentales de la intensidad difusa con los parámetros estadísticos de desorden sino solamente los resultados en dos ejemplos: la agitación térmica y las transformaciones orden-desorden en las aleaciones.

I VIBRACIONES TERMICAS. FONONES EN CRISTALES

Las vibraciones térmicas no pueden considerarse como un defecto excepcional pues ellas existen en todos los cristales a todas las temperaturas. Sin embargo, se trata de una perturbación geométrica de la red y por lo tanto puede ser estudiada por los métodos generales analizados someramente en el párrafo precedente. Esas vibraciones no solo son fundamentales para el entendimiento de las propiedades térmicas de los sólidos, sino que desempeñan además un papel fundamental en numerosos fenómenos. Ellas controlan la difusión y todas las reacciones en el estado sólido, de aquí

su importancia en la química, en la mineralogía, en la metalurgia, etc. El esquema continuamente usado en química y en física de la constitución atómica de la materia debe ser completado por la idea de que los átomos están en perpetua agitación. Esas vibraciones incrementan con la temperatura y casi desaparecen a 0°K.

Existen algunos casos en los que esta perpetua agitación se observa directamente en líquidos a través del movimiento browniano: una partícula muy pequeña al sufrir choques con moléculas móviles reciben un impulso irregularmente fluctuante. El microscopio de campo iónico muestra imágenes de átomos de bario aislados sobre la superficie de un metal y moviéndose continuamente. Sin embargo, en un sólido, un cristal en particular, las vibraciones de los átomos no son directamente perceptibles. El fenómeno de difusión en sólidos puede entenderse solamente a través de las vibraciones de los átomos las cuales permiten el intercambio de lugares.

Los átomos están vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio fijada en los nodos de la red. Si la fuerza de restauración elástica es proporcional al desplazamiento, los átomos se comportan como osciladores armónicos tridimensionales. La energía vibracional del cristal simple que contiene N átomos es igual a la energía de un sistema de 3 N osciladores armónicos unidimensionales. La evaluación del valor medio de la energía de este conjunto, que es el parámetro físico importante, es un problema de mecánica estadística, pero la estadística clásica (Boltzman) conduce a resultados completamente incorrectos. La primera aproximación exitosa fue la teoría cuántica de Einstein basada en una hipótesis simplificada: todos los átomos vibran independientemente unos de otros; las frecuencias de vibración (ω , $\omega = 2\pi\gamma$) son idénticas dado que todos los átomos tienen vecinos idénticos. La energía del oscilador está cuantificada, y el quantum es $h\nu$ (o $\hbar\omega$)*. En estas condiciones la energía del oscilador está dada por la fórmula de Planck con la adición del semi quantum requerido por la mecánica cuántica:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1)$$

A altas temperaturas $\hbar\omega \ll kT$ y la energía promedio tiende hacia kT : el resultado de la teoría cuántica concuerda así con el de la mecánica clásica y a altas temperaturas la energía total del cristal es

$$E = 3 N \bar{\epsilon} \sim 3 N k T$$

y el calor específico

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3 N k$$

* $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ donde h es la constante de Planck

Si N representa el número de Avogrado se encuentra que la capacidad calorífica atómica tiene el valor de $6 \text{ cal/}^\circ\text{K/mol}$ como lo prevé la ley de Dulong y Petit. A bajas temperaturas, sin embargo, el calor específico dE/dT decrece y tiende hacia 0 para 0°K ; este resultado de la teoría cuántica, que contradice al resultado clásico (calor específico independiente de T) fue la primera explicación al decrecimiento observado del calor específico. Ahora bien, aunque el comportamiento de la curva experimental (Fig. 33) es similar al previsto teóricamente, existe una discrepancia definida a muy baja temperatura y no es posible ajustar el parámetro χ de la fórmula (1) de manera de hacerla coincidir con la curva experimental. En realidad la teoría de Einstein predice un calor específico para muy bajas temperaturas proporcional a $e^{-h\nu/kT}$ mientras que en realidad el decrecimiento se hace de acuerdo a la ley aproximada T^3 .

En los diagramas de difracción de rayos X la intensidad de las reflexiones, especialmente para altos índices, son siempre más pequeñas que las intensidades teóricas haciéndose más marcado el crecimiento al aumentar la temperatura. Este comportamiento puede explicarse por las vibraciones térmicas y como ya se ha dicho, es posible evaluar la amplitud de oscilación promedio de los átomos, obteniéndose así la energía para una dada frecuencia. Si las medidas fueran suficientemente precisas sería pues posible controlar la fórmula de Einstein (1). Pero, especialmente a bajas temperaturas, no es posible poner en evidencia las pequeñas discrepancias con la teoría que se encuentran mediante determinaciones de calor específico.

Damos a continuación algunos valores para ilustrar el orden de magnitud del promedio de la amplitud media de vibraciones a temperatura ambiente: para el Pb $0,27 \text{ \AA}$; Cu $0,14 \text{ \AA}$ y para el diamante $0,07 \text{ \AA}$. Estas cifras muestran cuán importantes son las oscilaciones térmicas comparadas con las distancias interatómicas. De acuerdo a la mecánica cuántica, aún a 0°K los átomos están en oscilación (energía del punto 0) y para los tres elementos considerados la amplitud media es de alrededor de $0,07 \text{ \AA}$. La vibración alrededor de un nodo de la red puede ser anisotrópica si el cristal es fuertemente anisotrópico. Para el grafito los enlaces en los planos de los hexágonos de carbono son fuertes pero entre los sucesivos planos son débiles. De esta manera las vibraciones normales a esos planos son más grandes que a lo largo de ellos. Las reflexiones de rayos X se reducen así en forma diferente por la vibración térmica dependiendo del ángulo entre el plano reflector y los planos hexagonales. De esta manera puede medirse la anisotropía de vibración térmica.

El segundo hecho importante de la difracción de rayos X es que las líneas o manchas de difracción no se ensanchan por la agitación térmica. Aún a unas pocas décimas de grado por debajo del punto de fusión las líneas permanecen tan nítidas como a muy bajas temperaturas. Esto prueba que las oscilaciones térmicas aún si ellas son de amplitudes grandes nunca destruyen el orden de largo alcance. Los centros de las oscilaciones están, en el estado sólido, rigurosamente ordenados, mientras el sólido exista como tal. Esto muestra cuán fuerte es la acción de las fuerzas interatómicas y sugiere que la hipótesis de la independencia de las vibraciones de

átomos vecinos puede no encontrarse justificada. En el punto de fusión, el orden se destruye abrupta y completamente: para los cristales no existe una transición progresiva y gradual y de aquí derivan las discontinuidades de las propiedades físicas observadas en el punto de fusión.

La tercera característica del diagrama de difracción de un cristal con agitación térmica es la aparición de difusión fuera de las reflexiones de Bragg, cuya intensidad incrementa con la temperatura como debía esperarse. Si las vibraciones atómicas son independientes, como fué supuesto en la teoría de Einstein, la intensidad difusa que producen esas vibraciones se calcula fácilmente, obteniéndose como resultado una intensidad que depende solamente del ángulo de difusión pero no de la dirección respecto de los ejes cristalinos. La intensidad calculada aumenta con el ángulo como $(\sin^2 \theta)/\lambda^2$. Pero no es ésto lo que se observa. La intensidad difusa muestra grandes variaciones con la dirección. En particular, existen máximos pronunciados en la vecindad de las reflexiones de Bragg; existen también regiones de fuerte intensidad en las líneas que unen ciertos pares de manchas de Bragg sobre el diagrama (Fig. 34). Estos hechos están en contradicción con el modelo de Einstein y prueban que los movimientos de átomos vecinos no son independientes, sino que, están correlacionados por las interacciones entre los átomos. Esta es la idea básica del concepto de ondas elásticas en cristales. Trataremos, primero esta teoría y volveremos después a las experiencias de difusión de rayos X para mostrar la información acerca de las ondas elásticas que de ella pueden obtenerse.

ONDAS ELÁSTICAS EN CRISTALES

Cuando una deformación se produce en un punto de un medio elástico continuo (por ejemplo, una cuerda), ella se propaga a través del medio en virtud de las fuerzas elásticas internas. Análogamente, cuando un átomo está vibrando en un cristal, esta vibración se propaga a través del cristal en virtud de las fuerzas interatómicas. En cuanto el primer átomo ha sido desplazado, el átomo vecino no está más en equilibrio con el nodo de la red siendo por consiguiente también desplazado, y así siguiendo. Por lo tanto el fenómeno elemental fundamental no es la vibración de un átomo aislado sino una onda armónica que atraviesa todo el cristal desplazando a todos los átomos. Por esta razón, debemos empezar por estudiar las ondas armónicas que pueden propagarse en el cristal.

Definamos precisamente, ante todo, qué es una onda elástica. Los átomos del cristal están desplazados de sus nodos de la red en un vector $\vec{u}$ el cual es una función del tiempo t y de la posición de los átomos.

Todos los átomos que en un dado tiempo t , se encuentran moviendo en la misma dirección, con el mismo valor del vector $\vec{u}$ están situados en una serie de planos de onda que son paralelos y equidistantes; el espaciado entre esos planos es la longitud de onda Λ de la onda elástica. El vector de longitud $\frac{2\pi}{\Lambda}$ y dirección normal a los planos de onda es el vector de onda $\vec{K}$.

Los planos que corresponden a un dado desplazamiento $\vec{u}$ se mueven con una cierta velocidad v . Todo átomo cumple la misma oscilación armónica con amplitud $\vec{A}$ y frecuencia γ (o pulsación ω), pero los átomos que no se encuentran en el mismo plano de onda están fuera de fase. Finalmente, si tomamos un eje normal al plano de onda, las ondas están definidas por la ecuación:

$$\begin{aligned}\vec{u}(t, x) &= \vec{A} \cos 2\pi \left(\gamma t - \frac{x}{\lambda} \right) \\ &= \vec{A} \cos (\omega t - K \cdot x)\end{aligned}\quad (2)$$

y la velocidad es

$$v = \frac{\omega}{K} \quad (3)$$

la onda es longitudinal si $\vec{A}$ es paralelo a $\vec{K}$ y transversal si $\vec{A}$ es normal a $\vec{K}$.

Si dos ondas de la misma amplitud y $\vec{K}$ opuestos se suman, se obtiene una onda estacionaria: todos los átomos vibran en fase pero con una amplitud que varía sinusoidalmente con la longitud de onda:

$$\vec{u}_1(t, x) + \vec{u}_2(t, x) = \vec{A} \cos(\omega t - Kx) + \vec{A} \cos(\omega t + Kx) = 2\vec{A} \cos Kx \cos \omega t$$

Una cuerda elástica en tensión entre dos puntos tiene modos discretos de vibración que corresponden a movimientos armónicos estacionarios. En forma análoga, en un block cristalino ciertas ondas corresponden a vibraciones estacionarias estables que reciben el nombre de modos normales y están caracterizadas por sus vectores de onda y sus amplitudes. Los modos normales dependen del tamaño del cristal que es arbitrario, pero los parámetros arbitrarios desaparecen en todos los resultados que conciernen a una dada propiedad física del cristal. Existe una diferencia esencial entre el medio continuo y el cristal hecho de átomos discretos. En el cristal el número de modos normales es finito, y para N átomos en el cristal el número de modos normales es $3N$ los cuales corresponden a N vectores de onda. A cada vector le corresponde tres vibraciones con tres direcciones de vectores de amplitud (aproximadamente, una longitudinal y otras dos transversales). Las longitudes de onda de los modos normales varían entre tamaños macroscópicos del orden de las dimensiones del block cristalino hasta un valor mínimo que es del orden del parámetro de la celda de la red, a . Es decir que el vector de onda K tiene un valor máximo del orden de $\frac{1}{a}$ ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$).

Cada modo normal con un cierto número de onda K_q tiene una frecuencia de-

finida ω_q . Para longitudes de onda largas: $\Lambda \gg a$, el cristal se comporta casi como un medio continuo, es decir la velocidad de propagación de las ondas elásticas es exactamente la velocidad del sonido; pero para longitudes de onda más cortas la discontinuidad atómica tiene como efecto producir una disminución de la velocidad al disminuir la longitud de onda. Si el vector de onda tiene su valor máximo, la frecuencia $\omega = Kv$ tendrá también un valor máximo, que es del orden de 10^{12} ciclos/seg. lo cual es comparable a las frecuencias infrarrojas. La frecuencia límite para las ondas elásticas en el movimiento térmico es pues mucho más alta que la frecuencia de las ondas excitadas mecánica o electrónicamente (ondas ultrasónicas o hipersonido) las cuales están limitadas a una frecuencia del orden de 10^9 ciclos/seg.

En la hipótesis de vibraciones atómicas independientes, cualquier estado vibracional es la superposición de $3N$ vibraciones de oscilación armónica. Ahora, la vibración de un dado átomo del cristal puede ser visualizada como la superposición del efecto en dicho átomo de $3N$ ondas elásticas de amplitudes adecuadas que constituyen los modos normales.

En una teoría rigurosa, la determinación de los modos normales, y en particular las relaciones entre ω_q y K_q es muy compleja. Debye ha formulado un modelo simplificado en el cual se supone que las ondas correspondientes a un dado K son las mismas que en un medio continuo que tenga los mismos parámetros elásticos que el cristal. Se introduce, sin embargo, en una frecuencia de corte o tal que el número de modos es igual a $3N$ como ocurriría en el cristal. o está relacionada a la "temperatura de Debye" por la relación

$$K \Theta_D = \hbar \omega_0 = h \gamma_0$$

En forma análoga el movimiento del oscilador armónico, los modos de vibración están cuantificados y la energía vibracional total de un modo es la misma que la de un oscilador armónico de la misma frecuencia: $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_q$ donde n es un entero. Además, la energía promedio de un modo de vibración en el estado de equilibrio térmico es la misma que la energía de un oscilador armónico y está dado también por fórmula (1).

El cuanto de energía para la vibración elástica de frecuencia ω_q es $\hbar \omega_q$, exactamente como en la vibración electromagnética de frecuencia ω el cuanto es $\hbar \omega$. Ese cuanto de energía elástica se llame fonón, en analogía con los fotones de radiación electromagnética, y tiene también aspecto de partícula con su energía $\hbar \omega_q$ y su impulso $\hbar K$. La difusión de las ondas de rayos X (o electrónicas) por ondas elásticas pueden ser tratadas pues como un problema de colisión entre fotones (o electrones) y fonones para los cuales valen las leyes de conservación de energía e impulso. Cuando la amplitud de un modo de vibración aumenta la energía debe saltar, al menos, en un cuanto $\hbar \omega$. Si la amplitud disminuye se dice que se ha perdido un fonón o que un fonón es absorbido por la red.

En la actualidad, esta teoría de las ondas elásticas se usa generalmente en todos los problemas que involucren las vibraciones térmicas y es importante discutir algunas de las verificaciones experimentales más directas. La primera prueba es el cálculo del calor específico a baja temperatura. A alta temperatura no existe diferencia entre esta teoría y la teoría de Einstein, pero como los modos tienen un amplio espectro de frecuencia los fonones se excitan progresivamente, y así los menos energéticos son excitados a menor temperatura. Por lo tanto el calor específico es realmente distinto de cero a temperaturas en que él es despreciable en la teoría de Einstein. Puede explicarse, por lo tanto, el decrecimiento más lento del calor específico con la temperatura lo cual concuerda con lo observado experimentalmente. Cuantitativamente, aún en el simple modelo de Debye, el valor de la temperatura de Debye puede encontrarse que está en buen acuerdo con la experiencia.

La intensidad difusa de rayos X observada se interpreta convenientemente desde el punto de vista de las ondas elásticas y da información directa acerca de los modos de vibración. Esto se debe al hecho afortunado que, fijadas las direcciones del haz monocromático incidente y la de los haces difundidos, sólo intervienen tres modos que tienen un vector de onda definido y la intensidad difundida es una función calculable de las amplitudes de los modos. Además, la energía del modo (kT a altas temperaturas) es conocida, finalmente, de la energía y de la amplitud se determina la frecuencia de la onda elástica de una dada longitud de onda. Por lo tanto el espectro de frecuencia se determina experimentalmente. Teóricamente este espectro depende, para una dada red, de las fuerzas interatómicas que son la causa de las ondas elásticas. La difusión de rayos X es un método experimental para determinar esas constantes las cuales, aunque son fundamentales en la dinámica de redes, no están bien conocidas.

El mecanismo de difusión de los rayos X por ondas elásticas puede explicarse en un ejemplo esquemático. Consideremos un conjunto de planos reticulares perturbados por una onda elástica longitudinal, cuyo vector de onda es normal al plano e igual a $K = 2\pi/\Lambda$ con $\Lambda \gg d$. En un dado instante t_0 el desplazamiento de los planos está dado por la ecuación

$$\xi \cos (\omega t_0 - Kx) \quad (5)$$

donde ξ es la amplitud de esta onda.

La propagación de la onda es muy lenta en comparación con la velocidad de la luz, por lo que la figura de difracción es la misma que si la perturbación (5) fuera fija. Los espaciados reticulares están modulados (Figura 35) con una periodicidad la cual aparece así como una superestructura. La red no perturbada refleja un haz de longitud de onda λ en el ángulo de Bragg θ_0 tal que

$$\lambda = 2d \sin \theta_0 \quad \text{o} \quad \frac{2 \sin \theta_0}{\lambda} = \frac{1}{d}$$

Si el cristal es perfecto, fuera del pico de Bragg la intensidad difundida es rigurosamente nula. Los cálculos de difracción muestran que en la red perturbada por la onda elástica, la reflexión principal en θ_0 sigue existiendo (aunque ligeramente disminuida) y además aparecen dos picos satélites próximos a θ_0 en ángulos que dependen del periodo a través de las ecuaciones

$$\frac{4\pi \sin \theta_1}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} - \frac{2\pi}{\Lambda} \quad \text{y} \quad \frac{4\pi \sin \theta_2}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} + \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (6)$$

Estos satélites constituyen la intensidad difusa para esta perturbación muy simple y sus posiciones definen la longitud de onda de la onda elástica. Si la intensidad se registra en función de $(4\pi \sin \theta)/\lambda$ la distancia de los picos a la reflexión normal es $2\pi/\Lambda = K$. La intensidad del pico es proporcional a la amplitud de la onda ϵ (si $\epsilon = 0$ la red no está ya perturbada y los satélites desaparecen). Si se agregan ahora otras zonas de perturbación, los satélites correspondientes a la primera permanecen invariables y otros satélites aparecen en ángulos diferentes. Esto significa que para un dado valor de $4\pi \sin \theta$, la única perturbación efectiva tiene un vector de onda igual a

$$\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} - \frac{4\pi \sin \theta_0}{\lambda}$$

Supongamos ahora que la intensidad difusa medida dé un fondo continuo como el que se muestra en la figura 35; para cualquier valor de $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ corresponde un valor de K a través de la ecuación (6) y la intensidad difundida en esta posición es proporcional a la amplitud del componente de longitud de onda Λ en la descomposición de la vibración real de los átomos. En este sentido puede decirse que la difusión de rayos X da directamente el mismo análisis en modos de vibración que se usa en la teoría.

Hemos descrito el fenómeno de difusión como una interacción de ondas de rayos X con ondas elásticas. Pudimos haber usado igualmente bien el lenguaje de partículas, fotones y fonones. El fotón difundido era el resultante de la colisión del fotón incidente con un fonón de la vibración de la red. La relación (6) deducida a partir de la teoría ondulatoria expresa en realidad las leyes de la conservación de impulso. Además, la energía del fotón difundido debe ser la suma de la energía del fotón incidente más la energía del fonon pero en el caso de los rayos X ésta última es completamente despreciable (la frecuencia de los rayos X es del orden de 10^{19} mientras que la frecuencia de la onda elástica es menor que 10^{12}). Así que la frecuencia de la radiación difundida es prácticamente, pero no teóricamente, la misma que la de la radiación primaria.

La situación es completamente diferente para la difracción de neutrones. Las longitudes de onda de los neutrones y de los rayos X son del mismo orden de magnitud pero para $\lambda = 1 \text{ \AA}$ por ejemplo, la energía del fotón de rayos X es de 1200 eV, mientras que para los neutrones es del orden de 0,01 eV. En el proceso de difusión, por lo tanto, los neutrones sufren un cambio considerable en

su energía, o lo que es lo mismo, en su longitud de onda. Este cambio es suficientemente grande como para ser fácilmente medido mediante un espectrómetro. Por esta razón el método de estudiar ondas elásticas con neutrones es totalmente diferente de los métodos de rayos X aunque el fenómeno de difracción es el mismo excepto en el orden de magnitud de las variaciones de longitud de onda.

La geometría de la experiencia (direcciones de neutrones incidentes y difundidos y orientación del cristal) determina el vector de onda del fonón responsable de la difusión. Medidas de la diferencia de longitudes de onda entre los neutrones incidentes y difundidos dan la frecuencia del fonón. El espectro de frecuencia se determina así en forma más precisa que con los rayos X, sin embargo, estas experiencias son muy largas y delicadas y requieren un reactor muy poderoso como fuente de neutrones.

Vemos pues que la teoría de las vibraciones y de las propiedades térmicas de los sólidos pueden ser verificadas por la experiencia. La difracción de rayos X y de neutrones permiten en efecto el estudio detallado de las ondas elásticas que se propagan en el cristal. Además, la frecuencia de esas ondas es mayor que aquellas que son posibles de excitar exteriormente en los sólidos.

Ha sido así posible con esos métodos verificar la variación de la velocidad de propagación con la longitud de onda; este efecto es despreciable en el rango de las ondas acústicas o ultrasónicas. Sin embargo, extrapolando la velocidad encontrada por difracción de rayos X para largas longitudes de onda se halló exactamente el valor de la velocidad del sonido, tal como ha sido determinado o calculado a partir de coeficientes elásticos medidos estadísticamente (Figura 36). Este acuerdo es muy notable ya que liga a dos dominios completamente diferentes (difracción y elasticidad) y porque las cifras que se encuentran en coincidencia son el resultado de medidas absolutas sin parámetros arbitrarios. Tal acuerdo es sólo posible porque la teoría de las ondas elásticas es una representación adecuada de los hechos.

II ESTRUCTURA ATOMICA DE SOLUCIONES SOLIDAS

En una solución sólida los nodos homólogos de la red están ocupados por átomos diferentes en lugar de un único tipo de átomo, como en un cristal puro. Las soluciones sólidas se encuentran principalmente en aleaciones metálicas. A los efectos de la simplicidad, vamos a considerar solamente soluciones sólidas binarias.

En un metal puro A (solvente), es posible, generalmente, introducir un segundo metal B (solute) y tener aún una única fase (llamada AB) que cristaliza con la red de A siempre que la proporción de B sea más pequeña que el "límite de solubilidad" de B en A. En las diversas combinaciones de dos metales este límite puede variar desde valores muy pequeños (B es prácticamente insoluble en A) hasta proporciones considerables. En algunos sistemas metálicos, la solución sólida se ob -

tiene para cualquier concentración de B y las soluciones sólidas forman una serie continua desde A puro hasta B puro (ejemplo cobre-oro). Esto requiere que los dos metales cristalicen con la misma red.

Pueden obtenerse también cristales iónicos mezclados por cristalización simultánea de dos cristales isomorfos (ejemplo, cloruro de sodio-bromuro de sodio). En este cristal mixto una sub-red está normalmente ocupada por un ión sodio solamente, como en los cristales puros, una segunda red por una mezcla de iones bromuro o cloruro. El diagrama de difracción de Rayos X de una solución sólida aparece en primera aproximación totalmente similar al diagrama del elemento puro. Las líneas de difracción son nítidas, y así el parámetro de red puede determinarse con la misma precisión que para el elemento puro. La diferencia fundamental que se encuentra es una ligera diferencia entre el parámetro de la red de la solución sólida AB y el del elemento puro A. El parámetro de la solución sólida es más pequeño o más grande según que el radio atómico de B sea más pequeño o más grande que el radio atómico de A. La diferencia es aproximadamente proporcional a la concentración de B (ley de Vegard).

En rigor, una solución sólida no es un cristal periódico. Por lo tanto, deben existir efectos de segundo orden en los diagramas de difracción y ellos se observan, efectivamente, si los diagramas son tomados con suficiente cuidado (libres de fondo parásito, y sensibles a las débiles intensidades difractadas). Los defectos de periodicidad son primariamente el resultado del desorden de sustitución pero también en muchos casos de desórdenes de desplazamiento, los cuales, frecuentemente, acompañan al desorden de sustitución; la presencia de átomos de soluto que tienen diferentes propiedades (volumen, compresibilidad, fuerzas interatómicas), distorsionan la red. Por ahora, sin embargo, vamos a despreocupar estas distorsiones y consideraremos que los átomos se encuentran todos en los nodos de una red perfecta de acuerdo a la geometría de ésta. Podemos describir la solución sólida real en términos de un cristal promedio que tiene idénticos átomos ficticios en todos los nodos, el factor de difusión de los cuales es el factor de difusión promedio de las mezclas de A y B, es decir $C_A f_A + C_B f_B$ donde C_A y C_B son las concentraciones atómicas ($C_A + C_B = 1$). Por lo tanto, en la solución sólida todo nodo está caracterizado por una desviación de este promedio: $C_B (f_A - f_B)$ si el átomo en el nodo es A y $-C_A (f_A - f_B)$ si ese átomo es un átomo B.

Nuestro primer objetivo es definir la forma de distribución de los átomos A y B en los nodos de la red. Veremos primeramente qué es lo que podemos obtener a partir de las consideraciones teóricas y entonces mostraremos cómo el estudio de las intensidades difusas de rayos X permiten determinar esta distribución. Es éste, uno de los problemas para los cuales las técnicas de rayos X son las más adecuadas: con ellas pueden obtenerse resultados precisos e importantes que no pueden alcanzarse por ningún otro medio.

ESTADO DE EQUILIBRIO DE UNA SOLUCION SOLIDA BINARIA

Discutamos ante todo cuales son las condiciones para la existencia de una solución sólida. No es posible encontrar a priori el límite de solubilidad de un elemento en otro pero consideraciones generales muestran cuáles son las condiciones favorables para una alta solubilidad. La naturaleza del enlace de los átomos con sus vecinos próximos debe ser la misma. Por ejemplo, un ión positivo no puede ser sustituido por un ión negativo: pero la sustitución es particularmente fácil en cristales metálicos dado que su cohesión es debida a la unión de los electrones de valencia y los átomos no están ligados por enlaces directos. Para que la red resista a la sustitución de un ión metálico por otro, ésta no debe crear distorsiones geométricas demasiado grandes. Esta es la justificación de la regla de Hume-Rothery: "Una solución sólida con un gran rango de concentración es solamente posible si la diferencia relativa de los radios es menor que un 15%". Además, la solubilidad sólida es más probable si ambos átomos tiene la misma valencia, de manera que la sustitución no cambie el número total de electrones metálicos. Entre los sistemas que verifican esas condiciones algunos dan soluciones sólidas continuas.

Consideremos un sistema AB el cual de acuerdo a las condiciones precedentes es favorable para la formación de soluciones sólidas y supongamos que los átomos A y B están distribuidos en los nodos de una red regular. Queremos abocarnos al problema de encontrar el modo de distribución que corresponde al equilibrio. Evidentemente, una cantidad que desempeña un papel importante en la determinación de este equilibrio es la energía de cohesión la cual es función del modo de distribución de A y B, pero es imposible calcular esa energía para un dado agregado de átomos sin hacer aproximaciones. Una aproximación cruda que, sin embargo, ha dado resultados exitosos en muchos problemas, consiste en considerar solamente la interacción entre vecinos inmediatos despreciando toda interacción entre pares de átomos más distantes. Se admite, además que la energía potencial de dos átomos dados (es decir, el trabajo que debe entregarse para incrementar su distancia hasta el infinito) depende solamente de la distancia entre ellos y que es la misma en cualquier entorno. En redes metálicas típicas (fcc, bcc, hcp), los primeros vecinos se encuentran a la misma distancia (los átomos están en contacto), por lo tanto la energía de un par depende solamente de la naturaleza de los dos átomos.

Para la solución sólida AB existen tres clases de pares, AA, BB, AB, y así existen tres valores posibles de la energía de interacción entre vecinos V_{AA} , V_{AB} y V_{BB} .

En esta teoría simple, la energía total del agregado es la suma de las energías de todos los pares en tres vecinos inmediatos. Si existen N_{AA} , N_{AB} , N_{BB} pares de cada tipo respectivamente resulta:

$$U = N_{AA} V_{AA} + N_{AB} V_{AB} + N_{BB} V_{BB}$$

Para un dado agregado de átomos A y B situados en los nodos de la red, la única forma de cambiar la distribución de los átomos es intercambiar dos átomos A y B. Esta operación cambia el número de pares de cada clase y así modifica la energía U. Puede demostrarse que en cualquier caso la variación ΔU es un múltiplo entero de la cantidad:

$$v = 2 V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})$$

Resulta así, comparando la energía de diferentes distribuciones de átomos, que la energía de los pares interviene solamente por su combinación v, la cual representa el doble de la diferencia entre la energía del par con átomos distintos y el promedio de la energía de los pares con átomos iguales. El signo de v es un factor decisivo para la estabilidad de la solución sólida.

1) Si v es positivo la energía del sistema se reduce si el número de pares iguales se reduce, esto puede ser realizado por la segregación de átomos A por una parte, y átomos B por otra parte en el cristal. Por lo tanto en este caso una solución sólida homogénea resulta menos estable que la mezcla de dos fases: una consistente de A puro o al menos muy rico en A y el otro de B puro o por lo menos muy rico en B. Vamos a considerar este caso más adelante.

2) Si v es negativo la formación de pares AB decrece la energía de manera que existe una tendencia de los átomos A y B a distribuirse alternadamente y por lo tanto a formar una solución sólida homogénea la cual está ordenada como consecuencia de la alternación regular de las dos clases de átomos. Este, es el caso que vamos a estudiar ahora en más detalle para mostrar cómo puede predecirse la distribución atómica en equilibrio gracias a una teoría simple.

TRANSFORMACIONES ORDEN-DESORDEN

Hasta ahora hemos considerado a las soluciones sólidas como desordenadas. Pero si existe una relación simple entre los dos componentes tal como AB, A_3B es posible distribuir los átomos en "orden" y construir así un cristal perfectamente periódico que continúa siendo una solución sólida. Por ejemplo, en una distribución unidimensional equiatómica de átomos AB el estado ordenado es la secuencia

ABABAB... la celda elemental de la red ordenada es dos veces la celda de la red desordenada: se trata de una super-red o, como la llamaremos corrientemente, superestructura.

En los diagramas de difracción de las superestructuras se encuentran 1) las mismas líneas de difracción que para la red desordenada; 2) nuevas líneas llamadas líneas de superestructura que son características de esa superestructura. Por ejemplo para la cadena lineal ABAB..., las líneas de superestructura se encuentran justo en la mitad de dos líneas normales correspondiendo al período $2a$ en lugar de a (Fig. 41). Soluciones sólidas ordenadas han sido observadas en muchas aleaciones tales como Cu_3Au , CuZn , etc. En todos los casos la forma ordenada es estable a bajas temperaturas y desaparece calentando a una temperatura bien definida llamada temperatura crítica T_c . A estas temperaturas se observan cambios bruscos en muchas propiedades físicas de la aleación.

Ahora bien, los estados ordenados y desordenados son dos casos extremos pero pueden imaginarse grados de orden intermedio. Tomemos el ejemplo de la solución sólida CuZn : su red es bcc y en el estado ordenado los átomos de cobre se sitúan en los vértices del cubo formando entre ellos una red cúbica simple (red 1); los átomos de zinc por su parte se ubican en el centro de las celdas formando entre ellos una segunda red cúbica simple (red 2); un cristal conteniendo N átomos de cobre y N átomos de zinc será parcialmente ordenada si en la red 1 no existen N átomos de cobre sino solamente un cierto número R ; los $N-R$ átomos de cobre restantes se encontrarán entonces en posiciones "erradas" en la red 2. El grado de orden se especifica mediante el parámetro de orden de largo alcance que se define como:

$$\Sigma = \frac{R - (N-R)}{N} = \frac{2R - N}{N}$$

$\Sigma = 0$ para el estado desordenado ya que $R = \frac{N}{2}$; $\Sigma = 1$ para el orden perfecto pues $R = N$. En todos los casos resulta $0 \leq \Sigma \leq 1$ gracias a una elección conveniente en el cristal de la red tomada como red 1. Σ puede determinarse experimentalmente a partir de los diagramas de difracción midiendo la relación de intensidades de una línea de superestructura y de una línea normal. Se ha encontrado para aleaciones en equilibrio que $\Sigma \approx 1$ a bajas temperaturas y permanece muy próximo a 1 hasta la vecindad de T_c ; en T_c cae abruptamente a 0 y continúa siendo nulo por encima de T_c .

Surge ahora la pregunta, porqué la transición entre el orden y el desorden es tan abrupta? este hecho puede explicarse por una teoría aproximada simple (Bragg-Williams). Consideremos nuevamente el ejemplo del CuZn . En el estado ordenado existen solamente átomos Cu con átomos de Zn como vecinos inmediatos, y dado que en esta aleación

$$v = 2 v_{\text{CuZn}} - (v_{\text{CuCu}} + v_{\text{ZnZn}})$$

es negativo, cualquier estado desordenado tiene una mayor energía $U + \Delta U$. A una dada temperatura el estado de equilibrio es aquél en que es mínima la energía libre, $F = U - TS$. Ahora bien, la entropía S es una medida del desorden del sistema. A partir de 0 en el estado ordenado, S crece con el desorden y puede evaluarse rigurosamente como una función de Σ , el parámetro de orden de largo alcance. ΔU también puede ser calculada para un dado valor de Σ pero el cálculo requiere hipótesis simplificativa; en la teoría más simple (Bragg-Williams) ΔU es proporcional a $(1 - \Sigma^2)$. Es posible determinar así, a cualquier temperatura, el valor de Σ que hace mínima a F . El resultado (Fig. 38) es una curva que concuerda bien con los datos experimentales ya que muestra el decrecimiento abrupto característico, justo en la temperatura crítica, la cual se encuentra relacionada al parámetro v ($T_c = -2v/k$). Este comportamiento del parámetro de orden de largo alcance con la temperatura es característico de un fenómeno "cooperativo". A baja temperatura cuando la solución sólida es ordenada el intercambio de átomos A y B requiere la energía v , pero esta energía se hace más pequeña cuando la red está desordenada y se hace 0 para el desorden completo.

Esto puede verificarse sobre una red lineal equiatómica. (Fig. 39). Por lo tanto es difícil empezar a destruir el orden, pero una vez que el proceso de desorden ha empezado se hace más y más fácil. Cada paso disminuye la energía necesaria para cumplir el siguiente. La velocidad del proceso se acelera hasta la "catástrofe". Esto es lo que se llama un fenómeno cooperativo y de los cuales se encuentran muchos ejemplos en la física del estado sólido (por ejemplo el punto de Curie en el ferromagnetismo, ferroelectricidad, etc.).

ORDEN DE CORTO ALCANCE EN SOLUCIONES SOLIDAS DESORDENADAS

Hemos definido ya el dominio de existencia de una solución sólida desordenada, ante todo, por las condiciones impuestas a las relaciones entre los átomos mezclados y después, para un dado sistema, por la temperatura la cual debe ser mayor que la temperatura crítica. Sin embargo, pueden existir soluciones sólidas desordenadas a la temperatura ambiente en equilibrio metaestable cuando ellas fueron templadas rápidamente a partir del dominio de equilibrio y la reacción de ordenamiento no ha tenido tiempo de llevarse a cabo.

Nuestro principal problema es la descripción de la distribución no periódica de átomos en soluciones sólidas desordenadas. En este sentido vamos a introducir nuevos parámetros. Es evidente que muchas distribuciones distintas pueden corresponder al mismo valor 0 del parámetro de orden de largo alcance. Para los dos ejemplos de cadenas lineales AB representados en la Fig. 40 el parámetro de largo alcance es exactamente 0, sin embargo, una es muy desordenada y la otra está hecha de dos partes bien ordenadas unidas por una única "falla". Lo que es distinto en esos dos casos es el número de pares desiguales de vecinos inmediatos o dicho de otra manera del orden que existe en la vecindad de cada átomo.

Consideremos en una red uno de sus vectores x_m y todos los pares de átomos separados por un vector igual a x_m . El parámetro de orden de corto alcance α_m deberá escribir la estadística de la naturaleza de esos átomos. Analicemos esos pares empezando por un átomo B y sea n_{BA} la proporción de los pares con un átomo A en su extremo

$$\alpha_m = 1 - \frac{n_{BA}}{C_A}$$

Si el desorden es completo la proporción n_{BA} es exactamente la concentración de A, C_A , entonces $\alpha_m = 0$. En la red ordenada α tiene un valor máximo α_0 y en estados intermedios varía de 0 a α_0 . Por ejemplo en la red lineal equiatómica $C_A = \frac{1}{2}$; $\alpha_m = 1 - 2 n_{AB}$ y $\alpha_0 = -1$ dado que $n_{BA} = 1$ en el estado ordenado. Todos los vectores de la red que son equivalentes por simetría conducen al mismo parámetro de orden de corto alcance: Por ejemplo en la red fcc los pares más próximos (12 por átomo); otro parámetro está relacionado a los segundos vecinos, luego a los terceros vecinos, etc. pero ya que no existe orden de largo alcance, a medida que la distancia entre los átomos excede unos pocos espaciados interatómicos la naturaleza de los pares es prácticamente la misma como en una aleación completamente desordenada y entonces $\alpha_m = 0$. Existen así solamente pocos parámetros correspondientes a pequeñas distancias entre pares, que son distintos de 0. Pero ellos son suficientes para dar una visión estadística de la distribución atómica en el volumen que rodea a un átomo cualquiera cuando ocurren desviaciones notables de una distribución perfectamente al azar.

Las intensidades difusas de rayos X que son características del desorden del cristal pueden calcularse completamente a partir de los parámetros de orden de corto alcance; inversamente, un conocimiento preciso y completo de esas intensidades, obtenible experimentalmente, permite determinar todo el conjunto de parámetros de orden de corto alcance. Cuando un desorden de desplazamiento está asociado con el desorden de sustitución las intensidades difusas varían y la interpretación de los diagramas es complicada; sin embargo, recientes progresos hacen posibles separar los efectos de desplazamiento y de sustitución. Por lo tanto, los rayos X dan una medida cuantitativa del grado de orden de una solución sólida.

Ilustraremos estos resultados, que fueron dados aquí sin demostración, mediante un simple ejemplo del que nos hemos servido ya varias veces: la cadena lineal equiatómica (Fig. 41). Ante todo, hay que destacar que las reflexiones de Bragg no son sensibles al grado de orden y esto es una propiedad general. Consideraremos ahora solamente los parámetros de orden de corto alcance correspondientes a los vecinos inmediatos. En el caso de la cadena lineal todos los parámetros de orden de corto alcance son funciones calculables de α_1 solamente (esto no es cierto para

redes cristalinas tridimensionales). Si el desorden es completo ($\alpha_1 = 0$); la intensidad difusa fuera de las reflexiones de Bragg es uniforme (en realidad ella decrece con el ángulo de difusión ya que los factores atómicos decrecen al aumentar dicho ángulo). Cuando existe una ligera tendencia hacia el orden de corto alcance, es decir cuando existe más del 50% de pares AB, el fondo aparece modulado y muestra máximos muy débiles y ensanchados entre las reflexiones de Bragg: éstos se presentan exactamente en las posiciones que tendrían las líneas de superestructura si la cadena estuviera completamente ordenada. Esos máximos se hacen más agudos y más intensos a medida que α_1 crece; hasta concluir en las líneas de superestructuras. Se puede así, muy simplemente, dar una interpretación cualitativa de la intensidad difundida por soluciones sólidas desordenadas; medidas cuidadosas de los máximos difusos conducen a una evaluación cuantitativa del grado de orden.

LOS DOMINIOS ANTIFASE

Cuando los parámetros de orden de corto alcance tienen valores no muy alejados de sus valores máximos, la distribución de pares de átomos es semejante a la que se tendría si el cristal fuera ordenado; en otras palabras, la solución sólida consiste en dominios ordenados separados por fallas. Usando nuevamente como ejemplo la red lineal AB la Fig. 42 muestra la estructura de una solución sólida casi ordenada (pero sin orden de largo alcance). Los dominios tienen idéntica estructura pero ellos están "fuera de fase": de un dominio se pasa al siguiente por una traslación de un semiperíodo de la superestructura. La aleación Cu_3Au tiene una red cúbica de caras centradas (Fig. 43). La celda cúbica contiene 4 átomos, 1 de Au y 3 de Cu. A partir de un átomo Au como punto de partida puede construirse todo el cristal ordenado. Pero este átomo Au puede ser ubicado arbitrariamente en uno de los cuatro sitios no equivalentes en la celda. Por lo tanto existen 4 dominios "fuera de fase" (o antifase) posibles.

Los parámetros de orden de corto alcance dan solamente el número promedio de fallas pero no dan información directa acerca de su distribución, es decir el tamaño y forma de los dominios ordenados. Ese dato sería suficiente si los dominios fueran muy irregulares. Sin embargo, en algunos casos los dominios pueden tener una forma muy particular y así su descripción constituye la definición más fructífera del estado de orden de la solución sólida.

Se ha encontrado que existen, en algunos sistemas, un estado intermedio que es el estado de equilibrio en un estrecho rango de temperaturas justo por debajo de la temperatura crítica de desorden. Este estado está formado por una distribución regular de dominios antifase alternados. Un ejemplo notable es el observado en la aleación Cu-Au. En su forma ordenada, 100 planos de Cu y Au se alternan pero en una dada red para un conjunto de 100 planos, existen dos posibles dominios antifases (Fig. 44). Los diagramas de difracción muestran que esos dominios forman láminas de espesor uniforme.

El espesor es del orden de 5 distancias interatómicas y varía con la temperatura la composición exacta de la aleación, pudiendo existir en cada una de ellas un número no entero de celdas unidades. Esos dominios antifase son también claramente visibles en las micrografías electrónicas. La distribución regular de dominios antifase puede ser mucho más compleja con una periodicidad bidimensional (AuMn). Cuando el equilibrio real se alcanza después de un recocido muy largo en el rango de temperatura de estabilidad, la estructura antifase es perfectamente periódica pero con períodos muy largos (del orden de 10 veces el período de un cristal desordenado). Es posible observar estructuras antifase menos regulares cuando éstas no constituyen un estado de verdadero equilibrio.

De esta manera las observaciones experimentales han mostrado la existencia de estructuras que eran de una complejidad inesperada y hasta ahora las razones teóricas para su existencia no son claras. Parece que las teorías simples fallan en dar cuenta de estos largos períodos porque ellas sólo consideran las interacciones de los vecinos inmediatos. Sin embargo, es de suponer que la presencia de largos períodos es un fenómeno frecuente en los cristales y especialmente en las estructuras metálicas; el significado profundo de ellas permanece aún como un problema no resuelto.

Vemos así un nuevo ejemplo de la propiedad de los defectos que fué puesta en evidencia también para las dislocaciones. Cuando un cristal contiene defectos en proporciones no demasiado grandes (este caso los bordes entre dominios antifase) ellos tienden a ordenarse entre sí dando una nueva estructura periódica en una escala mayor.

SEGREGACION EN ALEACIONES

Consideremos un sistema de dos elementos A y B en el cual la relación de los radios atómicos o las propiedades electrónicas admiten la solubilidad sólida; supondremos que el parámetro $v = 2 V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})$ ahora es positivo; esto significa que el número de pares mixtos tiende a segregarse en dos fases. En general, las dos fases no son A y B puros sino dos soluciones sólidas, una rica en A y la otra rica en B. La introducción de B en la matriz de A aumenta la entropía y la energía interna, pero cuando la temperatura no es demasiado baja, el mínimo de energía libre corresponde a soluciones que contienen algunos átomos de soluto. Esto muestra cuán difícil es preparar elementos muy puros: cualquier impureza que entre en contacto con ellos tiende espontáneamente a formar una solución sólida.

Para esta clase de sistemas por lo tanto, el equilibrio corresponde a una mezcla de una solución sólida AB y una segunda fase, cuya naturaleza no será considerada aquí. El límite de solubilidad de B en A generalmente incrementa con la temperatura lo cual puede explicarse fácilmente. Cuando se incrementa la proporción de B la energía interna aumenta pero también aumenta la entropía y cuando T es suficientemente grande el término negativo de S compensa el incremento de U. En estas condiciones cuando la temperatura aumenta, la solución puede ser estable con un incremento en la cantidad de B. Desde un punto de vista estructural, puede decirse que a altas temperaturas las vibraciones de los átomos son más importantes y que éstas incrementando el desorden de la red, la capacitan para aceptar las tensiones producidas por la introducción de más átomos extraños.

ESTRUCTURAS DE SOLUCIONES SOLIDAS SOBRESATURADAS

Consideremos una solución sólida AB en su dominio de equilibrio, es decir, a una temperatura en la cual una proporción de B es menor que el límite de solubilidad (Fig. 45). Ahora mediante un templado rápido se lleva la aleación a una temperatura baja en la región del diagrama de equilibrio en que existen dos fases: el estado de energía mínimo para esta composición C_B es una mezcla de una solución saturada más pobre en B que la aleación y de una fase rica en ese componente. Así, para alcanzar el nuevo estado de equilibrio, a baja temperatura (por ejemplo, a temperatura ambiente): la solución sólida debe "precipitar" formándose granos del precipitado de la segunda fase en una matriz empobrecida en B. Este es exactamente el comportamiento de la solución líquida sobresaturada cuando cristaliza. En muchos casos sin embargo, este proceso de precipitación en la solución sólida que, termodinámicamente debiera esperarse no puede llevarse a cabo debido a que no hay mecanismos atómicos posibles para la transformación por las siguientes razones:

- 1) El cambio de la composición de la matriz involucra la difusión de átomos B fuera de la matriz y su agrupación en los granos de precipitado; si la temperatura es baja las velocidades de difusión son muy pequeñas así que los gránulos deben ser muy pequeños o de lo contrario el tiempo de crecimiento sería excesivamente largo;
- 2) El precipitado tiene generalmente una red completamente distinta de la red de la matriz y cuando un grano está embebido en ella existe un desorden entre las dos redes; los átomos a lo largo de la interfase están así en una posición anómala con la que tienen una energía mayor que la normal; és-

ta es la energía superficial de los granos de la matriz. De esta manera, la formación de un grano de precipitado tiene dos efectos sobre la energía de la red: a) la energía interna se reduce proporcionalmente a su volumen. Para una esfera de radio r esta reducción es

$$K_1 \frac{4}{3} \pi r^3$$

pero se crea también una energía interfacial proporcional a su superficie: $K_2 4 \pi r^2$, y el balance total de energía es

$$\Delta U = -K_1 \frac{4}{3} \pi r^3 + K_2 4 \pi r^2 = 4 \pi r^2 \left(K_2 - \frac{K_1 r}{3} \right)$$

ΔU es positivo si es menor que un cierto radio crítico $r_0 = 3 K_2 / K_1$. Por lo tanto, la creación de pequeños granos incrementa la energía total de la solución sólida y solamente existe una ganancia de energía si los granos crecen más allá del radio crítico. Finalmente, los granos son muy grandes y la energía superficial es despreciable respecto de la ganancia de energía en el volumen total de los granos. Pero la nucleación, es decir la formación de un grano de radio igual a r_0 que puede crecer espontáneamente es un proceso que debe ser activado por la única fuente de energía disponible: las vibraciones térmicas. En conclusión, la nucleación de precipitados, es decir, la verdadera precipitación, puede no ser posible a temperatura ambiente excepto si la nucleación está facilitada por condiciones locales excepcionales. Por ejemplo, a lo largo de límites de grano, o de líneas de dislocaciones, el desorden de la red va a causar una reducción suficiente de la energía interfacial y en consecuencia de la energía de activación necesaria para la nucleación. Encontramos así que las soluciones sólidas sobresaturadas mantenidas a bajas temperaturas pueden no llegar espontáneamente al estado de equilibrio normal.

Para tomar un ejemplo específico consideremos la aleación Al 4% Cu que es homogénea por encima de 420°C . El estado de equilibrio a temperatura ambiente consiste de dos fases, una solución sólida Al 0,2% Cu y un precipitado de composición aproximada Al_2Cu (llamado fase Θ). Después del templeado a temperatura ambiente la aleación no precipita, pero si ella sufre un recocido a 300°C la fase Θ precipita. Sin embargo, si el recocido se lleva a cabo solamente a 200°C se observa otra forma de precipitado (llamado Θ'); su composición es la misma que la del precipitado normal pero la estructura cristalina tiene fuertes relaciones con la estructura de la solución sólida; en ambos cristales existen granos atómicos casi idénticos. De esta manera una plaquita de esta fase puede estar embebida en la matriz sin desorden sobre sus caras más extendidas y en consecuencia la energía interfacial es pequeña. La forma Θ' de precipitado puede nuclear así a temperaturas en las cuales la forma normal no puede hacerlo.

Sin embargo, la estructura sobresaturada inestable no permanece in-

variada a temperatura ambiente ya que las propiedades físicas de la aleación varían. Los cambios más notables son observados en la dureza y en la resistencia mecánica, las cuales incrementan espontáneamente en el curso del tiempo; éste es el fenómeno de endurecimiento por envejecimiento (age hardening) que es de primordial importancia en la metalurgia de las aleaciones livianas.

El fenómeno estructural que produce esos cambios de propiedades es la pre-precipitación.

PRE-PRECIPITACION

A temperaturas tales en las que ningún precipitado puede nuclear los átomos disueltos en exceso no permanecen dispersados al azar en la matriz. Ellos tienden a segregarse y formando clusters que se conocen como zonas de Guinier-Preston o zonas GP. Estas zonas son pequeñas regiones de irregularidad cristalina en la matriz que resultan de una variación en la composición y posiblemente de ligeros desplazamientos de los átomos fuera de los nodos de la red promedio.

Las zonas no forman una segunda fase distinta sino que ellas son coherentes con la matriz; esto significa que no existe una interfase definida entre las zonas y la matriz sino un volumen de transición lenta a través del cual persiste la misma red, más o menos distorsionada. Por lo tanto, la energía interfacial entre la zona y la matriz es muy pequeña lo cual hace posible la nucleación aún a bajas temperaturas.

Esas zonas son además de tamaño submicroscópico en consecuencia, la longitud del camino de difusión de los átomos es pequeño facilitándose así su crecimiento. Las zonas han sido observadas por difracción de rayos X gracias a las intensidades difusas producidas por esos defectos de periodicidad. Las técnicas de difusión a pequeños ángulos son perfectamente adecuadas para la determinación de su tamaño, forma y orientación en la red de la matriz, siempre que los átomos disueltos tengan un número atómico distinto de los átomos solventes.

Distintas clases de zonas han sido observadas y daremos dos ejemplos típicos de zonas en forma de placas y zonas esféricas.

1) Zonas con distorsión

Un ejemplo típico de estas clases de zonas se encuentra en la aleación Al-Cu, el hecho característico del diagrama de difracción es la existencia de trazas difusas paralelas a los ejes cúbicos. Las trazas se originan a partir del centro y también a partir de las manchas de Bragg de índices pequeños, pero en éste último caso ellas son asimétricas y dirigidas solamente hacia los grandes ángulos de difusión. Esos hechos han sido cualitativamente y cuantitativamente

te explicados por los modelos siguientes: átomos de cobre se encuentran reunidos sobre una capa atómica paralela a los planos (100). El diámetro de los discos varía con las condiciones de envejecimiento y es del orden de 50 á 100 Å. Puesto que los átomos de cobre son más pequeños que los átomos de Al los planos (100) próximos a las plaquitas de cobre están distorsionados (Fig. 46) de forma que el espaciado entre los primeros planos de aluminio y las plaquitas se encuentra reducido; a partir de los datos experimentales esta distorsión ha sido evaluada en aproximadamente un 10%.

En cristales de AlCu existen tres sistemas de zonas GP paralelas a las tres caras del cubo. Además, la densidad de zonas es alta (distancia promedio entre zonas paralelas del orden de 100 Å). Por lo tanto, el número de átomos de cobre segregado en las zonas representa una gran fracción del número total de esos átomos en la aleación. En el estado de pre-precipitación, los átomos segregados están distribuidos en numerosos clusters muy pequeños mientras que ellos se encuentran agrupados en pocos granos grandes de precipitado en el verdadero estado de equilibrio.

La dureza de la aleación es máxima cuando las zonas están presentes. Por ejemplo en Al-Cu la dureza en la aleación completamente envejecida adquiere el doble de su valor inmediato después del templado, es decir, antes de la formación de las zonas. Para dar otro ejemplo, el cobre aleado con solamente 1,8% de berilio puede hacerse tan duro como el acero rápido por el proceso de envejecimiento (en esta aleación se forman zonas como en la aleación AlCu).

La deformación del metal involucra el deslizamiento de líneas de dislocaciones. Cada zona rodeada por un dominio desordenado es un obstáculo para la propagación de la dislocación. Cuando los átomos de cobre están aislados y dispersos distorsionan la red e incrementan la resistencia al movimiento de las dislocaciones, por esta razón la aleación AlCu homogénea es más dura que el aluminio puro. Sin embargo, las zonas son obstáculos mucho más efectivos y son además, muy numerosas. De esto resulta un notable incremento de la resistencia del metal. Si el recocido se lleva a cabo a temperaturas más altas se forman los precipitados que reemplazan a las zonas de la etapa de pre-precipitación. El número de granos de precipitado es pequeño en comparación con el número de las zonas, por lo tanto dejan entre ellos un amplio intervalo a través del cual las dislocaciones pueden avanzar sin mayor resistencia. De esta forma la dureza del metal disminuye nuevamente y puede hacerse más blando que en el estado homogéneo inicial. En consecuencia, la estructura más interesante de la aleación es la correspondiente al estado conteniendo zonas. Resulta pues, obvio, que definir la naturaleza de las imperfecciones y conocer como controlarlas mediante tratamientos térmicos convenientes, es esencial para el mejoramiento de los productos metalúrgicos.

Si, contrariamente al caso precedente, los átomos disueltos tienen el mismo, o casi el mismo, diámetro que los átomos solventes se produce un incremento local de la concentración de soluto con muy pequeñas distorsiones de la red; las zonas en este caso son simplemente pequeños dominios de la solución sólida que están enriquecidos en átomos solutos a expensas de su vecindad inmediata. Ellas tienen generalmente una simetría esférica en lugar de una forma muy anisotrópica como en el caso de la zona GP del AlCu. Tales zonas han sido observadas por ejemplo, en AlAg, donde el radio de los dos átomos son respectivamente 2,86 y 2,89 Å. Las zonas, en este ejemplo, se revelan fácilmente por difusión en pequeños ángulos de rayos X. Sin embargo, los diagramas no tienen el aspecto simple que podría esperarse en el caso de un agregado de clusters dispersos en la matriz; para este caso se prevé en efecto, una intensidad que es máxima en el centro y decreciendo continuamente al aumentar el ángulo de difusión (fig. 47a). Las zonas esféricas por el contrario, dan origen a un diagrama caracterizado por un anillo de difusión alrededor del centro; la intensidad es nula en el centro, crece al aumentar el ángulo de difusión hasta pasar por un máximo y después decrece (figura 47b). El ángulo del máximo corresponde a un espaciado de Bragg de 30 a 60 Å.

Esta forma de diagrama fué atribuída a una estructura compleja de las zonas individuales. Esta hipótesis, sin embargo, no ha sido verificada por medidas absolutas muy cuidadosas de la intensidad difundida. Se presenta ahora como más probable que la forma de anillo de difusión indique ante todo que las zonas tienen tamaños uniformes y también que están distribuídas con un cierto orden de corto alcance entre ellas, como los átomos en un líquido monoatómico. Las distancias entre zonas vecinas permanece agrupada alrededor de un valor promedio con fluctuaciones relativamente pequeñas. Esta clase de regularidad no existiría, por supuesto, si las zonas estuvieran formadas a partir de puntos independientes en la red, lo cual es probablemente el caso para las zonas de GP en el AlCu. Teóricamente se ha sugerido otro modo de formación. Una solución sólida puede no encontrarse en su estado de máxima estabilidad si la composición es perfectamente uniforme a través del cristal. Si, por ejemplo existe una concentración local de átomos solutos B en M (Fig. 48) esto indica que los átomos B deben haber difundido desde las regiones adyacentes a M y así haber dejado en N y N' dominios empobrecidos. Entonces nuevos dominios enriquecidos pueden formarse en P y P' próximos a la región empobrecida pero a cierta distancia del punto inicial M. Se inicia así una oscilación de concentración y un cálculo simple muestra que existen valores más probables que otros para la longitud de onda de esas ondas de concentración. En el proceso de envejecimiento la amplitud de esas oscilaciones de concentración se incrementan progresivamente dando lugar a las zonas enriquecidas en la matriz empobrecida; la mutua distribución de las zonas reflejaría así la regularidad de las ondas iniciales de concentración. Hemos considerado solamente soluciones sólidas en las cuales un elemento preponderante puede considerarse como solvente y otro disuelto en exceso de la solubilidad de equilibrio. Pero fenómenos muy similares de heterogeneidad se han encontrado durante la descomposición de soluciones sólidas en las cuales ambos elementos A y B están en cantidades equivalente y desempeñan un papel simétrico. A altas temperaturas la

solución sólida homogénea constituye el estado de equilibrio. Pero a bajas temperaturas el estado de equilibrio es una mezcla de dos fases que tienen red similares pero una es rica en A y la otra rica en B. Sin embargo, este estado final a dos fases no se alcanza directamente. Ante todo, la descomposición ocurre cuando la solución sólida constituye aún una fase única pero con dominios alternativamente ricos en A y ricos en B. Aquí nuevamente los dominios están distribuidos con una notable regularidad. En algunos casos ellos tienen la forma de láminas alternadas de espesor uniforme en el orden de los 50 Å. Estas heterogeneidades, producen en los diagramas de difracción líneas satélites que flanquean a las líneas normales de Debye-Scherrer (este fenómeno de "side bands" fué observado primitivamente en las aleaciones Cu-Ni-Fe).

Es interesante observar una vez más que la estructura de segregación en aleaciones constituyen nuevos ejemplos de distribución regular de defectos cristalinos periódicos con períodos muy largos.

FORMACION DE ZONAS

Las zonas se forman gracias a un proceso de difusión. La difusión normal tiende a hacer disminuir las diferencias de concentraciones. Aquí, por el contrario las acentúa. La fuerza que gobierna esta especie de proceso inverso de difusión ("up hill") está originada en la disminución de la energía interna como una consecuencia de la segregación de los elementos de la solución sólida. Pero las zonas se forman a bajas temperaturas cuando los coeficientes de difusión son muy pequeños.

Si se evalúa dicho coeficiente a temperatura ambiente a partir de los valores medidos a altas temperaturas por la extrapolación de la ley experimental de Arrhenius, se ve que la velocidad real de deformación de las zonas es mucho más alta (del orden de 10^7 veces) que la que puede predecirse por ese cálculo. Se admite ahora que esta velocidad anómala de difusión se debe al exceso de vacancias que se retienen en la red mediante el templado. Este templado tiene por lo tanto dos efectos: 1) suministra la solución sólida en un estado de sobresaturación a baja temperatura; 2) produce también un estado de sobresaturación de vacancias.

Estas vacancias aceleran considerablemente la difusión de los átomos solutos hacia las zonas y el cálculo a partir de las concentraciones conocidas de vacancias concuerdan con la velocidad observada. Pero las vacancias en exceso se eliminan progresivamente y el crecimiento de las zonas se retarda y posteriormente se detiene. Esto está de acuerdo con el hecho de que solamente han sido observadas zonas muy pequeñas. Varios hechos experimentales soportan este mecanismo propuesto de formación de zonas a través de la vacancia. Solamente vamos a mencionar uno de ellos. Cuando es posible producir soluciones sólidas homogéneas sobresaturadas con tratamientos a temperatura moderada donde la concentración de vacancias es muy pequeña (tratamiento de "reversión") la velocidad de formación de las zonas es considerablemente menor que después de un templado normal.

CLUSTERING DE DEFECTOS EN CRISTALES IRRADIADOS

Cuando un cristal está sometido a una alta dosis de irradiación el número de defectos producidos en el cristal es muy grande y las interacciones entre ellos pueden conducir al clustering de dichos defectos. Algunos clusters así producidos tienen aspecto semejante con los clusters de átomos de soluto en las soluciones sólidas. Así, en el fluoruro de litio irradiado con neutrones a muy altas dosis, se forman plaquitas de litio similares a las plaquitas de cobre en AlCu. Cuando la irradiación se lleva a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido manteniendo posteriormente el cristal a temperatura ambiente las vacancias se reordenan y producen fluctuaciones de la densidad electrónica que son suficientemente regulares como para dar un diagrama de difracción en forma de anillo (similar al de las zonas en las aleaciones AlAg, pero correspondiendo a una periodicidad más pequeña del orden de $10 \text{ \AA}$)

CAPITULO V

DEFECTOS DE PERIODICIDAD QUE DESTRUYEN EL ORDEN DE LARGO ALCANCE ESTADO AMORFO

El desorden de primera especie que fué discutido en el capítulo precedente está caracterizado por la existencia del orden de largo alcance independientemente de los desplazamientos individuales de los átomos. En otras palabras, existe una red periódica promedio y el desorden de todo átomo es estadísticamente el mismo alrededor de todos nodos de la red a los cuales los átomos están asociados.

Ahora, introduciremos un desorden de segunda especie que, en contraste con los de la primera, suprime completamente el orden de largo alcance; sin embargo, la estructura real desordenada puede deducirse a partir de una estructura cristalina.

DESORDEN DE SEGUNDA ESPECIE: PARACRISTALES

Tomemos el ejemplo simple de una red unidimensional que es útil para demostrar los hechos esenciales de esta clase de desorden. En una red lineal de periodicidad A la posición de cada átomo está deducida de la del precedente agregando un vector constante $\vec{A}$ (fig. 49a) para encontrar el átomo A_{n+1} a partir del nodo A_n en la red distorsionada (Fig. 49b) Agregamos un vector $\vec{a}_n$ que no es ya una constante sino que es uno de los vectores de un agregado que difieren de A en pequeñas fluctuaciones $\vec{\epsilon}_n$. Si todos los vectores $\vec{a}_n$ están trazados a partir del mismo origen 0,

- 1) $\vec{OA} = \vec{A}$ es el promedio de los vectores $\vec{a}_n$
- 2) Los diferentes vectores $\vec{AA}_n = \vec{\epsilon}_n$ están definidos por una distribución estadística dentro de pequeños dominios que rodean a A llamados dominios de perturbación (Fig. 50).
- 3) Se supone que no existe correlación entre el desorden de celdas sucesivas. Esto significa que la elección de $\vec{\epsilon}_n$ no está determinado por el valor de la fluctuación precedente $\vec{\epsilon}_{n-1}$.

Con estas hipótesis es posible calcular la distribución estadística de los vectores $\vec{A_n A_{n+2}}$ de los distintos pares de átomos (segundos vecinos), $\vec{A_n A_{n+3}}$ (terceros vecinos), etc. ..., a partir de la distribución estadística de los primeros vecinos. Los resultados importantes de estos cálculos son:

- 1) El vector promedio para el m -ésimo par $\vec{A_n A_{n+m}}$ es $m \vec{A}$
- 2) La extensión del dominio de fluctuación incrementa con m . Por ejemplo en el caso particular en que todos los vectores tienen la misma di-

rección y difieren solamente en su longitud, si las distancias entre los primeros vecinos varía entre $a - \Delta a$ y $a + \Delta a$ la distancia entre segundos vecinos fluctuará entre $a - 2\Delta a$ y $a + 2\Delta a$; entre terceros vecinos entre $a - 3\Delta a$ y $a + 3\Delta a$... etc.

Por lo tanto la distribución estadística de los átomos alrededor de uno de ellos (Fig. 51) muestra al principio picos separados centrados alrededor de a , $2a$, $3a$, ... que se hacen progresivamente más anchos; a distancia mayor, los picos consecutivos se superponen y la curva de distribución que es suma de los picos tiende hacia un valor constante igual a la densidad lineal de átomos si sus oscilaciones estuvieran amortiguadas.

No subsiste pues ningún orden de largo alcance ya que a una distancia de menos 10 diámetros atómicos la posición de un átomo no depende más de la existencia del átomo en el origen. Permanece sin embargo un orden de corto alcance pero este no es estricto como en un cristal, sino aproximado y rápidamente se hace menos definido a medida que la distancia incrementa. Hosemann intentó generalizar los resultados obtenidos en una red unidimensional para el caso de una red real tridimensional.

Un cristal regular (consideraremos aquí solamente cristales simples con un sólo átomo por celda) está construido por la repetición paralelepédica de celdas elementales. En el cristal distorsionado llamado "paracristal" cada celda es un paralelepípedo distorsionado el cual constituye la celda promedio. Así, la distorsión es el resultado de cambios de longitud de las aristas y de los ángulos entre ellas (Fig. 52). En este modelo, cuando se ha elegido un nodo como origen, todo otro nodo puede identificarse sin ambigüedades. Cada átomo tiene el mismo número de vecinos inmediatos y aproximadamente la misma distancia entre ellos en aproximadamente las mismas direcciones. Esto describe el orden de corto alcance. Para todos los pares de vecinos, cuyos índices son distintos para una dada terna (Anp $An + u$, $m + v$, $p + w$), es posible determinar a partir de la estructura real una estadística del tipo mostrado en la Fig. 50. En particular, los tres vectores fundamentales de la red (las aristas de las celdas) están definidas por tres distribuciones estadísticas independientes. Existe, sin embargo, un hecho que distingue fundamentalmente el caso tridimensional del caso monodimensional: dos celdas contiguas tienen una cara común. Así, ellas no pueden elegirse arbitrariamente como ocurriría con los sucesivos vectores en la cadena lineal. Es imposible deducir rigurosamente la estadística de todos los pares a partir solamente de los datos relativos a los tres vectores fundamentales. Pero cualitativamente los hechos principales del caso unidimensional permanecen válidos. Supongamos que sucesivamente todos los átomos del cristal distorsionado se trasladan al mismo origen. El agregado de átomos se ubica entonces en dominios distintos alrededor de los nodos de una red regular promedio para las primeras capas de vecinos. El dominio de fluctuación incrementa con la distancia al origen. A distancias mayores de 5 a 10 diámetros atómicos los dominios se superponen y producen en todo el espacio una densidad uniforme de átomos igual a la densidad promedio de todo el cristal.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA ESTRUCTURA DE UN PARACRISTAL

Las posiciones promedio de los átomos vistos desde la posición de uno de ellos como se describe en la Fig. 53 para una red bidimensional es exactamente lo que se obtiene a partir de los datos experimentales de difracción de rayos X a través de una transformación de Fourier. Al menos, cuando el cristal distorsionado contiene solamente un átomo por celda puede obtenerse la distribución estadística de los átomos rigurosamente. En el caso de cristales complejos con un grupo o un motivo de átomos en la celda los resultados experimentales son más difíciles de interpretar si el motivo mismo está perturbado.

Considerando una distribución tal como la que se representa esquemáticamente en la Fig. 53 pueden deducirse los hechos siguientes relativos de diagrama de difracción. Los picos de difracción se situán en las posiciones en que se encontrarían los de la red promedio definida por los centros de los dominios de la fig. 53, Los picos de difracción (o líneas en un diagrama de polvos) están ensanchados por el efecto del desorden. Este ensanchamiento se incrementa con los índices de las manchas o líneas de difracción. Como la intensidad total en un pico es la misma que en un cristal perfecto promedio, la intensidad del máximo decrece y más allá de ciertos índices los picos (o líneas) son tan difusos que ellos se superponen y desaparecen en un fondo continuo.

Con estas condiciones las características de este tipo de diagrama es que ellos están constituidos por solamente muy pocos picos (o líneas) a queñqueños ángulos de difracción los cuales se hacen más anchos y más débiles a medida que el ángulo crece. El ensanchamiento de la primera línea y el número de líneas que aparecen claramente sobre el fondo difuso es una medida de la fluctuación relativa de los vectores de la red distorsionada. Es importante señalar que este tipo de diagrama es fácilmente distinguible del diagrama de una red en el cual se conserva el orden de largo alcance. En éste último caso las líneas permanecen nítidas aún para altos índices (por ejemplo soluciones sólidas).

Si esos máximos están ensanchados, el ancho incrementa ligeramente al aumentar los índices, por ejemplo, el ensanchamiento debido al pequeño tamaño de los cristales. Cuando una línea está ensanchada es posible deducir que su ancho un tamaño de cristales por la fórmula teórica de Scherrer pero la cantidad encontrada no tiene ningún significado si ella no es la misma a partir de todas las líneas del diagrama. Si éste no es el caso es la prueba que la muestra no está constituida de pequeños cristales perfectos sino que alguna distorsión de segunda especie está presente.

EJEMPLOS DE DISTORSIONES DE SEGUNDA ESPECIE EN CRISTALES

En los diagramas de muchos altos polímeros y cristales macromoleculares se observa el ensanchamiento y debilitamiento progresivo de las manchas de difracción empezando a partir del centro. Por lo tanto esos cristales están tan distorsionados que el orden de largo alcance ha desaparecido. Las posiciones relativas de moléculas grandes pueden a veces quedar indeterminadas dado que las fuerzas entre tales moléculas (fuerzas de Vander Waals) son débiles. A partir de la posición de los máximos de difracción se determina la red promedio y a partir de la intensidad total, integrada en la mancha ensanchada, puede encontrarse una estructura cristalina. Pero si el número de manchas distinguibles es pequeño la aproximación alcanzable en el conocimiento de la estructura atómica es limitada. Analizando completamente el diagrama de difracción (forma y ancho de las manchas y fondo difuso) puede describirse precisamente la naturaleza del desorden.

EL ESTADO AMORFO

Cuando las fluctuaciones incrementan en un paracristal aún las primeras líneas de difracción se hacen muy anchas y el número de líneas visibles sobre el diagrama es muy pequeño. Por lo tanto el diagrama tiende hacia el diagrama amorfo caracterizado por un único anillo intenso y ensanchado seguido por dos o tres anillos más anchos y más débiles. Existe así una especie de continuidad entre un paracristal muy distorsionado y una estructura amorfa. Podemos concluir entonces que existe una similitud entre ambas estructuras atómicas. En todos los casos, los datos experimentales están en total desacuerdo con el modelo del estado amorfo formado por un agregado de cristalitos muy pequeños y perfectos. Cualquiera sea la forma y tamaño atribuidos a esos cristalitos sería posible obtener un diagrama de difracción similar a los observados. Pero la similitud entre los diagramas de difracción no habilita para deducir que una sustancia amorfa o un líquido tengan la estructura de un paracristal. En el paracristal la coordinación de cada átomo con sus vecinos inmediatos mantiene el valor de la estructura cristalina perfecta. Otras estructuras han sido propuestas que corresponden a un diagrama de difracción en acuerdo con la experiencia. Por ejemplo Bernal toma como punto de partida el empaquetamiento compacto de esferas y muestra cómo pueden obtenerse las estructuras irregulares con una densidad próxima a la densidad del cristal. Este autor encontró que en esas estructuras un átomo tiene un número variable de vecinos próximos (a veces éstos alcanzan hasta 14, es decir mayor que 12, la coordinación en una estructura cristalina compacta). Por otra parte, distribuciones de tetraedros de SiO_4 han sido construidos experimentalmente de acuerdo a la "teoría de la red continua" la cual corresponde a la composición exacta SiO_2 y da una densidad y un diagrama de difracción en razonable acuerdo con la experiencia.

Estos ejemplos muestran que nosotros no podemos obtener evidencia

directa de una estructura atómica muy desordenada a partir de los datos de difracción y no poseemos ningún otro método de observación que dé tal evidencia. La estructura de los cristales perfectos y la de los cristales con ligeros defectos de periodicidad (ya sean éstos escasos o de pequeña amplitud) pueden ser conocidos precisamente debido a la regularidad de las distribuciones atómicas. En otras palabras somos capaces de ver los átomos solamente si ellos están periódicamente distribuidos pero si no existe regularidad sólo podemos conseguir una visión estadística de los conjuntos atómicos. Estas estadísticas pueden sugerir posibles estructuras y los modelos atómicos pueden juzgarse como compatibles o incompatibles con ellas. Pero no es posible considerar que la difracción de rayos X solamente es una prueba para la validez de una u otras de las posibles estructuras. Existe pues en los datos de rayos X para estructuras desordenadas un grado de incerteza que solo puede obviarse mediante otro tipo de observaciones experimentales. Sin embargo, no hay, en general, otros métodos que conduzcan a resultados concluyentes.

BIBLIOGRAFIA

- C.S. BARRETT & T. MASSALSI: Structure of Metals, McGraw Hill (1966)
- H.G. BUEREN: Imperfections in Crystals, North Holland (1964)
- B. CHALMERS: Physical Metallurgy, J. Wiley (1956)
- A.H. COTTRELL: Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford University Press (1953)
- A.C. DAMASK & G.J. DIENES: Point Defect in Metals, Gordon & Breach, Sci. Publ. (1963)
- A.J. DEKKER: Solid State Physics, MacMillan (1962)
- J. FRIEDEL: Dislocations, Pergamon Press (1964)
- A. GUINIER: X-ray Diffraction, Freeman (1963)
- A. GUINIER: Theorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod (1956)
- A. GUINIER & G. FOURNET: Small angle Scattering of X-rays, J. Wiley (1955)
- CH. KITTEL: Introduction to Solid State Physics, J. Wiley (1965)
- W.T. READ: Dislocations in crystals, J. Wiley (1953)
- J.H. SCHULMAN & W.D. COMPTON: Color Centers in Solids, Pergamon Press (1963)
- R.E. SMALLMAN: Modern Physical Metallurgy, Butterworths (1963)
- W.A. WOOSTER: Diffuse X-ray Reflections from crystals, Clarendon Press (1962)
- SIMPOSIOS Y ARTICULOS DE REVISION
- Direct observations of imperfections in crystals: J.B. Newkirk & J.H. Wernick, Interscience N.Y. (1962)
- Impurities & Imperfections, Amer. Soc. for Metals Cleveland (1955)
- International Conference on Crystal Lattice Defects, J. Phys. Soc. Japan Vol. 18 Suppl. 1 - III (1963)
- Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys. The Institute of Metals, London (1958)
- Heterogeneities in Solid Solutions, Solid State Physics, Vol. 9 (1959)

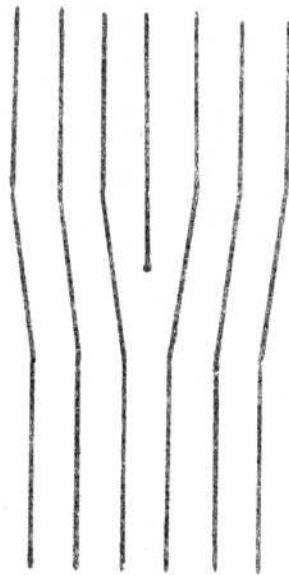


Figura 1
Dislocación de Borde

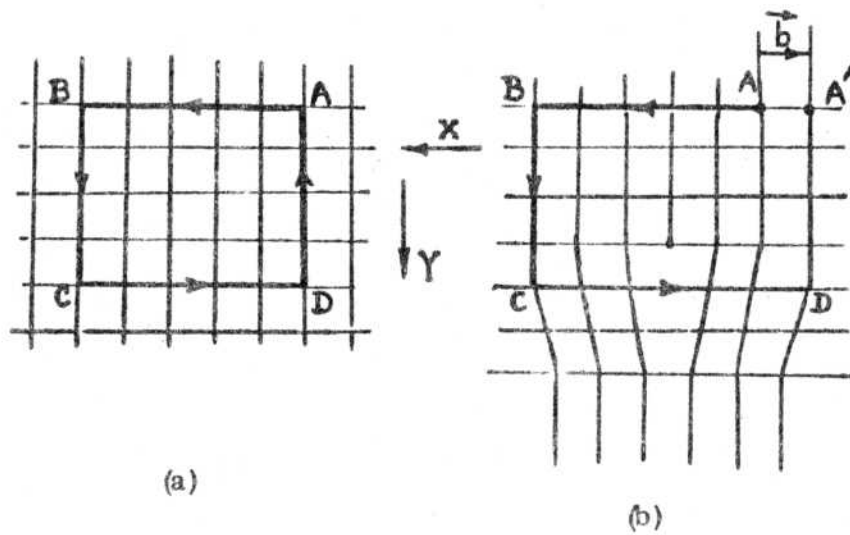


Figura 2
Circuitos de Burgers
(a) en un cristal perfecto
(b) en un cristal imperfecto alrededor
de una dislocación

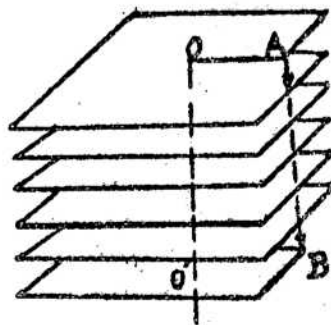


Figura 3
Dislocación de hélice

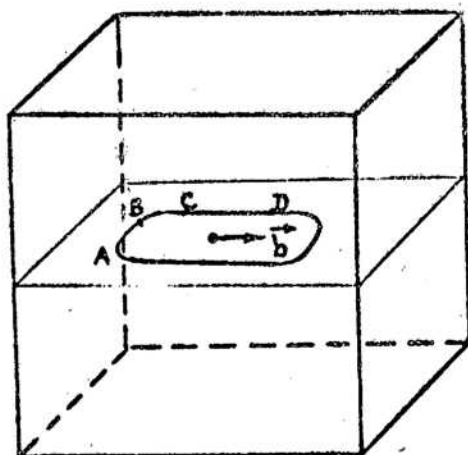


Figura 4
Lazo de dislocaciones

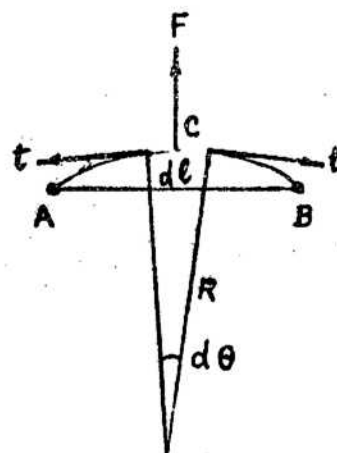


Figura 5
Tensión de línea

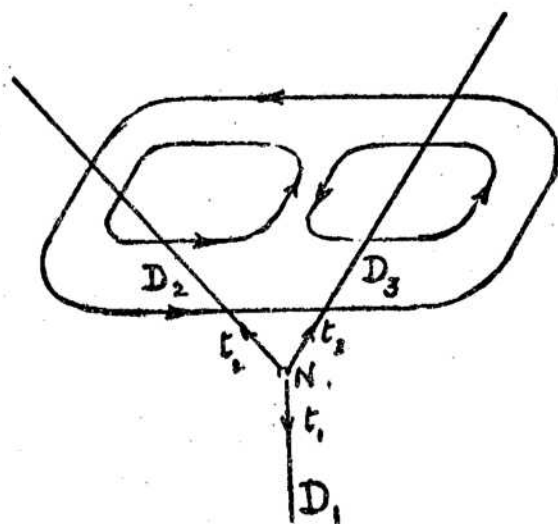


Figura 6
Nodo de dislocaciones

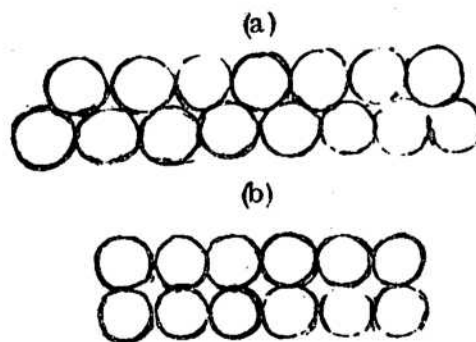


Figura 7
Filas de átomos
(a) posición estable
(b) posición inestable

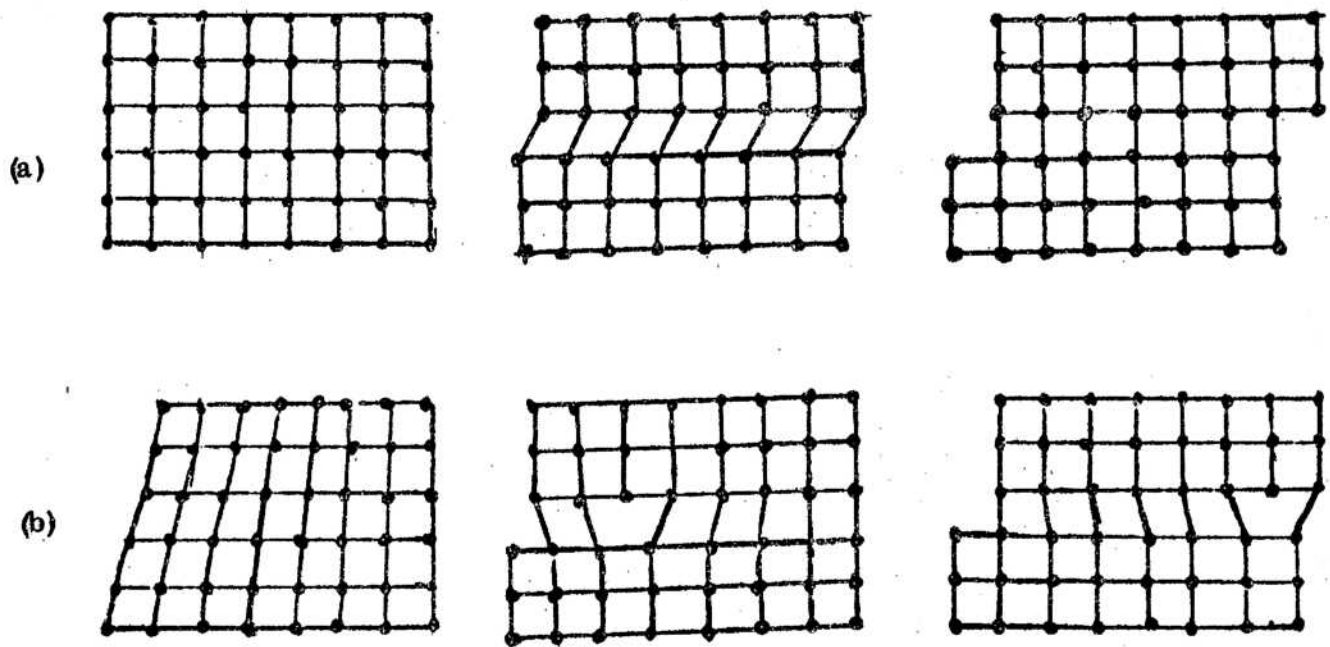


Figura 8
Deformación de un cristal por deslizamiento
(a) deslizamiento simultáneo
(b) propagación de una dislocación

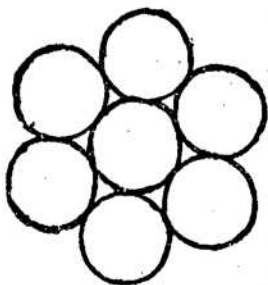


Figura 9
Distribución compacta de
esferas en un plano hexa-
gonal

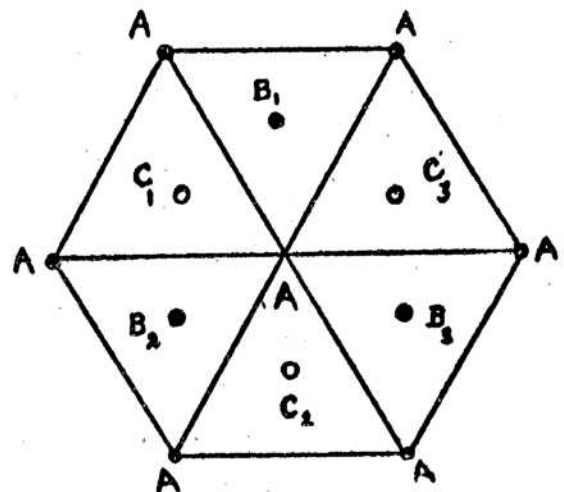


Figura 10
Disposición de las capas
A, B y C

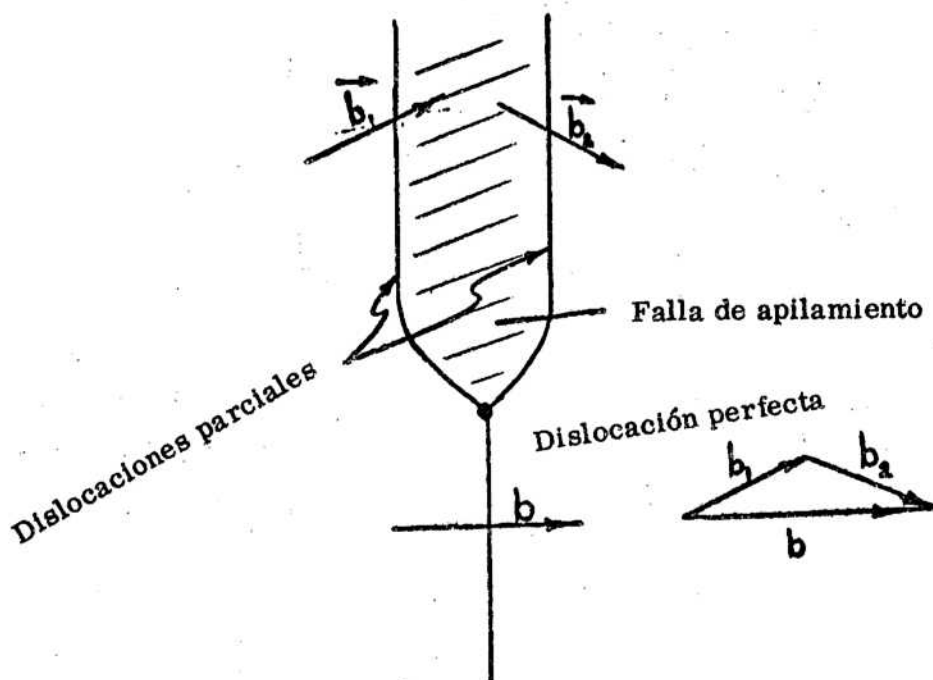


Figura 11

Descomposición de una dislocación en dos dislocaciones parciales

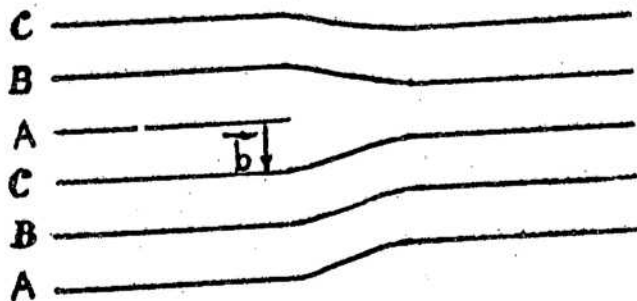


Figura 12

Dislocación no móvil de Frank ("Sessile dislocation")

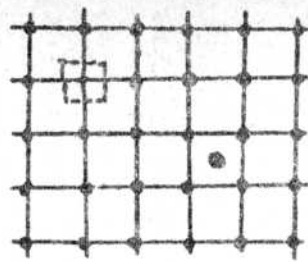


Figura 12
Vacancia e Intersticial

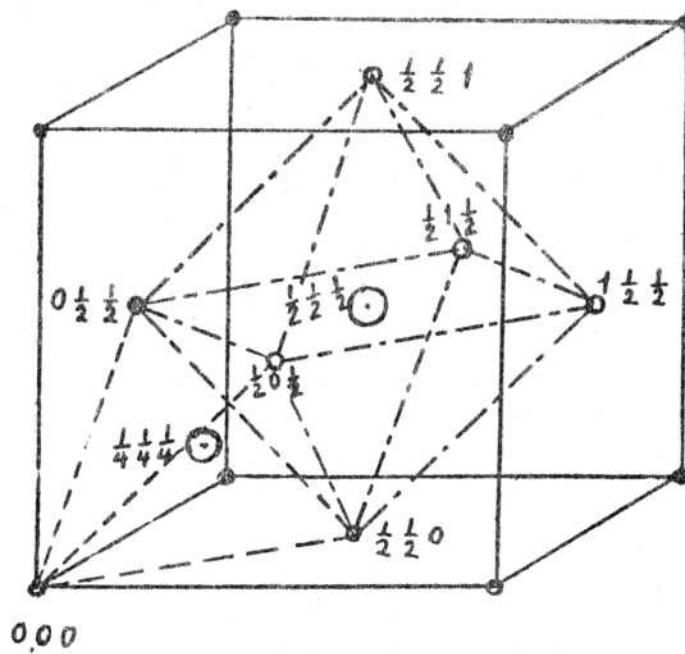


Figura 13
Interstícios en Redes fcc
Interstício tetrahedral $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e
interstício octahedral $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

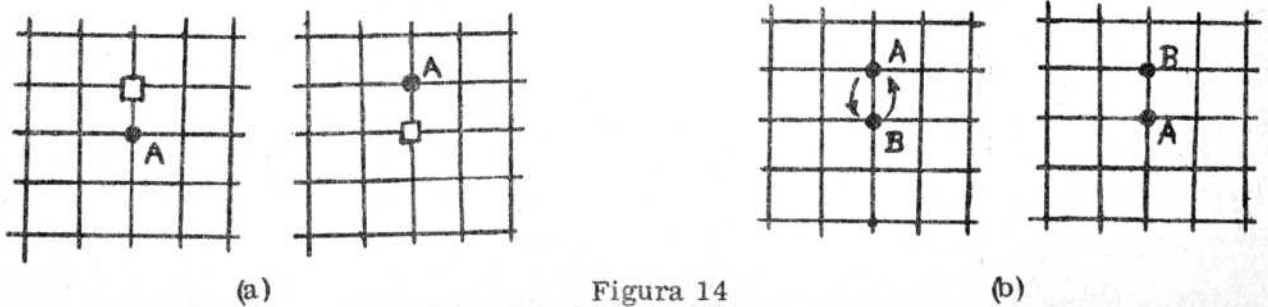


Figura 14
(a) mecanismo por vacancias
(b) mecanismo de intercambio

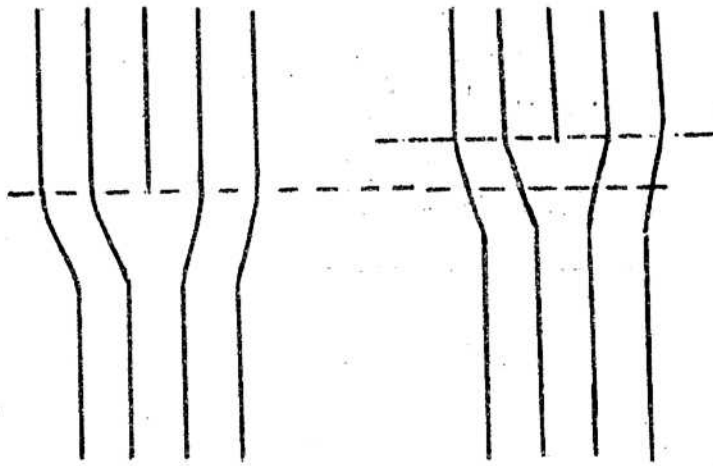


Figura 15
Trepado de una dislocación

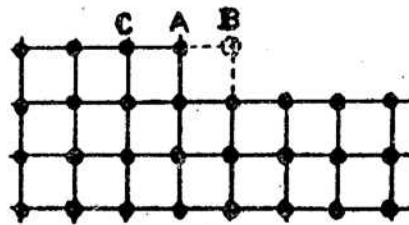


Figura 16
Muesca (Jog) en una línea de dislocaciones

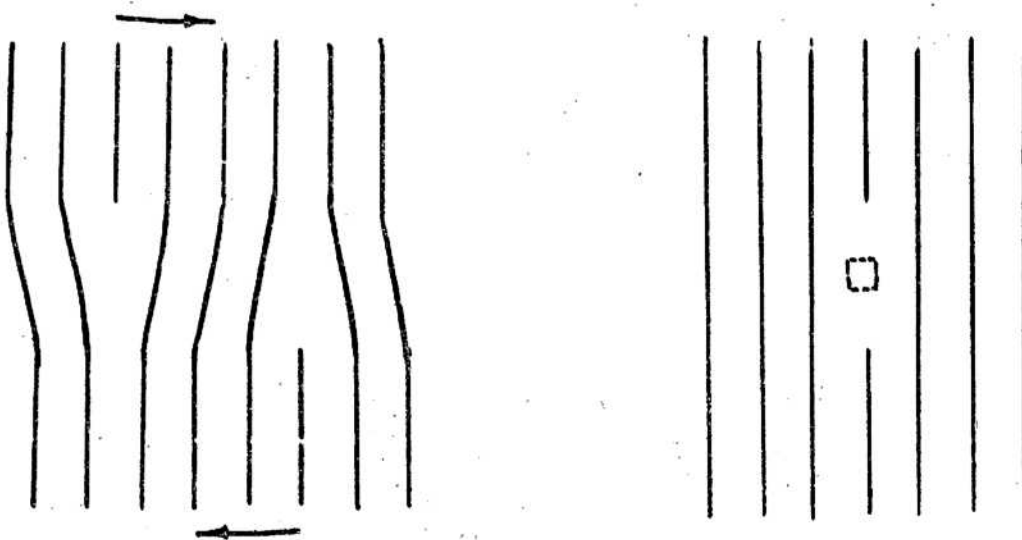


Figura 17
Formación de una fila de vacancias
por aniquilación de dislocaciones de

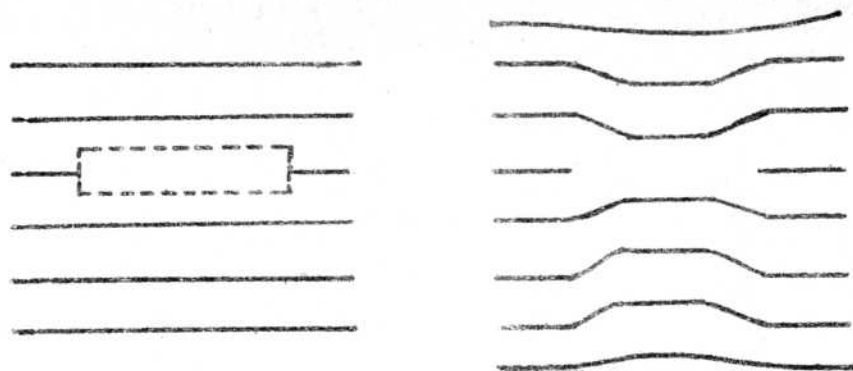


Figura 18
Formación de un lazo de dislocaciones a partir
de un disco de vacancias

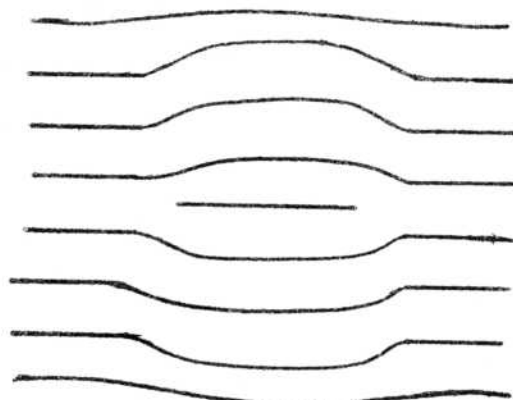


Figura 19
Plaquita de intersticiales

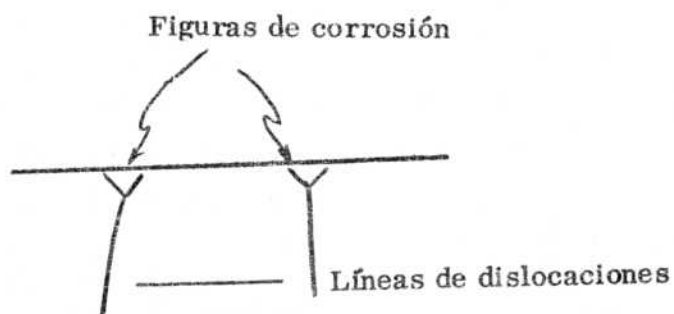


Figura 20
Emergencia de líneas de dislocaciones
marcadas por figuras de corrosión

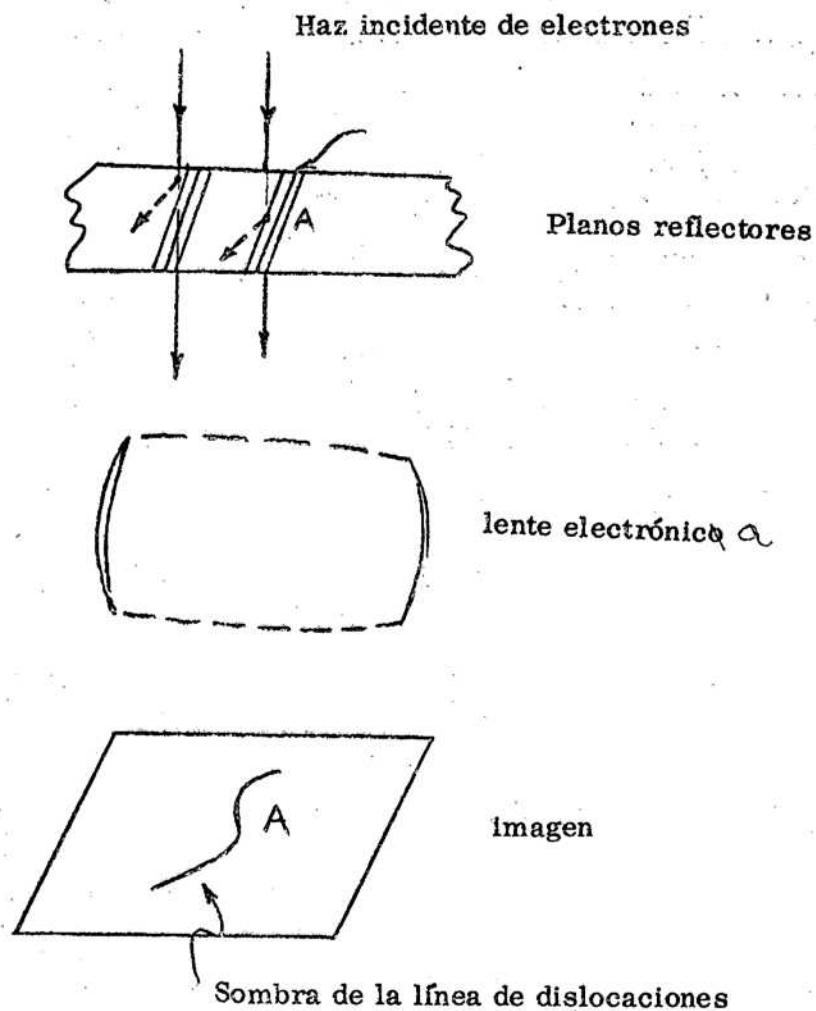


Figura 21
Formación de la imagen de
una línea de dislocaciones

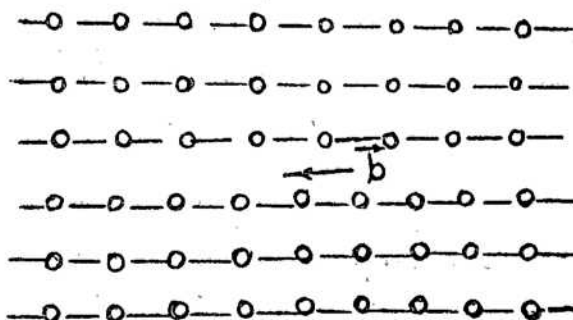


Figura 22
Planos reflectores no perturbados
paralelos al vector de Burgers.

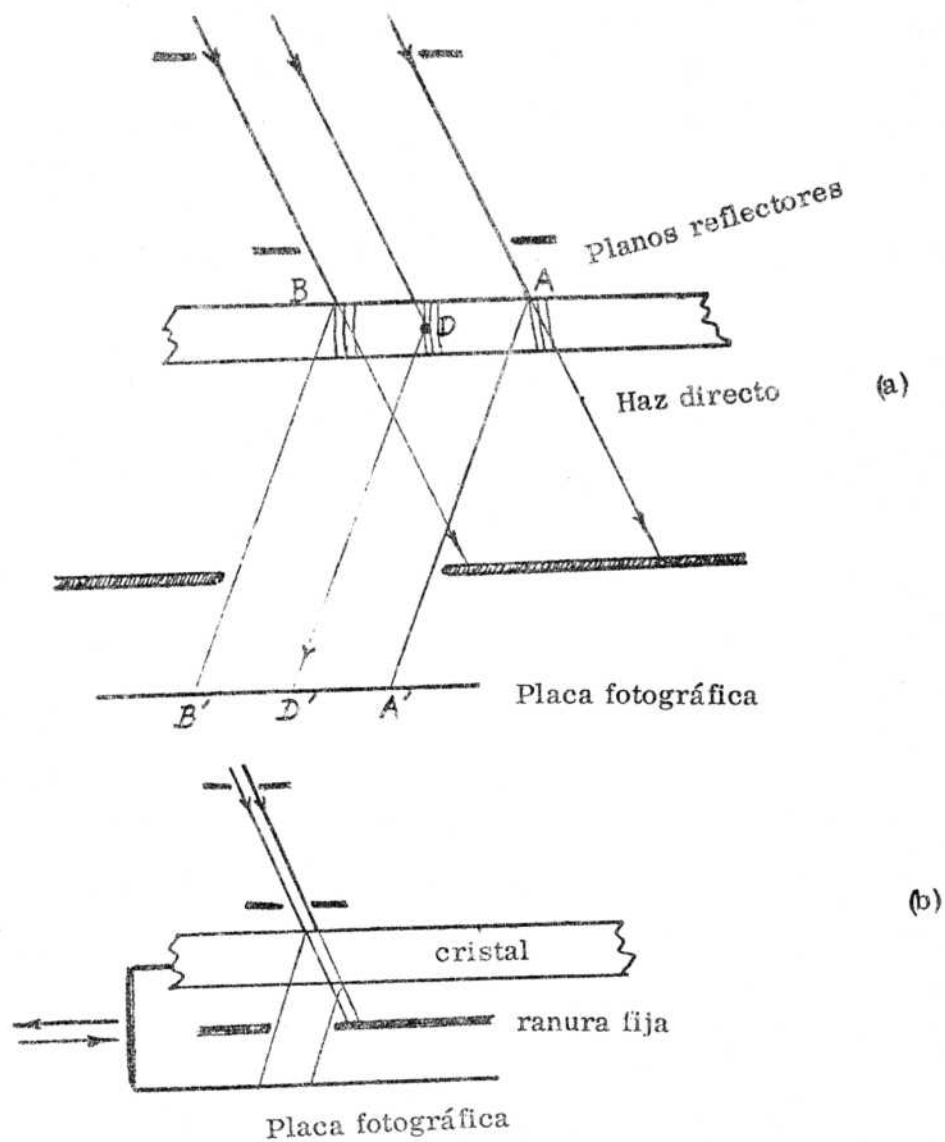


Figura 23
Método de Lang
(a) esquema del método
(b) esquema de una cámara de Lang

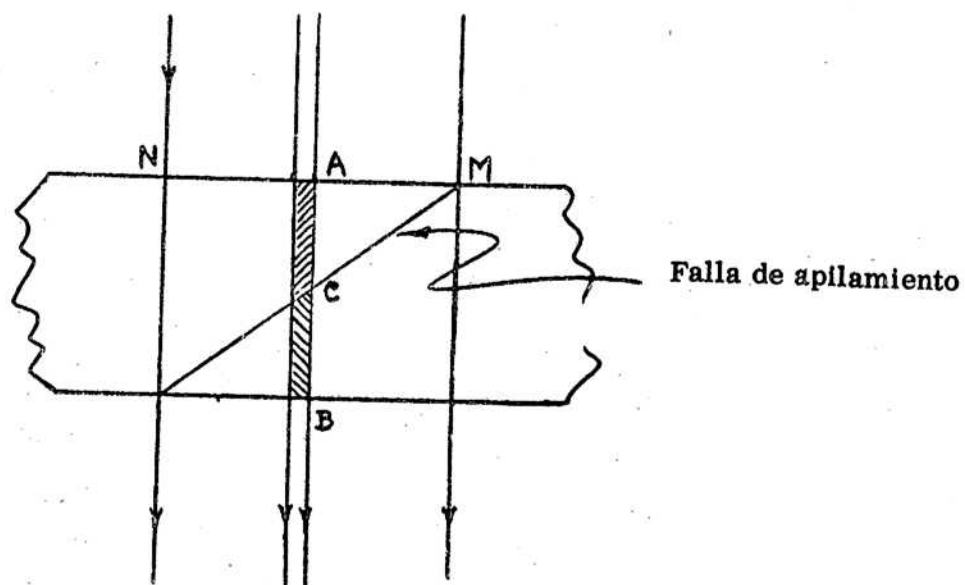


Figura 24
Efecto de una falla de apilamiento en una micrografía electrónica

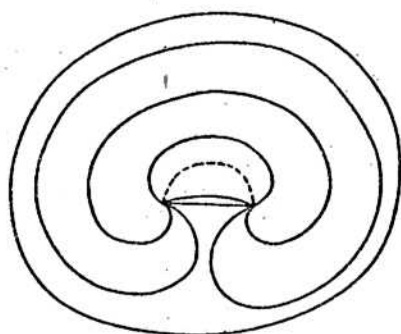


Figura 25
Fuente de Frank y Read

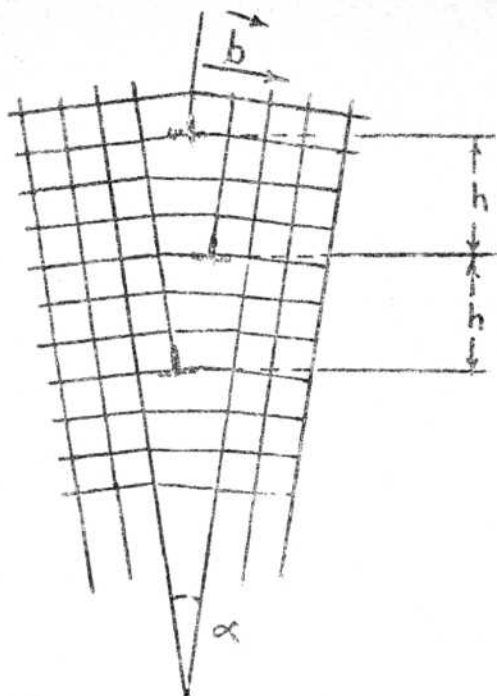


Figura 26
Sub-borde de grano descompuesto
en una columna de dislocaciones

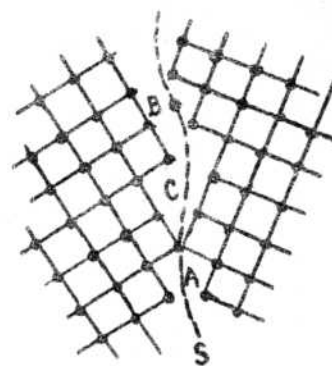


Figura 27
Límite entre dos granos
desorientados

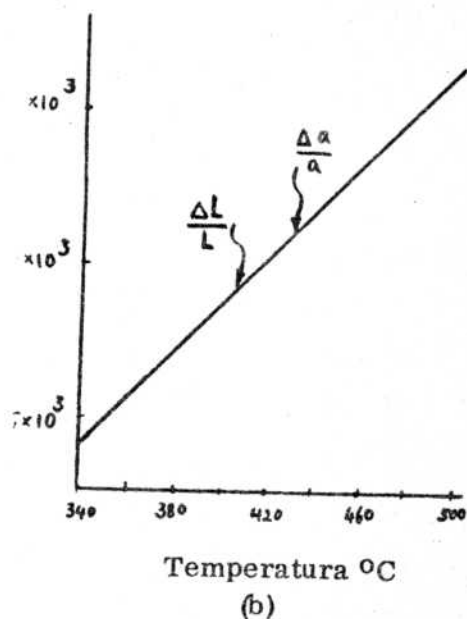
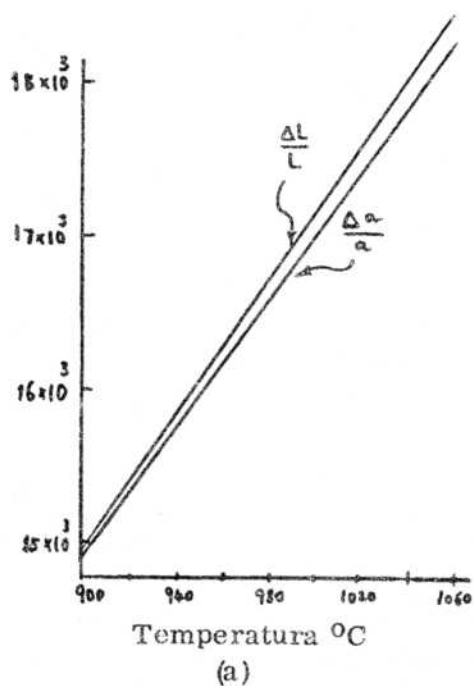


Figura 28
Valores de $\frac{\Delta L}{L}$ y $\frac{\Delta a}{a}$ en función de la temperatura para el oro
(a) alrededor de 400°C (no hay vacancias)

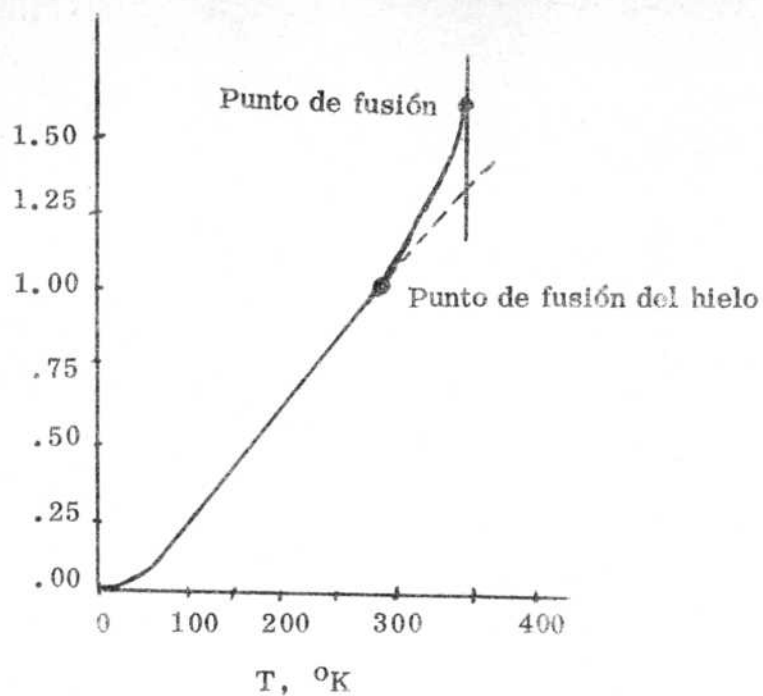


Figura 29

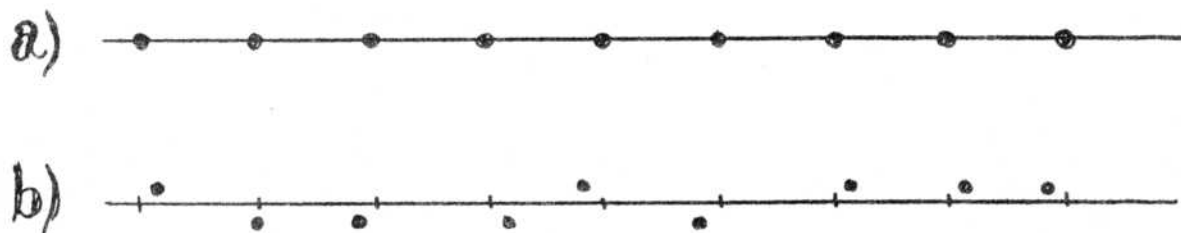


Figura 30

- a) Red perfecta monodimensional
- b) Red monodimensional con imperfecciones de primera especie

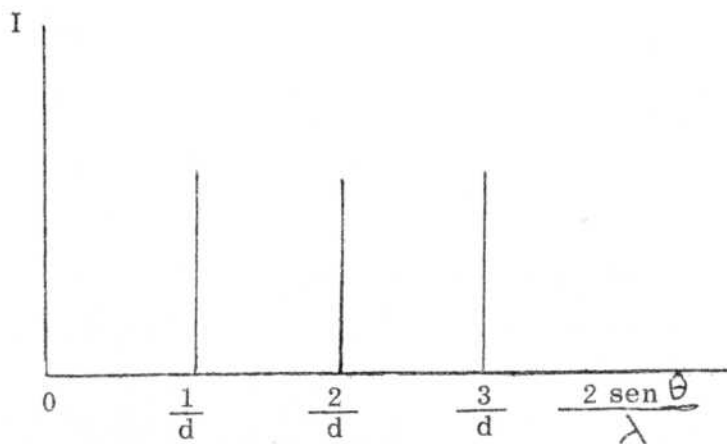
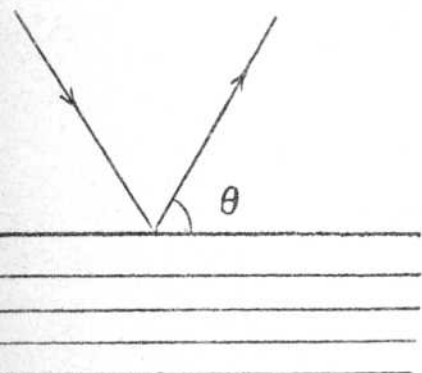
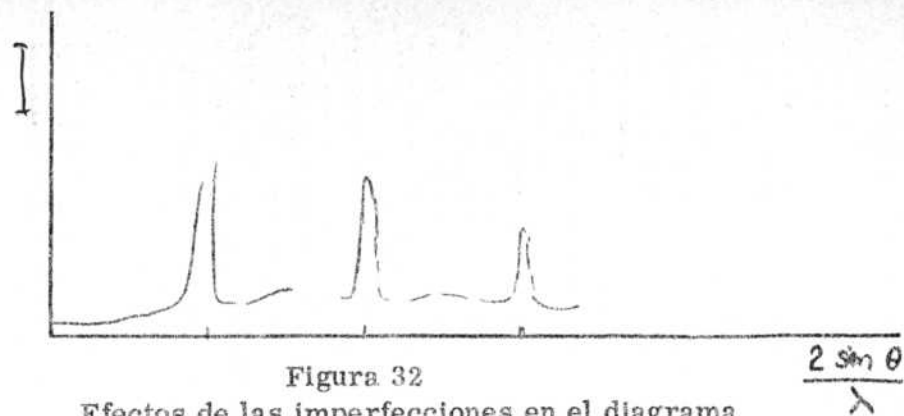
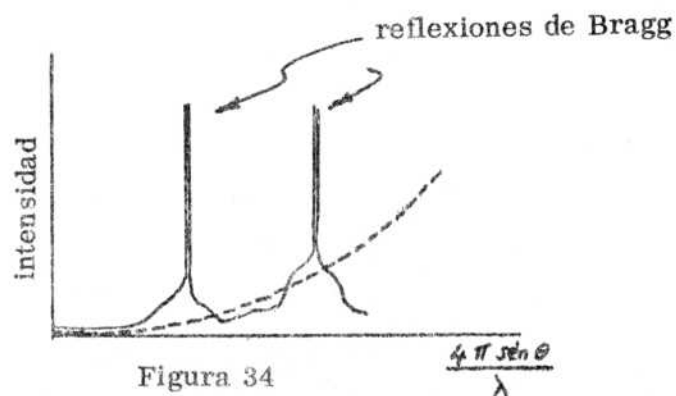
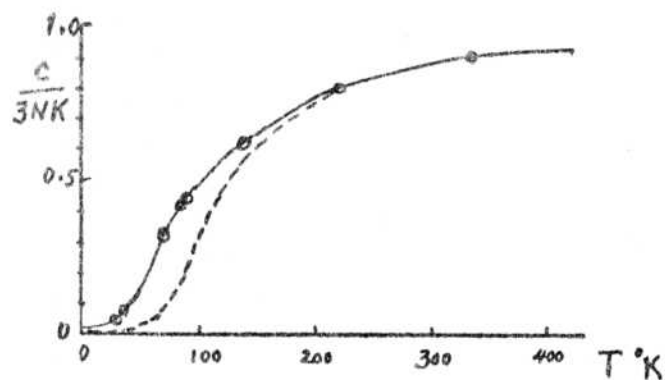


Figura 31

Diagrama de difracción por una red perfecta (esquemático)



- (1) disminución en la intensidad en los máximos de difracción
- (2) ensanchamiento de los máximos de difracción
- (3) aparición de intensidades difusas



red perfecta

red perturbada

$$\Lambda = 12d$$

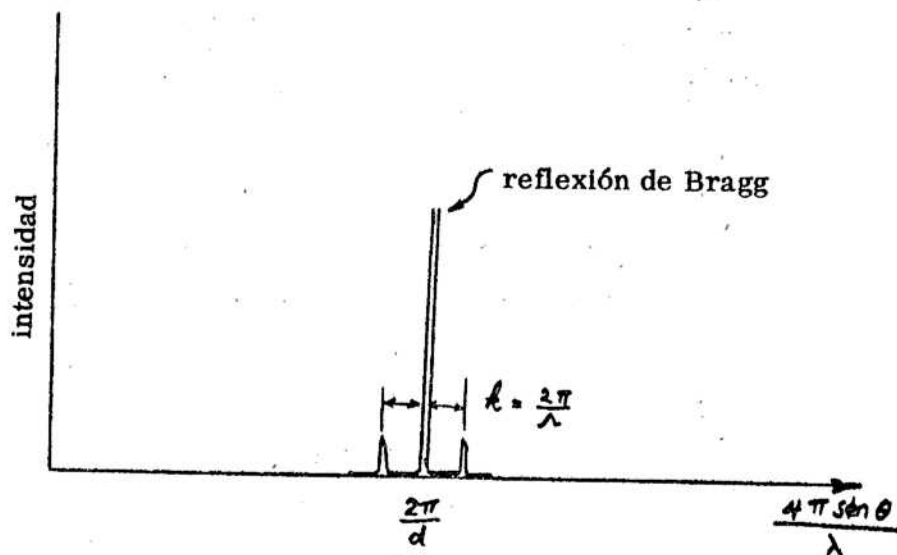
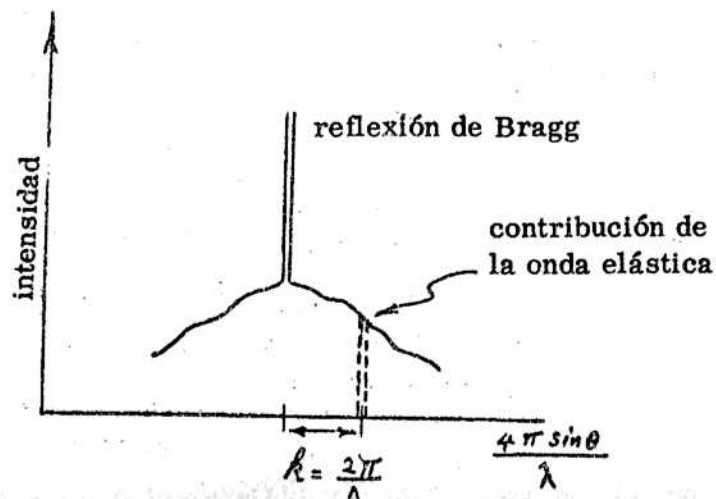


Figura 35
Diagrama de difracción de una red perturbada
por una onda longitudinal ($\Lambda = 12d$)



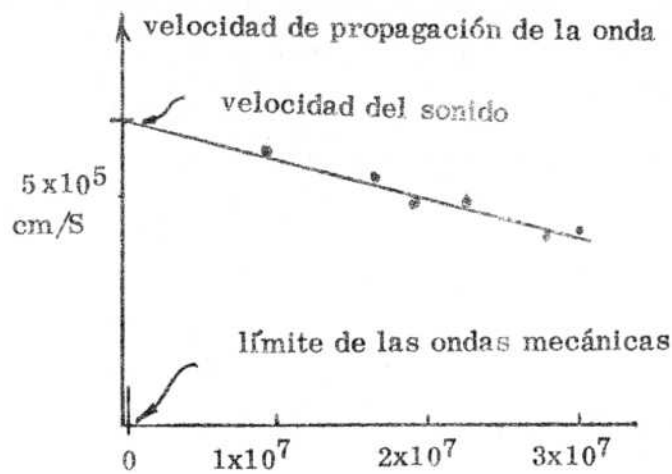


Figura 37 $\frac{1}{\lambda} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$

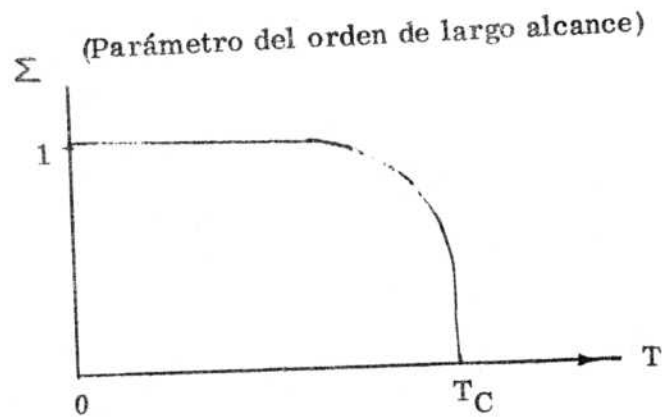


Figura 38
Parámetro de orden de largo alcance en función de la temperatura

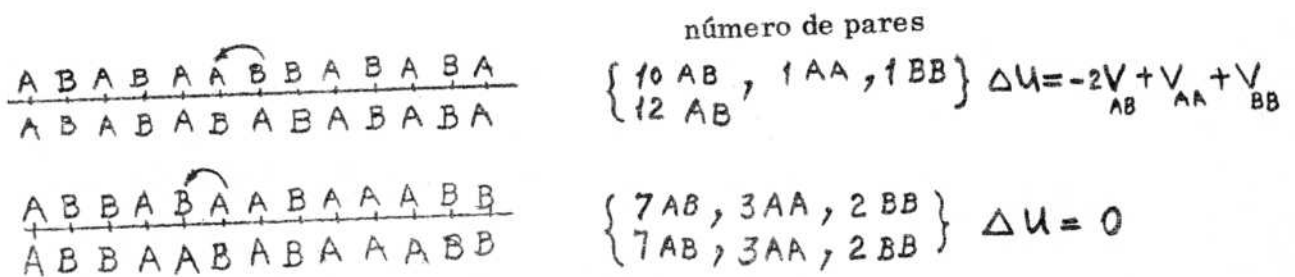


Figura 39
Cálculo de la variación de la energía de una red lineal equiatómica
a) ordenada
b) desordenada

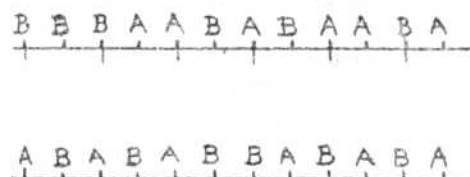


Figura 40
Ejemplo de dos distribuciones sin orden de largo alcance, con diferente grado de orden de corto alcance.

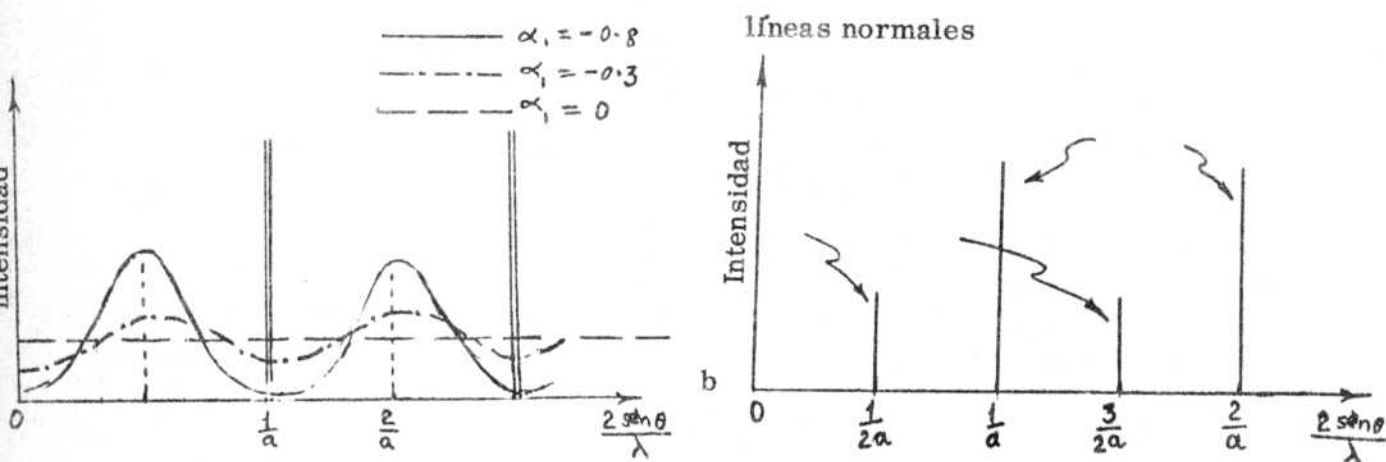


Figura 41
a) difracción por una red líneal ordenada de parámetro a
b) intensidades difusas originadas en una red lineal desordenada con distintos parámetros de orden de corto alcance.



Figura 42
Dominios antifase en una red líneal equiatómica

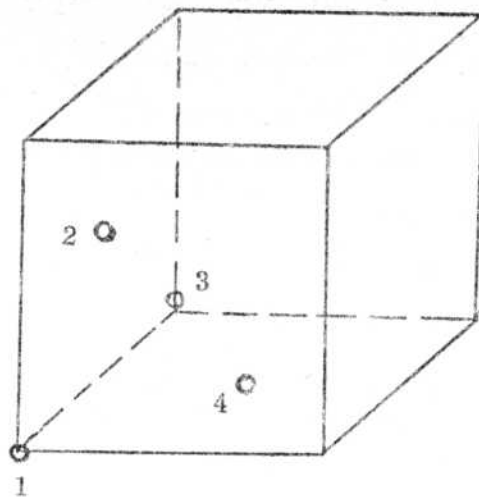


Figura 43
Red cúbica centrada conteniendo
4 átomos.

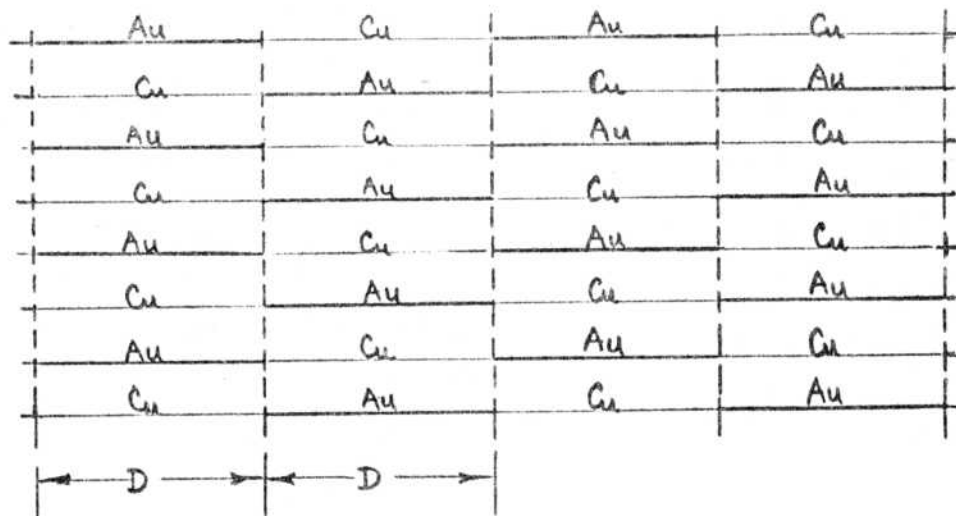


Figura 44
Dominios antifase en AuCu

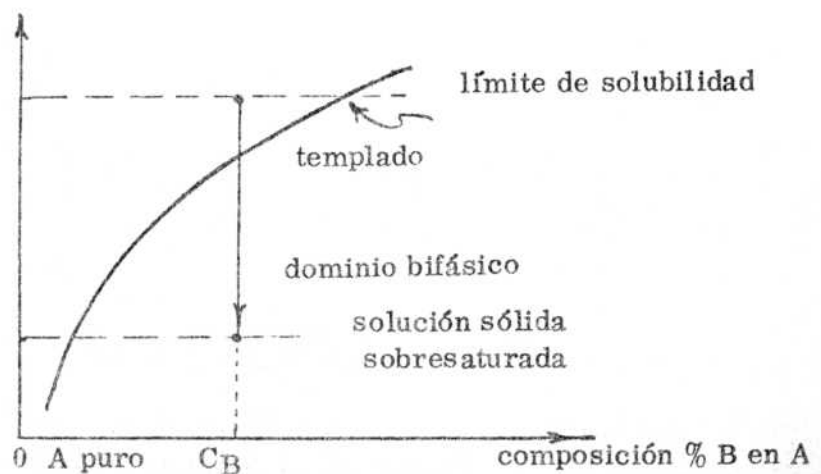


Figura 45
Diagrama de equilibrio de un sistema binario AB.

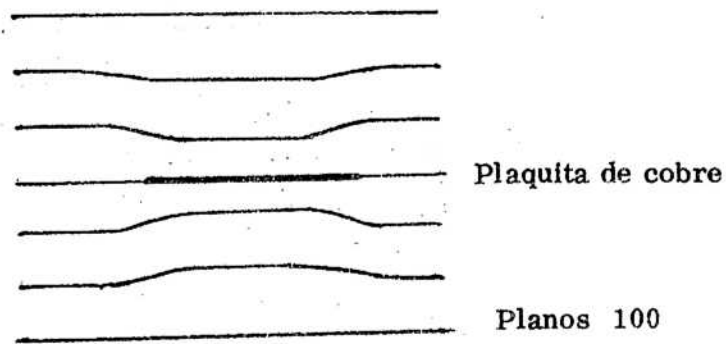


Figura 46
Estructura de una zona GP en un
cristal de Al-Cu.

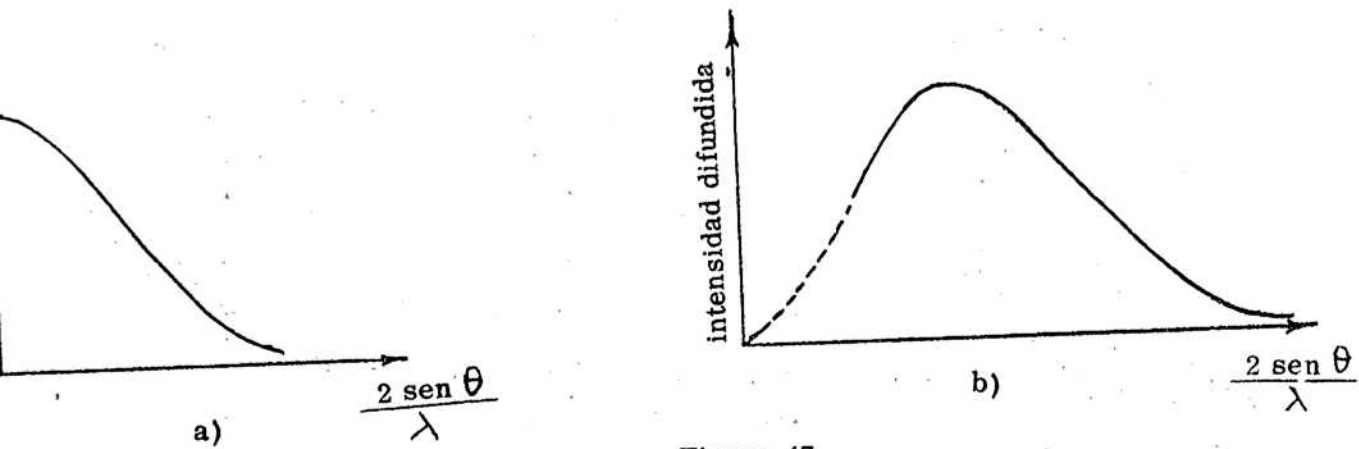


Figura 47
Difusión a pequeños ángulos
(a) por partículas dispersas al azar
(b) curva observada

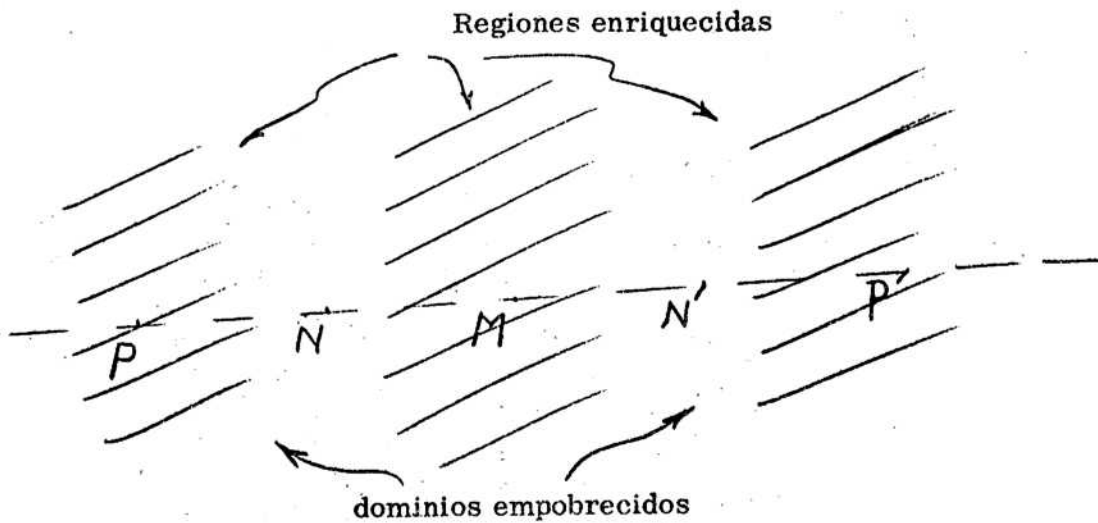


Figura 48
Formación de ondas de concentración
en aleaciones sobresaturadas.

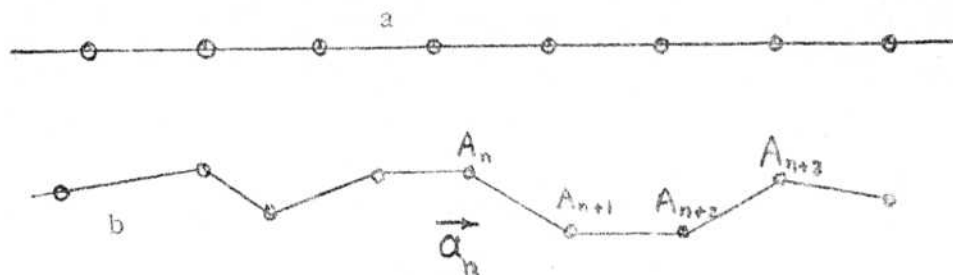


Figura 49

- (a) Red no perturbada
(b) Red con perturbaciones de segunda especie

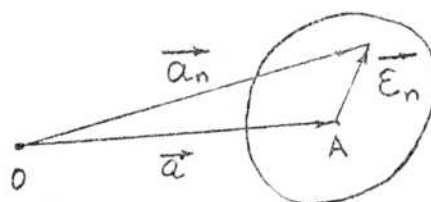


Figura 50

Dominio de perturbación para
los vectores $\vec{a}_n$ $\vec{a}_{n+1}$

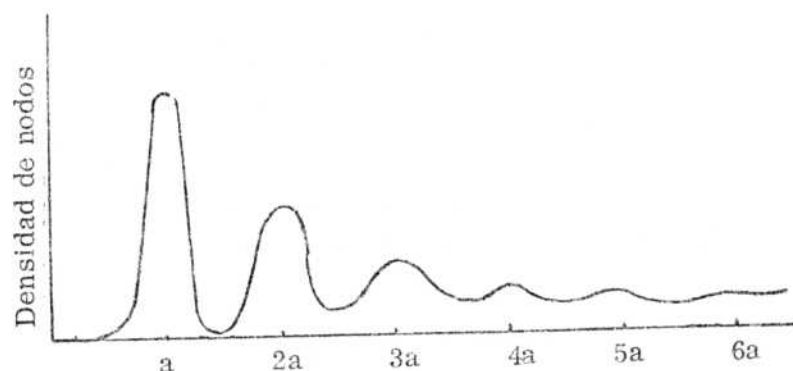


Figura 51

distancia al origen

Distribución estadística de los nodos alrededor
de uno de ellos.

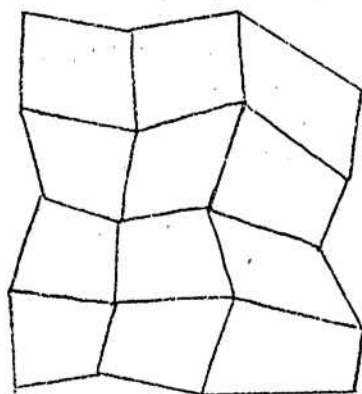


Figura 52
Paracristal bidimensional

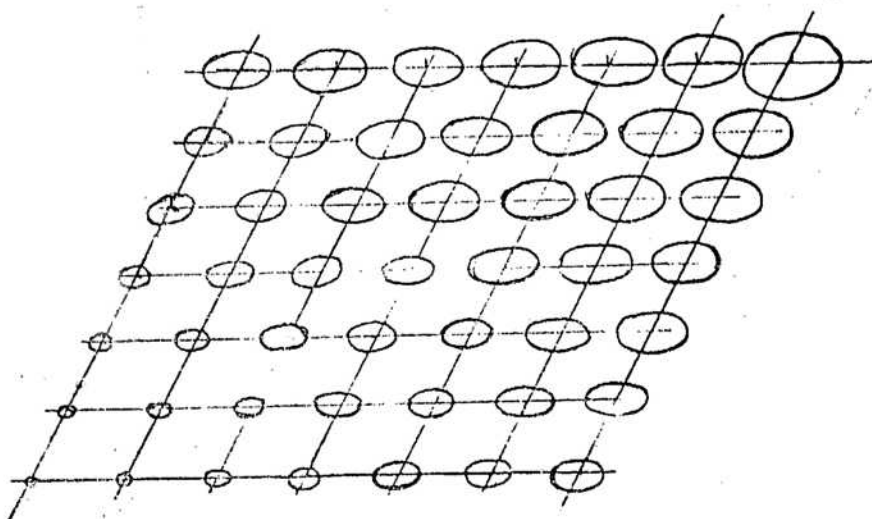


Figura 53
Ilustración esquemática de la distribución de
átomos en un paracristal bidimensional.