

OBSERVACION DE DISLOCACIONES EN OXIDO CUPROSO

Rafael Barrio y Gabriel Torres V.

Centro de Investigación de Materiales

Ciudad Universitaria

(recibido 15 de junio, 1977)

RESUMEN

Oxido cuproso policristalino, obtenido por el método de oxidación total de placas de cobre a altas temperaturas, fue sometido a deformación en una máquina Instron a altas temperaturas, con el objeto de inducirle dislocaciones. Las dislocaciones fueron estudiadas por métodos de microscopía electrónica, utilizando el criterio de invisibilidad para determinar su vector de Burgers. Los resultados indicaron que las dislocaciones podían tener, además de los vectores de Burgers ya reportados a $\{110\}$ y a $\{100\}$, vectores del tipo $\frac{a}{2}\{111\}$. Las dislocaciones con este tipo de vector de Burgers viajan por pares con una falla de apilamiento entre ellas. Este resultado permite pensar que el cristal no tiene el carácter iónico que usualmente se le atribuye.

ABSTRACT

Policrystals of cuprous oxide, obtained by total oxidation of copper plates, were deformed at high temperatures in an Instron machine, with the purpose of producing dislocations in them. These dislocations were studied with electron microscopy techniques using the "invisibility criterion" to determine their Burgers' vectors. The results lead to the conclusion that the dislocations could be defined by vectors of the type $\frac{a}{2}\{111\}$, in addition to those already reported of a $\{110\}$ and a $\{100\}$. The dislocations with Burgers' vectors $\frac{a}{2}\{111\}$ travel in pairs with a stacking fault between them. This later result suggests that this crystal lacks the ionic character usually attributed to it.

INTRODUCCION

El óxido de cobre (figura 1), interesante por sus propiedades semiconductoras, ha sido también estudiado desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas^(2,3,4). El material presenta una transición frágil-dúctil a aproximadamente $0.58 T_f$ (temperatura de fusión), llevándose

a cabo esta deformación, según⁽³⁾, por el movimiento de dislocaciones con vector de Burgers (\bar{b}) del tipo de $\{100\}$ así como de dislocaciones con $\bar{b} = a\{110\}$, aunque la principal población la forman las primeras. Por otro lado, en el material deformado a temperatura ambiente y a altas presiones⁽⁴⁾ (ésta última condición usada para inhibir la fractura de las muestras antes de la deformación plástica a temperatura ambiente), se reportó la existencia de dislocaciones con vector de Burgers $\frac{a}{2}\{111\}$. El deslizamiento en direcciones $\frac{a}{2}\{111\}$ no produce identidad estructural (figura 1) a menos que se lleve a cabo por un par de dislocaciones parciales con una falla de apilamiento entre ellas.

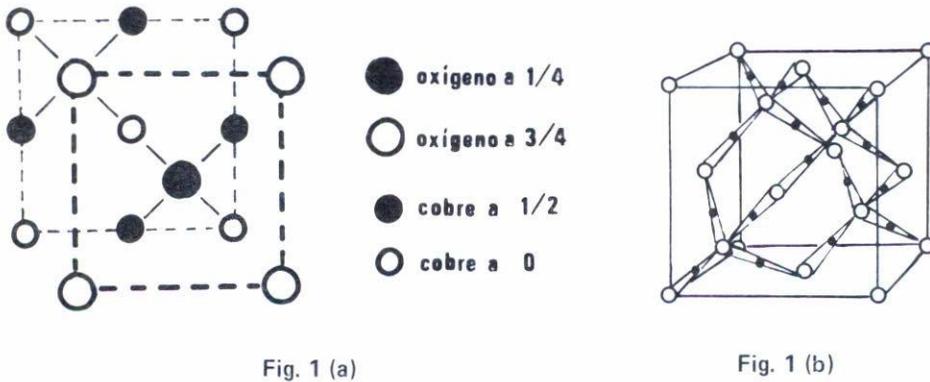


Fig. 1. a) Estructura cristalina del Cu₂O (MX₂ de la familia de la fluorita). Usualmente se considera la celda unidad como la indicada por líneas punteadas gruesas (tomada de Wells⁽¹⁾). b) Representación tridimensional de la celda unidad.

Estos resultados sugieren la necesidad de hacer un estudio cuidadoso de la observación de las dislocaciones producidas por deslizamiento en material deformado a temperaturas alrededor de $0.6 T_m$ para determinar si las dislocaciones del tipo $\frac{a}{2}\{111\}$ también actúan bajo condiciones de alta temperatura y no son un caso especial producido por las altas presiones. A continuación presentaremos los pasos experimentales seguidos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación del Material.- Cu_2O policristalino fue fabricado según el método descrito por Toth⁽⁵⁾ aunque con las modificaciones sugeridas por Barrio⁽⁶⁾ que consiste en la oxidación total de placas de cobre en un horno con atmósfera libre a $\sim 1030^\circ\text{C}$. El tiempo que se mantiene el material a esta temperatura depende del tamaño de la placa a oxidar, después del cual se eleva la temperatura a $\sim 1100^\circ\text{C}$ con el objeto de crecer el tamaño del grano. Se disponía también de una pequeña cantidad de material monocristalino preparado con la U.S. National Bureau of Standards por un método de crecimiento similar al de refinamiento por zonas descrito en⁽⁷⁾.

Del material policristalino y monocristalino (de este último sólo se obtuvieron dos muestras) se cortaron paralelepípedos cuyas dimensiones fueron en promedio $1.2 \times 3.5 \times 5.5$ mm con el objeto de someterlos a pruebas de compresión a velocidad de deformación constante y a diversas temperaturas. La superficie de las muestras a deformar se pulió a espejo, para poder hacer un estudio óptico de las líneas de deslizamiento.

Parte del material se reservó para hacer observaciones al microscopio electrónico de Cu_2O sin deformar y hacer un estudio comparativo.

Pruebas Mecánicas.- Las pruebas se efectuaron a 500°C en una máquina universal de pruebas, marca Instron, de 10 toneladas, situada en los laboratorios de Física Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, ajustando la velocidad de deformación a un valor de 0.01 mm/min, manteniéndolo durante todas las pruebas.

Dicha máquina carecía de un dispositivo a propósito para deformar a altas temperaturas, por lo cual se diseñó un horno adaptable a la máquina, que consiste en lo siguiente (ver figura 2).

A un par de espejos parabólicos (faros de automóvil) se les adaptó una bombilla de 650 w, dispuesta de manera que la radiación que emitían (regulada por un autotransformador con el objeto de poder variar la temperatura) fuese enfocada en un punto donde se situaba la muestra a deformar. Este punto caliente se aisló del resto de la máquina con unos soportes de alúmina con el objeto de no dañar las partes de la misma por calentamiento excesivo; la temperatura fue medida con un termopar de Chromel-Alumel, situado en las cercanías de la muestra. Con el propósi-

to de evitar la oxidación superficial del material durante la prueba y el enfriamiento posterior, se rodeó la zona de la muestra con un tubo de Pyrex en cuyo interior se provocó un flujo de He.

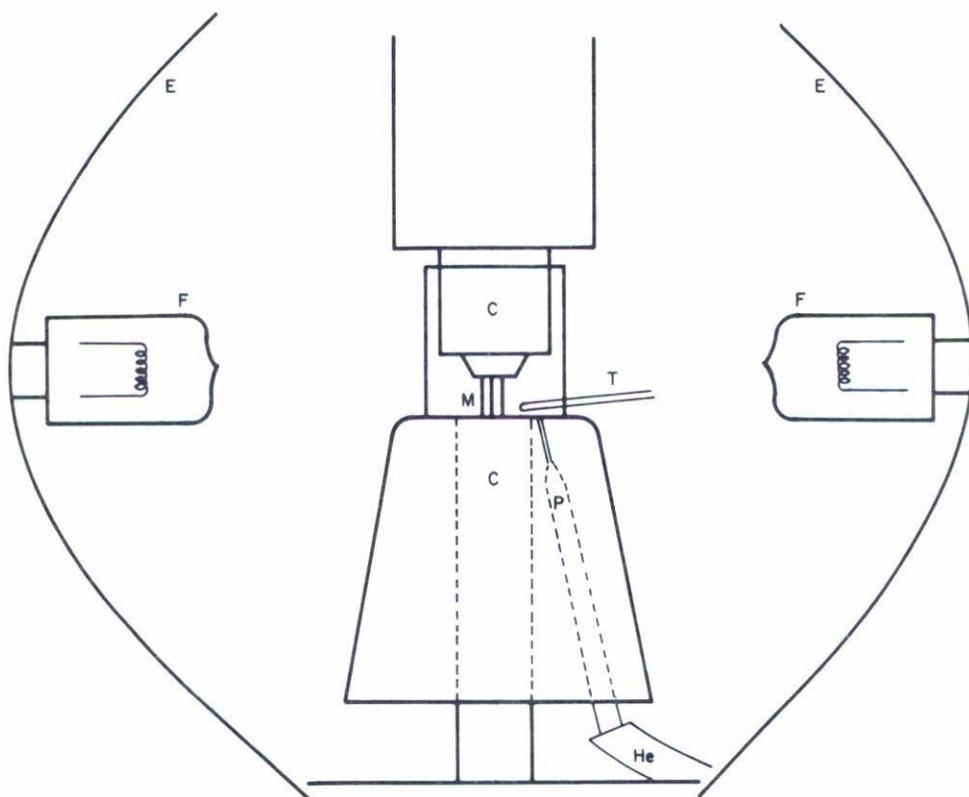


FIG. 2

Fig. 2. Horno diseñado para las pruebas mecánicas de compresión:
 M - muestra, C - soportes de cerámica, F - focos, E - espejos parabólicos, T - termopar, P - tubo de Pyrex que inyecta He.

Se efectuaron varias pruebas hasta la fractura con el objeto de construir las curvas esfuerzo-deformación del material, y otras se suspendieron entre un 2 y un 8% de deformación, para su estudio posterior al microscopio electrónico.

Preparación de Láminas Delgadas.- El porta muestras del microscopio usado (JEOL STM 200B) admite discos de 3 mm de diámetro, consecuentemente se cortó tanto el material deformado como sin deformar en discos de ese diámetro y 250 μm de espesor, los cuales se pulieron mecánica y químicamente. Posteriormente fueron atacados en su parte central con una solución de 50% HNO_3 - 50% H_3PO_4 por el método del surtidor⁽⁶⁾ hasta obtener agujeros cuyos bordes presentaban regiones lo suficientemente delgadas (unos miles de Angstroms) para ser transparentes al microscopio (figura 3).

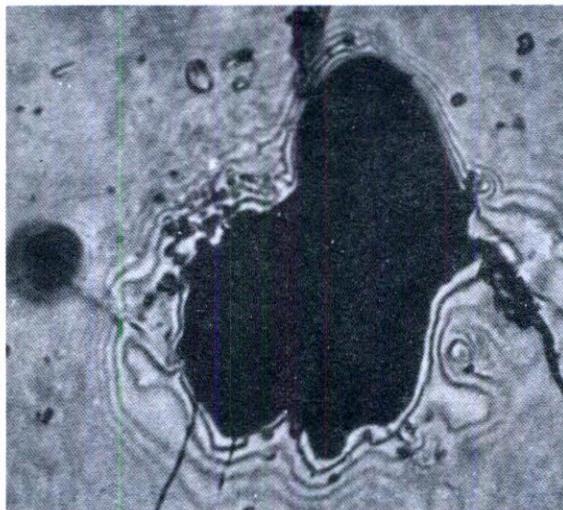


Fig. 3. Cu_2O atacado químicamente mostrando una región susceptible de ser observada directamente en un microscopio electrónico de transmisión. Las franjas en dicha zona son producidas por interferencia de luz reflejada por las superficies libres de la lámina, allí el espesor es de unos cuantos miles de Å.

RESULTADOS

Descripción del Método de Observación.- Antes de mencionar los resultados derivados de las observaciones al microscopio electrónico,

creemos conveniente exponer las técnicas usadas para determinar los vectores de Burgers de las dislocaciones.

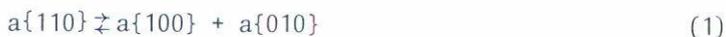
Es conocido de la Teoría Dinámica de la Difracción⁽⁸⁾ que el contraste producido por una dislocación tienen que ver con la distorsión que ésta introduce en la red cristalina en la medida que los planos difractantes se alejen de la condición de Bragg. Cuando se observa en condición de dos haces, es decir que sólo son importantes, el haz de electrones transmitido y un sólo haz difractado, la intensidad en la pantalla se ve modulada por un factor de fase $\exp(-2\pi i \bar{g} \cdot \bar{R}(a))$ produciendo así una imagen de la dislocación, donde $\bar{R}(z)$ es una función que representa el desplazamiento de la red con respecto a la posición que tuviera si no existiese el defecto, y \bar{g} es el vector de la red recíproca que representa la familia de planos actuantes. En el caso de que un cristal sea lo suficientemente isotrópico, se puede calcular $\bar{R}(a)$ para una dislocación usando la teoría isotrópica de la elasticidad⁽⁹⁾, resultando la dependencia de $\bar{R}(a)$ con \bar{b} , como \bar{b} en el caso de dislocaciones de tornillo y $\bar{b} + (\bar{b} \times \bar{\mu})$ en el caso de borde, donde $\bar{\mu}$ es un vector a lo largo de la línea de la dislocación. De aquí puede notarse que en el caso en que ocurra que $\bar{g} \cdot \bar{b} = 0$ ó $\bar{g} \cdot \bar{b} = 0$ y $\bar{g} \cdot (\bar{b} \times \bar{\mu}) = 0$ el factor de fase es 1, por lo que el cristal se comporta como si fuese perfecto dando como resultado que la dislocación existente se vuelve invisible en esas condiciones. Este resultado, se conoce con el nombre de "criterio de invisibilidad" y es un método muy extendido para determinar vectores de Burgers. Nótese sin embargo, que sólo es aplicable confiablemente si el material estudiado es lo suficientemente isotrópico y además es observado en condición de dos haces. En nuestro caso tratamos de averiguar las constantes elásticas del Cu_2O con el objeto de determinar el valor de la constante de anisotropía, desafortunadamente, los centros de información adecuados (Cooper Development Association, Mechanical Properties Data Center) carecen de dichos valores, por lo cual tuvimos que basarnos en el hecho de que cuando un material es anisotrópico, en general se produce invisibilidad de dislocaciones cuando el vector de Burgers de las mismas es perpendicular a un plano espejo.

En observaciones previas de dislocaciones se determinaron algunos vectores de Burgers y se encontró que vectores del tipo a $\{110\}$ estaban presentes. Obviamente los planos $\{110\}$ no son planos espejo en la estructura del Cu_2O , lo cual nos indica que para los fines deseados, este ma-

terial es isotrópico⁽¹⁰⁾, además siempre tuvimos cuidado de observar en condición de dos haces con una medida de la desviación a la condición de Bragg (\bar{s}) constante y positiva (ya que en estas condiciones mejora el contraste en la imagen).

La técnica para determinar \bar{b} consiste en lo siguiente. Se fotografía una dislocación en condición de dos haces en un polo de bajo índice, se inclina levemente la muestra ($\sim 5^\circ$) para obtener imágenes con \bar{g} diferente hasta que se encuentra una cierta reflexión (\bar{g}_1) en que el contraste desaparece. Se inclina entonces la muestra en una dirección deseada, un ángulo necesario para encontrar otro polo de bajo índice - (esto se hace manteniendo una reflexión principal dirractada durante la inclinación, o siguiendo una línea de Kikuchi), y se repiten las operaciones hechas en el polo anterior encontrando así otra reflexión (\bar{g}_2) en que no se vea la dislocación (en caso de no pasar esto se ensaya en otro polo). El propósito es encontrar dos reflexiones no colineales (\bar{g}_1 y \bar{g}_2) en las que se cumpla $\bar{g} \cdot b = 0$, ya que entonces $\bar{b} = \bar{g}_1 \times \bar{g}_2$. Nótese que es importante leer los patrones de difracción de cada foto en forma coherente (sin cambiar de sistema de referencia) ya que \bar{g}_1 y \bar{g}_2 deben estar ligadas a la posición real del cristal.

Observaciones Generales.- En Cu_2O sin deformar la densidad de dislocaciones fue muy baja, de hecho sólo se encontraron algunas dislocaciones en raras ocasiones en la zona visible del cristal, no obstante se determinaron sus vectores de Burgers, encontrando que la gran mayoría de ellos fueron del tipo $a\{110\}$ y en algunas ocasiones se observaron reacciones entre dislocaciones del tipo:



En policristales deformados a alta temperatura, la principal población de dislocaciones presentó vector de Burgers del tipo $a\{100\}$ aunque también se encontraron unas pocas con $\bar{b} = a\{110\}$ y otras de carácter $b = a/2\{111\}$. Es decir cuando se deforma el material parece que la reacción (1) se ve favorecida hacia la derecha, y aparece la reacción:



Un ejemplo de este tipo de observaciones se muestra en la figura 4, en la que se observa una red de dislocaciones de tornillo cuyas componentes son $\bar{b}_2 = a\{100\}$ y $\bar{b}_2 = a\{010\}$. En esta muestra en particular no se encontraron dislocaciones $\{110\}$ pero pueden observarse segmentos pequeños en direcciones aparentes $\langle 020 \rangle$ que tienen vectores de Burgers $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ y que presentan contraste doble cuando $\bar{g} = \langle \bar{2}\bar{2}0 \rangle$. Estas últimas se encuentran señaladas por flechas en la figura 4.

Una zona representativa del aspecto que presenta un monocristal muy deformado se exhibe en la figura 5, en donde se detectan los tres tipos de dislocaciones mencionados. La foto a) fue sacada en una dirección de observación $\bar{B} = \langle 12\bar{3} \rangle$ y con segundo haz $\bar{g} = \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ y se señalan algunas dislocaciones en contraste. Se puede detectar una reacción del tipo (1) señalada con una flecha, el segmento $\{110\}$ se encuentra aquí fuera de contraste. En la foto b) se observa que desaparecen las dislocaciones etiquetadas con A, además cuando $B = \langle 011 \rangle$ y $g = \langle 200 \rangle$ también se observa el mismo efecto, por lo que $\bar{b}_A = 0\bar{2}2 \times (200) = (04\bar{4})$ o sea $\bar{b}_A = \{01\bar{1}\}$. La foto c) junto con la condición de invisibilidad $\bar{B} = \langle 111 \rangle$, $\bar{g} = \langle 20\bar{2} \rangle$ nos identifica las dislocaciones B como $\bar{b}_B = a\{010\}$. La condición señalada en d) más la condición $B = \langle 011 \rangle$ $g = \langle 02\bar{2} \rangle$ determinen $\bar{b}_C = \frac{a}{2}\{\bar{1}11\}$.

Con esto queda demostrado que dislocaciones del tipo $\frac{a}{2}\{111\}$ también existen al deformar el material bajo condiciones de alta temperatura, si la dirección en la cual se aplica el esfuerzo es favorable para activar estas dislocaciones. El hecho de no haber encontrado dislocaciones $\{100\}$ ó $\{110\}$ en los experimentos de alta presión⁽⁴⁾ puede explicarse si se toma en cuenta que la orientación de la muestra estudiada allí era tal que su eje de compresión $\{510\}$ fue muy cercano a $\{010\}$ y el esfuerzo efectivo para activar este último sistema es mucho mayor que para el encontrado^(7,11) $\{110\}\langle 111 \rangle$. Por otra parte, el monocristal de la figura 5 fue deformado bajo condiciones óptimas de deslizamiento en los sistemas $\{110\}\langle 100 \rangle$, $\{110\}\langle 110 \rangle$, $\{110\}\langle 111 \rangle$, ya que fue orientado por rayos X de manera que el eje de compresión fuese el $\{221\}$.

DISCUSION

Según las observaciones expuestas en la sección anterior, podemos concluir que las dislocaciones "naturales" en Cu_2O tienen vector de Bur-

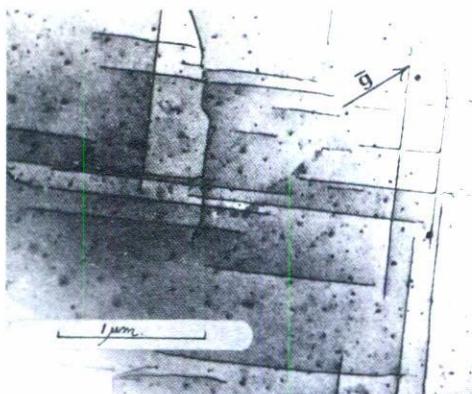


Fig. 4. a) Red de dislocaciones en Cu_2O policristalino deformado un 4% a 500°C . El plano de papel es el (001) como lo muestra el patrón de difracción.

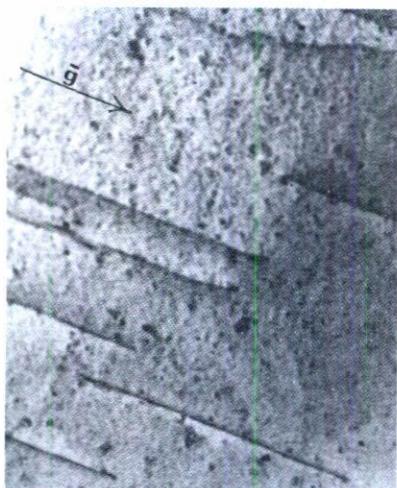


Fig. 4. b) La misma zona bajo otra condición de dos haces ($\bar{g} = (200)$). Obsérvese que desaparece un conjunto de dislocaciones de la red.

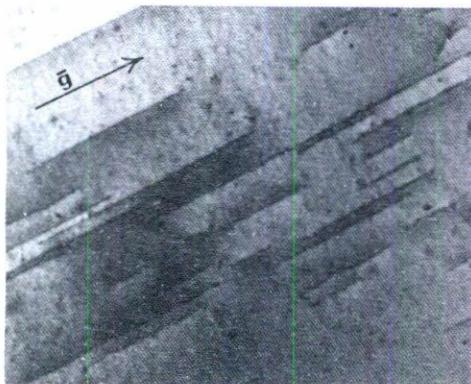


Fig. 4. c) Otra reflexión actuando como segundo haz (020).

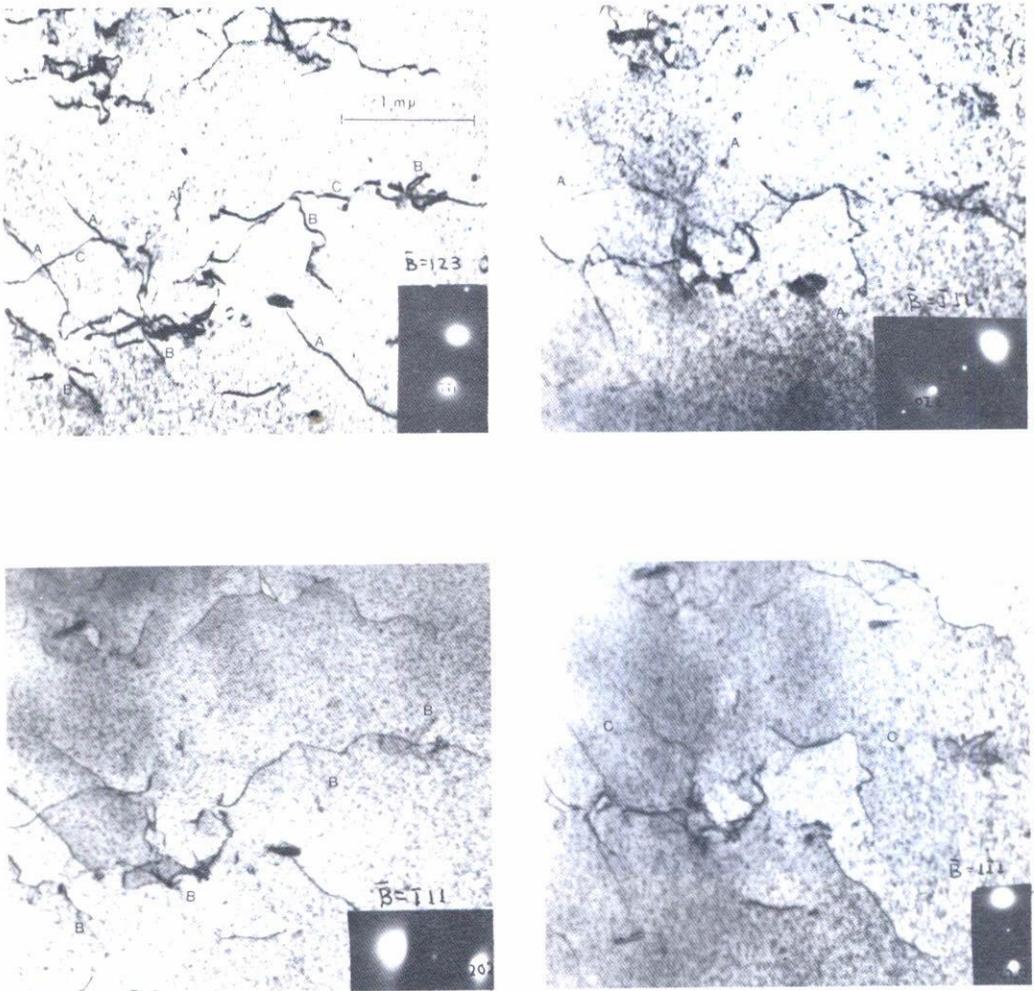


Fig. 5. Serie de microfotografías de una zona en un monocristal de Cu_2O deformado un 2% a 500°C con dislocaciones de tres tipos: las señaladas con A tienen vector de Burgers $\bar{b}_A = a \langle 011 \rangle$, las B tienen $\bar{b}_B = a \langle 010 \rangle$ y las C tienen $\bar{b}_C = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$.

gers a $\{110\}$. Este resultado es sorprendente, pues por simple inspección de la estructura cristalina nos damos cuenta que el desplazamiento más corto que produce identidad estructural es a $\{100\}$ y no a $\{110\}$, entonces sería de esperarse que las dislocaciones más abundantes tuviesen vector de Burgers a $\{100\}$, puesto que la energía asociada a una dislocación es proporcional a b^2 . El hecho de que las dislocaciones más abundantes en Cu_2O no deformado puede explicarse en términos de la reacción (1): el pasar de dos dislocaciones $\{100\}$ a una $\{110\}$ no involucra cambio en la energía elástica⁽¹²⁾ sin embargo pudiera ser que al combinarse las dos dislocaciones primeras produjeran un decremento en la energía asociada al corazón de la dislocación en donde se encuentran cargas no neutralizadas del todo.

Al empezar a deformar el material en una forma arbitraria, pudieran haber concentraciones direccionales de esfuerzo que favorecieran el deslizamiento de una de las componentes $\{100\}$ de una dislocación $\{110\}$ y produjera la separación de dichas componentes, lo cual explica el hecho de que en un policristal deformado se encuentren primordialmente dislocaciones a $\{100\}$.

El deslizamiento en direcciones $\{111\}$ se lleva a cabo cuando una dislocación $\{110\}$ se descompone según la reacción (2) con el decremento subsecuente en la energía elástica. El hecho de que este sistema de deslizamiento no se active enseguida se debe a que para formar las dislocaciones parciales $\frac{a}{2}\{111\}$ tiene que formarse necesariamente una falla de apilamiento y se necesita disponer de la energía asociada a ella. La competencia entre la energía de falla de apilamiento y el decremento en la energía debida a la disociación en parciales, es lo que determina la probabilidad de reacción. Hacemos hincapié en la existencia de dislocaciones $\frac{a}{2}\{111\}$ debido a que autores anteriores⁽³⁾ habían reportado impedimentos de carácter electrostático para la existencia de tales; esto es importante puesto que sugiere que este material no es tan iónico como se supone ya que dichos impedimentos no son importantes desde el momento que se detecta deslizamiento en direcciones $\{111\}$.

Un esquema que muestra la configuración propuesta para las dislocaciones parciales $\frac{a}{2}\{111\}$ como las encontradas se da en la figura 6.

En resumen, la alta plasticidad del Cu_2O a temperaturas intermedias se explica por la actuación de tres direcciones de deslizamiento,

las cuales proveen de al menos cinco sistemas independientes de deslizamiento que permiten la deformación arbitraria del cristal sin cambio en el volumen⁽¹³⁾. Podemos decir que las reacciones entre dislocaciones que se dan en Cu_2O son:



Este tipo de reacción ha sido reportado como posible en estructuras cúbicas centradas en el interior por Lindroos⁽¹⁴⁾.

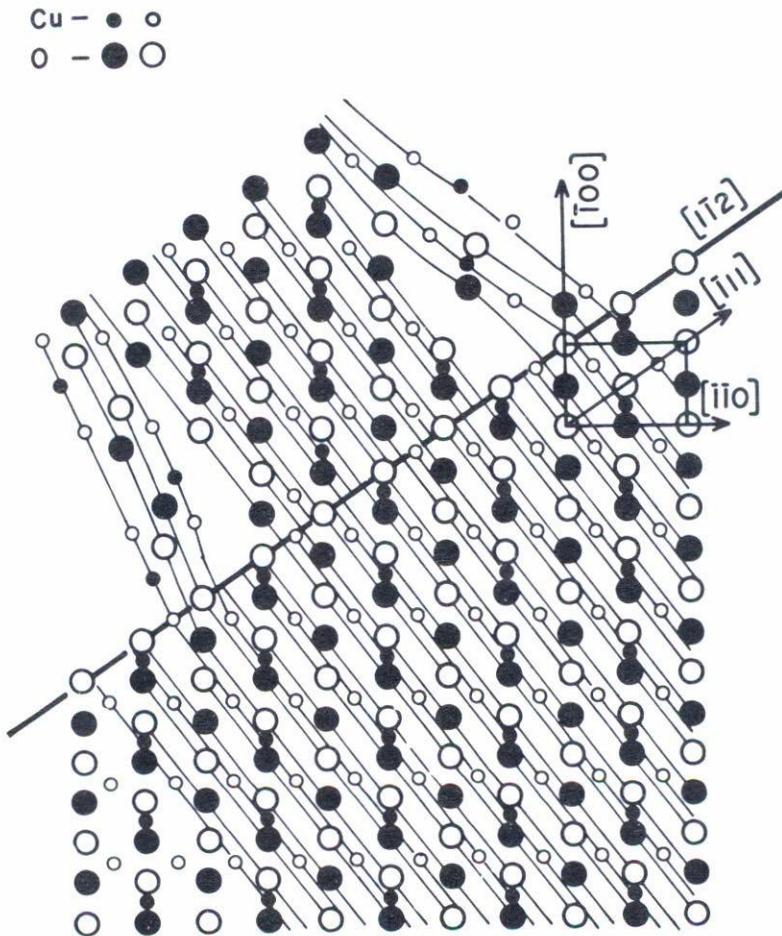


Fig. 6. Representación de un par de dislocaciones parciales de borde con vector de Burgers $\frac{a}{2}\{111\}$ en Cu_2O . Nótese la falla de apilamiento de los iones metálicos en la región comprendida entre ellas.

Como conclusiones podemos señalar:

1) Las dislocaciones de formación en este material tiene vector de Burgers a $\{110\}$. Esto puede deberse al hecho de que la carga eléctrica en el corazón de la dislocación se vea balanceada y no así en configuraciones aparentemente más estables.

2) En los primeros estados de la deformación plástica, las dislocaciones $\{110\}$ se disocian en dos componentes $\{100\}$ debido a concentraciones direccionales de esfuerzo.

3) Cuando se requiere deformar en una dirección arbitraria, las dislocaciones se desocian en parciales $\frac{a}{2}\{111\}$ con una falla de apilamiento entre ellas, con el objeto de activar nuevos sistemas de deslizamiento del tipo $\{110\} \langle 111 \rangle$.

4) La dirección cristalográfica en que se aplica el esfuerzo es importante para la activación de cada sistema de deslizamiento, no así las condiciones externas de presión y temperatura de la prueba.

5) Impedimentos de carácter electrostático no son importantes durante la deformación, lo que explica la facilidad de activar varios sistemas de deslizamiento.

REFERENCIAS

1. A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Oxford (1962).
2. G. Vagnard, Métaux (corrosion Ind.), 41 (1966) 483.
3. G. Vagnard & J. Washburn, J. Am. Cer. Soc., 51 (1968) 88.
4. G. Torres, R. Barrio, J. of Materials Science 13 (1978) 2164-2170.
5. R.S. Toth, R. Kilson, & D. Trivich, "Preparation of a Large Area-Single Crystal (Cuprous Oxide), J. Of. App. Phys. 31, 6 (1960) 1117.
6. R. Barrio, "Daño por Radiación alfa en Cu_2O a alta temperatura", Tesis Profesional, UNAM, México (1974).
7. R. Barrio, "Estudio del Comportamiento Mecánico del Cu_2O ", Tesis de Maestría, UNAM, México (1976).
8. P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley & M.J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworths, London, (1967).
9. J.P. Hirth & J. Lothe "Theory of Dislocations", McGraw Hill, London (1968).
10. A.K. Head, P. Humble, L.M. Calbrebrough, A.J. Morton & C.T. Forwood, "Computed Electron Micrographs and Defect Identification, North Holland, Amsterdam (1973).
11. G.E. Dieter Jr. "Mechanical Metallurgy", McGraw Hill, London (1961).
12. F.R.N. Nabarro, "Mathematical Theory of Stationary Dislocations", Advan. Phys. 1, 3 (1952) 269-394.
13. G.W. Groves & A. Kelly "Independent Slip - systems in Crystals", Phil. Mag. 3M (1963) 877.
14. V.K. Londroos, "Pentrahedron of the Burgers Vectors in Body Centered Cubic Lattice", Phil. Mag. VIII, 22 (1970) 637.