

**ANALISIS DE DEFECTOS EN SUPERFICIES
(100) DE NaCl, POR EL METODO DE
DECORACION SUPERFICIAL.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A

MIGUEL JOSE YACAMAN

México, D. F.
1968

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA
JUAN B. DE OYARZABAL



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS PADRES.

A MIS HERMANOS.

A MARIA LUISA.

NO DEBE EXISTIR CIENCIA SIN CONTENIDO SOCIAL
NI ACCION SOCIAL SIN BASES CIENTIFICAS.

MI SINCERO AGRADECIMIENTO

Al compañero y amigo Fis. Gabriel Torres por la dirección del presente trabajo.

Al Dr. Alonso Fernández por el apoyo que me ha brindado.

A los Físicos Sergio Reyes Luján y Héctor Riveros por sus valiosos consejos.

A la Comisión Nacional de Energía Nuclear por su ayuda económica.

A todos los compañeros del grupo de estado sólido del Instituto de Física de la U. N. A. M.

C O N T E N I D O

CAPITULO I

I. CAMPO DE ESFUERZOS Y ENERGIA ELASTICA DE LAS DISLOCACIONES.

- 1.- La teoría elástica de las dislocaciones.
- 2.- Campos de esfuerzos de una dislocación.
- 3.- Energía elástica de la dislocación.

II. OBSERVACION DE LAS DISLOCACIONES.

- 1.- Métodos de disolución y evaporación superficial.
- 2.- Ataque químico y ataque térmico.
- 3.- Decoración superficial con oro.

III. RESUMEN DE TRABAJOS ANTERIORES SOBRE DECORACION SUPERFICIAL.

CAPITULO II

RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION.

- 1.- Técnica experimental.
- 2.- Crecimiento de películas monocristalinas de oro.
- 3.- Obtención de núcleos de crecimiento.
- 4.- Nucleaciones en defectos existentes en la superficie sin ataque.

CAPITULO III

DECORACION DE SUPERFICIES ATACADAS QUIMICA Y TERMICAMENTE EN AIRE.

- 1.- Disolución química.
- 2.- Evaporación en atmósfera de aire.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N

Es un hecho bien conocido que si un cristal es calentado a temperaturas cercanas al punto de fusión, aparecen sobre la superficie figuras de evaporación. Estas figuras se producen en sitios preferenciales de la superficie. Algunos autores han logrado establecer una relación entre los defectos de la red y dichos sitios. Del mismo modo cuando un cristal se introduce en ciertas soluciones, aparecen sobre su superficie figuras de disolución características del cristal y de la solución usada. Este proceso, llamado ataque químico, ha sido particularmente valioso para el estudio del estado de imperfección del cristal.

La formación de las figuras de ataque, es explicado principalmente por las ideas de Frank, Burton y Cabrera⁷. Esta teoría se ha discutido ampliamente en el plano teórico, pero han sido pocos los experimentos que permitan examinarla. Es necesario estudiar directamente los procesos de evaporación y disolución química, a nivel de escalones cuya altura sea de unas cuantas distancias interatómicas a fin de determinar, por ejemplo, la dependencia de la velocidad de avance de los escalones con los diversos parámetros existentes en la superficie del cristal.

Estos escalones no son visibles al microscopio electróni-

co en condiciones normales. Sin embargo, en los últimos años ha sido posible observarlos utilizando el método de decoración superficial con metales (Au, Cu, Pt, Pb). Este método, nos permite observar incluso escalones de altura monoatómica y de ahí su importancia para el estudio de los procesos de disolución química y evaporación.¹⁰

Por lo anterior, el método de decoración superficial con metales ha permitido investigar los fenómenos ocurridos a nivel molecular durante la evaporación en vacío. Betghe¹¹ y Keller¹² determinaron la variación de la velocidad de avance de los escalones, con las concentraciones moleculares superficiales existentes en la vecindad del punto de emergencia de las dislocaciones. Así como la influencia de las impurezas en el proceso de evaporación en vacío.

El propósito del presente trabajo es analizar los procesos de disolución química y evaporación en atmósfera de aire, con el fin de obtener información acerca de las características y de la dinámica de los escalones emitidos por las fuentes en dichos fenómenos. Esta investigación se realizó a nivel de escalones microscópicos, empleando el método de decoración superficial con metales. Los cristales estudiados fueron de NaCl.

Este estudio pretende aportar datos experimentales, que

sirvan como elementos de juicio para las teorías sobre la disolución y evaporación en aire. Hasta el presente estos fenómenos, sólo se habían observado a nivel macroscópico, esto es, a nivel de figuras de corrosión visibles al microscopio óptico. En el presente trabajo, se observan por primera vez al nivel de escalones de unas cuantas capas interatómicas.

En el primer capítulo se analiza la energía de las dislocaciones bajo aproximación elástica, para mostrar que éstas son sitios preferenciales de la evaporación. Posteriormente se discuten los métodos de observación de las dislocaciones para describir el método de decoración superficial. Finalmente se discuten los trabajos de Betghe ¹¹ y Keller ¹² para la evaporación en vacío a fin de conectarlos con nuestro trabajo.

En el segundo capítulo, se discute el método experimental empleado y los pasos seguidos hasta obtener decoraciones en escalones microscópicos.

En el tercer capítulo, se discuten los resultados obtenidos al decorar cristales atacados química y térmicamente en atmósfera de aire.

C A P I T U L O I

I.- CAMPOS DE ESFUERZOS Y ENERGIA ELASTICA DE LAS DISLOCACIONES.

1.- LA TEORIA ELASTICA DE LAS DISLOCACIONES

La deformación provocada en una red cristalina al producirse una dislocación, trae como consecuencia la formación de un campo elástico de esfuerzos alrededor de la dislocación.

Si tratamos de calcular este campo de esfuerzos considerando la estructura real de la red, nos encontramos con un problema teórico muy difícil de resolver. Podemos sin embargo simplificar notablemente el cálculo si consideramos al cristal como un elástico e isotrópico.

Aunque la validez de esta aproximación es muy discutible, nos proporciona una buena aproximación del campo elástico de esfuerzos.

Una vez determinado el campo, podemos conocer la energía y las fuerzas en las dislocaciones. Se resolvera pues el problema bajo esta aproximación.

El esfuerzo cortante \vec{J} en un punto de sólido, (1) puede ser considerado en términos de dos componentes; una en la dirección cortante y otra en la normal a esta dirección. Podemos también considerar a las componentes definidas con respecto a un cubo cualquiera, colocado en el sistema de coordenadas rectangulares como se muestra en la figura 1.

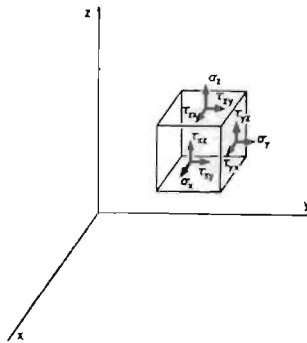


Figura 1. Definición de las componentes del vector de esfuerzo (\vec{J})

Con respecto al cubo de la figura 1 las componentes de \vec{J} se definen como sigue: en la componente J_{ij} la i nos indica el plano en que el esfuerzo actúa y la J nos da la dirección de éste. Para las componentes normales a las caras, usaremos la letra σ_i ; donde i nos da la dirección de la componente. Con esto se tienen definidas nueve componentes:

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, J_{xy}, J_{yx}, J_{xz}, J_{zx}, J_{yz}, J_{zy}.$$

Por consideraciones acerca de los momentos de las fuerzas alrededor de un eje en la dirección Z que atraviese el centro del cubo, se puede demostrar que la condición de equilibrio en cualquier punto del sólido es:

$$J_{xy} = J_{yx} \quad J_{zx} = J_{xz} \quad J_{yz} = J_{zy}$$

Si por conveniencia utilizamos coordenadas cilíndricas las componentes son:

$$\sigma_\theta, \sigma_r, \sigma_z, J_{r\theta}, J_{\theta r}, J_{rz}, J_{zr}, J_{z\theta}, J_{\theta z}$$

2.- CAMPOS DE ESFUERZOS DE UNA DISLOCACION

La distorsión elástica alrededor de una dislocación, puede ser representada en términos de la deformación de un anillo cilíndrico de material isótropico. (1)

En el caso de una dislocación de tornillo. figura 2 a), la distorsión elástica la podemos representar por la de un cilindro al cual se le ha desplazado rígidamente una parte de su superficie figura 2 b).

El cilindro distorsionado de la figura 2 b), nos ge-

nera un campo de esfuerzos matemáticamente igual al de la dislocación de tornillo.

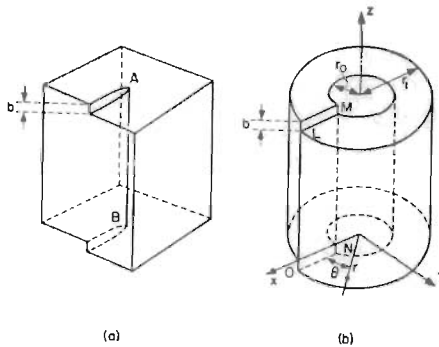


Figura 2.- a) dislocación de tornillo
b) análogo de la dislocación de tornillo.

La superficie L M N D de la figura 2 b) fué desplazada rígidamente, con respecto a su posición original, una distancia b la cual nos define el vector de Burgers de la dislocación. Al realizar ésto una deformación cortante $\epsilon_{\theta z}$ se produce a lo largo del cilindro y está dada por ⁽¹⁾;

$$\epsilon_{\theta z} = \frac{b}{2 \pi r}$$

(r = radio del cilindro)

El correspondiente esfuerzo será;

$$J_{\theta z} = J_{z\theta} = \sigma \varepsilon_{\theta z} = \frac{\sigma b}{2\pi r} \dots 1$$

donde G es el módulo cortante.

Dado que no hay desplazamientos en los ejes X, Y. El esfuerzo es cero en esas direcciones.

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \sigma_z = J_{\theta r} = J_{rz} = 0$$

En este caso el campo de esfuerzos tiene simetría radial alrededor de la dislocación dado que es independiente de

En coordenadas rectangulares el esfuerzo está dado por: (1)

$$J_{xz} = J_{zx} = -\frac{\sigma b y}{2\pi(x^2+y^2)}$$

$$J_{yz} = J_{zy} = \frac{\sigma b x}{2\pi(x^2+y^2)} \dots 2$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = J_{xy} = J_{yx} = 0$$

El campo de esfuerzos de una dislocación de borde es más complicado que en el caso anterior. Sin embargo puede representarse en términos de un cilindro recto. Un campo elástico matemáticamente similar se genera desplazando un plano del cilindro una distancia b en la dirección X , de tal modo que la deformación es el eje Z sera cero.

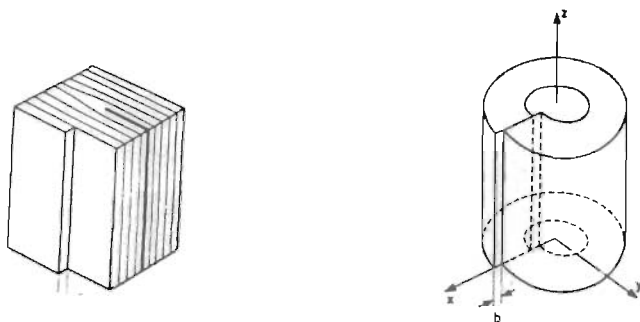


Figura 3.- dislocación de borde y su análogo.

Aplicando la Teoría elástica⁽¹⁾ y considerando coordenadas cilíndricas obtenemos para las componentes;

$$\sigma_r = \sigma_\theta = -\frac{D \sin \theta}{r}$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \frac{D \cos \theta}{r} \quad \dots \quad 3$$

$$\sigma_z = \gamma (\sigma_r + \sigma_\theta)$$

donde $\sigma = \frac{\sigma b}{2\pi(1-\nu)}$ y ν es la razón de Poisson.

El cual es una constante elástica que se define como el cociente entre las deformaciones trasversal y axial. Su valor es aproximadamente 0.3 ⁽⁴⁾

Dado que la línea de la dislocación es paralela al eje Z se tiene:

$$J_{2r} = J_{2z} = J_{\theta z} = J_{z\theta} = 0$$

Transformando a coordenadas rectangulares las ecuaciones ⁽³⁾ obtenemos;

$$\sigma_x = -\sigma \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_y = \sigma \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$J_{xy} = J_{yx} = \sigma \frac{(x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$J_{2x} = J_{x2} = J_{2y} = J_{y2} = 0$$

$$\sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y)$$

De las ecuaciones 3 y 4 es claro que el campo de esfuerzos es proporcional a $\frac{1}{r}$, donde r es la distancia del centro del cilindro al punto en el cual queremos determinar el valor del esfuerzo. En virtud de esta dependencia en el centro del cilindro $r = 0$, el esfuerzo sería infinito, lo cual claramente no es posible, lo anterior nos sugiere la existencia de un cierto radio r_0 , tal que para $r < r_0$ la solución elástica no es válida. Este radio no define una región dentro del cilindro que llamaremos "región interior", algunos autores estiman que el orden de r_0 es de $5-10 \text{ \AA}^{(2)}$

3.- ENERGIA ELASTICA DE LA DISLOCACION

El campo de esfuerzos alrededor de una dislocación, implica la existencia de una energía elástica. Las dislocaciones no son termodinámicamente estables, ya que su presencia siempre aumenta la energía libre del cristal.

La energía elástica es igual al trabajo realizado al formar la dislocación y puede dividirse en dos contribuciones. Una de la región elástica y la otra de la región interior.

$$E_{\text{Elástica Total}} = E_{\text{región interior}} + E_{\text{región elástica}} = E_{re} + E_{de}.$$

La energía de la región elástica E_{de} puede ser calculada de las componentes del esfuerzo, considerando el trabajo hecho al desplazar las caras del cristal una distancia b .

Para el caso de una dislocación de borde se tiene;

$$E_{de} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} J_{r\theta} b dr$$

Pero de 3 $J_{r\theta} = \frac{Gb \cos \theta}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{r}$, substituyendo e integrando se obtiene:

$$E_{de} = \frac{Gb^2 \cos^2 \theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right)$$

Y tomando $\theta = 0$ obtenemos

$$E_{de} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) \quad \dots \quad 5$$

El valor de r , debe ser teóricamente infinito, para que se cumplan los requisitos matematicos, pero para valores finitos y suficientemente grandes de r , el campo de esfuerzos de la dislocación se anula por el efecto de los campos de las dislocaciones vecinas. Basta tomar un valor de r , del orden de un cm. Ha sido demostrado por Cotrell⁽²⁾ que si el límite inferior

es tomado como la magnitud del vector de burgers, b , entonces el término para la energía de la región interior es pequeño comparado con la E_{de} y por lo tanto lo podemos despreciar. Esto es $E_{total} \approx E_{de} ..$

Para el caso de una dislocación de tornillo el razonamiento es similar:

$$E_{total} = E_{de} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} J_{\theta z} b dr$$

Pero $J_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$ de donde integrando;
 $E_{total} \approx E_{de} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right) \dots 6$

De las ecuaciones 5 y 6 nos resulta

$$E(\text{borde}) = \frac{1}{1-\gamma} E(\text{Tornillo})$$

Tomando $\gamma = 0.3$ se tiene

$$E_{borde} = 1.4 E_{tornillo} \text{ ----- } 7$$

Es decir, al realizar el ataque necesitamos menor energía para sacar un ión en la vecindad de una dislocación de borde que en una de tornillo.

Existen también dislocaciones que tienen un carácter intermedio entre una de borde y una de tornillo, para calcular su energía debemos considerarlas como una superposición de dislocaciones. El vector de Burgers de la dislocación b , lo tomamos como la suma de un vector b_1 para la dislocación de borde y otro b_2 para la dislocación de tornillo.

Si los vectores b_1 y b_2 son perpendiculares no hay energía de interacción entre la dislocación de borde y la de tornillo. Por lo tanto la energía elástica es la suma de las energías de cada tipo de dislocación, de donde sumando se tiene;

$$E_{de} \approx \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right) [1 - \nu \cos^2\theta] \dots 8$$

II OBSERVACION DE LAS DISLOCACIONES

Existen diversas técnicas para la observación de las dislocaciones, entre las cuales tenemos;

- 1) difracción de rayos X
- 2) transmisión de electrones
- 3) métodos de decoración en el interior y en la superficie del cristal
- 4) métodos de disolución o evaporación superficial.

En el primer método se hacen incidir rayos X sobre el cristal provocando una reflexión de Bragg, midiendo la dispersión angular alrededor del ángulo de Bragg podemos determinar la densidad de dislocaciones. Este método ha sido descrito con bastante amplitud por Correa ⁽³⁾,

El segundo método es conveniente para estudiar dislocaciones en capas muy delgadas del orden $10 - 10,000 \text{ \AA}$. Para esto se utiliza el microscopio electrónico. Las dislocaciones aparecen en la pantalla como pequeños hilos oscuros ⁽⁴⁾.

El tercer método se utiliza en cristales transparentes a la luz ó a la radiación infraroja. Normalmente las dislocacio-

nes en los cristales no son visibles, sin embargo es posible decorarlas induciendo una precipitación de algún material, oro por ejemplo, a lo largo de la línea de la dislocación. Estas son reveladas por dispersión de la luz en los precipitados de material y pueden ser observados utilizando un microscopio óptico.

1.- METODO DE DISOLUCION Y EVAPORACION SUPERFICIAL

La disolución química y la evaporación, son utilizados para revelar los puntos de emergencia de las dislocaciones sobre la superficie. Si un cristal es sujeto a un tipo de acción tal que se remueban los iones de la superficie, dado que la energía necesaria para remover un ión es menor alrededor de una dislocación, el número de iones que saldrán será mayor en las dislocaciones que en el resto del cristal. Esta diferencia está también condicionada por otros factores, como por ejemplo la concentración de átomos de impurezas en la dislocación, lo cual cambia la composición química del material en la vecindad de éstas.

La mayor disolución del cristal en la vecindad de las dislocaciones da origen a la formación de figuras características en esos sitios, lo cual nos permite observar las dislocaciones. Los métodos más usados para remover iones son el ataque químico y el ataque térmico.

2.- ATAQUE QUIMICO Y ATAQUE TERMICO.

El ataque químico consiste en introducir cristales recién clivados en un reactivo específico, durante un tiempo determinado. Esto nos produce figuras observables al microscopio óptico. La forma de las figuras depende fuertemente de muchos factores como son: el reactivo utilizado, el tipo de cristal, la forma de ataque etc.

En general este método no nos permite distinguir entre los diversos tipos de dislocaciones, solo en el caso de LiF Gilman encuentra tres tipos de figuras, las cuales asocia con los tres tipos de dislocaciones⁽⁵⁾.

El ataque térmico consiste en remover iones de la superficie del cristal elevando suficientemente su temperatura. La forma de las figuras a que da origen depende apreciablemente de la temperatura y la presión a que se lleva a cabo el ataque.

(6)
Torres encontró que al realizar el ataque en cristales de NaCl. en atmosfera de aire, se producen tres tipos de figuras.

1.- Cuadros aislados

- 2.- Cuadros concéntricos
- 3.- Circulos concéntricos.

Cada figura es típica de un cierto intervalo de temperaturas, las primeras aparecen entre 620°C y 630°C. las segundas entre 630°C. - 680°C. y las terceras de 680°C. al punto de fusión.

Por otro lado Alvarez ⁽⁷⁾ realizo el ataque termico de cristales de NaCl en vacío y encontró 3 tipos de figuras

- 1.- Pirámides con diagonales simétricas
- 2.- Pirámides con una diagonal asimétrica
- 3.- Pirámides con las dos diagonales asimétricas?

Estas figuras las asoció con los tres tipos de dislocaciones; de borde, de tornillo e intermedia.

Recientemente Torres, Alvarez y Reyes Luján ⁽⁸⁾, demostraron que las figuras obtenidas atacando térmicamente en aire no se alteran cuando se cambia la composición Química de la atmósfera. Al realizar ataques con argón, nitrógeno y oxígeno a presión de una atmósfera, las figuras no cambiarón. Sin embargo existe una dependencia con la presión del medio. O sea que éste

influye en la forma de las figuras, por las colisiones que se producen entre sus moléculas y los iones que sales del cristal, lo cual provoca un regreso de iones a la superficie dando oportunidad a que éstos se atrapen en los escalones.

3.- DECORACION SUPERFICIAL CON ORO

Este método nos puede proporcionar una gran cantidad de información básica acerca de las dislocaciones. Consiste en depositar oro por evaporación sobre la superficie de un cristal caliente, para formar núcleos bidimensionales monocristalinos de oro sobre ella.

En realidad el método consiste en crecer una capa monocristalina, muy delgada, de oro sobre una base monocristalina, NaCl por ejemplo.

Al iniciar sobre la superficie, los átomos de oro depositados pierden parte de su energía, sin embargo dado que la superficie esta a una cierta temperatura, conservan suficiente energía para ser transportados por difusión através de ésta.

Los átomos de oro difundidos llevan una energía mayor que

la de la red normal y no son atrapados. Pero en la superficie del cristal existen escalones que contiene un gran número de rincones, los cuales tienen una energía de amarre mayor. Cuando los átomos de oro llegan a estos rincones, son atrapados formándose un núcleo de crecimiento de un monocristal de oro. Frenkel, Burton y Cabrera ⁽¹⁵⁾ demostraron que estos rincones pueden ser considerados como un sumidero de átomos depositados que se difundían por la superficie. Las nucleaciones de oro que se llevan a cabo en los rincones del escalón lo "decoran" permitiendo observarlo.

Si observamos la decoración con oro sobre de un escalón existente en la superficie, desde un plano normal a ésta veremos una línea de núcleos de oro. Figura 4



Figura 4

(10)

Basset demostró en 1958 que cuando se decora una superficie de NaCl, la nucleación es preferencial en los escalones ya existentes en la superficie y que éstos se decoran a un cuando sean de orden monoatómico. En particular encontraba nucleaciones en escalones cuya altura era una a dos veces la distancia inter-atómica. Esto nos muestra por que el método de decoración nos permite obtener una gran información sobre los procesos

moleculares ocurrido en los defectos.

Si atacamos un cristal Química o termicamente, en tal forma que solo se remuevan unas cuantas capas atómicas de la superficie, Se crean en esta escalones, en los cuales se realiza la nucleación del oro al depositarlo sobre el cristal. Como el ataque es preferente en los defectos, esto nos permitirá observarlos en su forma inicial y determinar la distribución de escalones emitidos por el defecto.

El método de decoración superficial combinado con los ataques químico y térmico , es uno de los más completos para la observación de los defectos que intersectan la superficie.

III.- RESUMEN DE TRABAJOS ANTERIORES SOBRE DECORACION SUPERFICIAL

El método de decoración superficial con metales, ha sido poco explotado por los investigadores. Betghe⁽¹¹⁾ y Keller⁽¹²⁾ son los que han aportado los trabajos más importantes al respecto. Betghe⁽¹¹⁾ atacaba cristales de NaCl en la superficie (100) a un vacío de 10^{-5} Torr a 450°C. durante 30 minutos. Al termino de

éstos depositaba oro sobre la superficie. Obtuvo como resultado las estructuras laminares de la fotografía I las cuales considera como oro depositado en los escalones emitidos por las dislocaciones. Para dislocaciones de tornillo las estructuras correspondientes son espirales redondas y espirales cuadradas. La altura de los escalones que forman estas espirales son 2.8 \AA y 5.6 \AA respectivamente, esto es una y dos veces la distancia interplanar del NaCl. Obtiene también estructuras en forma de anillos concéntricos que asocia con dislocaciones de borde.

(11)
Betghe ⁽⁷⁾ acepta la teoría de evaporación por emisión de escalones de Frank, Burton y Cabrera. Basado en que las espirales redondas y las cuadradas tiene diferente altura de escalón, concluye que la formación de espirales redondas se debe a que la velocidad de evaporación es isotrópica.

Para la formación de espirales cuadradas concluye que las moléculas en los escalones del plano (110) están más débilmente amarradas.

(12) (11)
Keller siguiendo la misma técnica de Betghe obtiene figuras laminares del mismo tipo. Encuentra algunas nucleaciones

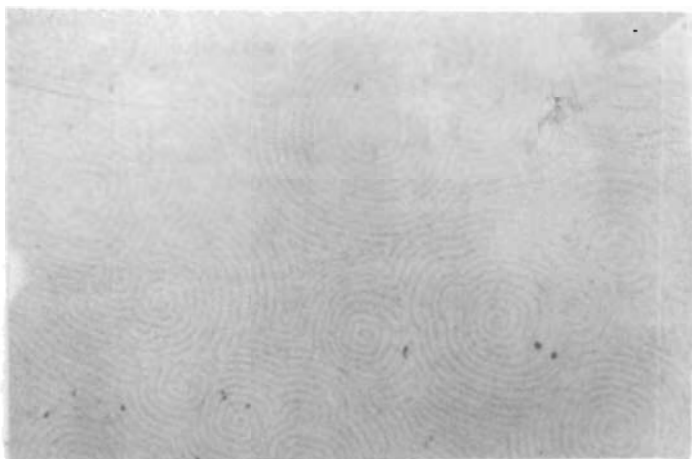


FOTO I.- Estructuras laminares obtenidas por Betghe al decorar un cristal atacado térmicamente en vacío a 400 ° durante 30 min. (\times) 15 000 . Tomada de Proceedings of International Conference on Crystal Growth. Boston, U.S.A.

en dislocaciones que tienen la misma altura de escalón, pero su ancho de escalón es diferente. Esto lo explica considerando que los potenciales químicos de las moléculas en la vecindad de la dislocación son diferentes. Esta diferencia se debe a que las dislocaciones emergen a la superficie a diferentes ángulos y la energía depende de este ángulo.

A medida que Keller⁽¹²⁾ realiza el ataque a más altas temperaturas y durante más tiempo, encuentra que las espirales cuadradas presentan un redondeamiento en las esquinas, lo cual lo interpreta como la aparición de escalones del plano (110). El efecto de redondeamiento en las esquinas se incrementa con la temperatura.

La forma de las figuras observadas es determinada por el cociente de las velocidades de avance de los escalones en las diferentes direcciones. Para las espirales cuadradas Keller⁽¹²⁾ encuentra que el redondeamiento en las esquinas no es constante i.e; el cociente $\frac{V_{100}}{V_{110}}$ no es fijo, especialmente a 400° el redondeamiento aumenta con la distancia al centro de la figura.

Para espirales cuadradas con mayor tiempo de evaporación

(12)
Keller ⁽¹²⁾ muestra que la velocidad de los escalones disminuye en regiones lejanas al centro. De acuerdo con Keller ⁽¹²⁾ la velocidad de los escalones no es una propiedad intrínseca de éstos, o sea no queda determinada solamente por la energía de las moléculas removidas. Es necesario tomar en cuenta las condiciones locales, es decir los procesos moleculares, pues los escalones son retardados por las concentraciones moleculares de la vecindad. Concluye Keller ⁽¹²⁾ que la velocidad de un escalón viene dada por una relación entre el número de moléculas removidas del escalón y el número de moléculas que se atrapan en él:

(13)
En otro, trabajo Betghe ⁽¹³⁾, partiendo de las estructuras laminares de ataque térmico en vacío, analiza los procesos moleculares ocurridos durante la evaporación. De la forma de las estructuras y de la altura de los escalones, los procesos moleculares aparecen directamente.

Para la evaporación del cristal considera dos casos

- 1) que la evaporación se realice en los escalones siempre presentes en la superficie.
- 2) que la evaporación se realice por la formación de cúmulos en la superficie. La evaporación en los bordes de los escalones

es descrita por los siguientes pasos: las moléculas son removidas de las paredes del escalón (paso 1), las moléculas removidas que se difunden en la superficie pueden volver a depositarse en los escalones (paso 2), o bien pueden salir de la superficie y condensarse en las paredes frías del sistema (paso 3). Ahora bien en la vecindad de los escalones de la superficie, existe una concentración de moléculas difundidas que decrece con la distancia al escalón. El ancho de esta región depende del camino libre medio para el proceso de difusión.

(13)

Betghe define un "Lochkeire" (cúmulo), que llama en forma abreviada L-K, como un hoyo en forma de disco plano existente en la superficie. Los cuales se forman por cúmulos de vacancia suficientemente grandes. Para que se produzca crecimiento de núcleos de oro en ellos.

(13)

Betghe demuestra que la evaporación se inicia por la expansión de los L-K o por el avance de frentes de clivaje. A medida que se aumenta la temperatura, se empiezan a remover iones de las dislocaciones y los escalones emitidos por éstas son los que determinan el proceso a partir de una cierta temperatura. En el caso de evaporación en vacío a temperaturas de 300°C, se em -

piezan a formar los L-K y comienzan a expandirse pero a 400°C. ya no se forman nuevos L-K y las dislocaciones comienzan a emitir escalones los cuales alcanzan a los escalones de aquellos. Estos escalones dominan el proceso hasta formar las estructuras laminares.

C A P I T U L O I I

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE INTERPRETACION

El presente trabajo tenía como objetivo, desarrollar el método de decoración superficial con metales para realizar estudios de cristales atacados química y termicamente en atmosfera de aire. Se buscó obtener la mayor información posible acerca de estos fenómenos. Así como comparar las estructuras laminares obtenidas al decorar cristales atacado en esas dos formas, con las obtenidas por Betghe⁽¹¹⁾ y Keller⁽¹²⁾ al realizar el ataque termico en vacío.

El metal que se escogió para la decoración fué el oro, pues su distancia interatómica es casi igual a la de los cristales de NaCl.

1.- TECNICA EXPERIMENTAL

Cristales de NaCl recién clivados se atacaban termicamente en aire a una atmósfera de presión por medio de un horno tubular. El ataque se realizaba a diferentes tiempos y temperaturas una vez atacados los cristales eran introducidos en una campana de vacío y se calentaban a temperaturas del orden de 400°C. - 450°C, por

medio de una platina calefactora, en un vacío de 10^{-5} torrs. Una vez establecida la temperatura en la superficie del cristal, se depositaba oro por medio de un filamento incluido en el sistema de vacío.

Por otro lado se atacaron cristales de NaCl con el reactivo de Morán ⁽⁵⁾ durante tiempos de 1 a 4 segundos. Posteriormente se les depositaba oro en las mismas condiciones de vacío y temperatura.

Las condiciones experimentales en las cuales se realizaba la nucleación de los escalones, eran desconocidas y el primer paso fué determinarlas. Para esto se procedió primeramente a crecer películas delgadas monocristalinas de oro sobre una base de NaCl, con el fin de determinar el intervalo de temperaturas a la cual se realizan las nucleaciones, el cual resulto ser de $350^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$.

Una vez determinada la temperatura, el siguiente paso, fué disminuir paulatinamente la cantidad de oro que se depositaba sobre la superficie del cristal, hasta el punto de obtener un arreglo discreto de núcleos de crecimiento de monocristales de oro. Esto nos permitió determinar la cantidad de oro necesario.

El siguiente paso fué afinar los cúmulos de oro que se depositaban, esto se logró alejando el filamento de las muestras hasta un cierta distancia óptima, en la cual solo llegaban a las muestras cúmulos pequeños de oro. Se probó con varias distancias hasta que se logró producir nucleaciones en escalones no visibles sin decoración. Con esto quedaron completamente determinadas las condiciones de la nucleación. La superficie de los cristales decorados se replicaba depositando una capa de carbón muy puro sobre ellas, la cual se desprendía y se colocaba sobre un portamuestras de microscopio electrónico para ser observadas.

En resumen los pasos experimentales fueron los siguientes.,

- 1°. Obtención de películas delgadas monocristalinas de oro
- 2°. Obtención de una distribución de núcleos de crecimiento de monocristales de oro.
- 3°. Obtención de nucleaciones en superficies no atacadas.
- 4°. Obtención de nucleaciones en cristales atacados químicamente.
- 5°. Obtención de nucleaciones en cristales atacados térmicamente en aire.

2.- CRECIMIENTOS DE PELICULAS MONOCRISTALINAS DE ORO

Al evaporar una cantidad suficientemente grande de oro, sobre la superficie de un cristal de NaCl calentado a temperaturas del orden de 350°C. - 450°C, se tiene que el oro empieza a formar núcleos de crecimiento de monocristales. Si el oro sigue llegando a la superficie se formará una capa delgada monocristalina .

En nuestro caso la evaporación se realizó en la cara (100) de cristales de NaCl, se encontró que la temperatura óptima para el crecimiento eran 400°C en la superficie del cristal. En la figura de la fotografía 2 se muestran 2 espectros típicos de una estructura monocristalina . Dichos espectros fueron obtenidos por transmisión de electrones en el microscopio electrónico.

El espectro 2 a) se obtuvo a 400°C. con 5 minutos de recocido. El oro se depositó durante 10 minutos.

El espectro 2 b) se obtuvo a 400°C. con un tiempo de recocido de 5 minutos. El oro se depositó durante 1 minuto . Este

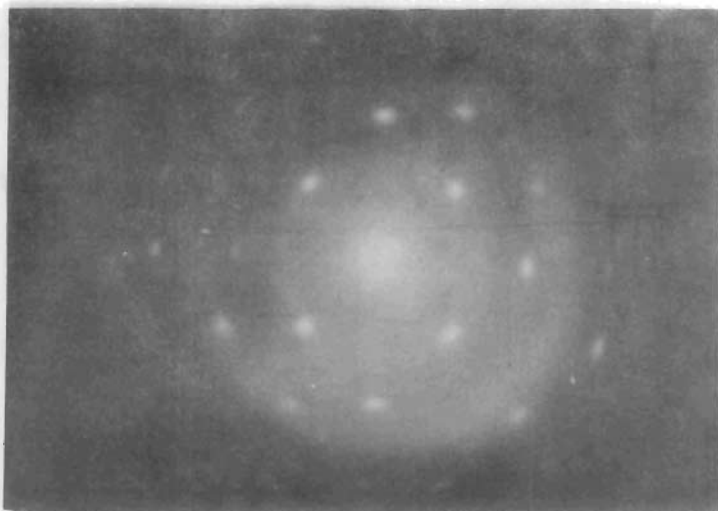


FOTO 2 (a).- Espectro de difracción de una película delgada monocristalina de oro. El material se depositó durante 13 min. sobre la cara (100) de cristales de NaCl calentados a 400 c. Espesor aproximado 100 Å .

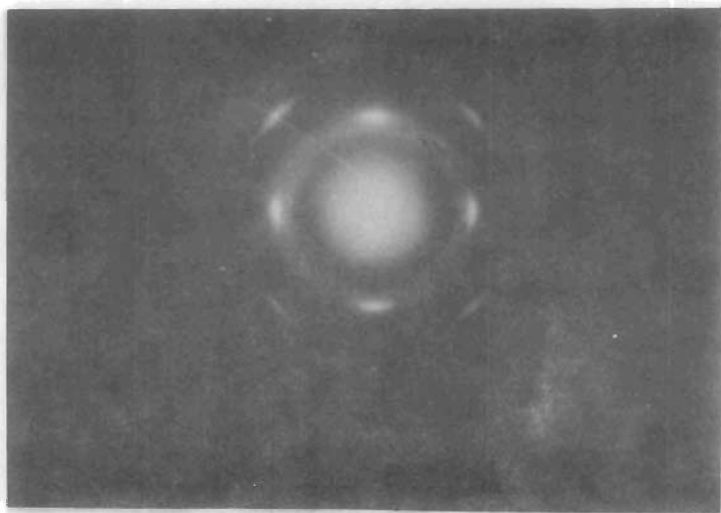


FOTO 2 (b).- Espectro obtenido al depositar oro durante un minuto sobre la cara (100) de cristales de NaCl a 400 c. Espesor aproximado de 20 Å .

espectro presenta puntos arqueados, lo cual significa que el crecimiento se llevo a cabo en varias direcciones, de las cuales solo una fué privilegiada, debido a que la capa no creció completamente. Su espesor aproximado es de 20 Å.

El espectro 2 a) muestra puntos definidos, es decir en este caso hubo varias direcciones privilegiadas para el crecimiento. Esta capa creció completamente. Su espesor es aproximadamente de 100 Å.

3.- OBTENCION DE NUCLEOS DE CRECIMIENTO.

El siguiente paso, como ya anotamos antes, consistió en obtener una distribución de nucleos de crecimiento de monocristales de oro. Esto se logro disminuyendo la cantidad de metal depositado. La temperatura de la superficie del cristal fué de 400°C. la cual era la óptima para el crecimiento de capas delgadas. La distribución obtenida puede observarse en la foto 3 a), su espectro de difracción fotografía 3.-b nos muestra la estructura monocristalina de la distribución.

Se puede observar que la región del cristal en la que se

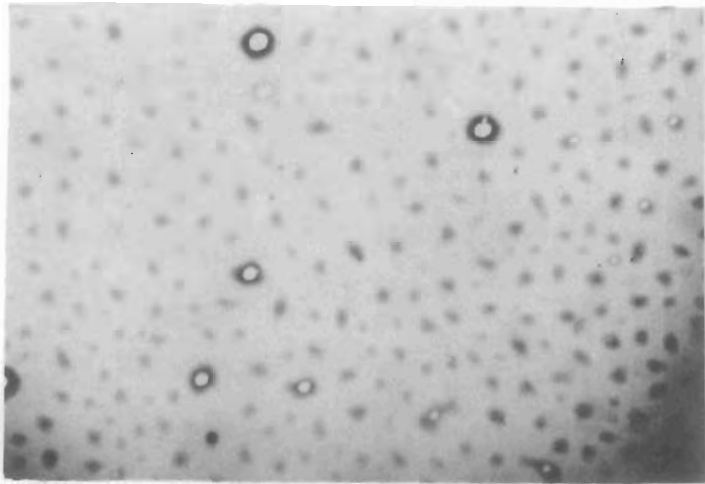


FOTO 3 (a).- Distribución de núcleos de crecimiento. Obtenidos a 400 °C de temperatura (X) 15 000.

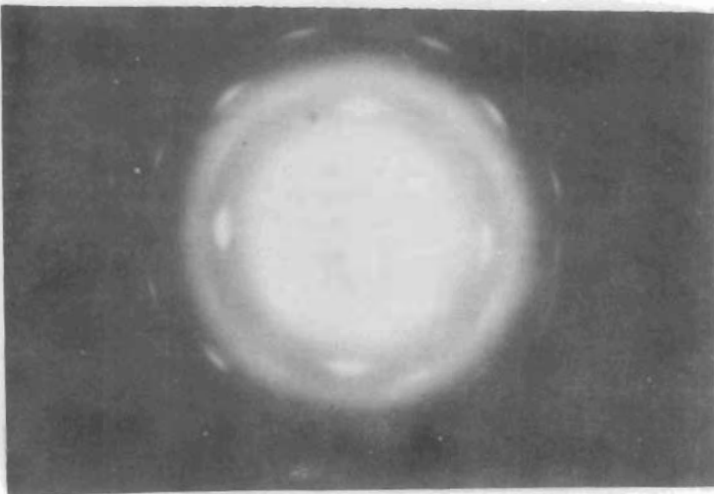


FOTO 3 (b).- Espectro de difracción de los núcleos de crecimiento de la foto 3 (a).

realizó la nucleación no presenta singularidades apreciables, por ésto no se formaron figuras sino solo una distribución estadística de núcleos de oro. Existen dos clases de núcleos según su tamaño y corresponden a diferentes grados de crecimiento.

Para explicar la formación de estos núcleos podemos utilizar la teoría del crecimiento de cristales por medios térmicos.

Para que el monocristal comience a crecer, se requiere la existencia de núcleos bidimensionales que nos proporcionen escalones donde se agreguen las moléculas. Los núcleos se forman en los defectos existentes en la superficie de la base utilizada (NaCl). El núcleo comienza a crecer lateralmente por el avance de sus escalones hasta formar una capa.

Si la forma de los núcleos es un disco plano entonces la energía libre A requerida para formar el núcleo será

$$A = -\pi r^2 \sigma + 2\pi r \epsilon r \quad \dots \quad 10$$

donde G es la energía libre por unidad de área cuando una molécula absorbida y se adhiere al núcleo y ϵ es la energía libre por unidad de longitud requerida para formar la arista del núcleo.

La energía A crece con r hasta llegar a un máximo para $r = r_0$ si aplicamos la condición $\frac{dA}{dr} = 0$ obtenemos $r_0 = \frac{\epsilon}{\delta}$

Pero por definición la energía libre liberada cuando N moléculas son absorbidas es; $A = U - TS$ y la entropía

$S = k \ln W$ donde es la constante de boltzman y W es el número de maneras distintas en que se pueden acomodar las n moléculas en N sitios disponibles. Entonces por definición:

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

de donde

$$A = nW' - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

donde w' es la energía necesaria para transportar una molécula hasta el núcleo.

Si consideramos un incremento en el número de moléculas de $n \rightarrow n+1$ se tiene que el incremento en la energía libre será:

$$\Delta A = w' - \kappa T \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \dots 11$$

Por otro lado el cambio en la energía libre cuando una molécula se agrega al núcleo es ⁽¹⁵⁾ $\Delta A = \sigma a^2$ donde a^2 es el área de la molécula. Pero esta expresión debe ser igual a la ecuación 11 de donde:

$$\sigma a^2 = w' - \kappa T \ln \left(\frac{N}{N-n} \right) \dots 12$$

Si suponemos que el sistema se encuentra en equilibrio en-

tonces $\Delta A = 0$ y $n = n_0$ por tanto de 11

$$W' - \kappa T \ln \left(\frac{n_0}{N - n_0} \right) = 0$$

Restando las ecuaciones 12 y 13 y tomando $n_0 \ll N$ tiene.

$$\sigma \epsilon^2 = \kappa T \ln \frac{n}{n_0}$$

Si la razón de sobre saturación $\alpha = \frac{p}{p_0}$ es igual a $\frac{n}{n_0}$ obtenemos

$$\sigma \epsilon^2 = \kappa T \ln \frac{n}{n_0}$$

Y la energía libre máxima para la nucleación será:

$$A_{máx} = \frac{\pi \epsilon^2 \epsilon^2}{\kappa T \ln \alpha} \quad \text{y} \quad r_c = \frac{\epsilon \epsilon^2}{\kappa T \ln \alpha}$$

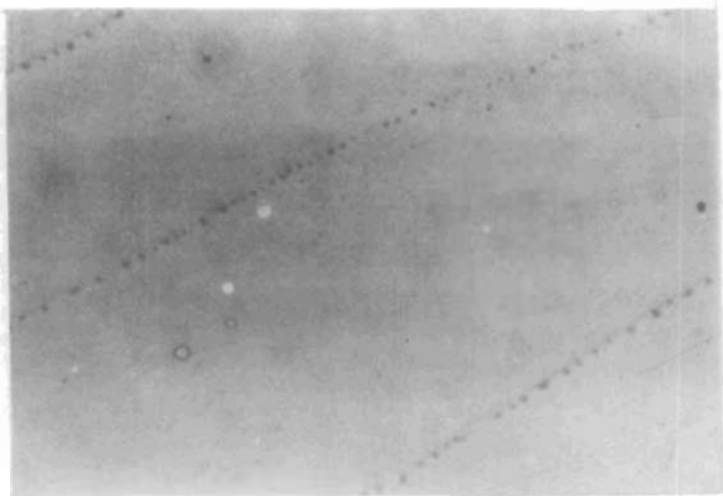


FOTO 4.- Nucleaciones en escalones existentes sobre la superficie de cristales de NaCl. Temperatura del cristal 400 c. (X)15 000.

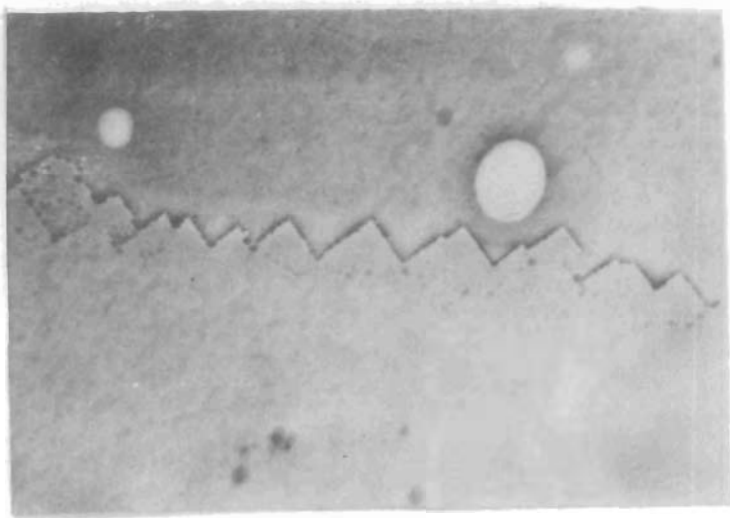


FOTO 5 (a).- Frente de clivaje sobre el cual se realizaron nucleaciones de oro. Temperatura del sustrato 400 c. (X) 15 000.

Si suponemos además que la energía de amarre de una molécula depende sólo de la interacción con primeros vecinos entonces $\phi = 2q\varepsilon$ por tanto;

$$A_{max} = \frac{\pi \phi^2}{4\pi kT \ln \alpha} \dots 15$$

$$r_c = \frac{q \phi}{2kT \ln \alpha} \dots 16$$

Los cúmulos de átomos se convierten en núcleos de crecimiento cuando alcanzan el radio crítico r_c , el cual depende de la razón de sobre saturación.

4.- NUCLEACION EN DEFECTOS EXISTENTES EN LA SUPERFICIE SIN ATAQUE.

El siguiente paso fue disminuir aún más la cantidad de oro depositada y afinar los cúmulos de oro que llegaban a la superficie no atacada.

Como resultado se obtuvieron las nucleaciones que se mues-

tran en la fotografía 4. Es claro éstas nos revelan la existencia de escalones en la superficie. La forma escalonada de la superficie puede ser explicada por la teoría del crecimiento por capas, según ésta los escalones pueden ser de tres tipos: Los que empiezan y terminan en la frontera de la superficie, los que forman una mallla cerrada sobre la superficie y los formados por dislicaciones.

Frenkel, Burton y Cabrera (15) demostraron que en los escalones existe un gran número de rincones, los cuales hacen que el escalón se puede considerar como un sumidero de moléculas absorbidas que se difundían sobre la superficie.

Los frentes de clivaje también actúan como sitios preferentes para la nucleación. En la fotografía 5 a) se puede apreciar nucleaciones en un frente de clivaje . Existen dos nucleaciones; una en los bordes del frente y que sigue la forma de éste y otra encima del frente, la fotografía 5 b) nos muestra un frente de clivaje que es revelado por decoración. Dado el poder de resolución del microscopio electrónico utilizado en este trabajo (40\AA), inferimos que la altura del frente, es menor de 100 capas interatómicas.

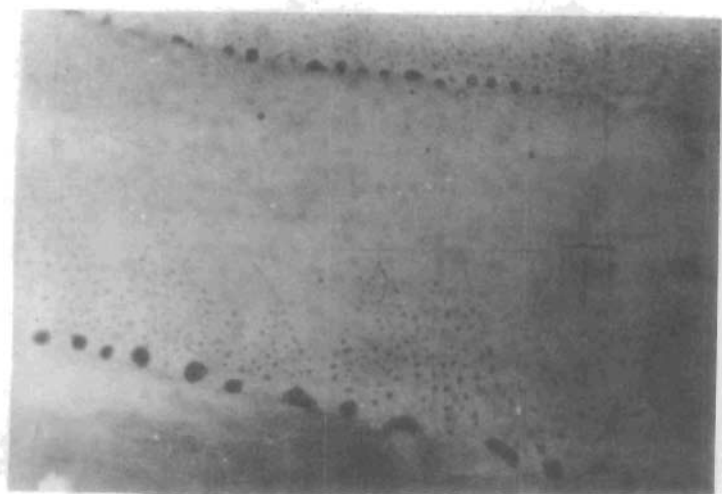


FOTO 5 (b).- Frente de olivaje cuya altura es menor de 100 capas interatómicas. Revelado por decoración. (X) 25 000.

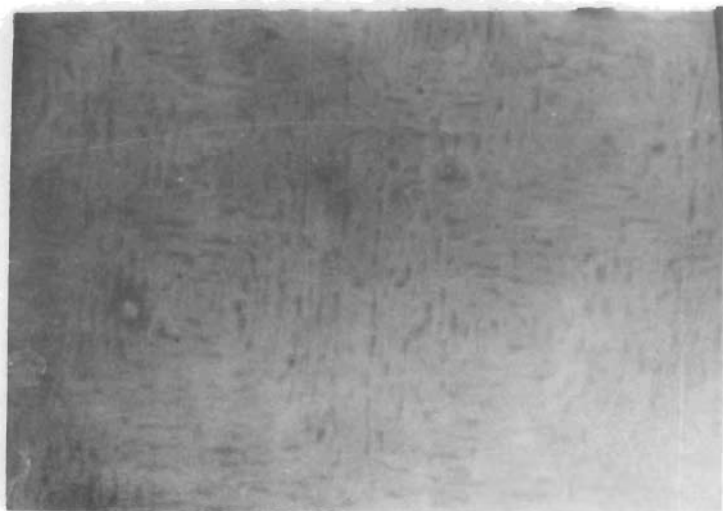


FOTO 6.- Aspecto de las estructuras laminares obtenidas por decoración de una superficie atacada químicamente durante 3 seg. con el reactivo de Morán. Temperatura de la base 400 c. (X) 20 000.

C A P I T U L O III

DECORACION DE SUPERFICIES ATACADAS QUIMICA Y TERMIN- CAMENTE EN AIRE

1.- DISOLUCION QUIMICA.

Una vez dominada la técnica de decoración superficial se procedió a utilizarla para estudiar la disolución química.

Cristales de NaCl recién clivados eran introducidos en el reactivo de Morán⁽⁵⁾, el cual consiste en el alcohol etílico al 96% saturado con cloruro mercurio, durante tiempos de 1 - 4 segundos. Inmediatamente eran lavados con piridina para detener el ataque. Posteriormente se depositaba oro sobre la superficie de los cristales calentados a una temperatura de 400°C. en un vacío de 10⁻⁵ torrs.

El ataque se realizaba a tiempos cortos con el fin de solo remover unas cuantas capas atómicas, a estos tiempos de ataque no se observan figuras sobre superficies no decoradas. Esto se comprobó observando replicas de cristales sin decorar, al microscopio electrónico.

Las estructuras laminares obtenidas se muestran en las fotos 6 - 9. Al comparar estas estructuras con las obtenidas por Betghe⁽¹¹⁾ y Keller⁽¹²⁾ para ataque térmico en vacío, se observa que existe una diferencia notable en la definición de la forma de las figuras. En el caso de evaporación en vacío existen tres tipos principales de figuras: espirales redondas, espirales cuadradas y figuras concéntricas, las cuales se asocian con dislocaciones de tornillo las dos primeras y con dislocaciones de borde la tercera. En el caso de la disolución química, no se puede asociar a las estructuras laminares con algún tipo de figura geométrica perfectamente definida. Su forma es muy irregular.

La forma irregular de las estructuras laminares se debe a que la velocidad de disolución no es constante ie; cambia con el tiempo. Para explicar la variación en la velocidad de disolución, proponemos extender para disolución química los resultados que Keller⁽¹²⁾ obtiene para la evaporación en vacío. Esto es suponemos que para la disolución química la velocidad de los escalones queda determinada no sólomente por la energía, con que se remueven las moléculas, de los escalones, sino también por la concentración de moléculas de las vecindades que quedan atrapadas en ellos. Suponemos que la velocidad de avance del escalón está dada por la razón del número de moléculas removidas del es-

calón y el número de moléculas de las vecindades que quedan atrapadas en él.

En el ataque químico con el reactivo de Morán, el agua de este disuelve a las moléculas de NaCl contenidas en los escalones. El Cl liberado reacciona con HgCl y provoca que se liberen moléculas de Hg. las cuales se agregan en los escalones aumentando la concentración en ellos ⁽⁷⁾. O sea que al atacar un cristal químicamente estamos removiendo moléculas de los escalones, pero al mismo tiempo estamos aumentando la concentración de moléculas atrapadas en ellos. Dado que el aumento de concentración no es igual en todas las direcciones entonces la velocidad de avance de los escalones no es constante dando origen a que presenten forma irregular. Esto nos explica la falta de definición en las estructuras laminares.

La influencia del envenenador del reactivo (HgCl en este caso) en la forma de las figuras de corrosión cuando el ataque es prolongado, ha sido estudiada por varios autores como Kostin, Hari Babu y Aleksandrov ⁽⁷⁾, todos ellos encuentran relaciones entre la concentración del envenenador y la forma de las figuras de corrosión para NaCl.

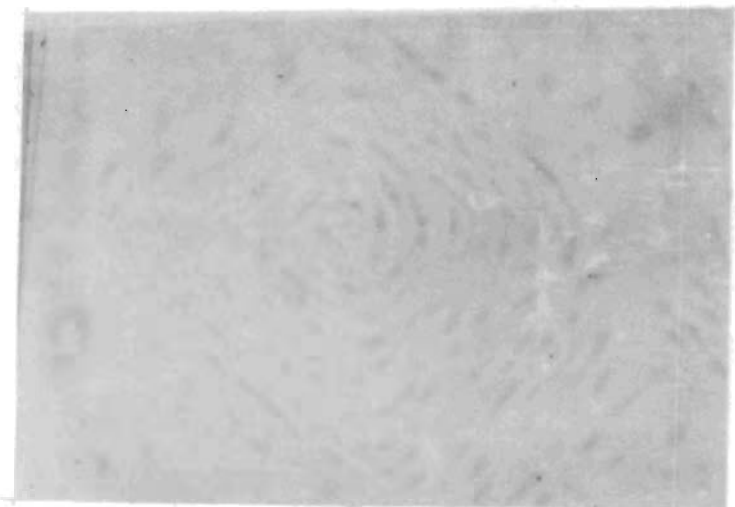


FOTO 7.- Estructura laminar típica de la disolución química con el Re-
activo de Morán. Tiempo de ataque 2 seg. Temperatura 400 c
(X) 20 000.

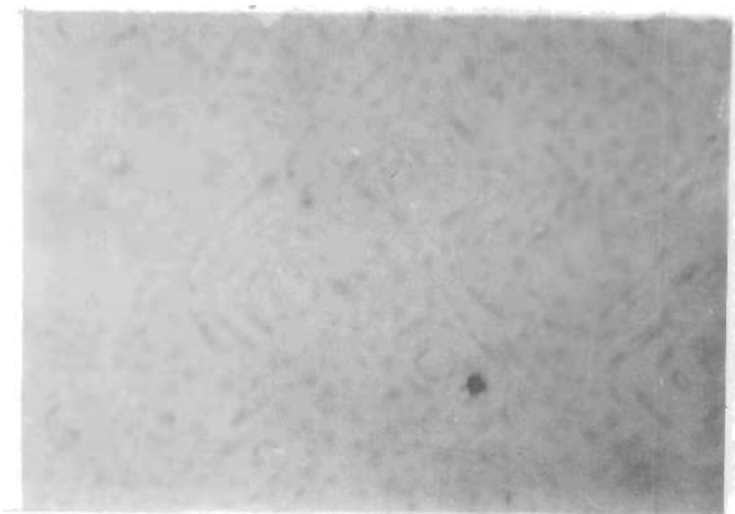


FOTO 8.- Estructuras laminares de disolución química con el Reactivo
de Morán. Obtenidas atacando durante 4 seg. Temperatura 400 c.
(X) 20 000

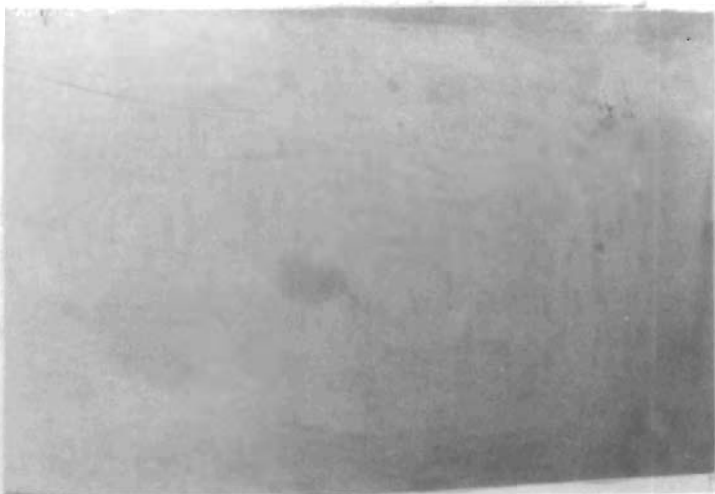


FOTO 9.- Estructuras laminares de disolución química obtenidas atacando durante 6 seg. con el Reactivo de Morán, Temperatura 400°C .
(X) 25 000.

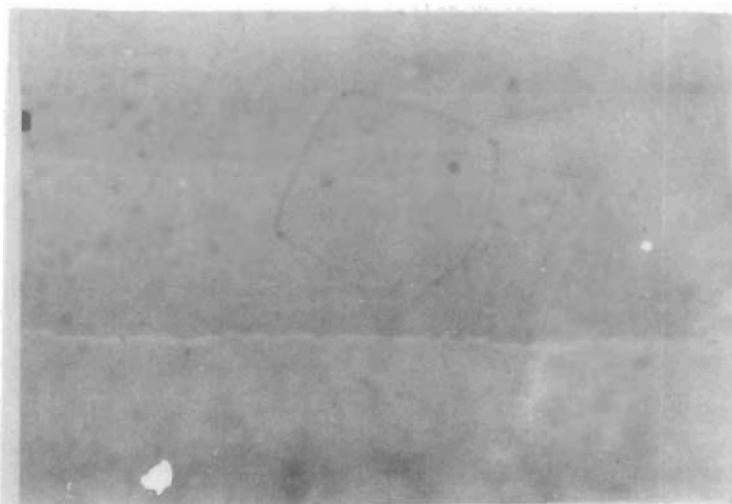


FOTO 10.- Estructura laminar de ataque térmico en aire formada por escalones cerrados concéntricos. Temperatura de ataque 600°C .
durante media hora. (X) 30 000

En el caso de evaporación en vacío, las moléculas que quedan atrapadas en las vecindades de los escalones son una minoría. Al calentar el cristal las moléculas adquieren energía suficiente para salir de la superficie y como no tienen obstáculos en su trayectoria llegan a las paredes frías del sistema y se condensan, lo cual provoca que las figuras estén perfectamente definidas.

El

El razonamiento anterior nos hace ver que en el caso de la disolución química, bajo las condiciones de este trabajo, las estructuras laminares no pueden ser identificadas con un tipo específico de dislocación; la caracterización de las dislocaciones no es posible.

El afirmar que las estructuras laminares obtenidas corresponden a nucleaciones en los puntos de emergencia de dislocaciones, resulta un poco falto de argumentos. Para afirmarlo sería necesario medir la altura de los escalones, puesto que ésta debe ser del orden monoatómico para el caso de las dislocaciones. Dentro de nuestras técnicas no se ha podido desarrollar alguna que no permita medir estas alturas. Solo podemos afirmar que la altura de los escalones es menor de cien capas atómicas, dado que el microscopio electrónico utilizado tiene una resolución lateral de

40 Å y si las alturas de escalones fueran mayores de esta cantidad entonces, por sombreado, se observarían sin decoración. Lo cual no sucede. Tenemos si embargo ciertos argumentos en favor de que los defectos sean dislocaciones, como por ejemplo la densidad media, que es del orden de 10^8 por cm^2 , análogas con las figuras de Betghe y Keller etc.

Un hecho importante que nos muestran las estructuras laminares, es que la disolución química se realiza por emisión de escalones microscopicos, llamamos microscopicos a los escalones cuya altura es menor de 100 alturas monoatómicas, no podemos afirmar que los escalones sean monoatómicos porque no se ha podido medir su altura, sin embargo esperamos que lo sean. Cabe hacer notar que esta es la primera vez que se observa la disolución química a nivel de escalones microscopicos.

2.- EVAPORACION EN ATMOSFERA DE AIRE

Cristales de NaCl recién clivados eran atacados térmicamente a una presión de una atmósfera (en aire), por medio de un horno tubular. La temperatura y el tiempo de ataque se variaron dentro de un cierto intervalo como se indicará más adelante . Posteriormente los

crisales se decoraban superficialmente con oro, en un vacío de 10^{-5} torrs y a una temperatura de 400°C .

Cuando el cristal se atacaba a temperaturas de 400°C a 570°C , durante tiempos desde 15 minutos hasta dos horas no se obtenía ningún tipo de estructura laminar. Solo se observaban nucleaciones en los escalones ya existentes en la superficie, o sobre frentes de clivaje microscópicos. Al aumentar la temperatura de ataque de 580°C - 610°C durante tiempos, desde 15 minutos hasta dos horas, aparecían varios tipos de estructuras laminares como se ilustra en las fotografías 10-13. Existen fundamentalmente 3 tipos de estructuras;

- 1) estructuras concéntricas cuyos escalones cerrados son aproximadamente rectángulos.
- 2) estructuras aisladas aproximadamente rectangulares o redondas.
- 3) estructuras cerradas con un cráter en el centro.

El primer tipo de estructuras se muestran en las fotografías 10, 11, 12 y corresponden a diferentes tipos de ataque. La figura de la fotografía 10 se obtuvo atacando a 600°C durante 30 minutos, la foto 11 atacó durante una hora a 600°C , y la foto 12 se obtuvo atacando dos horas a 610°C . En esta última estructura

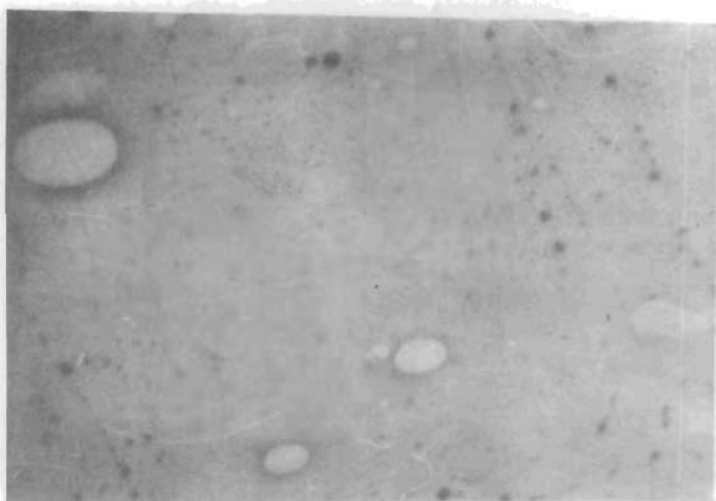


FOTO 11.- Estructura laminar de ataque térmico en aire. Temperatura de ataque 600° c durante una hora. (X) 30 000.

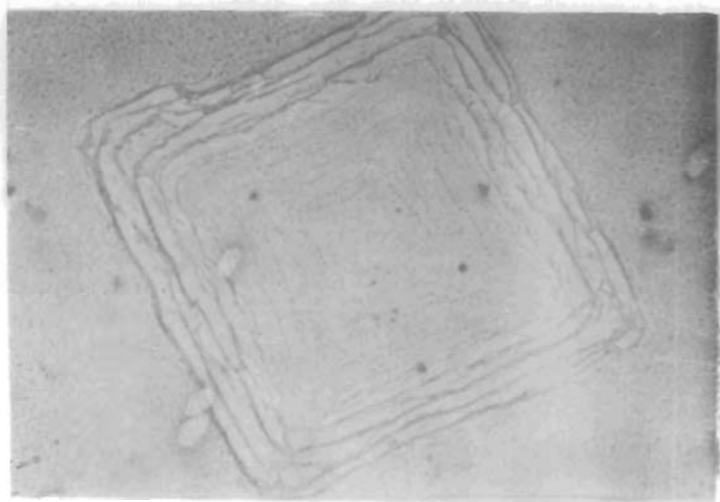


FOTO 12.- Estructura laminar de ataque térmico en aire. Temperatura de ataque 610° c durante una hora . (X) 30 000

laminar se observa que los escalones que están en la región exterior al centro ya no son microscópicos i.e; son observables sin decoración. Estos escalones se forman por alcance de escalones microscópicos.

Por otro lado es notorio que la velocidad de avance de los escalones va disminuyendo conforme se alejan del centro, provocando un amontonamiento de escalones en las regiones exteriores. Cuando el ataque se hace más prolongado estos escalones se alcanzan y dan origen a escalones macroscópicos.

Como ya se mencionó anteriormente, Torres⁽⁶⁾ al realizar ataques en el intervalo de 620°C 640°C obtenía cuadros aislados visibles con microscópio óptico. Nosotros atacando a temperaturas un poco de menores y decorando el cristal podemos observar las figuras de Torres⁽⁶⁾ a nivel microscópico en sus inicios, Las estructuras de las fotos 10, 11 corresponden a los cuadros aislados, observados por Torres⁽⁶⁾.

Nuevamente en este caso se puede observar que la evaporación en atmósfera de aire se realiza por la emisión de escalones microscópicos (altura menor de 100 distancias interato -

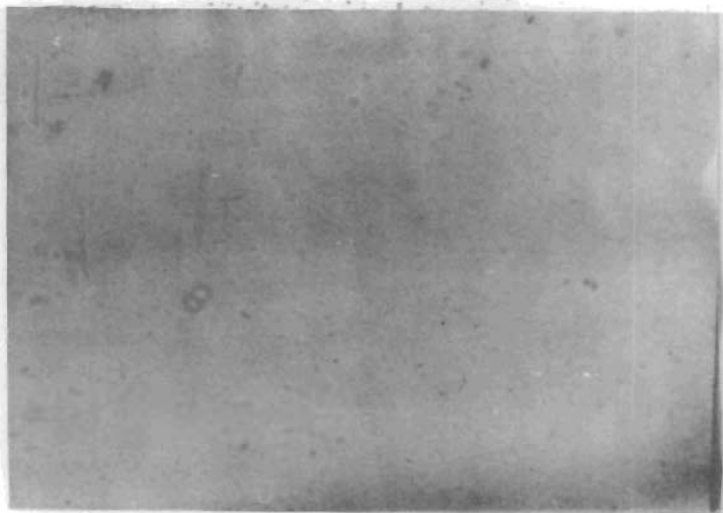


FOTO 13.- Escalones aislados cerrados producidos por ataque térmico a 590° c durante 30 min. (X) 20 000.

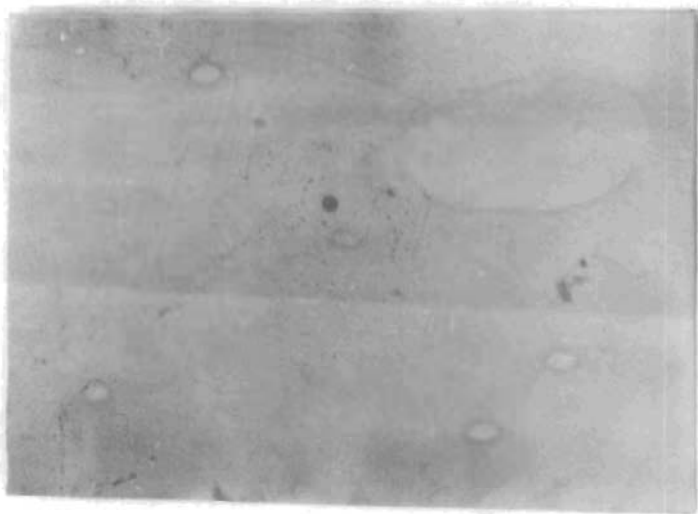


FOTO 14.- Estructura laminar obtenida por ataque térmico a 600° c durante hora y media. El centro presenta forma de cráter circular. (X) 20 000

En estas estructuras laminares, al igual que en la disolución química, se observa que la velocidad de evaporación no es constante provocándose escalones cerrados cuya forma no es regular. Esto también se explica suponiendo que la velocidad del escalón depende del número de moléculas de las vecindades atrapadas en él.

Torres, Alvarez y Reyes Luján⁽⁸⁾ demostraron, como ya se dijo anteriormente, que la forma de las figuras de corrosión depende de la presión del medio. De esto concluimos que para la evaporación en aire, el medio provoca que regresen a la superficie algunas de las moléculas que salen de los escalones. Provocando que éstas se atrapen de nuevo en los escalones alterando la velocidad de avance de éstos, dando por resultado la irregularidad en las estructuras laminares.

El segundo tipo de figuras se muestra en la fotografía 13, corresponde a escalones cerrados aislados. Las diferencias de la forma entre ellos se debe a que tienen diferentes velocidades de avance

Estas figuras son semejantes a las obtenidas por Betghe⁽¹³⁾ para el caso de evaporación en vacío cuando realiza el ataque a temperaturas del orden de 350°C. El las atribuye a cúmulos de va-

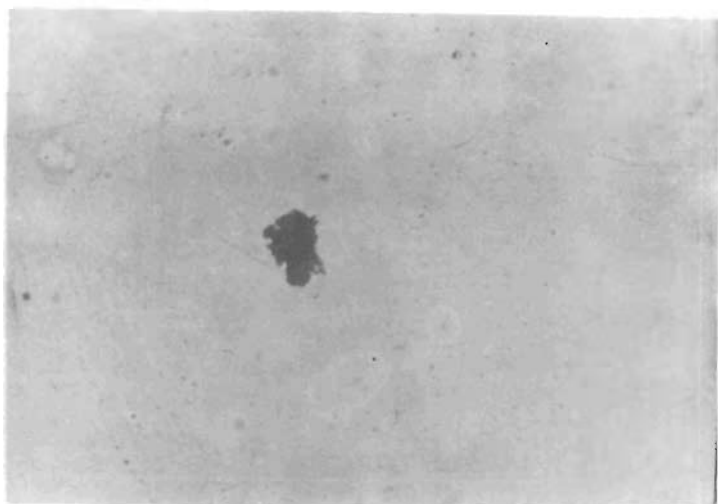


FOTO 15.- Estructura laminar obtenida por ataque térmico en aire a 600 ° durante una hora. El centro presenta forma irregular. (X) 30 000.

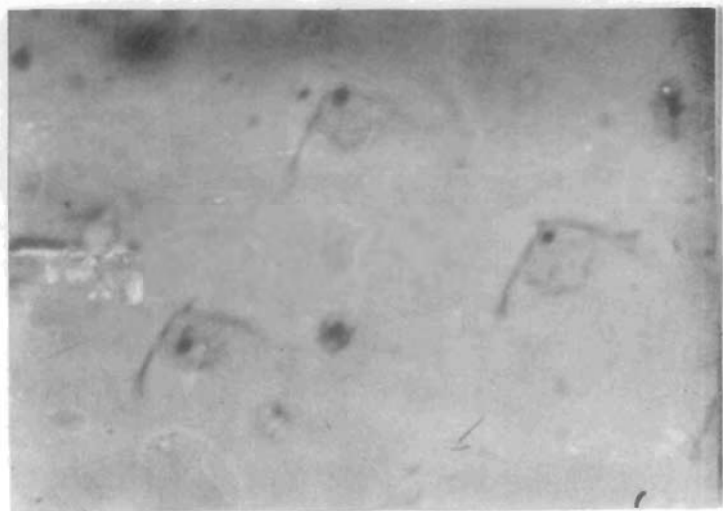


FOTO 16.- Figuras de corrosión obtenidas atacando térmicamente en aire a 710 ° durante 25 min. La superficie no fue decorada. (X) 20 000

micas). Este hecho nunca había sido observado, en aire aunque se supone explícitamente en las teorías sobre la formulación de las figuras de corrosión.

El alcance entre escalones es el mecanismo que permite el paso de los escalones microscópicos a macroscópicos. Se produce por la disminución de la velocidad de avance de los escalones al alejarse del centro. Esta reducción de la velocidad de avance, la podemos explicar haciendo nuevamente extensiva para ataque térmico en atmósfera de aire, la suposición de que la velocidad de evaporación depende de la concentración de moléculas en la vecindad del defecto. Esto es que para evaporar el cristal necesitamos remover las moléculas propias del escalón y además las de las vecindades que se atrapan en él. Cuando un escalón avanza se atrapan en él las moléculas de las vecindades y por lo tanto su velocidad disminuye, lo cual provoca que se alcance por el escalón que le sigue. Cuando se realiza el alcance la concentración de moléculas que rodean al nuevo escalón aumenta por la contribución individual de cada escalón. Esto provoca que la velocidad del nuevo escalón aún más provocándose nuevos alcances, hasta formar un escalón macroscópico.

cancia (L-K) en los cuales la evaporación comenzó a realizarse. La densidad de nuestra estructura es del orden de $10^{\frac{8}{2}}$ por cm^2 (13) y coincide con la densidad de las encontradas por Betghe.

Es posible que estas estructuras, se hayan formado por la absorción por parte del cristal de moléculas de agua contenidas en el ambiente. Estas moléculas disuelven ciertas regiones del cristal dando origen a un núcleo de disolución, el cual consiste en un amontonamiento de átomos. Al calentar el cristal estos núcleos actúan como sitios preferenciales de la evaporación, como su altura es de unas cuantas capas atómicas solo emiten un escalón cerrado.

El tercer tipo de figuras que se obtiene al atacar a temperaturas de 590°C - 610°C , son estructuras laminares que presentan un cráter en el centro como se ilustra en las fotografías 14 y 15. Estos cráteres actúan como fuentes de escalones microscópicos. La forma de cráter en algunos casos es un círculo perfecto y en otros presenta forma irregular.

Este tipo de figuras solo se ha encontrado en ataque térmico tanto en aire ⁽⁶⁾, como en vacío ⁽⁷⁾ sin embargo no aparecen

en la disolución química. En la foto 16 se muestra un conjunto de figuras con cráter, obtenidas atacando térmicamente en aire a una temperatura de 710°C durante 25 minutos, la superficie no fue decorada pues las figuras son visibles al microscopio electrónico. Esta foto nos muestra que la densidad de estos cráteres es muy grande.

En la estructura de la foto 14 se puede observar que la figura es atravesada por un escalón microscópico, el cual sufre una interacción con el centro circular, provocando una alteración en su velocidad de avance.

El tipo de defectos que da origen a estas figuras no ha podido ser determinado con seguridad. Una posible sería pensar en centros de segunda fase. Los iones que rodean a éstos centros tiene una energía menor que los de la red normal. Cuando atacamos térmicamente el cristal, los iones que forman las paredes de los centros de segunda fase se desprenden dando origen a una presión dentro de él. Esto trae consigo una disminución en la energía de amarre de los iones que antes no eran afectados por el centro y dado que éste se encuentra cercano a la superficie los iones se desprenderán fácilmente dando origen a un

pozo. Sin embargo esta suposición presenta un inconveniente muy grave la densidad de cráteres no corresponde a la densidad de centros de segunda fase en cristales crecidos a partir del fundante, como los utilizados en el presente trabajo.

Otra posibilidad consiste en considerar que los cráteres son agregados de impurezas. Si son impurezas estos agregados se forman en los puntos esforzados del cristal, aunque en este caso la fuente de escalones no sería el cúmulo de impurezas sino más bien el sitio esforzado.

En realidad no tenemos bases suficientes para decir algo en firme sobre estos cráteres se hace necesaria una mayor profundización sobre el problema.

Las diversas estructuras laminares obtenidas en las condiciones mencionadas, no presentan la misma densidad que las de disolución química y tampoco permiten una caracterización de las dislocaciones. Es posible que bajo ciertas condiciones de ataque la caracterización de los defectos sea posible.

C O N C L U S I O N E S

I . EVAPORACION EN ATMOSFERA DE AIRE.

- A. En la evaporación en atmósfera libre a temperaturas en el intervalo de 580°C - 610°C . a tiempos de 15 minutos a 2 horas, se observan tres tipos de estructuras laminares, a saber:
- a) Escalones cerrados aislados.
 - b) Estructuras concéntricas formadas por escalones cerrados.
 - c) Estructuras concéntricas formadas por escalones cerrados que presentan un cráter en el centro.
- B. En las condiciones de ataque mencionadas, todos los escalones observados son cerrados.
- C. La velocidad de avance de los escalones disminuye conforme se alejan de la fuente.
- D. La evaporación en atmósfera de aire se realiza por la emisión de escalones microscópicos por las fuentes.
- E. De los resultados de ataque en aire, es posible observar estructuras que se pueden interpretar como alcance de de escalones.

II. DISOLUCION QUIMICA

- A. En la disolución química los escalones de las estructuras ,
obtenidas bajo las condiciones de ataque antes mencionadas,
presentar una forma diferente conforme se alejan del centro.
- B. La disolución química se realiza también, por la emisión de
escalones microscópicos por la fuente.
- C. En nuestras condiciones de ataque, la velocidad de los esca-
lones no fué constante, lo cual no permitio la caracteriza -
ción de los defectos .

BIBLIOGRAFIA

- (1) Dieter, George. Mechanical Metallurgy. Mac Graw Hill.
- (2) Cottrell, A.H. Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford Clarendon Press, 1953.
- (3) Correa, Alberto. Tesis Profesional. Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1968.
- (4) Hull, Derek. Introduction to Dislocations. The Common Wealth and International Library.
- (5) Reyes Luján, Sergio. Tesis Profesional. Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1964.
- (6) Torres, Gabriel. Tesis Profesional. Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1967.
- (7) Alvarez, Ignacio. Tesis Profesional. Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1967.
- (8) Torres, Alvarez y Reyes Luján. Por publicarse en act. *cryst.*
- (9) Adamsky and LeBlanc. *Journal of Vacuum Science and Technology*. Vol. 2, Num. 2, 1965.
- (10) Basset. *Phil. Mag.* Vol. 3, p. 1043, 1958.
- (11) Betghe, H. *Naturf.* Vol. 15a, p. 271, 1960.
- (12) Keller, K.W. *Proceedings of an International Conference on Crystal Growth*. Boston, U.S.A., 1962.
- (13) Betghe, H. *Proceedings of an International Conference on Crystal Growth*. Boston, U.S.A., 1962.
- (14) Pedrero, Eduardo. Tesis Profesional. Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1968.
- (15) Gómez, Ricardo. Tesis Profesional. Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1965.