

(1-44)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DISTRIBUCION DE IMPUREZAS DIVALENTES EN
SUPERFICIES DE CRISTALES IONICOS Y SU PAPEL
EN LA ESTRUCTURA ELECTRICA DE LAS MISMAS

T E S I S

QUE PRESENTA EL M. EN C.
MIGUEL JOSE YACAMAN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

1 9 7 3



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 Maria Luisa con cariño, admiración y agradecimiento.

Mi agradecimiento al Dr. Alonso Fernández, Director del Instituto de Física de la UNAM, al Dr. Eduardo Muñoz, Jefe del Departamento de Estado Sólido del mismo Instituto y al Dr. Edmundo de Alba, Director de Estudios y Servicios de Apoyo del CONACYT, por la colaboración y ayuda que prestaron para que este trabajo fuese realizado.

AGRADECIMIENTO

El autor quiere expresar especial agradecimiento al Profesor G. A. BASSETT, Senior Tutor of the University of Warwick, por la ayuda que prestó para la realización de los experimentos del presente trabajo durante la estancia del autor en esa Universidad. Asimismo, por todas las valiosas discusiones y consejos que lo mostraron como un verdadero maestro.

M. en C. Miguel José Yacamán.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y METODO EXPERIMENTAL	5
1.1. La estructura eléctrica de la superficie de un cristal iónico.	5
1.2. Método experimental.	
CAPITULO II. RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACIONES	15
2.1. NaCl: Cd ⁺⁺ .	15
2.2. NaCl: Ca ⁺⁺ .	17
2.3. NaCl: Mn ⁺⁺ .	21
2.4. Discusión de los resultados.	23
CAPITULO III. ANALISIS DE LOS CUMULOS Y DOMINIOS	32
3.1. Introducción.	32
3.2. Cúmulos y dominios en NaCl: Ca ⁺⁺ .	33
3.3. Cúmulos en NaCl: Cd ⁺⁺ .	35
3.4. Dominios en el NaCl: Mn ⁺⁺ .	
3.5. Agrupaciones de partículas.	
3.6. Las dislocaciones y los agrupamientos de partículas.	43
3.7. Discusión final.	47
REFERENCIAS.	52

CONTENIDO DE FIGURAS

- Fig. 1. Patrón de decoración de una superficie de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ sin calentamiento previo.
- Fig. 2. Ríos presentes en una superficie de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ sin calentamiento previo.
- Fig. 3. Patrón de decoración de una superficie de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ con calentamiento previo.
- Fig. 4. Ríos presentes en una superficie de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ con calentamiento previo.
- Fig. 5. Cúmulo de partículas decorantes en una superficie de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ calentado previamente.
- Fig. 6. Formaciones de CdO en una superficie de NaCl calentada en aire a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cinco horas.
- Fig. 7. Patrón de difracción de electrones del CdO .
- Fig. 8. Patrón de decoración de una superficie de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ sin calentamiento previo.
- Fig. 9. Patrón de decoración de una superficie de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ sin calentamiento previo.
- Fig. 10. Río presente en una superficie de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ sin calentamiento previo.
- Fig. 11. Ríos presentes en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ sin calentamiento previo.
- Fig. 12. Patrón de decoración de una superficie de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ calentada previamente en aire a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cuatro horas.
- Fig. 13. Imagen de electrones secundarios de núcleos de CaO en una superficie de NaCl .
- Fig. 14. Patrón de difracción de electrones de CaCO_3
- Fig. 15 y 16. Patrón de decoración de superficies de $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$ sin calentamiento previo.
- Fig. 17. Dominio triangular en una superficie de $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$ sin calentamiento previo.

- Fig. 18. Núcleos de MnO formados en una superficie de $NaCl:Mn^{++}$.
- Fig. 19. Distribución de tamaños de partícula en un cúmulo en $NaCl:Ca^{++}$.
- Fig. 20. Distribución de distancias entre partículas en un cúmulo de $NaCl:Ca^{++}$.
- Fig. 21. Tamaños de partícula en un dominio en $NaCl:Ca^{++}$.
- Fig. 22. Distribución de distancias entre partículas decorantes en un dominio de $NaCl:Ca^{++}$.
- Fig. 23. Tamaño de partícula en $NaCl:Ca^{++}$ en una región libre de cúmulos.
- Fig. 24. Distancias de separación entre partículas en $NaCl:Ca^{++}$ en una región libre de cúmulos.
- Fig. 25. Distribución de tamaños de partícula en un cúmulo de $NaCl:Cd^{++}$.
- Fig. 26. Distancia entre partículas en un cúmulo de $NaCl:Cd^{++}$.
- Fig. 27. Tamaños de partícula en un dominio en $NaCl:Mn^{++}$.
- Fig. 28. Distancia de separación entre partículas en un dominio en $NaCl:Mn^{++}$.
- Fig. 29. Distribución de tamaños de partícula en un dominio en $NaCl:Mn^{++}$ revelado por una capa de oro mas gruesa - (25 Å).
- Fig. 30. Distancia entre partículas en un dominio en $NaCl:Mn^{++}$ (25 Å de espesor).
- Fig. 31. Formas típicas de agrupamientos de partículas decorantes en superficies de cristales impuros.

INTRODUCCION

El entender las propiedades de las superficies, es uno de los puntos más importantes en la física del estado sólido contemporánea.

Un buen número de fenómenos de interés tanto básico como aplicado están altamente determinados por las propiedades de las superficies. Entre estos fenómenos se encuentran la catálisis, la oxidación y la adsorción.

Uno de los aspectos de los cuales se posee muy poca información es la carga eléctrica de las superficies, la cual se esperarí que afectara en buena parte a los fenómenos mencionados. Lehovc (1), fue el primero en sugerir la existencia de una doble capa de carga eléctrica alrededor de la superficie y de las dislocaciones en cristales iónicos. Dicha capa, llamada de Debye-Huckel, está formada por la carga de la superficie y por una carga espacial de signo opuesto colocada en las vecindades de la superficie.

Eshelby et al. (2) le dieron más consistencia a la teoría de esta capa. Más recientemente se han realizado nuevos trabajos teóricos al respecto (3, 32, 38, 39, 40).

El aspecto experimental del problema ha sido atacado sólo con respecto a la capa de Debye-Huckel alrededor de las dislocaciones de borde, (41, 42, 43). En dichos trabajos se ha demostrado experimentalmente la existencia de la nube de carga alrededor de las dislocaciones.

Sin embargo, con respecto a la carga de la superficie, no se ha realizado ningún trabajo experimental. El presente estudio es el primer esfuerzo experimental para conocer la estructura de la capa de Debye-Huckel alrededor de la superficie de un cristal iónico.

Kliwer y Koehler (39, 40) han apuntado que las impurezas divalentes juegan un papel esencial en la estructura de la capa de doble carga eléctrica. Esto es válido también para cristales nominalmente puros pues contienen una cierta cantidad de impurezas divalentes no eliminadas. Debido a esto último, en el presente trabajo se escogieron cristales con una alta concentración de impurezas para hacer el efecto de éstas más pronunciado. Se estudió la superficie de tres tipos de cristales: $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$, $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ y $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$

Recientemente Yacamán y Pedrero (6) y Yacamán (7, 8), han reportado que las impurezas divalentes contenidas en este tipo de cristales tienden a migrar a la superficie en donde se oxidan abandonando la red. Este efecto se produce al calentar los cristales dentro de un cierto intervalo de temperaturas. Este hecho

no ha sido tomado en cuenta en los desarrollos teóricos. Sin embargo se esperaba que tuviese un efecto muy notable en la estructura de la capa de Debye. Para obtener información en esta dirección, se estudiaron superficies calentadas lo suficiente para hacer notoria la difusión a la superficie.

Para analizar experimentalmente la estructura de la capa de Debye se utilizó el método de decoración superficial con oro desarrollado por Bassett (9). Este método resulta el más adecuado - porque la nucleación del oro sobre el NaCl es muy sensible a la estructura eléctrica del substrato. La carga de la superficie altera radicalmente parámetros tales como: la rapidez de nucleación, el tamaño del núcleo crítico... etc. Asimismo los defectos puntuales (incluyendo a las impurezas) son sitios preferentes para la nucleación. Con este método sólo podemos obtener información directa de las primeras capas atómicas y por tanto sólo podemos conocer directamente la carga de la superficie. Sin embargo con esto es fácil inferir la estructura de la carga espacial por debajo de la superficie.

Los resultados del presente trabajo indican que las impurezas tienden a agruparse en las superficies formando cúmulos y dominios cargados positivamente. La superficie por tanto se divide en regiones de carga positiva y regiones de carga negativa. Este efecto es fuertemente dependiente de la temperatura.

La estructura de capa de Debye determinada experimentalmente por nosotros no concuerda con las predicciones teóricas. Nuestros resultados implican que la superficie y la carga espacial posean regiones de ambos signos con fronteras definidas entre ellas. La teoría implica cargas de un solo signo en la superficie y cargas del signo opuesto en la región espacial.

En el primer capítulo se discute la teoría de la capa de Debye y se justifica el método experimental utilizado. En el segundo capítulo se presentan los resultados experimentales y se discuten algunos aspectos de éstos. En el tercer capítulo se discuten en forma cuantitativa los cúmulos, dominios y otras formaciones de las impurezas. Asimismo en este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo.

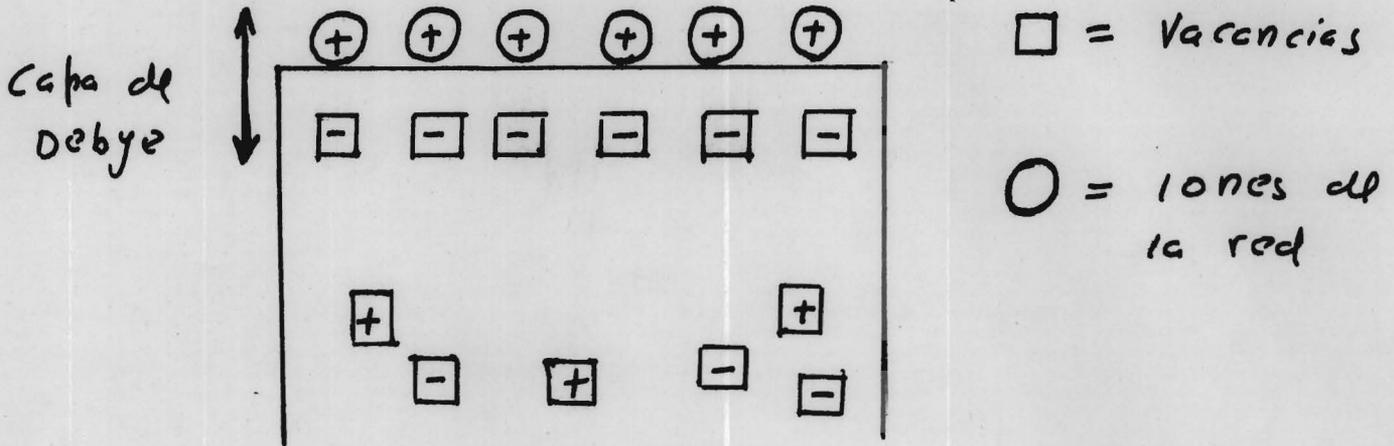
CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y METODO EXPERIMENTAL

1.1. La estructura eléctrica de la superficie de un cristal iónico.

El estudio de la estructura eléctrica de las superficies de sólidos es cada vez más importante para entender algunos fenómenos básicos tales como la oxidación, la catálisis, la adsorción, etc.

El caso de los cristales iónicos es muy apropiado para entender ciertos principios básicos. En estos cristales, la energía libre requerida para la formación de una vacancia catiónica es distinta de la requerida para producir una vacancia aniónica. Llamemos a estas energías E_+ y E_- respectivamente. Supongamos por ejemplo que $E_+ < E_-$ (como en el NaCl) entonces en el cristal habrá un exceso de vacancias catiónicas. Esto da como resultado que la superficie del cristal se cargue positivamente y que se produzca una región de carga espacial negativa por debajo de la superficie, como se muestra en la siguiente figura.



Esta distribución de carga dipolar, llamada capa de Debye, impide la formación de nuevas vacancias catiónicas y en cambio promueve la formación de vacancias aniónicas. Esto se realiza vía la diferencia de potencial que se genera entre la superficie y el volumen que tiende a modificar los valores de las energías libres de formación para vacancias. Entonces en el volumen del cristal se establece equilibrio eléctrico por debajo de la capa dipolar.

La capa de Debye ha sido discutida teóricamente por Lehovec (1), Eshelby et al. (2), Lifshits et al. (3, 32), Kliewer y - - Koehler (39) y otros (38, 40, 41). Para el caso de un cristal iónico puro, Lifshits y sus colaboradores (32) han encontrado que el espesor de la capa dipolar χ^{-1} viene dado por:

$$\chi^2 = \frac{8\pi e^2 \zeta_0}{\epsilon \omega \kappa T}$$

donde e es la carga del electrón, ϵ es la permitividad del cristal, $w = a^3$ donde a es el parámetro de la red y T es la temperatura del cristal en $^{\circ}\text{K}$. Z_0 está definida por la ecuación

$$Z_0 = \exp\left(-\frac{E_+ + E_-}{kT}\right) = Z_- Z_+$$

donde E_+ y E_- son las energías definidas al principio de esta sección. Z_+ y Z_- se definen como

$$Z_+ = \frac{n_+}{N} \qquad Z_- = \frac{n_-}{N} \qquad (\text{por cm}^3)$$

donde n_+ y n_- son el número de vacancias catiónicas y aniónicas respectivamente y N es el número de iones de un signo en la red. A continuación damos valores típicos del espesor de la capa (llamado radio de Debye-Hückel) para un cristal de NaCl a diferentes temperaturas.

T ($^{\circ}\text{K}$)	χ^{-1} (\AA)
500	8200
700	280
900	45

En general la capa dipolar no es exclusiva de la superficie, aparece también en los límites de grano, en la frontera entre 2 facetas (poros), en las dislocaciones, etc.

Quando el cristal contiene impurezas catiónicas divalentes, también se produce la capa dipolar. En este caso se espera que la

superficie esté cargada negativamente y que la carga espacial debajo de la superficie sea positiva. Esto es el resultado del exceso de vacancias catiónicas que introducen este tipo de impurezas. De acuerdo con Kliewer y Koehler (39) y Kliewer (40), la región de carga espacial está formada fundamentalmente por las impurezas divalentes. Esta teoría predice que las impurezas divalentes nunca lleguen a estar en la superficie.

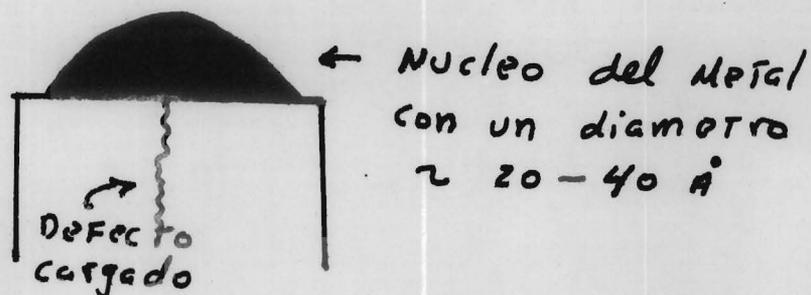
Experimentalmente sólo se ha atacado el problema de la capa dipolar alrededor de las dislocaciones de borde (41-43) y de las inclusiones (4-5) en NaCl. En estos casos los resultados experimentales concuerdan con la teoría. El problema de las superficies mismas no había sido atacado.

Recientemente ha sido reportado por Yacamán y Pedrero (6) y Yacamán (7), que las impurezas de Mn^{++} en NaCl tienen la tendencia a migrar hacia la superficie bajo el efecto de la temperatura.

En el presente trabajo también se presenta que las impurezas de Ca^{++} y Cd^{++} en NaCl, tienden a migrar hacia la superficie. En otro trabajo (8) se reporta que el Eu^{++} y el Cu^{++} en NaCl también se difunden hacia la superficie. Este efecto que hasta ahora no se había tomado en cuenta, puede producir cambios fundamentales en la estructura de la capa de Debye. En general se esperaría, al sumar los efectos de vacancias e impurezas, una estructura diferente en la capa de Debye.

El objetivo del presente trabajo es el de esclarecer en cierta medida la estructura eléctrica de la superficie de un cristal iónico que contiene impurezas divalentes, tomando en cuenta el fenómeno de difusión hacia la superficie. El abordar el problema experimentalmente, resulta muy difícil, para una primera aproximación del mismo, escogimos el método de decoración superficial introducido por Bassett (9).

La decoración superficial consiste en depositar sobre la superficie, pequeñas cantidades de metal, (Au, Pd, Pt, Ag, etc.). El metal al llegar a la superficie tiende a depositarse en los sitios que presentan menor energía de activación para la formación de un núcleo. Tales sitios son los "kinks" en los escalones, los defectos puntuales cargados, etc. Así se generan sobre ellos núcleos de metal de tamaños observables al microscopio electrónico de transmisión, como se muestra en la figura.



Durante el proceso, la superficie se mantiene a 200°C, para favorecer la difusión del metal para alcanzar los defectos.

Este método ha sido particularmente útil en el estudio de fenómenos relacionados con el crecimiento, evaporación y disolución química de cristales iónicos (10-15). Asimismo, el método ha sido aplicado al estudio de dislocaciones.

Recientemente Distler y sus colaboradores (16, 18) han demostrado que la nucleación del metal (Au) ocurre selectivamente en defectos puntuales cargados, colocados en la superficie, tales como: vacancias, centros de color y ensambles complejos de éstos. El papel de los centros de color en la nucleación, ha sido probado también por Trofimov y Lukyanovich (19). Finalmente Distler et al. (20) y Kosevich et al. (21), han demostrado experimentalmente que las impurezas actúan como centros de nucleación del metal (Au).

La discusión anterior nos revela que la decoración superficial es un método muy adecuado para estudiar singularidades en superficies. Una ventaja adicional del método es que nos permite conocer la distribución topográfica de las singularidades. En esto resulta superior a métodos químicos o espectrográficos que nos permitirían conocer concentraciones totales de defectos, pero darían información nula sobre su distribución. Bassett (9), demostró que la resolución de este método es $2.8 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Debido a esto, la decoración resulta más adecuada que la microsonda de rayos X, pues esta última revela la topografía de los defectos pero con una resolución de $1000 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

La decoración superficial tiene sin embargo un defecto que queremos señalar. Chernov y Trusov (22) han demostrado que los defectos puntuales cargados actúan como centros de nucleación del metal sólo si están colocados en la primera o segunda capa atómica vecina a la superficie. Por lo tanto con la decoración, sólo podemos obtener información sobre la estructura eléctrica de las dos primeras capas atómicas, es decir de la superficie misma. - Entonces sólo obtendremos datos de la parte exterior de la capa de Debye y no de toda su configuración. Sin embargo, creemos que conociendo la estructura eléctrica de la superficie podemos dar - un primer paso en el conocimiento cabal de la capa eléctrica doblemente cargada.

1.2. Método experimental.

La decoración de las superficies se llevó a cabo depositando una capa discontinua de oro de 5 a 10° Å de espesor. El oro se evaporaba por medio de un filamento de tungsteno en forma de V. - La rapidez de depositación fue de 0.5° Å/seg. Esta rapidez y el espesor se controlaron mediante un cristal de cuarzo colocado junto a las muestras. El vacío durante la evaporación fue de 10^{-5} - mm. de Hg. Durante el depósito, las muestras se mantuvieron a - 200° C mediante un calefactor colocado debajo del portamuestras. El tiempo de calentamiento previo a la decoración era de 15 min. El sistema contaba además con una pantalla giratoria que impedía

que el oro llegara a la muestra hasta que la emisión del filamento fuese constante. Después del oro, se depositó sobre la muestra una capa de carbón de aproximadamente 200 \AA (sin romper las condiciones de vacío).

Se estudiaron tres tipos de cristales: NaCl:Ca^{++} ; NaCl:Cd^{++} y NaCl:Mn^{++} . Las superficies se obtuvieron por clivaje en aire. Para prevenir contaminaciones por la humedad del ambiente, el clivaje se realizó con el cristal calentado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Inmediatamente después del clivaje se transportaba al sistema de vacío. El portamuestras dentro de éste, se había calentado previamente a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Entonces al iniciar el bombeo mecánico sobre el sistema, se prevenían condensaciones de agua en la superficie. Ha sido probado (23) que este método es lo más parecido al clivaje en vacío y elimina en un 80 % los ríos de escalones producidos por clivaje en aire.

En el caso de las muestras de NaCl:Ca^{++} y NaCl:Cd^{++} , se observaron dos tipos de muestras: con y sin calentamiento en aire (previo a la decoración). El calentamiento de este tipo se llevó a cabo en un horno tubular a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cuatro horas. Los cristales se enfriaban hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Entonces se transportaban al sistema de vacío y se decoraban en la forma descrita.

En el caso de las muestras de NaCl:Mn^{++} , sólo se decoraron muestras sin calentamiento previo en aire, debido a la fuerte -

tendencia del Mn^{++} a migrar a la superficie aún a 400 °C. Con un tiempo de calentamiento como el de las impurezas anteriores, obteníamos una capa de óxido de manganeso casi continua, la cual, - impedía ver la decoración.

Una vez depositadas las capas de oro y carbón, la muestra se preparaba para su observación al microscopio electrónico (de transmisión). Para ésto se hacía flotar en agua destilada hasta que la capa de carbón + oro se separaba del cristal. Entonces la capa se recogía con una rejilla-portamuestras de microscopio electrónico. Las muestras se observaron en un microscopio electrónico, de 3 Å de resolución, de punto a punto.

Queremos aclarar que el método que estamos empleando es - realmente una réplica de la superficie. El carbón empaqueta al oro y al separar la capa del carbón y el oro, éste conserva la - disposición que tenía en la superficie.

Debido a que el método de decoración es extraordinariamente sensible a la estructura de la superficie, podría darse el caso que los resultados observados correspondieran a una contaminación causada por el ambiente (humedad, humo, etc.) o por algún mal manejo experimental (vapores del aceite de la bomba de difusión, - etc.).

Para asegurar la autenticidad de los resultados se le dió especial cuidado al control experimental. Para ésto, con cada - superficie de cristal con impurezas, se decoraba otra de cristal

puro sujeta exactamente al mismo tratamiento. La muestra de control se observaba en cada experimento junto con la muestra a estudiar. Así fue posible verificar que las formaciones reportadas mas adelante eran típicas del cristal impuro, pues no aparecían en la muestra de control.

Los cristales se crecieron por el método de Kyroupoulos, modificado por Muñoz et al. (37). A la sal de NaCl se le agregaban 1 °/° en peso de la impureza en forma de cloruro. Esto se espera que resulte en una concentración aproximada de $C = 10^{-4}$, en donde C representa el cociente entre el número de iones de la impureza divalente y el número de iones de Na.

Ocasionalmente se utilizaron otras técnicas experimentales que se discutirán mas adelante en su oportunidad.

CAPITULO II

RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION

2.1. NaCl:Cd⁺⁺.

Como resultado de la decoración con oro se revelan dos tipos de regiones en la superficie de un cristal de NaCl:Cd⁺⁺. El primer tipo de región es mostrado en la figura 1 y consiste fundamentalmente de dos zonas: una con alta densidad de nucleación (8 veces mayor que la de la muestra control) y otra con muy baja densidad (2.2 veces menor que la de la muestra control). Sin embargo, el tamaño de las partículas en la zona de menor densidad es mucho mayor (5.2 veces) que en la zona de alta densidad. Las características numéricas de la nucleación se muestran en la Tabla I.

Otra región que puede observarse es la formada por "ríos" - como los mostrados en la figura 2. Estos ríos cruzan la superficie a lo largo de zonas que varían entre 2 y 3 micras. La forma y características de estos ríos son muy distintas a la de los ríos - provocados por clivaje en NaCl (9-12).

Como puede verse en la Tabla I, la densidad de nucleación - dentro de los ríos es 5.1 veces mayor que en la región que los rodea. La anchura promedio de los ríos es 400 Å.

Cuando observamos el patrón de decoración de muestras calentadas a 400 °C durante cuatro horas (en aire), la principal diferencia es la formación de cúmulos de partículas (figura 3). Los cúmulos están formados por partículas más pequeñas (3 veces menores) que las de las vecindades. Sin embargo, la densidad de nucleación es mayor en los cúmulos (9.6 veces mayor). La densidad con que aparecen los cúmulos es de 8×10^8 cúmulos/cm² y sus formas geométricas no están muy bien definidas.

En otras regiones de las superficies calentadas, podemos observar nuevamente los ríos. Un ejemplo típico se muestra en la figura 4. Es muy interesante que la densidad de nucleación se mantiene casi constante en los ríos con respecto a su valor en la superficie sin calentamiento. El tamaño de partícula es sin embargo, ligeramente menor aunque en general, podemos decir, las características varían poco con el calentamiento.

La figura 5 muestra un cúmulo de características muy interesantes. Su parte central está rodeada por líneas que se cortan entre sí. La parte interior tiene un tamaño de 1300 Å y no es posible asignarle una forma geométrica.

Cuando calentamos el cristal a 500 °C en el aire durante cinco horas, las impurezas se difunden del volumen hacia la superficie y una nueva fase es producida en la superficie del NaCl.

A una superficie de NaCl: Cd⁺⁺ (calentada) le fue depositada una capa de carbón en un vacío de 10⁻⁵ torrs. y se le puso a flotar

en agua. De este modo se obtuvo una capa de carbón conteniendo la nueva fase de cadmio en la superficie. Este método asimismo, nos dice en que lugares de la superficie de NaCl se produjo la nueva fase de cadmio. La capa resultante se observó en un microscopio electrónico de transmisión. La figura 6 nos muestra el resultado de la observación. Por medio de la técnica conocida como "difracción de electrones en área seleccionada", obtuvimos el patrón de difracción de la nueva fase, el cual se muestra en la figura 7. Usando las técnicas usuales, el patrón se identificó como correspondiente a CdO que es un cristal cúbico (FCC) con estructura del tipo NaCl. Como puede verse en la figura 6 el óxido de cadmio tiene dos tipos de regiones, una formada por cuadros y la otra -- formada por filamentos. La densidad de los cuadros es en promedio de $2.5 \times 10^8/\text{cm}^2$ y el promedio de la longitud de su lado es 0.12 micras.

2.2. NaCl:Ca⁺⁺.

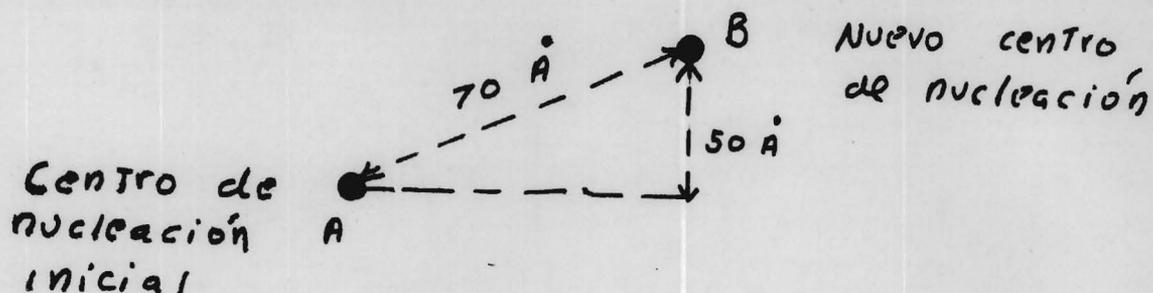
Los patrones de decoración de superficies de NaCl:Ca⁺⁺ sin calentamiento previo en aire, revelan formaciones muy interesantes cuya geometría está muy bien definida. En las figuras 8 y 9 se observan dos formaciones típicas, una circular y una anular. En ambos casos la densidad de nucleación es varias veces mayor en los cúmulos que en las vecindades (ver Tabla II). Por esta razón los cúmulos se hacen visibles sobre el resto de la superficie. -

Nuevamente el tamaño de partícula es menor en el interior de los cúmulos.

Los cúmulos circulares tienen un diámetro promedio de 2000 Å. Los cúmulos anulares, por su parte presentan un radio interior de 6000 Å y una anchura de 650 Å en promedio.

Otras formas que se encuentran en los cúmulos corresponden a triángulos y a figuras irregulares. También es posible ver en este caso, ríos que corren a lo largo del cristal (figura 10). - Estos ríos tienen una anchura promedio de 200 Å. En la figura 11 puede verse otro tipo de ríos más anchos y que se ramifican en varios dando origen a figuras semicerradas. Las anchuras de los ríos de la figura 11 son 1800 Å, 180 Å, 900 Å y 90 Å. De nuevo es posible ver que al lado de los ríos se presentan cúmulos.

Un punto que queremos hacer notar, es que frecuentemente se observa que los ríos presentan varios fenómenos, por ejemplo: chocan entre si dos ramas para dar origen a un cúmulo irregular (ver la figura 11). Asimismo, observando con cuidado el río de la figura 10 puede verse que sufre un estrangulamiento en el punto indicado por una flecha. Como resultado de esto, cambia su avance hacia un plano superior colocado a una altura de 50 Å con respecto al plano original. Esto se indica en la figura a continuación.



La distancia entre los centros de nucleación se calculó suponiendo que el centro de la partícula de oro corresponde al centro del sitio de nucleación.

Cuando observamos el patrón de decoración de cristales de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ calentados a 400°C durante cuatro horas, se puede apreciar la formación de dominios. Es decir, el cristal queda dividido en regiones considerablemente anchas, las cuales difieren en densidad de partículas decorantes del resto de la superficie. Un ejemplo típico de dominios se muestra en la figura 12. Las formas y tamaños de los dominios son muy irregulares. En algunos casos podemos definir algunas formas geométricas tales como triángulos y rectángulos. Sin embargo, los lados de las figuras son paralelos entre sí. El patrón de difracción de electrones del oro en las regiones fuera de los dominios, indica un alto grado de monocristalinidad. Sin embargo, el patrón de los núcleos de oro de dentro de los dominios indica un menor grado de monocristalini

dad. En las regiones de fuera la orientación es del tipo - - -
 $(100)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$. En cambio dentro de los dominios, además
de núcleos con la orientación anterior, existen núcleos con - -
 $(111)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$. Por otro lado, el crecimiento de los nú-
cleos es más rápido afuera de los dominios. Esto se sigue de
que el tamaño de partícula afuera es tres veces mayor que en los
dominos. (Ver Tabla II)

Cuando calentamos los cristales en aire a 500 °C durante
cinco horas, es posible observar la formación de núcleos en la
superficie de los cristales de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$.

En la figura 13, se puede observar la fotografía de los -
núcleos formados en la superficie tomada con el microscopio elec-
trónico de barrido.

La estructura y composición de estos cristales se estudió
mediante los patrones de canalización de partículas (patrones de
pseudokicuchi), en el microscopio de barrido y mediante la di-
fracción de electrones en el microscopio de transmisión. Las -
muestras para difracción de electrones se prepararon depositando
una capa de carbón sobre la superficie y arrancando la película
por flotación en agua.

El estudio con microscopio de barrido reveló que el com-
puesto formado en la superficie es inicialmente CaO (con estruc-
tura FCC del tipo NaCl). El patrón de difracción de electrones
por su parte, reveló que el CaO (FCC) reacciona con el agua y la

capa de carbón (usados durante la preparación de la muestra) formando CaCO_3 (hexagonal). Lo interesante es que la capa de CaCO_3 también es monocristalina como puede apreciarse en la figura 14.

2.3. $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$.

En el caso de cristales de $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$, la tendencia de las impurezas a migrar a la superficie es muy fuerte. A 400°C es posible observar núcleos de óxido formados en períodos de tiempo cortos. Por esta razón sólo estudiamos en este caso superficies no calentadas. En las figuras 15 y 16 se muestran patrones de decoración típicas de una superficie de $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$ sin calentamiento en el aire. Nuevamente el patrón está formado por dominios como en el caso de los cristales de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$. La diferencia es que aquí los dominios aparecen más rápidamente. De hecho, basta sólo el calentamiento de la decoración para producirlos. En general los dominios poseen formas geométricas muy bien definidas como son los triángulos y rectángulos. Nuevamente los lados de las figuras son paralelos (salvo algunas excepciones) entre sí. La densidad media de partículas dentro de los dominios es 1.02×10^{12} part./ cm^2 , mientras que en las regiones fuera de los dominios es 3.01×10^{11} part./ cm^2 . Los tamaños promedio de partícula dentro y fuera de los dominios son 45 \AA y 180 \AA respectivamente. La distancia promedio entre partículas en los dominios es de 60 \AA . Como es posible ver, nuevamente se tienen las mismas características que en los casos anteriores: una región de alta densidad for

mada por partículas pequeñas y una zona de baja densidad formada por partículas grandes.

A fin de estudiar más el desarrollo del crecimiento en las distintas zonas, se depositó sobre una muestra una capa de oro un poco más gruesa (25 \AA). El resultado puede verse en la figura 17. La densidad de núcleos de oro es $1.08 \times 10^{12} \text{ part./cm}^2$ en los dominios y $2.4 \times 10^{11} \text{ part./cm}^2$ en las regiones fuera. Los tamaños promedio de partícula son de 100 \AA y de 463 \AA respectivamente.

El patrón de difracción de los núcleos de oro en las figuras 15, 16 y 17 reveló que al igual que en el caso del $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ los núcleos de oro colocados en las regiones de fuera de los dominios están mejor orientados que los de dentro de ellos. En el caso de capas de oro de $5 - 10 \text{ \AA}$ los núcleos de fuera tenían la orientación $(100)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$, mientras que dentro de los dominios había núcleos con la orientación anterior y además núcleos con la orientación $(111)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$. En la capa de 25 \AA la orientación del tipo $(111)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$ casi había desaparecido dentro de los dominios, conservándose en cambio la del tipo $(100)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$. En las regiones de fuera había mejorado la orientación del tipo $(100)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$ (puntos menos arqueados... etc.). - Esto prueba que el colapso orientado entre núcleos de oro ocurre más rápidamente en las regiones de fuera de los dominios.

Cuando calentamos en el aire un cristal de $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$ durante una o dos horas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, obtenemos sobre la superficie núcleos como los mostrados en la figura 18. Esta muestra se preparó deposi-

tando una capa de carbón sobre la superficie y luego arrancándola por flotación en el agua. Un estudio de difracción de electrones de dichos núcleos revela que el compuesto formado en la superficie es MnO.

2.4. Discusión de los resultados.

Antes de seguir presentando otros resultados experimentales, creemos que es importante dar una interpretación a los resultados hasta aquí presentados. De este modo, será más fructífera la exposición del siguiente capítulo.

La primera afirmación importante es que las formaciones tales como: cúmulos, dominios, etc. corresponden a regiones que contienen impurezas y ensambles complejos de ellas. Para probar ésto, tenemos varios argumentos que exponemos a continuación.

Las formaciones que hemos venido describiendo no aparecen en los cristales puros que se usaron para control en cada experimento. Luego entonces son típicas de los cristales impuros.

Un segundo argumento es el siguiente: De acuerdo con - - Kosevich et al. (21); Sokol y Kosevich (24); Distler et al. (20) y otros, las impurezas aumentan la densidad de partículas nucleantes sobre una superficie. En nuestros resultados siempre encontramos que la densidad de partículas nucleantes siempre es mayor en los cúmulos, dominios, etc., que en las regiones que lo rodean. En las Tablas I y II se dan los valores del cociente $\rho_{dentro}/\rho_{fuera} =$ densidad dentro de una formación/densidad fuera de la formación,

para el caso de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ y $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$. Para el caso de $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$, el valor $\rho_{\text{dentro}}/\rho_{\text{fuera}}$ es de 3.9. La densidad en las regiones fuera de las formaciones coincide por una parte, con la del cristal de control y por la otra, con las medidas hechas por otros autores para el NaCl puro (9). Por otro lado, los valores de las densidades en las formaciones ($\sim 10^{12}$ part./ cm^2), coinciden en orden de magnitud con las medidas de Distler y sus colaboradores (20) para la densidad de partículas nucleantes en superficies de $\text{NaCl}:\text{Pb}^{++}$. En general nuestros experimentos coinciden con los resultados previos antes mencionados.

El siguiente argumento es el que de acuerdo con V.I. Trofimov y Lukyanovich (19), Distler (25) y Kosevich et al. (21), la nucleación de metales en superficies de halogenuros alcalinos es tal que cada núcleo de metal se forma sobre un defecto puntual de la superficie. La carga del defecto puntual es lo que define que haya nucleación. Así, según esto, la distribución de núcleos de metal en los estados iniciales del crecimiento (en capas de 5 a 10 Å), nos da la distribución de defectos puntuales en la superficie. Este punto de vista está muy fuertemente apoyado por el hecho de que la densidad de núcleos de metal observada coincide con la densidad de defectos puntuales en la superficie del halogenuro alcalino (calculada teóricamente). Además, al evaporar oro sobre superficies -- irradiadas con rayos X, el aumento en la densidad de nucleación del oro corresponde al aumento en los defectos puntuales causados por la irradiación. Por supuesto, en nuestros experimentos, los defec-

tos puntuales probables son las impurezas y ellas deben ser responsables del aumento en la nucleación. Esto además agrega un punto nuevo a nuestra discusión: las formaciones corresponden a sitios cargados eléctricamente. Dicho de otra forma, las impurezas se -- agrupan en conjuntos con un exceso de carga neta. El estado observado corresponde a un estado no oxidado, pues si las impurezas ya estuviesen oxidadas, su carga neta sería cero y no actuarían como sitios preferentes para la nucleación.

El problema de que las formaciones sean sitios cargados, es suficientemente importante como para discutirlo más a fondo. Es común suponer que al introducir una impureza divalente en un cristal iónico, producimos en éste un exceso de carga, el cual se compensa con un exceso de carga del signo opuesto (vacancias de ion positivo). Sin embargo, no queda definido cómo se lleva a cabo la compensación de la carga, es decir, hay varias posibilidades que - cumplen con la condición de que la suma total de la carga sea cero. Por ejemplo, se pueden formar pares de cargas de signo opuesto o - bien, las cargas pueden estar individualmente libres o, finalmente, se pueden formar ensambles de carga del mismo signo. Kornfeld (26), realizó un experimento muy importante en esta dirección: tomó un - cristal de LiF:Mg^{++} y lo cortó en varios trozos. Mediante un aparato muy sensible midió el exceso de carga en cada trozo de cristal. Sean pues, $Q_1, Q_2 \dots Q_n$ las cargas de cada trozo. Si $Q_1 = Q_2 \dots = Q_n$ implicaba que la carga se compensaba por medio de "pares locales". Pero si $Q_1 \neq Q_2 \dots \neq Q_n$ implicaba que las car-

gas eran libres o se formaban ensambles del mismo signo. Para obtener representatividad, aplicó un análisis estadístico al muestreo. Como resultado, él encontró que $\rho_1 \neq \rho_2 \dots \neq \rho_n$ y por lo tanto ésto apoya la segunda hipótesis.

Kornfeld introdujo la cantidad N que es la densidad de cargas elementales en exceso por cm^3 del cristal y representa por tanto la carga no compensada en el cristal. Él encontró para N el valor de 10^{18} cargas elementales/ cm^3 . Este valor recalculado para la superficie es de 10^{12} cargas/ cm^2 . Este valor corresponde con la densidad de partículas de oro nucleadas en cúmulos, dominios, etc., medida por nosotros. Entonces, todas estas regiones corresponden a las zonas que poseen un exceso de carga en la superficie. Este resultado da una prueba mas de que tales sitios corresponden a impurezas.

Si las formaciones observadas corresponden a ensambles de impurezas, entonces debemos esperar que el signo de la carga en exceso sea positivo dentro del dominio. Distler y sus colaboradores (27-30), han demostrado que el signo de la carga eléctrica en la superficie determina el mecanismo de cristalización de películas delgadas en un grado considerable. Ellos han encontrado que las superficies de NaCl (puro), consisten de regiones cargadas positivamente y regiones cargadas negativamente. Al crecer películas de AgCl sobre dichas superficies, en regiones negativas, el crecimiento se efectúa más rápidamente. Así tenemos que los -

depósitos de AgCl son más monocristalinos en las zonas de carga negativa, (en la etapa inicial del crecimiento).

Como indicamos varias veces en la presentación de los resultados experimentales, el oro está mucho mejor orientado fuera de los dominios que dentro de ellos. Esto se hizo particularmente notable en el experimento de la figura 17 (crf. sección 2.3). Es bien sabido que al crecer películas de oro sobre NaCl (45) en la primera etapa del crecimiento, existen núcleos de oro del tipo $(100)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$ y $(111)_{\text{Au}} // (100)_{\text{NaCl}}$. En una segunda etapa se inicia el colapso orientado entre núcleos, desapareciendo los núcleos del tipo $(111)_{\text{Au}}$ para integrarse a núcleos del tipo $(100)_{\text{Au}}$. En cristales puros esta segunda etapa se produce al aumentar el espesor y por igual en todo el cristal. En nuestro caso este fenómeno se produce a un mismo espesor en diferentes regiones. Mientras fuera de los dominios ya comenzó el colapso orientado, dentro de los dominios existen aún los 2 tipos de núcleos. Por lo tanto en nuestro caso el colapso orientado procede más rápidamente fuera de los dominios. Además, el tamaño de partícula mayor indica la mayor velocidad de crecimiento en las regiones fuera de las formaciones.

Todo esto hace plausible considerar que las formaciones corresponden a regiones con carga positiva y las vecindades con carga negativa. Por supuesto que el oro no es tan sensitivo a los campos eléctricos como lo es el AgCl, puesto que mientras el oro tiene polarización electrónica (débil) el AgCl tiene polarización

iónica (fuerte). Sin embargo, no hay que olvidar que estamos trabajando con altas concentraciones de impurezas y que el campo eléctrico que producen puede ser suficientemente intenso para inducir polarización electrónica en el oro y así hacerlo sensible a los dominios de carga. Esto explicaría por qué el oro no revela dominios de carga en NaCl puro mientras que el AgCl si lo hace.

Creemos que con toda la discusión anterior está perfectamente probado el hecho de que las formaciones observadas corresponden a impurezas y ensambles de ellas. Así pues, una primera conclusión importante de este trabajo es que las impurezas en la superficie de cristales iónicos inducen la formación de regiones en la superficie que difieren entre sí en potencial eléctrico (en magnitud y en signo). Dichas regiones cargadas tienen diferentes características para cada impureza. Estas regiones son el resultado de la elevación de la temperatura del cristal. Como resultado de la temperatura, las impurezas que están en el volumen, tienden a moverse a la superficie. Una vez en ella, tienden a agruparse dando origen a formaciones como las observadas (cúmulos cargados). Así pues, podemos decir, que la oxidación de las impurezas tiene un paso previo que no se había tomado en cuenta y que es la formación de los cúmulos cargados. El hecho de que en una etapa posterior se observen óxidos en la superficie (MnO , CdO , CaO), indica que la oxidación ocurre en regiones cargadas de la superficie las cuales contienen varios iones reaccionantes.

Una discusión aparte debe hacerse para el caso de los ríos observados. Como puede verse en las Tablas I y II, el valor de ρ es menor en los ríos que en los cúmulos, etc. Por otro lado, las características de los ríos en el caso del $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$, no se modifican con la temperatura.

Sin embargo, la densidad de nucleación es mayor en los ríos que en las regiones de fuera, pero, del mismo orden de magnitud. En otras palabras, el número de sitios cargados que induce la nucleación del oro es menor que en los ensambles de impurezas. Estos ríos no aparecen en el cristal puro de control.

Todo esto nos lleva a considerar que los ríos están constituidos por impurezas pero sus características son muy diferentes de los cúmulos de impurezas. Su origen debe ser muy diferente a la difusión de impurezas del volumen hacia la superficie (que es el origen de los cúmulos). Es probable que el origen de estas formaciones se localice en el crecimiento del cristal.

Finalmente, el hecho de que los dominios sean paralelos entre sí, sugiere que están formados siguiendo ciertas direcciones cristalográficas. Sin embargo, no contamos con una evidencia mayor para probar dicho punto.

TABLA I

MEDIDAS DE LA NUCLEACION EN NaCl: Cd⁺⁺

	densidad de núcleos de oro. (núcleos/cm ²)	<i>P_{dentro}</i> / <i>P_{fuera}</i>	Tamaño promedio de las partícu- las. ° (Å)
Muestra sin ca- lentamiento.			
Zona de alta densidad	2.2 x 10 ¹²	20	33
Zona de baja densidad	1.1 x 10 ¹¹		180
Ríos	6.8 x 10 ¹¹	5.2	60
Fuera de los ríos.	1.3 x 10 ¹¹		140
Muestra calen- tada.			
Cúmulos	1.3 x 10 ¹²	9.2	48
Fuera de los cú- mulos.	1.4 x 10 ¹¹		60
Ríos	5.2 x 10 ¹¹	2.08	48
Fuera de los ríos	2.5 x 10 ¹¹		64

TABLA II

MEDIDAS DE LA NUCLEACION EN NaCl:Ca⁺⁺

	densidad de partículas. (núcleos/cm ²)	P_{dentro} / P_{fuera}	Tamaño promedio de partícula. (Å)
Muestra no ca- lentada.			
Cúmulos circulares.	1.43×10^{12}	3.8	35
Fuera de cúmulos circulares.	3.75×10^{11}		70
Cúmulos con forma de anillos.	1.76×10^{12}	1.1	40
Fuera de cúmulos anulares	1.59×10^{11}		69
Ríos	2.46×10^{11}	2.4	50
Fuera de los ríos.	1.02×10^{11}		75
Muestra calentada.			
Dominios	1.00×10^{12}	9.5	46
Fuera de los dominios.	1.05×10^{11}		150

CAPITULO III

ANALISIS DE LOS CUMULOS Y DOMINIOS

3.1. Introducción.

Una vez que ha quedado establecido que las impurezas se agrupan en las superficies formando cúmulos, dominios, etc., es conveniente discutir un poco mas acerca de dichos agrupamientos. En las gráficas de las figuras Nos. 19 a 30, se muestran los análisis estadísticos de varios tipos de agrupaciones de impurezas. Se midieron dos características principales: el tamaño de las partículas decorantes y la distancia entre los centros de dichas partículas. La gráfica usada es el polígono de frecuencias. La cantidad $F(r)$ indicada en las gráficas es el número de veces que se encuentra la cantidad medida.

Para la medición se consideró que el centro de la partícula decorante corresponde a la posición de la impureza (o grupo de impurezas) que indujeron la nucleación. Esta consideración es justificada por las simetrías del problema. Así pues, la distancia entre los centros de partículas es igual a la distancia entre las impurezas o los grupos de éstas.

3.2. Cúmulos y dominios en NaCl:Ca⁺⁺.

En las figuras 19 y 20, se muestran las características de un cúmulo de impurezas en la superficie de un cristal de NaCl:Ca⁺⁺ no calentado (ver figuras 8 y 9). La figura 20 nos revela importantes características del agrupamiento de impurezas. Como puede verse, la distancia entre impurezas de mayor frecuencia es de 52 Å. Sin embargo, hay separaciones desde 36 hasta 82 Å. Si tomamos en cuenta que para el NaCl, la constante de la red es 5.6 Å (la distancia más corta entre dos iones del mismo signo), entonces la distancia de separación más frecuente es aproximadamente equivalente a nueve parámetros de la red. Una conclusión inmediata y muy importante es que los cúmulos están formados por impurezas que no ocupan sitios a primeros vecinos en la red. Es decir, entre 2 impurezas hay intercalados átomos de la red de NaCl (nueve átomos en este caso). Por lo tanto las agrupaciones de las impurezas para formar un cúmulo se realizan en regiones grandes del cristal (de cientos a miles de amstrongs), intercalándose con los iones de la red. Debe hacerse notar que el agrupamiento se realiza en zonas grandes pero bien localizadas.

En la figura 22 pueden apreciarse las características de un dominio formado por las impurezas en NaCl:Ca⁺⁺ calentado. La distancia de separación tiene dos valores de máxima frecuencia: de 34 y 83 Å. Esto es equivalente a 6 y 14 parámetros de la red. Sin embargo, se encuentran distancias desde 22 hasta 93 Å, esto es

desde 4 hasta 15 parámetros de la red. Si comparamos los valores de los máximos del dominio con el del máximo del cúmulo en la superficie no calentada (fig. 20), encontramos que uno de los valores es menor y otro es mayor. Esto puede explicarse diciendo que debido a la elevación de la temperatura, se forman dentro del dominio subgrupos de impurezas por difusión en la superficie. Al producirse ésto, la distancia entre subgrupos aumenta y se genera una distancia entre partículas menor, (distancia entre las partículas de un subgrupo) y otra mayor (distancia entre las partículas de diferentes subgrupos). Mediante este mecanismo podemos explicar también, por qué la densidad de partículas es ligeramente menor en los dominios.

El tamaño de la partícula en los cúmulos (fig. 21), formados en superficies sin calentamiento, asume su máxima frecuencia de 23 \AA . En el caso de los dominios (fig. 23), el máximo cae en una región que varía desde 37 hasta 42 \AA .

Las partículas más pequeñas observadas fueron de 9 \AA en el primer caso y de 16 \AA en el segundo.

Resulta interesante comparar los resultados para cúmulos y dominios con los de una superficie de NaCl:Ca^{++} sin calentamiento, en una región libre de cúmulos. Estos resultados se graficaron en las figuras 23 y 24. El tamaño de partícula más frecuente es de 85 \AA . La curva tiene otro máximo a 65 \AA (aunque de menor frecuencia). Estos valores son considerablemente mayores que los de las

regiones con cúmulos o dominios. La distancia de separación entre las partículas alcanza su máxima frecuencia a 125 \AA . Nuevamente este valor es mucho mayor que los observados en cúmulos y dominios. En este caso se espera que los sitios de adsorción de oro correspondan a vacancias y otros defectos puntuales.

3.3. Cúmulos en $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$.

Se puede observar en la figura 25 la curva de distancias entre partículas en un cúmulo de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ formado por calentamiento en aire (como los de la figura 3).

La distancia más frecuente es 83 \AA y corresponde aproximadamente a la longitud de 14 parámetros de la red. Las distancias varían desde 40 \AA hasta 115 \AA , es decir, desde 7 hasta 20 parámetros de la red. Nuevamente esta curva revela un agrupamiento de impurezas intercalado con los iones del cristal del mismo tipo discutido anteriormente. Un punto interesante es que el valor de máxima frecuencia en este caso es el mismo que en el caso de los dominios en el $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$. La curva es además del mismo tipo en ambos casos - (2 máximos). Esto sugiere una similitud entre los dos tipos de formaciones.

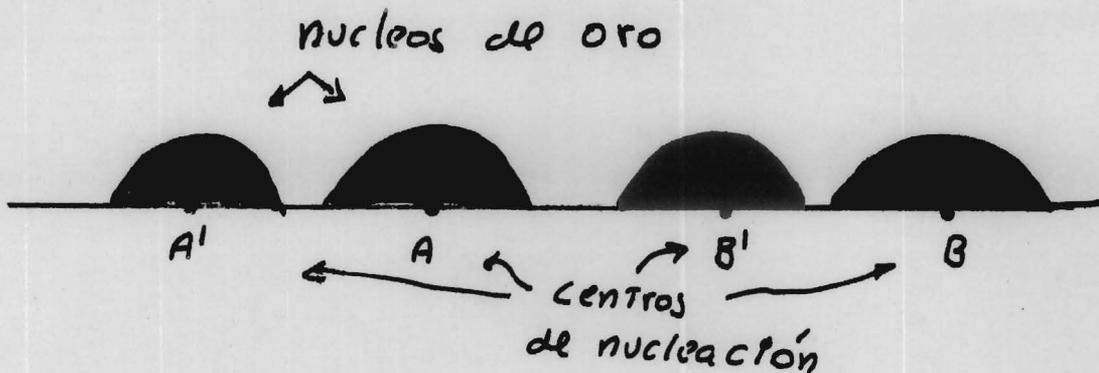
En la figura 25, puede observarse que el tamaño de partícula más frecuente es de 63 \AA . Este valor es mayor que el medido en los dominios del $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$.

3.4. Dominios en el NaCl:Mn^{++} .

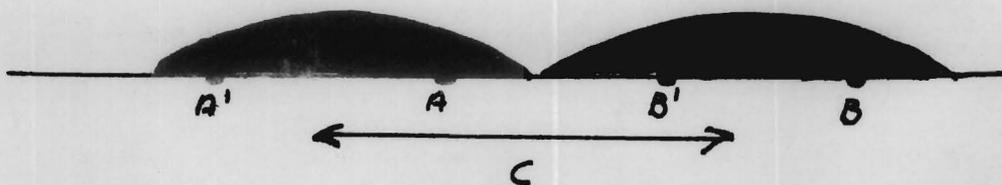
En la figura 28, se observa que en los dominios en el NaCl:Mn^{++} , la curva de distancias entre partículas tiene dos máximos: a 43 \AA y a 63 \AA . Estos valores representan longitudes de 7 y 11 parámetros de la red. El tipo de curva, con 2 máximos, es parecido a las correspondientes del NaCl:Ca^{++} y del NaCl:Cd^{++} . Las distancias encontradas varían desde 15 \AA hasta 85 \AA (desde 3 hasta 15 parámetros de la red). El análisis de la curva nos muestra nuevamente que los dominios están constituidos por impurezas o grupos no vecinos.

Si comparamos las características de los dominios revelados con una capa de oro de 10 \AA con los obtenidos con capas de oro de 25 \AA , encontramos que las distancias entre estos últimos son mucho mayores. En la figura 30, podemos ver que la distancia entre núcleos más frecuente es de 105 \AA para los dominios con mayor espesor de oro. Esta distancia representa aproximadamente 19 parámetros de la red. Sin embargo, los dos dominios son del mismo tipo y han resultado de idéntico tratamiento. Esta diferencia sin embargo, se puede explicar considerando que en el interior de un dominio de 25 \AA , ya se inició el choque entre partículas. Para entender mejor este mecanismo, consideremos el siguiente esquema:

En la capa de 10 \AA se tiene una situación del siguiente tipo:



Las distancias que medimos experimentalmente son AA' y BB' . Cuando sobre el mismo dominio evaporamos mas oro, hasta lograr una capa de 25 \AA , se tiene que el oro recién llegado se integra principalmente a los núcleos ya existentes, (esto ya ha sido probado por varios autores (44)) en lugar de formar núcleos nuevos. Debido a ésto, los núcleos crecen y se colapsan dando por resultado una situación así:



La nueva medida experimental es ahora C , que es mucho mayor que AA' y BB' . Esta hipótesis está apoyada por lo que se muestra en

las curvas de tamaño de partícula para ambos casos (figuras 27 y 29). En la capa de 10 Å, el tamaño de partícula más frecuente es de 21 Å y en la capa de 25 Å es de 45 Å.

3.5. Agrupaciones de partículas.

En todos los tipos de superficies estudiadas es muy frecuente ver agrupaciones de partículas decorantes de formas geométricas mas o menos regulares. Agrupamientos típicos se muestran en la figura 31. Para la construcción de esta última figura, escogimos las agrupaciones que estuvieran presentes en todos los tipos de superficies estudiadas. Además, se eliminó a todas las agrupaciones con densidades menores de 10^8 agrup./cm². Con estos dos criterios eliminamos una gran cantidad de formaciones. Como ejemplo, la agrupación número 3 de la figura 31, tiene los siguientes valores para la densidad:

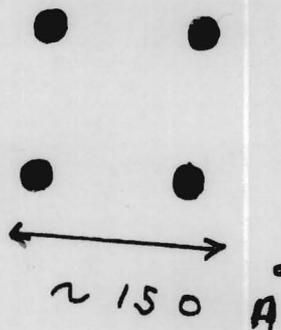
Tipo de superficie	Densidad de partículas (cm ⁻²) (Agrupaciones/cm ²)	
NaCl: Cd ⁺⁺	calentada	2×10^8
	no calentada	4.6×10^8
NaCl: Ca ⁺⁺	calentada	2.8×10^8
	no calentada	1.7×10^8
NaCl: Mn ⁺⁺		1.3×10^8

Como puede verse, el orden de magnitud de la densidad es el mismo para todas las superficies.

Los tamaños de las partículas que componen estas agrupaciones varían de una a otra agrupación. Muchas veces dentro de un mismo conjunto se pueden apreciar valores distintos del tamaño de partícula. La distancia de separación entre partículas tampoco es constante y varía en cada agrupación. Ciertas variaciones en la forma pueden ser apreciadas. Los valores de las distancias que se indican en la figura 29 son valores promedio.

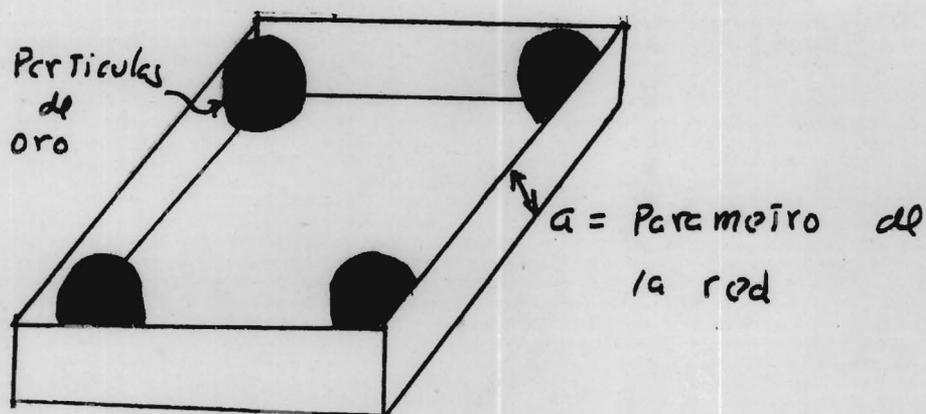
Estas agrupaciones se encuentran dentro y fuera de los dominios, cúmulos y ríos. La densidad es del mismo, en orden de magnitud, en todas las regiones.

Agrupaciones de partículas con formas geométricas han sido reportadas por Distler y sus colaboradores (18, 20, 25) y por Betghe (10, 31), para cristales de NaCl. En estas superficies es muy común encontrar grupos de la forma:



Betghe, al analizar estos cuadros, los considera "embriones de la evaporación". Esto es, para él, son cavidades de altura mo noatómica formados por evaporación. Las partículas de oro obser-

vadas serían el resultado de la nucleación en las esquinas de la cavidad:

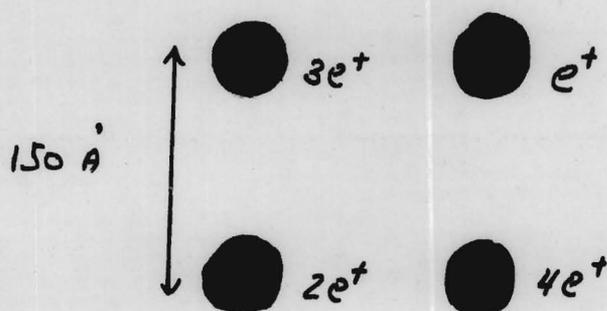


Distler et al., atribuyen estos cuadros a complejos de defectos puntuales. En este modelo, cada núcleo estaría formado sobre un defecto puntual (o grupo de defectos). Para probar su modelo, Distler et al., decoraron un cristal irradiado con rayos X y que por tanto contenía 1.2×10^{11} centros F/cm². El resultado fue que el número de agrupaciones aumentó en un orden de magnitud (de 10^9 a 10^{10} agrupaciones/cm²). Por otro lado la densidad de partículas decorantes coincide en orden de magnitud con la densidad de centros F.

En otro experimento, Distler y Vlasov (28), encuentran estos cuadros en un cristal de LiF decorado a temperatura ambiente. A estas temperaturas se podría considerar que la evaporación está completamente eliminada.

El modelo de Betghe, por otro lado, no puede explicar por qué los tamaños de las partículas que componen un cuadro varían entre sí. Esto implicaría que las propiedades físico-químicas de

una esquina de la cavidad fuesen completamente distintas a las de otra, de tal modo que la cristalización fuese afectada. Se espera sin embargo, que las cuatro esquinas fuesen iguales y por tanto los núcleos formados en ella fuesen del mismo tamaño. Desde el punto de vista de los complejos de defectos puntuales, cada partícula de oro se nuclea sobre un solo centro individual. Este centro puede diferir respecto a otro centro en carga y otras propiedades. Cada centro individual puede originar una distinta energía de activación para el proceso de la formación de un núcleo de oro. Chernov y Trusov (22), han probado que la carga de un defecto afecta la rapidez de nucleación y el crecimiento de un núcleo. Por tanto, distintas cargas resultan en distintos tamaños de partículas. Un modelo de centro complejo para Distler sería algo así:



(La carga puede ser negativa también).

De la discusión anterior es claro que el punto de vista de Distler está mucho más fundado que el de Betghe.

El mismo Distler y su grupo (20), han observado agrupaciones de partículas en el caso del NaCl:Pb^{++} . Algunos de los gru-

pos observados por ellos coinciden con los nuestros. En particular, las agrupaciones número 4, 6, 8 y 10 de la figura 31 coinciden con las observadas por ellos.

De acuerdo con su punto de vista, Distler considera que las agrupaciones observadas en el NaCl:Pb^{++} son causadas por centros complejos de impurezas. El principal apoyo para este punto de vista es que tales agrupaciones no aparecen en la muestra de control pura. Para Distler et al., las agrupaciones interaccionan entre sí para dar origen a los cúmulos que observa en el NaCl:Pb^{++} . Estos cúmulos son del mismo tipo que los observados en nuestro caso para NaCl:Cd^{++} .

Como ya apuntamos anteriormente en nuestros resultados, es posible ver agrupaciones dentro de los cúmulos, dominios y ríos. Puesto que ya demostramos que los cúmulos, etc. están formados por impurezas, entonces los subgrupos dentro de ellos deben estar formados por impurezas.

El problema que queda por resolver es si las agrupaciones observadas fuera de cúmulos, dominios, etc., también corresponden a impurezas o mas bien están formados por otro tipo de defectos puntuales (vacancias negativas u otros). Si las agrupaciones de las regiones exteriores son generadas por defectos de otro signo, como por ejemplo vacancias negativas, entonces, hay que suponer que la geometría de la agrupación es independiente del signo de la carga. Esto se sigue de que se observan dentro y fuera los mis--

mos tipos de geometría. La hipótesis de independencia entre signo de la carga y geometría no puede ser desechada totalmente aunque no parece ser muy sólida.

Nosotros, sin embargo, queremos presentar un modelo nuevo para explicar las agrupaciones de partículas. Este será discutido en la siguiente sección.

3.6. Las dislocaciones y los agrupamientos de partículas.

Un punto que no se ha analizado hasta el presente es el papel de las dislocaciones en la producción de agrupaciones de partículas. Como ya se discutió, las dislocaciones de borde en cristales iónicos, poseen un exceso de carga negativa en ellas. Esto provoca que se cree a su alrededor una nube de carga positiva. Las características de esta nube han sido apuntadas teóricamente por varios autores: Lifshitz et al. (32), Eshelby et al. (2), Kosevich et al. (33), Krivoglaz (35) y Koehler et al. (38). El trabajo experimental ha sido realizado por Yoshi-Yama et al. (41) y otros (42, 43). Las dislocaciones de borde presentan como es bien sabido una región alrededor de ellas llamado núcleo (core), en la cual no es válida la ley de Hooke. Esto hace que las ecuaciones de la capa dipolar sean diferentes que para el caso de las superficies. La línea de la dislocación está cargada negativamente y queda rodeada por una nube de carga cilíndrica. En este caso el radio de Debye-Huckel χ^{-1} no representa el radio de la

nube cilíndrica. Yoshi-Yama et al. han encontrado que el diámetro de la nube de carga (d) cilíndrica, puede expresarse en términos de la concentración de impurezas divalentes (c) por medio de la expresión:

$$d = 2r_0 \left\{ 1 + \frac{1}{\chi c^{-1/2} + 2} \left(\frac{E_+}{kT} + 2 \ln c \right) \right\}$$

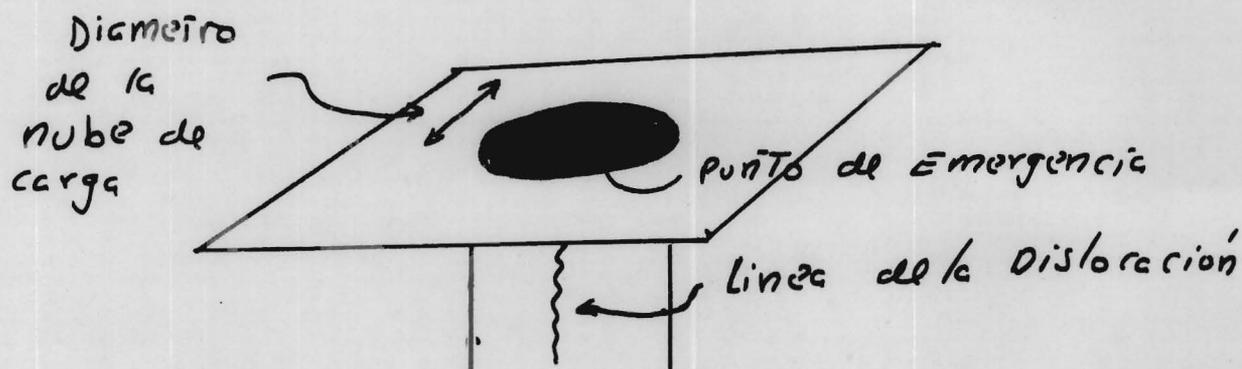
donde r_0 es el radio del núcleo de la dislocación y E_+ es la energía libre de formación de una vacancia catiónica. Es importante notar que c es la concentración promedio de impurezas que están libres o que están asociadas con una vacancia. En esta concentración no se toman en cuenta otros estados de las impurezas.

Tomando los valores $E_+ = 0.66 \text{ (ev)}$, $c = 10^{-4}$,
 $T = 500 \text{ }^\circ\text{K}$ (temperatura de la decoración), $r_0 = 10 \text{ \AA}$

(2 veces el parámetro de la red y calculando χ de acuerdo con la fórmula de la sección 1.1 con los datos experimentales para las concentraciones de vacancias dados por Etzel y Maurer (34), obtenemos para d el valor de 50 \AA . Este cálculo resulta sin embargo muy conservador pues no estamos tomando en cuenta que -- existen procesos que eventualmente reducen la concentración de impurezas que contribuyen a la capa de Debye. Ejemplos de tales procesos son los precipitados de impurezas, agregados de complejos de vacancias e impurezas y aun oxidación de impurezas difundidas hacia la superficie. Esto da entonces como resultado que la concentración puede ser menor que 10^{-4} , digamos 10^{-5} o 10^{-6} .

Con estos valores para c obtenemos para el diámetro 110 y 400 Å respectivamente. Esperaríamos entonces que las impurezas estén formando una nube cuyo diámetro varía entre 50 - 400 Å. Aunque este es un cálculo aproximado, porque no conocemos el valor exacto de c , nos da una idea de los diámetros de la nube de carga.

Las dislocaciones de borde intersectan la superficie produciendo una situación como la mostrada en la figura:



Es posible que las agrupaciones de partículas decorantes sean debidas a nucleaciones en impurezas pertenecientes a la nube de carga que rodea a una dislocación. Los diámetros esperados para la nube, coinciden a primer orden con los diámetros de las agrupaciones de partículas mostradas en la figura 31. Cada nube tiene una configuración de carga distinta y ésto daría por resultado diferentes formas en las agrupaciones. La forma resultante sería la de mínima energía configuracional de la agrupación.

La densidad de partículas decorantes en las agrupaciones es del orden de 10^{12} partículas/cm².

Cabe mencionar que aun en las agrupaciones que se encuentran fuera de los cúmulos, dominios y ríos, la densidad de partículas es 10^{12} partículas/cm². Esto constituye un apoyo a la idea expuesta sobre el origen de las agrupaciones.

Se midió experimentalmente la densidad de dislocaciones en la superficie de los cristales usados en nuestros experimentos. Para esto se utilizó el método usual de ataque químico con el reactivo de Morán (alcohol etílico al 98 % saturado con HgCl₂). La superficie atacada se observó al microscopio óptico de reflexión. Las densidades encontradas en todos los casos fueron del orden de 10^8 dislocaciones por cm². Esta densidad es del mismo orden que las densidades observadas para las distintas agrupaciones de partículas (ver la sección 3.5). Este resultado apoya la idea de la asociación de grupos de partículas con puntos de emergencia de dislocaciones.

Por otra parte este modelo explicaría por qué las agrupaciones se presentan dentro y fuera de los cúmulos, dominios y ríos, dado que, las dislocaciones intersectan a la superficie en todos los puntos. La idea propuesta no contradice las ideas de Distler et al., sino mas bien, las completa. En su modelo de centros complejos, ellos no pueden explicar, entre otras cosas, por qué las partículas se agrupan unas veces si y otras no. En nuestro modelo, las partículas no agrupadas serían las correspondientes a núcleos de oro formados en impurezas no asociadas a dislocaciones.

Las partículas agrupadas serían las producidas en impurezas asociadas con dislocaciones.

Debemos mencionar sin embargo, que no consideramos a nuestro modelo suficientemente probado. Se hace necesaria una mayor experimentación sobre la naturaleza y composición de estos centros complejos.

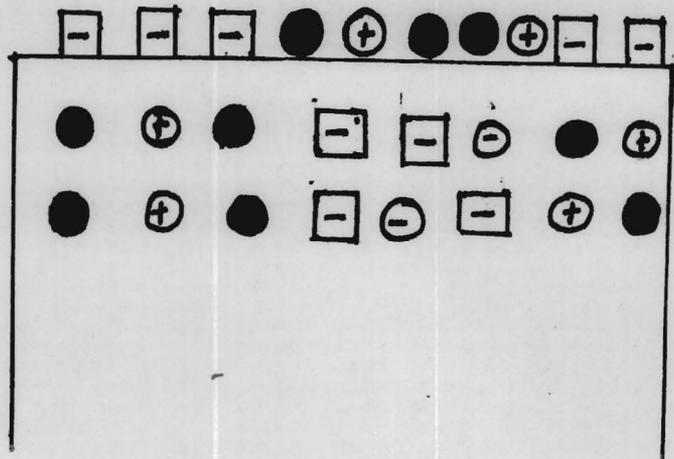
3.7. Discusión final.

Una conclusión importante del presente trabajo, es que las impurezas divalentes en cristales iónicos, introducen una estructura eléctrica compleja sobre la superficie. El efecto principal de las impurezas sobre una superficie es el de producir regiones de carga positiva. Dichas regiones aumentan en tamaño con la temperatura debido al fenómeno de difusión hacia la superficie.

El hecho de que la superficie posea regiones de carga positiva y regiones de carga negativa tiene fuertes consecuencias sobre la estructura de la capa de Debye. Las teorías sobre la capa dipolar (1, 2, 3, 32, 35, 38-40) coinciden en apuntar que tanto la superficie como la carga espacial poseen cargas de un solo signo. Experimentalmente hemos encontrado que no es posible seguir el modelo dipolar simple para la estructura de la capa de Debye. Otro punto que la teoría no puede explicar es la presencia de impurezas en la superficie. En particular Kliever y Koehler (39) concluyen que a ninguna temperatura las impurezas pueden estar en la su-

perficie. A temperaturas del orden de $500\text{ }^{\circ}\text{K}$, de acuerdo con esta teoría, las impurezas deben estar formando parte de la carga espacial. A altas temperaturas la teoría predice migración de las impurezas hacia dentro del cristal. Esto último también está en contra de nuestros resultados, puesto que se detecta difusión hacia la superficie y no hacia el volumen. Debemos entonces adoptar un modelo de capa con cargas de diferente signo intercaladas entre sí. La forma detallada de la capa de Debye no está aún completamente - definida. Esencialmente depende de la profundidad de los cúmulos y dominios observados. Para ejemplificar este problema consideremos un cúmulo circular del tipo de los mencionados en las superficies de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$. Habría dos posibilidades: la primera es que el cúmulo fuese exclusivamente superficial y que no penetrara en el volumen y la segunda que el cúmulo fuese un cilindro que penetrase en el volumen del sólido una longitud equivalente a varias distancias interatómicas. Estas dos posibilidades darían origen a dos tipos distintos de capa de Debye. En el primer caso, la estructura sería algo como lo siguiente:

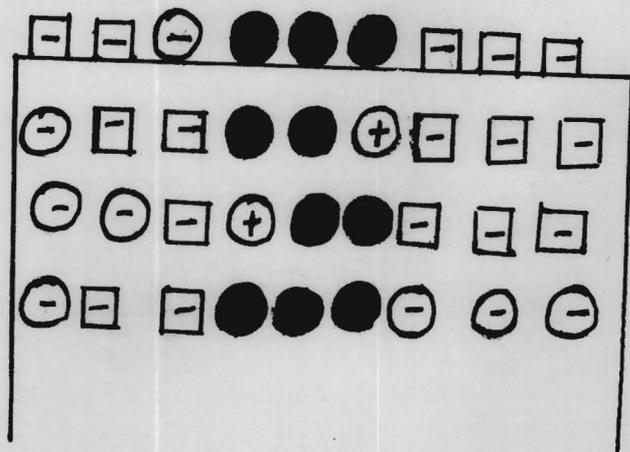
- = Vacancias
- = Iones de la red
- = Impurezas divalentes



Es decir, debajo de cada área de carga positiva sobre la superficie se generaría una área de carga negativa y viceversa. A este proceso contribuirían todo tipo de defectos cargados: impurezas divalentes, vacancias positivas, vacancias negativas, complejos de vacancias, complejos de impurezas, etc.

En el segundo caso, la capa de Debye sería del siguiente tipo:

- = Vacancias
- = Impurezas divalentes
- = Iones de red



En ambos casos, habría dos diferentes tipos de carga en las regiones interiores de la capa de Debye produciéndose interfases entre los dos tipos de carga. Debemos notar que cada impureza introduce un tipo distinto de estructura en la capa de Debye. Dicha estructura se modifica con el tratamiento térmico de la muestra. - Así por ejemplo, para el $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ antes del calentamiento en aire se tiene una de las dos situaciones mencionadas arriba. Al calentar el cristal se produce la difusión hacia la superficie de las impurezas divalentes generándose entonces dominios sobre ésta. En este caso las áreas positivas pueden ocupar desde el 40 hasta el 70 % de la superficie.

Distler et al. (7), estudiando el $\text{NaCl}:\text{Pb}^{++}$ (en 0.1 % en peso), encuentra cúmulos del mismo tipo de los encontrados por nosotros para $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$. Las características cuantitativas de los cúmulos son muy similares a los del $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ reportados en este trabajo. Usando los resultados de Distler y los nuestros podemos establecer el siguiente diagrama para las impurezas:

$\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$	cúmulos, dominios y ríos
$\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$	dominios
$\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$	cúmulos y ríos
$\text{NaCl}:\text{Pb}^{++}$	cúmulos.

Debemos aclarar sin embargo, que no es posible comparar directamente los resultados de Distler y su grupo con los nuestros

debido a la diferencia de concentraciones de las impurezas en el cristal. Así por ejemplo, en el $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ se introduce desde el principio una fuerte diferencia en las cargas de la superficie, dando origen a estructuras como las de la figura 1. Distler no encuentra esta diferencia para el $\text{NaCl}:\text{Pb}^{++}$. Es posible pensar, que la diferencia entre las dos impurezas se deba a su concentración.

Creemos que este estudio ha resultado muy fructífero a manera de un primer estudio experimental de la estructura de la capa de Debye de un cristal iónico que contiene impurezas divalentes. Por otra parte, se han obtenido nuevos datos sobre la distribución de impurezas en superficies de cristales iónicos. La puerta ha quedado abierta para nuevas investigaciones en esta dirección. La aplicación de la microscopía de barrido a este problema puede arrojar nuevos e importantes datos acerca de la profundidad que alcanzan dentro del cristal los cúmulos y los dominios. La aplicación de la técnica de decoración eléctrica introducida por Distler et al. (36) creemos dará también nuevos datos al problema. Asimismo, la decoración con oro no está agotada toavía. Será particularmente importante en el estudio de otras -impurezas divalentes en cristales iónicos. Un siguiente paso experimental consistiría en atacar el problema de los cristales semiconductores en los cuales las impurezas juegan un papel primordial.

REFERENCIAS

- 1.- K. Lehovec - Jour. Chem. Phys. Vol. 21, 1123, (1953).
- 2.- J.D. Eshelby, C.W. Newey y P.L. Pratt - Phil. Mag. 2, 75, (1958).
- 3.- I.M. Lifshits y Y.E. Goguzin - Sov. Phys. Sol. State. Vol. 7, 44, (1965).
- 4.- G.I. Distler, V.N. Lebedeva y V.V. Moskvina - Jour. of Crys. Growth 9, 98, (1971).
- 5.- G.I. Distler, V.N. Lebedeva, V.V. Moskvina y E.I. Kortukova - Sov. Phys. Solid State. Vol. 11, 1931, (1970).
- 6.- M.José Yacamán y E. Pedrero Nieto - Jour. of Crys. Growth. 7, 259, (1970).
- 7.- M.José Yacamán - Rev. Mex. Phys. 20, 91, (1971).
- 8.- M.José Yacamán - Trabajo enviado a Physica Statu Solidi.
- 9.- G.A. Bassett - Phil. Mag. 3, 1042, (1958).
- 10.- H. Betghe - Surf. Sci. 3, 33, (1964).
- 11.- H. Betghe - Proc. Inter. Conf. en Crys. Growth. Boston, (1966), p. 263.
- 12.- H. Betghe - Phys. Statu. Sol. 2, 3, (1962); 775, (1962).
- 13.- V.M. Kosevich, L.S. Palatnik y A.A. Sokol - Sov. Phys. Doklady. 13, 478, (1968).
- 14.- M.José Yacamán y G. Torres - Jour. Crys. Growth, 6, 195, (1970).
- 15.- M.José Yacamán y G. Torres - Rev. Mex. Fís. Vol. XVIII, 347, (1969).
- 16.- G.I. Distler y V.P. Vlasov - Sov. Phys. Crystallogr., 14, 747, (1970).
- 17.- G.I. Distler - Kristall und Technik, 5, 73, (1970).
- 18.- G.I. Distler, V.N. Lebedeva, V.V. Moskvina - Sov. Phys. Crystallogr., Vol. 14, 559, (1970).

- 19.- V.I. Trofimov y V.M. Lukganovich - Sov. Phys. Sol. State. 10, 1487, (1968).
- 20.- G.I. Distler, V.N. Lebedeva, V.V. Movskin y E.I. Korkutova - Sov. Phys. Crystallogr., 15, 910, (1971).
- 21.- V.M. Kosevich, L.S. Palatnik, A.A. Sokol y P.P. Arkhipov - Sov. Phys. Doklady, 13, 484, (1968).
- 22.- A.A. Chernov y L.I. Trusov - Sov. Phys. Crystallogr., 14, 172, (1969).
- 23.- G.A. Bassett - Comunicación Privada.
- 24.- A.A. Sokol y V.M. Kosevich - Sov. Phys. Crystallogr., 14, 438, (1969).
- 25.- G.I. Distler - Jour. Crys. Growth, 2, 175, (1968).
- 26.- M.I. Kornfel'd - Sov. Phys. Solid State, 10, 1904 (1969).
- 27.- G.I. Distler y V.P. Vlasov - Sov. Phys. Crystallogr., 14, 747, (1970).
- 28.- G.I. Distler y V.P. Vlasov - Sov. Phys. Solid State, 11, 1798, (1970).
- 29.- V.P. Vlasov, Yu. M. Gerasimov y G.I. Distler - Sov. Phys. Crystallogr., 15, 289, (1970).
- 30.- S.A. Kobzarova y G.I. Distler - Sov. Phys. Crystallogr., 16, 510, (1971).
- 31.- H. Betge - Proc. of Intern. Conf. on Crys. Growth. Birmingham, (1968).
- 32.- I.M. Lifshitz, A.M. Kosevich y Ya. E. Geguzin - Jour. Phys. Chem. of Sol., 28, 783, (1967).
- 33.- A.M. Kosevich, I.G. Margvelashvili y Z.K. Saralidze - Sov. Phys. Sol. State, 7, 370, (1965).
- 34.- H.W. Etzel y R.J. Maurer - Jour. Chem. Phys., 18, 1003, (1950).
- 35.- M.A. Krivoglaz - Sov. Phys. Sol. State, Vol. 10, 2645, (1969).

- 36.- G.I. Distler, T. Yu. Ts'ung-Hsing, E.M. Aleksandrova - Sov. Phys. Solid State, 9, 2364, (1968).
- 37.- E. Muñoz, C. Rufz Mejía, H. Riveros - Jour. Appl. Phys., 39, 3654, (1968).
- 38.- J.S. Koehler, D. Langreth y B. Von Turkovich - Phys. Rev. 128, 573, (1962).
- 39.- K. L. Kliewer y J.S. Koehler - Phys. Rev. 140, A 1226, (1965).
- 40.- K. L. Kliewer - Phys. Rev., 140, A 1241, (1965).
- 41.- T. Yoshi-Yama, M. Mannani y K. Tanaka - Jour. Phys. Soc. Jap. - 24, 1019, (1968).
- 42.- R. W. Davidge - Phil. Mag. 8, 1369, (1963).
- 43.- D. B. Fischbach y A.S. Nowick - Jour. Phys. Chem. Solids, 5, 302, (1968).
- 44.- D.W. Pashley - Advances in Phys. 5, 173, (1956).
- 45.- J.W. Matthews y E. Grunbaum - Phil. Mag., 11, 1233, (1965).

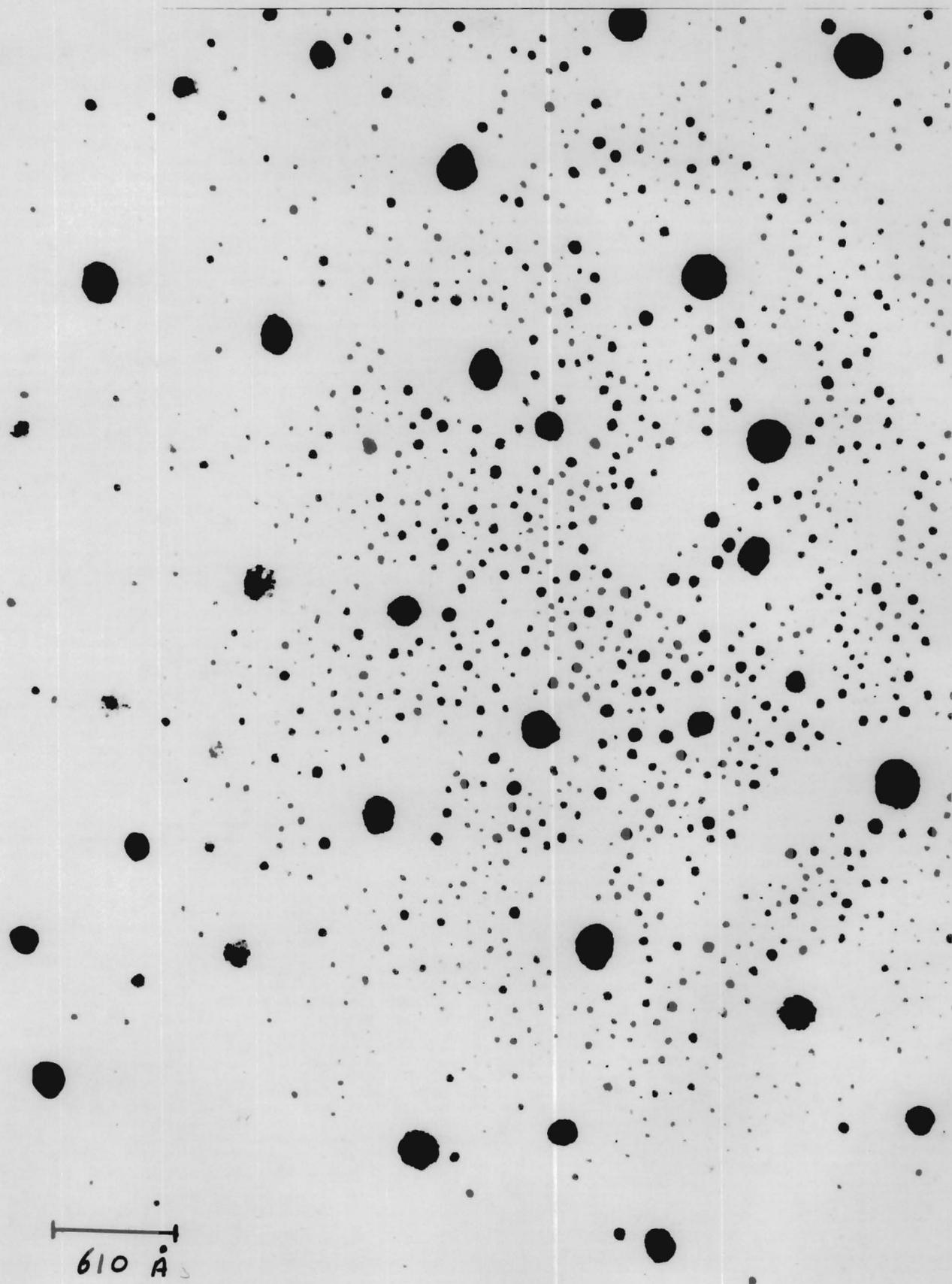


Figura 1. Superficie de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ sin calentamiento previo, decorada con oro a 200°C . (X) 320 000.

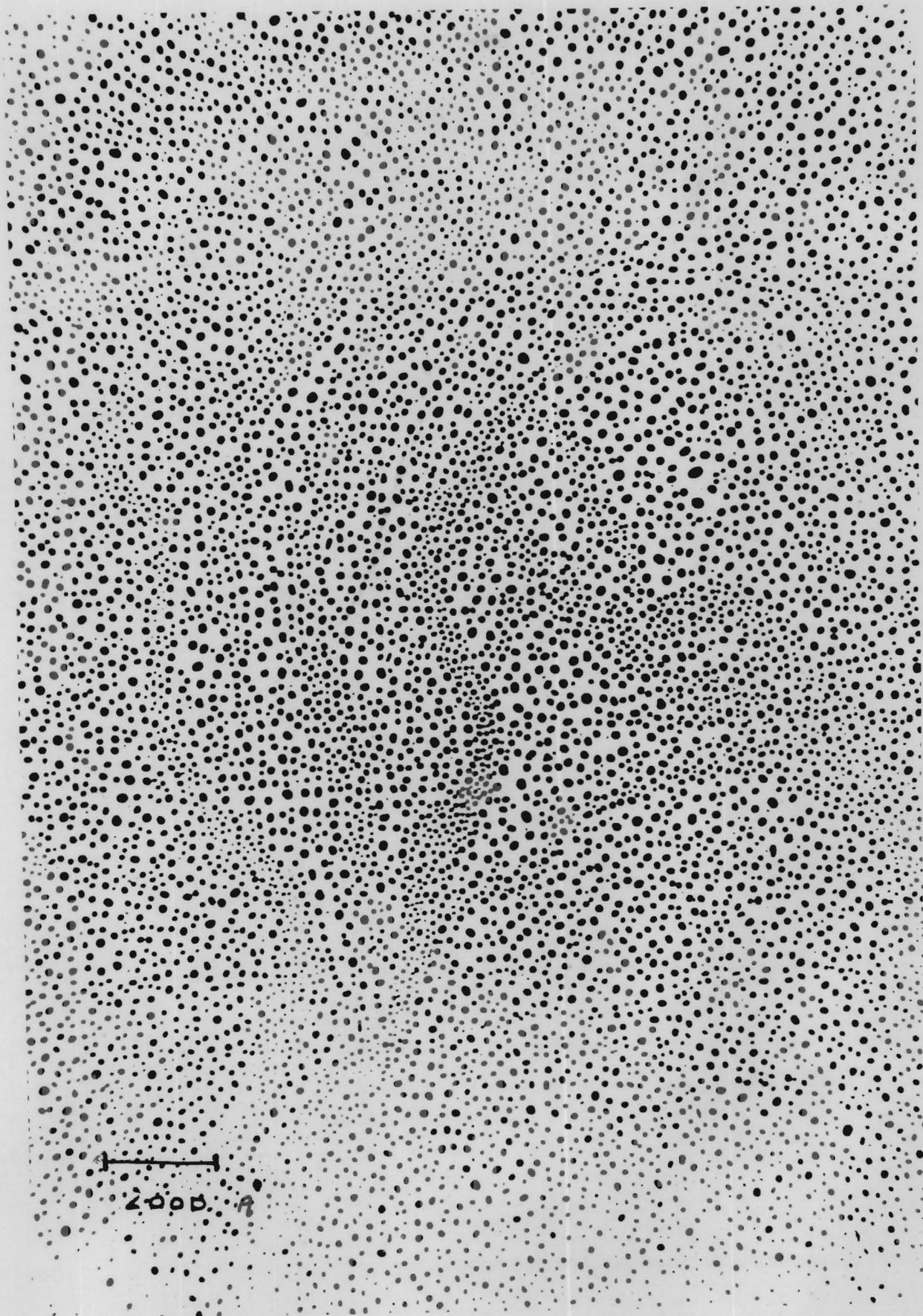


Figura 2. Ríos presentes en superficies de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ sin calentamiento previo. Las figuras son reveladas por el método de decoración con oro. (X) 100 000.

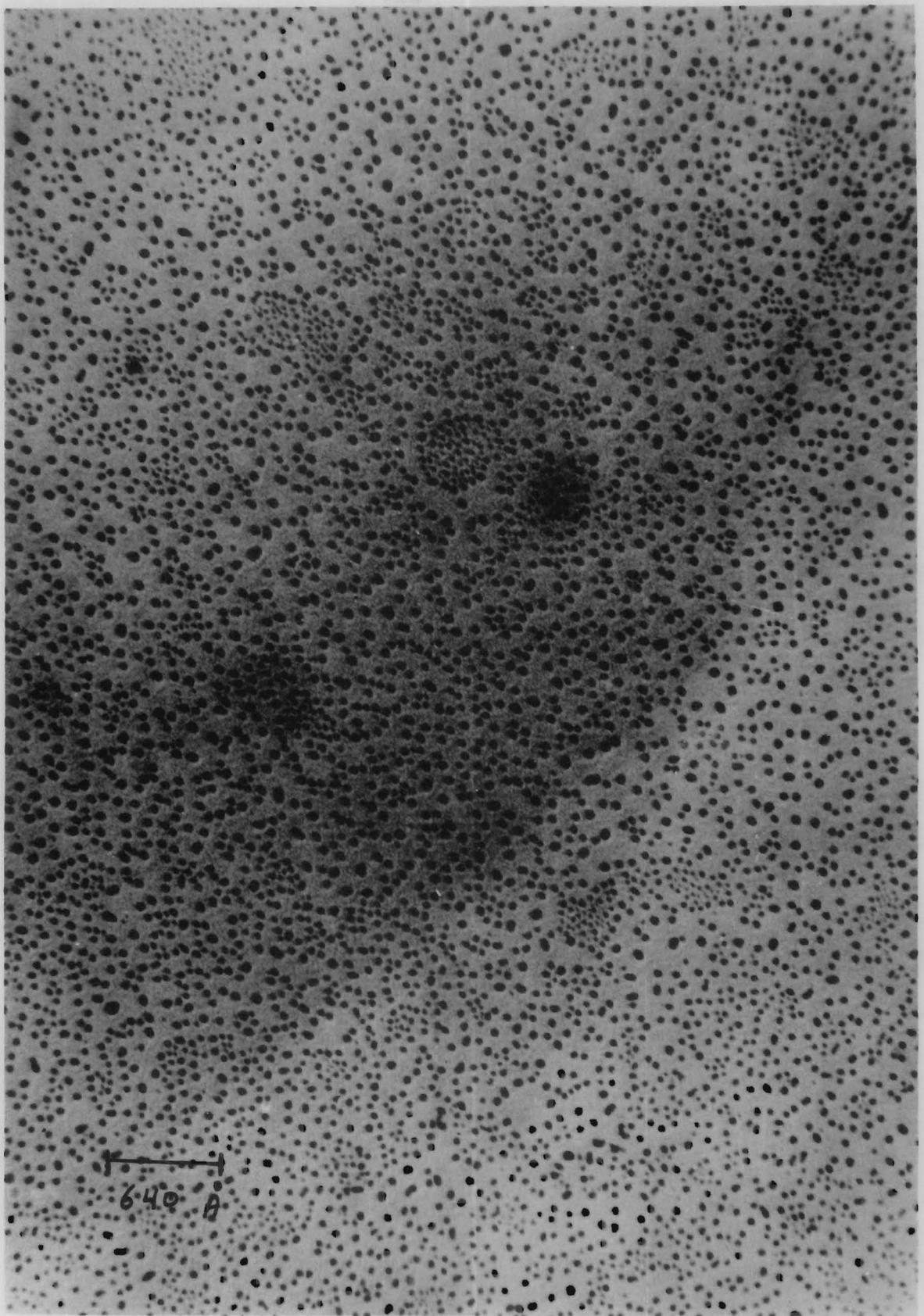


Figura 3. Cúmulos de partículas decorantes producidos en superficies de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ calentadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cuatro horas. (X) 160 000.

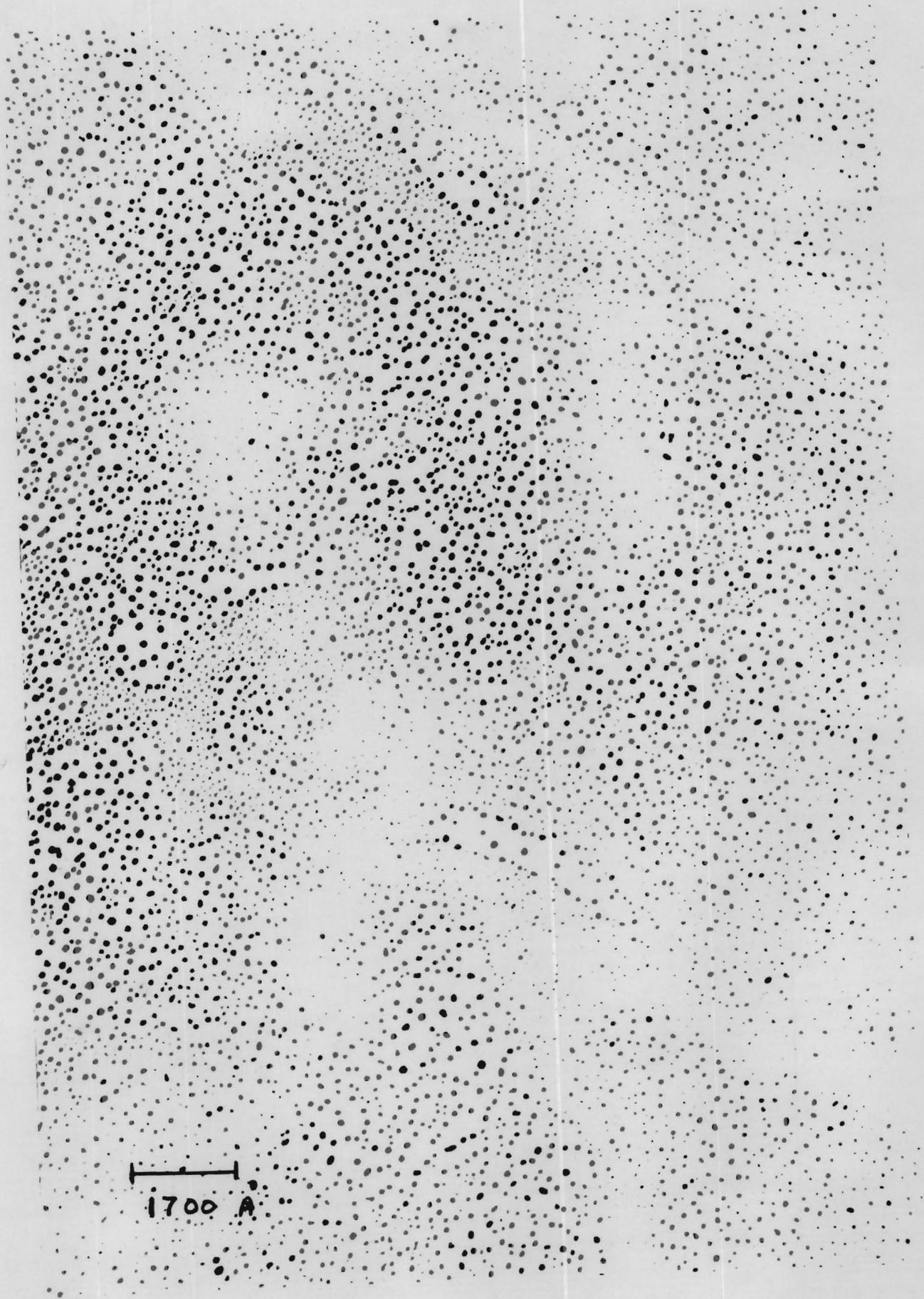


Figura 4. Ríos presentes en superficies de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ calentadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cuatro horas. (X) 120 000.

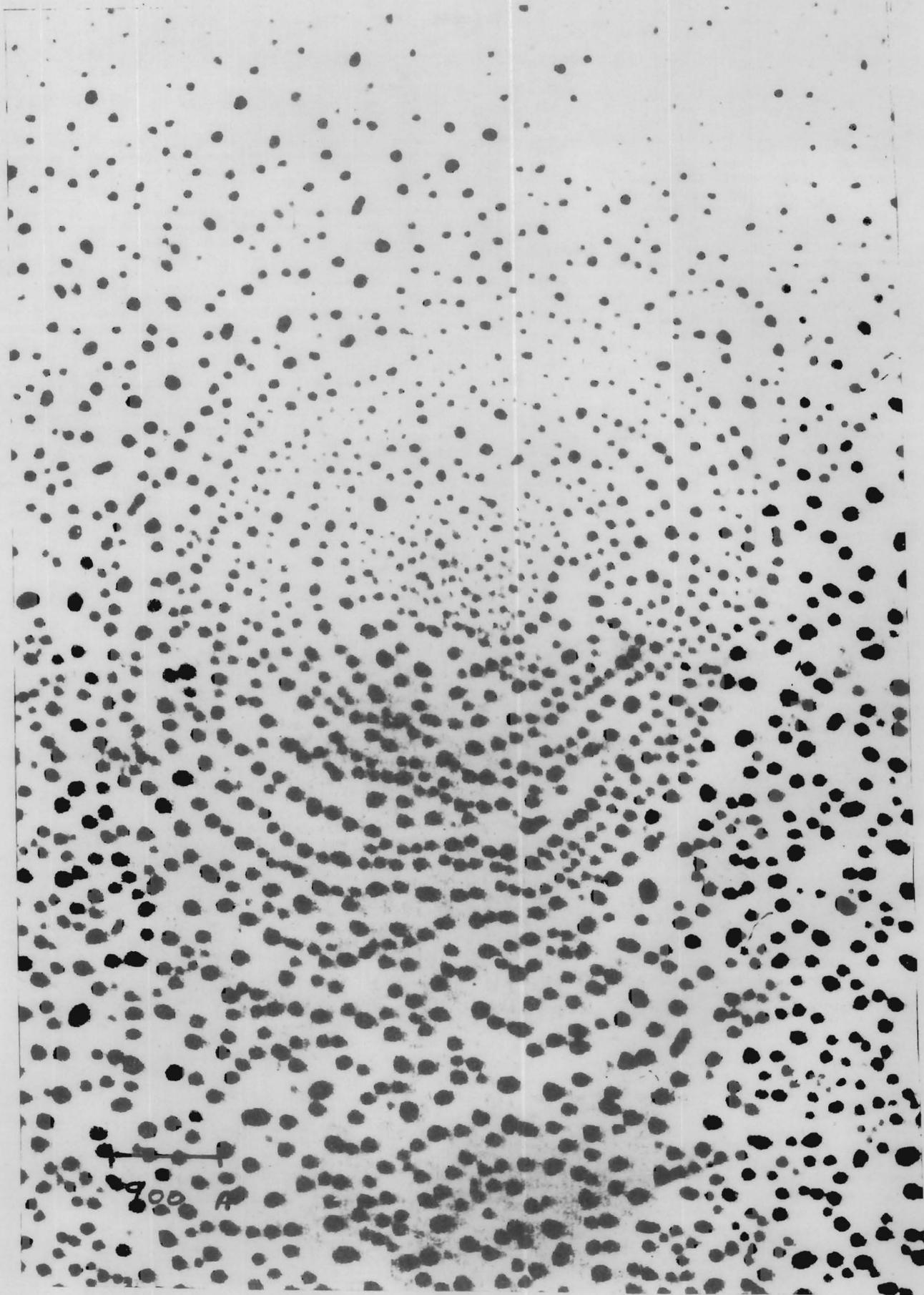


Figura 5. Un cúmulo en una superficie de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ calentada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cuatro horas. (X) 232 000.

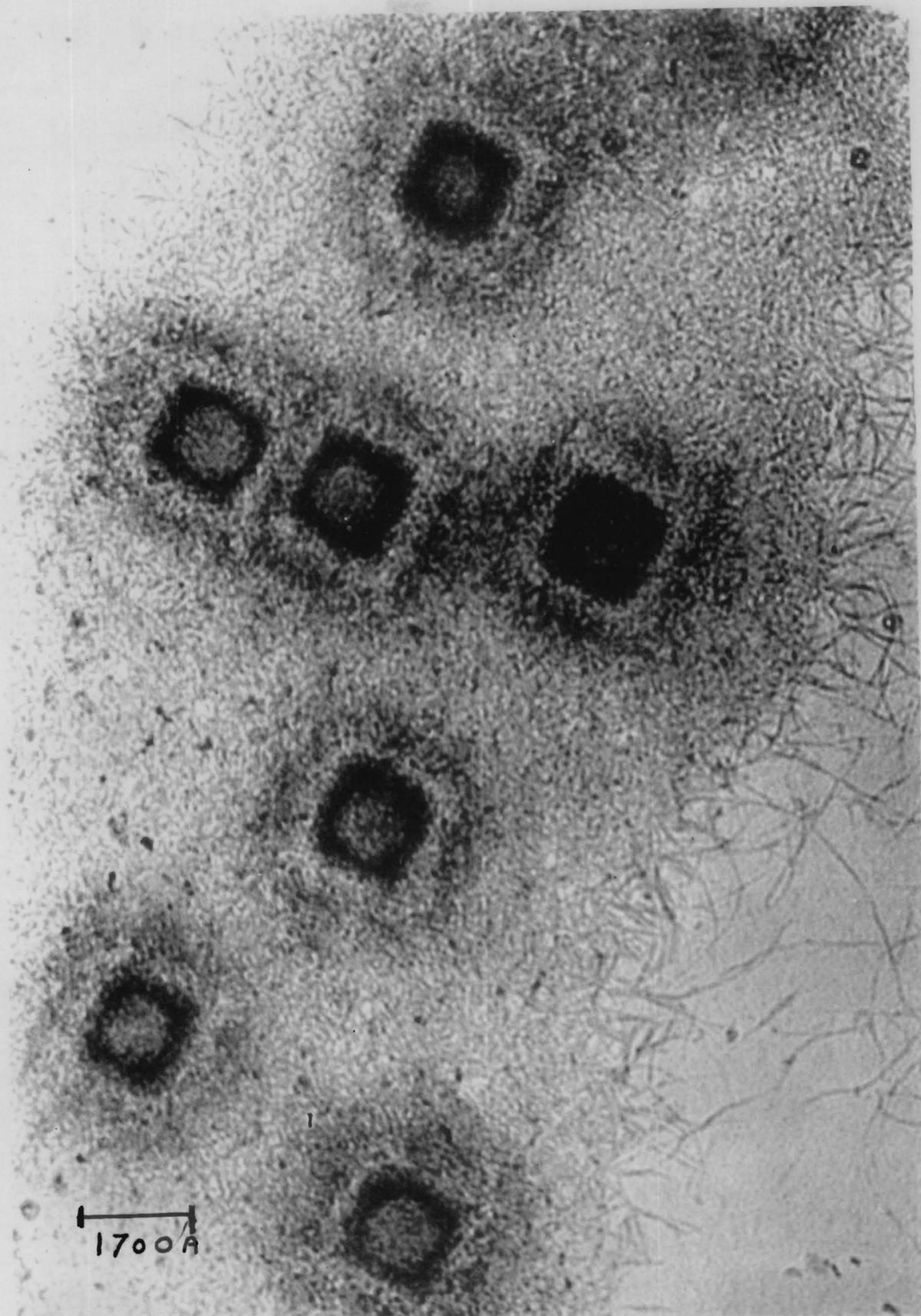


Figura 6. Formaciones de CdO producidas en superficies de - NaCl: Cd⁺⁺ calentadas a 500 °C durante cinco horas. (X) 120 000.

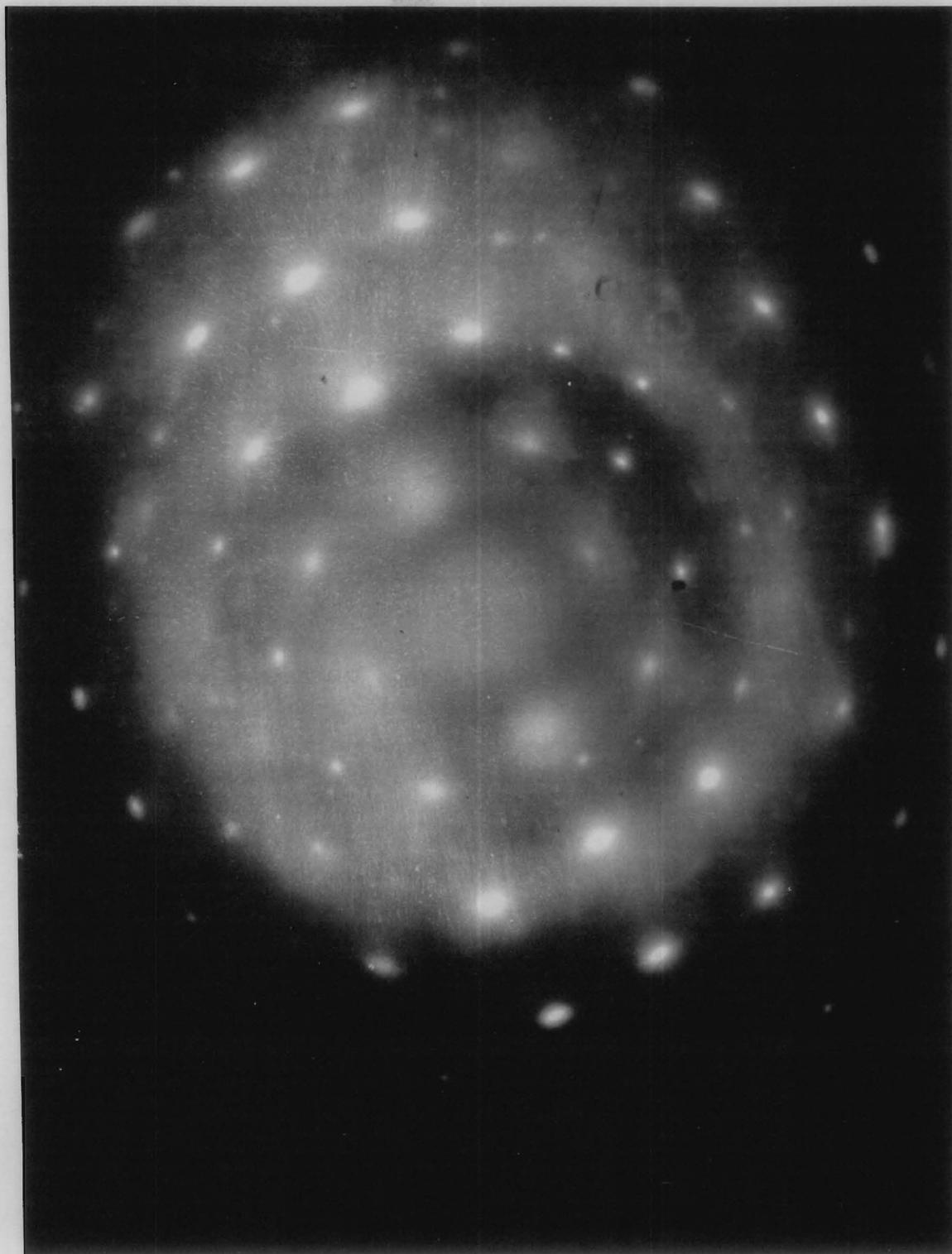


Figura 7. Patrón de difracción de electrones de las formaciones de la figura 6. 80 kv.

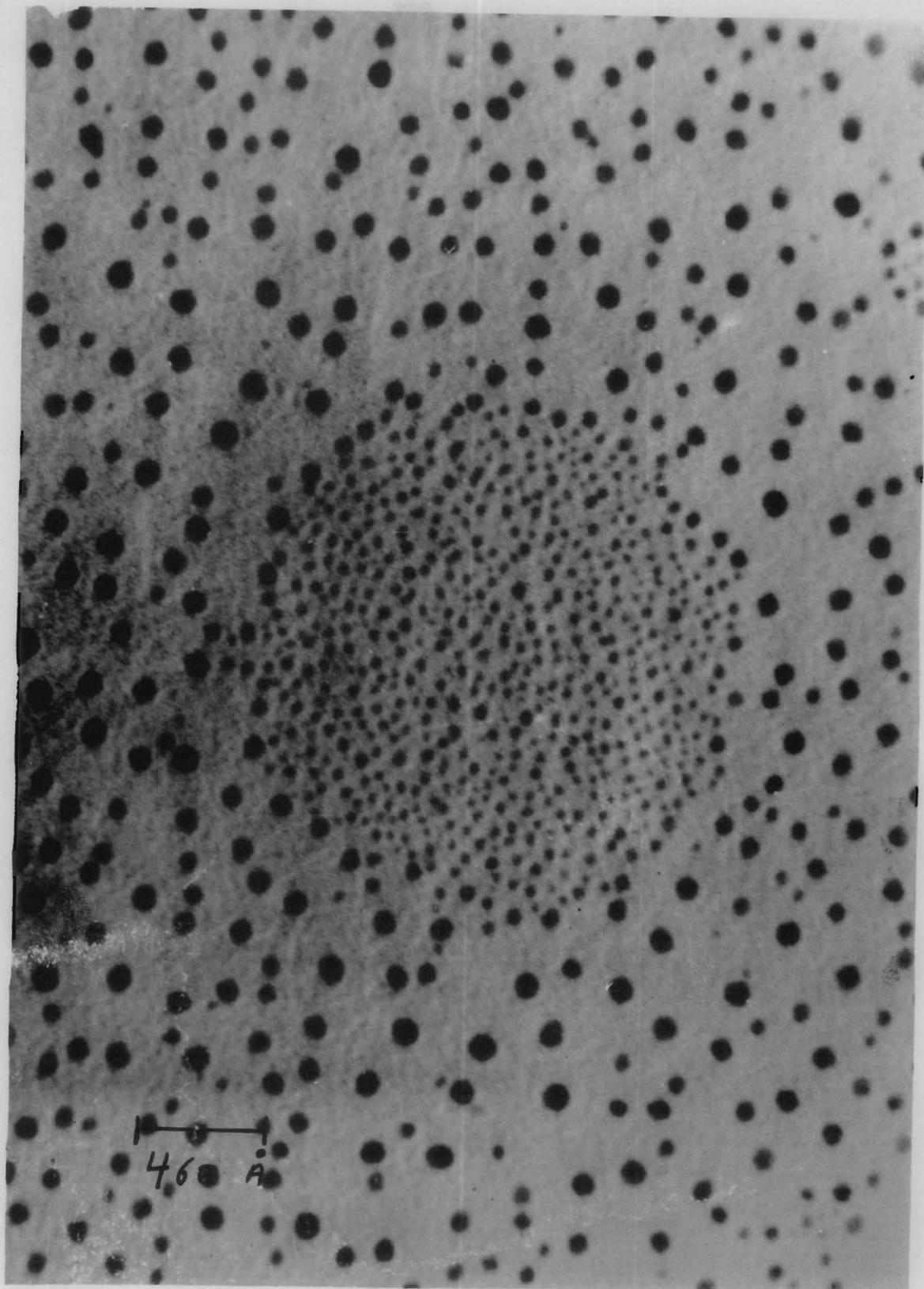


Figura 8. Agrupación de partículas decorantes en superficies de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ sin calentamiento previo. (X) 360 000.

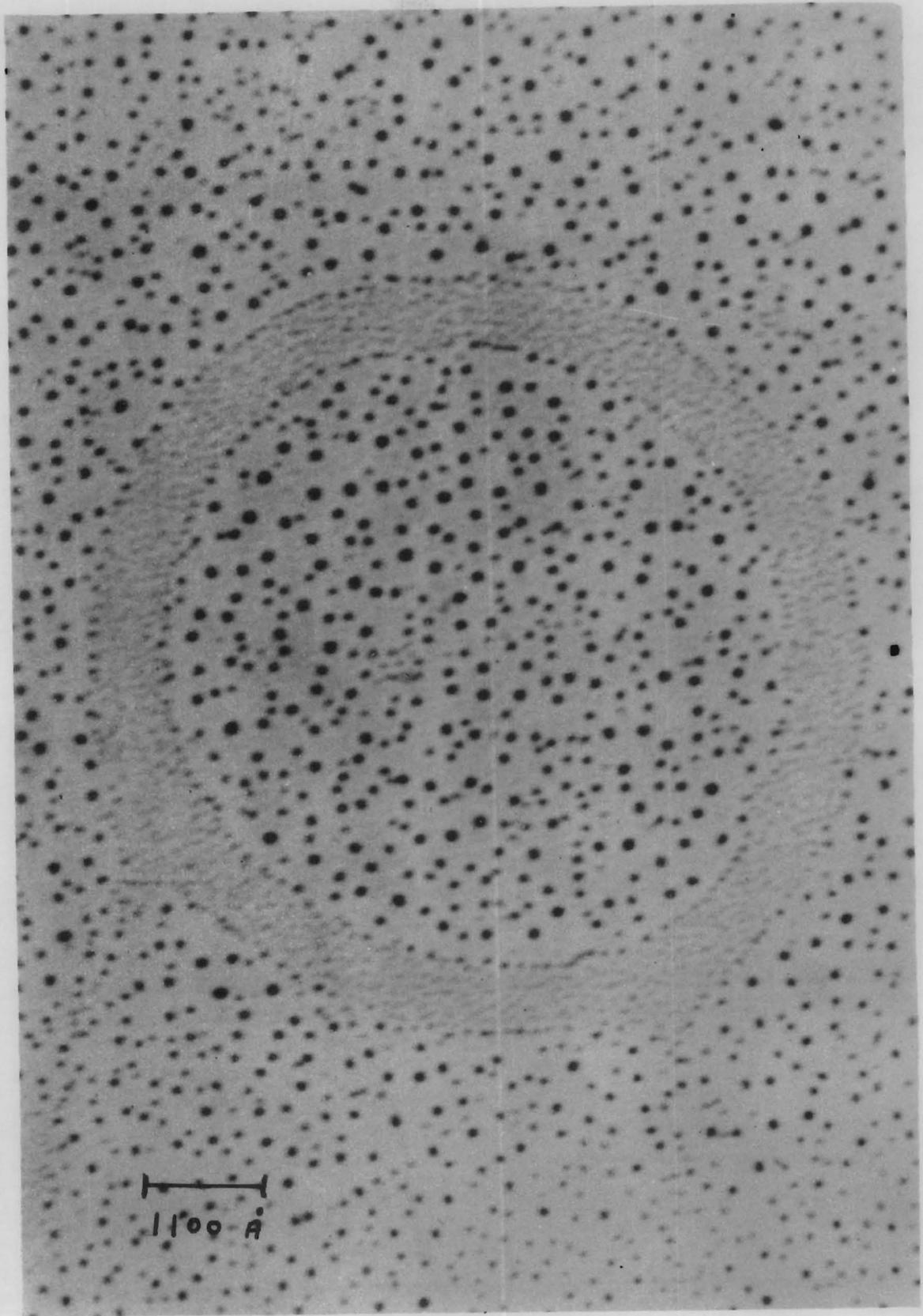


Figura 9. Agrupación de partículas decorantes en superficies de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ sin calentamiento previo. (X) 180 000.

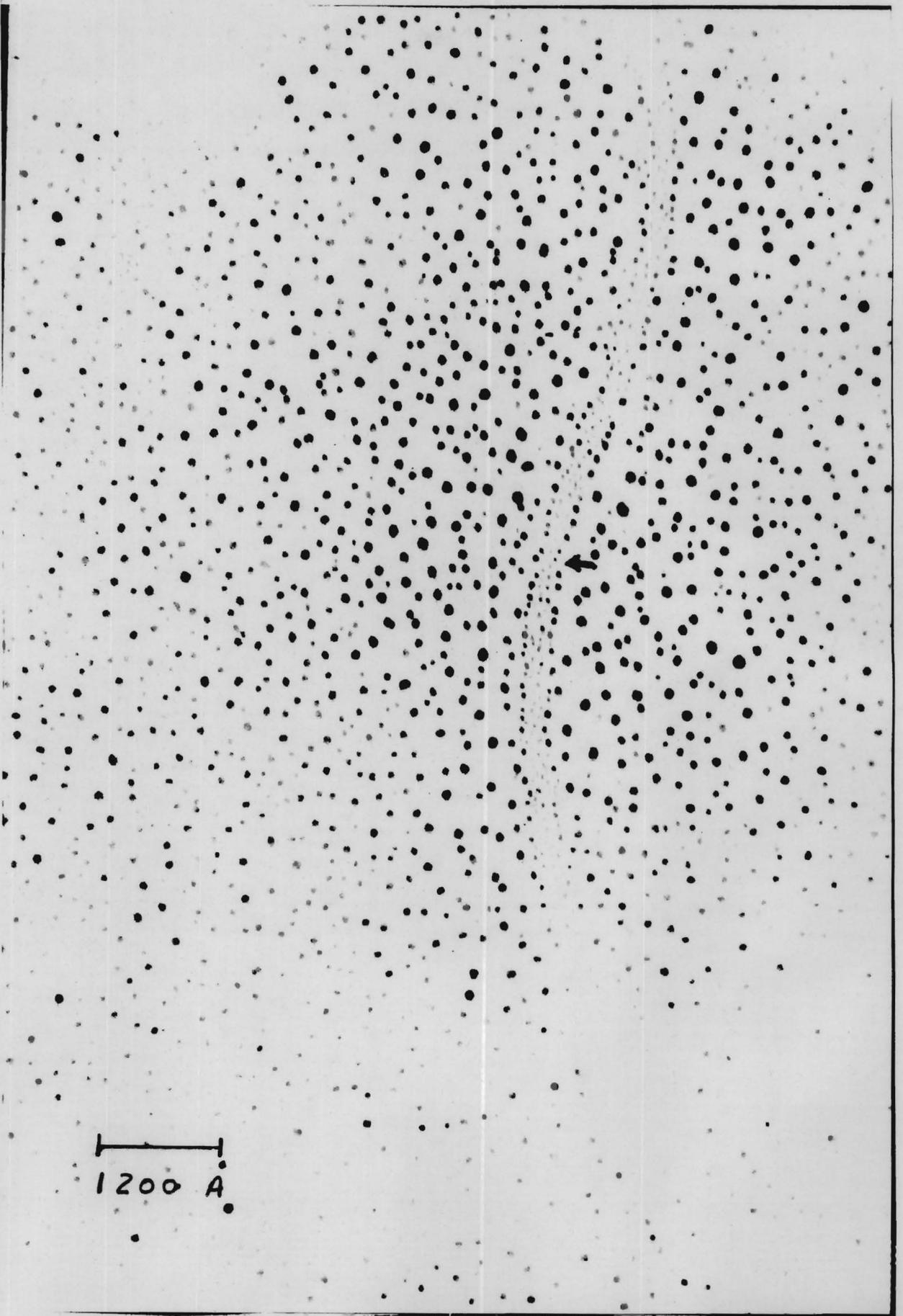


Figura 10. Río de partículas decorantes cruzando una superficie de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ sin calentamiento previo (X) 170 000.

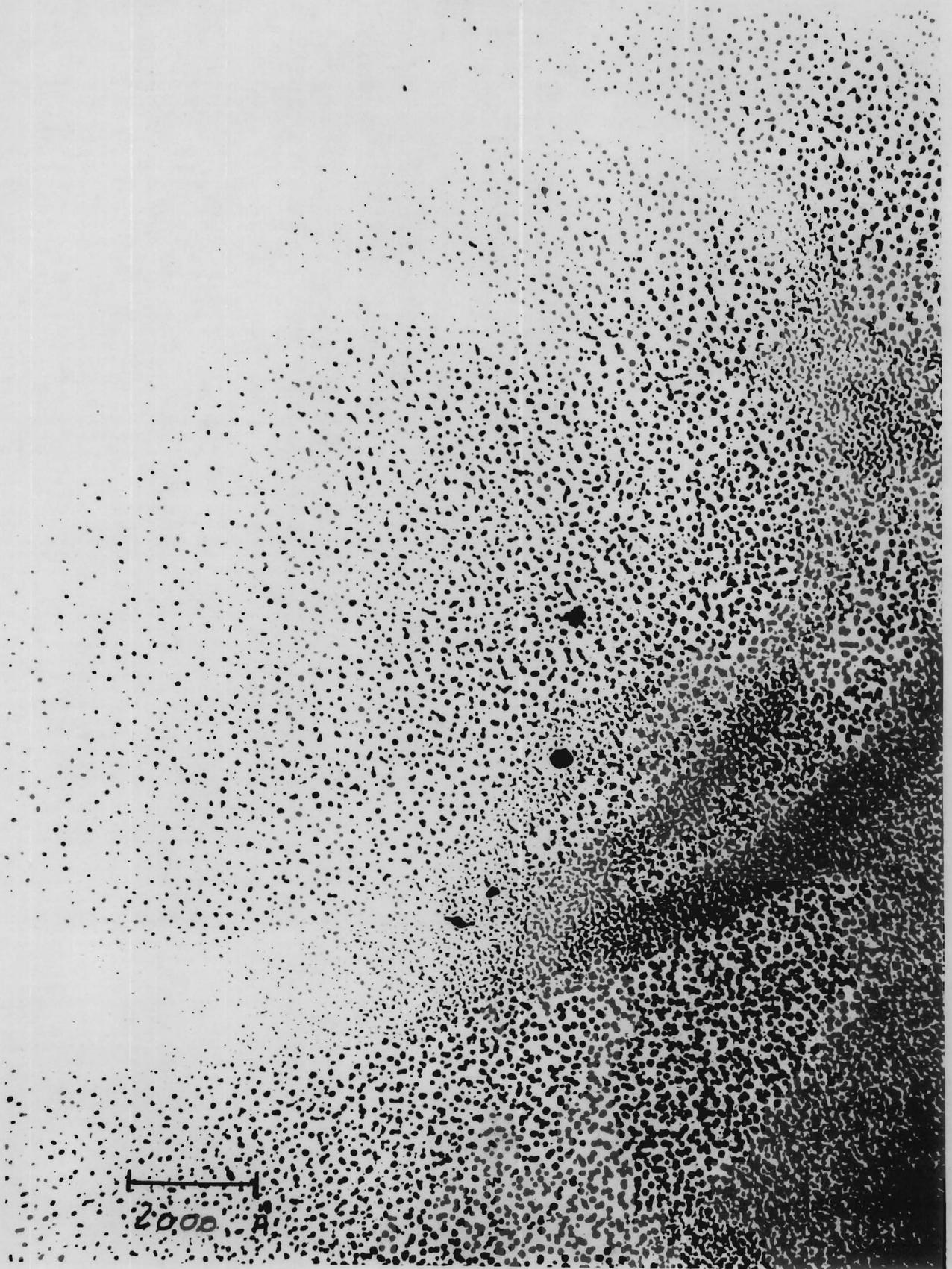


Figura 11. Ríos formados en superficies de NaCl:Ca⁺⁺ sin calentamiento previo. (X) 100 000.

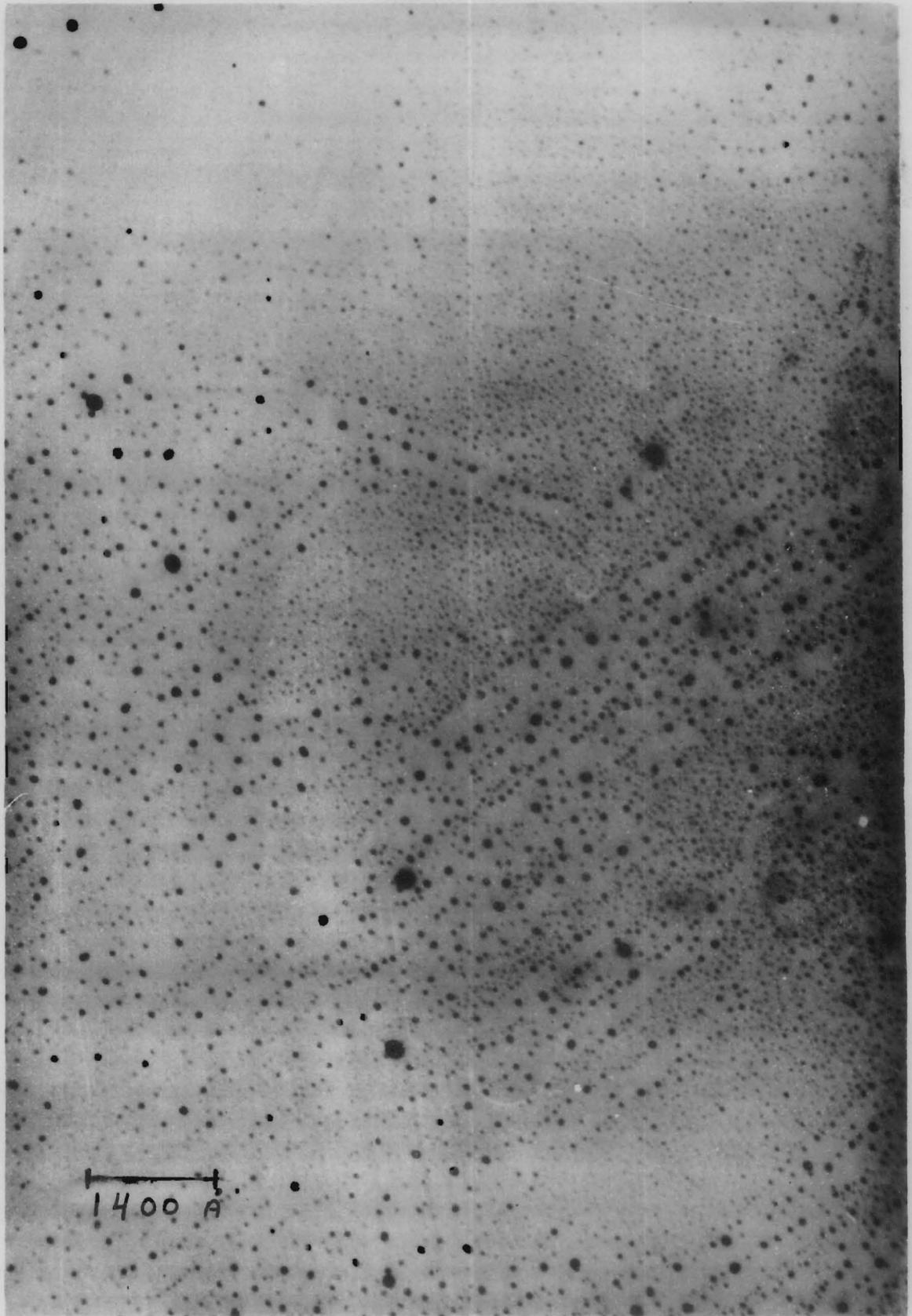


Figura 12. Dominios producidos en superficies de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ - calentadas en aire a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cuatro horas. (X) 140 000.

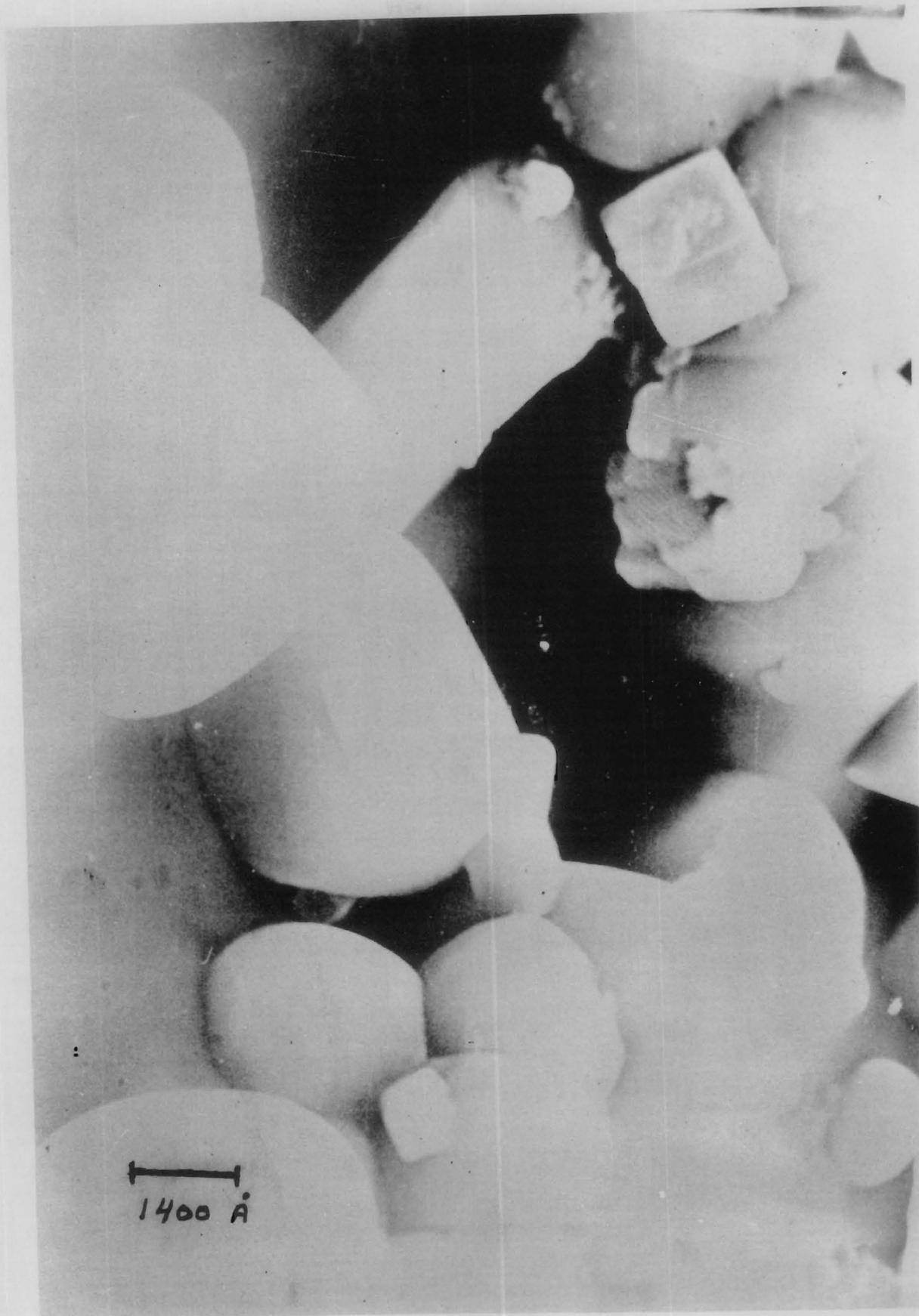


Figura 13. Núcleos de CaO , formados en la superficie de un cristal de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ calentado cinco horas a 500°C . La fotografía se tomó con microscopio electrónico de barrido.

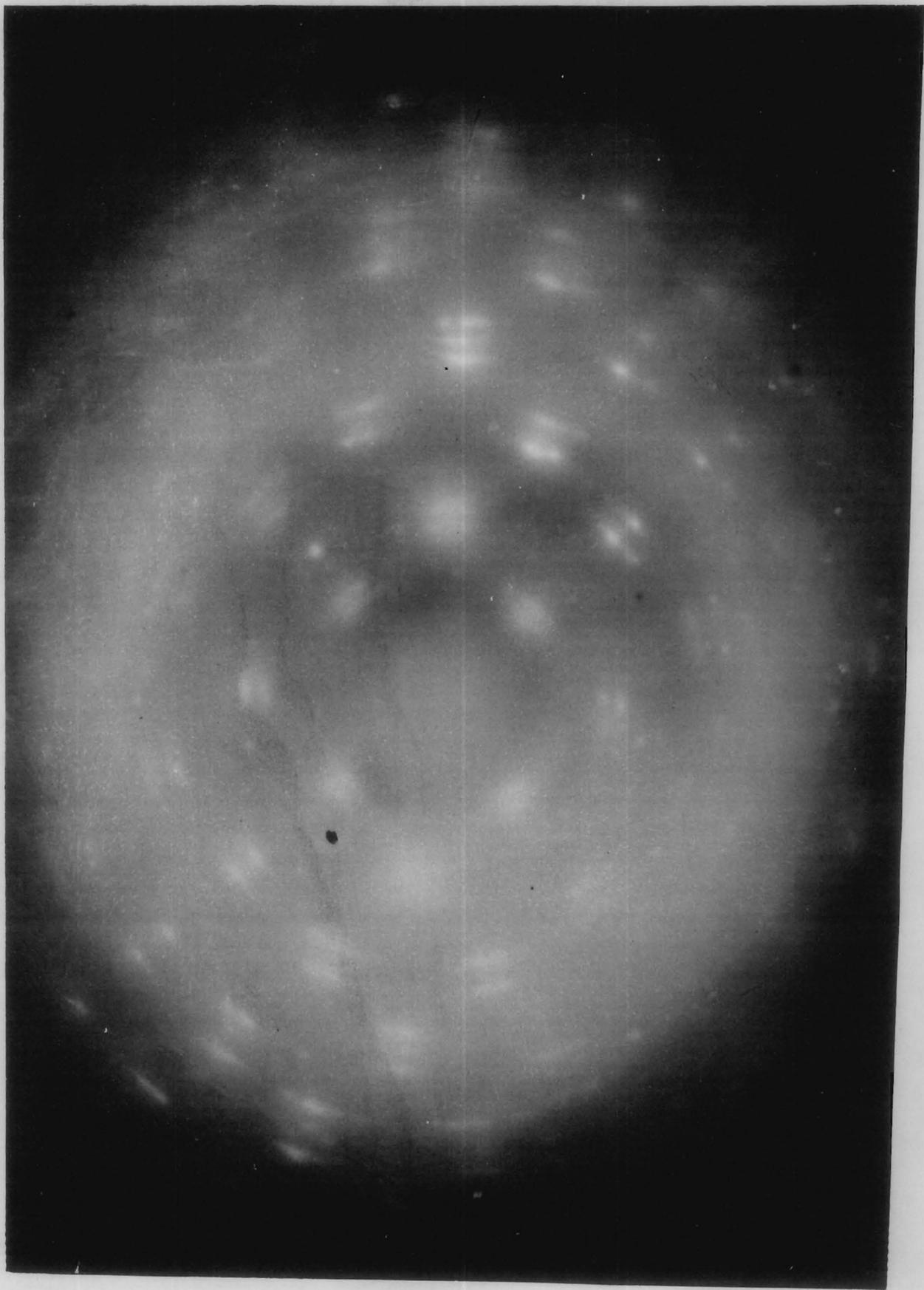


Figura 14. Patrón de difracción de electrones de superficies como las mostradas en la figura 13. 100 kv.

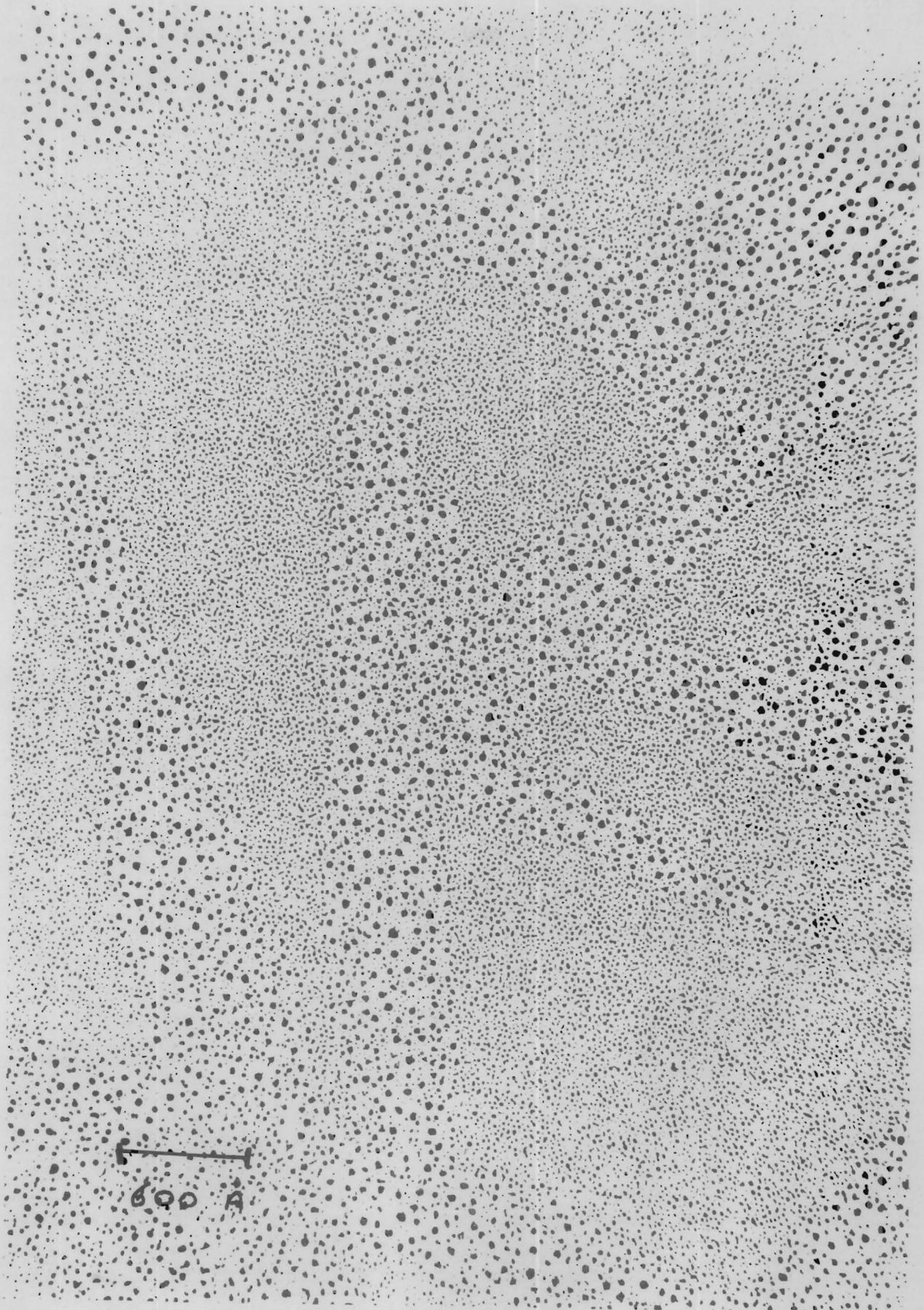


Figura 15. Dominios producidos en superficies de NaCl:Mn^{++} - sin calentamiento previo. (X) 320 000.

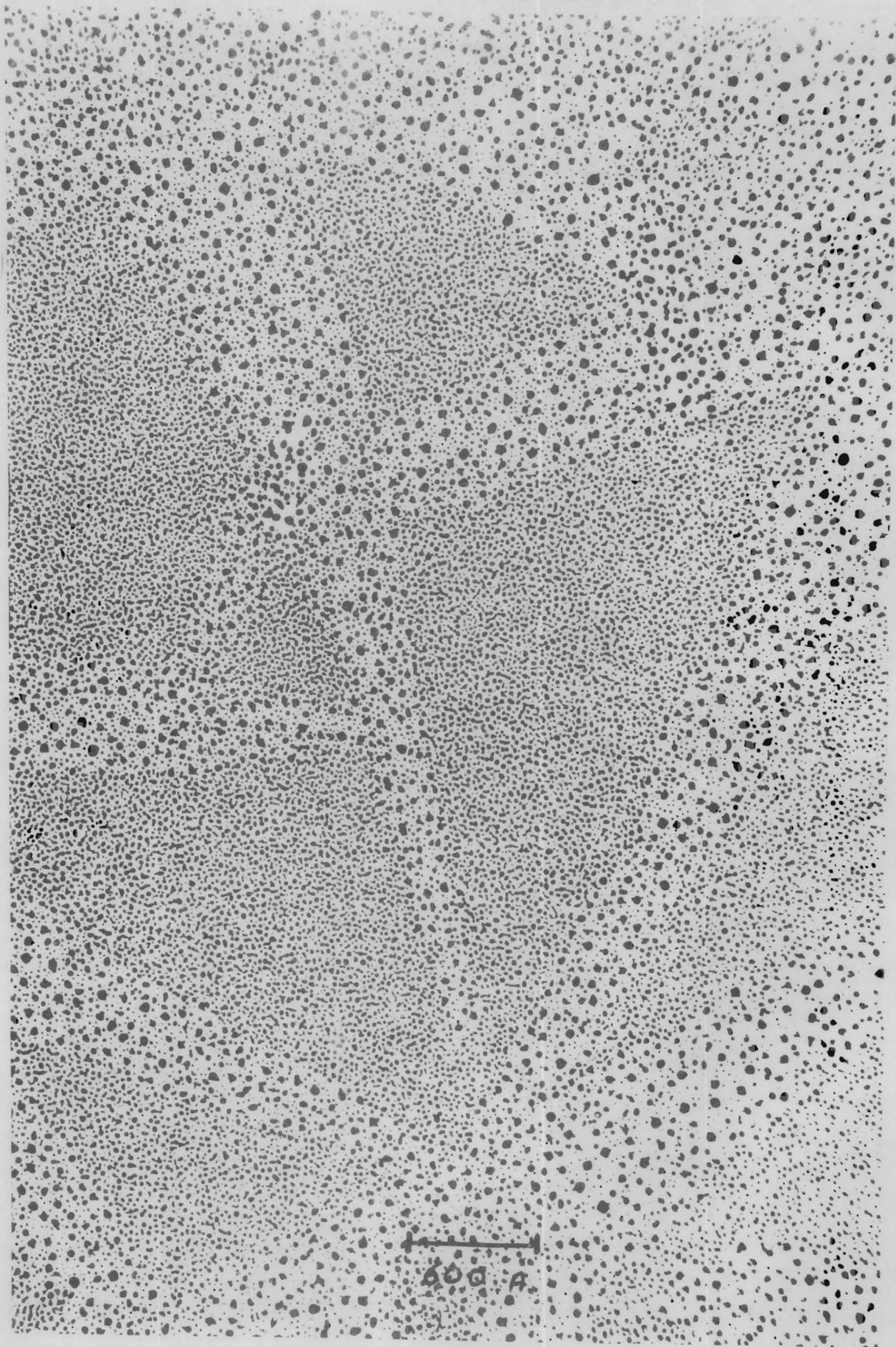


Figura 16. Dominios en superficies de NaCl:Mn^{++} sin calentamiento previo. (X) 320 000.

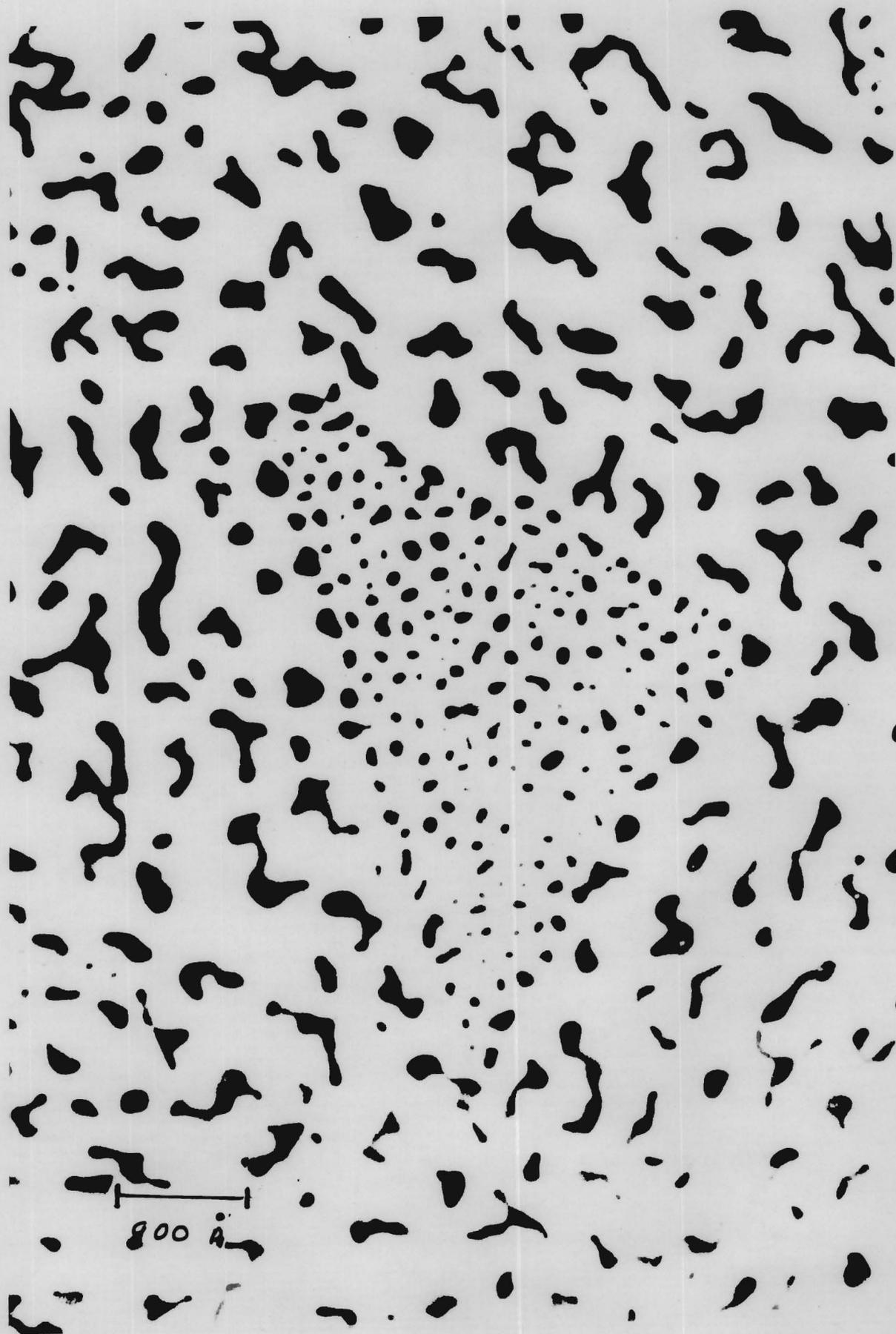


Figura 17. Dominio triangular en una superficie de NaCl:Mn^{++} sin calentamiento previo. El espesor de la capa de oro decorante fue de 25 Å. (X) 210 000.

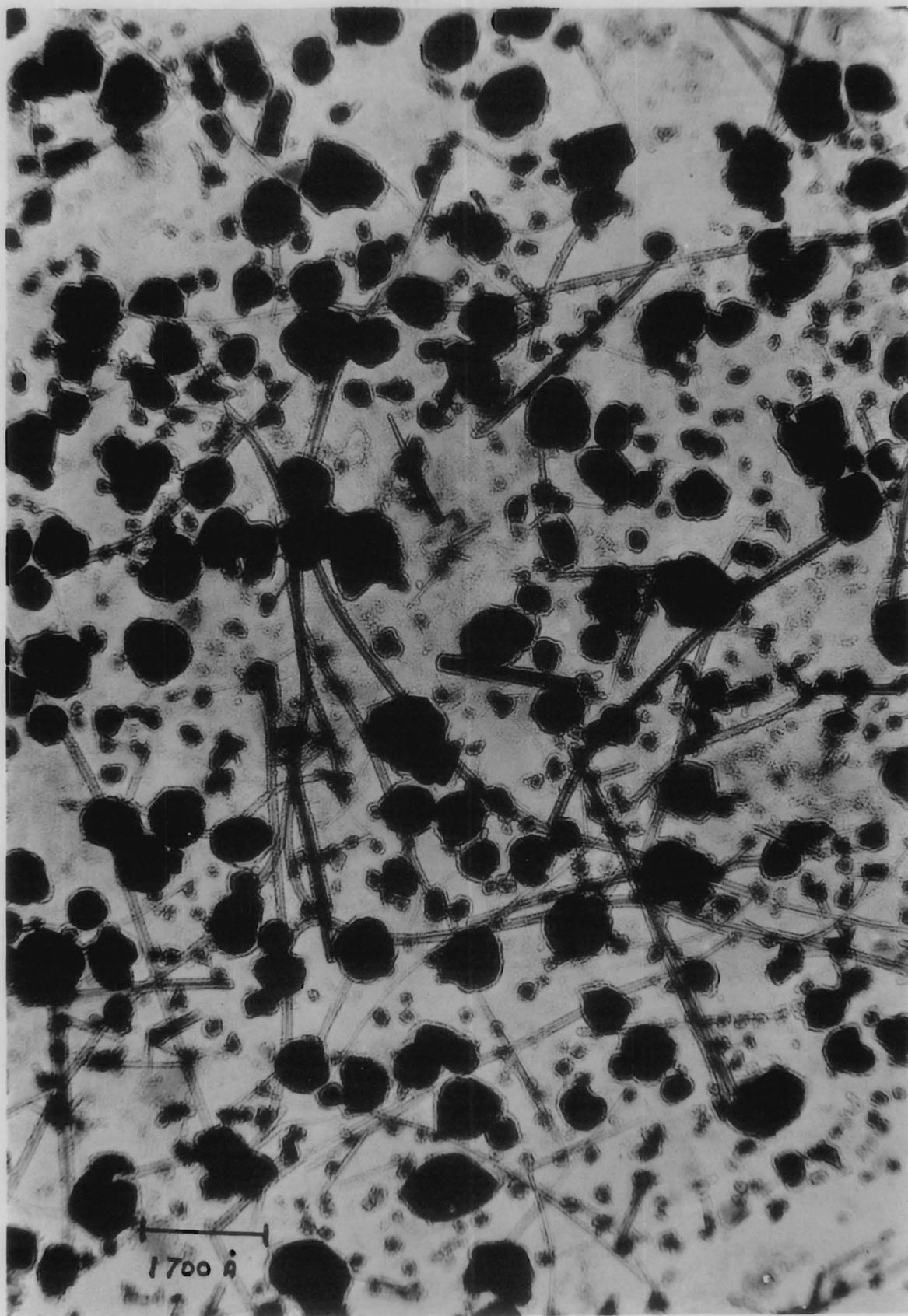


Figura 18. Núcleos de MnO formados en una superficie de --
NaCl:Mn⁺⁺ calentada a 400 °C durante dos horas.
(X) 120 000.

Distribución de tamaños de partícula en un cúmulo de NaCl:Ca⁺⁺.

F(R)

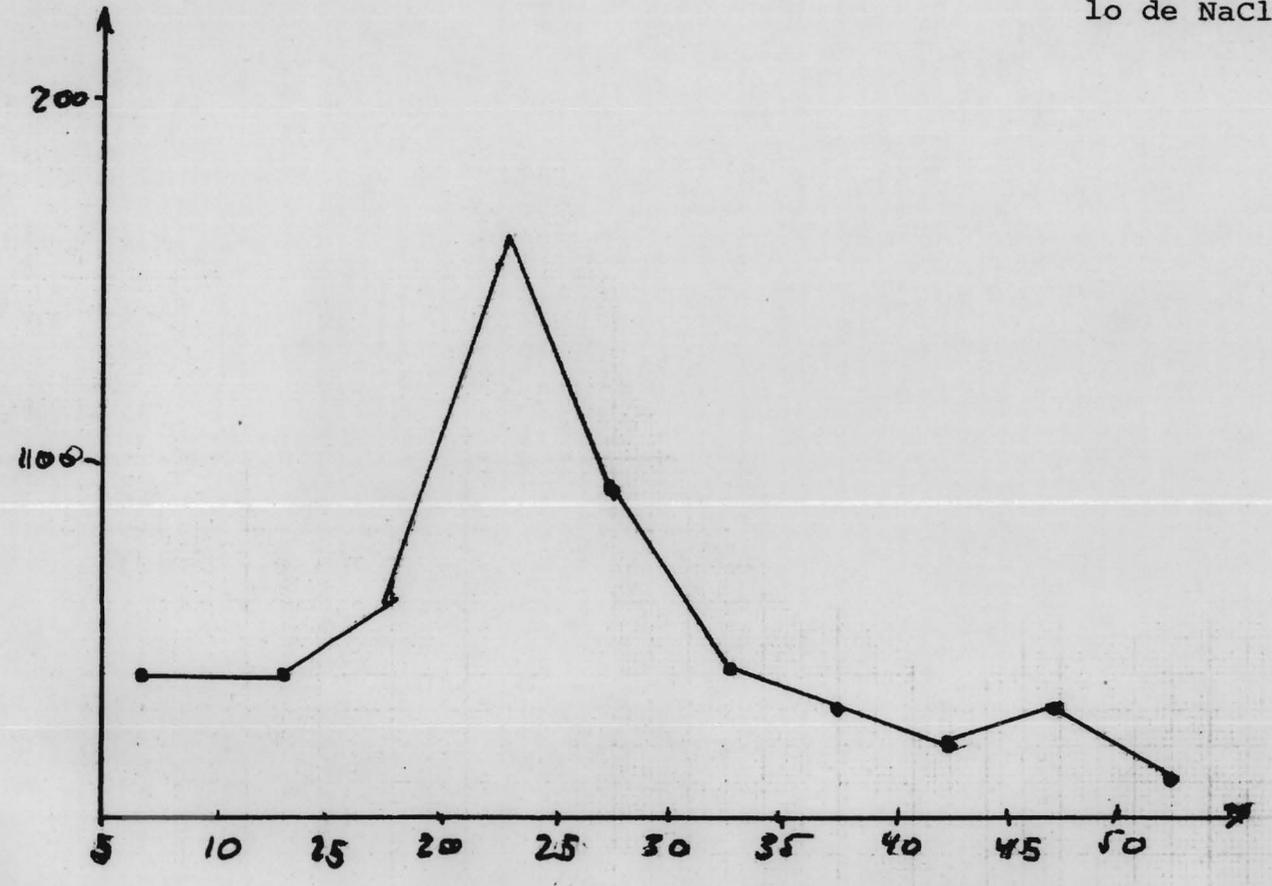


Figura 19

Tamaño de partícula (μ)

Distribución de distancias entre partículas en un cúmulo de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$

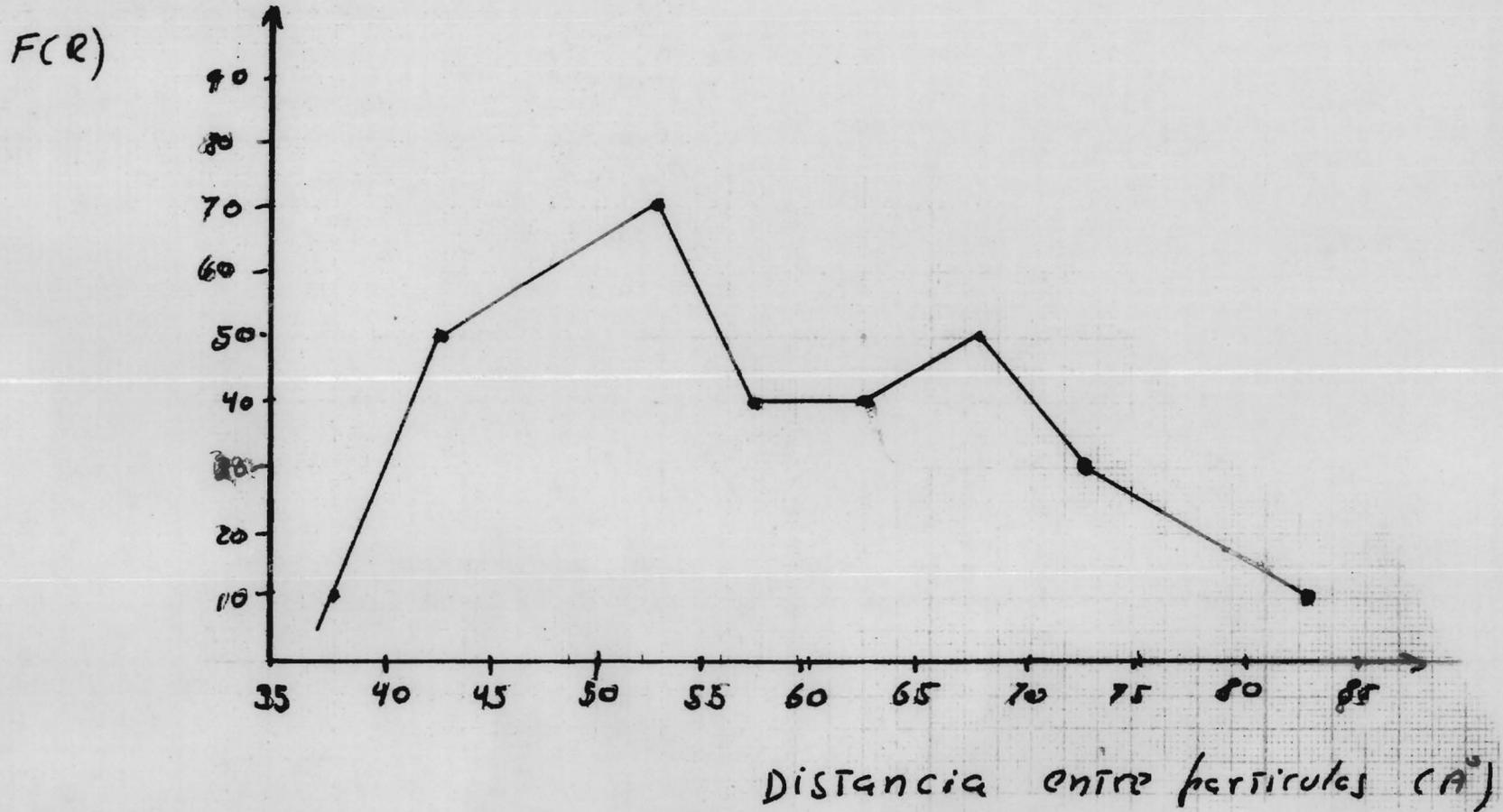


Figura 20

Tamaño de partícula en un dominio de NaCl:Ca⁺⁺ calentado.

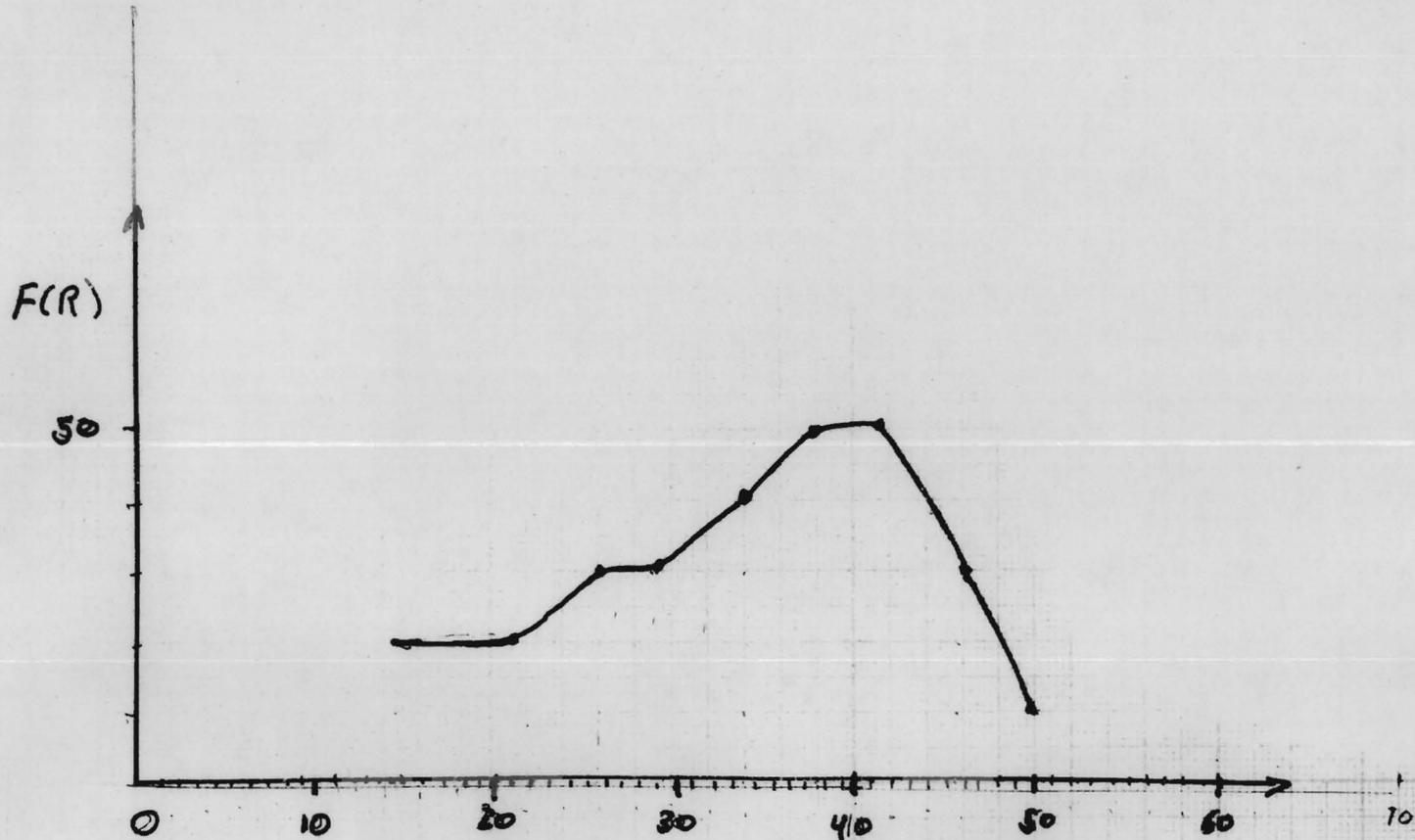


Figura 21

$R = \text{Tamaño de Partículas (A)}$

Distribución de distancias entre partículas decorantes en un dominio de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ calentado.

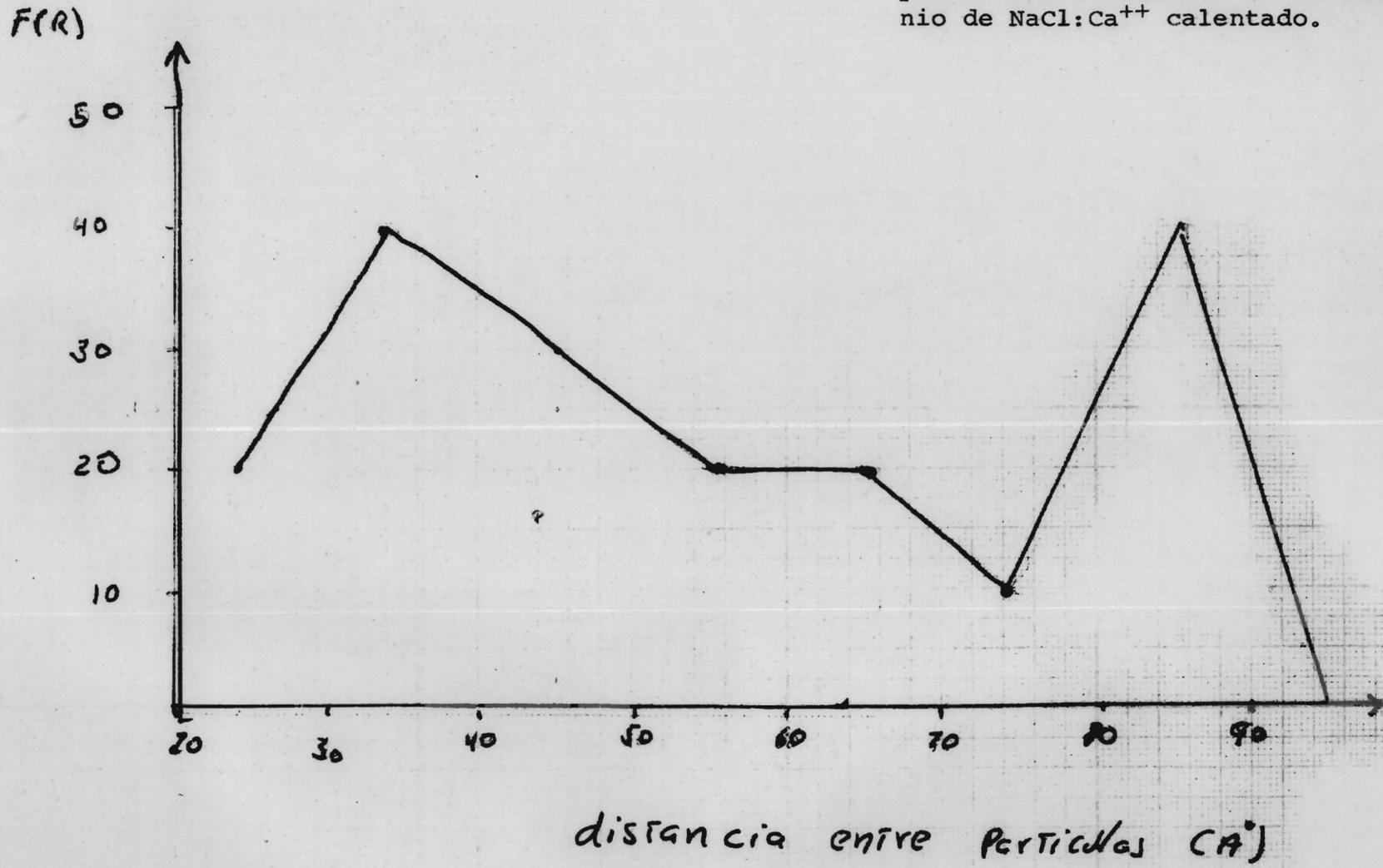
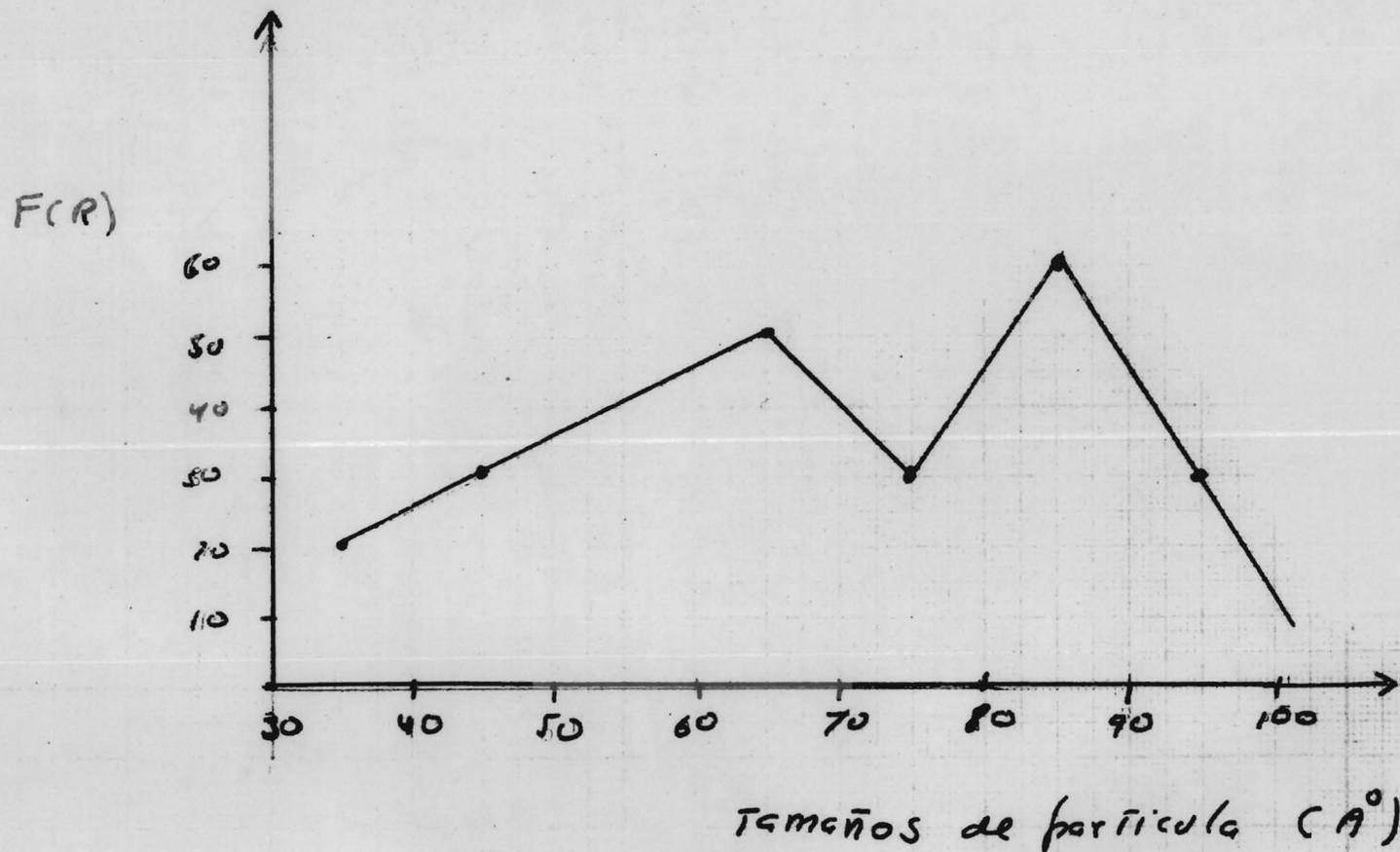


Figura 22

Tamaños de partícula en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$
en una región libre de cúmulos.



Distancias de separación entre partículas en NaCl:Ca⁺⁺ en una región libre de cúmulos.

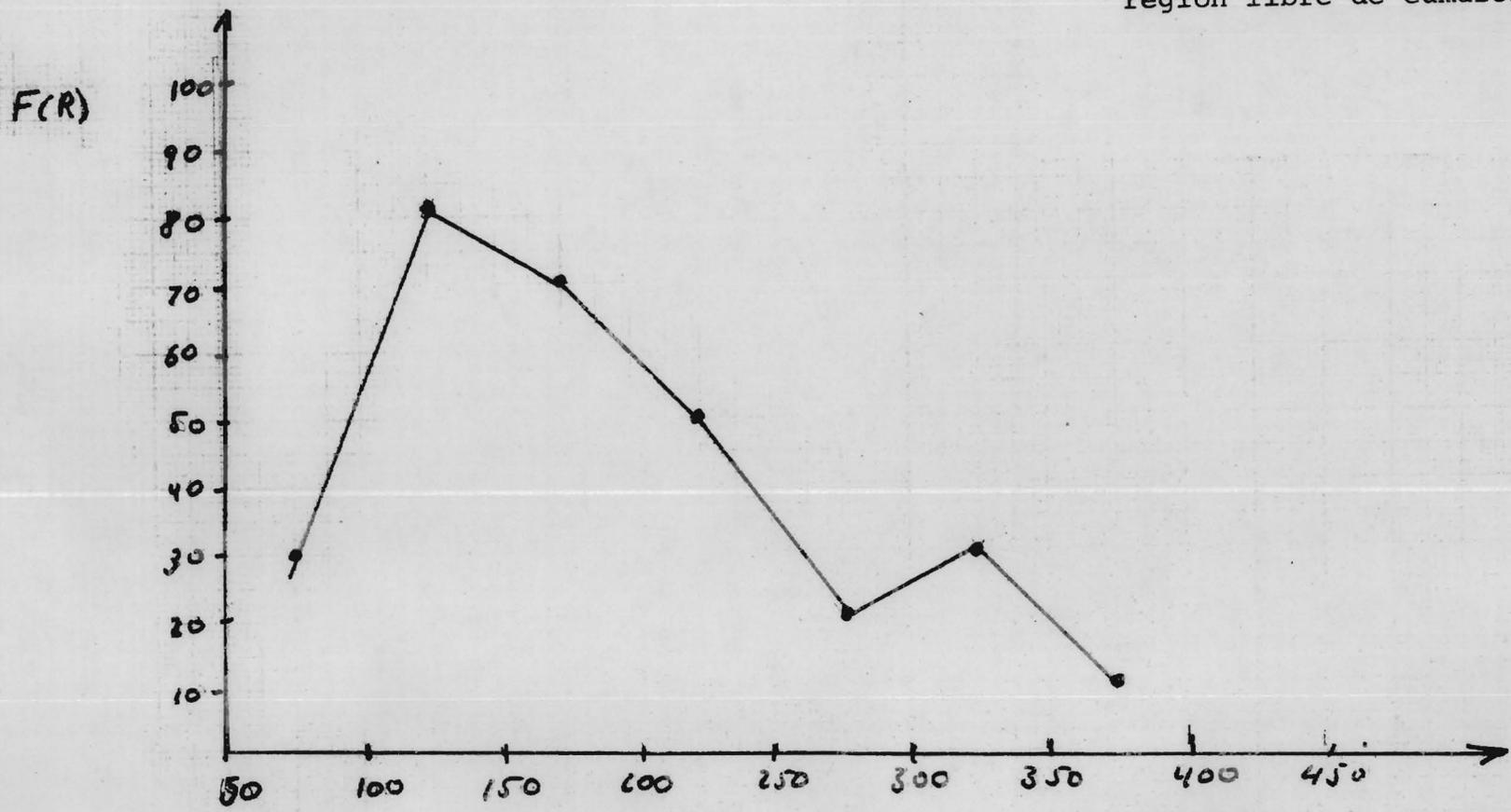


Figura 24

distancia entre partículas (m)

Distribución de tamaños de partículas en un cúmulo de Cd^{++} .

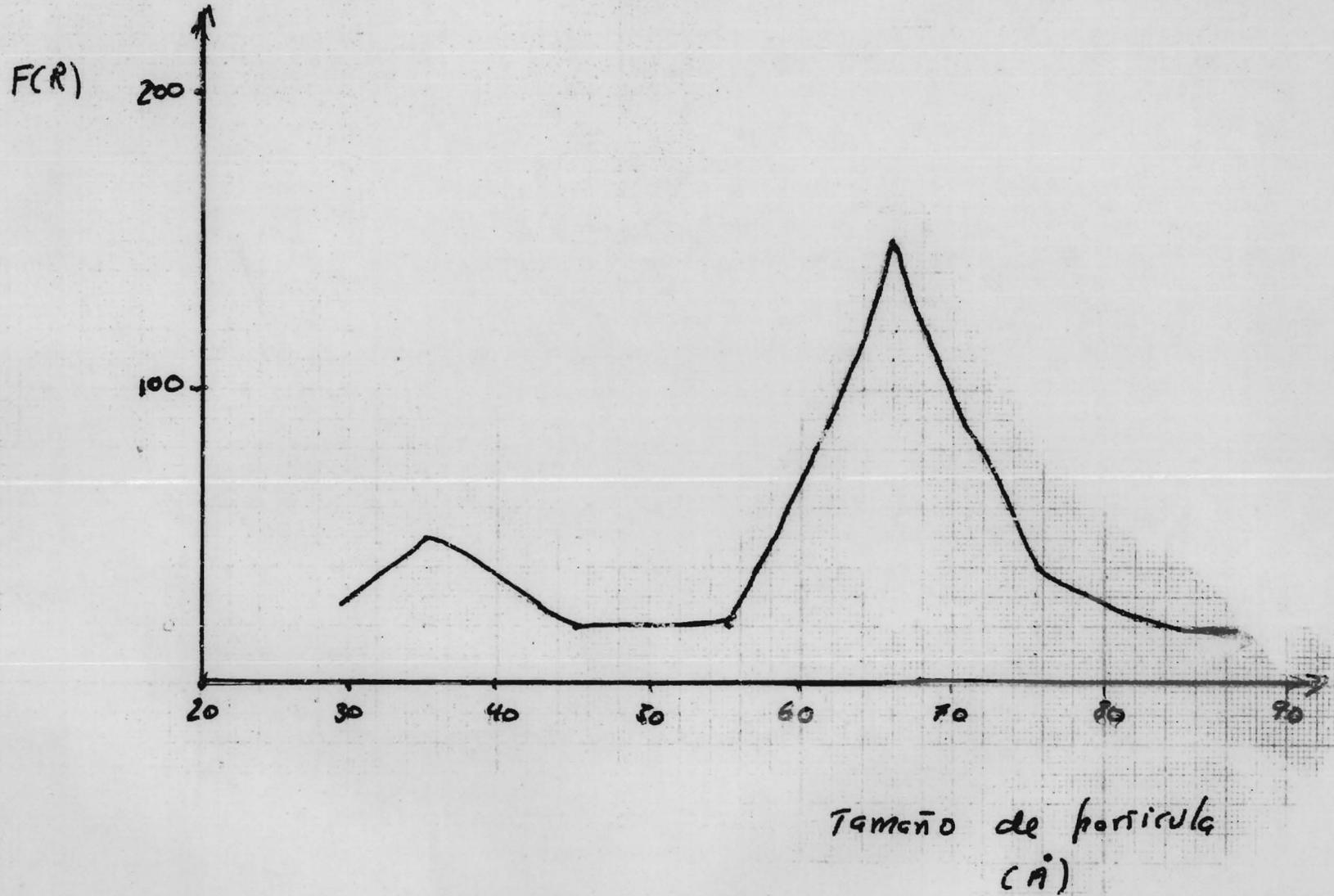
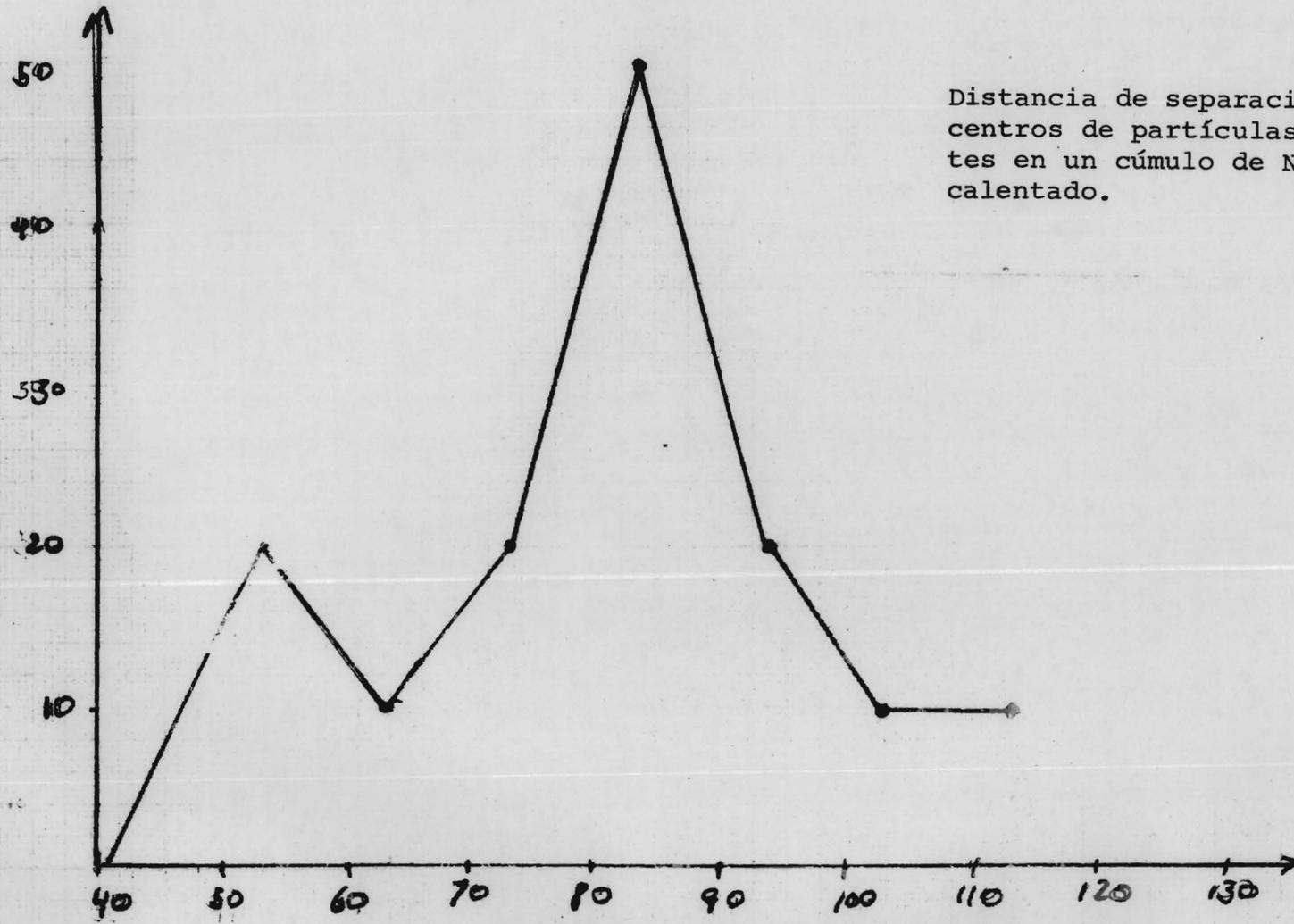


Figura 25

F(R)

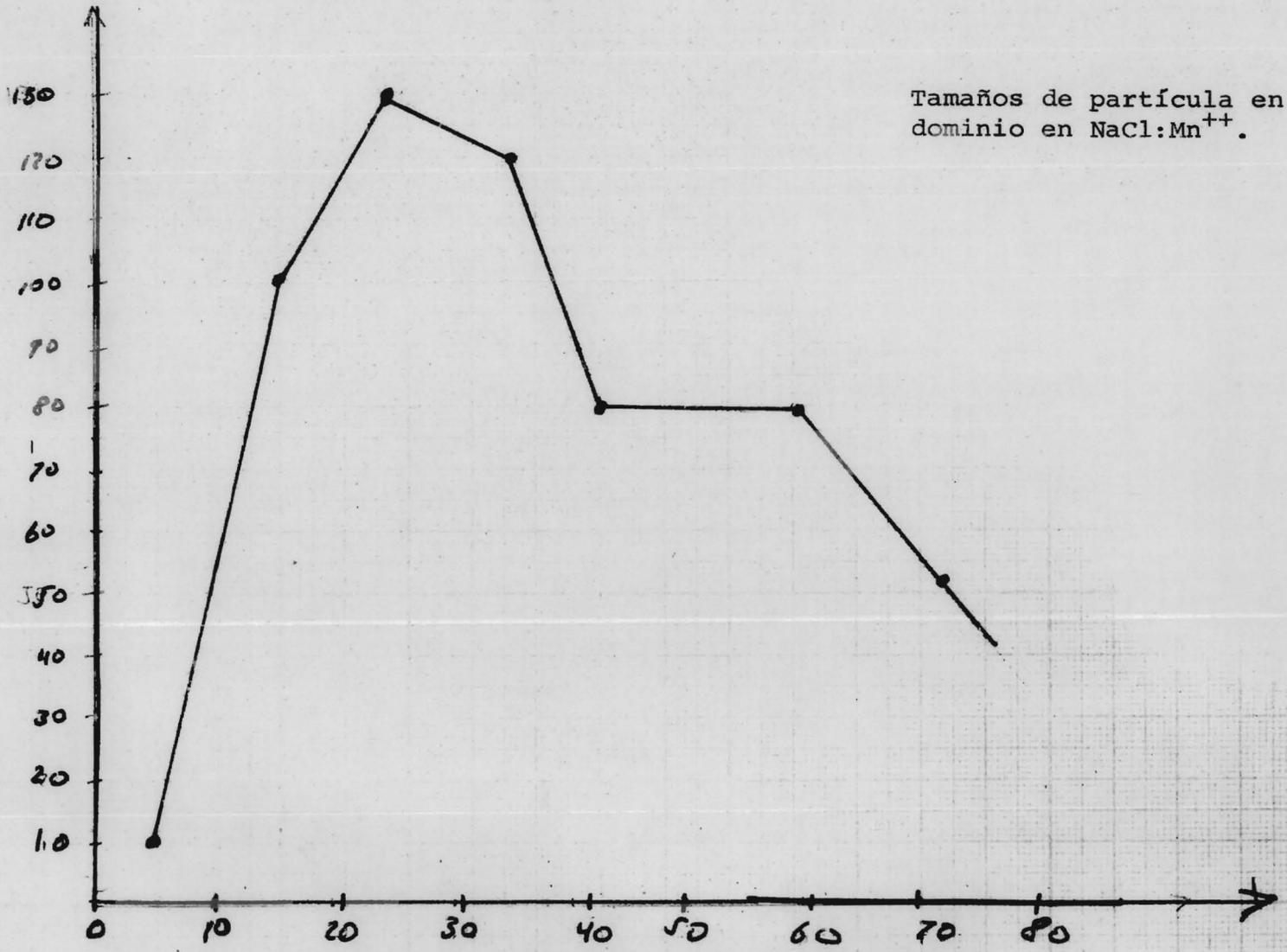


Distancia de separación entre centros de partículas decorantes en un cúmulo de NaCl: Cd⁺⁺ calentado.

Figura 26

Distancia entre partículas (Å)

FCR)



Tamaños de partícula en un dominio en NaCl:Mn⁺⁺.

Figura 27

Tamaño de partícula (n°)

Distancias entre partículas
en un dominio en $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$.

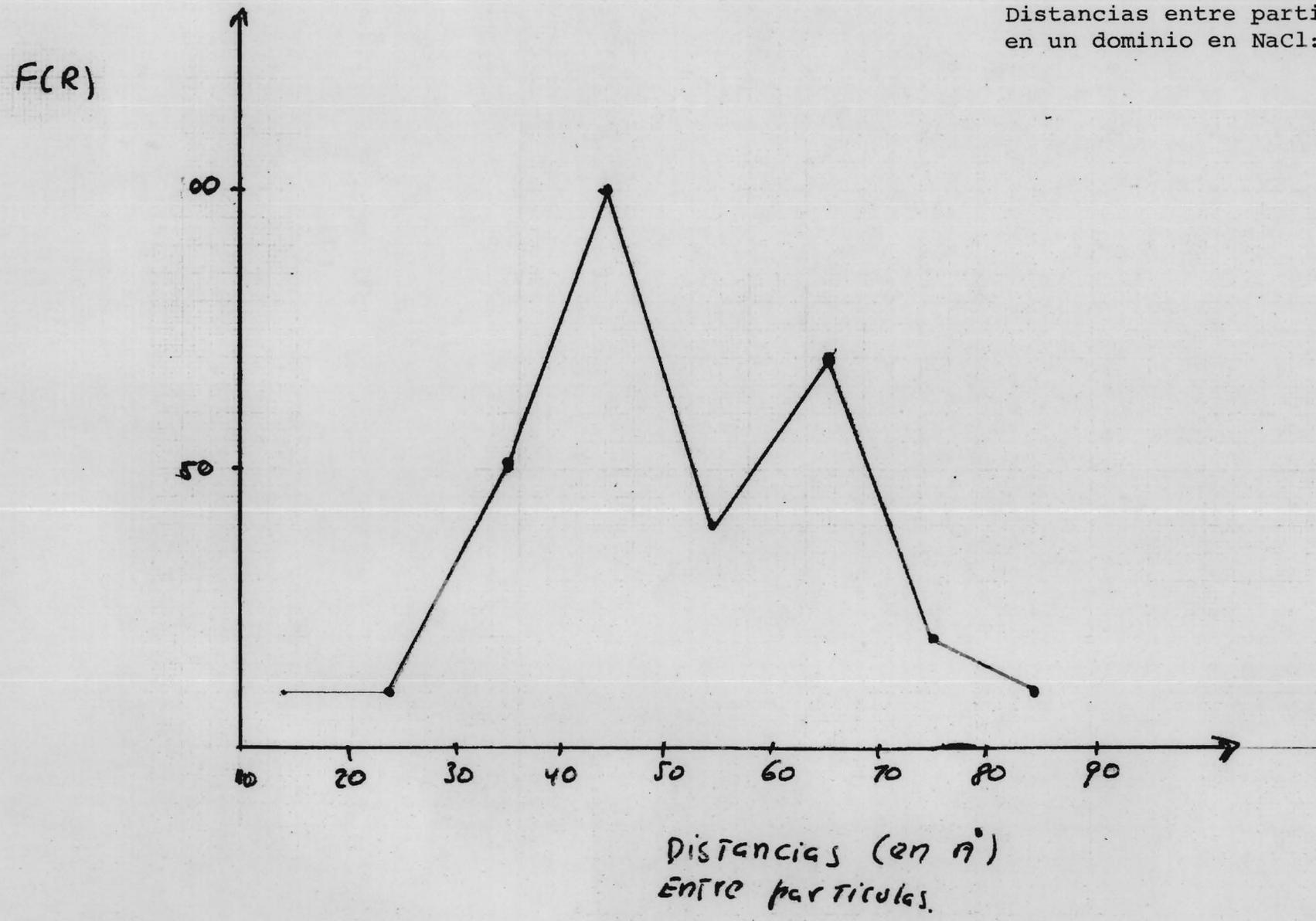


Figura 28

Distribución de tamaños de
partícula en un dominio en
NaCl:Mn⁺⁺ (25 A).

F(R)

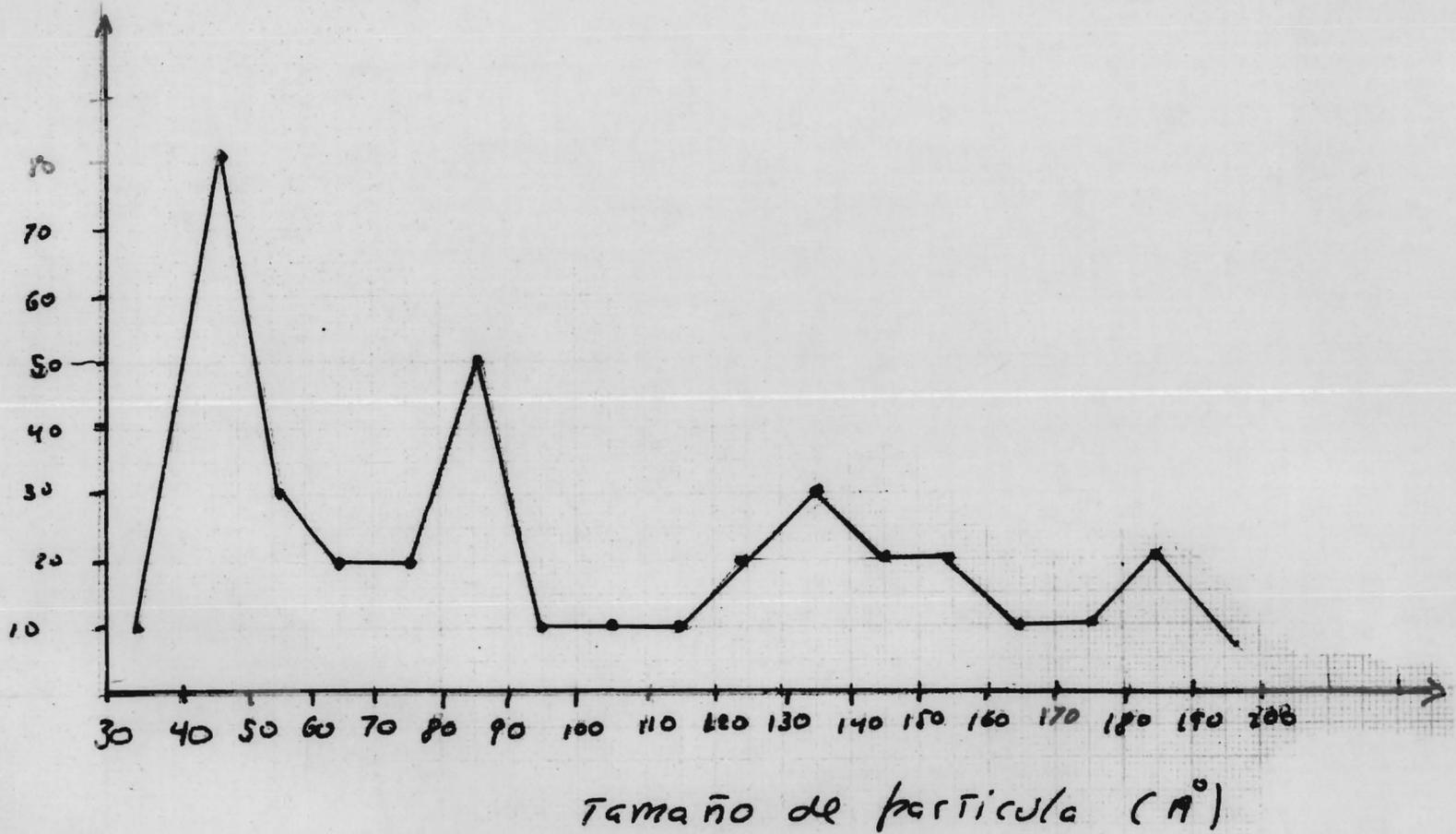


Figura 29

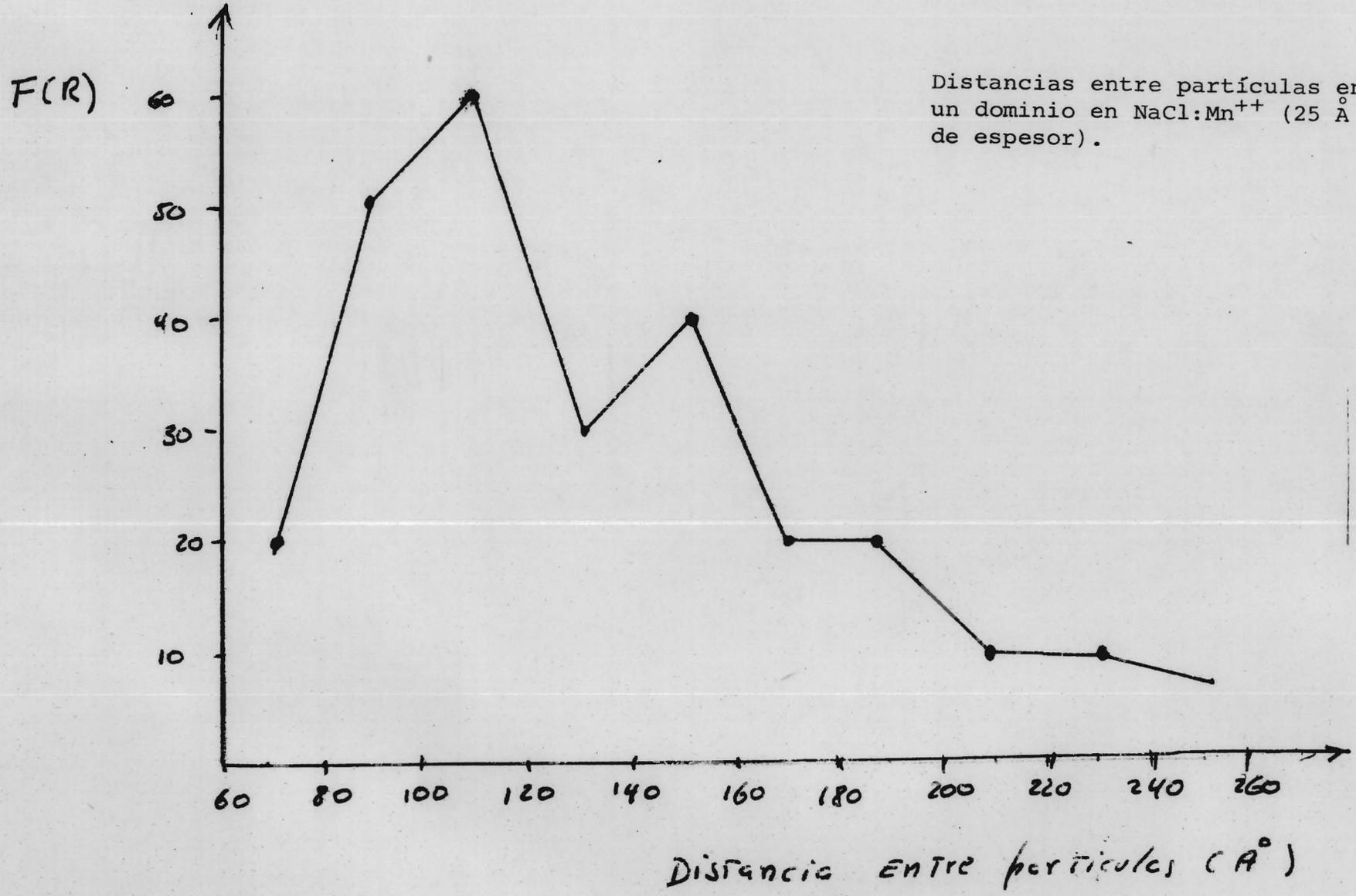


Figura 30

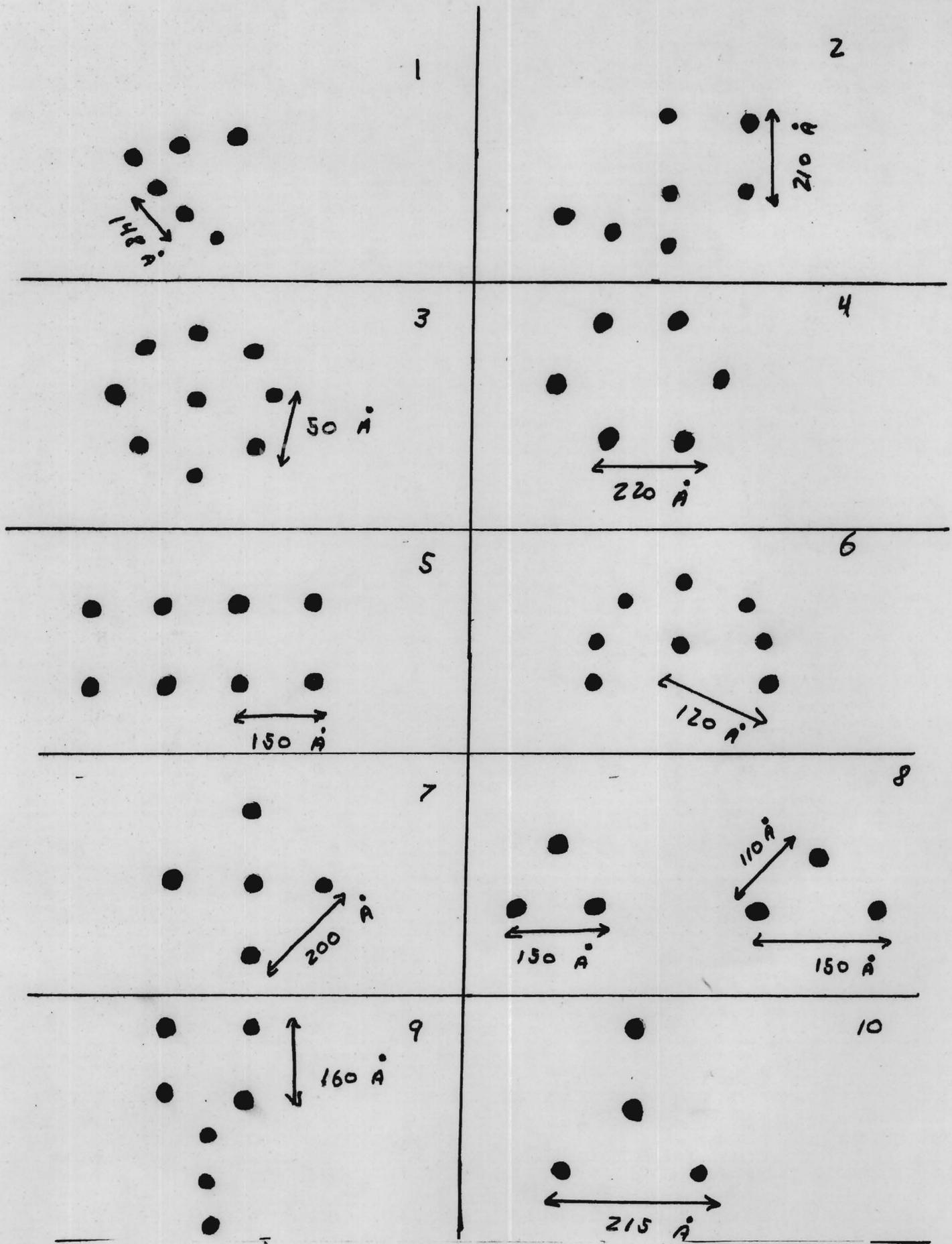


Figura 31. Tipos de agrupaciones de partículas cuya densidad es del orden de 10^8 $1/\text{cm}^2$.