

Tesis de Posgrado

Estudio de la influencia del medio sobre las propiedades de monocristales de halogenuros alcalinos

Grinberg, Adolfo

1964

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Grinberg, Adolfo. (1964). Estudio de la influencia del medio sobre las propiedades de monocristales de halogenuros alcalinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1199_Grinberg.pdf

Cita tipo Chicago:

Grinberg, Adolfo. "Estudio de la influencia del medio sobre las propiedades de monocristales de halogenuros alcalinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1199_Grinberg.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TITULO:

" ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MEDIO SOBRE
LAS PROPIEDADES DE MONOCRISTALES DE
HALOGENUROS ALCALINOS "

AUTOR: ADOLFO GRINBERG

Tesis presentada para optar al titulo de:
DOCTOR EN QUIMICA ORIENTACION FISICO-QUIMICA.

AÑO 1964

1.1 Introducción

Definiremos como ataque termico todo cambio espontaneo en la topografia superficial de un cristal, que pueda producirse a temperaturas elevadas.

El ataque termico ha sido explicado extensamente en estudios de cristales metalicos, en relacion con limites de grano, facetamiento de superficies planas y otros problemas donde la tension superficial juega un rol importante; e influencia de gases sobre la estructura superficial.

Por el contrario, no ha sido frecuentemente aplicado a los cristales ionicos; los pocos trabajos publicados en este campo describen observaciones parciales y ninguno de ellos sugiere una interpretacion satisfactoria del fenomeno.

Sin embargo, debe destacarse que es justamente en este tipo de cristales, donde el efecto del estado superficial sobre las propiedades es mas marcado. Asi, es muy conocido que la ductilidad aumenta notablemente cuando se disuelve la superficie de la muestra inmediatamente antes del ensayo o durante el; o se ensayan muestras recién clivadas o protegidas de los gases atmosfericos (efecto Joffe). Tambien las propiedades opticas (exorcision, luminiscencia, etc.), son afectadas por el estado superficial y por la absorcion de gases.

Por otra parte, es practica usual recocer los cristales antes de realizar medidas de conductividad ionica, rigidez dielectrica u otras, a fin de eliminar las tensiones internas in-

ternas introducidas durante la preparacion de las muestras. Pero de esta manera se afecta tambien la configuracion superficial, factor que debiera tenerse presente al interpretar los datos experimentales ya que, en el caso de la rigidez dielectrica, por ejemplo, los desniveles superficiales producidos por el tratamiento termico podrian causar concentracion local de campo electrico falseando asi los resultados.

Debe señalarse tambien en el caso de cristales metalicos o de semiconductores no polares, el mecanismo del ataque termico implica la reaccion de constituyentes de la atmosfera con el metal y posterior evaporacion del compuesto formado (oxidos, nitruros, etc.) , lo cual no sucede en los halogenuros alcalinos permitiendo su estudio obtener informacion no solo sobre los mecanismos de evaporacion, sino tambien acerca del crecimiento cristalino.

Ante el interes que presenta un conocimiento mas detallado de la estructura superficial de los cristales ionicos y la utilidad que la comprension de los mecanismos de evaporacion bajo condiciones controladas podria tener para aclarar los procesos del crecimiento cristalino, se presentan en la primera parte de esta tesis los resultados de un estudio sistematico del ataque termico de ClNa .

1.2 Teorias del Crecimiento Cristalino

1.2.1 Teoria de Curie

La primera teoria del crecimiento cristalino que tuvo importancia fue la de Curie (1885), quien se baso en los trabajos de Gauss acerca de los fenomenos capilares en los liquidos. Se supone en esta teoria que existe una estrecha relacion entre la forma cristalina y la energia superficial del solido, siendo esta ultima la suma total de todos los elementos de energia superficial aportados por cada una de las caras, grandes o pequenas, del cristal.

Suponia Curie que las capas superficiales de los solidos exhiben una energia superficial analoga a la de las capas superficiales de los liquidos. Esta energia es proporcional a la superficie del cuerpo y para aumentarla debe consumirse energia proporcionalmente a dicho aumento: $dw = kdS$

donde w es la energia superficial,

S es el area,

k es la constante capilar, segun Curie o energia superficial especifica segun Vulf.

Pero la analogia entre liquidos y solidos no puede ser llevada mas alla. Un cristal no puede cambiar su forma de la misma manera que lo puede hacer un liquido. Por esto Curie supuso que el cambio de forma en un cristal puede tener lugar por transferencia de materia cristalina desde un tipo de cara a otro, estando el cristal sumergido en una solucion exactamente saturada y que esta transferencia se lleve a diferencias de solubilidad de las distintas caras.

Plantea entonces Curie que la forma final (de equilibrio) de un cristal sera la correspondiente al valor minimo de la energia superficial total.

El mismo Curie da como ejemplo de aplicacion de su teoria el caso de varios cristales de diferentes tamaño en el mismo licor madre. En el equilibrio, los cristales mas pequeños desapareceran mientras que los mas grandes creceran a expensas de los primeros.

1.2.2 Teoria de Vulf

En 1901 Vulf publico sus observaciones sobre medidas de velocidad de crecimiento de diferentes caras de sales monoclinicas. Encontro que cada tipo de cara presenta una velocidad de crecimiento caracteristica, entendiendo como velocidad de crecimiento la velocidad con que una cara se aleja, paralelamente asimismo, del punto inicial del crecimiento del cristal.

Supone Vulf que la energia superficial especifica de cada cara es proporcional a la velocidad de crecimiento y mediante su teorema demuestra que si se construye un cuerpo cristalino tal que las normales a la cara sean proporcionales a las velocidades de crecimiento, la forma resultante corresponderá al minimo de la energia superficial total.

1.2.3 Modificacion de la Teoria de Curie por Marc y Ritzel

Marc y Ritzel (1911) encaran asi el problema del crecimiento cristalino:

- a) Efecto de la tension superficial: Por accion de la tension superficial el cristal adoptara una forma consistente con un minimo de la suma $\sum \sigma_i s_i$ (σ_i es la tensión superficial de la cara i , s_i es el area de la cara i).
- b) Efecto de la presion de solucion: Las caras cristalinas mas favorecidas en su desarrollo seran las mas solubles mientras que las menos solubles se iran eliminando por efecto de la presion de solucion, que tienen diferentes valores en diferentes direcciones, estando medida por la solubilidad de las caras aisladas.
- c) La formade equilibrio del cristal estara determinada por la accion conjunta de la tension superficial y la presion de solucion.

El caso estudiado por la teoria de Curie seria entonces el de los cristales que presentan poca diferencia en la solubilidad de las diferentes caras, predominando entonces el efecto de la energia superficial. En resumen, Marc y Ritzel complementan la teoria de Curie con el concepto de que diferentes tipos de caras cristalinas pueden presentar diferencias en la presion de solucion (solubilidad), idea que habia sido adelantada en 1879 por Lecoq de Boisbaudran, pero cuya aceptacion requiere confirmacion experimental.

El mismo Ritzel (1911) apoya su argumentacion con un estudio acerca de la influencia del grado de saturacion de una solucion de $CaCl_2$ sobre la forma final del cristal. Pero otros autores (Korbs, 1907, y Bruner y Tolloizko, 1903 y 1907) encuentran resultados contradictorios trabajando con la misma sustancia, lo cual es atribu'ido por Ritzel al hecho de que el grado de saturacion empleado no era el mismo que en sus trabajos.

Encuentran Ritzel que para una solución con 1% de subsaturación, la solubilidad de (111) es mayor que la de (100), mientras que el agregado de urea invierte dicha relación. Además, para un 10% de subsaturación, la solubilidad de ambas caras sería la misma, Sin embargo, la idea de la diferencia en solubilidades de las caras cristalinas no ha recibido gran apoyo debido quizás a las dificultades en realizar experiencias para sustentarlas a lo que habría que agregar la dificultad en distinguir entre solubilidad de una cara y su resistencia inicial al ataque por el solvente.

Por otra parte, Valetton (1915) criticó la sugerencia de Curie acerca de la transferencia del material desde un tipo de cara a otro basándose en sus propias experiencias. Mantuvo durante varios meses cristales en contacto con soluciones exactamente saturadas, sin observar cambio alguno de forma.

Las teorías que proponen una acción efectiva de la energía superficial sobre el hábito cristalino, han recibido su apoyo más decisivo en las experiencias realizadas con cristales metálicos/. Es conocido que muchos monocristales metálicos adoptan, al solidificarse, la forma esférica, Desch (1927), sugirió que este hecho está relacionado con sus energías superficiales, agregando que, si bien tanto la cohesión cuanto la tensión superficial disminuyen al aumentar la temperatura, no lo hacen en la misma proporción, predominando la tensión superficial a temperaturas próximas al punto de fusión. Es interesante el hecho de que metales que presentan en estado líquido alta tensión superficial cristalizan como pequeñas esferas mientras que otros, con valores bajos de la tensión superficial forman cristales

les aciculares.

Para el caso de crecimientos muy rapidos propuso Graf (1951) una teoria haciendo jugar un rol determinante a la tension superficial. De acuerdo con Graf, el nucleo primario de cristalización mantiene forma esferica mientras la tension superficial sea mayor que la tension de corte del cristal. Luego adoptaria la forma polihedrica si la velocidad de crecimiento es baja o la forma laminar si el crecimiento es rapido. El espesor de las laminas esta determinado por la relacion entre la tension superficial y las constantes mecanicas del material.

Otro ejemplo en que la energia superficial puede provocar un cambio en el aspecto de un cristal ha sido presentado por Papapetrou (1935) en un estudio de la formacion de dendritas. Se encontro que en algunos casos en que habia ramas secundarias delgadas proximas a otras ramas mas gruesas, estas crecian a expensas de las primeras, proceso debido sin duda a la actividad superficial de las ramas menores en presencia de la solucion y de las ramas mayores. Sin embargo, este ejemplo, asi como tambien, las experiencias con pequeños monocristales metalicos, confirmaria que la teoria de Curie es valida solamente cuando las dimensiones son suficientemente pequeñas. Cuando un cristal ha alcanzado un cierto tamaño y su forma no coincide con la prevista por la teoria de Curie - Vulf, las diferencias de energia entre ambas formas son tan pequeñas y las dificultades de reajuste tan grandes que no existe practicamente tendencia a modificar la forma alcanzada.

El mismo Gibbs (1906) señala que " no parece improbable que la forma de cristales muy pequeños, en equilibrio con solventes, este principalmente determinada por la condicion de que $\sum \sigma_i S_i$ sea un minimo para el volumen del cristal, pero a medida que los cristales vayan cre-

ciendo (en un solvente no mas sobresaturado que lo necesario para que el crecimiento sea posible) la deposicion de materia cristalina sobre las diferentes superficies estara determinada mas por la naturaleza (orientacion) de las superficies que por sus dimensiones y relaciones con las superficies vecinas. Los tipos de superficies asi determinadas seran probablemente y de manera general aquellas para las cuales σ_i tiene los valores minimos. Pero los desarrollos relativos de los diferentes tipos de caras no sera aquel que haga minimo $\sum \sigma_i s_i$ ".

Por otra parte, el criterio de Gibbs es aplicable a un cristal en equilibrio con su entorno y bien podria suceder que la " forma cristalina de Gibbs " fuese la forma limite alcanzable en un proceso de crecimiento infinitamente lento.

1.2.4 Criticas de Valeton

Las criticas mas energeticas a la teoria de Curie fueron realizadas por Berthoud (1912) y Valeton (1915) . Es interesante particularmente el trabajo de Valeton porque, por una parte, demuestra la relacion entre los estudios de Gibbs sobre la influencia de la energia superficial en el desarrollo de las superficies cristalinas y las teorias de Curie y Vulf, indicando ademas conclusiones importantes que escaparon a la atencion de investigadores previos.

Sea, en un sistema en equilibrio termodinamico, una cara P limitada por otras caras Q, etc. Considera Valeton el avance dn de la cara P en la solucion, de volumen suficientemente grande como para que la concentracion no sea alterada por pequenas alteraciones en la superficie cristalina. Llamemos σ y σ' la energia superficial especifica de

las caras P y Q; l la longitud de la arista y w el angulo que forman al cortarse.

Al avanzar dN, la cara P disminuye su area A en l.dN.cot w, mientras que Q aumenta su area en l.dN.cosecw. La fase solida aumenta su volumen en A.dN. Planteando para el sistema total la expresi3n de la energia debido al crecimiento del cristal sin cambio de volumen ni entropia totales e igualando a cero dicha expresion, obtiene Valetton para el equilibrio

$$\mu_1 = \epsilon - Ts + pV + \frac{\nu \int (\sigma' l \operatorname{cosec} w - \sigma l \cot w)}{A}$$

μ_1 : potencial termodinamico

T: temperatura

ϵ : energ'ia especifica de la fase solida

S : entropia especifica de la parte solida

ν : volumen especifico de la fase solida

p : presi3n en el liquido

Dado que μ_1 tienen el mismo valor en el cristal y en la soluci3n, es decir, no depende de una cara en particular, la ecuacion 1 muestra que

$$\frac{\nu \int (\sigma' l \operatorname{cosec} w - \sigma l \cot w)}{A} \quad (2)$$

tiene el mismo valor para todas las caras. Puede sealñarse que el valor de μ_1 asi determinado es el mismo que se obtendria sin hacer referencia explicita a la capilaridad (ecuacion 2). Luego, de acuerdo a la teoria general del equilibrio

$$\mu_0 = \epsilon - Ts + pV \quad (3)$$

con la diferencia de que mientras Gibbs considera valores totales de las variables termodinamicas, Valetton trabaja con valores especificos.

La ecuacion 1 puede entonces escribirse

$$\mu_1 = \mu_0 + \frac{v \sum (\sigma' \cos \theta - \sigma \cos \theta)}{A} \quad (4)$$

En rigor de verdad, debería introducirse un factor de corrección en el segundo término de la derecha para tener en cuenta el cambio en p debido a la capilaridad, pero esto no afecta las conclusiones que se deducen:

a) La expresión 2 es la corrección al valor del potencial termodinámico debida la atención superficial y esta debe ser la misma para todas las caras cristalinas. Esto indica la condición que gobierna la forma definitiva del cristal, a saber, que

$$\frac{\sum (\sigma' \cos \theta - \sigma \cos \theta)}{A} \quad (5)$$

debe ser independiente de la elección de las caras cristalinas. De otra manera, si V es el volumen del cristal y $\sum (\sigma \cdot S)$ la suma de las áreas de las caras multiplicadas por la respectiva energía superficial específica, tendremos que, multiplicando el numerador y denominador de la ecuación 5 por dV , resulta

$$\frac{d}{dV} \sum (\sigma \cdot S) \quad (6)$$

En el equilibrio, esta relación debe ser independiente de la elección de las caras lo cual es cierto solo si $\sum (\sigma \cdot S)$ es un mínimo a volumen constante.

b) Desde un punto interior del cristal trazamos normales a las caras y sean h_i las longitudes de dichas normales. El volumen total será $V = \frac{1}{3} \sum (h \cdot A)$ y el incremento de volumen por crecimiento $dV = \sum (A \cdot dh)$. También tenemos que $dV = \frac{1}{3} d[\sum (h \cdot A)]$ luego $dV = \frac{1}{2} \sum (h \cdot dA)$ y podemos escribir la ecuación 6 como:

$$\frac{\sum (\sigma \cdot dA)}{\frac{1}{2} \sum (h \cdot dA)} \quad (7)$$

la cual será independiente de las caras elegidas si h es proporcional a σ .

Se demuestra así no solo que la teoría de Curie es un desarrollo de los trabajos de Gibbs sino que también lo es la modificación de Vulf, en la cual las velocidades normales de crecimiento son tomadas como proporcionales a las energías superficiales.

c) Por último, señala Valetton que la expresión 2 contiene a l en el numerador y a A en el denominador, o sea que es, inversamente proporcional a las dimensiones lineales del cristal. Dado que μ_0 es energía específica y por lo tanto independiente de la magnitud del cristal, la expresión 2, corrección al potencial termodinámico debida a efectos de tensión superficial deviene despreciable frente a μ_0 para dimensiones crecientes del cristal. Para cristales grandes, la influencia de la energía superficial sobre la forma de equilibrio se hace despreciable.

1.2.5 Velocidades de Crecimiento

Vulf (1901) parece haber sido el primero en plantear que la velocidad con que una cara cristalina se aleja del centro del cristal es proporcional a su energía superficial (en el sentido de Curie). Indico Vulf que hay dos aspectos del crecimiento, a saber: " crecimiento tangencial " y " crecimiento normal ", o sea, a lo largo de la normal a la cara trazada desde el centro del cristal y que el primero depende mucho del último. En su trabajo acepta Vulf la hipótesis de Bravais (1865) según la cual las energías superficiales (y las velocidades de crecimiento), son inversamente proporcionales a la densidad reticular de los planos cristalinos, de manera tal que los planos persistentes serán aquellos de mayor densidad mientras que los otros irán desapareciendo debido a su mayor velocidad de crecimiento normal.

Sin embargo, las observaciones realizadas por Bentivoglio (1927) en caras (201) de sulfatos dobles monoclinicos demuestran que las velocidades relativas de crecimiento no estan condicionadas necesariamente por la densidad reticular unicamente, llegandose a observar que las caras paralelas a extremos opuestos de eje polar crecen con diferente velocidad a pesar de que sus densidades reticulares son identicas.

Lo que puede decirse en este sentido es que, si hay una velocidad de crecimiento definida para cada plano cristalino, dicha velocidad no es variante sino que depende grandemente de un gran numero de factores tales como la velocidad de deposicion y a traves de ella del grado de sobreenfriamiento o sobresaturacion y de la velocidad de evaporacion de la solucion. Pero, lo mas importante es que las velocidades relativas pueden tambien variar con las condiciones de crecimiento. Experiencias realizadas con esferas cristalinas, sobre todo de alumbre y de cloruro de sodio, indican que la validez de la regla de que cada cara tiene su propia velocidad de crecimiento solo puede ser aceptada cuando se especifican claramente las condiciones de temperatura, sobresaturación, tipos de las caras vecinas y composicion quimica de la solucion empleada. En este caso extremo, dicha regla permitira describir como se realiza el crecimiento cristalino, aunque esta descripcion solo sera valida si ademas, el crecimiento es uniformemente lento.

Las experiencias con esferas fueron complementadas con otras empleando hemisferios huecos a fin de comparar los procesos de crecimiento convexo y de disolucion concava. Los resultados obtenidos por Neuhaus (1928) indican que no existe correspondencia exacta entre ambos procesos. Asi, a partir de una esfera de $ClNa$ se observa el desarrollo (100), (111) y (210) tendiendo este ultimo a desaparecer. Observese de paso

que (110) de mayor densidad reticular despues de (100), no aparece. En cambio, con hemisferios huecos se observa el desarrollo de (110) y (210) y un desarrollo menor de (110) pero no de (111).

1.2.6 Teorias Basadas en la Difusion

Las teorias modernas del crecimiento cristalino basadas en procesos de difusion datan del trabajo de Noyes & Whitney (1897). Estos autores estudiaron principalmente el proceso de disolucion de cristales considerandolo como un fenomeno de difusion y llegaron a establecer la ecuacion

$$dx = K A (C_0 - C_2) dt$$

donde A : superficie expuesta del cristal,

C₀: concentracion de la solucion saturada,

C₂: concentracion de la solucion en el caso particular en estudio, para el crecimiento sera el valor de la sobresaturacion mientras que para la disolucion sera el de subsaturacion,

dx: cantidad de material intercambiado entre el cristal y la solucion durante el lapso dt.

No tiene en cuenta esta expresion el tiempo correspondiente al proceso, en escala atomica, de deposicion en la superficie o abandono de la misma por los iones o moleculas.

Varios autores trataron de verificar esa ecuacion obteniendo como resultado general que la constante K tiene valores diferentes para la disolucion y el crecimiento, es decir, que no existe reciprocidad entre ambos procesos.

De acuerdo con Noyes & Whitney, la reaccion en la superficie cristalina se produciria con velocidad infinitamente grande; ademas, en

el entorno de la superficie la concentración no sería C_2 (concentración del seno de la solución) sino C_0 (concentración de saturación). La velocidad de disolución dependería principalmente del gradiente $C_0 - C_2$.

En 1904 Nernst modificó la expresión de Noyer & Whitney introduciendo explícitamente el coeficiente de difusión D y el espesor e de la capa a través de la cual tiene lugar la difusión. Desde luego, e será función del grado de agitación a que se someta la solución. La ecuación de Nernst es

$$dx = \frac{D A}{e} (C_0 - C_2) dt \quad (2)$$

De lo dicho hasta aquí se puede observar que ambas ecuaciones suponen que las velocidades de crecimiento o disolución de las diferentes caras son todas iguales. Como vimos, en general esto no se cumple y para tener en cuenta la anisotropía cristalina Wagner (1910) elaboró la hipótesis de que el espesor de la capa de difusión difiere para cada tipo de cara cristalina.

Berthoud (1912) por otra parte, consideró que la reacción en la superficie no era infinitamente rápida, como se suponen las teorías de difusión "puras", sino que se requiere cierto tiempo para ordenar o desordenar las partículas en la superficie modificando la ecuación de Nernst para tener en cuenta las diferentes velocidades de reacción entre las diferentes superficies y la solución.

Berthoud plantea que la concentración en el entorno de la superficie no es la concentración de saturación sino un cierto valor C_1 mayor que C_0 para el crecimiento pero menor que C_2 (sobresaturación del seno de la solución). Ahora bien, mientras que C_2 y C_0 tienen un valor independiente del plano cristalino en consideración, C_1 variará con el tipo

de cara y su valor dependera del coeficiente de velocidad de crecimiento k_1 . Asi, si el crecimiento es rapido k_1 tendra un valor elevado y el proceso de difusion debera ser intenso a fin de aportar todo el material necesario; en este caso el valor de C_1 sera bajo aunque siempre mayor que C_0 .

En el caso mas simple se podra tomar k_1 como proporcional a la velocidad de crecimiento la cual es a su vez proporcional a la sobresaturacion efectiva. La ecuacion 1 quedara transformada en:

$$dx = k_1 A (C_1 - C_0) dt \quad (3)$$

Al cabo de un cierto tiempo se establecera un estado estacionario en el cual el material usado en la cristalización y tomado a la capa de difusion es balanceado por el aportado mediante difusion. Asi:

$$dx = \frac{DA}{e} (C_2 - C_1) dt \quad (4)$$

Mediante las ecuaciones 3 y 4 puede eliminarse C_1 , magnitud que no puede ser medida directamente:

$$\frac{1}{A} \frac{dx}{dt} = \frac{D}{e + D/k_1} (C_2 - C_0) = R (C_2 - C_0) \quad (5)$$

Friedel (1925-1926) y Valetton (1924) llegaron a expresiones analogas, considerando ademas a k_1 independiente de la concentracion y de si C_2 es mayor o menor que C_0 (crecimiento o disolucion respectivamente), lo cual implica la reciprocidad de ambos procesos. Es decir, k_1 dependeria unicamente de la naturaleza de los planos atomicos exteriores y para cada tipo de cara tendria un valor caracteristico.

Spangenberg (1928) critico esta hipotesis demostrando que ella lleva a suponer que el cambio en la sobresaturacion no afectaria los tamaños relativos de los tipos diferentes de caras, un hecho firmemente demostrado experimentalmente. Esto proviene de suponer que e , si tiene existencia real, es identica sobre caras distintas y para sobresaturacion diferentes. Tambien deberia suponerse que k_1 depende de la velocidad de deposicion.

Marc (1908/1909/1912) estudio experimentalmente el proceso de cristalización en función del grado de sobresaturación, llegando a proponer una reacción de segundo orden cuando el proceso se hace con valores bajos de la sobresaturación, aproximándose a la fórmula 5 para valores crecientes de $C_2 - C_0$.

También estudio Marc el crecimiento en condiciones de agitación intensa, considerando que en este caso toda la capa de difusión queda eliminada a excepción de una lámina muy delgada de dimensiones probablemente moleculares, que sería en realidad una capa adsorbida según la posterior concepción de Volmer.

Marc consideraba que el intercambio entre esta capa adsorbida y el cristal lejos de ser instantáneo, era un proceso relativamente lento por lo cual ponía en duda la validez de las expresiones deducidas por Hoyes & Whitney y por Nernst (debe señalarse que Berthoud introdujo el factor k para tener en cuenta objeciones similares). Tampoco aceptaba Marc la reciprocidad entre el crecimiento y la disolución encontrando que para valores idénticos de $C_2 - C_0$ y $C_0 - C_2$ en ambos procesos, la disolución era mucho más rápida llegando en algunos casos a ser su velocidad 16 veces mayor que la del crecimiento. Además, mientras algunos colorantes afectan profundamente el proceso de crecimiento, disminuyendo notablemente su velocidad o aun inhibiéndolo, no presentan especial influencia sobre la disolución.

A pesar de que varios autores encontraron que el valor de k parece ser el mismo en ambos procesos para algunas sustancias, sigue en pie la objeción fundamental a la teoría de la difusión a saber, su vaguedad cuando se la compara con las teorías modernas que aplican modelos ato-

nicos al estudio del problema.

1.2.7 Teorias Basadas en la Existencia de una Capa Adsorbida

Durante la discusión de las teorías de difusión se hizo mención de la posibilidad de existencia de una capa o lámina de alta concentración que rodaría al cristal en crecimiento. Marc la denominó capa adsorbida y aunque no estimó su espesor sugirió que este correspondería solo a unas pocas moléculas. Al desarrollar las teorías de difusión, algunos investigadores fueron indirectamente llevados a indicar una migración superficial pero sin poder decir nada definitivo respecto de la naturaleza ni espesor de la capa adsorbida.

Otros investigadores, en cambio, plantearon la existencia de una verdadera capa adsorbida, en el sentido físico-químico, como consecuencia de sus experiencias sobre crecimiento cristalino.

1.2.7.1 Teoría de Volmer

El primero en introducir la idea de adsorción en una teoría del crecimiento fue Volmer (1922) durante sus estudios acerca del crecimiento de cristales de Hg a partir de fase vapor a bajas temperaturas.

Volmer y sus colaboradores han presentado muchos ejemplos de crecimiento producido por movimiento lateral de láminas cuyo espesor pudo determinarse por los cambios en los colores de interferencia. Pero los espesores determinados son por una parte, mucho mayores que el espesor de una lámina atómica y sus variaciones no muestran el crecimiento ocurra por saltos que sean múltiplos constantes de las capas atómicas. Marcelin (1918) y Kowarski (1935), aplicaron el método de J. Perrin (estudio de los colores de Newton por reflexión), a cristales delgados de p-toluidina crecidos a partir de solución alcohólica. Observaron que los cristales cre

cen en espesor por capas delgadas sucesivas que presentan bordes rectilíneos netos. A partir de los colores de interferencia observados pudieron deducir que el espesor de dichas capas llegaba a ser de dos diámetros moleculares, y, en algunos casos, solo de uno.

Volmer (1932) pudo también medir la velocidad de difusión superficial. Así, la benzofenona a 30° C migra sobre una superficie limpia de mica a razón de 3 a 4×10^{-8} gr por hora sobre un área de 1 cm^2 , mientras que a 20° C dicho valor disminuye a la mitad.

Becker (1929) por su parte observó difusión superficial de Be y otros metales sobre filamentos de W, a 900° C la difusión era de tal magnitud que todo el filamento aparecía cubierto.

Según Volmer, al llegar a la superficie cristalina una partícula pierde solamente una parte de su calor latente de cristalización, quedando ligada a la superficie pero con libertad para desplazarse paralelamente a la misma como un gas bidimensional. Todas las partículas vecinas están en condiciones similares formando en conjunto una capa adsorbida que se interponen entre el cristal y el medio (solución). A igual que Marc, Volmer supone que el equilibrio entre la solución y la capa adsorbida, es alcanzado en forma prácticamente instantánea. Además, las frecuentes colisiones entre las partículas de la ~~capa~~ adsorbida pueden producir un germen bidimensional adherido al plano cristalino inmediatamente inferior.

La velocidad de extensión de la porción cristalizada de la capa adsorbida es tomada por Volmer como aproximadamente proporcional al cuadrado de la densidad de partículas constituyentes de la capa. El potencial de adsorción medio es considerado como proporcional a la energía superficial específica y el potencial dentro de la capa adsorbida como constante e igual a A_1 , A_2 , etc. para los tipos de caras 1, 2, etc.

Entonces, la densidad media de las capas proximas a dos planos reticulares diferentes estara dada por una expresion del tipo Boltzmann:

$$\frac{c C_1}{C_2} = \exp \left(\frac{A_1 - A_2}{R T} \right)$$

C_1 y C_2 son las densidades de las capas sobre los dos planos diferentes.

Tomando ahora la velocidad de crecimiento como proporcional a C^n ($n \geq 1$), obtiene Volmer la relacion entre velocidades de crecimiento v_1 y v_2 :

$$\frac{v_1}{v_2} = a \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n = a \exp \frac{n (A_1 - A_2)}{R T}$$

donde a es un factor estericico.

Se supone tambien que la inhomogeneidad en la densidad de apilamiento dentro de la capa adsorbida es homegeneizada con velocidad mayor que la de crecimiento.

Demuestra Volmer que esta expresion esta de acuerdo con la teoria de Curie segun la cual las caras mas persistentes en la forma final del cristal son las de menor energia superficial.

Para obtener un valor aproximado de la relacion entre las velocidades de crecimiento supone Volmer que los calores de absorcion en las diferentes superficies son iguales a la mitad del calor de vaporizacion L .

Para A_1/A_2 , emplea la relacion entre las energias superficiales especificas halladas por Born & Stern (1919) para las caras (100) y (110) del ClNa, $(\sigma_1 / \sigma_2) = 2.7$, relacion que Volmer supone aplicable aproximadamente a otros cristales. Obtiene asi:

$$\frac{v_1}{v_2} \sim a \exp n \lambda \frac{1 - 1/2.7}{2 R T} \sim a \exp n \lambda / 3 R T$$

Al aumentar T , v_1/v_2 aumenta rapidamente. Como regla obtiene que $v_1/v_2 > e^3$, cuando el crecimiento tiene lugar en condiciones muy alejadas del equilibrio.

Para el Hg , formado a menos $50^\circ C$ a partir de vapor sobresaturado Volmer calcula la relacion entre las velocidades de crecimiento para el plano basal y las caras prismaticas, supone $n = 1$, $a = 1$ y obtiene

$$\frac{v_1}{v_2} \sim \exp \frac{15000}{3 \times 2 \times 223} \sim e^{11} \sim 7 \times 10^4$$

explicando asi que los cristales obtenidos sean finas laminas tabulares sobre (0001), hecho que segun Volmer, no era facilmente explicado por otras teorias.

Para obtener la relacion entre las velocidades de disolucion, considera este proceso como inverso al crecimiento, es decir, que las moleculas o iones pasan del cristal a la capa adsorbida con cierta velocidad y luego de alli a la solucion de manera casi instantanea. La velocidad del primer proceso seria proporcional a $\exp - \frac{Q}{RT}$ donde $Q = \lambda - A_1$; por lo tanto, $\frac{v_1}{v_2} \sim \exp \frac{A_1 - A_2}{RT}$

Esto significaria que la relacion entre las velocidades de disolucion dependen del mismo factor que la relacion entre las velocidades de crecimiento para las caras correspondientes, lo cual estaria en contra de la evidencia experimental que indica la no reciprocidad entre ambos procesos.

1.2.7.2 Modificacion de Brandes a la Teoria de Vomer

Brandes (1927) partio de hipotesis similares a las de Volmer suponiendo tambien que el crecimiento es discontinuo. En cambio, considera que la energia libre superficial tiene poca influencia en el

proceso en relacion al papel jugado por W , trabajo de formacion de un nucleo bidimensional de tamaño suficiente como para subsistir. La frecuencia de formacion de tales nucleos es $\mathcal{L}^{-W/kT}$ y la relacion entre las velocidades de crecimiento de dos formas cristalinas es $\frac{v_2}{v_1} = \exp\left[-\frac{W_2-W_1}{kT}\right]$

La formacion de una capa completa a partir del nucleo tendria lugar en un tiempo mucho menor que el requerido para la primera formacion de un nucleo. Tambien calculo Brandes el trabajo de formacion de un germen para cualquier grado de saturacion dado. Segun Brandes al depender el habito cristalino de las velocidades relativas de crecimiento de las diferentes caras, estara fundamentalmente influenciado por la facilidad con que los cristalitos bidimensionales puedan formarse en la capa adsorbida. Para expresar la dependencia de W respecto del grado de sobresaturacion, empleo una analogia con la formacion de gotas esfericas a partir de un vapor sobresaturado. La transferencia de una cantidad dn de material desde una masa infinitamente grande hasta un disco de circunferencia u y superficie iu^2 puede ser considerada desde dos puntos de vista:

a) La Cantidad dn es vaporizada bajo presion p_∞ y comprimida en el disco a presion p_0 , el trabajo realizado sera:

$$A = - dn RT + dn RT \ln \frac{p_0}{p_\infty} + dn RT = dn RT \ln \frac{p_0}{p_\infty}$$

x b) La masa dn es extraida de la masa total y puesta bajo la influencia de la tension de "borde" ρ en el disco, realizandose el trabajo de extension $A = \rho dn$. Se obtiene du a partir de $d(iu^2) = F dn$, donde F es el area ocupada por una molecula grammo con el apilamiento correspondiente a la superficie en consideracion, Por lo tanto:

$$du = \frac{F}{2iu} dn ; A = \frac{\rho F}{2iu} dn \quad \therefore RT \ln \frac{p_0}{p_\infty} = \frac{\rho F}{2iu} \quad (1)$$

Cuando el disco es circular:

$$\mu = 2\pi r ; i = \frac{1}{4\pi} \quad RT \ln \frac{p_0}{p_\infty} = \frac{\rho F}{r}$$

que puede compararse con la expresion para una gota esferica:

$$RT \ln \frac{p_0}{p_\infty} = \frac{2\sigma V}{r}$$

Brandes aplico la ecuacion 1 para calcular el trabajo necesario para producir un germen estable a cualquier sobresaturacion dada. La energia de borde total del germen es: $\mu \rho$. Asi, tomando de la masa liquida la cantidad apropiada de vapor y comprimiendolo a presion p , el trabajo realizado sera

$$- \frac{i\mu^2}{F} RT + \frac{i\mu^2}{F} RT \ln \frac{p_0}{p_\infty}$$

Para condensar dicho vapor sobre el disco se requiere un trabajo: $W + \frac{i\mu^2}{F} RT$ dado que la cantidad de energia total consumida es: $\mu \rho$ resulta

$$\mu \rho = W + RT \frac{i\mu^2}{F} \ln \frac{p_0}{p_\infty}$$

Combinando con 1: $W = \frac{1}{2} \mu \rho$

Es decir, la cesion de la mitad de la energia de "borde" calculada sera la condicion a cumplir para formar un germen bidimensional estable. Puede usarse la expresion hallada para reemplazar en: $\frac{v_2}{v_1} = \mu \rho \left[- \frac{W_2 - W_1}{kT} \right]$

Brandes toma: $\rho = \frac{U}{2L}$, donde U es el trabajo de resistencia a la separacion de un plano reticular a lo largo de una linea, siendo L la longitud de la linea. En el caso de ClNa, para (100) obtiene $\rho = 11.68 \times 10^6$ dynes. De la ecuacion 1 y usando un cuadrado de lado a, o sea: $RT \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\rho F}{a}$

tomando: $i = \frac{1}{4}$, $\mu = a$

$$\text{Brandes calcula } F_{(100)} = 0.95 \times 10^9 \text{ cm}^2$$

El valor de a es 0.98×10^{-4} cm. y W (100) a 273° K es 2.3×10^{-9} ergs.

Luego, en este modelo, (100) crecera con una frecuencia de repeticion de planos mucho mayor y tendera a aniquilarse. Por otra parte, (111)

solo podra formarse dando energia al sistema y asi su aparicion en esta estructura no seria posible. Sin embargo, las observaciones acerca de velocidad de crecimiento de $CaCl_2$ en soluciones de diferentes sobresaturaciones y con diferentes tipos de formas iniciales, desde cubos a esferas, son muy numerosas y todas ellas indican que la importancia relativa de las caras es: $(100) > (111) > (210) > (110)$; es decir, la energia cedida en la formacion de los cristales debe descender segun la misma secuencia.

1.2.8. Teorias Basadas en la Estructura Fina de las Superficies

Uno de los resultados del desarrollo de las teorias de la estructura cristalina fue el desarrollo de teorias del crecimiento, caracterizadas por el empleo de las ideas basicas de aquellas.

1.2.8.1 Teorias de Bravais

Los primeros intentos en esta direccion fueron hechos por Bravais (1865) quien sugirio que las velocidades de crecimiento de las diferentes caras dependian de las densidades reticulares de cada una y demostro que para los planos de maxima densidad, la velocidad normal de avance durante el crecimiento deberia ser la misma extendiendose por lo tanto tangencialmente. Los planos reticulares mas densos son los que aparecen mas separados entre si. Entonces, a aquellas direcciones que presentan valores altos de la distancia interplanar corresponderan valores bajos de velocidad normal de crecimiento. Los planos menos compactos iran desapareciendo al cabo de cierto tiempo.

Debe señalarse que esta teoria estaba basada en las ideas del mismo Bravais sobre estructura cristalina y que en aquella epoca atri-

buir una estructura determinada a un cristal solo podria hacerse a partir de consideraciones morfologicas.

Sin embargo, la existencia de cristales de estructuras similares, pero con habitos diferentes, señala que la densidad reticular de los diferentes planos es solo uno de los factores de importancia en la determinacion de la forma final de un cristal.

Pocos años despues de la postulacion de la teoria de Bravais, Curie planteo sus teorias basadas en la energia superficial y Soehncke (1879) las relaciono diciendo que las caras de mayor densidad reticular deben ser las de energia superficial minima y que ambas magnitudes eran inversamente proporcionales. Vulf desarrollo en 1901 las ideas de Soehncke relacionando las constantes capilares (o sea las densidades reticulares) de las diferentes caras, con la longitud de las normales a las caras a partir de un punto en el centro del cristal.

1.2.3.2 Teoria de Higgli

Higgli (1920) desarrollo las ideas de Bravais introduciendo en vez de la distancia interplanar $d(hkl)$, que es proporcional a la magnitud $D(hkl)$, que representa el espesor de la capa perturbada en la superficie de un cristal en crecimiento. Dicha capa estara formada por todos los atomos cuyas valencias esten solo parcialmente satisfechas. El valor $D(hkl)$ es siempre un multiplo de $d(hkl)$. Su significado se comprendera con un ejemplo: si tomamos el plano (610) no podemos representarlo con una unica celda unitaria, se requiere al menos 6 celdas para representar la unidad en este plano, como se ve en la figura 1.1. Esta unidad estara repetida a lo largo de toda la superficie limitada por (610) , superficie que presentara entonces una serie de escalones formados por atomos cuyas valencias estaran parcialmente no/saturadas. La expresion $D(hkl)$

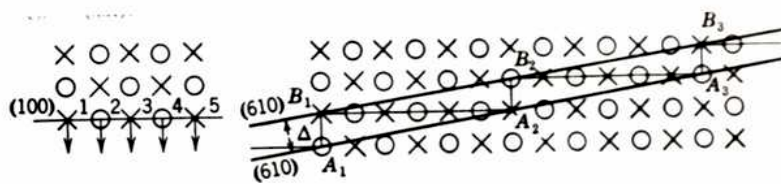


Fig. 1.1

segun Miggli, es una medida de la profundidad de dichos escalones.

El postulado que hace Miggli es que la velocidad de crecimiento de las diferentes caras es proporcional a los valores correspondientes de $D_{(hkl)}$. Cuanto mas profundo sea el escalon (con un limite superior tendiente a 1), mas rapido sera el crecimiento.

Miggli calcula los valores de D y en el caso simple de un cristal cubico con indices positivos y $h > k > l$, obtiene

$$D_{(hkl)} = (h-1) d_{(hkl)}$$

Asi, los mayores valores de $D_{(hkl)}$ estan relacionados con la presencia simultanea de un valor alto de h y valores bajos de k y l .

En la vieja teoria de Bravais tendríamos, ya que

$$d_{(100)} > d_{(110)} > d_{(111)}$$

que la secuencia en velocidades deberia ser $V_{(111)} > V_{(110)} > V_{(100)}$ sin embargo, las secuencia experimental resulta ser $V_{(110)} > V_{(111)} > V_{(100)}$ de acuerdo con las ideas de Miggli, ya que $D_{(110)} > D_{(111)} > D_{(100)}; D_{(100)} = 0$

En el caso de que el indice mas alto sea uno (v.g. (100), (110), (111)); vemos que $D_{(hkl)} = (h-1) d_{(hkl)} = 0$

lo cual significa que todos los atomos no saturados estan en la superficie misma.

1.2.8.3 Teoria de Kossel

Las teorias de Kossel y de Stranski tienen muchos aspectos comunes a pesar de que ambos autores parten de premisas diferentes, por eso, son citadas a menudo conjuntamente. Sin embargo, las similitudes se refieren a las conclusiones solamente, mereciendo por ello una consideracion separada. Ademas, existe la importante diferencia de que, mientras Stranski considera posible relacionar su teoria con la de Volmer/Brandes, Kossel no cree posible tal relacion.

Kossel (1927) parte de dos condiciones para simplificar su tratamiento, a saber :

1) El cristal esta practicamente en equilibrio con su solucion (o fundido) la cual esta solo ligeramente sobresaturada (o subenfriada tratandose del fundido).

2) Considera solamente aquellas redes cristalinas las cuales emergian potencial entre dos particulas es funcion simple de la distancia y, ademas, la energia de ligadura es la suma de las contribuciones debidas a cada vecino proximo. Esto se aplica a las fuerzas de van der Waals en los cristales homopolares y las fuerzas electrostaticas en los cristales ionicos.

Se supone que el cristal crece por la repeticion indefinidamente continuada de las posiciones equivalentes mas probables , figura 1.2 . Sin embargo, estas no seran enteramente equivalentes ya que cerca de los bordes y vertices del cristal el valor de la energia de ligadura sera diferente del valor sobre la mayor parte de la cara. Con respecto a las fuerzas que ligan una particulara la superficie cristalina, plantea Kossel que seran la mitad de las fuerzas que mantienen una particular similar en el interior del cristal. En la figura 1.3 se visualiza el proceso que, segun Kossel, se produce cada vez que una particula se une al cristal durante el crecimiento. Por este motivo, el cristal en crecimiento es llamado " medio cristal ".

Cuando se deposita un centimetro cubico de material cristalino la energia de ligadura liberada es U . Como esto tiene lugar en L sitios equivalentes, con un valor u liberado en cada sitio, sera: $u = \frac{U}{L}$, (siendo L el numero de Loeschmidt, numero de moleculas por centimetro cubico).
Puede asi evaluarse u .

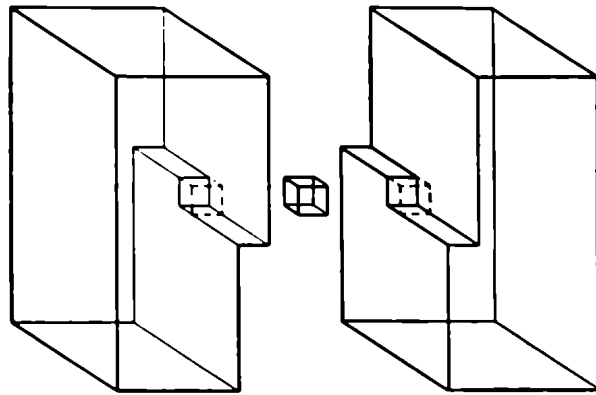


Fig. 1.2

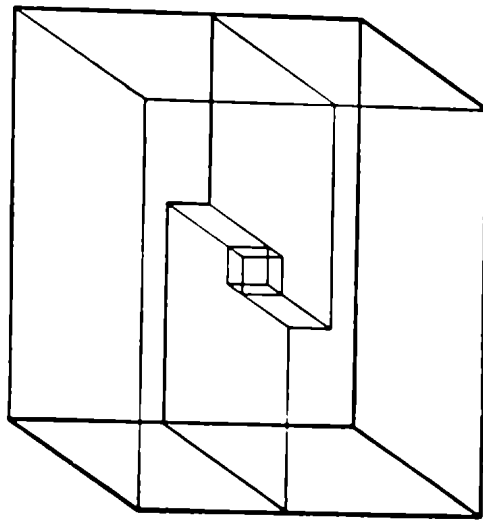


Fig. 1.3

Debe indicarse que si la deposición tiene lugar en filas paralelas a la diagonal del cubo o en filas paralelas a la arista del cubo, el número de deposiciones unitarias en cada caso debe ser tal que la energía total sea siempre U , y la energía liberada en cada deposición unitaria debe ser también la misma, es decir, no interesa al desarrollo de la teoría de que manera particular tuvo lugar la deposición.

Kossel considera que la energía de ligadura del sitio equivalente esta formada por tres partes y las expresa no en unidades absolutas sino en "unidades prácticas moleculares". La "unidad de energía" es la energía ganada cuando un ion se une a un único ion vecino. Luego, si la energía reticular de un dado sitio se expresa como f_0 , se la puede considerar como formada por tres partes, dos de las cuales, f' y f'' , son tangenciales a la dirección de crecimiento (es decir, paralela a la superficie en crecimiento) y la tercera, f''' , normal a dicha superficie y coincidente con la dirección usualmente aceptada para el crecimiento, figura 1.4.

Entonces, para el sitio equivalente

$$f_0 = f' + f'' + f'''$$

Cuando una única partícula se deposita sobre una cara para comenzar una capa nueva, la energía liberada será f''' solamente. En el comienzo de una nueva fila adyacente a una fila ya completa, tendremos $f'' + f'''$, mientras que para la continuación de una fila será f_0 . Este análisis puede extenderse para las posiciones más importantes de un cubo pero solo, como se dijo antes, en los casos simples de un cristal homopolar y de un cristal iónico.

En el caso de un cristal homopolar la unidad de energía estará dada por la energía potencial entre las partículas cuando su distan-

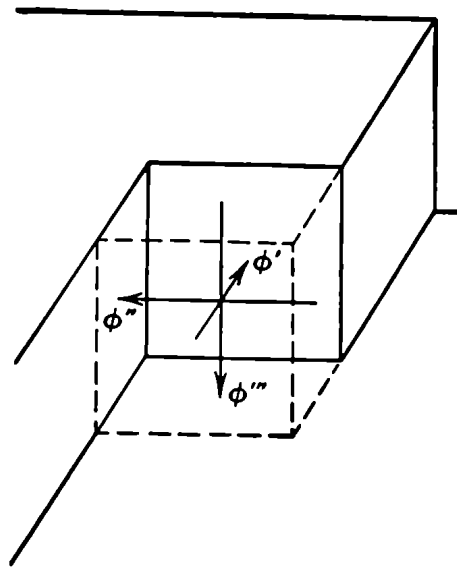


Fig. 1.4

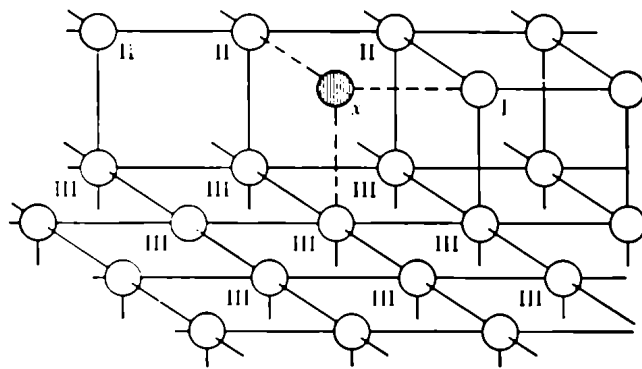


Fig. 1.5

cia es minima. Ya que la fuerza entre particulas decae muy rapidamente con la distancia solo se requiere considerar interacciones entre vecinos proximos. Kossel, y tambien Stranski, se limitan a considerar los atomos adyacentes a lo largo de las aristas del cubo, de las diagonales de las caras del cubo y de las diagonales del cubo, cuyas distancias son proporcionales a 1, $\sqrt{2}$ y $\sqrt{3}$ en el enrejado cubico simple. Hay 6 atomos a distancia unitaria (primeros vecinos), 12 segundos vecinos y 8 terceros vecinos, haciendo un total de 26 vecinos proximos.

Ahora, para cada componente de la energia del sitio equivalente Kossel tiene en cuenta el numero de atomos vecinos responsables de dicha componente y forma asi un cuadro cuya primera columna representa el numero de atomos adyacentes a lo largo de la cara del cubo, la segunda columna representa el numero de atomos en posiciones de segundos vecinos y la tercera la de los atomos en posiciones de terceros vecinos.

Por ejemplo, en el plano (100) la atraccion hacia abajo es proporcional a f''' , Pero para un atomo aislado que yace sobre una superficie (100) el numero de vecinos a distancias a , $a\sqrt{2}$ y $a\sqrt{3}$ son respectivamente, 1, 4, y 4. O sea que para calcular el f_0 del sitio equivalente Kossel considera todos los vecinos en el plano inferior como contribuyendo en la formacion de la componente vertical, o sea que

$$f'''_{(100)} = 1 \mid 4 \mid 4 \quad \text{figura 1.5}$$

La atraccion lateral $f''_{(100)} = 1 \mid 2 \mid 0$ formada por las contribuciones de aquellos vecinos que estan en el mismo plano en formacion quedando para $f'_{(100)}$ el unico vecino no tenido en cuenta hasta ahora, o sea que f_0 para (100) sera $3 \mid 6 \mid 4$.

Para el comienzo de una nueva fila adyacente a filas ya completas tendremos $f'' + f''' = 2 \mid 6 \mid 4$.

Veamos ahora el plano (110). Kossel plantea que es obvio que la eleccion del plano no modifica en ningun sentido el entorno real de un punto en la red espacial. Por lo tanto, habra siempre para cada atomo 26 vecinos proximos repartidos segun sus distancias de la manera ya descrita. Pero las componentes de la energia seran diferentes a las encontradas en el (100). Asi

$$f'_9(110) = 1 \mid 0 \mid 0$$

$$f''(110) = 0 \mid 1 \mid 2$$

$$f'''(110) = 2 \mid 5 \mid 2$$

pero su suma total sera $f_0 = 3 \mid 6 \mid 4$, como en el caso anterior. Segun Kossel, esto confirma que el sitio equivalente es identico si la deposicion se realiza segun uno u otro eje de zona cristalografica.

Para el comienzo de una nueva filaadyacente a una ya formada se requerira $f''(110) + f'''(110)$, es decir, $2 \mid 6 \mid 4$.

El comienzo de una nueva capa esta condicionado en ambos casos a los valores de f''' y como $f'''(110) > f'''(100)$, la deposicion sera mas facil en (110) o sea, que los periodos de rapido crecimiento lateral se sucederan con mayor frecuencia puesto que la velocidad de crecimiento depende esencialmente de la posibilidad de que un atomo aislado se deposite sobre una capa completa. Una vez cumplida esa deposicion inicial la deposicion de nuevos atomos lado a lado formando pilas se realizara a velocidad mucho mayor hasta que la capa asi iniciada se complete. Segun Kossel, el proceso de crecimiento sera entonces, pulsante.

Una conclusion importante es la siguiente: Para el comienzo de una nueva capa por fijacion de un atomo sobre una capa completa (o sea, la etapa del proceso que determina un " tempo "), el interior del plano es el lugar mas probable en el caso de cristales homopolares. Le sigue el borde y por ultimo el vertice. Esto se debe a que, mientras que el valor de f''' en el centro de la cara es $1 \mid 4 \mid 4$, sobre un borde alejado de los vertices es $1 \mid 3 \mid 2$ y en el vertice mismo es $1 \mid 2 \mid 1$, lo cual implica una dis-

minucion notable de la atraccion por parte de los atomos vecinos y por lo tanto, una menor probabilidad de fijacion .

En el caso de los cristales ionicos por el contrario, la secuencia anterior resulta invertida. En este caso, la unidad de energia adoptada es la energia necesaria para separar dos atomos vecinos adyacentes de cargas opuestas. Sea, en el comienzo del crecimiento, una fila de iones paralela a la superficie del cubo y consideremos el caso del ClNa. La deposicion de un ion adyacente a un vecino de carga opuesta es equivalente a una carga de $+1$. El ion de igual signo subsiguiente lo repelera, siendo su contribucion $-\frac{1}{2}$, la secuencia de los iones siguientes sera $+\frac{1}{3}, -\frac{1}{4}, +\frac{1}{5}$, etc. Entonces, la energia de fijacion a una fila formada por uno, dos, tres, etc., iones, fluctuara entre los valores 1 (para un atomo), 0.5 (para dos), 0.8333 (para tres), 0.5833 (para cuatro), etc., con un limite de $f'(100) = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots$, que converge en $\ln 2$, es decir, $f'(100) = 0.69315$.

Asi, en el comienzo de una nueva fila habra una marcada variacion en la facilidad con que un ion pueda unirse a los que forman la fila. Sin embargo, despues de que unos pocos iones se hayan alineado, dichas fluctuaciones iran disminuyendo y prevaleceran condiciones mas uniformes.

El calculo de f'' y de f''' requiere un conocimiento de la variacion del potencial con las distancia. Graficando f en funcion de la distancia entre iones encuentra Kossel que el decaimiento es muy grande cuando aumenta dicha distancia. Para ello considera la relacion de un ion colocado encima de una fila o cadena de iones completa, midiendo la distancia verticalmente, sobre un ion de signo opuesto. El valor correspondiente a la unidad solo se aplicaria a la atraccion de un ion de signo opuesto colocado debajo sino existiesen atracciones compensatorias por parte de los

vecinos colocados a cada lado. Pero dichas atracciones no pueden ser despreciadas y aun a la distancia unitaria el valor correspondiente disminuye a 0.1 y a la distancia $2\sqrt{2}$ la suma total de la contribucion atractiva de toda la fila es reducida a 0.0002.

A partir de la curva Kossel pudo obtener los valores $f''(100) = 0.1144$ y $f'''(100) = 0.0662$, ademas del ya mencionado $f'(100)$. Por lo tanto, $f_0 = 0.8738$. Este es el valor para el asi llamado " sitio equivalente " es decir, es el valor de la energia de deposicion de un ion individual en un punto sobre una fila incompleta de atomos en la cara (100).

El valor correspondiente a un punto en la porcion media de la misma cara es de $f''' = 0.0662$, mientras que para un punto al lado de una fila parcialmente completa sera $f'' + f''' = 0.1807$. Por lo tanto, una vez comenzada una nueva capa el sitio de deposicion mas probable es exactamente el mismo que en el caso de los cristales homopolares, es decir, los nuevos iones se depositaran continuando una cadena ya comenzada. Cuando la cadena este completa, el paso siguiente mas probable sera el comienzo de una nueva cadena. Pero cuando la capa completa haya sido formada, la secuencia no sera la encontrada para los cristales homopolares. Segun los valores de f encontrados por Kossel, en los cristales ionicos el orden de probabilidades para comenzar una nueva capa sera vertice > borde > centro de la cara.

Esta tendencia a comenzar el crecimiento en los vertices y bordes podria ser la causa de las formaciones esqueleticas o dendriticas encontradas frecuentemente en el ClNa para valores elevados de sobresaturacion.

Una consecuencia importante de la teoría de Kossel se refiere a la estructura superficial de las diferentes caras de un cristal iónico. Así, aunque la formación de filas de iones sobre (110), será más rápida que sobre (100) la superficie exterior paralela (110) será escalonada o en terrazas cuyos contornos serán paralelos a (100) como se representa en las figuras 1.6 y 1.7. Esto se debería a que, dada la intensa repulsión entre filas de iones de igual signo, desde el punto de vista energético sería ventajoso evitar la formación de dichas filas. Cuando se forma una fila (110) la siguiente fila (110) estará a una distancia igual a varias veces el espaciado (110). En función de las unidades establecidas para las diferentes caras, esto puede expresarse así: aunque la energía total para la deposición de la misma cantidad de material cristalino sea igual los valores separados de f son diferentes e incluso el valor de $f''(110)$ se hace negativo debido a la repulsión entre filas de iones adyacentes de igual signo que siempre se encuentran sobre una cara (110). Tendremos entonces:

$$f'(110) = 0.6931 \quad (= f'(100))$$

$$f''(110) = -0.0275$$

$$f'''(110) = 0.2082$$

Un ejemplo adecuado sería el comportamiento de una esfera de Cl₂ colocada en una solución ligeramente sobresaturada. Se observa que las caras (110) desaparecen rápidamente aunque las (210) permanecen un tiempo comparativamente largo, Neuhaus (1928). El primer hecho podría explicarse por el valor de $f''(110)$ hallado por Kossel pero el segundo no tiene una explicación convincente en esta teoría a pesar de que el valor de $f''(210)$, bajo aunque positivo, podría indicar una posibilidad de que la cara (210) sea "completa".

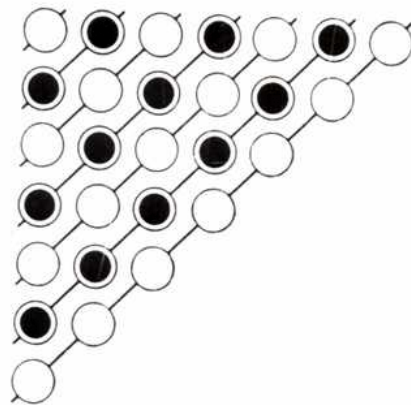


Fig. 1.6

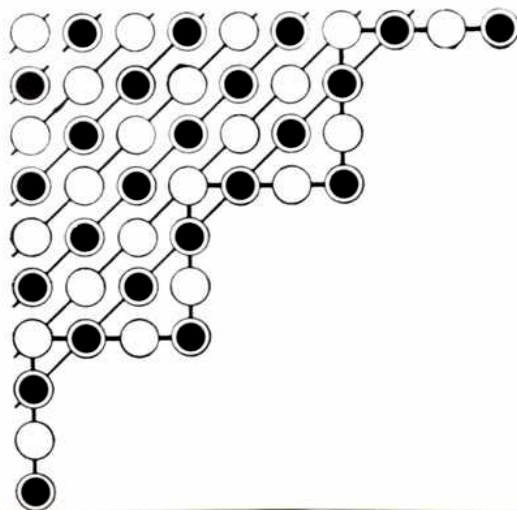


Fig. 1.7

1.2.3.4 Teoria de Stranski

Stranski (1928) supone inicialmente que el " trabajo de separacion ", de una partícula cristalina de ^{posición} en la superficie es el aspecto mas importante y el que determina el caracter del proceso de crecimiento. Por trabajo de separacion se entiende la cantidad de trabajo necesario para llevar el ion, atomo o molecula desde la superficie cristalina hasta el infinito. Las partículas ubicadas en sitios de gran trabajo de separacion tendra a retener su posicion e inversamente, nuevas partículas se ubicaran de preferencia en dichos sitios.

El calculo del trabajo de separacion fue revisado por Stranski a partir de la teoria de Born, despreciando el efecto del movimiento termico. Sin embargo, el tratamiento matematico requiere que se tenga en cuenta el estado de las partículas en la superficie misma y para ello Stranski cita dos posibilidades :

a) Segun Madelung (1919) las posiciones relativas de los iones en la superficie no son las mismas que en el interior del cristal siendo los desplazamientos diferentes, en general, para aniones y cationes.

b) Biemuller (1926), usando los resultados de Born, supone que en la superficie tiene lugar una deformacion o distorsion de los iones mismos en vez de un desplazamiento de las posiciones reticulares.

El resultado de esta distorsion ionica seria un acercamiento del primero y segundo planos debido a la atraccion producida por la formacion de dipolos mientras que el segundo y tercer plano se separarian. Esta distorsion produciria fisuras de dimensiones menores que un diametro ionico en la capa externa.

Stranski adopta el modelo de Biermuller y calcula el trabajo de separacion para las 27 posiciones de una particular sobre la superficie de un cristal cubico en crecimiento, figura 1.8 . El termino correspondiente a la atraccion electroestatica es llamado f_1 por Stranski, mientras que f_2 representa las fuerzas repulsivas para cuyo calculo solo tiene en cuenta los vecinos mas proximos, al igual que Kossel.

De acuerdo con Born, la parte de la energia debida a repulsion por un unico ion es $3.487 e^2 / g d$. De aqui deduce Stranski

$$f_2 = - \frac{K r_0^9 \epsilon^2}{d} \left(\frac{n_0}{r_0^9} + \frac{n_1}{r_1^9} + \frac{n_2}{r_2^9} \right)$$

$$= - 3.487 e^2 / g d$$

Aqui n_0 , n_1 y n_2 son el numero de iones situados a distancias $r_0 = \frac{d}{2}$; $r_1 = \frac{d\sqrt{2}}{2}$; $r_2 = \frac{d\sqrt{3}}{2}$ y K es una constante.

En el interior del cristal, $n_0 = 6$, $n_1 = 12$ y $n_2 = 8$, osea, que $K = 0.52952$. Para un ion en una dada posicion tendremos :

$$f_2 = \frac{\epsilon^2}{d} \left[(n_0 \times 5.883 \times 10^{-2}) + (n_1 \times 2.6 \times 10^{-3}) + (n_2 \times 4.2 \times 10^{-4}) \right]$$

Para calcular , por ejemplo, la posicion 3 de la figura, hacemos los valores de n iguales a 3, 3 y 1 respectivamente, obtenemos $f_2 \frac{d}{\epsilon^2} = 0.1847$

Puede asi Stranski calcular $f = f_1 + f_2$ para las 27 posiciones, 20 de las cuales corresponden a la cara (100), 5 a la (110) y 2 a la (111).

La posicion mas importante es la indicada por el numero 6 ya que, cuando la superficie creciente es suficientemente grande puede no tenerse en cuenta las otras posiciones y el crecimiento se llevara a cabo a traves de la deposicion en las filas incompletas.

Si se considerase la deposicion como un tipo de adsorcion, el potencial de adsorcion seria igual al de la posicion 6.

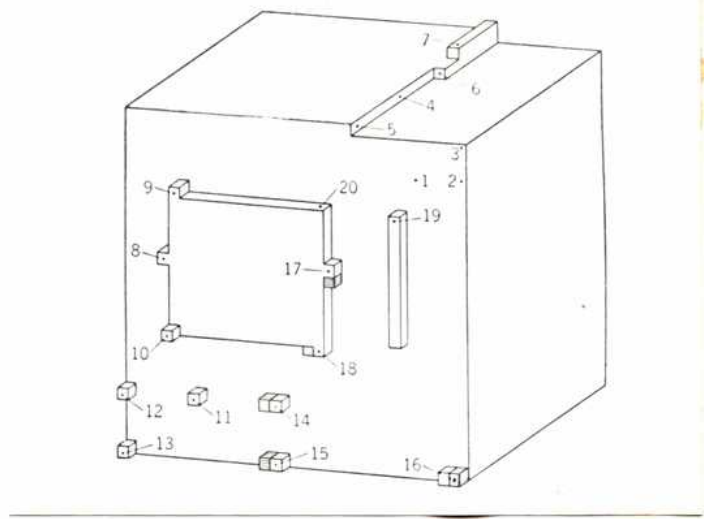


Fig. 1.8

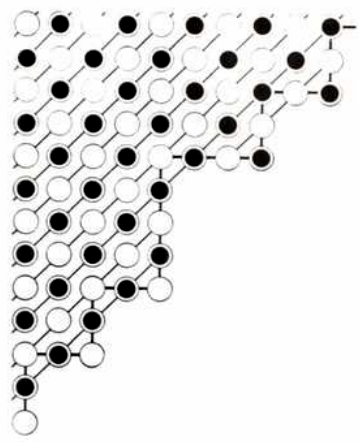


Fig. 1.9

Debe tenerse presente que el modelo de Stranski es el de un cristal ionico del tipo $ClNa$ creciendo por deposicion a partir de fase vapor como en los primeros trabajos de Volmer y no, a partir de solucion sobresaturada, como en los de Kossel.

Tambien calcula Stranski f^* , energia asociada con la separacion de pares de iones (moleculas), obteniendo el importante resultado de que, en la gran mayoria de los casos, f^* es menor que f . Es decir, el trabajo para arrancar una molecula de la superficie es menor que el requerido para arrancar uno de los iones aislados. Esto indicaria que el proceso de disolucion (y de evaporacion), se produciria de manera molecular y no ionica, persistiendo incluso algunas moleculas asi formadas en la fase vapor.

El crecimiento de un cubo de $ClNa$ limitado enteramente por caras (100) seria entonces, como sigue. Sobre la capa exterior se formarian puntos localizados de sobresaturacion donde se formarian nucleos bidimensionales. Bajo condiciones favorables, estos crecerian por el desarrollo sucesivo de filas hasta completar una capa. El comienzo de una fila sera mas facil en el vertice del cubo que en un borde y el centro de la cara seria el sitio menos probable.

Un importante resultado de la teoria es que, en la estructura $ClNa$, los unicos planos posibles fisicamente son los (100). Los otros planos no se presentan como planos reticulares completos en la superficie sino formados por escalones de los planos fundamentales (100). Asi, un plano (101) estaria formado por alternancias de (001) y (100), en proporciones iguales y el alto de los escalones seria de varios radios ionicos. Un plano tal seria " incompleto " y " uniforme ". En cambio, si los escalones fuesen variables y diferentes, los planos no serian lisos y solo se aproximarian a un verdadero

plano cristalino. La figura 1.9 representa una cara de tipo llamada "incompleta" y "no-uniforme". En este sentido la posición de Stranski es que las únicas caras posibles en la estructura ClNa son las del tipo (100). Incluso, aunque acepta la teoría de la nucleación bidimensional tal como la fórmula Brandes, Stranski plantea que tal nucleación sería imposible sobre caras (110), (111) o en cualquier otra cara incompleta.

Buckley (1951) sugiere que este aspecto de la teoría de Stranski es un punto débil porque no hay relación entre las estriaciones al nivel atómico postuladas por la teoría para las caras (110) y otras y las estriaciones visibles o microscópicas encontradas comúnmente en caras bien desarrolladas. Realmente, como el mismo Buckley señala, estas últimas estriaciones están originadas al parecer en la presencia de impurezas y no está claro, entonces, porque debería existir una correlación entre ellas y las estriaciones postuladas por Stranski y por Kossel. En cambio, la configuración de equilibrio que adopta una superficie no cúbica cuando el cristal es calentado en condiciones adecuadas podría dar información útil para corroborar el planteo de Stranski.

Con referencia a la relación entre las teorías estructurales y las teorías de una capa adsorbida, cree Stranski que su presentación del proceso de crecimiento puede realmente acompañar la idea de Brandes de un germen o núcleo bidimensional y que además, el potencial de adsorción sería el calculado para la posición 6.

Posteriormente, Brandes y Volmer (1931) mostraron que sus cálculos basados en el concepto de energía específica de borde, condu-

cen a la misma secuencia en cuanto a la probabilidad de comienzo de una nueva capa sobre una cara (100) para la estructura ClNa. Sus valores del trabajo necesarios para formar un nucleo bidimensional suficientemente estable como para sobrevivir son, para el vertice 1.07×10^{-9} ergs, para el borde 1.57×10^{-9} ergs y 2.3×10^{-9} ergs para el centro de la cara, calculados para un valor muy bajo de la sobresaturacion.

Los puntos de la superficie para los cuales la energia de deposicion es menor seran aquellos que, en el proceso de disolucion o evaporacion, requeriran menor energia de separacion.

1.2.8.5 Generalizacion de la Teoria de Kossel por Frenkel

En su trabajo acerca del movimiento superficial de particulas en los cristales, Frenkel (1945) comienza indicando que las caras vecinales con indices muy altos no deben ser consideradas como planos de gran energia libre superficial tal como habitualmente se hace. En realidad, estarian formadas por escalones cuyas posiciones lisas son planos de bajo indice. El caso bidimensional seria una linea quebrada con escalones identicos de altura unitaria y longitud n veces mayor. En este caso la energia libre adicional por unidad de longitud es simplemente $N w$, donde: w es la energia adicional por escalon , $N = 1/a_n = 1/a \operatorname{tg} \psi$ a es la constante de la red, ψ es el angulo de inclinacion de la cara vecinal a la cara basica.

$$\text{Asi, } \sigma = \sigma_0 + N w = \sigma_0 + \frac{w}{a} \operatorname{tg} \psi$$

Dado que la energia libre superficial de la cara vecinale es solo ligeramente superior a la de la cara basica, se deduce que la superficie de un cristal en equilibrio estadistico no esta formada por

una superficie plana sino por una serie de caras vecinales que aparecen espontaneamente como resultado de las fluctuaciones termicas.

Esta aspereza fluctuante puede ser caracterizada por la relacion l/a , siendo l la longitud media de los escalones separados.

Suponiendo que $l \gg a$, Frenkel hallo que

$$\frac{l}{a} = \frac{1}{2} \exp (w/kt)$$

Para explicar las variaciones en el area de las terrazas se supone que los atomos pueden moverse libremente sobre la posicion horizontal de cada terraza sin interaccion mutua, como si se tratara de una fase gaseosa bidimensional. Con respecto a la fase gaseosa adsorbida sobre un cierto escalon, el escalon siguiente juega el rol de la fase condensada. Existiria entonces un intercambio continuo de atomos entre las dos fases a consecuencia del cual los escalones van cambiando su extension.

En la figura 1.10 se representa el caso bidimensional. Debe indicarse que el avance de una terraza en una direccion dada puede deberse a la adicion de un atomo proveniente de la fase gaseosa adsorbida en el escalon inmediatamente inferior (a) o por el descenso de un atomo adsorbido sobre el (b).

Indica Frenkel que estas ideas tienen importancia en la compresion de los procesos de evaporacion y disolucion de cristales asi como tambien en el crecimiento a partir del fundido o de solucion. Extendiendo la concepcion de Kossel, cuya insuficiencia indica, plantea Frenkel que los atomos o iones deben depositarse sobre la cara de un cristal en crecimiento, de manera perfectamente aleatoria, sobre las porciones planas de las terrazas que cubren la superficie. Asi, pasara de la fase amorfa tridimensional (gaseosa, liquida o en solucion),

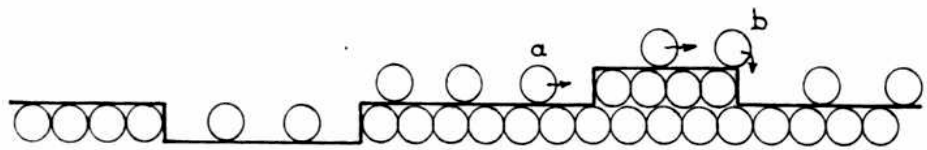


Fig. 1.10

a la fase gaseosa bidimensional. Luego, algunos átomos serán fijados a los escalones verticales que limitan las terrazas, cuya altura sería monoatómica, pasando así de ~~manera~~ atómica, a una fase gaseosa unidimensional. Recién entonces, por movimiento a lo largo del frente de estos escalones, llegarían hasta uno de los sitios preferenciales de Kossel. En el proceso de fusión, disolución o evaporación, las etapas indicadas se sucederían en el orden inverso comenzando con evaporación lineal, pasando a través de la etapa intermedia de evaporación plana y terminando con evaporación espacial.

1.2.3.6 Teoría de Burton, Cabrera y Franck

El desarrollo más reciente de las teorías estructurales del crecimiento cristalino fue presentado por Burton, Cabrera y Franck en dos importantes trabajos publicados en 1949 y 1951. En cierta forma, son una continuación del trabajo de Frenkel aunque tienden a justificar de manera formal la introducción de la teoría de las dislocaciones dentro de las teorías de crecimiento.

Al considerar cristales perfectos debe distinguirse, según estos autores, entre dos tipos de superficies, a saber: a) superficies compactas y b) superficies no compactas o con escalones.

Una superficie es llamada compacta si, siendo tan plana como sea posible, todas las moléculas que las forman son equidistantes de un plano paralelo a ella. En todos los otros casos tendremos superficies escalonadas o no compactas, siendo la altura de cada escalón de dimensiones moleculares. La superficie (100), (110) y (111) de un cristal homopolar cúbico simple sería ejemplos de superficies compactas.

En una superficie no compacta las terrazas corresponden a superficies compactas. Para el caso de una cara (100) dichas terrazas seran (100).

Esta distincion es importante desde el punto de vista del crecimiento del cristal, pues mientras que la deposicion sobre una superficie no compacta no requiere un proceso previo de nucleacion, la deposicion sobre una superficie compacta solo tendra lugar a traves de un proceso de nucleacion superficial.

Por lo tanto, el problema del crecimiento para superficies escalonadas queda resuelto una vez resuelto el problema de los escalones en ellas. El crecimiento dependera esencialmente de la existencia de esquinas sobre los escalones o, en el lenguaje de Kossel, sitios equivalente o posicion de medio cristal.

Veamos, en primer lugar, el caso de un escalon infinito o sea, sobre una superficie compacta plana infinita, una capa semi-infinita de moléculas limitada por una línea continua. Este escalon puede tener cualquier dirección media. Cuando la temperatura es la del 0° ~~el~~ escalon sera perfectamente recto pero a medida que la temperatura aumenta, aparecera una cantidad de esquinas separadas por ciertas distancias, un cierto numero de moléculas adsorbidas (indicadas por A en la figura 1.11) y un cierto numero de vacancias (B). Conociendo la concentración de esquinas conoceremos la estructura media del escalon segun propuso Frenkel.

La concentración de esquinas dependera de la orientación del escalon y habra orientaciones para las cuales tome valores minimos, Asi en la cara (100) de un cristal cubico simple, los escalones (10) tendran el numero minimo de esquinas, numero que tendera a cero con T.

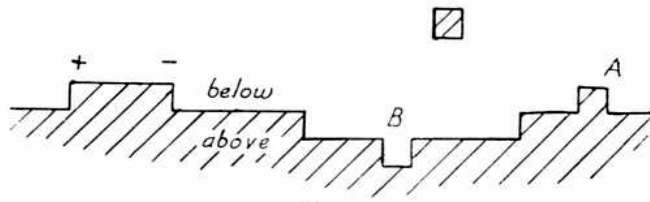
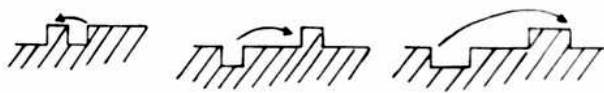


Fig. 1.11



Figs. 1.22 y 1.13

Usando el modelo de Kossel, cristal cubico simple con interacciones entre vecinos mas proximos, Burton y Cabrera (1949) encuentran las concentraciones de equilibrio de esquinas, vacancias y moleculas adsorbidas sobre un escalon (10). Si llamamos f la energia de interaccion de moleculas vecinas, la energia necesaria para formar una molecula adsorbida sera f , figura 1.12 . Para formar una vacancia se requiere tambien f ya que para formar una vacancia y una molecula adsorbida se requiere dos f . Para formar una esquina solo se requerira $f/2$ ya que para formar cuatro esquinas se requiere $2 f$, figura 1.13 .

Entonces, la probabilidad de tener una vacancia o una molecula adsorbida en un dado punto sobre el escalon sera

$$n = \exp (- f/kT)$$

y para las esquinas

$$n_{+} = \exp (- f / 2 kT) = n_{-}$$

Si $T \sim 600^{\circ}$ K y asignamos a f un valor tipico de 0.2 eV, se encuentra que habra una esquina cada diez moleculas mientras que la proporcion de vacancias o moleculas adsorbidas sera de 1 cada 100 moleculas.

Este tratamiento esta muy simplificado ya que solo se han considerado esquinas de altura unitaria. Veremos enseguida su generalizacion a escalones con orientaciones diferentes de (10).

Ya que los escalones de diferente orientacion contienen diferente concentracion de esquinas, la energia libre de borde por unidad de longitud de escalon dependera de la orientacion y sera minima para (10). Podria pensarse que para otra orientacion los escalones no estan en equilibrio real y habra una tendencia a transformarse en estos. Si se consideran escalones infinitamente largos esta conclusion seria erronea porque, por una parte, todos los escalones infinitos estan en equilibrio con la

misma presión de vapor y, además, no habrá tal tendencia a cambiar la orientación porque aun la más mínima rotación de los escalones requiere el transporte de una cantidad infinita de materia.

Pero la situación es diferente para un escalon finito ya que el equilibrio será inestable y sometido a fuertes restricciones respecto de la forma del escalon. Cuanto más agudos sean los vértices de un escalon finito mayor será la velocidad de evaporación y un escalon de orientación arbitraria se transformará en uno según (10) durante la evaporación.

Cuando la inclinación del escalon con respecto a la dirección (01) aumenta, el número total de esquinas aumenta debido a la presencia de esquinas de origen geométrico. Al acercarnos a la dirección (11) demuestra Burton, Cabrera y Franck (1951) que, debido a la influencia de los segundos vecinos más próximos, el número de esquinas cuya energía de evaporación es W , igual que para las esquinas en los escalones (10), alcanzan nuevamente un mínimo. Pero es fundamental señalar que la energía de formación de estas esquinas resultan muchísimo menor que en el otro caso.

Indican estos autores que todas las consideraciones que se aplican a las esquinas en un escalon no pueden aplicarse a escalones en una superficie. En particular, no puede hablarse de generación de escalones en una superficie debido a fluctuaciones térmicas ya que la energía de formación de un escalon es proporcional a su longitud y es muy grande para escalones largos. Surge entonces el problema del crecimiento sobre superficies compactas que ellos encaran suponiendo que en tales superficies puede existir diferencia de nivel, o sea, que puede haber " saltos ". La presencia de estos saltos proveerá de sitios

adecuados para la evaporacion y condensacion.

Suponiendo que estos niveles superficiales solo pueden adoptar dos valores y empleando el metodo desarrollado para el tratamiento del ferromagnetismo en el modelo bidimensional de Ising, encuentran que existe una temperatura critica que separa el regimen en el cual la concentracion de saltos es despreciable requiriendose entonces nucleacion bidimensional para el crecimiento, del regimen de alta temperatura en el cual no se requiere nucleacion debida a la alta concentracion de saltos.

Los valores calculados para esta temperatura critica en casos tipicos son sumamente altos, del orden del punto de fusion o mayor. Por lo tanto, concluyen Burton et al que las superficies compactas perfectas no crecieran a valores bajos de sobresaturacion debido a la necesidad de nucleacion superficial. En efecto, se ha demostrado que la probabilidad de formacion de nucleos es una funcion muy sensible de la sobresaturacion y es completamente despreciable por debajo de un cierto valor critico que en los casos tipicos es del orden del 25 al 50 %.

Sin embargo, el crecimiento de los cristales reales tiene lugar con velocidades observables a saturacion del 1% o menores aun. Ademas, los cristales mas regulares y mejor desarrollados son los crecidos a baja sobresaturacion.

Esto llevo a la conclusion de que los cristales reales no son perfectos y que los escalones necesarios para que las caras compactas puedan crecer en las condiciones de baja sobresaturacion observadas, son provistos por las dislocaciones que intersectan la superficie cristalina, con un vector de Burgers cuya componente normal a la superficie es no-nula (Franck 1949).

Otro aspecto de este trabajo se refiere a la movilidad de las moleculas adsorbidas sobre la superficie cuando el cristal esta en contac-

to con su vapor. Llamando n_{s0} al numero de moleculas adsorbidas, esencialmente móviles, en condiciones de equilibrio, tendremos

$$n_{s0} = n_0 \exp (- W_s / kT)$$

donde W_s es la " energia de vaporizacion" desde las esquinas hasta la capa adsorbida sobre la superficie y n_0 contiene factores de entropia, siendo en casos simples del orden del numero de posiciones moleculares por unidad de area.

En el caso de una superficie con escalones el proceso de crecimiento sera el resultado de tres procesos separados, a saber:

- 1) Intercambio de moleculas entre la capa adsorbida y el vapor;
- 2) Difusion de las moleculas adsorbidas hacia los escalones e intercambio con ellos;
- 3) Difusion de las moleculas adsorbidas a lo largo de los escalones hacia las esquinas e intercambio con ellas.

Para discutir el rol de la difusion superficial Burton et al introducen el " desplazamiento medio de las moleculas adsorbidas "

$$x_s, \quad \chi_s^2 = D_s \tau_s$$

Siendo D_s el coeficiente de difusion y τ_s la vida media de una molecula adsorbida antes de pasar nuevamente a la fase vapor.

Para moleculas simples

$$D_s = a^2 \nu' \exp (- U_s / kT)$$

$$1/\tau_s = \nu \exp (- W'_s / kT)$$

U_s es la energia de activacion entre dos posiciones de equilibrio vecinas, separadas por la distancia a . W'_s es la energia de evaporacion desde la superficie al vapor. ν y ν' son del orden de 10^{13} seg^{-1} en el caso de sustancias monoatomicas.

Resulta entonces:

$$x_s \approx a \exp\left(\frac{W'_s - U_s}{kT}\right); \text{ con } v \approx v'$$

De aquí se deduce que la difusión superficial jugará un rol importante cuando $W'_s > U_s$ pues en tal caso será $x_s > a$. Probablemente este será el caso general, y además, a medida que T disminuye tendremos $x_s \gg a$.

Dado que tanto W'_s como U_s son diferentes para las diferentes caras cristalinas, x_s dependerá de la orientación de cada cara siendo mínimo para la cara más compacta porque W'_s aumenta más rápidamente que U_s . Para un metal cúbico de caras centradas calculan Burton et al que en la cara (111) será $x_s \sim 4 \times 10^2 a$, mientras que para la (100) será $3 \times 10^3 a$.

Estos valores demuestran que antes de la evaporación la difusión superficial es considerable.

1.3 Ataque Termico de ClNa

1.3.1 Trabajos anteriores sobre ataque termico de halogenuros, alcalinos, resumen critico

El trabajo mas detallado sobre este tema es el de Kern y Pick (1953), quienes emplearon monocristales naturales y artificiales (crecidos por el metodo de Kyropoulos), de ClK, BrK, ClNa y cristales mixtos de BrK - ClK.

Encuentran que la superficie de clivaje presenta, luego del tratamiento termico en aire, modificaciones que dependen esencialmente de la temperatura del tratamiento y que comprenden tres tipos de estructuras laminares, a saber:

a) Estructura laminar en angulo recto, en la cual los bordes de las laminas superpuestas son paralelos a $\langle 100 \rangle$. Corresponde a temperaturas " bajas ", de unos 50° por debajo del P.F.

b) Estructura de transicion, los bordes no son perfectamente rectilineos aunque se reconoce que su orientacion es $\langle 110 \rangle$. Las laminas no se forman de manera tan clara como en el caso anterior.

c) Estructura laminar de contorno circular, originada a temperaturas proximas al P.F.

La estructura de transicion aparece en una angosta gama de temperaturas intermedias. Los valores de temperaturas encontrados por Kern y Pick para el ClNa son:

Estructura a) hasta 680°C

Estructura b) $680 - 730^\circ\text{C}$

Estructura c) $730 - 800^\circ\text{C}$

Los resultados de estos autores indican que para cada rango de temperaturas la estructura característica queda determinada solo por la temperatura alcanzando la superficie la estructura correspondiente después de un cierto lapso que varía desde muchas horas para el caso a) hasta fracción de 1 hora para el c).

Finalmente, recalcan Kern y Pick que al no encontrar ningún paralelo entre los hechos descritos y las magnitudes conocidas en la Física de Cristales, juzgan prematuro proponer una interpretación sobre el origen de las estructuras observadas.

El trabajo de Amelinckx y Votava (1954) trata de encontrar una relación entre las espirales aparecidas en superficies atacadas terminamente y la presencia de dislocaciones que interseccionan la superficie cristalina. Emplearon temperaturas comprendidas entre 700° - 800° C y el tratamiento se prolongó durante cuatro días. Encontraron estructuras laminares de contornos circulares pero solo hallaron espirales sobre algunos límites de subgranos, de lo cual deducen que dichos límites contienen dislocaciones tornillo. Fuera de esos límites solo encuentran algunas espirales cuando las muestras tratadas fueron expuestas durante varios días a la humedad ambiente. Evidentemente, se trata aquí de un proceso de corrosión y su interpretación no es obvia por lo cual no resulta claro si las dislocaciones juegan o no un rol en el proceso de la evaporación.

En su trabajo sobre ataque térmico de cristales de BrITL, Smakula y Klein (1953) preparan por pulido, superficies (100), (110) y (111) . Realizan el tratamiento térmico a 300° C, siendo el P.F. 414° C. Después de 24 hrs. de calentamiento a esa temperatura, encuentran pirámides rectangulares en la cara(100), rombicadas en la ca-

ra (110) y triangulares en la (111). En los 3 casos las caras límites de las piramides eran (110) que son los planos mas estables en estructura cubica de cuerpo centrado a la cual pertenece la sal estudiada. Tambien encuentran que la distorsion mecanica de la superficie (rayaduras de pulido, etc.), favorecen la evaporacion. Por otra parte, la densidad superficial de piramides es mayor en (110), minima en (111) e intermedia en (100), por lo cual indican los autores que la nucleacion de figuras de evaporacion aumenta con la densidad reticular del plano cristalino. Pero tambien aumenta la energia potencial molecular y entonces, concluyen estos autores, el comienzo de la evaporacion no se produce a traves de un proceso directo.

En sus otros trabajos sobre el tema, Smakula (1959), (1961), estudia el ataque termico de BrK a 500°C sin indicar la duracion del tratamiento. Encuentra puntos de ataque simetricos y asimetricos, vinculando los primeros a la presencia de vacancias y los segundos a dislocaciones.

Son embargo, la distribucion al azar y la baja densidad superficial de dichos puntos, asi como tambien sus dimensiones, hacen dudosa la sugerencia de Smakula. Ademas, se vera mas adelante que no puede establecerse correlacion entre las figuras desarrolladas por ataque termico y dislocaciones cuando se emplean metodos adecuados de revelacion sobre una misma zona de la superficie.

Tambien afirma Smakula que no existe correlacion entre los frentes de clivajes y los puntos de ataque termico, correlacion que, como se vera mas adelante, aparece generalmente en nuestras observaciones sobre ataque termico en aire.

Turchanyi y Horvath (1960) calentaron durante 4 a 5 días muestras de $ClNa$ contenidas en un crisol del mismo material y con tapa también de $ClNa$. La temperatura era proxima al punto de fusión. Encontraron círculos concéntricos y figuras que, según los autores, podrían representar fuentes de Franck y Read. Sin embargo, creemos que solo se trata de estructuras laminares propias de un tratamiento prolongado a alta temperatura y que la forma peculiar observada se debe al haberse formado dichas figuras donde estaban en contacto dos muestras, una sobre la otra, durante la evaporación.

En un trabajo posterior Turchanyi (1963) resumen varios artículos publicados en revistas húngaras. Esencialmente, el método de trabajo de este autor es el siguiente: realiza el tratamiento térmico en un horno vertical en cuya parte inferior la temperatura es de $300^{\circ}C$ mientras que en la superior es de $600^{\circ}C$. A lo largo del horno distribuye una serie de muestras de $ClNa$ y encuentra sobre las muestras de la zona más caliente estructuras superficiales circulares; en cambio, las muestras tratadas en las zonas más frías exhiben estructuras rectangulares apareciendo estructuras mixtas en las de las zonas intermedias. Entre estas se encuentran estrellas de 4 vértices con ángulos de 120° y de 150° y espirales, algunas de ellas poligonizadas. Evidentemente, en este tipo de calentamiento los procesos están muy mezclados ya que la evaporación será muy intensa en las muestras inferiores mientras que en las superiores tendrá lugar, sin duda, una cierta condensación por lo cual no creemos que los resultados sean comparables.

Turchanyi atribuye la aparición de las estructuras superficiales a la presencia de impurezas. En primer lugar considera el O_2 y

H₂O del aire pero los desecha ya que experiencias de otros investigadores, realizadas en vacio o en atmosferas inertes, tambien señalan la presencia de estructuras superficiales analogas. Entonces Turchanyi indica como causa la contaminacion de los cristales con Si proveniente del cuarzo ya que la mayoria de los tratamientos termicos que realizaton en tubos de dicho material.

Sin embargo, veremos mas adelante que nuestras experiencias con plantina calefactora dan como resultado la aparicion de estructuras superficiales similares a las descritas. Pero en nuestro caso la contaminacion con silicio es altamente improbable pues las muestras se apoyan en soportes metalicos (Pt o W), y la unica parte de nuestra platina hecha en cuarzo es la ventana protectora, cuya temperatura no alcanza a los 200°C durante las experiencias.

En una serie de articulos Geguzin et al (1959, 1961 a, 1961b, 1963) , estudian los procesos que tienen lugar en la superficie cuando se introducen intensionalmente defectos macroscopicos(rayas, o indentaciones). Empleando atmosferas inertes y presiones elevadas deducen que la " cicatrizacion " de los defectos macroscopicos se produce primordialmente por transferencia de material a traves de la fase gaseosa , es decir, por evaporacion y recondensacion y no por difusion superficial. Deducen expresiones aproximadas para describir la cinetica de nivelacion superficial para ambos casos pero encuentran que los mecanismos simples sugeridos, son alterados por la estructura laminar presente en los cristales calentados a alta temperatura, fenomeno que no estudiaron en detalle.

Para producir indentaciones emplearon una punta de diamante en forma de piramide de base cuadrada. Se hicieron improntas con diferente orientacion, algunas en que los lados del cuadrado eran paralelos a la direccion (10) y otras en que diferian de esa orientacion. Observaron que el calentamiento durante tiempos prolongados causaba una " reorientacion " de estas ultimas improntas que se iban transformando en pequenos cuadrados de lados paralelos a (10). Atribuyeron esta reorientacion a difusion superficial por que no es apreciablemente afectada por los cambios en la presion de la atmosfera inerte en que se produce el tratamiento termico.

El ultimo articulo de la serie se refiere a los cambios de relieve producidos durante el calentamiento de superficie planas diferentes de la (100) en $ClNa$, ClK y FLi , obtenidas por pulido. Se observa la transformacion de la superficie lisa a una superficie cubierta por escalones, estando cada escalon limitado por una cara " lisa " y otra cara que es a su vez escalona. La relacion entre el tamaño de estas caras dependen de la orientacion inicial de la superficie, siendo mayor el tamaño relativo de la cara lisa para aquellas orientaciones iniciales mas proximas a caras con indices minimos. En el caso estudiado seria la (180) siendo las otras (120), (130) y (150). La llamada cara lisa no es un plano cristalografico simple ya que en algunos casos pudieron observar escalones tambien sobre ellas.

Haciendo el tratamiento termico en recipiente abierto la muestra pierde peso por evaporacion y la geometria de los escalones se va alterando de manera no uniforme. En ciertos momentos el crecimiento de los escalones es reemplazado por " disolucion " de los mismos, reapareciendo luego la estructura escalonada pero los angulos

formados por las caras del escalon entre si y con la superficie original van variando despues de cada " disolucion ".

Realizando el tratamiento termico en recipiente cerrado no se observa " disolucion " y los angulos medidos corresponden a una geometria mas alejada del equilibrio que en el caso de evaporacion libre.

Plantean entonces los autores que si bien el cambio en la estructura escalonada esta asociada con una disminucion de la energia libre total las observaciones realizadas no permiten decidir acerca de los mecanismos y cinetica de la formacion y disolucion de los escalones.

1.3.2 Ataque Termico, en aire, de superficies (100) de ClNa

1.3.2.1 Parte Experimental

Todos los tratamientos termicos fueron realizados con muestras obtenidas de monocristales crecidos por el metodo de Kyropoulos, a partir de ClNa pro-analisis marca Merck. Las muestras, de $10 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ aproximadamente, se prepararon por clivaje inmediatamente antes de introducir las en un horno de mufla ya en regimen estacionario a la temperatura elegida. Como soporte se empleo navecillas de porcelana no vidriada; para disminuir la posibilidad de contaminacion las navecillas se hirvieron varias veces con solucion diluida de HNO_3 y con H_2O destilada eliminando luego la humedad de las mismas por secado y posterior calcinacion a alta temperatura.

Cada conjunto de muestras se introdujo a la vez en el horno cuya temperatura se mantenia constante durante el tratamiento empleando un regulador marca Joens.

A intervalos determinados (cada 15 o 30 min.), se retiraba una muestra y se la enfriaba rapidamente con aire frio.

Las observaciones se realizaron con un microscopio Reichert modelo " Zetopan-Pol ", usando luz incidente. Los detalles superficiales mas finos se estudiaron empleando el dispositivo de contraste interferencial de Nomarski.

1.3.2.2 Resultados

1.3.2.2.1 Efecto de la temperatura y la duracion del tratamiento

Se observo que las superficies termicamente atacadas presentan diferentes configuraciones segun sea la temperatura y la duracion del tratamiento termico. Un tipo particular de configuracion puede ser obtenido cuando se fijan diferentes valores a estos parametros es decir, tiempo corto y alta temperatura o tratamiento mas prolongado a temperatura mas baja.

En general, el ataque comienza preferencialmente en los bordes de las muestras y en las irregularidades superficiales tales como frentes de clivaje. En las zonas centrales de la superficie la estructura correspondiente aparece despues de tratamientos mas intensos.

La foto 1.1 representa la estructura tipica resultante de ataque a baja temperaturas (675°C) durante periodos menores de 2 horas. A lo largo de los bordes y de los frentes de clivaje aparecen claramente demarcadas terrazas de contornos rectilineos paralelos a las direcciones (100).

Despues de tratamientos mas prolongados (3 hrs. a 675°C) se observa una estructura de transicion, foto 1.2 ; algunas terrazas presentan bordes paralelos a $\langle 110 \rangle$.

Manteniendo la muestra a 675°C durante 4 hrs. se obtiene la estructura de la foto 1.4 en la cual todos los contornos son paralelos ahora a 110 . Otro ejemplo de la transicion $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ se da en la foto 1.3, aqui los bordes de las terrazas son todavia paralelos a

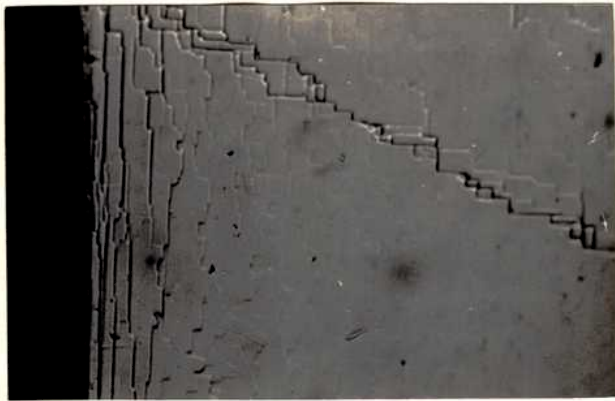


Foto 1.1 300x

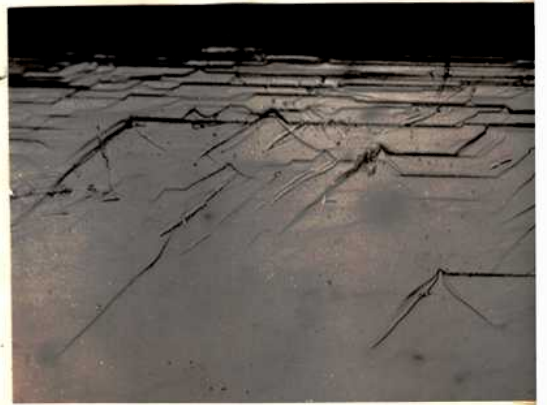


Foto 1.2 300x

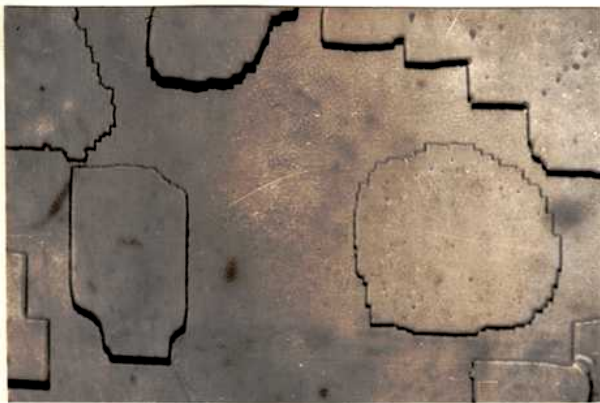


Foto 1.3 300x



Foto 1.4 300x

$\langle 100 \rangle$, pero las envolventes de los vertices de marcados tienden a seguir las direcciones $\langle 110 \rangle$.

Un ataque mas intenso origina una nueva configuracion como se ve en las fotos 1.5 y 1.6 (tratamiento de 2hrs. a $700^{\circ} C$), correspondiente a una transicion hacia contornos circulares. Esta estructura circular predomina netamente cuando el ataque es mas intenso, foto 1.7 (2 hrs. a $750^{\circ} C$).

Cuando se emplean temperaturas comprendidas entre 700 y $750^{\circ} C$ las primeras etapas se suceden muy rapidamente y aun con tiempos de ataques tan cortos como 15min. no pueden ya observarse. Por otra parte, para temperaturas superiores la estructura superficial circular predomina rapidamente aun en el centro de las caras. A temperaturas proximas al punto de fusion se encontraron configuraciones como las de la foto 1.8 (3 hrs. a $780^{\circ} C$).

La sucesion de etapas indicadas tiene tambien lugar lejos de los bordes pero con cierto retardo respecto de ellos; asi, puede encontrarse que una misma muestra exhiba una configuracion de contornos circulares cerca de los bordes y otra en angulo en el centro de las caras.

Los rangos de temperatura y duracion del tratamiento, correspondientes a la aparicion de cada etapa en los bordes y en el centro de las caras, estan indicadas en el grafico, donde se señalan tambien las zonas de transicion, figura 1.14 .

1.3.2.2.2 Puntos de Ataque termico

Ademas del fenomeno general descrito, que comienza y se desarrolla preferencialmente a lo largo de las discontinuidades superficiales, sobre la superficie de las muestras aparecen " puntos de ataque " distribuidos aparentemente al azar.

Estos " puntos de ataque " tambien muestran estructuras laminar



Foto 1.5 300x

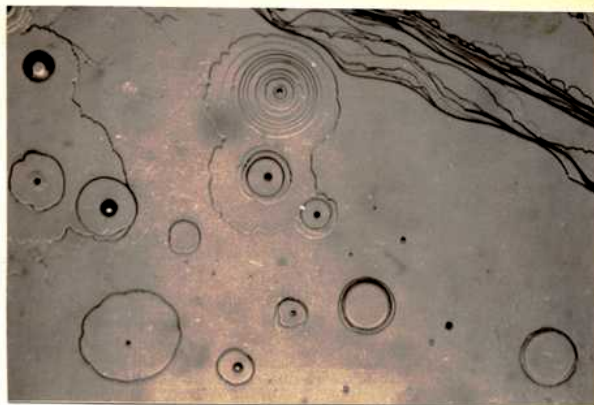


Foto 1.6 300x



Foto 1.7 300x

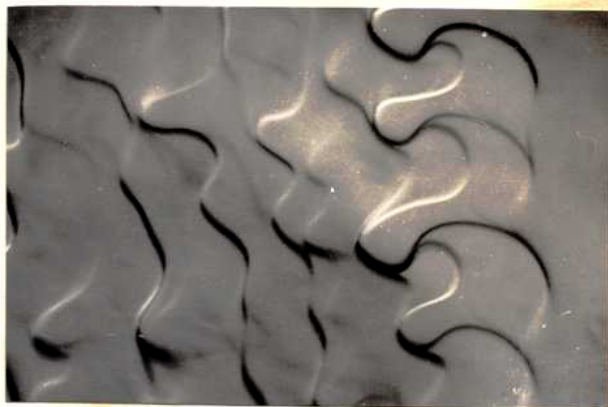


Foto 1.8 250x

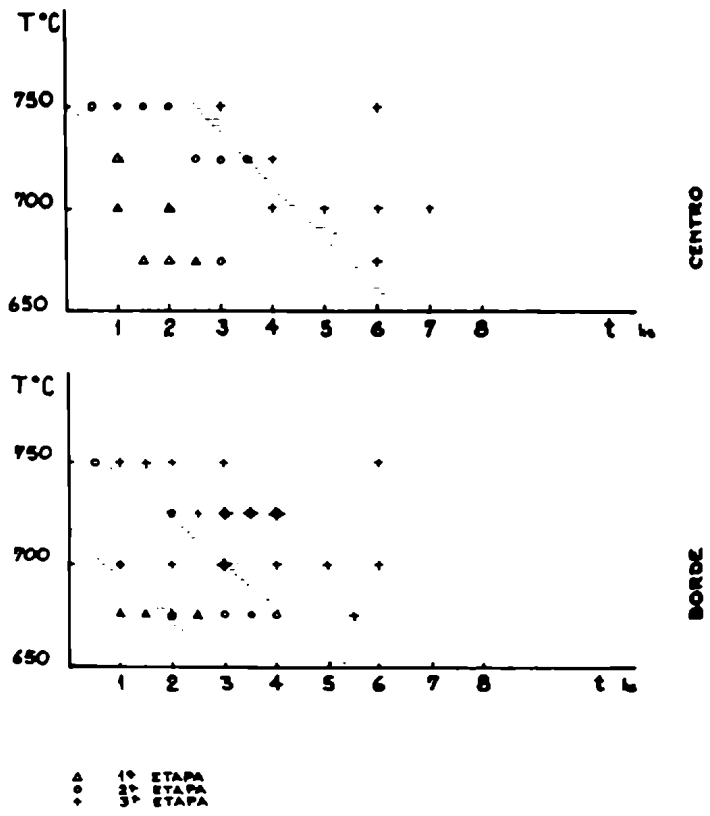


Fig. 1.14

y sus contornos evolucionan desde la forma perfectamente cuadrada, con lados paralelos a la direccion <100>, hasta la forma circular casi perfecta. Esta evolucion puede seguirse en las fotos 1.9 a 1.13 .

1.3.2.2.3 Ataque Termico de Limites de Subgrano

Solo excepcionalmente se encontro ataque termico de limites de subgranos, los unicos ejemplos se ven en las fotos 1.14 y 1.15. La primera parece debida al desarrollo en espiral sobre un limite de torsion y la segunda a la formacion de escalones por interseccion de un frente de clivaje con un limite de torsion (Anelincik y Votava, 1954).

El hecho de que solamente se ataquen por este metodo limites formados por dislocaciones tornillo, sugeriria que el ataque termico tiene lugar preferencialmente en las discontinuidades superficiales pero no en sitios donde la energia esta acumulada como energia de distorsion de la red.

Por otra parte, puede mencionarse que en el caso de un policristal los limites de granos si son revelados por ataque termico, foto 1.16 (de Grinberg y Grinberg, 1962).

1.3.2.3 Interpretacion de los Resultados

En primer lugar debe indicarse que, a diferencia de los trabajos anteriores sobre el tema, nuestros resultados sugieren una interpretacion dinamica del proceso de ataque termico ya que cada una de las configuraciones observadas no aparece como propia de una cierta temperatura tal como sugieren Kern y Pick (1953), sino como pasos de una transformacion de la superficie hacia estados de mayor equilibrio.

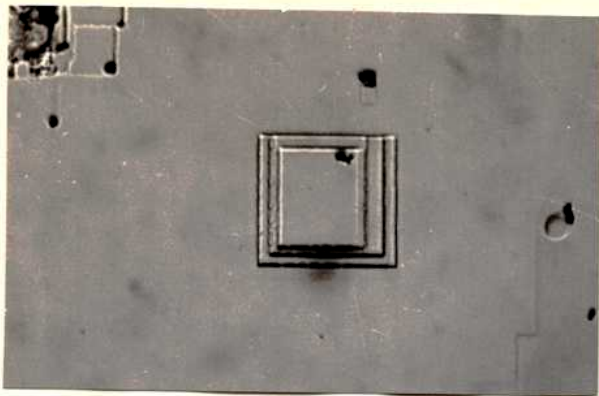


Foto 1.9 800x



Foto 1.10 800x



Foto 1.11 800x

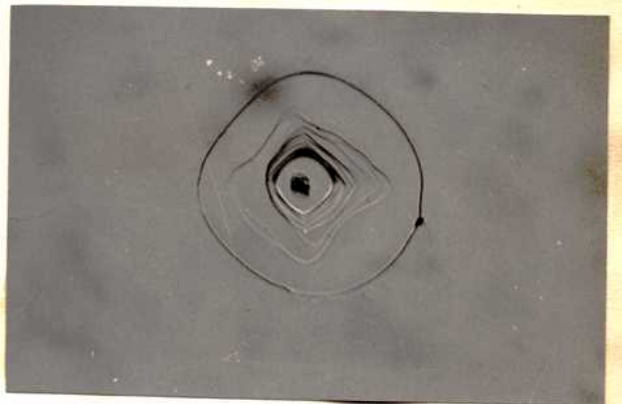


Foto 1.12 800x



Foto 1.13 800x

El hecho de que el ataque termico comience en los bordes y vertices es facilmente comprensible teniendo en cuenta la alta movilidad de los iones situados en esas posiciones, lo cual facilita su evaporacion. Al comienzo, del proceso, el movimiento superficial de estos iones sobre las caras de clivaje producira escalones paralelos a las direcciones $\langle 10 \rangle$. Estos escalones no seran perfectamente rectilineos sino que presentaran un cierto numero de esquinas entrantes y salientes cuya concentracion en el escalon dependera de la temperatura. Los escalones de orientacion diferente a la $\langle 10 \rangle$, cuya concentracion de esquinas es mayor, seran menos estables y tenderan a desaparecer.

Los iones situados en las esquinas y en los vertices de las terrazas cuadradas (puntos de ataque) migraran sobre la superficie hacia posiciones en los bordes de los escalones, donde pueden quedar adsorbidos o migrar, luego, hacia posiciones en la capa adsorbida sobre la superficie cristalina. Finalmente, pasaran de alli a la fase vapor.

Como consecuencia de estos procesos se iran formando nuevos vertices y esquinas lo cual resultara no solo en una repeticion de los procesos descriptos sino tambien en un incremento de la velocidad de vaporacion. Se explicaria asi la transicion de la configuracion $\langle 10 \rangle$ a la $\langle 11 \rangle$, transicion representada esquematicamente en la figura 1.15. Esta transicion tiene lugar por difusion superficial y evaporacion de los iones situados en los vertices.

No hemos podido hasta ahora, debido a limitaciones experimentales, observar la presencia de esquinas sobre los escalones $\langle 11 \rangle$. Si existen sus dimensiones seran muchos menores que las co-



Foto 1.14 300X



Foto 1.15 45X



Foto 1.16 200X

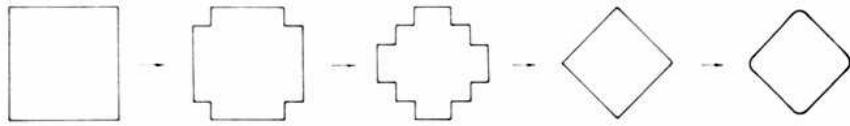


Fig. 1.15

respondientes a los escalones observados en las primeras etapas del ataque termico. Por otra parte, se ha demostrado teoricamente (Burton y Cabrera, 1949) que la energia de formacion de esquinas sobre un escalon $\langle 11 \rangle$ es mucho menor que sobre uno de orientacion $\langle 10 \rangle$. Podemos por lo tanto suponer, que si el numero de esquinas sobre los escalones $\langle 11 \rangle$ es suficientemente grande estara muy proximos uno del otro. Entonces, por efecto de la tension superficial el escalon presentara un perfil mas suave y continuo.

Tambien demostraron Burton y Cabrera que, si bien la orientacion $\langle 10 \rangle$ es la de maxima estabilidad para los escalones, le sigue en orden de estabilidad la $\langle 11 \rangle$, siendo muy poco estables los escalones con orientaciones intermedias.

La ultima configuracion, estructura laminar con contornos conculares, puede deberse a dos causas: En primer lugar, a medida que el numero de vertices y esquinas aumenta, la evaporacion a apartir de esos puntos tambien aumenta produciendo contornos mas suaves. Ademas, cuando el numero de esquinas es grande sus dimensiones y la distancia media entre ellas seran pequenas; por lo tanto, los efectos de la tension superficial seran mas importantes lo cual resultara en la aparicion de contornos circulares tal como se observa.

Los mecanismos propuestos dan por primera vez una interpretacion coherente del ataque termico, en aire, de superficies (100) de halogenuros alcalinos, remarcando el caracter dinamico del proceso y relacionandolo con las teorias classicas del crecimiento cristalino. Ademas, se presenta de esta manera una prueba directa de estas teorias, prueba no presentada hasta el presente. (Grinberg 1963 a).

1.3.2.4 Relacion entre dislocaciones y ataque termico, en aire, de superficies (100)

La interpretacion del ataque termico en aire propuesta en el capitulo anterior no hace jugar ningun rol a los defectos reticulares tales como vacancias o dislocaciones. Sin embargo, otros investigadores han realizado intentos en tal sentido y sus planteos se han analizado en el capitulo correspondiente.

Puede afirmarse que las dislocaciones no juegan un rol importante en el proceso de evaporacion en aire porque :

1) Los puntos de ataque termico aparecen distribuidos al azar sobre la superficie con densidad superficial mucho menor que la densidad de dislocaciones que interseptan las caras (100) en los cristales empleados normalmente.

2) Aun en monocristales muy imperfectos, los limites de subgranos (paredes de dislocaciones) no son revelados por ataque termico.

3) La aparicion de espirales de vaporacion es excepcional y solo se las encontro sobre limites de subgrano. Debe recordarse tambien que no es siempre directa la relacion entre espirales y dislocaciones, pudiendose imaginar otros mecanismos responsables de la aparicion de las espirales.

A fin de dilucidar definitivamente este punto se decidio estudiar una misma zona de la superficie despues de ser sometida primero, a ataque termico y luego, al ataque quimico con un reactivo capaz de revelar la presencia de dislocaciones.

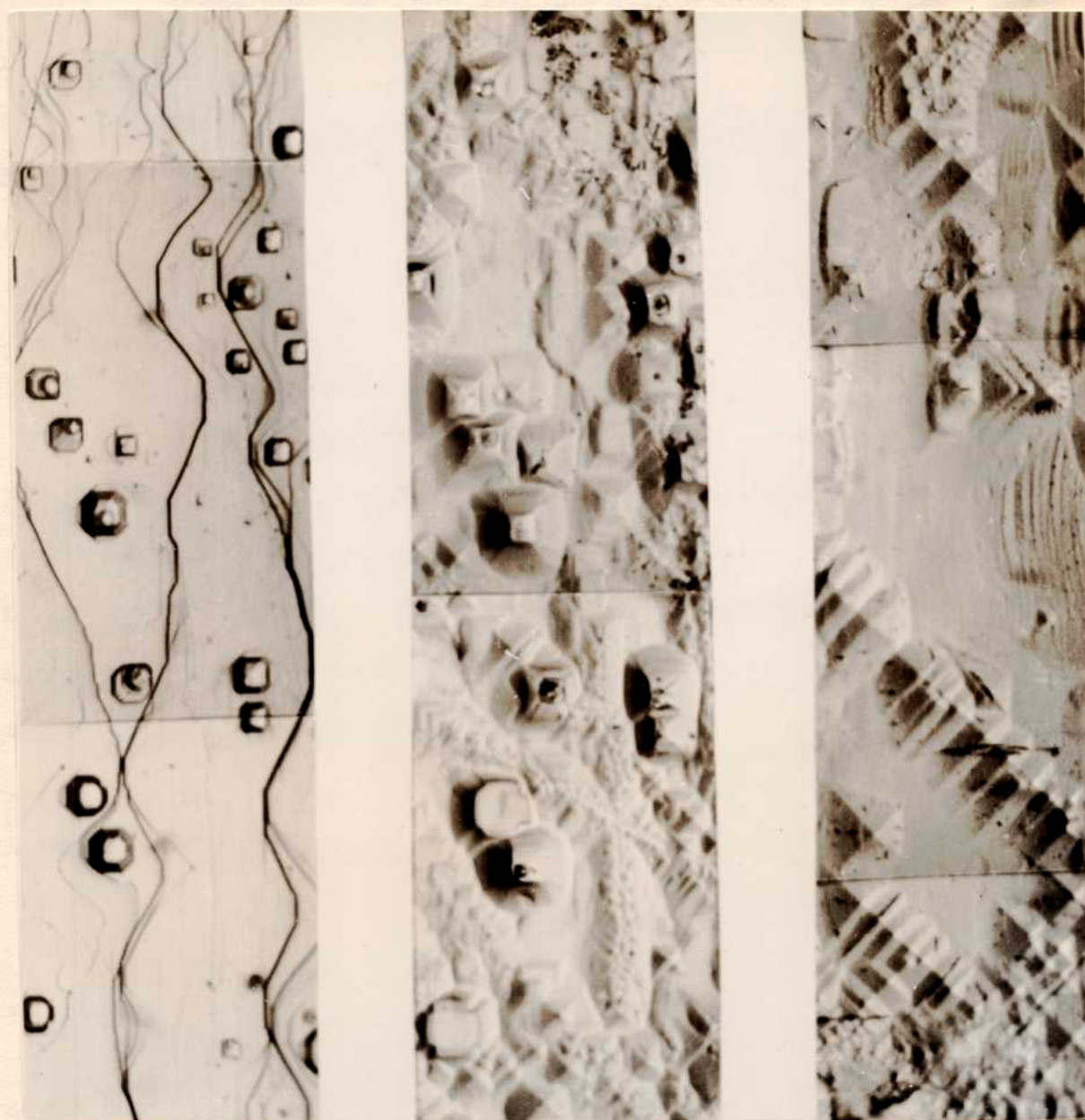
Como reactivo de ataque se uso el propuesto por Moran (1958), ligeramente modificado de acuerdo con nuestra experiencia en su empleo (de Grinberg y Grinberg, 1961). Se trata de una solucion saturada de Cl_2Mg en alcohol etilico, en la cual se agita el cristal durante 10 a 30 seg. Se lo lava con etor etilico y se lo seca con papel de filtro. La superficie aparece cubierta por piramides de base cuadrada, cuyos lados son paralelos a las direcciones $\langle 100 \rangle$, correspondiendo cada una de estas piramides al punto de emergencia de una dislocacion.

La obtencion de un buen ataque quimico, piramides de bordes nitidos sobre un fondo limpio, depende del estado de la superficie a atacar. Los mejores resultados se obtienen con superficies frescas de clivaje. Tratandose de superficies envejecidas o con desniveles que oscurecen la presencia de las piramides, como es el caso de las muestras atacadas termicamente, se debe pulir las muestras antes del ataque quimico. Esto representa una cierta complicacion ya que, cuando se necesita pulir una superficie sin deformarla, se debe recurrir a metodos de disolucion en vez de metodos mecanicos. Desde luego, para cada sustancia habra que encontrar el reactivo de pulido adecuado, es decir, aquel que disuelva uniformemente toda la superficie sin producir " picaduras ".

En nuestro caso, se ensayaron los diversos reactivos propuestos, basados en mezclas de alcohol metilico o etilico y agua. Al no obtener con ellos resultados satisfactorios ensayaronse otros encontrandose que la solucion concentrada de HCl es un excelente reactivo de pulido.

Se fotografio entonces la misma zona de un cristal en las siguientes condiciones:

- 1) Despues de un tratamiento termico en aire a $700^{\circ} C$ durante 2 hrs., foto 1.17 a .
- 2) Despues del ataque quimico, foto 1.17 b.



Fotos. 117(a), (b) y (c)

500x

3) Despues del pulido quimico seguido de ataque quimico, foto 1.17 c.

La foto 1.17 b permite asegurar que las otras dos fotos corresponden realmente a la misma zona.

Comparando las fotos 1.17 a y 1.17 c se ve que no hay ninguna relacion entre la distribucion de las figuras de corrosion (dislocaciones) y la configuracion desarrollada durante el tratamiento termico. Por lo tanto, el origen de dicha configuracion no puede ser atribuido a la presencia de dislocaciones. (Grinberg, 1963 b)

1.3.3 Ataque Termico en Platina Calefactora

La adquisicion de una platina calefactora Leitz permitio realizar observaciones sobre las transformaciones que experimenta la superficie cristalina mientras la muestra era calentada en aire, en corriente de nitrogeno o en vacio. En la foto 1.18 se ve el microscopio Leitz con la platina calefactora , el equipo de alimentacion y control termico y el dispositivo de fotografia.

1.3.3.1 Tratamientos en Corriente de H_2

Se empleo H_2 purificado y secado haciendolo circular a travez de CaO y virutas de Cu a $450^\circ C$.

Las muestras se apoyaron sobre un pequeño cilindro hueco de material refractario, montado sobre la termocupla y rodeado por los elementos calefactores, que en este caso eran laminas de Pt.

No resulta facil en este montaje asegurar el contacto termico entre la termocupla y la muestra, ademas, teniendo en cuenta la baja conductividad termica del CaO , se comprendenra que el control de la

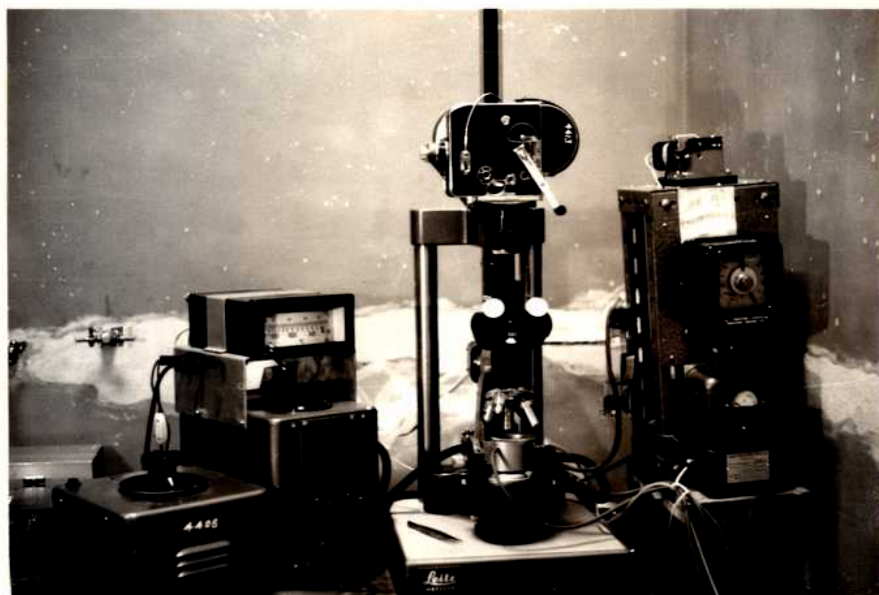


Foto 1.18

temperatura no puede realizarse con tanta precision como en un horno de tipo usual. La baja inercia termica de la platina representa otro factor en contra de la obtencion de condiciones estables y controlables. Sin embargo, regulando cuidadosamente la corriente de alimentacion, se pudo obtener informacion de interes que se describe a continuacion:

Se comenzo la circulacion de gas a temperatura ambiente y luego se fue elevando paulativamente la temperatura hasta que empezaron a observarse cambios en la superficie cristalina. Estos cambios comenzaban, generalmente, en los bordes de los frentes de clivaje que iban perdiendo nitidez hasta nivelarse casi completamente la superficie. A la par, se observo la formacion de figuras de base cuadrada o rectangular, de bordes paralelos a $\{100\}$, que recibian extendiendo sobre la superficie llegando a tocarse unos con otros. En las fotos 1.19 a 1.23 se puede observar la evolucion del aspecto superficial en una muestra a $530 - 540^{\circ} \text{C}$ durante 1 hora 40 min, habiendose tomado la primera despues de 30 min. de tratamiento.

El detalle mas interesante de estas figuras es su coloracion, variable con el tiempo aun a temperatura constante. Ademas, la coloracion, no es uniforme sobre toda la figura sino que diversos suelen aparecer sucesivamente, avanzando desde un extremo.

Posteriormente, los colores desaparecen. En este momento la determinacion de la altura de estas figuras mediante el tornillo micrometrico de enfoque, permitio observar que eran terrazas en relieve, de altura comprendida entre 50 y 100 micrones.

La etapa siguiente, a temperatura constante, consiste en la aparicion de formas circulares sobre las terrazas rectangulares. Puede verse en las fotos que, en un cierto momento, los arcos de circulo quedan

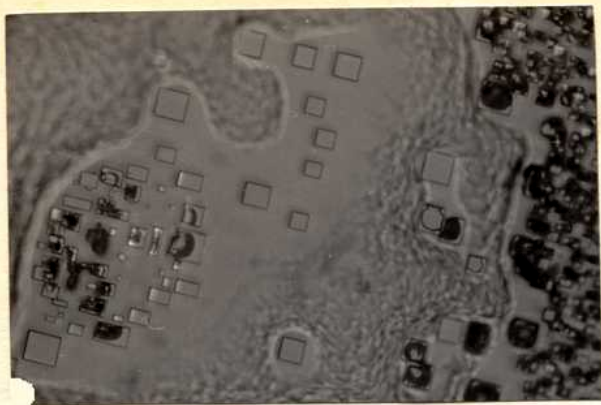


Foto 1.19 200x

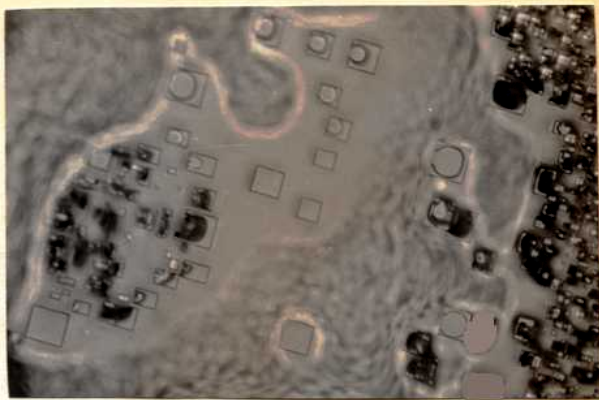


Foto 1.20 200x

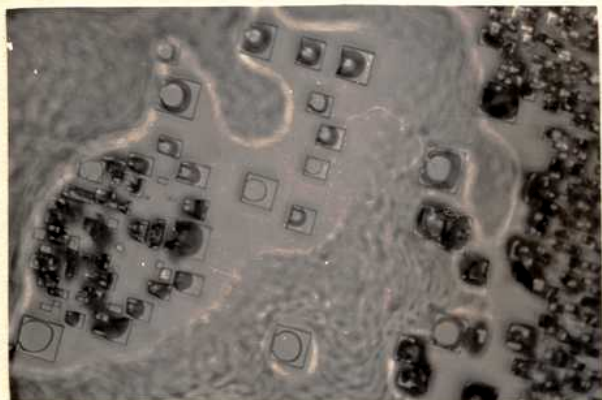


Foto 1.21 200x

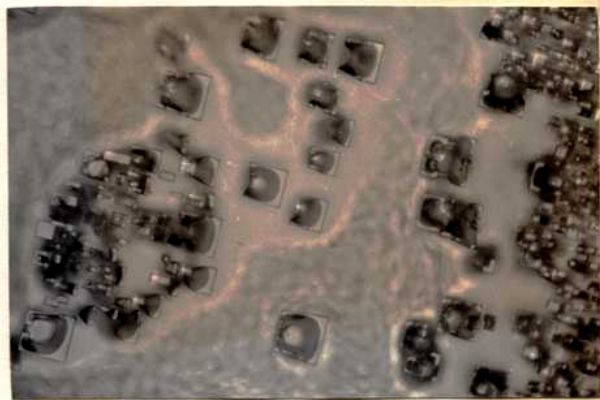


Foto 1.22 200x

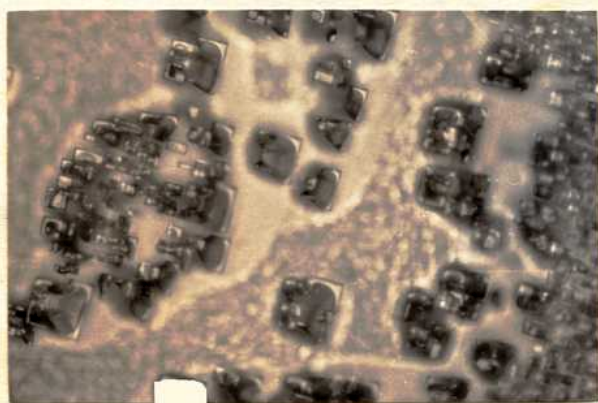


Foto 1.23 200x

abiertos y que la porcion abierta tiene la misma orientacion sobre zonas extensas della muestra. Esto podria deberse a una calefaccion inhomogenea por falta de simetria en los elementos calefactores.

Las terrazas rectangulares y las formas circulares descritas se asemejan a algunas estructuras desarrolladas durante el calentamiento en aire. En cambio, no se observo laminas de bordes $\{110\}$.

1.3.3.2 Crecimiento Dendrítico

Una característica de este tipo de tratamiento termico fue la formacion de dendritas sobre los bordes y la superficie superior de la muestra (fotos 1.24 y 1.25), lo cual impidio en general, la observacion de la superficie a tiempos largos.

Esta aparicion de dendritas, no observada en los tratamientos realizados en mufla u hornos tubulares, se debe, evidentemente, a que el flujo de gas fue insuficiente para arrastrar el ClH_2 que se iba evaporando. En efecto, durante los tratamientos posteriores, realizados al vacio, no se observo formacion alguna de dendritas. Pero, fundamentalmente, la formacion de dendritas a partir de la fase vapor demuestra la inhomogeneidad en la distribucion de temperaturas sobre las diferentes caras de la muestra.

1.3.3.3 Fusion Superficial

En algunos tratamientos la temperatura llevo a ser muy alta y se observo que desde un vertice o borde de la muestra avanzaba una capa liquida, de contorno circular. Regulando cuidadosamente la tempe-



Foto 1.24 300x



Foto 1.25 75x

ratura se logro que esa capa liquida avanzara lentamente o que, enfriando ligeramente, " retrocediera ". En este caso, el aspecto de la superficie quedaba totalmente alterado debido a la recristalizacion , foto 1.26.

Desde el punto de vista optico, es mu nitida la diferencia entre la zona cubierta por la capa liquida y el resto de la muestra ya que la primera aparece oscura y opaca. Pero en otros casos, a temperaturas ligeramente inferiores, se pudo inferir la presencia de una capa liquida transparente de espesor mucho menor, merced a la observacion de ciertas particulas que se movian a gran velocidad sobre la superficie. En ese momento, estas particulas parecian redondeadas pero luego de enfriar la muestra se las observo nuevamente, encontrandose que eran cubicas, con **aristas** aproximadamente de 5 micrones. Estaban dispersas al azar sobre la superficie, aunque en grupos y en numero ligeramente mayor cerca de los bordes de la muestra, foto 1.27 . El que aparecieran redondeadas mientras flotaban en la capa liquida se debe, entonces, al rapido movimiento de rotacion sobre si mismas. Incluso, en algunos casos se pudo seguir la trayectoria individual de algunas particulas hasta que dejaban de rotar distinguiendose su forma cubica con nitidez.

Debe señalarse que una muestra que presento este fenomeno tenia, inicialmente, un borde curvilíneo debido a un clivaje incorrecto. Luego del tratamiento, dicho borde aparecio poligonizado con direcciones $\{100\}$, foto 1.28 . Se plantea entonces la posibilidad de que los cubos que flotaban en la superficie se hayan originado en ese borde, desprendiéndose como " unidades de crecimiento ", similares en tamaño a las que Duckley hace alusion en su libro.



Foto 1.26 75x



Foto 1.27 600x

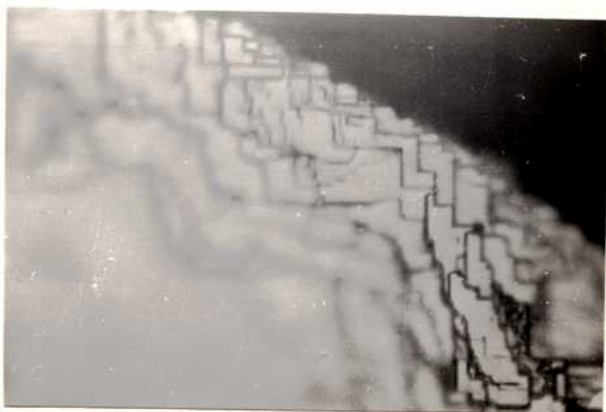


Foto 1.28 400x

Si bien las referencias a difusión superficial abundan en la literatura, fusión localizada en la superficie, similar al tipo aquí descrito, solo encontramos en el trabajo de Nowarski (1935), quien menciona la formación de gotas sobre la superficie de cristales de p-toluidina cuando la temperatura de la muestra es bien ajustada.

1.3.3.4 Tratamientos Térmicos en Vacío

Se emplearon dos tipos de montaje de las muestras y los resultados obtenidos serán descriptos por separado ya que difieren notablemente.

1.3.3.4.1 Empleo de Calefacción Lateral, Resultados e Interpretación

La muestra se apoya en un cilindro hueco de material refractario montado sobre la termocupla, que ocupaba la porción del eje del cilindro. Los electrodos de Pt rodeaban lateralmente la muestra.

El calentamiento se inició siempre después de obtener un vacío superior a 10^{-4} mm de Hg., mediante el empleo de una bomba mecánica Edwards y una difusora de aceite de silicones Bombacio.

La evaporación comenzaba a temperaturas relativamente bajas, del orden de 350° C y el aspecto de la superficie era muy diferente al observado en otros tratamientos. No se vio las etapas sucesivas características del calentamiento en horno abierto sino que la superficie, cubierta por escalones muy finos, presentaba el aspecto de la fotos 1.29 y 1.30. Se puede observar que la superficie estaba cubierta por escalones de muy pequeña altura, de bordes irregulares aunque casi circulares y muy poco espaciados unos de otros. El perfil de la muestra era prácticamente cónico, por lo cual era muy dificultoso el enfoque.

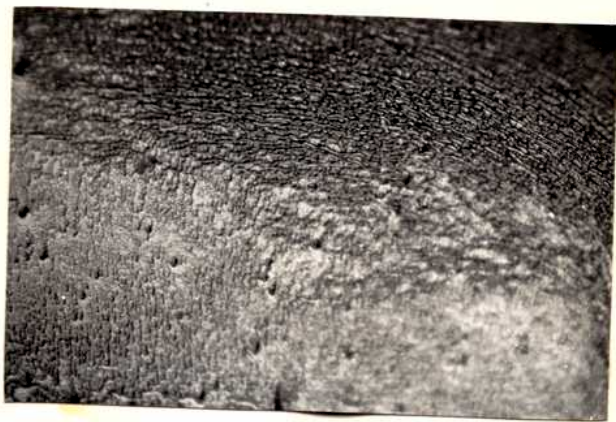


Foto 1.29 45X



Foto 1.30 400X

Creemos que la interpretación de estas observaciones es - la siguiente: Dada la alta sub-saturación de la fase vapor (10^{-4} - 10^{-5} mm Hg), la evaporación es intensa a temperaturas relativamente bajas a las cuales no se la observa cuando el calentamiento se hace en aire o en corriente de N_2 .

El tipo de elementos calefactores usados produce calefacción esencialmente lateral, es decir, sobre los bordes de la muestra y la simetría es cilíndrica. Así los bordes actúan como fuentes de escalones en forma muy intensa, o, de otra manera, la velocidad de generación de escalones (v_0) es muy alta y llega a superar a la velocidad de movimiento de los escalones sobre la superficie (v). En este sentido podemos señalar que, a diferencia de otros tratamientos, una vez formados los escalones no se observa ningún movimiento de los mismos sobre la superficie.

Según Cabrera y Vermilyea (1958), cuando un cristal en crecimiento a partir de solución presenta esta situación ($v_0 > v$), resulta un cristal cónico o una triquita (" whisker "). Una extensión del análisis de Cabrera y Vermilyea al caso de la evaporación puede explicar nuestros resultados inmediatamente, con lo cual las predicciones teóricas de los autores citados reciben, según creemos, su primera verificación experimental.

1.3.3.4.2 Uso de Calefacción Inferior, Resultados e Interpretación

Se empleó un elemento calefactor plano de W , sobre el cual se apoyó la muestra, la termopila estaba en contacto con la cara inferior del elemento gracias a la acción de un resorte. Placas deflectoras de W rodeaban al conjunto. Se trabajó en vacío de 10^{-4} a 10^{-5} mmHg.

No se observó evaporación a temperaturas altas (400 a 700° C), aun durante lapsos prolongados (hasta 85 min.); la superficie permaneció inalterada sin producirse siquiera nivelación de los frentes de clivaje,

Aumentando la temperatura, la evaporación comienza bruscamente a temperaturas próximas al punto de fusión.

El aspecto que toma la superficie es totalmente distinto al observado en los casos anteriores. Aparecen pirámides de base cuadrada y formas cónicas de base aproximadamente circular, algunas de ellas truncadas. En general, las figuras cónicas no aparecen aisladas y entonces el contorno de la base resulta dado por la intersección con las figuras vecinas. Los lados de las bases de las pirámides son paralelas a $\{100\}$, fotos 1.31; 1.32 y 1.33 .

En cuanto a la distribución sobre la superficie, las figuras de un tipo predominan en una zona. Las piramidales aparecieron generalmente ordenadas a lo largo de líneas que a veces semejan límites de subgrano aunque algunas pocas estaban distribuidas al azar.

Dada la similitud formal entre esas figuras y las figuras de corrosión producidas por ataque químico, se trató de encontrar una relación entre ambas. Para ello, se fotografió una zona de la muestra atacada térmicamente en vacío, se la atacó con reactivo de Moran modificado para revelar dislocaciones y se volvió a fotografiar la misma zona. No se encontró relación entre ambas fotografías. Sin embargo, debe señalarse que este resultado negativo no implica que estas pirámides no correspondan a puntos de emergencia de dislocaciones porque, debido a la baja inercia térmica de la platina calefactora, el enfriamiento de la muestra es tan brusco que seguramente se produce un intenso movimiento y ge-

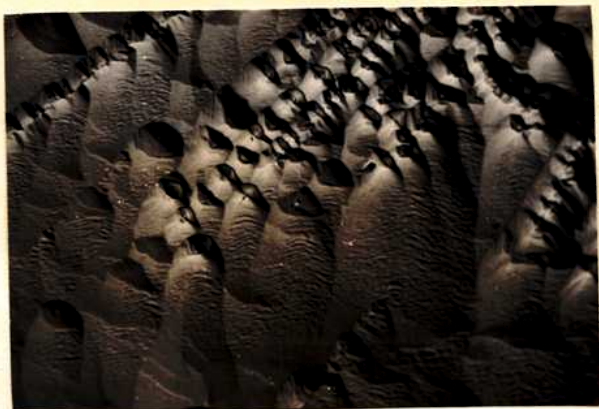


Foto 1.31 300x



Foto 1.32 300x



Foto 1.33 300x

neracion de dislocaciones, alterandose sustancialmente la densidad y distribucion de dislocaciones estables a la temperatura del tratamiento.

Teniendo presente el montaje empleado, se puede **pensar** que el papel de los bordes de la muestra como fuentes de escalones es practicamente insignificante por lo cual los puntos de interseccion de las dislocaciones con la superficie juegan un rol importante en el proceso de evaporacion, actuando como sitios preferenciales.

Podemos aplicar a este tipo de evaporacion las sugerencias que Franck (1949) hizo para el caso de disolucion de cristales con bordes protegidos.

Segun Franck, " La disolucion de una cara cristalina compacta de un cristal con bordes protegidos a sub-saturacion moderada, debe realizarse de manera muy similar al crecimiento sobre caras compactas bien desarrolladas, es decir, por desenvolvimiento a lo largo de terrazas moleculares en torno de dislocaciones tornillo. Debe existir, entonces, una sub-saturacion critica para la disolucion, equivalente a la sobresaturacion critica para el crecimiento.

Pero si los bordes del cristal estan expuestos al ataque , actuan como fuente permanente de escalones y las dislocaciones no juegan entonces una parte esencial en el proceso estacionario de disolucion ".

Nuestro caso de evaporacion en vacio con calefaccion inferior podria analizarse como correspondiendo al de un cristal con bordes protegidos debiendo existir, entonces, una temperatura critica de evaporacion para un vacio dado. Esto es precisamente lo observado segun se indico mas arriba.

Podemos agregar aquí que, como lo hacen notar Cabrera y Vermilyea (1958), las dislocaciones implicadas en los procesos de crecimiento, disolución y evaporación no necesariamente son las del tipo tornillo sino todas aquellas cuyo vector de Burgers tiene una componente no nula normal a la superficie cristalina.

Creemos que los resultados presentados aquí son las primeras verificaciones experimentales de las predicciones teóricas que Franck formulara en 1949.

1.3.4 Ataque Térmico en Aire y Ataque Químico de Superficies diferentes de la (100)

El estudio de superficies con orientaciones diferentes de la (100) fue realizado para probar que los mecanismos sugeridos para explicar el ataque térmico en aire de superficies (100) son correctos y dependen solo de la estructura cristalina y no de la orientación cristalográfica de la cara.

Por otra parte, los reactivos de ataque químico empleados en caras (100) fueron también usados para revelar dislocaciones en dichas superficies.

1.3.4.1 Parte Experimental:

Las muestras a estudiar fueron policristales de tamaño de grano grande. Las dimensiones de los diferentes granos oscilan entre 0,5 y 3 cm² de superficie. Dichos policristales fueron obtenidos a partir de ClNa Merck pro-análisis fundido y la orientación de los respectivos granos fue determinada por goniometría.

1.3.4.2 Pulido y Ataque Químico

Los policristales fueron sometidos a un pulido mecánico-químico frotándolos sobre un paño de seda húmedo. La observación microscópica de dichas superficies se hizo en un microscopio de reflexión con dispositivo de contraste interferencial, según Momarski.

Por pulido mecánico-químico todos los granos aparecen espejados excepto los de orientación (111) que se cubren de facetas triangulares de poca profundidad las que confieren al grano un aspecto despulido, foto 1.34 .

Las muestras son posteriormente repulidas químicamente por agitación vigorosa con CLM concentrado. Las rayaduras que se produjeron durante el pulido mecánico desaparecen por completo en todos los granos excepto en los (111) donde las dislocaciones aparecen reveladas ya sea en forma individual como pirámides de base triangular, o, agrupadas en sus límites de grano, foto 1.35 .

Un ataque posterior de las superficies químicamente pulidas, es hecho con el reactivo de Moran modificado. (de Grinberg y Grinber, 1961). Ante este reactivo el comportamiento de los diferentes granos es muy distinto. Mientras que los granos de orientación (100),_{IV} sufren un ataque normal , foto 1.36, los granos (111) tienen un ataque si bien pronunciado, inferior en calidad al que les produjera el CLM concentrado debido posiblemente a que el reactivo de Moran no es suficientemente selectivo para dicha cara, apareciendo figuras de corrosión redondeadas sin simetría trigonal, foto 1.37 .

Los granos (110) muestran un ataque profundo en la emergencia de las dislocaciones con la simetría correspondiente, pero de aristas algo difusas, foto 1.38.



1.34



1.35



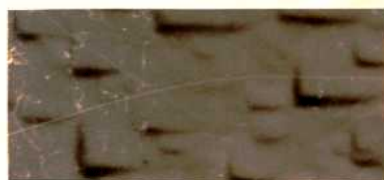
1.36



1.37



1.38



1.39



1.40



1.41



1.42



1.43



1.44



1.45

400X

Por su parte los granos (520) se cubren de facetas con contornos paralelos a la direccion $[100]$, sin que se produzca ataque selectivo sobre los puntos de emergencia de las dislocaciones en superficies de esta orientacion, foto 1.39.

La baja reactividad de los granos (144) llamo rapidamente la atencion porque mientras que todos los granos vecinos se cubrieron de figuras de corrosion o facetas, estos se mantuvieron perfectamente pulidos.

1.3.4.3 Ataque Termico

Las muestras a ser atacadas termicamente se colocaron en un horno horizontal cuyos extremos se dejaron abiertos. Dichas muestras fueron sometidas a tratamientos sucesivos cuya duracion y temperatura estan registradas en la Tabla I:

<u>Tratamiento</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura</u>
a	1/2 hora	300° C
	1 hora	400° C
b	1 hora	500° C
c	1/2 hora	600° C
	1 1/2 hora	600° C
e	1 hora	600° C

Luego de cada tratamiento las muestras fueron estudiadas al microscopio y restituidas al horno para su posterior tratamiento.

Si las superficies a tratar termicamente se hallaban

atacadas químicamente, el ataque térmico se manifiesta en sus primeras etapas por un alisamiento de la cara expuesta, en un proceso semejante al despolvoamiento de la superficie, foto 1.40 .

Una vez alcanzada la nivelación de la superficie el ataque se continua por facetas como lo indican las foto 1.41; 1.42 y 1.43 para la orientación (111).

Por su parte si las muestras son atacadas térmicamente pre vio pulido, la superficie comienza a cubrirse por ligeras facetas. Las fotos 1.44 a 1.49, ejemplifican los resultados de los sucesivos tratamientos sobre superficies de orientación (110).

Es importante acotar que en esta orientación, tratamientos tan poco intensos como el c demarcan los sub-límites de granos lo que no sucede con ninguna otra orientación.

Al igual que en ataque químico la reactividad de las distintas caras es muy diferente: para los granos de orientación (, 520v) (144) y (100) los tratamientos a, b y c son insuficientes, para no modificar la configuración superficial. Luego del tratamiento d comienza un facetamiento laminar para la orientación (520), foto 1.50 ; triangular para la (144), foto 1.53 y escalonada para la (100), foto 1.56 .

El tratamiento e produce sendas estructuras intermedias, fotos 1.51 ; 1.54 y 1.57 respectivamente , las que acaban redondeando sus aristas al fin del tratamiento, f, fotos 1.52; 1.55 y 1.58.

1.3.4.2 Discusion

La observación microscópica de las muestras revela que durante el ataque térmico las superficies se excavan, convirtiéndose lon-



1.46



1.47



1.48



1.49



1.50



1.51



1.52



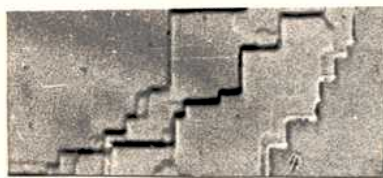
1.53



1.54



1.55



1.56



1.57



1.58

400X

tamente en una sucesión de planos (100). También es evidente que los contornos de las facetas corresponden a la intersección de los planos (100) con el plano superficial de la muestra. Esto restringe que el proceso de evaporación sugerido es correcto.

Las fotos correspondientes a los tratamientos térmicos 1, 2 y 3 muestra la aparición simultánea, para las distintas orientaciones, de las etapas de alineamiento superficial $\langle 110 \rangle$ y circular lo que indicaría la exactitud de nuestra hipótesis, tanto en la aparición de la primera etapa como las sucesivas.

Si se analizan los resultados obtenidos por Seguzin et al. (1963) quienes miden el ángulo subtendido por dos facetas sucesivas, y el tamaño respectivo de las mismas es evidente que también en las condiciones empleadas por dichos autores las superficies finales desarrolladas son plano (100) o muy próximas a ellas, (de Grinberg y Grinberg, 1963 b).

1.3.5 Conclusiones:

Los resultados presentados permiten afirmar que la evaporación de los cristales iónicos ocurre mediante mecanismos que dependen de las condiciones en que se lleva a cabo el calentamiento.

Aunque el proceso principal es siempre el movimiento de escalones y de iones sobre superficies compactas del tipo (100), la fuente de escalones y la velocidad de generación de escalones a partir de esas fuentes dependen fuertemente de la calefacción empleada (posición de los calefactores, su geometría, etc.), de modo tal que variando esta resulta fundamentalmente afectada la topografía superficial de equilibrio a alta temperatura.

Según se ha mostrado, cuando la muestra es calentada uniformemente en un horno de mufla o de tubo, los bordes actúan como fuentes de escalones, los cuales se propagan sobre la superficie por difusión superficial y por evaporación a partir de las esquinas. Las diferentes configuraciones superficiales que van apareciendo se pueden interpretar dentro de las teorías clásicas de crecimiento, mientras que defectos reticulares tales como vacancias o dislocaciones no parecen intervenir activamente en este tipo de evaporación.

Por el contrario, cuando la distribución de temperaturas no es uniforme en toda la muestra, siendo mayor en los bordes, la velocidad de generación de escalones en los bordes es mayor que la velocidad de movimiento sobre la superficie, puesto que esta se encuentra a temperaturas inferiores a la de los bordes siendo entonces menor la difusión superficial y la evaporación. El perfil de la muestra va cambiando hasta adoptar la forma cónica y la superficie aparece cubierta por escalones de

altura menor que en el caso anterior y que están muy próximos entre sí.

Las dislocaciones juegan un rol importante en la evaporación solamente en el caso en que los bordes, por estar a menor temperatura que el centro de la superficie, no pueden actuar como fuentes de escalones. Un ajuste fino de los detalles experimentales permitiría emplear este método de revelación para estudiar la distribución y densidad de dislocaciones a diferentes temperaturas.

Las experiencias sobre ataque térmico de superficies diferentes de la (100) han permitido verificar los mecanismos sugeridos y demostrar que estos no dependen de la orientación cristalográfica de la superficie sino únicamente de la estructura cristalina y de las condiciones en que se realiza el tratamiento térmico.

2. Ruptura Dielectrica de Cl¹⁷a

2.1 Introduccion

Dado que el ataque termico comienza generalmente en los bordes della muestra y ya que en las muestras cortadas por clivaje los bordes son justamente las zonas de mayor densidad de dislocaciones, para discriminar entre los efectos de ambos factores (presencias de bordes y alta densidad de dislocaciones), se trato de generar dislocaciones en puntos o zonas aisladas de la superficie.

Podria pensarse en producir deformacion plastica localizada, mediante indentacion o espolvoreando la superficie con polvo de aluminio u otro material duro. Se generan asi bucles de dislocaciones sobre los planos de deslizamiento, que intersectan la superficie (100) segun rosetas características.

Un inconveniente de este metodo es el que se producen, ademas, desniveles macroscopicos en la superficie lo cual impide su empleo en nuestro caso.

Otro metodo consistiria, segun Gilman y Stauff (1958), en producir ruptura dielectrica empleando campos inhomogeneos. Los canales de ruptura dielectrica superficial se deberian, segun estos autores, a la nucleacion de dislocaciones en los sitios donde se produjo la descarga.

Se creyo conveniente entonces verificar las afirmaciones de estos autores a fin de emplear este metodo para generar dislocaciones en zonas alejadas de los bordes. Los resultados presentados en esta parte de la tesis no corroboran la posicion de Gilman y Stauff sino que demuestran que la aparicion de los canales superficiales de

ruptura no está ligada a la nucleación de dislocaciones. Por lo tanto, este método no pudo ser empleado con el objetivo inicial.

Sin embargo, los resultados obtenidos van más allá ya que se pudo estudiar con detalle la microestructura del canal de ruptura y de allí obtener cierta información acerca del mecanismo de propagación de la ruptura dieléctrica, tema sobre el cual muy poca evidencia experimental se ha presentado hasta ahora.

2.2 Trabajos Anteriores, Resumen Crítico

Gilman y Stauff (1958) provocaron la ruptura dieléctrica de muestras monocristalinas de MgO empleando campos eléctricos inhomogéneos (electrodos tipo punta-plano). Para evitar descarga corona sumergieron la muestra en n-hexano. Los ensayos se realizaron con corriente continua.

El método empleado por Gilman y Stauff produce descargas superficiales y es justamente el efecto de dichas descargas el que ellos estudiaron sobre caras (100) normales a la dirección del campo eléctrico.

Para ello aplicaron el método de obtención de figuras de corrosión y encontraron que aparecen figuras ordenadas según direcciones $\langle 100 \rangle$, en ramas dobles terminadas en Y cuyos brazos yacen $\langle 110 \rangle$. Estas figuras superficiales son denominadas, por analogía, figuras de Lichtenberg. También encontraron diagramas arborescentes, de ramas curvilíneas.

Sugieren que la ruptura dieléctrica comienza con nucleación inhomogénea de bucles de dislocaciones y que la orientación de las ramas según $\langle 100 \rangle$ es debida al hecho de que las dislo-

caciones se generan con mayor facilidad sobre ciertos planos; en este caso los planos preferidos son $\{110\}$ que se intersectan según la dirección $\langle 100 \rangle$.

Por inferencia, esta sería también la dirección de los caminos de ruptura dieléctrica superficial.

Las estructuras arborescentes, por su parte, serían debidas a pequeños bucles de dislocaciones dispersos sobre la superficie, cuyos diámetros serían menores de 10 micrones.

Pasternak, Davisson y Vaughan (1962), emplearon un método experimental similar al de Gilman y Stauff pero sus conclusiones son totalmente diferentes. En efecto, Pasternak et al observan que:

a) Las ramas $\langle 100 \rangle$ parecen estar formadas por canales huecos flanqueados por canales que se extienden en volumen según $\langle 110 \rangle$.

b) La orientación y desarrollo inicial de las ramas no parecen depender de ningún proceso que implique nucleación de dislocaciones.

c) Las Y en que terminan las ramas representarían las intersecciones superficiales de puntas $\langle 110 \rangle$ asociadas con caminos de ruptura eléctrica formados inmediatamente debajo de la superficie cristalina.

Basan sus conclusiones en lo siguiente: el tamaño y la forma de las ramas no parece depender ni del estado mecánico ni de la condición de la superficie del cristal. Además, el comportamiento de los caminos de ruptura dieléctrica no se correlaciona con las propiedades mecánicas del cristal como lo demuestran gran número de observaciones.

Las ramas parecen ser acanaladas porque son reveladas por ataque térmico y por pulido químico y también han sido observadas sobre superficies de clivaje, sin ataque, mediante microscopía electrónica.

En cuanto a su origen, parecerían ser una característica secundaria del proceso de ruptura, formadas por tubos de plasma generadas a partir de las corrientes superficiales primarias $\langle 110 \rangle$.

Sin embargo, los detalles de la formación de las ramas no son dados en el trabajo sino que, según dicen los autores, serían desarrolladas posteriormente.

Similar al trabajo de Gilman y Stauff (1958) es el publicado por Shaskolskaya et al (1961), sobre ruptura dieléctrica de FLi, CLi, ClAg y ClNa, producida por campos eléctricos no uniformes. Usando reactivos adecuados para cada sustancia obtuvieron figuras de corrosión sobre las caras normales al campo eléctrico y atribuyen dichas figuras a la presencia de dislocaciones generadas por la descarga, aunque no sugieren ningún mecanismo para explicar dicha generación.

La distribución superficial de figuras de corrosión encontrada por Shaskolskaya et al varía en los diferentes cristales que ensayaron. Así, en FLi estaban a lo largo de $[100]$ y $[110]$, de acuerdo con lo observado por Gilman y Stauff. En el CLi aparecían a lo largo de 100 . En ClAg solo observaron figuras de corrosión aisladas, sin ordenamientos. Finalmente, en ClNa dichas figuras aparecían solo a lo largo de 110 y agregan que en algunas muestras de esta sustancia no se formaron " dislocaciones " en la descarga.

Pueden hacerse a este trabajo las mismas críticas que al de Gilman y Stauff por cuanto ambos atribuyen a la presencia de dislocaciones las figuras de corrosión encontradas. Además, estudiando la foto 1.d de Shaskolskaya et al correspondiente a una muestra de ClNa, se puede ver que las figuras de corrosión son debidas simplemente a deformación plástica producida sin duda durante el manipuleo de la muestra.

2.3 Parte Experimental

Nuestros ensayos se hicieron con muestras de espesor comprendido entre 1 y 2 mm, obtenidas por clivaje de monocristales de ClNa crecidos a partir del fundido.

Los electrodos empleados eran metalicos del tipo punta-plano, ubicados a distancia fija y de manera tal que el plano tocaba la parte inferior de la muestra mientras que la punta quedaba separada de la cara superior por fracciones de milimetro.

Para evitar la descarga corona se sumergio la muestra en aceite de transformadores.

Se empleo corriente alternada y tensiones que llegaron hasta 12 KV.

Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Luego de la descarga, los cristales fueron lavados con eter etilico. La distribucion superficial de dislocaciones se revelo mediante ataque ~~quimico~~ con solucion saturada de $\text{Cl}_2 \text{Hg}$ en etanol. A fin de estudiar la distribucion de defectos en volumen se ensayaron los reactivos de pulido quimico propuestos en la literatura para el ClNa . Al no obtener con ellos resultados satisfactorios se ensayaron otros, encontrandose finalmente que el HCl concentrado es un excelente reactivo de pulido pues deja las superficies lisas y luego de el puede usarse el reactivo de ataque sin ninguna dificultad. Por ello se lo adopto como reactivo de rutina.

2.4 Resultados

Las caras cristalinas estudiadas microscópicamente pueden agruparse en dos tipos: las perpendiculares al campo eléctrico y aplicado y las paralelas a él.

2.4.1 Caras Perpendiculares al Campo Eléctrico

En la foto 2.1 se puede ver el aspecto general de estas superficies. En el punto en que se produjo la descarga nacen una serie de ramas (posibles fisuras u ordenamientos de dislocaciones), que yacen en los planos $\langle 100 \rangle \{100\}$. Cuando se observa cambio de plano, este cambio se hace por los planos (110) .

A diferencia de lo observado en FLi por Gilman y Stauff (1958) por Pasternak et al (1962), estas ramas no terminan en Y ni son dobles. Tampoco encontramos diagramas arborescentes como los que Gilman y Stauff hallaron en FLi.

La foto 2.2 fue tomada después de atacar químicamente una superficie que había sido pulida durante 30min. Es nitida la diferencia de tamaño entre las figuras de corrosión que forman la rama a lo largo de $[100]$ por una parte y las que demarcan un límite de subgrano o están distribuidas al azar sobre la superficie, por otra. Esta diferencia es aun más clara después del pulido químico ya que, como muestra la foto 2.3 se borran todas las figuras de corrosión y solo quedan una serie de fisuras a lo largo de $[100]$ donde antes se observó la presencia de las ramas.



Foto 2.1 200x



Foto 2.2 200x

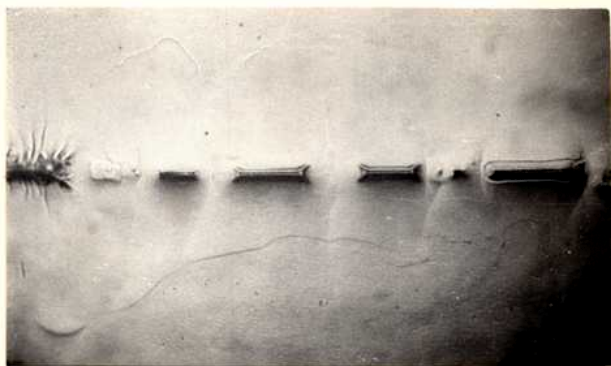


Foto 2.3 200x

Creemos, por lo tanto, que las " figuras de Lichtenberg " o sea, los rastros producidos por la descarga superficial, no son debidos a mecanismos que impliquen generacion o movimiento de dislocaciones, en contra de lo sugerido por Gilman y Stauff.

2.4.2 Caras Paralelas al Campo Electrico

Al producirse la rupturadielectrica la muestra se fractura en algunos casos segun caras (100), paralelas al campo electrico, en las cuales se observe la presencia de canales de direccion $\langle 110 \rangle$, foto 2.4 .

Dichos canales son huecos, presentan una sub-estructura de direccion $\langle 100 \rangle$ y una linea central de direccion $\langle 110 \rangle$, foto 2.5 .

Tambien puede observarse que la sub-estructura de direccion $\langle 100 \rangle$ del interior del canal se continua fuera de el en una serie de ramas de direcciones $\{110\}$, que llamaremos ramas secundarias.

A fin de estudiar la distribucion y aspecto de estas alteraciones en el interior del cristal, la muestra fue sometida a sucesivos pulidos y ataques quimicos, totalizando 127 min. de pulido.

En la foto 2.6 se ve el aspecto interior del canal, surcado por una doble linea $\{110\}$, la sub-estructura $\langle 100 \rangle$ y tambien, las ramas exteriores. Esta foto fue tomada despues de 4 min de pulido.

La foto 2.7 muestra el aspecto de la superficie despues de 15 min de pulido. El desnivel entre el canal y su entorno va desapareciendo y se nota un ensanchamiento del canal, cuyo contorno aparece a veces delimitado por lineas multiples.

En la foto 2.8 obtenidas despues de 18 min. de pulido seguido de ataque quimico, es posible apreciar que las ramas secundarias abandonan rapidamente la direccion $\langle 110 \rangle$ y toman la $\langle 100 \rangle$. El extremo supe

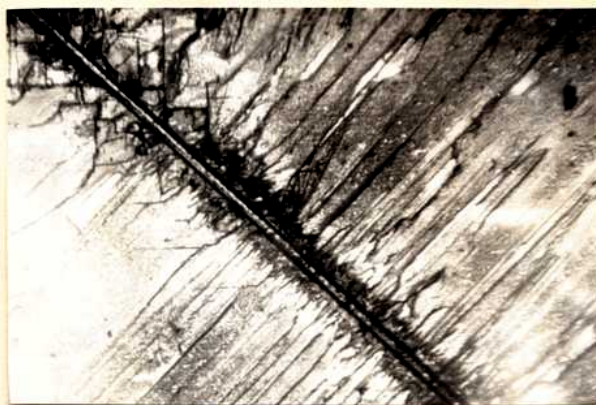


Foto 2.4 45x



Foto 2.5 200x



Foto 2.6 250x

rior izquierdo muestra un extremo del canal.

La foto 2.9 correspondiente al mismo estado de la superficie pero a ~~mayor~~ mayor magnificación, muestra una aparente prolongación de las ramas secundarias hacia el interior del canal.

El ancho máximo alcanzado por el canal es de 100 a 130 micrones.

Si se continúa el pulido las paredes del canal se van borrando, como se ve en la foto 2.10, tomada después de 43 min. de pulido.

La línea central aparece ahora múltiple, excepto en el tramo final. Es de interés señalar en las fotos 2.11 y 2.12, que la fisura producida por la descarga no es continua, apareciendo en ciertos puntos corrugaciones que se extienden a ambos lados del canal.

La presencia de estas corrugaciones a lo largo del canal podría sugerir que la avalancha electrónica responsable de la ruptura dieléctrica, no se propaga con velocidad constante. Corrugaciones similares son observadas también a lo largo de los canales superficiales, indicando cierta similitud en el origen de los dos tipos de caminos de ruptura, el superficial y el de volumen.

Además, en el caso de los caminos superficiales, dichas corrugaciones aparecen usualmente en los puntos de intersección de los canales con los límites de subgrano, donde también se observa un salto en el plano de propagación del canal.

En aquellas microfotografías tomadas después del ataque químico se observa que en el entorno del canal y hasta cierta distancia de él, las figuras de corrosión están ordenadas según líneas de deslizamiento de direcciones $\langle 100 \rangle$. Esto es más nítido en las fotos tomadas después



Foto 2.7 200x



Foto 2.8 100x



Foto 2.9 200x

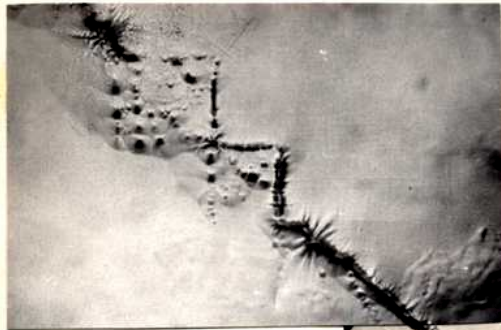


Foto 2.10 175x

que un pulido suficientemente prolongado ha borrado las ramas secundarias, como en la foto 2.13, tomada a los 39 min. de pulido.

Por lo tanto, el canal esta rodeado por una zona que ha sufrido una intensa deformacion plastica.

Del estudio de los diferentes sistemas de deslizamiento operativos en el ClNa a temperatura ambiente se pudo deducir que aquellos capaces de dar las trazas observadas, de direccion $\langle 100 \rangle$, son los indicados en la Tabla 1:

Tabla 1

<u>Plano de Deslizamiento</u>	<u>Direccion de Deslizamiento</u>	<u>Traza sobre la cara del canal</u>
$(10\bar{1})$	$\langle \bar{1}01 \rangle$	horizontal.
$(\bar{1}01)$	$\langle 101 \rangle$	horizontal.
(110)	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	vertical.
$(\bar{1}\bar{1}0)$	$\langle 110 \rangle$	vertical.

Por lo tanto, la zona de deformacion observada ha sido producida por tensiones perpendiculares al canal, con simetria cilindrica, debidas a una dilatacion isotropica,

Finalmente, debe señalarse que si bien la perturbacion o daño que la ruptura dieléctrica representa, aparece altamente localizada a lo largo de canales y en un estrecho entorno de los mismos. Cuando se cliva la muestra segun un plano (100) paralelo al canal de ruptura y a distancias de el que pueden llegar a 1 mm o poco mas, la superficie de clivaje presenta el aspecto de la foto 2.14. Con respecto a las caras de



Foto 2.11



Foto 2.12 175x



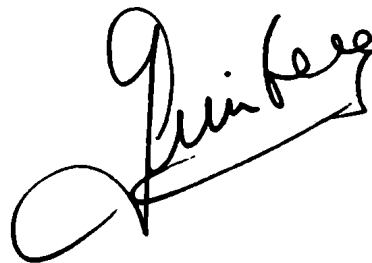
Foto 2.13 175x

clivaje usuales, la unica diferencia es la sucesion de pequeños agujeros, alineados como cuentas de un collar, en la direccion de propagacion de la ruptura.

En la foto 2.15, obtenida despues de atacar quimicamente esta superficie, se puede ver que las figuras de corrosion formadas sobre esos agujeros se diferencian notablemente de las formadas sobre el resto de la superficie.

En conclusion, pensamos que el canal de ruptura es un cilindro hueco del que parten, en forma de rayos, fisuras de direccion 100 y que solo aparecen implicada la generacion de dislocaciones durante la deformacion plastica que acompaña al intenso calentamiento producido por el paso de la corriente. (de Grinberg y Grinberg, 1963)

--- 0 ---

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Grinberg". The signature is written in a cursive style with a large initial 'G' and a long horizontal stroke at the end.

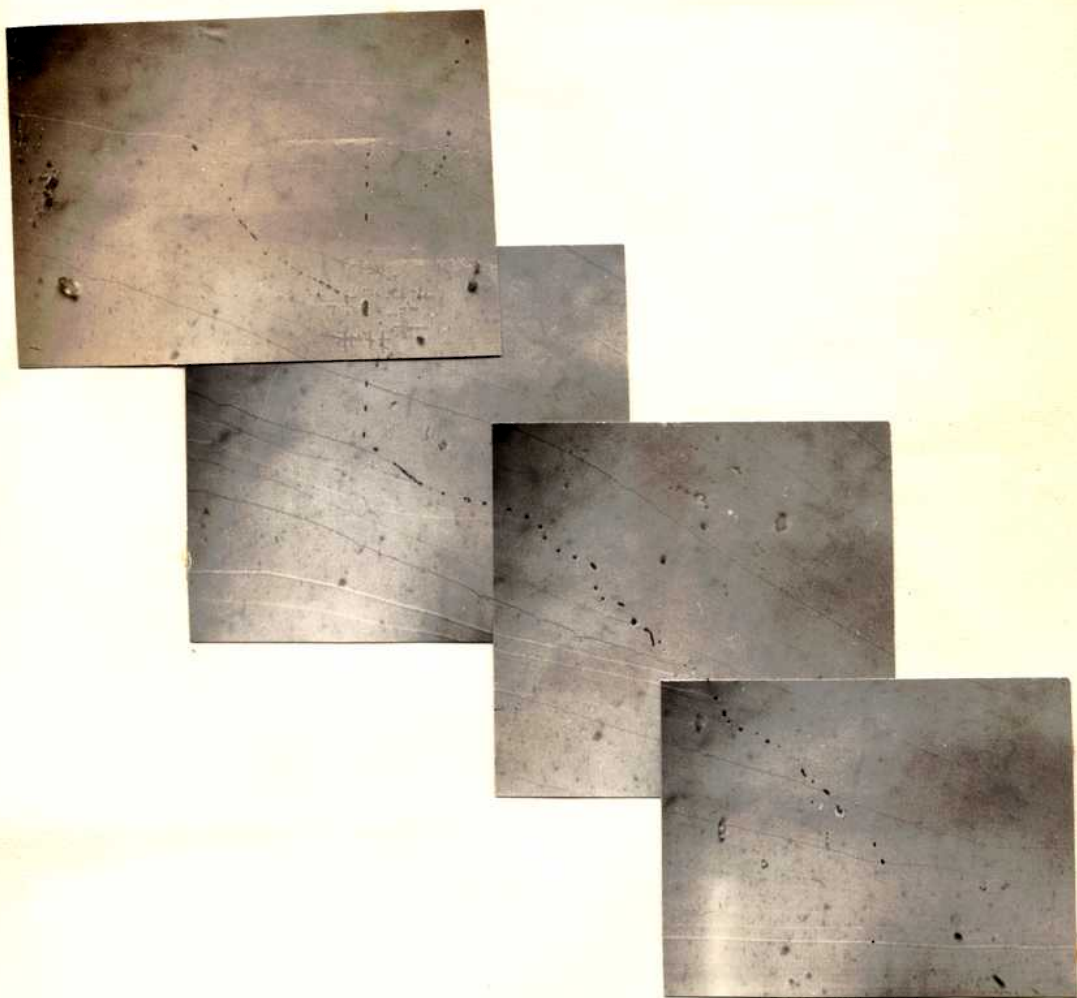


Foto 2.14

135x



Foto 2.15 175x

REFERENCIAS

- Amelinckx, S. y Votava, E. - Naturwissen. 18 (1954) 422.
- Becker, J. y J. An. Electrochem. Soc. 55 (1929) 153.
- Dontivoglio, H. - Proc. Roy. Soc. 115 (1927) 59.
- Berthoud, A. - J. Chim. phys. 10 (1912) 624.
- Bismüller, J. - Z. Physik 38 (1926) 759.
- Born, M. y Stern, O. - Ber. Berliner Akademie 48 (1919) 901.
- Brandes, H. - Z. physic. Chem. 126 (1927) 196.
- Brandes, H. y Volmer, H. - Z. Physik. Chem. 155 (1931) 466.
- Bravais - " Etudes Cristallographiques ", 1865. Gauthier-Villars, Paris.
- Bruner, L. y St. Tolloczko - Anz. Akad. Wiss. Math. Naturb. (1903), 594 y
(1907), 652.
- Burton, W.K. y Cabrera, N. - Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 33.
- Burton, W.K.; Cabrera, N. y Franck, F.C. - Phil. Trans. Roy. Soc. A243(1951)299.
- Buckley, H.E. - "Crystal Growth", 1951, J. Wiley and Sons.
- Cabrera, N. y Vermilyea, L. - "Growth and Perfection of Crystal " -
Wiley, J and Sons, (1958), p 393.
- Curie, P. - Bull. soc. franc. mineral. 9 (1885) 145.
- de Grinberg, D.K. y Grinberg, A. - Czech. J. Phys. 3 11 (1961) 609.
- de Grinberg, D.K. y Grinberg, A. - 1962, a publicar.
- de Grinberg, D.K. y Grinberg, A. - a) 41a. Reunion de la A.F.A. (1963)
b) (1963) a publicar.
- Desch, C.H. - An. Inst. Mining Met. Engrs. (1927) 1
- Franck, F.C. - Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 48 y 72.
- Frenkel, J. - J. Phys. U.S.S.R. 2 (1945) 392.
- Friedel, G. - Bull. soc. franc. mineral. 48 (1925) 12.
- Lecons de cristallographie, 1926 - Berger-Levrault, Paris

- Geguzin, Y.A. y Shpunt, A.A. - Soviet Physics Crystallography 4 (1959) 541
Geguzin, Y.A. y Ovcharenko, N.N. - idem 6 (1961) 75 y 186.
Geguzin, Y.A. y Koryakina, V.V. y Kharitonova, L.S. - idem 7 (1963) 734.
Gibbs, J.W. - Collected Works, (1906) vol. 1 p.320. Longmans.
Gilman, J.J. y Stauff, D.W. - J. Appl.Phys. 29 (1958) 120.
Graf, L. - Z.Metallkund. 42 (1951) 336.
Grinberg, A. ; a) Thys.Stat.Sol.3 (1963) 1369.
b) 41 a. Reunion de la A.F.A. , 1963.
Kern, E. y Pick, H. - Z. Physik 134 (1953) 610.
Korbs, A. - Z. Krist . 43 (1907) 433.
Kossel, W. - Nachr.Ger.Wiss,Gottingen (1927) 135.
Kowarski, L. - J.chem.phys. 32 (1932) 303.
Leblanc, H. y Schmidt, H. - Z.physik.Chem.77 (1911) 614.
Lecoy de Boisbaudron - Compt.rend.88 (1879) 421.
Madelung, E. - Physik Z, 19 (1919) 494.
Marc, R.y Ritzel, A. - Z.physik.Chem.76 (1911) 584
Marc, R. - idem 61 (1908) 385.
idem 67 (1909) 470.
idem 79 (1912) 571 .
Marcellin, R.Y.- Ann. Prphysique 10 (1918) 185.
Mernst, W. - Z. physik.Chem.47 (1904) 52.
Neuhaus, A. - Z. Krist. 68 (1928) 15.
Niggli, P. - Z. anorg.Chem. 110 (1920) 55.
Noyes, A.A. y Whitney, W.R., Z.physik Chem. 23 (1897) 689.
Papapetrou, A. - Z.Krist.92 (1935) 39.
Pasternak, J. - Davisson, J.W. y Vaughan, W.H. - J.Appl.Phys.33(1962)916
Ritzel, A.- Z.Krist. 49 (1911) 152.
Shaskolskaya, M.P.; Yen-wen, W.y Shu-chao, K. - Soviet Physics-Solid State 3
(1951) 482.

- Srnakula, A. y Klein, H.W. - J.Chem.Phys. 21 (1953) 100
- Srnakula, A.y Grilland, J.C. - Techn.Rep. 144 (1959) 15. Lab.Ins.Res.H.I.I.
- Srnakula, A.y Kalnajs, J.-idem 159 (1961) 9.
- Soehnke, L.-Entwickelung einer Theorie d.Krystallostruktur, 1879,Leipzig.
- Spangenberg,K. - Neues Jahrb.Mineral.geol. A 57 (1928) 1197.
- Stranski, J.H. - Z.physik. Chem.136 (1928) 259.
- Turchanyi, Gy. y Horvath F., Nature 135 (1960) 601.
- Turchanyi Gy. - Cristalografia (en ruso) 7 (1963) 290.
- Valoton, J.J.P. - K.Sachs.Ges.Wiss.math.-physik.Klasse Leipzig 67 (1915) 1.
Z.Krist.52 (1924) 135
idem 60 (1924) 1.
- Volmer, H. - Z. physik.Chem. 102 (1922), 267. -Trans.Faraday Soc.28 (1932) 3
- Vulf, G. - Z.Krist.34 (1901) 449.
- Eagner, C.L. - Z.physik.Chem. 11 (1910) 401.

1959 ()
AGRADECIMIENTOS

Las investigaciones cuyos resultados se describen en esta tesis se realizaron en el Laboratorio de Defectos en Cristales del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, cuya instalacion fue posible por el apoyo de las autoridades de la Facultad y del Departamento y la ayuda economica del Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Tecnicas, de la Research Corporation y de la Fundacion Ford.

Desco expresar aqui mi agradecimiento a todos ellos.

1199

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TÍTULO:

**"ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MODO SOBRE
LAS PROPIEDADES DE MINERALES DE
HALOGENOS ALCALINOS"**

AUTOR: ADOLFO CRIVELLO

RESUMEN

AÑO: 1964

RESUMEN:

En la primer parte de esta tesis se resumen las principales teorías elaboradas durante el desarrollo de la física de cristales, para explicar el crecimiento cristalino. La mayoría de las teorías trata del crecimiento a partir de solución, otras comprenden también el crecimiento a partir de fase vapor, mientras que el crecimiento a partir de fundido, pese a presentar fundamental importancia científica y tecnológica, carece todavía de una teoría satisfactoria.

Esta primer parte provee los elementos necesarios para interpretar los resultados obtenidos sobre ataque térmico que se presentan en la segunda parte.

Como parte de esta segunda parte una descripción detallada de las observaciones realizadas sobre ataque térmico de ClNa en aire, atmósfera de N_2 y en vacío, de superficies de diferente orientación cristalográfica. Se pone énfasis en el carácter dinámico del proceso presentando, por primera vez, una interpretación completa y coherente del ataque térmico basada en las teorías clásicas del crecimiento cristalino (Kossel, Stranski, Brenkel), ofreciendo así una confirmación directa, quizás la única hasta el presente, de dichas teorías.

Se completa esta tesis con la presentación de los resultados obtenidos en el estudio de la ruptura dieléctrica de ClNa . Este estudio tuvo como fin el determinar si la ruptura dieléctrica inhomogénea de dislocaciones a lo largo de los canales superficiales de ruptura, tal como lo sostienen algunos investigadores, Se demuestra que no existe relación Biunívoca entre la propagación de los caminos superficiales de ruptura y la generación o presencia de dislocaciones.

También se presenta en esta parte un estudio microscópico detallado de la ruptura a través del cristal, comprendiendo la descripción de la estructura interna del canal de ruptura, la zona de defogosa-

ción plástica que lo rodea y una discusión de los resultados experimentales que sugieren una velocidad no uniforme para la propagación de la ruptura a través del cristal.

— 3 —

Prange