

24.5



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

**METODO DE CRECIMIENTO DE BICRISTALES
DE ORO PARA ESTUDIOS DE FRONTERA DE
GRANO EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO
DE TRANSMISION**

Tesis Profesional

Que para obtener el Título de:

F I S I C O

p r e s e n t a

IRENE HIROKO ARITA WATANABE



México, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE :

PROLOGO.....	iii
INTRODUCCION.....	v
CAPITULO I ACERCA DE LA ESTRUCTURA DE LA FRONTERA DE GRANO EN METALES.....	1
ALGUNOS MODELOS CLASICOS.....	5
PRIMEROS MODELOS.....	5
MODELO DE SITIOS DE COINCIDENCIA.....	8
MODELO DE LA "O-LATTICE".....	9
MODELO DE LA UNIDAD ESTRUCTURAL.....	10
ESTUDIOS ESTRUCTURALES DE LAS FRONTERA DE GRANO.....	14
SIMULACIONES Y PREDICCIONES TEORICAS.....	14
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.....	19
REFERENCIAS.....	25
CAPITULO II PROCESOS INVOLUCRADOS Y METODOS EN EL CRECIMIENTO DE CRISTALES.....	26
NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE CRISTALES.....	26
NUCLEACION HOMOGENEA.....	27
NUCLEACION HETEROGENEA.....	30
CRECIMIENTO DE MONO Y POLICRISTALES.....	32
METODOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES.....	35
MONOCRISTALES.....	35
BICRISTALES.....	37
REFERENCIAS.....	41
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	42

I) PREPARACION DEL SUSTRATO DE CLORURO DE SODIO.....	43
II) CRECIMIENTO DE LA PELICULA DELGADA DE ORO.....	52
III) MONTAJE PARA OBSERVACION AL MET.....	56
REFERENCIAS.....	60

CAPITULO IV RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES.....61

RESULTADOS.....	61
COMPARACION CON OTROS METODOS.....	77
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	80

APENDICE

PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS.....	82
--	----

BIBLIOGRAFIA GENERAL.....	84
---------------------------	----

PROLOGO

Al terminar el trabajo de tesis para licenciatura, en realidad uno espera que comiencen muchas cosas nuevas. Sin embargo, este primer paso es muy importante y no se puede lograr sin las enseñanzas y apoyo de alguien.

En mi caso, debo reconocer estos dos factores en varias personas, a quienes deseo externar mi profundo y sincero agradecimiento en estas líneas.

Al Dr. Miguel José Yacamán, Director del IFUNAM, por permitirme ser estudiante asociada al mismo.

Al jurado de esta tesis, por su paciencia en leerla y corregirla:

Dr. Héctor Riveros Rotge, Jefe del Departamento de Materia Condensada.

Dr. Alfredo Gómez Rodríguez.

Dr. David Romeu Casajuana.

Dr. Eligio Orozco Mendoza.

a quienes además agradezco el tiempo dedicado a discutirla, así como su consideración y ayuda en todos aspectos.

Al M. en C. José Reyes Gasga por presentarme en el grupo de Microscopía Electrónica e introducirme en dicho campo.

Al Fis. Roberto Hernández Reyes por su compañerismo y ayuda técnica y académica.

Al Dr. Raúl Herrera Becerra por sus valiosos consejos.

También quiero agradecer al personal académico y administrativo del IFUNAM las facilidades prestadas en la realización de todas las etapas de este trabajo, en especial a los Sres. Juan Caire, Ricardo Guerrero, Jorge Barreto, Luis Rendón y Alfredo Sánchez, así como a la Sra. Violeta Castillo de Acosta.

Muchísimas gracias a todos mis amigos de la Facultad de Ciencias por el compañerismo y la amabilidad que siempre me han

brindado.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, por los alicientes económicos, morales y académicos que he tenido a través de ella, y que espero retribuir con mi trabajo profesional.

Y como "Los últimos serán los primeros", quiero concluir los agradecimientos reconociendo al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses, director de esta tesis, el gran valor personal y académico demostrado con la paciencia, ayuda y confianza depositadas en mí a lo largo de este trabajo.

INTRODUCCION

Hace mucho tiempo que se ha estudiado la estructura de la materia. Para el estado sólido en particular, sabemos que esta estructura depende de la forma en que sus átomos constituyentes estén distribuidos. Un acomodo regular implica que la configuración del sólido puede obtenerse a partir de la repetición tridimensional de cierto conjunto patrón de átomos, llamado *celda unitaria*; en este caso, tendremos un sólido cristalino.

En algunos casos, podemos extender esta periodicidad en todas direcciones, abarcando la pieza de material completa; hablamos entonces de un cristal individual o *monocristal*. En donde no se cumple lo anterior, la periodicidad se rompe en ciertas regiones y obtenemos lo que se conoce como un *policristal*. Cada zona de periodicidad particular recibe el nombre de "grano", debido a su aspecto, y constituye un cristal individual. Las regiones de cambio de periodicidad son llamadas *fronteras de grano*.

El estudio de las fronteras de grano es de gran importancia ya que el aspecto, estructura y propiedades de un monocristal y de un policristal son diferentes, aunque se trate del mismo material.

Dichas diferencias estriban en que en un policristal, los cristales individuales pueden presentarse en muchas orientaciones y además, las estructuras de las fronteras de grano son esencialmente diferentes a las de los cristales.

Estudiar y caracterizar un material policristalino puede resultar difícil si los granos son muy pequeños o las fronteras muy complicadas en su distribución de orientaciones.

Por esto, es útil y justificado trabajar con sistemas en los que solo participa una frontera de grano, es decir, los bicristales, con el fin de poder aislar una sola frontera, y así, lograr que su análisis y caracterización sean completos y no haya demasiados parámetros presentes.

Existen varias formas de lograr la obtención de tales sistemas, como son la simulación por computadora, en donde el bicristal se construye teóricamente de acuerdo a un potencial de interacción dado, o diversas técnicas de microscopía que nos permiten estudiar una región particular de una muestra policristalina. En el Capítulo I, se tratan estos temas, así como una breve reseña histórica de los modelos de la estructura de la frontera de grano.

Por otra parte, también se han desarrollado diversos métodos de preparación de bicristales, para eliminar la dificultad experimental de aislarlos dentro de una muestra policristalina, y en algunos casos, controlar parámetros que faciliten la observación, estudio y caracterización de las fronteras. Hablar de varios de estos métodos es el objetivo en el Capítulo II, donde además se incluye la explicación básica de los fenómenos y procesos fundamentales involucrados en el crecimiento de bicristales.

El objetivo central de esta tesis, es reproducir el método de preparación de bicristales desarrollado por Krakow y Castaño [Ref. 1,2; Cap.III], debido a sus múltiples aplicaciones y a las ventajas que presenta sobre los demás métodos en términos de tiempo, control de características y costo. En el Capítulo III se detallan los pasos necesarios para la elaboración de los bicristales y en el Capítulo IV, se presentan los resultados, discusión y conclusiones, así como las perspectivas del método en futuros estudios.

CAPITULO I

ACERCA DE LA ESTRUCTURA DE LA FRONTERA DE GRANO EN METALES

En un material policristalino, encontramos fundamentalmente dos tipos de regiones diferentes: los cristales individuales y las uniones entre ellos. Estas últimas son las que reciben el nombre de *fronteras de grano*.

Para una frontera de grano, podemos definir una relación de orientación entre los cristales individuales que la conforman, ya que cada uno de ellos está constituido por una red de átomos acomodados periódicamente.

Dicha orientación posee cinco grados de libertad, porque podemos determinar la desorientación relativa de los granos por medio de un ángulo con su respectivo eje de giro con magnitud unitaria, que aportan tres grados de libertad, y al plano de la frontera, con un vector con dos grados de libertad si lo normalizamos también.

Una vez establecido el plano de la frontera, la desorientación relativa de los cristales se puede caracterizar en forma alternativa por medio de tres ángulos, dos de ellos relacionados con giros alrededor de ejes contenidos en el plano de la frontera y el tercero con un giro cuyo eje es perpendicular al mismo plano.

Cuando podemos determinar la relación de orientación con un solo giro, se presentan dos casos particulares. Si el eje de rotación se halla en el mismo plano de la frontera, entonces dicha frontera es de INCLINACION (TILT). Si el eje es perpendicular al eje de la frontera resulta una frontera de ROTACION (TWIST). En la Fig. 1 se ilustran estos dos casos.

Las fronteras de grano se pueden clasificar de diferentes maneras, ya sea por aspectos de su estructura o por algunas de sus propiedades. Por ejemplo, cuando los planos a un lado y otro de la frontera se hallan dispuestos en forma especular, tendremos una

FRONTERA DE MACLA O GEMELO (TWIND), (Ver Fig. 2). Por razones geométricas, a cada familia cristalográfica le corresponde una sola dirección de maclaje, que en el caso de los cúbicos centrados en las caras (fcc), es la $\{111\}$.

También podemos clasificarlas de acuerdo al grado de desorientación relativa de sus granos en : Fronteras de bajo ángulo (hasta 10°) y de alto ángulo (de 10° en adelante).

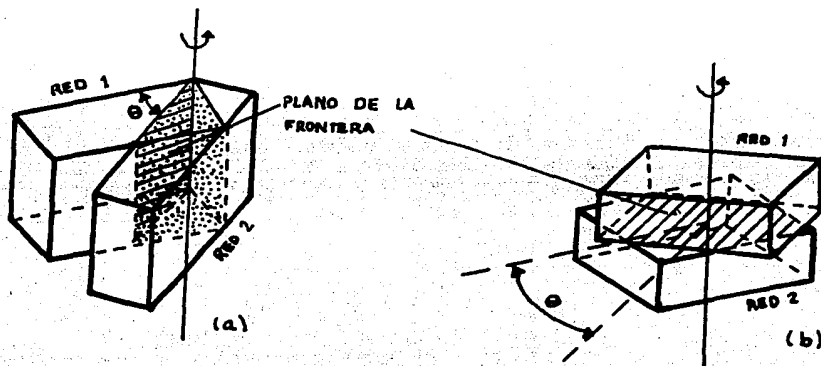


Figura 1. a) Frontera de inclinación (TILT) [12]
b) Frontera de rotación (TWIST) [12]

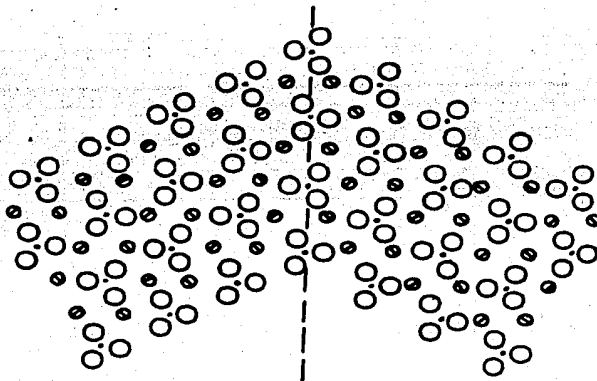


Figura 2. Frontera de macla o gemelo (TWIND)

En cuanto a los fenómenos que ocurren en las fronteras de grano, en ocasiones éstos juegan un papel determinante en las propiedades mismas del material. Su estudio ha servido incluso para proponer algunos modelos para la estructura de la frontera.

Los principales fenómenos de la frontera de grano son:

a) La migración, que es el movimiento de la frontera a lo largo de un eje perpendicular al plano de la misma (Fig. 3a). Esto se debe al crecimiento de un cristal a expensas del otro y se ha visto [1] que depende de la orientación relativa de los granos.

b) El deslizamiento, que es el movimiento relativo de los granos en dirección tangente al plano de la frontera (Fig. 3b), y para llevarse a cabo es necesaria la aplicación de calor.

c) La segregación, que es un fenómeno de acumulación de impurezas en la frontera, y depende tanto de la relación de orientación como del tipo y concentración de los átomos de impurezas (Fig. 3c).

En este capítulo, daremos un vistazo a los principales modelos para la estructura de la frontera de grano y después, explicaremos dos enfoques diferentes para su estudio: el de la simulación por computadora y el de la observación y caracterización por medio del microscopio electrónico de transmisión (MET).

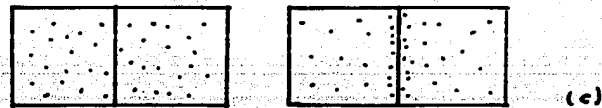
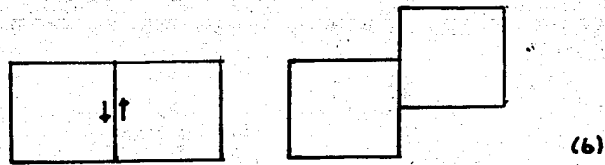
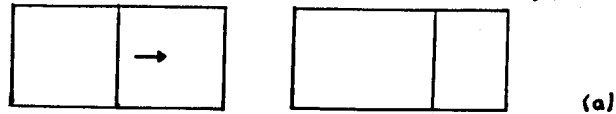


Figura 3. Representación esquemática de los fenómenos de:
a) migración; b) deslizamiento; c) segregación.

ALGUNOS MODELOS CLASICOS.

PRIMEROS MODELOS.

El estudio de las fronteras de grano comenzó hacia la segunda mitad del siglo pasado y fue motivado principalmente por trabajos sobre propiedades mecánicas en metales.

En lo que a su estructura se refiere, dominó durante varias décadas la idea de una configuración amorfa, debido principalmente a que su aspecto difiere del de los cristales y a observaciones que reportan un comportamiento típico de materiales vítreos, todos amorfos [1].

Aunque este modelo explica la dureza y resistencia de la frontera a bajas temperaturas y el fenómeno de deslizamiento a altas, se presentaron serias objeciones. En 1929, Hargreaves y Hills [1] argumentaron que una fase amorfa en la frontera resultaría inestable, ya que las fuerzas ejercidas por uno y otro grano en la región de unión tenderían a ordenarla. Además, pensando en una estructura amorfa, todas las fronteras deberían de tener las mismas propiedades, hecho que no se cumple. Estudios posteriores sobre otras propiedades (por ejemplo [2]), llevaron a abandonar definitivamente el modelo.

En 1940, Bragg y Burgers [3] proponen el modelo de dislocaciones, las cuales son defectos en la periodicidad de la red. En la Fig. 4, podemos ver redes cúbicas con dislocaciones de borde (b), de tornillo (c) o mixtas (d), comparadas con la red perfecta (a).

Los autores del modelo encontraron que un conjunto de dislocaciones puede provocar cambios en la orientación de un cristal en el plano de dicho conjunto. De la misma manera, se propone que una frontera entre dos granos puede ser vista como una malla de dislocaciones.

Este modelo fue desarrollado originalmente para fronteras de bajo ángulo y en las décadas de los 50's y 60's se presentaron modelos más generales, o complementarios, como el de Read y Schockley [4] o el de Li [5], pero todos parecen apuntar en la misma dirección: el modelo de dislocaciones es geoméricamente

aceptable para cualquier frontera; para fronteras de bajo ángulo, es además físicamente interpretable. En cuanto a las fronteras de alto ángulo, se halla que para lograr el ajuste de los cristales, la separación entre dislocaciones sería tan pequeña que éstas perderían su individualidad, además de que resultados experimentales sobre propiedades de la frontera no concuerdan con el modelo [4]. En la Fig. 5 se ilustra una frontera de inclinación de bajo ángulo, según este modelo.

A partir de este momento, el interés se ve centrado en las fronteras de alto ángulo. En 1948, Mott [1] propone el *modelo de islas* que considera a la frontera formada por regiones de ordenamiento (planos atómicos que ajustan en la frontera) rodeadas de zonas donde el ordenamiento es pobre (donde hay superposición de dislocaciones). Este modelo está enfocado a explicar los elevados valores de entropía registrados durante el proceso de migración, no teniendo después mayor relevancia.

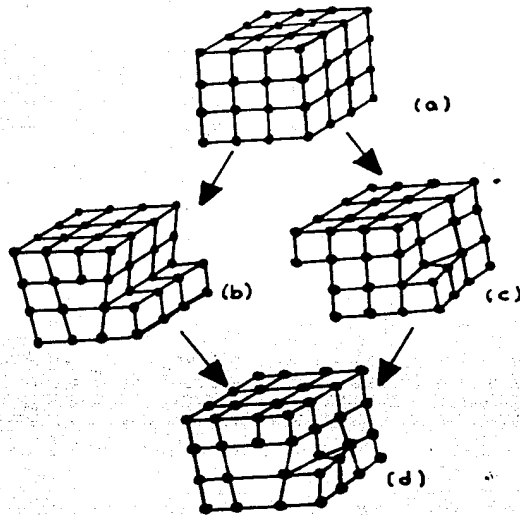


Figura 4. a) Red cúbica perfecta; Redes cúbicas con dislocaciones
 b) De borde; c) De tornillo; d) Mixta

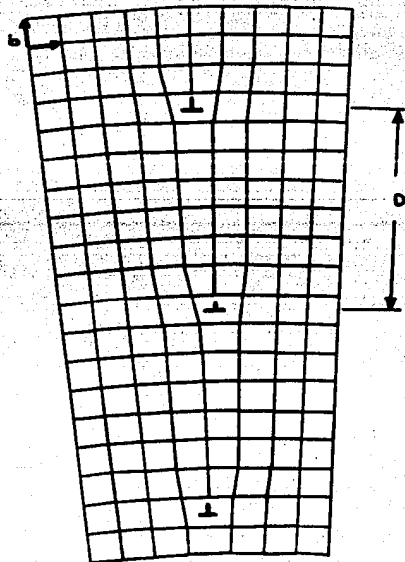


Figura 5. Frontera de inclinación de bajo ángulo según el modelo de dislocaciones. D es la distancia entre dislocaciones.

MODELO DE SITIOS DE COINCIDENCIA.

Uno de los modelos más importantes en el estudio de la estructura de la frontera de grano ha sido el modelo de sitios de coincidencia, que originalmente fue una idea geométrica no necesariamente ligada al concepto de frontera de grano.

Inicialmente tomamos dos redes idénticas sobrepuestas. Enseguida, rotamos una con respecto a la otra. Después de este proceso, se halla que para determinados ángulos, algunos sitios de ambas redes coinciden. Estos puntos conforman una nueva red cuya celda unitaria es mayor que la de las redes que la originaron.

Ranganathan [6] reportó un método para generar redes de coincidencia para algunas orientaciones específicas. Este método se basa en llevar a coincidencia dos puntos de redes interpenetradas. Al hacer esto, obtenemos uno de dos posibles resultados: no registramos más sitios de coincidencia o bien generamos un número infinito de ellos.

Si partiendo de esta idea pretendemos hacer la construcción de un bicristal, podemos introducir un plano divisorio en la red de sitios de coincidencia, tomando solo los átomos de una de las redes generadoras de un lado del plano y los átomos de la otra red del otro lado. En este caso, ya no hablamos del concepto puramente geométrico de red de sitios de coincidencia, sino de una estructura en la que los puntos del plano divisorio tendrán vecinos con diferentes posiciones a uno y otro lado del plano. Es a esto a lo que llamamos una superestructura de sitios de coincidencia.

Este modelo tendría una aplicabilidad sumamente limitada si solamente pudiéramos estudiar los ángulos de coincidencia. De esta forma, quisiéramos saber qué pasa cuando existen desviaciones de dichos ángulos.

Brandon [7] propuso la aplicación del modelo de Read & Schockley para fronteras de bajo ángulo a este caso, argumentando que un arreglo de dislocaciones en la frontera, podría mantener la desviación de coincidencia perfecta con energía baja.

Las características de estas dislocaciones son diferentes de las de las de la red , por lo que se llaman dislocaciones de frontera de grano, y varían de una frontera de coincidencia a otra.

Kronberg y Wilson [8] , estudiando recristalización en cobre, fueron los primeros en darle una interpretación física, al observar en orientaciones de las fronteras cercanas a los ángulos de coincidencia, propiedades especiales diferentes de las del resto de las fronteras.

Al hacer comparaciones del modelo de coincidencia con el experimento [9,10] , se halla que las fronteras de grano conservan sus propiedades especiales aún y cuando se desvían unos cuantos grados de la condición de coincidencia.

En la Fig. 6 vemos un ejemplo de una frontera de grano, donde los puntos indican los sitios de coincidencia.

MODELO DE LA O-LATTICE.

Este modelo es una generalización del modelo de sitios de coincidencia. En 1967, Bollmann [11] expone la siguiente construcción geométrica, aplicándola posteriormente al caso de la frontera de grano.

Partimos de una red (I) (llamémosla I) y aplicándole una transformación lineal homogénea (rotación), generamos otra red (II) interpenetrada con la primera. La transformación tiene un origen arbitrario, aunque generalmente se escoge un punto de la red.

Nuestro problema es hallar, para cada punto de la red I, su vecino más próximo de la red II. Para puntos cercanos al origen de la transformación, los puntos de la red I y sus correspondientes de la red II (es decir, los puntos generados por la transformación), no están muy alejados entre sí. Sin embargo, no ocurre lo mismo para los puntos lejanos al origen, y determinar su vecino más próximo resulta complicado.

Se puede demostrar que existe una red completa de posibles

origenes generadores de una red a partir de la otra, para una misma transformación. Es a esta red a la que llamamos "O-lattice".

Aplicando este concepto al de frontera de grano, se explica a ésta como formada por una "o-lattice"; a un lado de ella se hallan los sitios de la red I y al otro, los de la red II. Al rellenar dichos sitios con átomos, habremos obtenido los granos reales.

La generalización del modelo de sitios de coincidencia se entiende notando que si tenemos como origen de la transformación a un punto de la red I, éste punto también pertenecerá a la red II. Además, será el vecino más cercano (estarán de hecho superpuestos) y formará parte de la red de coincidencia.

De lo anterior, concluimos que:

a) Los sitios de coincidencia forman un subconjunto de los puntos de la "o-lattice".

b) Si una determinada pareja de redes de puntos puede ser descrita por diferentes "o-lattices", su correspondiente red de coincidencia, si existe, estará contenida en cada una de estas redes.

MODELO DE LA UNIDAD ESTRUCTURAL.

Este modelo logra abarcar en su concepción a todos los anteriores, y tiene la ventaja sobre ellos de estar basado en un principio físico y no en uno geométrico.

Bishop y Chalmers [7] establecieron la importancia de considerar la configuración atómica más favorable por encima de la distribución geométrica de sitios de coincidencia, dándose cuenta de que cuando dos átomos se traslapan siguiendo este modelo, uno de ellos puede ser eliminado sin provocar cambios en el resto de la configuración..

El resultado de esta operación puede verse en la Fig. 7b), y como vemos, se genera una estructura escalonada, donde van alternándose secuencias de átomos de uno y otro cristal, conservándose los sitios de coincidencia inalterados.

Desafortunadamente, esta condición se cumple en contadas ocasiones, y en general el número de planos atómicos acoplados es

reducido. Esto produciría fronteras débiles e inestables, lo cual contradice la evidencia experimental.

Pensemos entonces que los átomos de la frontera son susceptibles de ajustar su posición para lograr mayor estabilidad y adhesión. Dicho ajuste comprende dos procesos: la relajación de átomos individuales que lleva a disminuir la energía libre en la región de la frontera y la distorsión de uno o ambos cristales para conducir al mayor número de átomos a posiciones favorables. El efecto total es una reducción en la energía libre del sistema (cristales y frontera) hasta lograr un mínimo [12].

En la Fig. 7c) y Fig. 7d), vemos dos posibilidades más para la misma frontera, pero el ajuste se logró con el criterio anterior.

Para diferenciar cada caso, se define la unidad estructural como la secuencia periódica de escalones de átomos a lo largo de la frontera. De acuerdo a esta definición, las fronteras en Fig. 7b), 7c) y 7d), poseen unidades estructurales (4444), (44344) y (4,4,13,4,4) respectivamente.

La incógnita que nos queda por resolver es si persiste un criterio geométrico que nos indique la existencia de fronteras "especiales". La única propiedad geométrica de una frontera que permanece invariante ante traslaciones de los cristales y cambios en las posiciones de átomos individuales es la periodicidad del arreglo.

Se ha visto [13] que las fronteras con periodicidad pequeña en su estructura, presentan propiedades particulares que el resto de las fronteras no posee. Entonces, vamos a considerar que la anterior sea la condición geométrica para las fronteras especiales, a las que llamaremos favorecidas, y diremos que son aquellas cuya unidad estructural sea pequeña.

Partiendo de esta definición, para las demás fronteras, o fronteras no favorecidas, tenemos dos estructuras posibles. La primera considera unidades estructurales mayores que las de las fronteras favorecidas. Esto implica que las propiedades especiales ya no estarán presentes, hecho que se halla desmentido por los

resultados experimentales [10], ya que, si bien dichas propiedades se ven disminuidas, si existen aún para varios grados de desviación de los ángulos favorecidos.

La segunda estructura propuesta, resuelve el problema al considerar a las fronteras configuradas por la combinación de unidades estructurales de las dos fronteras favorecidas más cercanas. Cuanto más próxima se halle la desorientación de la frontera al ángulo de una de las fronteras constituyentes, mayor será la proporción de unidades estructurales de ese tipo con respecto a las unidades de la otra frontera favorecida presente.

En ocasiones, la relajación de una frontera a su configuración de mínima energía no es lo suficientemente fuerte para generar unidades estructurales perfectamente idénticas y el modelo es entonces solo una aproximación.

A pesar de esto, y aunque se han desarrollado nuevos modelos [14], hasta la fecha resulta ser el más sistematizado y viable que conocemos.

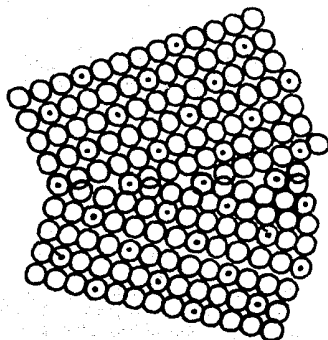


Figura 6. Frontera de coincidencia para un ángulo de 36.8° (001) en una proyección bidimensional. Los puntos indican los sitios de la red de coincidencia.

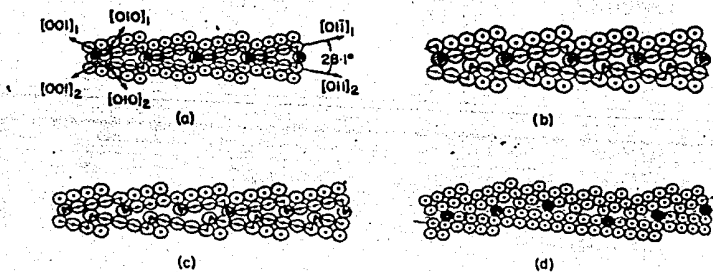


Figura 7. Diferentes configuraciones para una misma frontera de grano de inclinación. a) Según el modelo de coincidencia; b) Después de eliminados los átomos traslapados; c) y d) dos configuraciones con unidad estructural diferente.

ESTUDIOS ESTRUCTURALES DE LA FRONTERA DE GRANO

SIMULACIONES Y PREDICCIONES TEORICAS.

Aunque no es materia directa del presente trabajo, en esta sección expondremos un panorama breve de los métodos de simulación por computadora aplicados al estudio de las fronteras de grano, ya que representan en la actualidad un arma poderosísima en la predicción y caracterización de las mismas por medio de construcciones teóricas.

Para poder generar una frontera de grano en una computadora de forma eficiente y confiable, debemos considerar dos aspectos con los que estableceremos un compromiso. El primero de ellos se refiere a la realidad física del problema que estemos analizando, en el que la meta será tratar de reflejar la mayor cantidad de características de la manera más fiel y completa que podamos. El segundo aspecto, toma en cuenta la capacidad y accesibilidad de la máquina con la que estemos trabajando, es decir, sus cualidades en cuanto a la cantidad de información que pueda manejar y el tiempo de que se disponga para hacerlo.

De acuerdo a lo anterior, el método más utilizado para construir las fronteras de grano es el siguiente:

Considerando las características cristalográficas del material en estudio, (periodicidad, constantes de red, etc.), construimos dos redes rígidas de puntos, superpuestas y con un origen común. A continuación, rotamos una con respecto a la otra alrededor de dicho origen, a un ángulo determinado. La red resultante, recibe el nombre de "patrón dicromático" [15], porque tenemos la presencia de las dos redes de puntos (Ver Fig. 8).

Enseguida, hacemos pasar un plano por el patrón, descartando a uno de los lados del plano los sitios de una de las redes, y del otro lado de dicho plano, los sitios de la otra red. Asociando el sistema obtenido con dos cristales individuales unidos por una frontera de grano, hemos generado un bicristal.

El ángulo de desorientación y el plano de la frontera son escogidos externamente, determinados de acuerdo a criterios preestablecidos según el enfoque de la investigación.

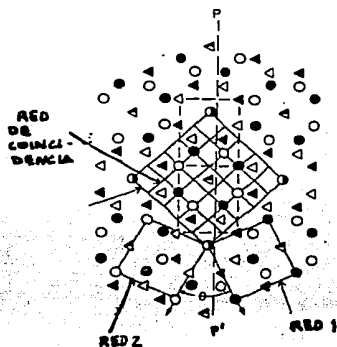


Figura 8. Patrón dicromático para un cristal cúbico alrededor de $\langle 001 \rangle$

Sin embargo, la anterior es una construcción puramente geométrica, que no nos garantiza ser la más estable desde un punto de vista físico. Para verificarlo es necesario un potencial de interacción adecuado, que servirá de base para calcular la energía total del sistema en una configuración determinada.

Partiendo de la configuración inicial construida geoméricamente, nuestra meta será encontrar la estructura que minimice dicha energía total, prestando especial atención a la forma del potencial de interacción y al proceso para "relajar" la frontera, con el fin de que sea lo más realista posible.

El problema no ha sido resuelto en forma exacta, por lo que consideraremos, como una aproximación, iones formados por los núcleos y los electrones de las capas internas, rodeados de una

distribución uniforme de electrones de las capas externas. En el caso de las fronteras de grano en metales, esta aproximación es válida porque la densidad de átomos no varía considerablemente con la de la red perfecta, y normalmente los estudios estructurales no presentan problemas.

Vamos a considerar que el potencial es además por pares, basándonos en el argumento de que en un sólido, los átomos se encuentran lo suficientemente cercanos como para que las fuerzas repulsivas entre dos iones sean mucho más fuertes que las interacciones entre tres o más de ellos.

En términos prácticos, la interacción por pares se acepta por dos razones principales: simplifica y optimiza los cálculos en cuanto a rapidez y nos da resultados coherentes, hasta ahora consistentes con el experimento.

La forma típica de los potenciales por pares se muestra en la Fig. 9. Consiste en una región repulsiva para separaciones pequeñas, indicada con una R; para la distancia r_0 , tenemos la separación de equilibrio y para distancias mayores a ella, indicadas con una A, el potencial es atractivo.

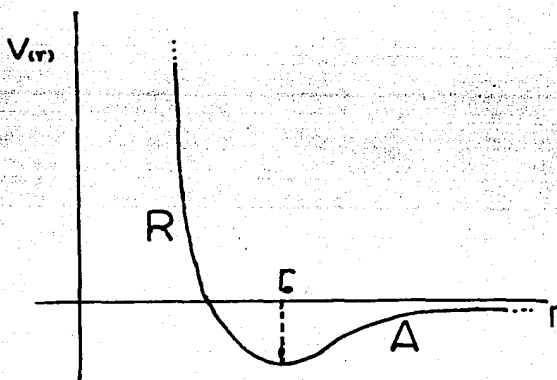


Figura 9. Forma típica de un potencial por pares

Las formas más utilizadas de los potenciales por pares son empíricas, es decir, que se construyen en una forma analítica más o menos simple, ajustando uno o más parámetros conforme a observaciones experimentales previas. Entre los más utilizados se encuentran el de Johnson, Lennard-Jones y Morse [19-21]. Algunos ejemplos de estos potenciales, se muestran en la Fig. 10.

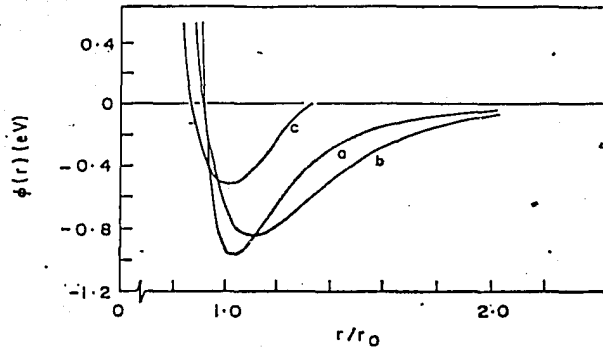


Figura 10. Potenciales: a) Lennard-Jones; b) Morse y c) Ajuste Johnson para aceros [22]

Una vez escogido el potencial por pares, la energía potencial total del sistema se ve como la suma de todas las energías potenciales particulares de cada ión, considerando solo un número finito de vecinos para hacer calculable dicha energía:

$$\phi_{\text{TOTAL}} = 1/2 \sum_i \sum_j \phi(r_{ij}) \quad (1)$$

Donde r_{ij} es la separación entre el i -ésimo y el j -ésimo ión del arreglo.

En algunos estudios de frontera de grano [18], se ha encontrado que las estructuras calculadas con diferentes potenciales para un mismo material no cambian. Esto nos lleva a suponer que, todos los potenciales tienen la misma forma básica, la estructura no depende de los detalles finos del potencial, sino más bien de la configuración general del mismo.

La evolución del sistema se puede estudiar por varios métodos, que son el de estática molecular, dinámica molecular [23] y el más conocido, el de Monte Carlo [24,25].

Con el análisis anterior, nos damos cuenta de que el gran desarrollo de los métodos de simulación en los últimos años se debe en gran parte al avance paralelo de la computación.

Este desarrollo se ve limitado por lo anterior y su comparación con la realidad solo puede establecerse en la medida en que se logren reproducir las condiciones generadas en la computadora en una frontera real. De aquí la gran utilidad de poder fabricar bicristales con condiciones de orientación controladas.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

La mejor forma, al menos por ahora, de caracterizar la estructura de una frontera de grano, es por medio de la observación directa de una muestra de material.

El microscopio electrónico nos ofrece esta oportunidad, ya que utiliza un haz electrónico como fuente de iluminación, y de acuerdo a la relación de Louis DeBroglie, podemos asociarles una longitud de onda dada por

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck y p es el momento del electrón.

Además, de acuerdo al teorema del trabajo y la energía, un electrón atravesando un potencial ϕ cumple

$$e\phi = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (3)$$

con e y m , la carga y la masa del electrón y v la magnitud de su velocidad.

Relacionando (2) y (3), tenemos que

$$\lambda = h/\sqrt{2me\phi} \quad (4)$$

que como vemos, depende solo del potencial aplicado, siendo más pequeña conforme éste sea mayor. Si el potencial es lo suficientemente grande y uniforme, podremos obtener un haz de electrones "monocromático" en el sentido de que la mayoría de los electrones posean la misma longitud de onda. En la Tabla I podemos ver los valores de λ calculados con (4), para algunos valores típicos de ϕ . Se agrega otra columna con una corrección sobre este cálculo, ya que las velocidades alcanzadas por los

En la Fig. 11a observamos un esquema de la construcción de un microscopio electrónico. El haz de electrones es colimado por una lente condensadora ; dicho haz colimado atraviesa la muestra, la cual provoca una serie de dispersiones que interfieren entre sí, por lo que al salir el haz, contiene información de la misma. A continuación se encuentra la lente objetiva, que es la más importante del juego de lentes amplificadoras, pues es la que determina la calidad de la imagen. La imagen formada por esta lente, sirve a su vez de objeto para otra lente, o lente intermedia, la cual la amplifica y forma lo que llamamos imagen intermedia.

Por último, la lente proyectora aumenta aún más y nos da la imagen final del objeto, que puede observarse en una pantalla fluorescente o por la impresión en una placa fotográfica.

Si las lentes fueran perfectas y libres de aberraciones, se podría formar una imagen final ideal, reflejo fiel de la realidad. Sabemos que en la práctica esto no sucede, por lo que se ha hecho necesario el desarrollo de diversas técnicas que nos permitan seleccionar la información y aprovechar al máximo los principios del microscopio electrónico.

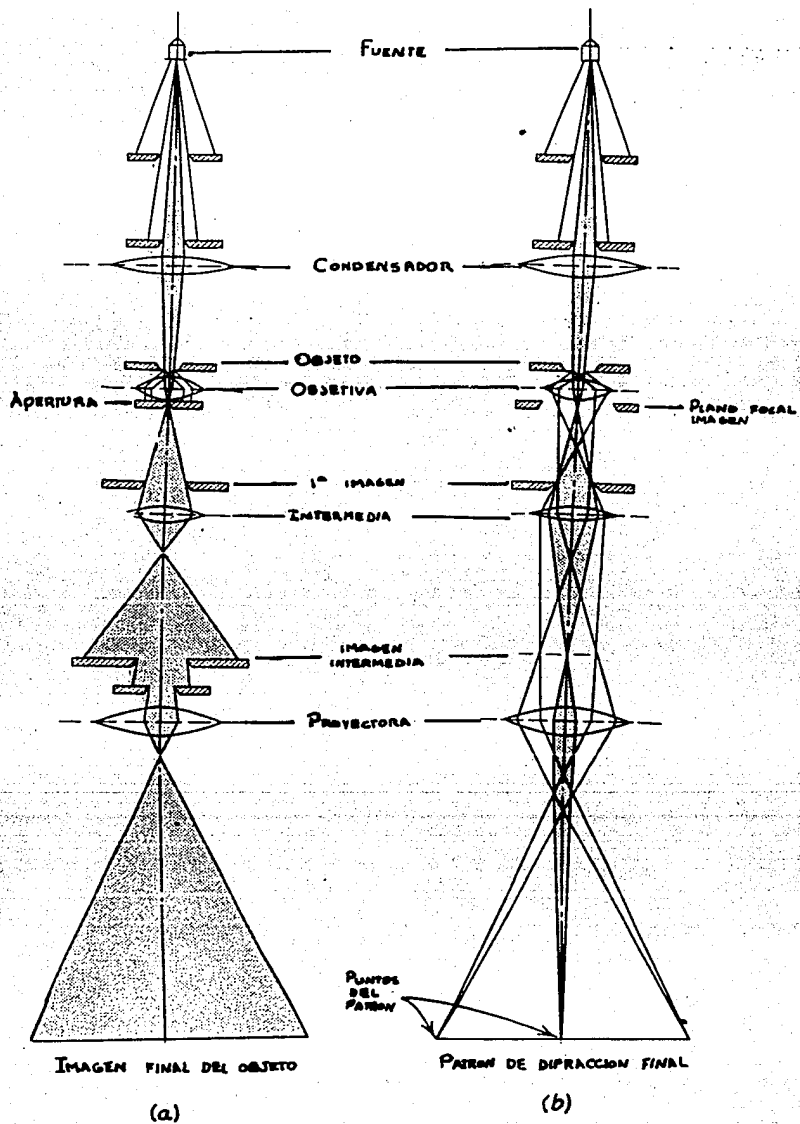


figura 11.

Para entender estas técnicas, estudiemos brevemente la formación de un patrón de difracción, tomando el caso de un cuerpo cristalino delgado, ya que es el tipo de muestras con las que trabajamos. Debido a que el arreglo de los átomos es periódico, podemos aplicar la conocida ley de Bragg [26] que denota las condiciones de interferencia constructiva para la difracción de ondas incidiendo en dicho arreglo:

$$k - k_0 = g \quad (5)$$

k y k_0 son los vectores de las ondas difractada e incidente (cuya magnitud es igual a $1/\lambda$) y g es un vector cualquiera de la red recíproca (de donde $g = 1/d$).

Los vectores k que cumplan con la relación anterior, serán los que formen el patrón de difracción.

Al introducir estos conceptos en el microscopio electrónico, recordando la óptica geométrica, nos damos cuenta de que después de atravesada la muestra,

diversos haces paralelos provenientes de familias de planos del cristal serán enfocados en el plano focal de la lente objetiva, por lo que, si deseamos ver el patrón de difracción de una muestra, bastará con enfocar la lente intermedia no en el plano de la imagen, sino en el plano focal de la lente objetiva (Fig. 11b).

La información que podemos obtener de un patrón de difracción, proviene del análisis de la posición y de la intensidad de los puntos o anillos del mismo. Para un bicristal por ejemplo, tendremos la superposición de los patrones de uno y otro grano, que nos proporcionará el ángulo de desorientación entre ellos. Algunas veces, en muestras inhomogéneas, como un bicristal, se desea obtener el patrón de difracción de una porción aislada, por lo que se recurre a la técnica de difracción de área selecta, que consiste en colocar una apertura en el plano de la imagen, para así eliminar la información de lo que se halle fuera de dicha apertura.

Para obtener un mayor contraste en la imagen, se recurre a la obstrucción de una parte de los haces electrónicos; esta obstrucción se consigue colocando una apertura esta vez en el plano focal imagen de la lente objetiva, es decir, en el plano del patrón de difracción. Si la apertura permite el paso del haz transmitido, es decir, del haz central del patrón, dejamos pasar información de toda la muestra por medio de los electrones que no sufrieron dispersión, y obtenemos una imagen de lo que llamamos *campo claro* (Fig. 12a). Si escogemos uno o varios de los haces difractados, obtenemos información de regiones específicas de la muestra, y la imagen resultante es de *campo oscuro* (Fig. 12b).

ϕ (Kv)	λ (Å)	λ rel (Å)
20	0.087	0.086
40	0.061	0.060
60	0.050	0.049
80	0.043	0.042
100	0.039	0.037
200	0.027	0.025

TABLA I

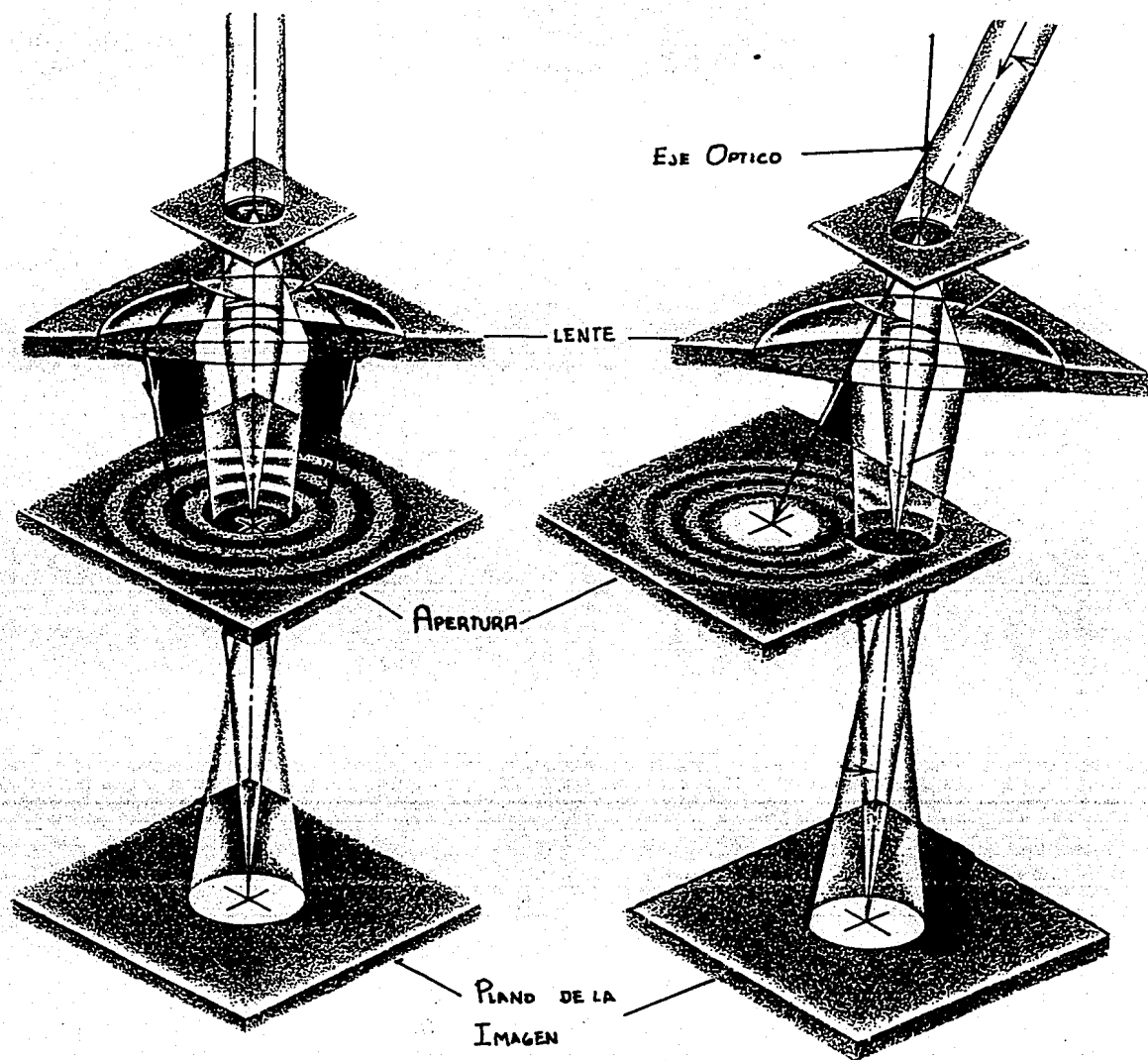


Figura 12.
 Contraste de imagen en el MET por las técnicas de
 a) Campo Claro y b) Campo Oscuro.

REFERENCIAS

1. - Gleiter, H; Phys Stat Sol (b) 45,8 (1971)
2. - McLean, M. y Mykura, H.; Phil Mag 14,1191 (1966)
3. - Sutton, A.P.; Int Met Rev 29,377 (1984)
4. - Read, W.T. y Schockely, W.; Phys Rev 78,275.(195)
5. - Li, J.M.C.; J Appl Phys 32,529 (1961)
6. - Ranganathan, S.; Acta Cryst 21,197 (1966)
7. - Weins, M.J.; Sur Sci 31,138 (1972)
8. - Brandon, D.G.; Acta Met 12,813 (1964)
9. - Shuindlerman, L.S. y Straumal, B.B.; Acta Met 33,1735 (1985)
10. - Bishop, G. y Chalmers, B.; Scripta Metall 2,133 (1985)
11. - Bollmann, W.; Phil Mag 16,363 (1967)
12. - Fischmeister, H.F.; Journal de Phisique C4 46,3 (1985)
13. - Balluffi, R.W. y Bristowe, P.D.; Sur Sci 144,28 (1984)
14. - Valiev, R.Z.; Phys Stat Sol (a) 97,11 (1986)
15. - Pond, R.C. y Bollmann, W.; Philos Trans Roy Soc London 292,449 (1979)
16. - Balluffi, R.W. en Diffusion in Crystalline Solids
Materials Science Series Academic Press 1984 p323
17. - Torrens, I.M. Interatomic Potentials
Academic Press 1972 Cap V
18. - Taylor, R.; Journal de Physique C4 46,309 (1985)
19. - Gibson, J.B.; Phys Rev 120,1229 (1960)
20. - Huntington, H.B. y Seitz, F.; Phys Rev 61,315 (1942)
21. - Johnson, R.A.; Phys Rev 134,A1329 (1964)
22. - Harrison, R.J. en Grain Boundary Structure & Properties
Academic Pres Cap. 2 p51
23. - Ref. 17, Cap. x
24. - Metropolis, N.; J Chem Phys 21.1087 (1963)
25. - Ref. 22 p47
26. - Hirsch, P.B. Electron Microscopy of Thin Crystals
Butterworths 1971

CAPITULO II

PROCESOS INVOLUCRADOS Y METODOS EN EL CRECIMIENTO DE CRISTALES

El presente capítulo, cumple básicamente con dos fines. El primero es definir y explicar los fenómenos y procesos fundamentales que se llevan a cabo durante el crecimiento de un cristal; el segundo, es presentar los principales métodos convencionales de preparación de bicristales, que posteriormente servirán de punto de comparación al método desarrollado en este trabajo.

NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE BICRISTALES.

El crecimiento de cristales consiste, en principio, en una transformación de fase, en la que un material pasa del estado gaseoso o líquido, a otro de mayor densidad y ordenamiento, el cristalino.

En general, pero sobre todo para investigación, es deseable obtener un cristal que cumpla con determinadas características de tamaño, composición y orientación de sus planos atómicos.

Para poder controlar dichas características, y tener como resultado el cristal adecuado, es necesario el conocimiento de varios fenómenos importantes, que se llevan a cabo antes y durante el proceso de crecimiento de un cristal.

El primer fenómeno que debemos estudiar, es el de nucleación, ya que es el precursor del crecimiento. La nucleación se define entonces como el inicio de la transformación de un material de una fase inestable (como un gas o un líquido enfriándose) a otra más estable (el cristal). Se llama así porque al realizarse, aparecen espontáneamente pequeñas regiones, o centros de nucleación, con estructura ordenada dentro del medio inicialmente caótico.

La nucleación puede ser de dos tipos: homogénea, si se lleva a cabo en una sustancia pura, o heterogénea, si existen impurezas y/o un sustrato presentes en el proceso (Ver Fig. 1).

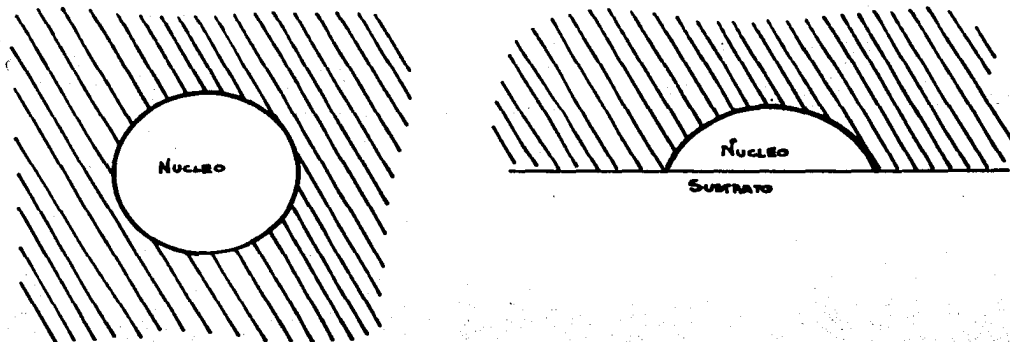


Figura 1. Tipos de nucleación: a) Homogénea; b) Heterogénea.

NUCLEACION HOMOGÉNEA.

Primero, vamos a referirnos a la nucleación homogénea. En un principio, tenemos un material en fase líquida o gaseosa; la formación de núcleos dentro del material depende de si esto disminuye o aumenta la energía interna del sistema. Para entender esta idea, hallaremos la relación entre la energía interna y el tamaño de un núcleo.

Considerando la Fig. 1a, vamos a aproximar el núcleo a una esfera de radio r_0 . Si se halla dentro del material, la energía tendrá tres contribuciones: la del núcleo, la del material y la de la interfase núcleo-material. De acuerdo a esto, tenemos [3]:

$$F = f_M \left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) + f_N \left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) + f_B 4 \pi r_0^2 \quad (1)$$

Donde

F = energía libre del sistema.

f_M = densidad volumétrica de energía del material.

f_N = densidad volumétrica de energía del núcleo.

f_s = densidad superficial de energía de la interfase.

V = volumen total del sistema.

Al cambiar el radio del núcleo en Δr como consecuencia del crecimiento, el respectivo cambio en la energía queda:

$$F + \Delta F = f_M [V - \frac{4}{3}\pi (r_0 + \Delta r)^3] + f_N [\frac{4}{3}\pi (r_0 + \Delta r)^3] + f_s [4\pi (r_0 + \Delta r)^2] \quad (2)$$

Haciendo la resta de (2) - (1):

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi [(r_0^3 - (r_0 + \Delta r)^3)] f_M + [(r_0 + \Delta r)^3 - r_0^3] f_N + 4\pi f_s [(r_0 + \Delta r)^2 - r_0^2] \quad (3)$$

Si consideramos que el núcleo se formó desde $r = 0$

$$\Delta r = r - r_0 = r$$

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi r^3 (f_N - f_M) + 4\pi r^2 f_s \quad (3b)$$

Dado que $f_N < f_M$ siempre, porque el estado cristalino presenta mayor ordenamiento y por lo tanto es menos energético, tenemos que $f_N - f_M < 0$.

La gráfica de la ecuación (3b) se observa en la Fig. 2. Para radios muy pequeños, la parte cuadrática de la ecuación nos da una gráfica creciente, lo que significa que en las primeras etapas de la nucleación, la energía interfacial es la que juega un papel más

importante, lo cual es lógico, porque se está formando una estructura que altera las condiciones iniciales del sistema.

Conforme el radio crece, la curva va creciendo más lentamente porque el término cúbico, que es negativo como vimos, va influyendo más, hasta que llegamos al radio crítico [1] r^* , a partir del cual, la gráfica se vuelve decreciente, de lo que concluimos que, como el término cúbico crece más rápido, la aportación del volumen se va haciendo preponderante sobre la interfacial.

La interpretación física de la gráfica nos lleva a concluir que, en las etapas de nucleación para las cuales el radio del núcleo es menor que el radio crítico, las aniquilaciones de dichos núcleos se ven favorecidas, ya que ello implica una disminución en la energía del sistema; para radios mayores al crítico, es más factible el posterior crecimiento. A la energía F^* la denominamos la barrera de energía libre, o energía de activación de nucleación [1], y explica el hecho experimental de que la temperatura de nucleación se halle por debajo de la temperatura de fusión (o sublimación) del material [2].

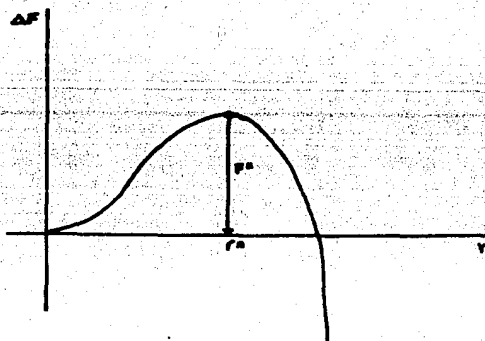


figura 2. Gráfica del cambio en la energía del material en función del tamaño de los centros de nucleación.

En sentido estricto, termodinámicamente hablando la nucleación es imposible, ya que las primeras etapas implican siempre aumentos espontáneos de energía. Sin embargo, el proceso debe considerarse estadísticamente, de tal forma, que variaciones locales aleatorias de la energía libre son posibles y suficientes para vencer, en algunos casos, la barrera de energía de nucleación. A nivel macroscópico, la energía y la temperatura permanecen estables.

NUCLEACION HETEROGENEA.

Para la nucleación heterogénea, tenemos que las partículas extrañas o el sustrato, actúan como centros de nucleación, favoreciéndola en grado mayor o menor, dependiendo de que tan grande sea la tensión superficial del material con el sustrato o impureza. Entre mayor sea la adherencia material-sustrato, mayor será la probabilidad de nucleación en éste último.

El cálculo de la función de la energía libre en términos del tamaño del núcleo es análogo al caso homogéneo, solo que ahora tendremos dos contribuciones adicionales de energía superficial: la de la interfase núcleo-sustrato y la sustrato-material. De dicho análisis se obtiene [3]:

$$F_{HET}^* = f(\theta) F_{HOM}^* \quad (4)$$

donde $f(\theta) = 1/4(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2$ (Ver Fig. 3b).

Como vemos, $F_{HET}^* \leq F_{HOM}^*$, relación dependiente del ángulo θ representado en la Fig. 3. Para los casos extremos, Fig. 3a) $\theta = 180^\circ$, $f_{MAX} = 1$, es decir, $F_{HET}^* = F_{HOM}^*$, obteniéndose núcleos fuera del sustrato (en realidad puede verse como una nucleación homogénea, porque el sustrato no juega papel alguno en el proceso); Fig. 3c) $\theta = 0$, $f_{MIN} = 0$, o sea, $F_{HET}^* = 0$, y asociamos este caso más bien a un proceso de crecimiento, ya que la barrera de energía no existe y la adherencia es total, lo cual significa

que átomos de un material llegan a un "sustrato" del mismo material ya solidificado. La gráfica de $f(\theta)$, puede verse en la Fig. 4.

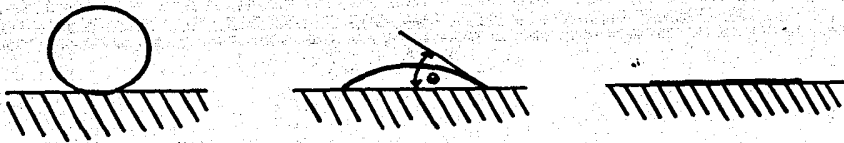


Figura 3. Nucleación heterogénea. Forma de los núcleos dependiendo de la adherencia material-sustrato: a) Nula, $\theta = 180^\circ$; b) Caso intermedio, $0^\circ < \theta < 180^\circ$; c) Total, $\theta = 0^\circ$

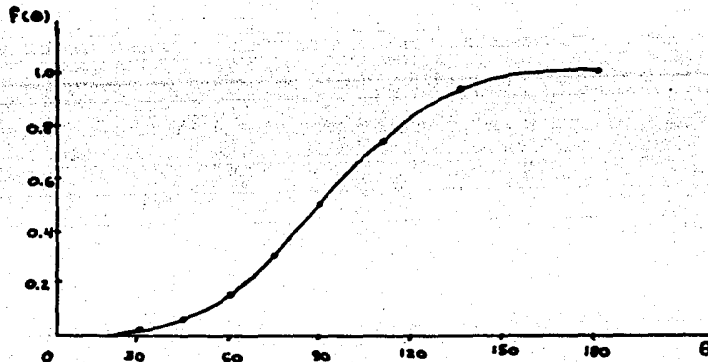


Figura 4. Gráfica de $f(\theta)$, que es la relación entre las energías críticas de la nucleación homogénea y heterogénea [4].

En general, la temperatura del sustrato es diferente a la del material cristalizando, por lo que se produce un gradiente de temperatura que puede acelerar el proceso de nucleación, así como el crecimiento posterior de los núcleos formados.

CRECIMIENTO DE MONO Y POLICRISTALES.

Pasemos ahora a estudiar otros fenómenos, relacionados con el proceso mismo de crecimiento. El primero es el de crecimiento mono o policristalino, que depende de las condiciones de nucleación y de la velocidad de crecimiento.

Si el enfriamiento del sistema es muy rápido, se aumenta la probabilidad de vencer la barrera de energía de nucleación, provocándose la formación de un número grande de centros de nucleación. Por otra parte, la solidificación también es rápida, de tal manera que no permite el crecimiento de los núcleos y el resultado es un policristal. Un proceso lento, propiciará entonces un aumento en la probabilidad de obtener monocristales, pues el número de núcleos será menor, y su crecimiento mayor.

Otro factor relevante, es la concentración de impurezas. Como dijimos, actúan como centros de nucleación y la favorecen; las impurezas están de hecho presentes aún en nucleación homogénea y la variación en su cantidad modifica también la cantidad de núcleos. Una de las aplicaciones de este hecho, es el control industrial del tamaño de grano de los materiales al solidificar, que determina propiedades de resistencia y utilidad, como en el caso de los semiconductores [9].

Cuando existe un sustrato, es importante su elección, por la fuerza de enlace que pueda producirse con el material. Empíricamente se ha encontrado [5] que los mejores sustratos son sustancias con estructuras cristalinas parecidas a las del cristal que se desee conseguir. Un argumento fuerte para este hallazgo, es que si las estructuras cristalinas son afines, geoméricamente el arreglo de los planos atómicos en la interfase es mejor, y en términos físicos, esto se traduce en una configuración estable de

mínima energía. De acuerdo a lo anterior, el cristal resultante tendrá una orientación idéntica a la del sustrato, fenómeno conocido como *epitaxia*, que resulta de gran importancia en el estudio del crecimiento de películas delgadas.

Durante el crecimiento, la difusión juega un papel fundamental, ya que una vez formados los núcleos, el aumento de su tamaño depende de la facilidad para ganar mayor número de átomos y poder acomodarlos minimizando la energía.

En un principio, se creía [3] que el crecimiento se realizaba con la intervención de una sola capa atómica de espesor. Este tipo de superficie se reporta [6] principalmente en deposición de un material en forma de vapor sobre un sustrato.

Lo anterior quiere decir que este tipo de interfases crece capa por capa. Volmer argumentó en los años 20's [7] que en este caso, cuando un átomo llega a la superficie cristalizada, pierde parte de su calor y queda "atado" al cristal. Sin embargo, la parte restante de su energía le permite movimientos bidimensionales, sometiéndolo a colisiones inelásticas con otros átomos en iguales condiciones, hasta alcanzar posiciones de mayor amarre, como el borde del plano en crecimiento, donde finalmente pierde todo su calor latente y queda fijo.

En la Fig. 5 se explica esquemáticamente lo anterior; los átomos en las posiciones α se desplazan a posiciones α' . Por esta razón, este tipo de crecimiento también se llama lateral o discontinuo.

Una vez que la capa se halla completamente llena, comenzaría a formarse otra capa, de tal forma que el problema puede verse como un proceso de nucleación' es por eso que a este proceso se le llama *nucleación bidimensional*.

Sin embargo, la idea de bidimensionalidad no es válida pues ninguna superficie es perfectamente lisa, por lo que los átomos que llegan a ella tienden a quedar sujetos en la vecindad de dichas imperfecciones. Un ejemplo de esto, es el crecimiento espiral alrededor de una dislocación de tornillo [4].

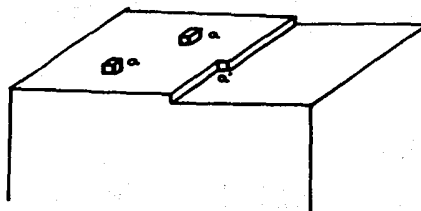


Figura 5. Crecimiento lateral o discontinuo [6]

Para pasar a la descripción de los métodos de crecimiento, solo nos falta comentar algunos puntos importantes acerca del crecimiento de películas delgadas, ya que constituyen una importante rama dentro de las técnicas de preparación de muestras para estudios en el MET.

Las razones principales para ello, son que las muestras obtenidas están listas para observarse sin necesidad de ataque químico o adelgazamiento mecánico, procesos que involucran cambios en el espesor de las muestras e impurezas sobre ellas como consecuencia de residuos de reacciones químicas o manipulación.

El proceso que se está llevando a cabo es de una nucleación heterogénea, y puede explicarse en términos de lo discutido en este capítulo. Los detalles de las técnicas convencionales para crecimiento de monocristales de oro en películas delgadas se comentan, al final de este trabajo, en el apéndice correspondiente.

MÉTODOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES.

MONOCRISTALES.

A partir de vapor, el método convencional es el de depositar material sobre un sustrato monocristalino apropiado, a una temperatura determinada. Lo que se obtiene es una película, que ha crecido epitaxialmente y cuyo espesor depende de la cantidad de material depositado. El sustrato se elimina posteriormente por métodos mecánicos o químicos (ver apéndice).

En cuanto a la producción de monocristales por fusión, existe una gran variedad de técnicas que podemos separar en tres categorías básicas, ilustradas en la Fig. 6:

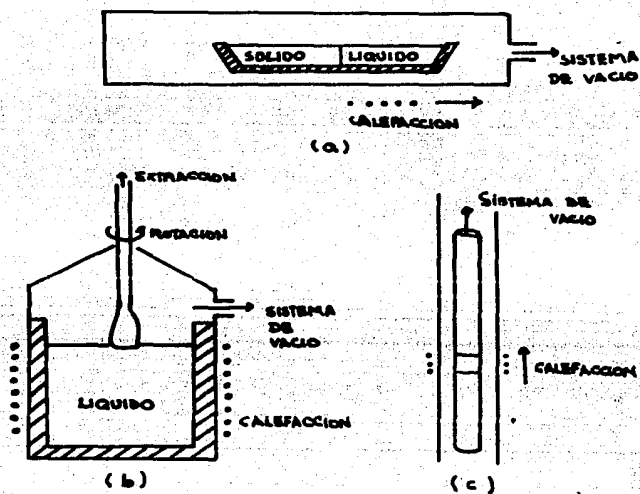


Figura 6. Métodos de crecimiento de monocristales por fusión.

a) Fusión total; b) Con semilla; c) Fusión de zona .[7]

Todos los métodos que se explican a continuación son convencionales, y se pueden consultar por ejemplo en [7] y [8].

Los métodos del primer grupo se basan en el de Tammann, que encontró que en un material fundido a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión, colocado en un tubo delgado produce pocos núcleos si se enfría lentamente uno de los extremos del tubo.

Dichos núcleos crecen, pero al ir solidificando el material, habrá una dirección preferencial de crecimiento, de tal forma que si el tubo es lo suficientemente largo, se producirá un monocristal con la orientación preferencial.

La principal modificación de este método fue propuesta por Bridgman, y consiste en utilizar un tubo con el extremo más delgado, ya que así el número de núcleos inicial es menor, y por lo tanto, también serán menos las direcciones iniciales de crecimiento.

El dispositivo para crecer cristales dentro de la segunda categoría fue diseñado originalmente por Czochralski para medir la velocidad de crecimiento de diferentes metales, aunque pronto se vio su utilidad para crecer monocristales.

En un crisol se tiene el material fundido, en el cual se introduce un cristal que sirve como semilla por poseer la orientación deseada. Posteriormente, se va jalando la semilla al mismo tiempo que se gira, ambos movimientos (vertical y angular) a velocidades controladas.

En la interfase semilla-fusión, tiene que existir un estado estacionario, es decir, que aunque se lleven a cabo intercambios energéticos, las condiciones macroscópicas del sistema se conserven de tal forma que al irse extrayendo la semilla, los átomos de la fundición vayan solidificando sobre ella siguiendo su orientación.

Por último, el método de fusión de zona consiste en unir una semilla con una barra de material. Una resistencia enrollada alrededor de una zona de la barra servirá para fundir dicha región.

Se comienza fundiendo el extremo donde está la semilla, y luego se va desplazando la resistencia lentamente hacia el otro extremo. Al recristalizar la zona fundida, habrá seguido la orientación dada por la semilla.

Este método es además útil para purificar el material, ya que se sabe [9] que las impurezas tienden a desplazarse hacia la zona líquida. La zona fundida irá arrastrando en su desplazamiento a las partículas extrañas, llevándolas hasta el otro extremo de la barra. Este método es muy utilizado en semiconductores [9].

BICRISTALES.

Existen numerosos métodos de crecimiento de bicristales, reportados en la literatura [10]. Aquí expondremos solo los que guardan alguna relación con el método desarrollado en este trabajo, para poder después establecer comparaciones.

***METODO DE CHALMERS

Consiste en modificar el método de Tammann, proporcionando en el extremo del tubo dos semillas con la orientación relativa deseada para la frontera, de tal forma que se inhibe totalmente el crecimiento en otras direcciones. Originalmente se trabajó con estaño (1937) y posteriormente se extendió el método a oro, plata, cobre, aluminio, níquel, zinc, indio y algunas aleaciones.

Una vez obtenido el bicristal, pueden realizarse cortes transversales finos y terminar de adelgazar para observar al MET por métodos de electropulido químico [11].

El principal problema de este método consiste en lo que Chalmers llamó "crecimiento competitivo" [12], es decir, que las dos orientaciones no sean igualmente favorables, con el resultado de que la frontera no es recta y uno de los granos va extendiéndose más rápido que el otro. En algunos casos, este problema puede resolverse utilizando crisoles con geometrías especiales.

*****METODO DE FRONTERA DE DIFUSION.**

También se obtiene un bloque que debe adelgazarse para observar al MET. Dos semillas con la orientación deseada se unen mecánicamente por presión y luego se someten a un calentamiento con temperatura y duración controladas (recocido).

En la zona de unión, se lleva a cabo un proceso de difusión de un grano en otro, que sella la frontera. Hook y Hirth [10] reportan este método para una aleación Fe-Si; la difusión en la frontera se logró a 1400°C en 5hrs. en una atmósfera de hidrógeno.

Las ventajas son: una frontera plana y orientada; las desventajas, el costo y la abundancia de cavidades e impurezas (como óxido) en el plano de la frontera.

*****METODO DE SCHOBBER-BALLUFFI [13]**

Fueron los primeros en obtener fronteras en películas delgadas (1970), que directamente pueden observarse al MET. La técnica consiste en crecer una película de plata de aproximadamente 2000Å de espesor, sobre un sustrato monocristalino de cloruro de sodio puro o mica; sobre dicha película se evapora oro.

Dos de las muestras resultantes se superponen, tomando el oro cara con cara y rotadas un ángulo determinado alrededor de un eje perpendicular al plano de las películas. Se someten a presión mecánica y se recocen a 400°C durante aproximadamente 5min. en aire. Se eliminan la sal y la plata (ver apéndice) y se monta la muestra de oro en una rejilla.

Las observaciones en el MET, revelaron fronteras de rotación con la orientación predeterminada, aunque con hoyos y burbujas en el plano de la misma. Los autores lo atribuyen a pequeñas cantidades de gases atrapados en la frontera como resultado de un prensado imperfecto.

Posteriormente, se reportó [14] la obtención de fronteras de inclinación por medio de un segundo recocido a mayor temperatura, que provoca la migración del plano de la frontera en algunas

regiones, formándose granos aislados con fronteras de inclinación perpendiculares al plano de las películas.

***MODIFICACION DEL METODO SCHOBER-BALLUFFI.

En 1986, Krakow et al [15] reportan la obtención de fronteras de inclinación con este mismo método, solo que las películas de oro se superponen manualmente después de eliminado el sustrato, dándoles la orientación deseada al montarlas en una rejilla.

El proceso de recocido se realiza ya en el microscopio, a una temperatura entre los 250° y los 300°C para formar la frontera de rotación, y luego se sigue el recocido hasta formar las fronteras de inclinación, todo *in situ*, lográndose mejor control.

***METODO DE CZOCHRALSKI CON DOS SEMILLAS.

Cosandey et al [16] obtuvieron bicristales de cloruro de sodio por medio de dos semillas, rotadas una con respecto a la otra fuera de su orientación común (001). El bicristal se crece sumergiendo este dispositivo en sal fundida y extrayendo mientras se rota, de acuerdo a lo estudiado para el método con una sola semilla.

El cristal se corta perpendicularmente al plano de la frontera aprovechando los planos (001), y luego se recoce alrededor de 15min. a 400°C . Sobre esta superficie se evapora plata y luego oro. Ambos metales crecen epitaxialmente y presentan la misma orientación que el sustrato bicristalino.

***METODO DE SINTERIZACION.

Este método fue reportado por Liu y Balluffi [17]. Es similar al de Cosandey, solo que el bicristal de cloruro de sodio se obtiene sinterizando (uniendo por medio de presión mecánica y calor) los cristales individuales. Además, se utiliza una fase líquida de cloruro de plata en la frontera.

Después de recocer la muestra por 24hrs. dejando que se enfríe, sobre este sustrato se hicieron evaporaciones de aluminio.

después de cortar una superficie limpia. En la Fig. 9 se reproduce el diagrama presentado en el reporte original del método.

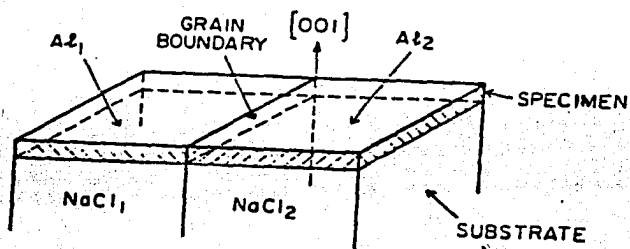


Figura 8. Esquema de la configuración usada para preparar bicristales, según Liu-Balluffi [17]

Las ventajas y desventajas de estos métodos se presentarán más ampliamente en CAP. IV al hacer comparación con el método que se desarrolló en este trabajo y que explicamos a continuación en el CAP. III.

REFERENCIAS

1. - Flemings, M.C.; Solidification Processing
McGraw-Hill 1974 pp290-291
2. - Guy, A.G.; Fundamentos de Ciencia de Materiales
McGraw-Hill 1980 p293
3. - Ref.1, p296
4. - Goodman, Ch. L.; Crystal Growth, Theory and Techniques VOL I
Plenum Press 1974 p61
5. - Knight, Ch.; Cristalización de líquidos sobreenfriados
VanNostrand Momentum Books No.14 Reverté 1969 p35
6. - Ref.1, pp301,302
7. - Ref.1, p2
8. - Buckley, H. E.; Crystal Growth
John Wiley & Sons 1958 Cap.6
9. - Van Der Ziel, A.; Electrónica del Estado Sólido
Ed. Prentice-Hall 1972 p92
10. - Pande, C. S. y Chou, Y. T.; en Treatise on Materials Science
and Technology VOL.8 Editado por Herman, H.
Academic Press 1975
11. - Thomas, G. y Goringe, M. J.
Transmission electron microscopy of materials
John Wiley & Sons 1979 CAP. 4
12. - Ref10, p76
13. - Schober, Balluffi, R.; Phil Mag [8] 21,109 1970
14. - Tau, M.; Thin Solid Films 33,1 1976
15. - Krakow, W., Wetzel, J. T y Smith, D. A.; Phil MAG A 53,739 1986
16. - Cosandey, F. et al Phys Stat Sol (a) 48,555 1978
17. - Liu, J. S. y Balluffi, R. W.; Phil Mag A 52,713 1985

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Una vez que la fundamentación teórica ha quedado establecida en los capítulos anteriores, este capítulo lo dedicaremos a la presentación detallada del método de preparación de bicristales objeto de esta tesis, explicando paso a paso las etapas que se siguieron.

El método fue desarrollado originalmente por Krakow y Castaño [1,2], respondiendo a la necesidad de obtener bicristales cuya preparación sea rápida y económica, además de contar con la propiedad de una gran facilidad de lograr el control sobre la orientación de la frontera.

El objetivo, es conseguir una frontera de grano de inclinación (TILT) en cada muestra, lista para observarse al MET y que, además, se ajuste a las condiciones predeterminadas para el eje de zona (en este caso se ha escogido el $\langle 001 \rangle$) y el ángulo de desorientación.

Basándonos en el concepto de crecimiento epitaxial, esperamos conseguir que, dadas dichas condiciones en un sustrato de Cloruro de sodio, al depositar películas delgadas sucesivas de plata y oro, logremos en ésta última nuestro propósito.

Buscando una mayor claridad, nos resultará conveniente dividir la exposición del método en tres etapas:

- I) Preparación del sustrato de Cloruro de sodio.
- II) Crecimiento de la película delgada de oro.
- III) Montaje para observación al MET.

I) PREPARACION DEL SUSTRATO DE CLORURO DE SODIO.

Partimos de monocristales de Cloruro de sodio puro, obtenidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM por el método de Czochralski. La forma de los monocristales es aproximadamente cilíndrica, con alrededor de 4 cm. de diámetro en la base por 3 cm. de altura (Fig. 1a).

De ellos, cortamos paralelepípedos de 2cm^3 de volumen ($1 \times 1 \times 2$ cm.), aprovechando los planos (001), o planos basales, del Cloruro de sodio (Fig. 1b).

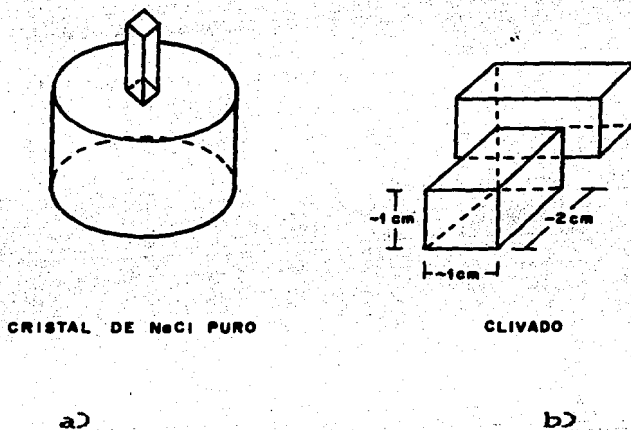


Figura 1. Monocristales de Cloruro de Sodio puro

Tomando como referencia una de estas caras, medimos un ángulo α igual a la mitad del ángulo final buscado para la frontera, y sobre esta dirección, hacemos cortes paralelos separados entre sí alrededor de 5mm. Los cortes deben ser lo más suaves y precisos que sea posible, para así evitar errores en el ángulo, fracturas en otras direcciones no deseadas y esfuerzos acumulados en el cristal, que pueden conducir a la pérdida total o parcial de la muestra, o bien, a resultados sin la calidad deseada.

La solución para nosotros fue la utilización de un disco con filo de diamante, que gira a velocidad controlada y que corta por desgaste. En la Fig. 2, vemos un diagrama de la disposición de este equipo, que además, cuenta con un goniómetro, el cual nos proporcionó 0.5° de precisión para la elección del ángulo de corte.

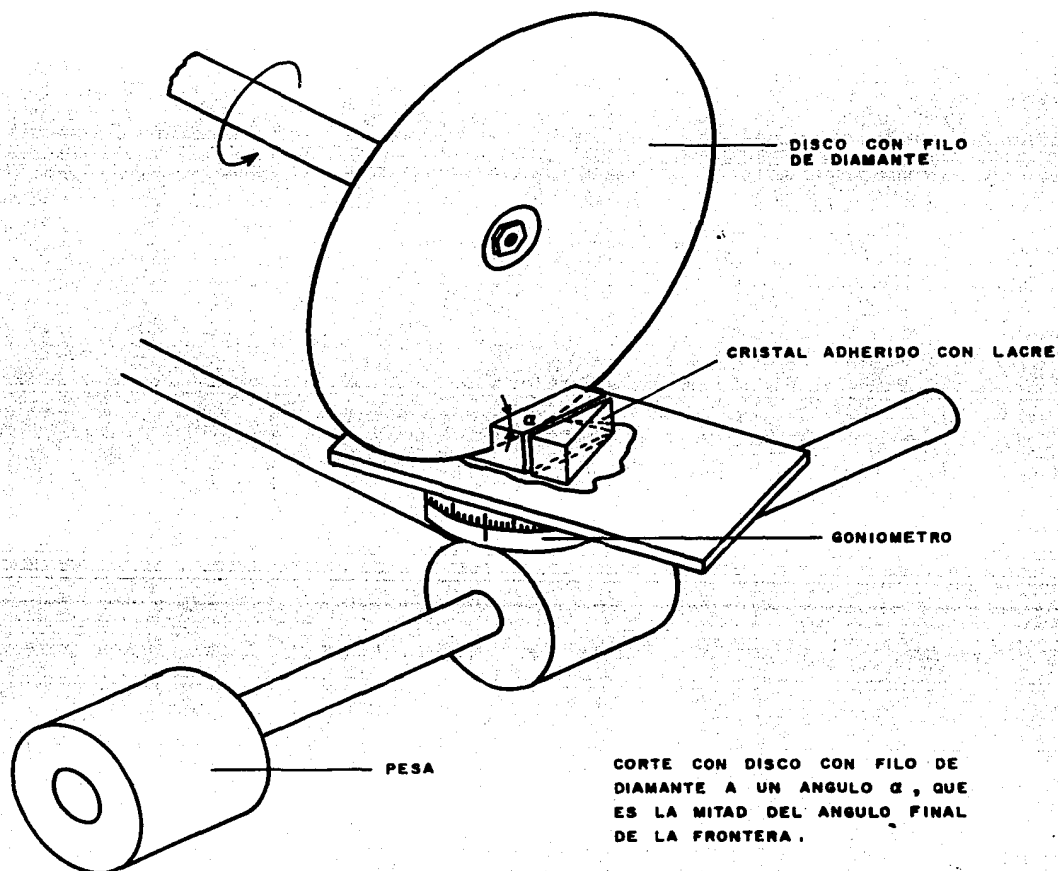


Figura 2. Disposición del equipo para cortar los monocristales

Cuando terminamos, obtenemos una serie de "rebanadas" (Fig. 3a). Si tomamos dos de ellas y les aplicamos una rotación relativa de 180° alrededor de un eje perpendicular al plano de corte (Fig. 3b), sobre éste obtendremos un cambio de orientación de $\theta = 2\alpha$ entre uno y otro lado, donde cada rebanada constituye un monocristal (Fig. 3c).

Para mejorar la cohesión entre las dos piezas, humedecemos ligeramente la superficie de unión, cuidando de no hacerlo en exceso, pues demasiada humedad puede alterar las condiciones estructurales de la frontera en otras etapas de la preparación, como veremos.

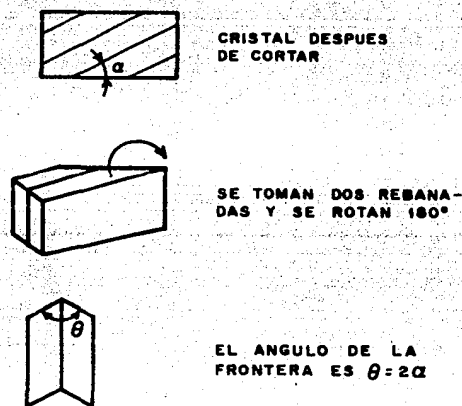
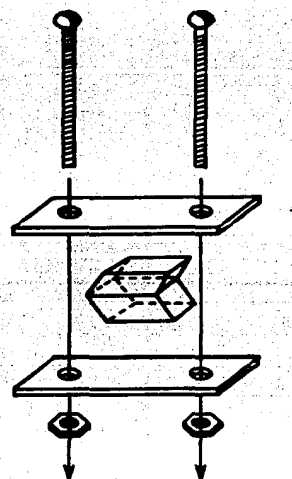


Figura 3. Cristal "rebanado" y construcción final de la frontera a un ángulo $\theta = 2\alpha$.



SE MONTA EN LA PRENSA

Figura 4.

La muestra se monta ahora en una prensa de acero inoxidable (Fig. 4), para mantenerla fija y poder proceder a lijar y pulir la superficie. Esto se hace necesario pues el ajuste entre las dos rebanadas nunca es perfecto, es decir, que siempre existe una diferencia de altura entre ellas, o bien, rugosidades que hay que eliminar.

El proceso se realiza con lijas de agua, sucesivamente más finas, cuidando de lijar en un plano paralelo al (001) de los cristales, para no perder dicha orientación. Se puede comenzar con una lija del No. 240 y terminar con una No 500, por ejemplo.

Cuando no se observan rugosidades, se pule la superficie con un algodón o gasa humedecidos con agua hasta obtener brillo. Esta última operación se hace con dos propósitos. El primero es obtener una superficie lo más limpia posible, tratando de eliminar polvo y residuos de carburo de silicio de las lijas; el segundo es verificar, aunque sea a nivel macroscópico, que la superficie ya no tiene rugosidades, pues el brillo indica reflexiones en una misma dirección de la luz incidente sobre los cristales.

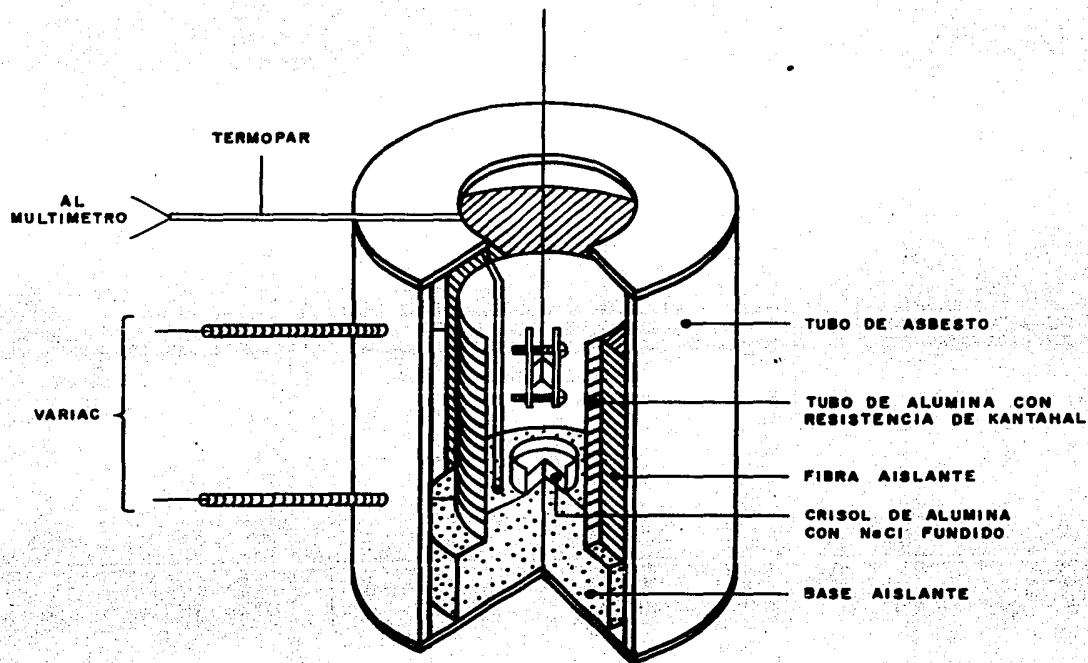
Con lo anterior, hemos logrado una superficie lisa, donde la zona de unión se ha convertido en una línea sin escalones, agujeros o salientes, al observarse a simple vista.

Sin embargo, al observar con lupa (10X) nos damos cuenta de que la línea de unión todavía presenta una separación del orden de 10^{-5} m., lo cual representa un verdadero "barranco" para cualquier pretensión de realizar observaciones al MET.

Este "barranco" debe llenarse de tal forma que no se alteren las condiciones de orientación de la frontera al hacerlo. Recordando el método de Czochralski para dos semillas (Ver Cap. II), conseguimos nuestro propósito, sumergiendo la muestra en Cloruro de sodio fundido, por un periodo de tiempo tal que el Cloruro de sodio pueda crecer, llenar el hueco y formar una película del orden de 10^{-4} m. de espesor, que cubra toda la muestra sin perder la orientación original.

En la Fig. 5. vemos el horno utilizado en este paso. Se construyó expresamente para este uso, utilizando un tubo de alúmina en el que va enrollada una resistencia. Luego se cubrió con fibra aislante y se introdujo en un tubo de asbesto. Dentro, colocamos un crisol con Cloruro de sodio puro y elevamos la temperatura hasta $(801 \pm 3)^\circ\text{C}$, punto de fusión de la sal, controlándola con un termopar cromel-alumel previamente calibrado.

La muestra se cuelga de un alambre resistente a la temperatura y se va acercando al crisol lentamente a lo largo del tubo del horno, permitiendo un precalentado. El tiempo de inmersión es de aproximadamente 7seg., que es suficiente para permitir el crecimiento sin llegar a fundir la muestra que sirve como semilla. La extracción también debe ser paulatina para evitar gradientes de temperatura severos, que pueden fracturar el cristal.



HORNO PARA BAÑO DE NaCl

figura 5.

Esta es una de las etapas críticas en el método, pues como habíamos visto en el CAP. II, la velocidad con que se realizan los procesos así como la temperatura, constituyen la base del éxito en la operación de crecimiento. Si introducimos el cristal en la fundición sin el precalentado adecuado, el gradiente de temperatura provoca una solidificación rápida, que nos lleva, como dijimos, a un policristal; por otra parte, si el precalentado es excesivo, la diferencia del coeficiente de expansión del acero de

la prensa y del cloruro de sodio de la muestra, hacen que esta última resbale de la primera y caiga, perdiéndose en el Cloruro de sodio fundido.

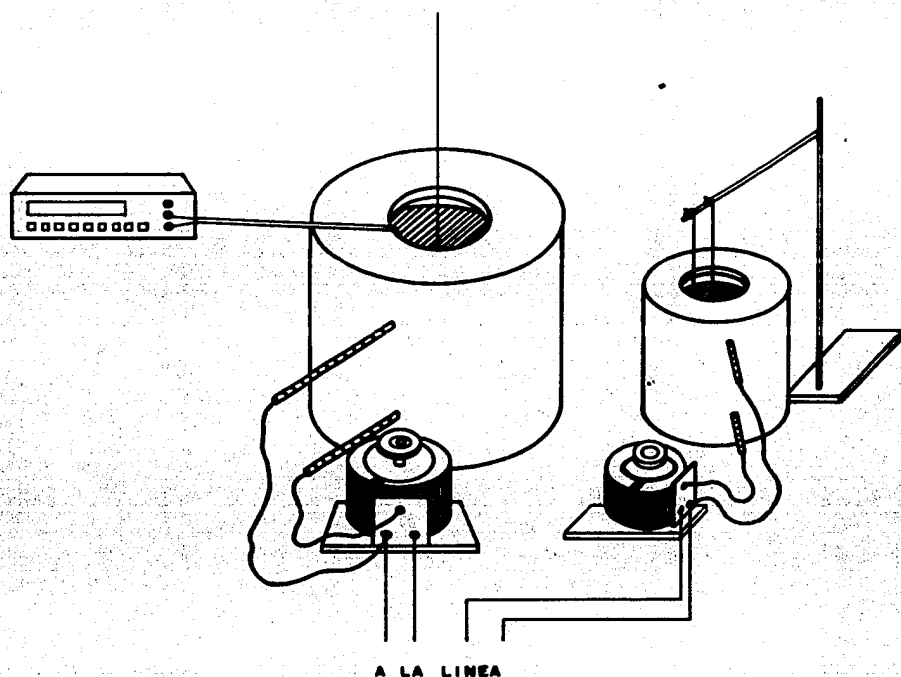
El tiempo de inmersión debe ser también determinado para que la superficie de la muestra alcance localmente un estado estacionario con la fundición. Nosotros utilizamos lo reportado por los autores del método, pero un cálculo teórico puede hacerse partiendo de la ecuación para la conductividad térmica.

Una vez logrado el crecimiento de la capa monocristalina, la extracción debe ser, por una parte, lo más lenta posible para permitir un enfriamiento también lento, pero por otra parte, los vapores despedidos de la fundición pueden adherirse a la muestra, afectando las condiciones de su superficie.

Para solucionar este problema, se construyó otro horno que se mantuvo a menor temperatura ($\sim 500^{\circ}\text{C}$). Conforme las muestras estaban listas, se trasladaban al segundo horno, para así retirarlas de los vapores salinos y no permitir un enfriamiento tan brusco. Cuando todas las muestras se encuentran dentro de él, se desconecta para permitir que éstas alcancen la temperatura ambiente lentamente (Fig. 6).

La parte final de esta etapa, consiste en desmontar los bicristales de las prensas, eliminar con una gasa el polvo proveniente de éstas, haciendo una breve limpieza con otra gasa húmeda para dejar listas las muestras para la siguiente etapa.

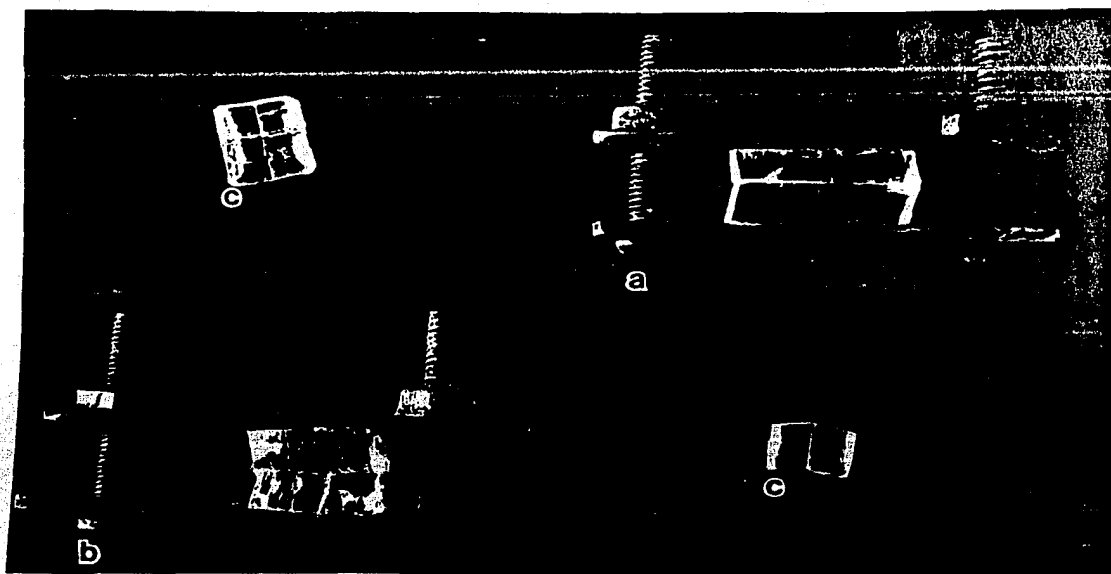
En la Fig. 7, observamos los bicristales montados en la prensa antes y después del baño en Cloruro de sodio, así como el bicristal ya desmontado y limpio.



A LA LINEA

VISTA COMPLETA DEL EQUIPO PARA BAÑO DE NaCl

figura 6



1.5cm

Figura 7. Bicristal de NaCl montado en la prensa
 a) Antes del baño en NaCl fundido; b) Después;
 c) Bicristal desmontado, listo para la segunda etapa

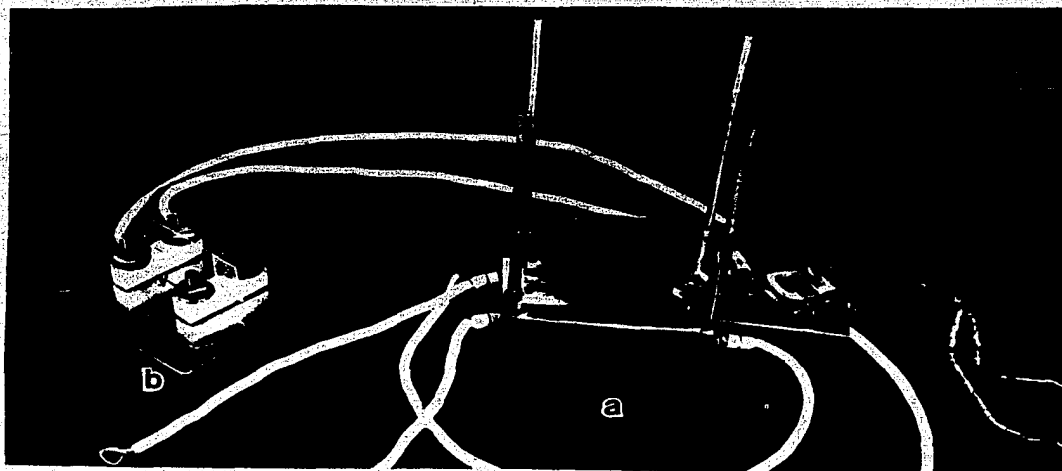


Figura 8. Módulo de evaporación. a) Placa calefactora conteniendo las muestras; b) Placa con las canastillas con oro y plata (Explicación detallada en el texto).

IID) CRECIMIENTO DE LA PELICULA DELGADA DE ORO.

Para esta etapa, debemos tener en mente lo estudiado en el Cap. II acerca de los procesos de nucleación y crecimiento, ya que vamos a depositar, a partir de vapor, una película de plata y otra de oro sobre el sustrato obtenido. Se llevará a cabo entonces un crecimiento con base en la nucleación heterogénea.

El sustrato actúa como generador de centros de nucleación, esperándose un crecimiento epitaxial, primero de la plata sobre éste, y luego del oro sobre la plata. La presencia de impurezas en el proceso puede cambiar sensiblemente la cantidad de centros de nucleación, por lo que su control debe ser crítico.

Por un lado, si dicha cantidad es demasiado grande, obtendremos, como habíamos visto, un policristal. Necesitamos entonces un sistema de vacío para evitar este exceso y, además, facilitar al material evaporado la llegada al sustrato sin ser desviado por las partículas del medio, permitiendo así el cálculo de la cantidad de material depositado, o en otras palabras, el espesor de las películas. Nosotros contamos con un sistema que alcanza vacíos del orden de 10^{-5} mmHg.

Por otro lado, aunque algunos autores reportan vacíos de hasta 10^{-9} mmHg [3], lo cual significa 5 órdenes de magnitud en la presión por debajo de nuestro sistema, se ha encontrado que la presencia de cierta proporción de impurezas en la superficie del sustrato puede arrojar mejores resultados que un sustrato completamente limpio, ya que, aunque con esto último conseguimos mejor epitaxia, las impurezas aumentan el número de centros de nucleación, favoreciendo la coalescencia, es decir, la fusión de estos núcleos, en etapas anteriores del crecimiento, lo cual juega un papel fundamental en la orientación final del cristal [4].

Con nuestro sistema, logramos las condiciones para un punto medio, con suficientes impurezas como para fomentar la coalescencia, pero no demasiadas para obstaculizar la epitaxia.

Para poder depositar las películas delgadas de plata y oro sucesivamente sin necesidad de romper el vacío entre una y otra evaporación, se diseñó un módulo que permite el control de las condiciones de deposición, tales como temperatura del sustrato, velocidad de deposición y distancia sustrato-material, aislando así mismo la plata del oro para evitar contaminaciones.

En la Fig. 8, se muestra una fotografía de dicho módulo, que consta básicamente de dos partes. En una de ellas (Fig. 8a), colocamos los bicristales de cloruro de sodio en una placa de acero inoxidable con orificios, que sirven para sujetar las muestras con tornillos. Esto nos da gran flexibilidad en cuanto al tamaño de las muestras que pueden ser utilizadas.

Esta placa se desliza como tapa de una caja metálica que contiene dos lámparas de sodio-mercurio, que sirven como fuente de calor para el sustrato. Las lámparas están conectadas en serie y la temperatura se controla con un variac desde fuera, y se mide por medio de un termopar colocado sobre un cristal testigo, sujeto también a la placa.

La otra parte del módulo (Fig. 8b), consta de una placa que sostiene dos canastillas de tungsteno, donde se colocan la plata y el oro. Dichas canastillas están separadas por un vidrio, que impide que el material evaporado de un lado, contamine el otro lado. La separación sustrato-material se controla fácilmente al colocar la placa a la distancia deseada y sujetar con dos tuercas a los tubos del módulo.

La evaporación se lleva a cabo al hacer pasar corriente por una de las canastillas a la vez, la cual cede el calor disipado al material contenido dentro de ella. La velocidad de deposición se gradúa al fijar la corriente suministrada a la canastilla.

Cada canastilla, proyecta una "sombra" sobre la plata de las muestras, es decir, una zona determinada en la que el material se deposita. Dado que las canastillas son cónicas, aproximaremos la forma de la sombra con un círculo. La geometría del sistema, permite determinar el área donde se depositan ambos materiales

(que es donde deben estar colocados los bicristales), simplemente escogiendo adecuadamente la separación entre las canastillas y la distancia sustrato-material, indicadas como Z y D, en la Fig. 9.

La superficie rayada, indica el área abarcada por ambas evaporaciones. Claramente de la figura obtenemos:

$$k = D \tan\beta - \frac{Z}{2} \quad (1)$$

$$h = \sqrt{(D \tan\beta)^2 - (Z/2)^2} \quad (2)$$

donde β es fijo y se mide en la canastilla.

Para nuestro caso, ya que el área efectiva de la placa donde están las muestras es aproximadamente de 9x8 cm., escogimos:

$$\begin{array}{ll} D = 9.5\text{cm.} & \\ Z = 2.5\text{cm.} & \text{Entonces} \quad k = 4.23\text{cm.} \\ \text{y } \beta = 30^\circ & \text{de (1) y (2)} \quad h = 5.34\text{cm.} \end{array}$$

La altura del vidrio separador, se fija en base a d:

$$d_1 = \frac{Z}{2 \tan\beta} = 2.17 \text{ cm.} \quad (3)$$

Usando la misma geometría, los espesores de las películas se calcularon así:

El volumen ocupado por el material depositado, es igual al espesor de la película multiplicado por el área abarcada por la evaporación. Como dijimos, suponemos que se evaporó sobre una superficie circular, cuyo radio es $r = D \tan\beta$, de acuerdo a la Fig. 9. Entonces:

$$V = (\text{Espesor}) (\pi D^2 \tan^2\beta) \quad (4)$$

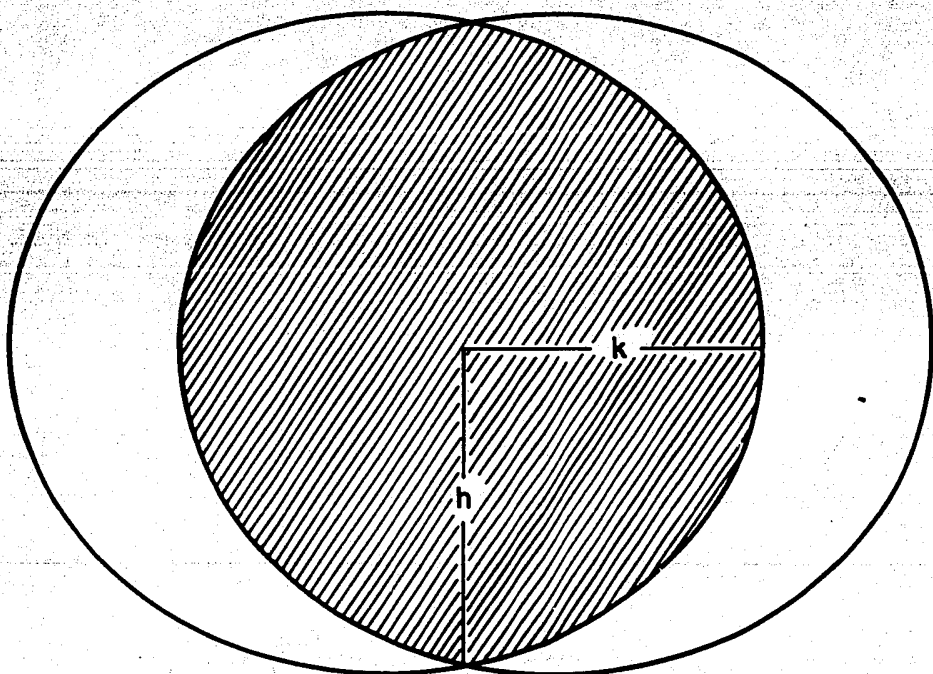
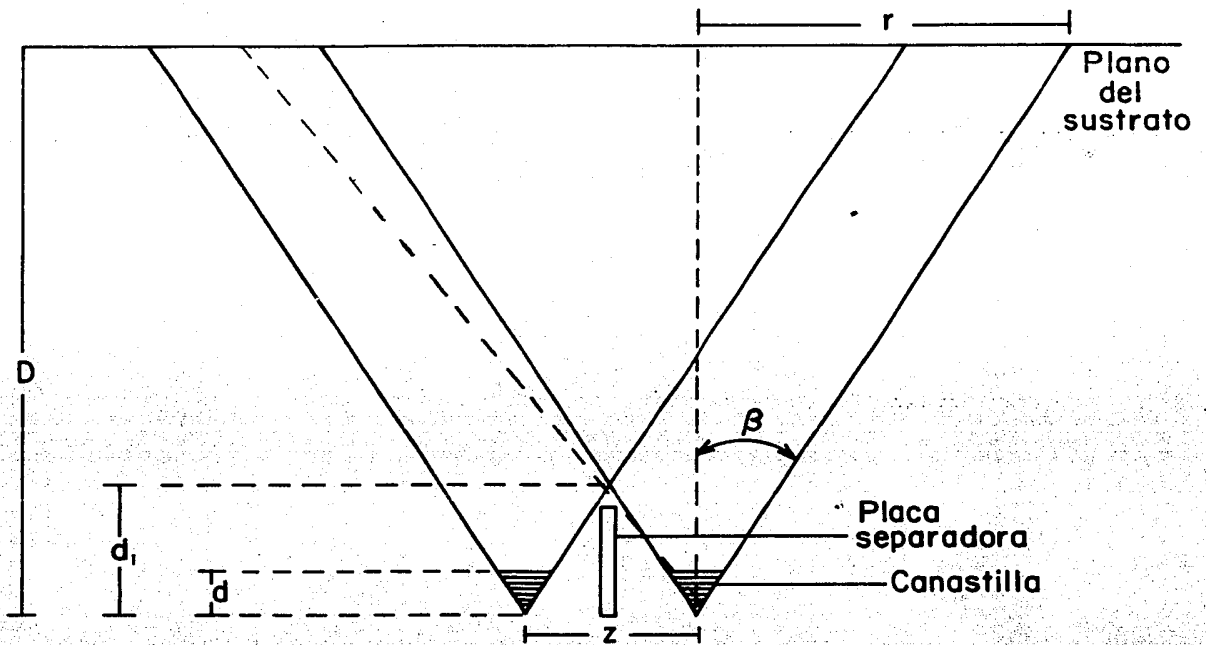


figura 9. Proyecciones de las canastillas, donde se observa el área donde se depositan el oro y la plata.
(Mayor explicación en el texto)

Por otra parte:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \text{Donde } m = \text{masa} \quad (5)$$

$$\rho = \text{densidad}$$

Igualando (4) y (5) y despejando:

$$\text{Espesor} = \frac{m}{\pi \rho D^2 \tan^2 \beta} \quad (6)$$

De acuerdo a (6), conociendo la densidad del oro y de la plata y fijando los espesores deseados, colocamos la cantidad de material m necesaria en cada canastilla.

Consultando trabajos anteriores en deposición de películas delgadas de plata y oro [1,....,6] y conforme a pruebas experimentales realizadas por nosotros, fijamos las condiciones óptimas de evaporación:

	TEMP. SUS.	VEL. DEP.	ESPESOR	DENSIDAD
PLATA	270°C	25 Å/SEG.	10 ⁴ Å	10.5 ^g /cm ³
ORO	160°C	4 Å/SEG.	500 Å	19.5 ^g /cm ³

TABLA I

Aquí debemos hacer una aclaración acerca de los cálculos anteriores, ya que estamos considerando una fuente puntual de material evaporándose, es decir, como si las masas totales de la plata y el oro se hallasen concentradas en el vértice de la canastilla. Considerando que esto no es así, tenemos un error por lo que se llama "penumbra", o sea, un área mayor de deposición de material (Ver línea punteada en la Fig. 9). La tabla ya incluye las correcciones.

La plata se evapora primero y sirve solo como sustrato al oro, por lo que el espesor no es crítico dentro de un rango razonable. Se utiliza para conseguir una superficie más uniforme, limpia y lisa para depositar la película de oro.

El espesor del oro si puede variar de acuerdo a los fines de estudio que se persigan. Para investigaciones de alta resolución, por ejemplo, se necesitan espesores menores, tales como 250Å [1], y se han reportado películas delgadas continuas de oro hasta de 15Å de espesor [7].

Para evitar la difusión del oro en la plata, se deja enfriar el sistema entre cada una de las evaporaciones y para eliminar la posibilidad de contaminación u oxidación, antes de abrir la campana de evaporación, al finalizar esta etapa, se permite al sistema alcanzar la temperatura ambiente.

III) MONTAJE PARA OBSERVACION AL MET.

Las muestras después de la etapa II, se presentan como en la Fig. 11, por lo que todavía no están listas para observarse al MET. Para el montaje de los bicristales, se cortan, con un sacabocados de 3mm. de diámetro, fabricado específicamente para este trabajo (Fig. 11), círculos atravesados diametralmente por la línea de la frontera (en la Fig. 10, observamos uno de estos cortes, donde se eliminó la película para resaltar dicho corte). Luego, se somete el bicristal a un baño en agua destilada, con lo que logramos disolver la sal, dejando posteriormente, solo los discos delgados de plata y oro flotando en el agua.

La plata se elimina de estos círculos colocándolos en una solución de ácido nítrico (HNO_3) en agua destilada al 50%. Las películas de oro, ya libres de todo sustrato, se limpian en baños sucesivos de agua destilada. Es importante que el proceso sea lo más corto posible para evitar que la tensión superficial en los líquidos utilizados, rompa las películas.

Por último, la película de oro se monta sobre una rejilla especial de oro o de cobre de 3mm. de diámetro, medida adecuada para el portamuestras del microscopio electrónico, y ya estamos listos para las observaciones en el MET.

Para terminar este capítulo, en la Fig. 12 mostramos, a manera de resumen, un diagrama de bloques esquematizando el método expuesto.



figura 10. Bicristal después de realizadas las evaporaciones
Se puede observar un círculo faltante en la película
que corresponde a la huella del sacabocados.

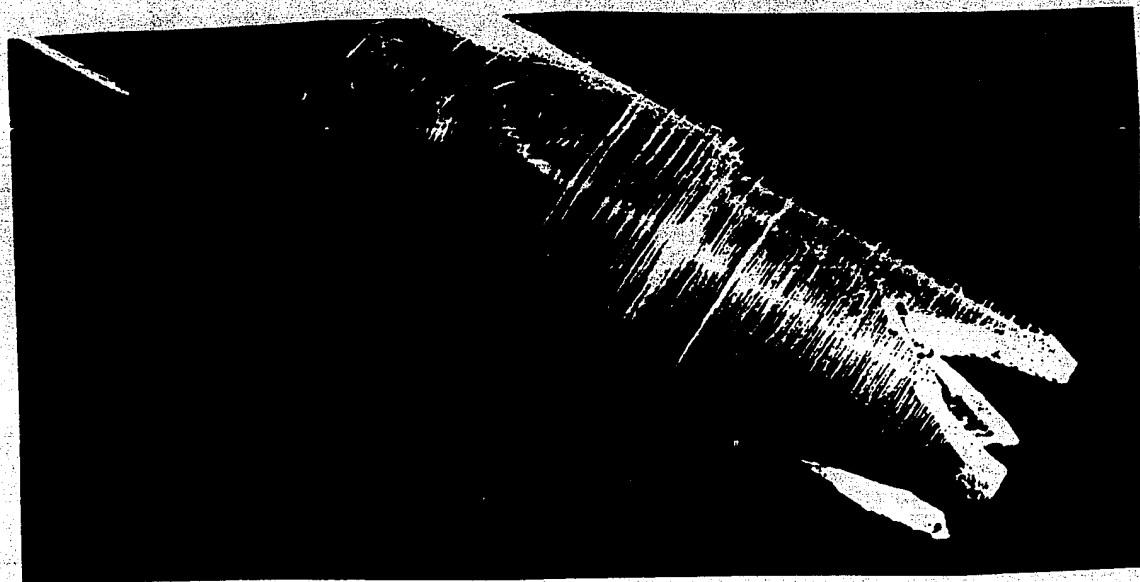
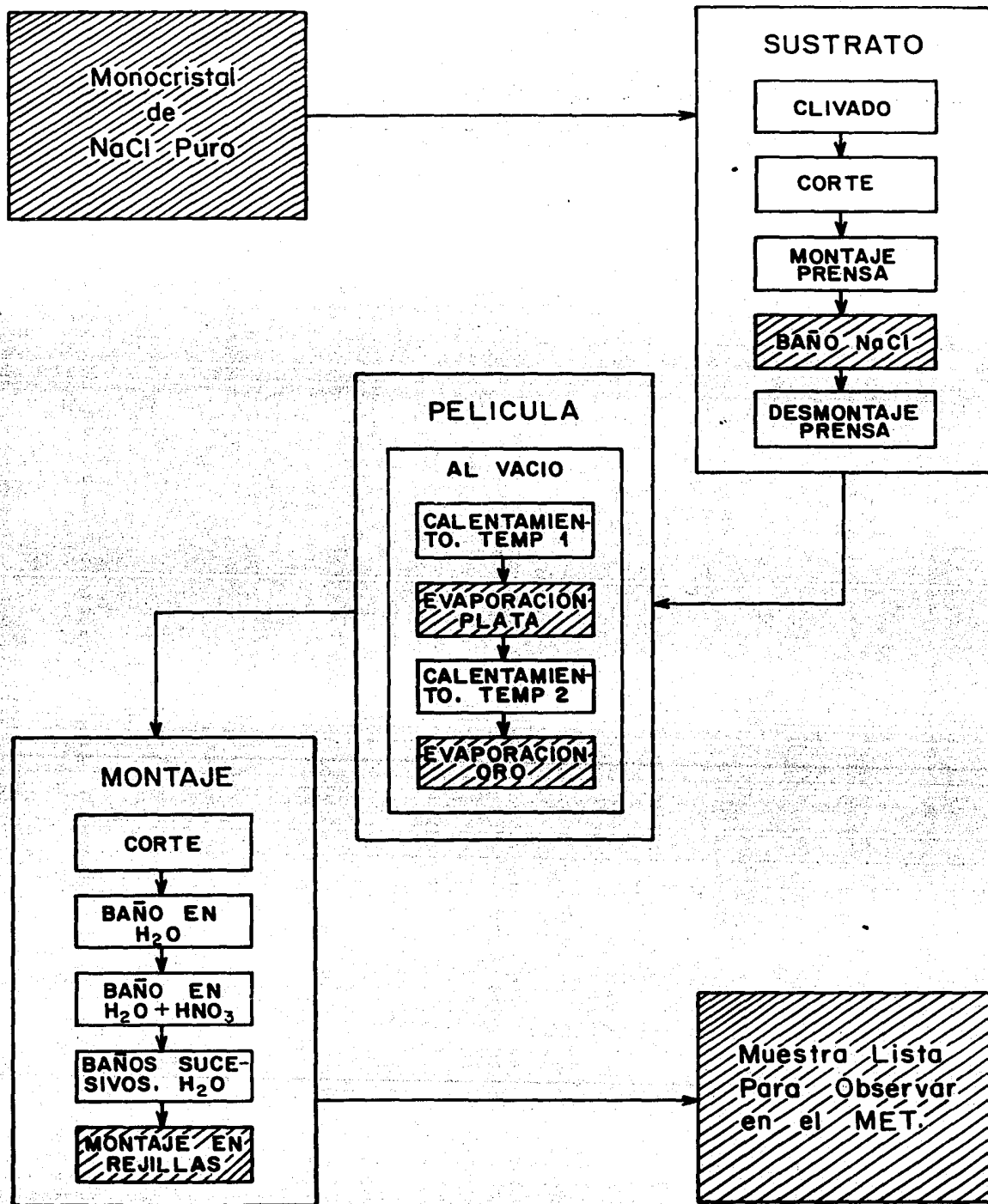


figura 11. Acercamiento del sacabocados

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL METODO



REFERENCIAS

- 1.- Krakow, W. y Castaño, V. ; Proc. 45th EMSA Meeting (1987)
- 2.- Krakow, W. y Castaño, V. ; Enviado a Journal of Electron Microscopy techniques (1987)
- 3.- Krakow, W. ; Phil. Mag (a) 53,739 (1986)
- 4.- Mathews, J.W. ; Phil. Mag. 12,1143 (1965)
- 5.- Pashley, D.W. ; Phil. Mag. 4,316 y 324 (1959)
- 6.- Cosandey, F. et al ; Phys. Stat. Sol. (a) 48,555 (1978)
- 7.- Krakow, W. y Hines, R.L. ; J. Appl. Phys. 42,3284 (1971)

CAPITULO IV

RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES

Este capítulo está dividido en varias partes, como lo indica el título. Primeramente, mostraremos los resultados obtenidos en las observaciones al MET, comentando características morfológicas, estructurales y prácticas, de las muestras que quedaron listas para este propósito después de seguir los pasos del método, descritos en el capítulo anterior.

A continuación, estableceremos una comparación de éste con otros métodos de preparación de bicristales, explicados en el CAP. II, para así resaltar las ventajas y particularidades de nuestro trabajo.

Por último, trataremos de resumir las conclusiones y perspectivas de este método novedoso, enfatizando el hecho de que éste, es el primer paso en una serie de proyectos que esperamos realizar a corto y mediano plazo sobre las aplicaciones del método.

RESULTADOS

Se fabricaron varias muestras en varios ángulos de corte. Aquí presentamos dos de ellas, donde abarcamos esencialmente los objetivos perseguidos por el método y las características generales de todas las muestras.

En las observaciones al MET, se observaron dos aspectos en cada uno de los bicristales. El primero de ellos, se refiere al análisis morfológico de la frontera y los cristales a cada lado de ella. Para esto, se tomaron fotografías de imagen de campo claro y de campo oscuro a diferentes ampliaciones.

El segundo aspecto es cuantitativo, pues por medio de los patrones de difracción de las muestras en diferentes regiones, encontramos la orientación de la frontera, es decir, su eje de

zona (que esperamos sea el (001) para nuestro caso) y el ángulo entre los granos.

La primera serie de fotos muestra:

Foto A1

Es una imagen de campo claro, donde observamos la línea de la frontera, y a cada lado de ella, una superficie que cualitativamente indica monocristalinidad, ya que no observamos cambios de contraste como los de uno y otro lado de dicha frontera.

En la frontera, observamos cavidades, indicadas por c, cuyo tamaño es del orden de 10^{-8} m.. Estas cavidades pueden tener diversos orígenes, desde imperfecciones en el sustrato atribuibles a defectos en el proceso de crecimiento, hasta el hecho de que al establecer nosotros un ángulo arbitrario, provocamos que el ajuste en la región de la frontera no pueda ser perfecto.

La limpieza en esta región de la muestra es bastante buena, pues no se observan manchas o zonas oscuras, que señalen residuos de sustrato (plata) en la película.

Foto A2

Esta es una imagen de campo oscuro de la misma zona y a la misma amplificación que la fotografía anterior. Para hacerla, se escogió un punto en el patrón de difracción de la frontera, que se creía, pertenecía a uno de los granos. Así fue en efecto, por lo que observamos iluminado un solo lado de la frontera, es decir, que solo estamos recibiendo información del grano que produjo el punto de difracción escogido.

Además, notamos cerca de la frontera un conjunto de líneas claras y oscuras alternándose, las cuales se deben a que la intensidad del haz de electrones emergente de la muestra, depende del espesor de la misma como una función seno, es decir, es periódica.

Por ello, los máximos y mínimos de intensidad van alternándose, correspondiendo a las franjas claras y oscuras,

respectivamente. Las franjas no se extienden hasta infinito, porque sabemos que siempre hay absorción, de tal forma que, para una cierta distancia, las franjas desaparecen. Al conjunto de líneas se le conoce como *franjas de espesor*, y a la distancia mencionada, *distancia de extinción* (Consultar [5, BIBL.]).

Foto A3

Esta figura consta de cuatro partes. Por medio de la técnica de difracción de área selecta, se logró:

a), b) .- patrones de difracción de cada uno de los granos, donde observamos la indización que nos da el eje de zona $\langle 001 \rangle$, como esperábamos; además, los patrones muestran puntos bien definidos, que indican monocristales.

c).- patrón de difracción de la frontera, mostrando la superposición de los dos patrones anteriores. En la parte d), tenemos una calca de este patrón, donde identificamos con Δ y $*$ los puntos de uno y otro grano, basándonos en los patrones a) y b). Las líneas punteadas son auxiliares para medir el ángulo entre los granos.

En la preparación de la muestra, se escogió $\alpha = \theta/2 = (10 \pm 1)^\circ$, por lo que se esperaba $\theta = (20 \pm 2)^\circ$. De la medición en el patrón de difracción obtuvimos $\theta = (20 \pm 0.5)^\circ$.

En estas fotografías, observamos algunos puntos extras no sistemáticos, que no corresponden al patrón indizado. Se deben a la presencia de impurezas y residuos de plata en la película.



Photo A1

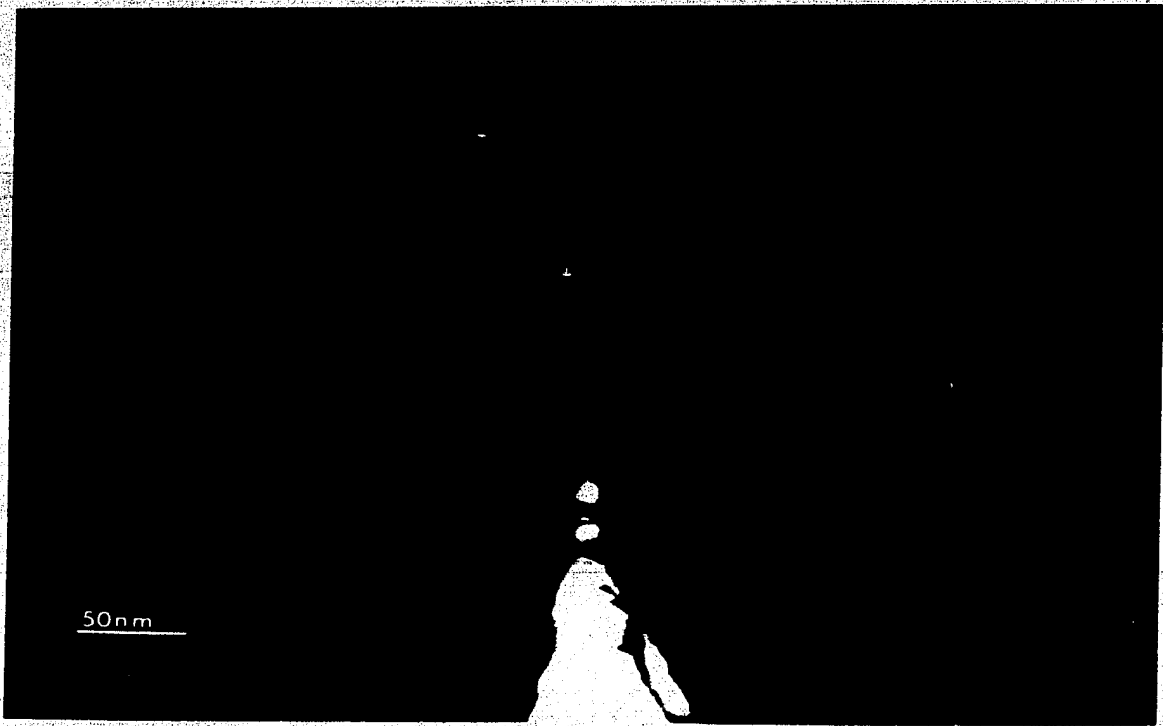


Photo A2

200
000
020 220

220
000
020 200

a *

b ▲

300

200

220

420

420

c

d

foto A3

65

La segunda serie de fotos es más extensa, pues queremos mostrar algunos aspectos de las muestras a ampliaciones menores.

Foto B1

Es una imagen de campo claro. Aquí observamos dislocaciones en toda la región, y pueden deberse a su presencia en el sustrato mismo de cloruro de sodio, o bien, a su aparición durante el crecimiento de la película, como resultado del ajuste los átomos en la interfase película-sustrato. Otra vez vemos uniformidad en los granos; en este caso, no se observaron cavidades, y puede deberse a que es un ángulo menor que el anterior, lo cual disminuye los esfuerzos en la zona de la frontera en todas las etapas de preparación.

Foto B2

Mostramos una imagen de campo oscuro complementaria a la fotografía anterior y siguiendo el mismo criterio que en A2. También obtuvimos la iluminación de un solo grano, como era de esperarse.

Fotos B3-B6

Esta es una serie de imágenes de campo claro de una misma región a diferentes ampliaciones, de menor a mayor. En B3, tenemos una vista "panorámica" de la frontera. El apuntador (En negro en la fotografía), nos señala la línea de la misma al centro. Tenemos uniformidad en cada grano, aunque aquí si observamos algunas regiones oscuras que indican residuos de plata o bien de óxido de plata (como resultado de la reacción con el ácido nítrico). La línea de la frontera se extiende en toda la fotografía, y en observaciones hechas a menores ampliaciones, se puede seguir esta línea a lo largo de toda la muestra, o sea que la frontera es continua.

Al ir variando las ampliaciones, también localizamos cavidades de distintos tamaños; las pequeñas (10^{-5} m.), que ya comentamos y las más grandes, de $\sim 0.1 \mu\text{m}$. (no se tomaron fotos), pueden proceder de burbujas formadas en el cloruro de sodio, provocadas por la humedad remanente en la frontera, la cual se

evapora durante el baño de cloruro de sodio fundido.

En las fotos B4 y B5, observamos mayores acercamientos de la frontera, así como gran cantidad de maclas distribuidas en toda la película. Lo anterior puede explicarse atribuyendo estos defectos a la "herencia" sobre la película del sustrato de cloruro de sodio, ya que es un hecho conocido [1] que éste contiene en su estructura una gran cantidad de ellos.

En B5, una macla está señalada con una *m*. Aprovechando la presencia de estas maclas, podemos hacer una apreciación, aunque sea muy burda, de las variaciones en el espesor de la película. Las variaciones en el ancho de las maclas son muy pequeñas ($\sim \pm 60\text{\AA}$), y con el diagrama que a continuación presentamos, podemos asegurar que las variaciones en el espesor de la película son de este mismo orden:

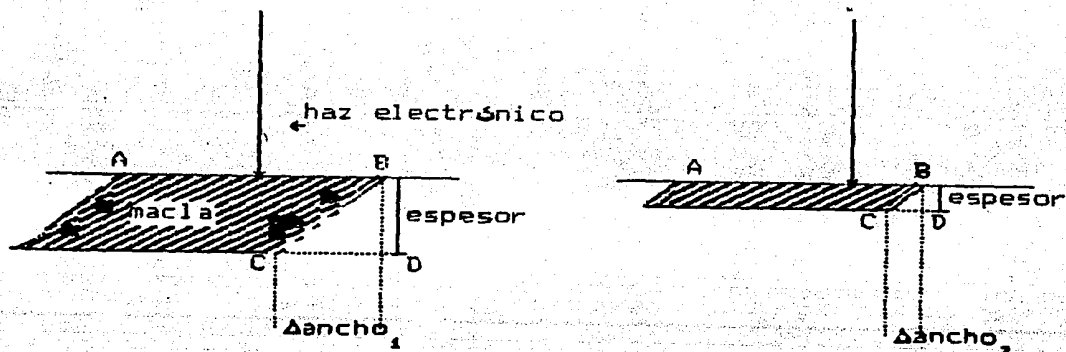


Figura 1. Variación en el ancho de una macla debido al cambio en el espesor de la muestra.

En las dos figuras, el único parámetro que se varió fue el espesor de la muestra, y por semejanza de los triángulos BCD, vemos que hay una relación lineal entre el cambio de espesor y el

cambio del ancho de las maclas. Por lo tanto, estimamos la variación en el espesor de las películas en $\pm 60\text{\AA}$.

En B6, tenemos un mayor acercamiento de la zona de la frontera, y vemos en más detalle la presencia de dislocaciones y cavidades.

Fotos B7 y B8.

Estas fotografías muestran el contraste obtenido en la zona de la frontera como efecto de la inclinación de la muestra. Originalmente, el plano de la frontera se encuentra casi perpendicular al plano de la película, por lo que en las anteriores fotografías, observamos simplemente una línea.

Al inclinar la muestra, podemos observar más detalles de la estructura de la frontera, como gran cantidad de dislocaciones. Como decíamos, estas dislocaciones pueden ser el resultado de los ajustes necesarios para poder conservar el ángulo establecido por nosotros.

Foto B9

También presentamos los resultados de las mediciones en los patrones de difracción como en A3. El primer patrón a), es similar a los anteriores, mostrando una indización con eje de zona $\langle 001 \rangle$ y puntos bien definidos. El patrón b) del segundo grano, puede también identificarse en esta orientación, pero además, muestra dos peculiaridades.

La primera, es una serie de puntos "satélite" Cindicados por una m alrededor de los pertenecientes al patrón del grano. Estos puntos, corresponden a las maclas presentes en la película. Como habíamos dicho, para los fcc, el plano de maclaje es a lo largo de la orientación $\langle 111 \rangle$, que es una reflexión no contenida en el plano correspondiente al eje de zona $\langle 001 \rangle$, por lo que, para encontrar la cristalografía correspondiente a estos puntos satélite, tendríamos que hacer una reflexión especular en una construcción tridimensional. Por suerte, otros ya lo han hecho por nosotros y podemos verificar nuestro patrón con el mostrado en [5.BIBL].

La segunda particularidad, es que hay una línea de puntos muy brillantes; este efecto se conoce como *reflexión sistemática* [5,BIBL], y se debe a una inclinación en la esfera de Ewald sobre alguna línea de puntos en el espacio recíproco; en términos físicos, podemos atribuirlo a un doblez en la película.

El patrón de la frontera muestra claramente la desorientación relativa de los granos, y en la copia de dicho patrón medimos $\theta = (11 \pm 0.5)^\circ$, que es similar al ángulo esperado $\theta = 2\alpha = (12 \pm 2)^\circ$.

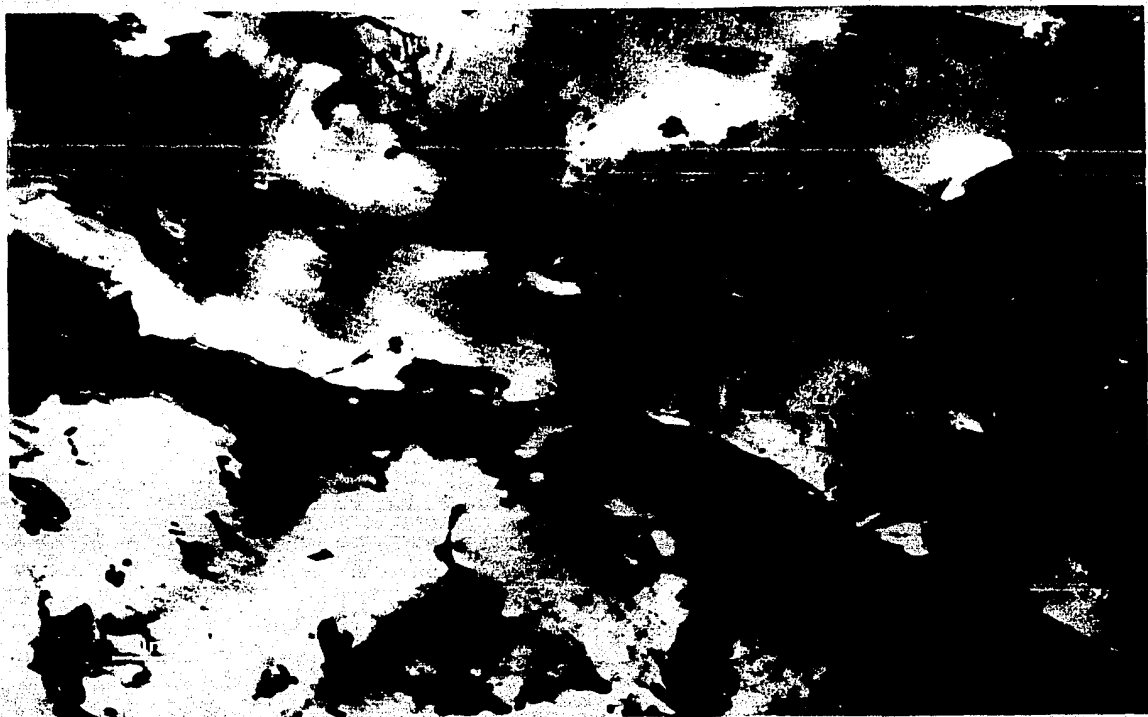


foto B1

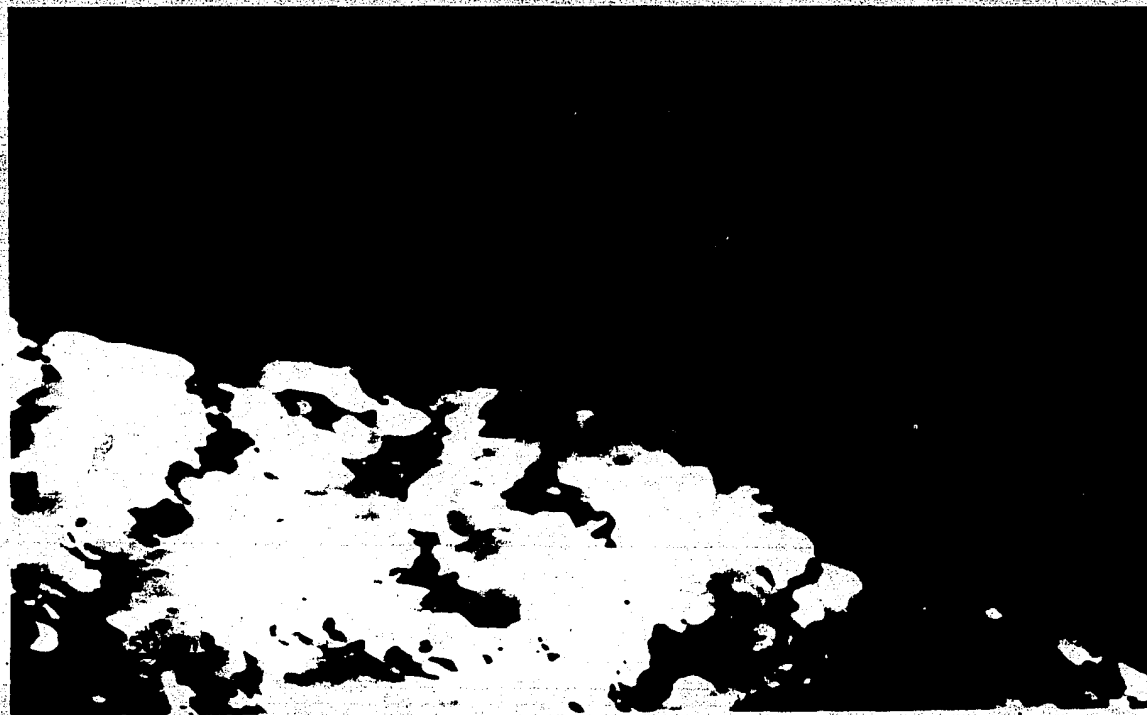


foto B2

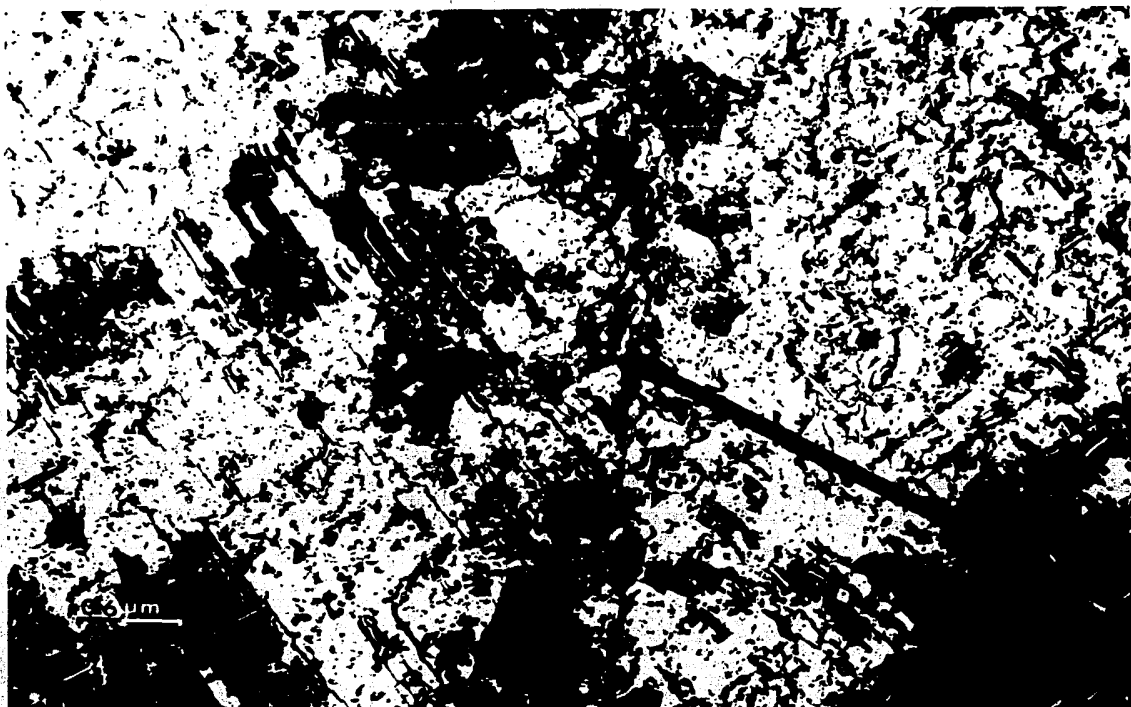


foto B3

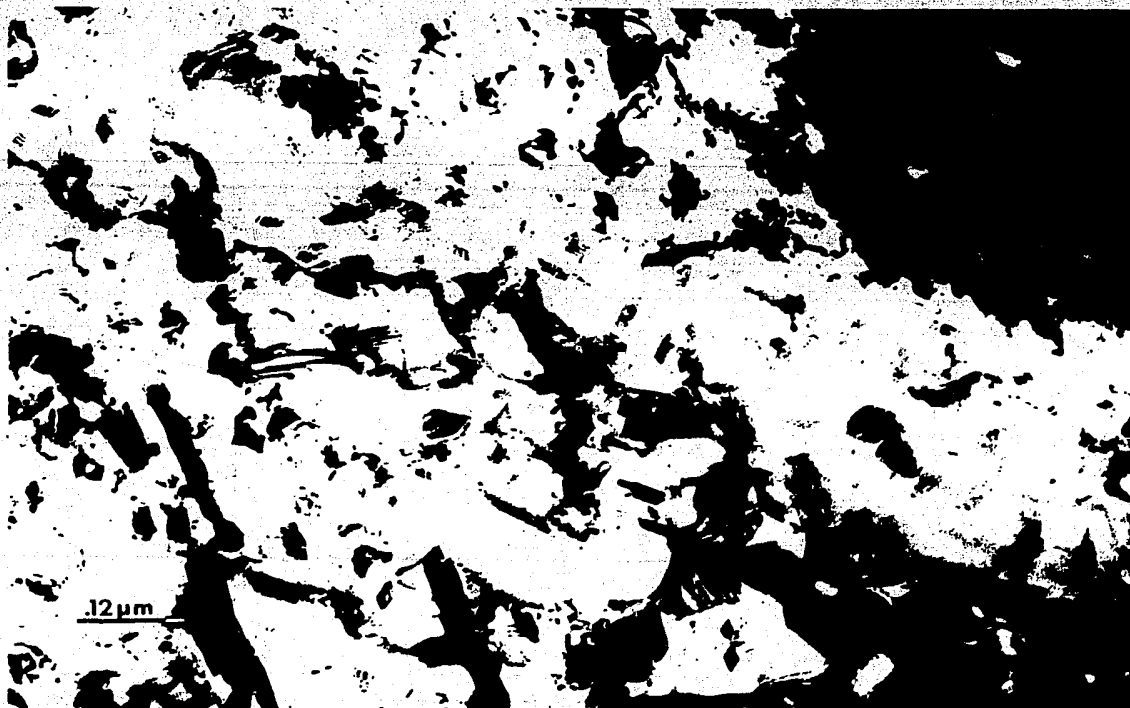


foto B4



foto BS



foto BS

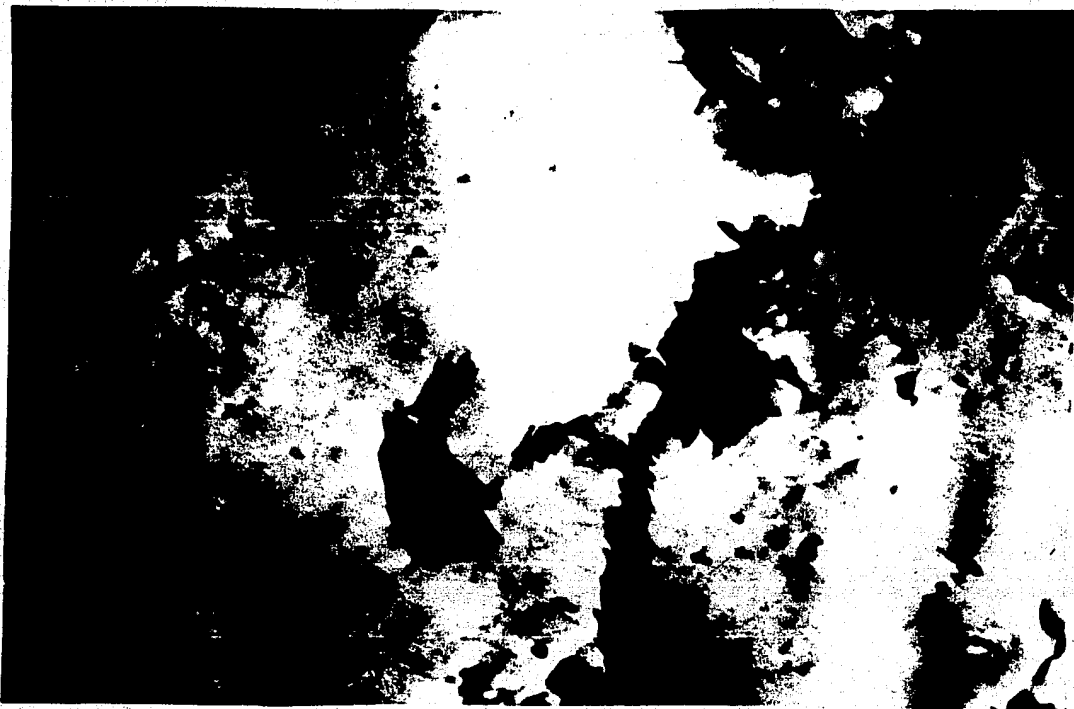
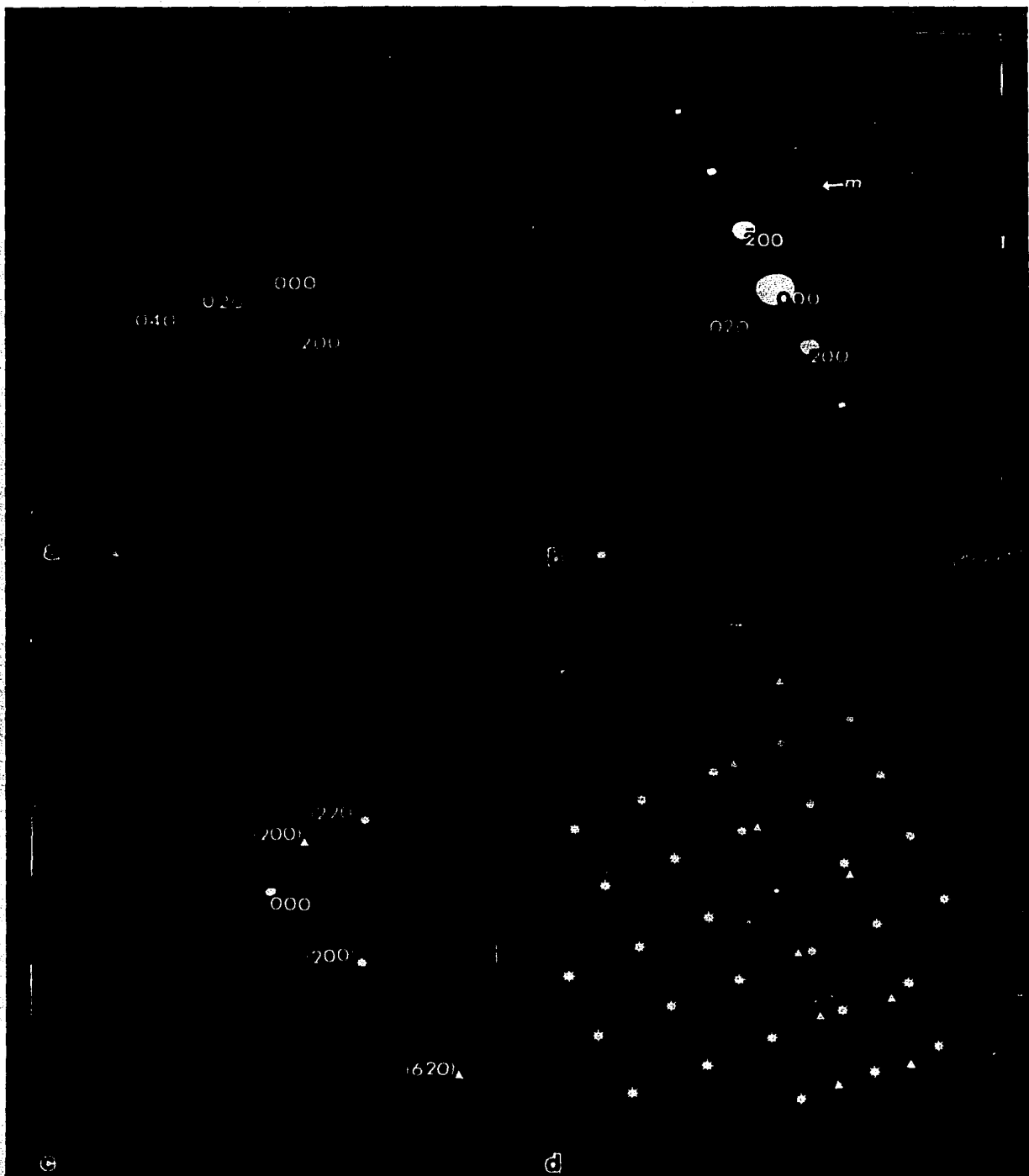


Photo B7



Photo B8



La cuantificación de resultados en los patrones de difracción analizados puede resumirse en el siguiente cuadro:

MUESTRA	EJE DE ZONA	ANGULO (°)
A	<001>	20 ± 0.5
B	<001>	11 ± 0.5
VALORES ESPERADOS	<001>	A 20 ± 2 B 12 ± 2

Tabla I

Y resumiendo lo comentado acerca de las fotografías, podemos concluir que en términos generales, las muestras presentan las siguientes condiciones:

MORFOLOGIA	}	Uniformidad en los cristales
		Continuidad de la frontera
		Presencia de defectos { Maclas Dislocaciones Cavidades
		Limpieza { Buena a nivel local (áreas ~µm ²) Regular en general
PATRONES DE DIFRACCION	}	Espesor { Variaciones dentro de un rango de ± 60Å aprox.
		De cada grano { Eje de zona <001> Monocristalino Maclas
		De la frontera { Superposición de los patrones de cada grano Angulo correcto ±2°

Tabla II a) Características morfológicas de las fronteras de grano.
b) Características de los patrones de difracción

Otros datos que podemos aprender son de tipo práctico, tales como costo, tiempo, etc. El costo fue muy reducido para nosotros, ya que contamos con el equipo de vacío y la cortadora de disco de diamante, la parte más cara de todo el material.

El diseño y la construcción del horno, del módulo de evaporación y de todas las piezas menores tales como prensas, sacabocados, etc., fueron por cuenta nuestra y los talleres del IFUNAM, en su mayoría con material ya existente en el mismo, de tal forma que solo necesitamos prácticamente cloruro de sodio y un poco de plata y oro.

El tiempo que se invierte por muestra desde el corte hasta el montaje puede estimarse en 1hr. aproximadamente, pues aunque el proceso completo nos lleva varias horas de trabajo, en cada ocasión pueden obtenerse muchos bicristales a diferentes orientaciones.

También debemos hacer notar la facilidad para obtener el ángulo de orientación, pues simplemente cambiando el ángulo de corte en el goniómetro de la cortadora de disco, controlamos este parámetro. Aunque el goniómetro nos da hasta 0.5° de precisión, fijamos la incertidumbre para el ángulo de la frontera en $\pm 2^\circ$ de acuerdo a nuestros resultados experimentales, atribuyendo la diferencia al error introducido en el proceso de lijado de los sustratos.

Sin embargo, aún con estas limitaciones, podemos tener un amplio rango de trabajo.

Otra ventaja es su versatilidad, pues se ha trabajado con otros materiales como cobre y cromo [ref. 1,2 CAP.III].

Además, aunque en este trabajo solo obtuvimos fronteras con un eje de zona, se puede extender la técnica a otros ejes de zona, o a fronteras asimétricas, es decir, que los ángulos medidos hacia uno y otro lado de la frontera son diferentes.

COMPARACION CON OTROS METODOS

Basándonos en otros métodos preestablecidos, es muy importante hacer una evaluación de que tan bueno y ventajoso resulta el método desarrollado en esta tesis con respecto a ellos.

Tomaremos los métodos explicados en el CAP. II por ser los más usuales y representativos en el crecimiento de bicristales. Las características evaluadas son las mismas que las encontradas en las tablas IIa y IIb, así como una apreciación cualitativa del costo, tiempo y versatilidad de cada método.

Las ventajas del método de Chalmers, son la posibilidad de establecer la orientación de la frontera, la ausencia de cavidades y la factibilidad de aplicarlo a varios materiales, pero por ser un método en el que la muestra debe cortarse y adelgazarse por métodos químicos, tenemos problemas en cuanto al espesor, que no solo no es constante, sino que aumenta rápidamente, limitando enormemente el área de trabajo.

La limpieza también puede llegar a ser un problema, pues el desgaste por ataque químico generalmente deja residuos que no pueden ser eliminados fácilmente. El costo y el tiempo por muestra debe ser elevado, pues el equipo necesario es sofisticado y el crecimiento es lento y lleva del orden de horas por muestra.

Para el método de frontera de difusión, también tenemos frontera plana y orientada, así como versatilidad, pero el proceso es tardado y muy costoso por las altas temperaturas de recocido, mismo que produce segregación de impurezas a la frontera.

El método de Schober-Balluffi tiene el mérito de ser el primero en obtener películas bicristalinas listas para observarse al MET, lo cual redundará en una mayor limpieza de las muestras.

Las muestras de ángulo controlado son de rotación, porque las de inclinación generadas por el recocido, se forman después y pueden tener diferentes orientaciones. Los autores reportan hoyos atribuibles a un prensado imperfecto y nosotros podemos agregar un comentario sobre esto: el recocido se lleva a cabo a 400°C . y para temperaturas superiores a los 200°C , se ha reportado difusión de

la plata en el oro [ref. 4,CAP.III] por lo que los hoyos pudieron ser provocados por inclusiones de plata en el oro, que al ser eliminadas por el ácido, dejan huecos. Su versatilidad es reducida porque requiere recocido posterior al crecimiento, lo cual hace difícil el manejo de muestras fácilmente oxidables.

Krakow logra mejor control y caracterización de las fronteras de inclinación porque son generadas en el MET, pero no puede predeterminarse su ángulo. El costo y el tiempo por muestra son bajos igual que en el método anterior. Las cavidades también se reducen, lo cual apoya nuestra hipótesis acerca de su origen, pues aunque Krakow también hace un recocido a una temperatura superior a los 200°C, el sustrato de plata ya ha sido eliminado y por lo tanto, no puede haber difusión.

El método presentado por Cosandey es muy similar al mostrado por nosotros en las etapas de crecimiento de la película y el montaje, pero la preparación del sustrato bicristalino requiere vacío, es mucho más tardado (~ horas por cada orientación) y la facilidad de establecer el ángulo es menor y está restringida a la geometría del equipo crecedor. Esto lo podemos asegurar porque encargamos un crecimiento de este tipo en el laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM, para verificar dichas condiciones.

Por otra parte, las ventajas de este método son: frontera plana, espesor constante (dentro de los rangos discutidos) y limpieza aceptable, así como menor cantidad de defectos, pues no se somete a tratamientos de lijado y pulido como en nuestro caso. Sin embargo, en cuanto a costo y tiempo por muestra, no es competitivo.

El método de sinterización es muy tardado y costoso, pues requiere largos periodos de recocido (1 día). La fase líquida de cloruro de plata se utiliza para facilitar la difusión y la sinterización en la frontera, y creemos que se usó por tener un punto de fusión más bajo que el cloruro de sodio y un parámetro de red similar.

Sin embargo, podemos plantear serias dudas acerca de lo que está pasando en esta región, pues se está introduciendo una variable más, que es el cambio, por sutil que sea, de materiales en el bicristal. Las fronteras que se reportan son planas, de espesor constante y limpias.

La discusión anterior puede resumirse en la siguiente tabla:

METODO	FRONTE RA PLANA	ORIEN. PREES- TABLE- CIDA	DEFEC- TOS	ESPE- SOR CONS- TANTE	LIM- PIEZA	TIEMPO POR MUES- TRA	COSTO
Chal- mers	limi- tado	si	no	no	pobre	hrs.	alto
Difu- sion	si	si	si	no	pobre	hrs.	alto
Sch- Ball.	si	si	si	si	buena	~1 hr.	bajo
Krakov	no	no	no	si	buena	~1 hr.	bajo
Cosan- dey	si	si	si	si	buena	hrs.	alto
Sinte- rizar	si	si	si	si	buena	hrs.	alto
Leiss	si	si	si	si	buena	~1 hr.	bajo

Tabla III

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

De todo lo dicho anteriormente, podemos decir que el método se implantó exitosamente para películas de oro con eje de zona $\langle 001 \rangle$. El ángulo de desorientación relativa de los granos se pudo controlar dentro de un rango de $\pm 2^\circ$, debido primordialmente a las manipulaciones y desgaste de los cristales de cloruro de sodio.

Las fronteras son largas (\sim cm.) y continuas, por lo que tenemos oportunidad de caracterizarlas obteniendo diferentes muestras con las mismas condiciones iniciales.

De la tabla III, vemos que este método es el más completo y versátil de los reportados para el crecimiento de bicristales. El costo es muy bajo y además, es el más rápido y sencillo de todos. La única desventaja que podríamos detectar sería la presencia de defectos en las películas, pero en realidad la densidad de éstos no es tan grande como para impedir su uso, como podemos ver en las fotografías presentadas.

En cuanto a las perspectivas para el método, se tienen varios proyectos en mente, y en algunos de ellos se van a utilizar no solo las películas delgadas, sino también los bicristales de cloruro de sodio. A continuación, esbozamos superficialmente los principales:

Para las películas delgadas de oro, se prepara un estudio acerca de rugosidad de las fronteras, tratando de cuantificar esta propiedad por medio de digitalización de imágenes y su posterior análisis con programas de computación.

Haciendo un estudio paralelo de simulación por computadora, se puede establecer una comparación directa con el experimento, ya que las características de orientación de la frontera podrán controlarse en ambos casos.

Y tanto para los bicristales en películas delgadas como en halogenuros alcalinos, se están realizando estudios por medio de microscopía electrónica de reflexión (REM), para estudiarlas a nivel de su superficie.

La sistematización y extensión del método también son objetivos a seguir, puesto que, haciendo cálculos más precisos y detallados de las variables que entran en juego durante el proceso lograremos lo primero, y en principio, podemos pensar en fabricar fronteras con una gran variedad de materiales y orientaciones.

En base a todo lo anterior, podemos concluir:

Se implantó un método novedoso para crecer películas delgadas de oro bicristalinas, listas para observarse al MET.

Se verificaron las condiciones preestablecidas para la orientación de las fronteras. En nuestro caso: eje de zona $\langle 001 \rangle$ y ángulo de desorientación arbitrario con una incertidumbre de $\pm 2^\circ$.

Este método resulta ser más completo, en cuanto a versatilidad y control sobre las condiciones de la frontera, que los métodos convencionales de crecimiento de bicristales en general.

Las grandes ventajas prácticas del método son el bajo costo y la rapidez y sencillez de todas sus etapas de elaboración.

Las grandes ventajas en materia de investigación son la amplia gama de materiales que pueden creerse por este método, y el hecho de poder, en principio, extender esta técnica a la preparación de fronteras de grano perpendiculares a cualquier superficie cristalográfica susceptible de crecimiento epitaxial.

En este trabajo, se estudiaron los bicristales obtenidos en las películas delgadas de oro por medio del MET, pero existen otras técnicas (REM, microscopía + procesamiento de imágenes, etc.) que pueden abrir campos de estudio no solo de las películas, sino también de los bicristales en halogenuros alcalinos.

"Dada la gran importancia del estudio de las fronteras de grano tanto en materia de ciencia básica como en su aplicabilidad al campo tecnológico, lograr una mayor caracterización y un mejor control sobre los parámetros de las mismas representa un gran avance en sí mismo y un apoyo para investigaciones futuras."

APENDICE

PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS MONOCRISTALINAS

Las películas delgadas constituyen una importante rama dentro de las técnicas de preparación de muestras para estudios en MET. Las razones principales de ello, son que las muestras obtenidas están listas para observarse sin necesidad de ataque químico o adelgazamiento mecánico, procesos que involucran cambios en el espesor de las muestras e impurezas sobre ellas como resultado de residuos de reacciones químicas o manipulación.

Un sistema convencional de evaporación, requiere del siguiente equipo básico:

Una campana, que puede ser metálica o de vidrio, que es la cubierta del área de vacío.

Una o varias bombas de extracción.

Conexiones eléctricas, aparatos de medición, etc.

Para la preparación de películas delgadas monocristalinas, es necesario un control estricto de la temperatura del sustrato en el momento de la evaporación, así como del grado de vacío.

Los sustratos utilizados por excelencia son los halogenuros alcalinos, y en especial, los de Cloruro de Sodio cortados en la dirección cristalográfica requerida para las muestras.

La elección del material de las canastillas en las que se deposita la sustancia por evaporar, depende de ésta última, pues se requiere que el punto de fusión sea superior al de evaporación de la sustancia, y además, que ésta no "moje" la canastilla, pues podría producirse una aleación. Para la plata y el oro en particular, se utilizan canastillas de tungsteno.

En 1958, Pashley [1,2] reportó el método de crecimiento de películas delgadas de plata y de oro sobre cloruro de sodio puro, obteniendo como conclusión, que éste es un método factible y adecuado para la preparación de monocristales metálicos.

A partir de entonces, se han desarrollado y sofisticado enormemente los equipos y métodos, aunque sin perderse la idea básica [3].

Las condiciones óptimas reportadas para crecer películas delgadas de plata son aquellas en que se logra la mejor epitaxia con el sustrato, y para la temperatura se encontró que el mejor rango está entre los 250°C. y los 300°C.

Para el caso de crecimiento en oro también se reportan rangos óptimos, pero aquí se introduce una variación, que consiste en depositarlo sobre una evaporación previa de plata. Las razones argumentadas indican que la plata constituye una superficie más suave y lisa que el cloruro de sodio puro, y que puede servir a su vez como sustrato a deposiciones más delicadas o delgadas, como en este caso el oro.

Una vez hechas las evaporaciones, se puede eliminar fácilmente el sustrato, ya que el cloruro de sodio se disuelve en agua, de preferencia destilada para evitar contaminaciones, y la plata se elimina con ácido nítrico, que no ataca al oro.

En cuanto a las características de las películas resultantes, se reportan gran cantidad de maclas y dislocaciones. Las primeras se atribuyen al sustrato de Cloruro de Sodio y las segundas a los ajustes necesarios en la interfase, sustrato-material con el fin de preservar la orientación dada por el primero.

Mayores detalles, pueden consultarse en:

1. - Pashley, D. W. ; Phil Mag 4, 316 (1958)
2. - Pashley, D. W. ; Phil MAG 4, 324 (1958)
3. - Krakow, W. y Hines, R. L. ; J Appl Phys 42, 3284 (1971)
4. - Castaño, V. M. ;

Notas del curso interdisciplinario de Microscopía Electrónica
UNAM 18-22 de Mayo de 1987

"Técnicas de preparación de muestras para microscopía electrónica"

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- 1.- Barrio, R. A. Formación de imágenes en el Microscopio Electrónico
Cuadernos del IIMUNAM No. 3 1982
- 2.- Chadwick, G. A, y Smith, D. A. editores
Grain Boundary Structure and Properties
Academic Press 1976
- 3.- Dekker, A. J. Solid State Physics
McMillan Press 1981
- 4.- Goringe, M. J. y Thomas, G. Transmission Electron Microscopy
of Materials John Wiley & Sons 1979
- 5.- Hirsch, P. B. et al
Electron Microscopy of Thin Crystals
Butter Worths 1965
- 6.- Kittel, Ch. Introduction to Solid State Physics
John Wiley & Sons 19756
- 7.- Rymer, T. B. Electron Diffraction
Methuen LTD 1970