

(1-27)

230

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TEORIA SOBRE EL MOVIMIENTO DE LOS  
FRENTE DE EVAPORACION EN  
SUPERFICIES MONOCRISTALINAS.**

**PARA OBTENER EL TITULO DE  
MAESTRO EN FISICA  
GABRIEL TORRES VILLASEÑOR**

INSTITUTO DE FISICA



**BIBLIOTECA  
JUAN B. DE OYARZABAL**

México, D. F.

1968



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*A mis padres.*

*A mi abuela materna.*

*A Virginia*

## AGRADECIMIENTOS

Mi sincero y respetuoso agradecimiento al Dr. Alonso Fernandez por la dirección de la presente Tesis, al Dr. Fernando Alba Andrade director del Instituto de Física de la U.N.A.M. por las facilidades prestadas, a los miembros del Grupo de Estado Sólido de este instituto por sus valiosas discusiones e indicaciones.

Asimismo deseo expresar mi agradecimiento al Centro de Investigación de Materiales de la U.N.A.M., dirigido por el Dr. José A. Nieto, por el apoyo económico prestado durante la elaboración del presente trabajo.

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

La comprensión de los procesos de crecimiento, disolución y evaporación son antiguos problemas que aún tienen facetas no explicadas. Uno de los rasgos característicos del crecimiento a partir del vapor, es la aparición de escalones de altura varias veces mayor que la esperada para un escalón monoatómico.

Amelinckx<sup>(1)</sup> encuentra amontonamiento de escalones microscópicos para ciertos valores de la disolución. Cabrera<sup>(2)</sup> ha discutido la formación de escalones de alturas múltiples como resultado de la reducción de la energía superficial del cristal, Chernov<sup>(3)</sup> ha discutido el amontonamiento de escalones en términos de ondas de choque de escalones usando una teoría continua del movimiento de escalones. Un gran número de investigadores han sugerido que heterogeneidades de la superficie tales como impurezas, pueden disminuir la velocidad del escalón en tal forma que es alcanzado por los escalones que le preceden.

En el presente trabajo se presenta el problema de la formación de escalones de altura múltiple durante la evaporación y se propone una teoría para la explicación del fenómeno basada en la posibilidad de tener efectos de crecimiento y evaporación en

forma combinada, dando por resultado el amontonamiento de escalones, que da origen a escalones macroscopicos.

En la primera parte del presente trabajo se discuten las teorías de Chernov y Cabrera al respecto y en la segunda parte se desarrolla la teoría propuesta para la explicación del fenómeno.

PRIMERA PARTE  
TEORIAS DE CHERNOV Y CABRERA  
ACERCA DEL MOVIMIENTO DE ESCALONES

La discusión y los datos experimentales presentados por diversos autores, muestran que la estructura de una superficie cristalina depende de las condiciones de crecimiento, supersaturación, temperatura y presencia de impurezas. Por otro lado el crecimiento, la disolución y la evaporación son fenómenos que envuelven movimiento de escalones que afectan velocidades de crecimiento o de evaporación. Unos ejemplos de lo anterior podrían ser:

- 1) la influencia no uniforme de ciertas impurezas sobre la velocidad de escalones de diferentes alturas (4,5)
- 2) la influencia del número de vueltas de un espiral sobre la velocidad normal de crecimiento (6). La estructura superficial es entonces al menos en algunos casos la unión entre las condiciones de crecimiento y las propiedades de un cristal.

El movimiento de escalones en las superficies cristalinas trae consigo efectos colectivos, como son la formación de escalones macroscópicos, debidos a la unión de escalones microscó-



picos, el "misterio" está en: que es lo que provoca la union de estos escalones. Frank (7), Chernov (3), Cabrera y Vermilyea (8) han tratado el fenómeno desde el punto de vista de la formación de ondas de "choque", usando el análisis general de ondas cinemáticas debido a Lighthill y Whitman (9). La formación de paquetes de escalones elementales en crecimiento a partir del fundente fue estudiada cualitativamente por Elbaum y Chalmers (10).

Por ser los trabajos de Cabrera y Chernov los que mas aportaciones han dado al problema, fueron escogidos para ser presentados y discutidos dentro de la presente tesis. Ambos Cabrera y Chernov obtienen la misma ecuación cinética para el movimiento de escalones pero mientras que Cabrera pone atención a la forma la estabilidad y velocidades de avance de escalones individuales, Chernov pone su atención en los efectos colectivos que acompañan al movimiento de escalones, como la generación y desaparición de ondas de condensación (ondas de choque), así mismo trata la ecuación cinética para escalones de diferentes alturas, presentando algunas soluciones para la ecuación. Para un caso especial determina la dependencia temporal del incremento de la altura media de escalones debida a la union de escalones. Aunque estas teorías han dado buen resultado en algunos casos reales relacionados con el crecimiento, son incapaces de explicar satisfactoriamente los resulta -

dos obtenidos en la segunda parte de esta tesis, aunque tanto Chernov como Cabrera aseguran la aplicabilidad de sus teorías para el caso de la evaporación.

### "Ondas de choque" de una densidad de escalones

La velocidad de avance de una secuencia de escalones depende de la distancia entre escalones es decir número de escalones que intersectan una línea de tamaño unitario paralela al eje "x" y perpendicular a los frentes de escalones. Esta densidad de escalones ( $\rho$ ) que depende en general de X y T se denotará por  $\rho(x,t)$ . Si "a" es la altura del escalón  $a\rho$  es la tangente del ángulo de inclinación de la cara macroscópica formada por los escalones. La velocidad de avance es  $v/a\rho$ . Con la conservación del número de escalones la densidad  $\rho(x,t)$  deberá satisfacer la ecuación

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial x} = 0 \dots\dots (1) \text{ ref } (6)$$

La corriente de escalones  $J \equiv \rho v$  multiplicada por la altura del escalón es la velocidad normal de crecimiento  $v$ , de disolución o de evaporación de la cara formada por los escalones dados. La ecuación (1) indica simplemente que fuera de la fuente el número de escalones debe conservarse; y la relación entre J y  $\rho$  dada, es solo válida para el caso de una distribución uniforme de escalones rectos.

Para condiciones externas dadas, debe existir una relación independiente entre  $\rho$  y  $J$  fuera de la fuente, la cual se denominará relación de flujo-concentración, como se dijo antes, la velocidad de un escalón dependerá de la proximidad de otros escalones sobre la superficie, esta relación resulta del interjuego de los campos de difusión establecidos al rededor de los escalones móviles. En la mayoría de los casos, el cálculo de la relación  $\rho$  y  $J$  se hace casí imposible aunque uno puede inferir la forma que debetener la relación de flujo-concentración. En general, además de la dependencia con  $\rho$ , puede también tener dependencia con  $x, \tau, z, \frac{\partial \rho}{\partial x}$  etc.

Para facilitar el tratamiento se van a suponer condiciones externas constantes:

$$a) J_0 = cte$$

$$b) J = J(\rho)$$

donde a) nos está diciendo que la formación de escalones en la fuente es cte. Hay que hacer notar que esta función puede depender del tiempo, de la concentración  $\rho_0$  de escalones cerca de la fuente, así que es un caso especial el considerar esta relación constante. En la teoría sugerida en la segunda parte de esta tesis, el caso de densidad de escalones cte. es uno especial de la teoría presentada.

La suposición b) nos dice que  $J$  solamente depende de la densidad local.

Las suposiciones a) y b) nos dan una idea a primera aproximación del fenómeno, ellas nos lo describen cuando la profundidad de la figura de ataque es muy pequeña. Para tiempos mas largos de ataque químico o térmico los campos de difusión que controlan  $J_0$  y  $J(\rho)$  van a cambiar claramente.

Cabrera (11) propone los siguientes tipos de relación flujo-concentración. FIG. 1

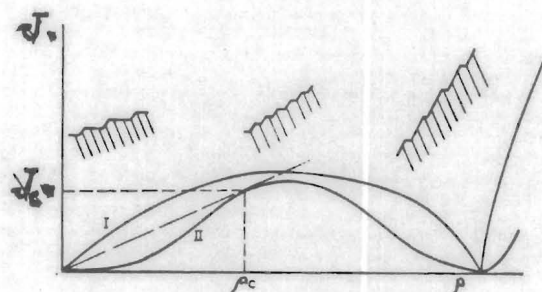


fig. 1

Curvas de flujo-concentración propuestas por Cabrera

Curva tipo I. Condiciones de alta pureza

Curva tipo II. Probablemente corresponda al caso en el cual las impurezas interfieren con el movimiento de los escalones.

Para condiciones de gran pureza propone la curva I. La velocidad de un escalón  $V = \frac{J}{\rho}$  debe tener un máximo para bajas densidades o sea la velocidad de cada escalón sera un máximo cuando estén muy apartados unos de otros. Por consiguiente  $J$  de-

be ser proporcional a  $\rho$ , para  $\rho$  pequeña. Como aumenta,  $J$  debe tener un máximo y luego decrecer y hacerse cero para la siguiente orientación de una superficie de empaquetamiento cerrado. La característica importante de este tipo de curva flujo-concentración, es que tiene una curvatura negativa para todos los valores de  $\rho$  y por consiguiente siempre satisface las condiciones  $C < V$  donde  $C = \frac{dJ}{d\rho}$ .

La curva II corresponde al caso en que las impurezas interfieren con el movimiento de escalones, particularmente a bajas densidades por adsorción a lo largo de los bordes se concibe entonces que la velocidad deber ser cero para  $\rho = 0$ , como se indica en la fig. 1, el efecto de las impurezas es tal que decrece conforme  $\rho$  aumenta y se alcanza un máximo en cualquier caso. La magnitud de este máximo es probablemente independiente de la cantidad de impurezas presentes. La característica significativa de esta curva, es que la curvatura cambia de signo y que existe una densidad particular  $\rho_c$  y su corriente  $J$  para la cual  $v$  y  $c$  son idénticas. La curva I puede ser considerada como el caso límite de la curva II cuando tiende a cero

Una vez establecida la relación de flujo-concentración el problema es encontrar la función  $Z(x,t)$  que es solución de la ecuación

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{\partial Z}{\partial t} = J \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{\partial Z}{\partial x} \right]$$

El método de Lighthill consiste en resolver en lugar de la ecuación  $\frac{\partial p}{\partial \tau} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0$  las ecuaciones que se obtienen utilizando la relación  $J = J(p)$  que son:

$$\frac{\partial J}{\partial \tau} = c \frac{\partial p}{\partial \tau} \quad \frac{\partial J}{\partial x} = c \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{ref (10)}$$

$$\left. \begin{aligned} \therefore \frac{\partial p}{\partial \tau} + c \frac{\partial p}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial J}{\partial \tau} + \frac{\partial \tau}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \right\} (2)$$

Las soluciones de (2) son obtenidas en términos de líneas rectas  $\frac{dx}{d\tau} = c(p)$  que representan el movimiento de ondas que se encuentran en regiones sobre la superficie del cristal que tiene densidad de escalones constante ( $p = c\tau$ ) como también flujo constante. Estas ondas no contienen los mismos escalones todo el tiempo, pues la velocidad de los escalones  $V = \frac{J}{p}$  puede ser mayor o menor que  $c$ . De las condiciones a la frontera, las funciones  $p(x, 0)$  a lo largo del eje  $x$  y  $J(0, \tau) = J_0$  a lo largo del eje  $\tau$ , son conocidas y uno puede, entonces construir la solución  $p(x, \tau)$  para todos los puntos  $(x, \tau)$  y entonces por integración determinar  $Z(x, \tau)$ .

Otra importante propiedad de la solución fue dada por Franck<sup>(7)</sup> y se sigue si uno considera línea de igual  $\rho$  en el plano  $(z, x)$  (o en el plano  $z, \tau$ ) porque

$$dz = \frac{\partial z}{\partial \tau} d\tau + \frac{\partial z}{\partial x} dx = -a \left( v \frac{d\tau}{dx} - \rho \right) dx$$

y es claro que estas líneas están dadas por la ecuación:

$$\frac{dz}{dx} = -a \frac{\rho}{c} (v-c) \quad \text{----- (3)}$$

y consecuentemente también son rectas debe hacerse notar para futuras referencias que  $\frac{dz}{dx} \leq 0$  si  $v \geq c$ .

Consideremos ahora casos específicos de corrosión química o térmica, con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\begin{aligned} \tau=0 \quad x>0 \quad ; \quad \rho(x,0)=0 \quad z=0 \\ \tau>0 \quad x=0 \quad ; \quad J_0(\tau) = J \end{aligned}$$

y con una curva de flujo-densidad del tipo I. Las figuras siguientes 2 y 3 representan la solución en los

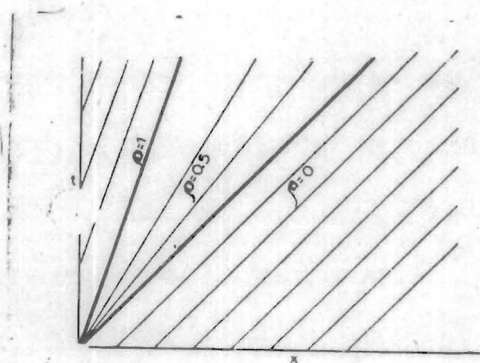


fig. 2

Ondas cinemáticas para la curva de flujo concentración Tipo I.

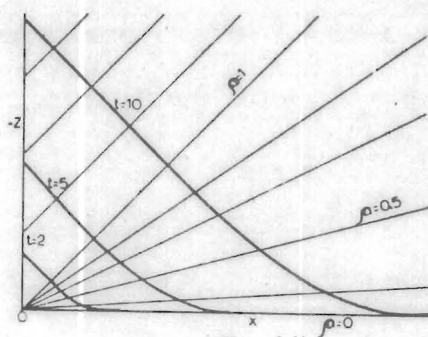


fig. 3

Perfiles cristalinos y líneas de igual pendiente para la curva del Tipo I.

planos  $(\lambda, \tau)$  y  $(Z, \lambda)$  respectivamente. El perfil del cristal siempre permanece liso y la pendiente se incrementa continuamente desde cero, a un valor máximo  $\rho$  dado por  $J_0 = J(\rho_0)$  en este caso cualquier razón de formación  $J_0$  en la fuente dará lugar a una figura de corrosión para las mismas condiciones anteriores a la frontera la solución es completamente diferente en la curva de flujo-densidad del Tipo II

Primero que todo vemos que en la curva II, la condición  $C > V$  se satisface para todas las pendientes menores que  $\rho_c$  esto implica de acuerdo a la ecuación (3) que las líneas correspondientes de igual pendiente en el plano  $(Z, \lambda)$  no pueden originarse en la fuente. Dos conclusiones se siguen de esto. Primero la razón  $J_0$  de formación de escalones en la fuente debe ser mayor que  $J$  si una figura de corrosión va aparecer completa. Segundo si esto es así, solamente las pendientes entre  $\rho_c$  y  $\rho_0$  deben aparecer sobre la superficie del cristal y entonces, la figura de corrosión debe ser definida por un borde bien marcado (ondas de choque) donde la densidad de escalones salta súbitamente de cero a  $\rho_c$ . La velocidad de propagación del borde de la figura, es la velocidad del escalón para la concentración crítica  $\rho_c$ . Como es posible ver en este tratamiento, las impurezas son las principales causantes de la formación de un escalón macroscópico. Para el caso de formación de escalones macroscópicos durante la evaporación, la teoría no es aplicable ya



que como se verá en la segunda parte se observarán efectos diferentes según se llevara a cabo la evaporación en vacío o bajo presión sea cual fuere el gas, efecto que debería ser el mismo si las impurezas fueran las causantes de el.

Chernov<sup>(3)</sup> por su parte propone que en el tiempo inicial  $\tau=0$  la densidad de distribución  $\rho_0(x)$  este descrita por la FIG.(4),

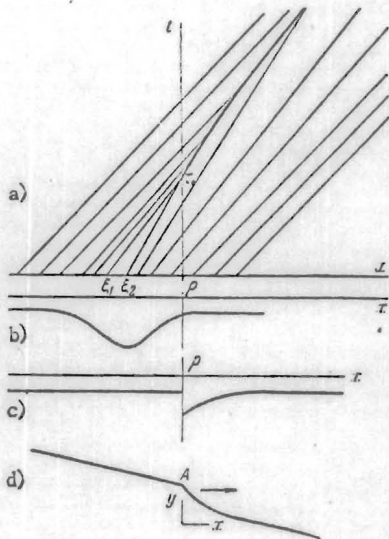


fig. 4

Formación a) de una discontinuidad en la densidad de escalones en  $x=0$  (c) debida a una perturbación inicial  $\rho_0(x)$  (b). (c) perfil de la superficie.

Dibujando las características con pendiente  $\frac{\partial t}{\partial x} / \rho_0(x)$  de cada punto del eje  $x$ , encontramos que una discontinuidad en la densidad de escalones empieza en el tiempo  $\tau_+$  (FIG. 4a) es decir una esquina "A" FIG. 4d aparece en el perfil de la superficie. La velocidad de avance  $V_T$  de esta discontinuidad en la densidad de escalones elementales (onda de choque de los escalones) está determinada por la conservación del número de esca-

lones en el punto en donde se da la discontinuidad en la densidad, cuya posición sobre el eje X obedece a la ley  $x = \chi(\tau)$

$$\rho_1 (v_1 - \chi'_\tau) = \rho_2 (v_2 - \chi'_\tau)$$

$$v_\tau = \chi'_\tau = \frac{J_2 - J_1}{\rho_2 - \rho_1} \quad \text{--- (4)}$$

donde  $J_1 = J(\rho_1)$  y  $J_2 = J(\rho_2)$  en donde  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son los valores de la densidad de escalones en ambos lados de la discontinuidad. El denominador  $\rho_2 - \rho_1$  representa entonces la discontinuidad de la tangente del ángulo que hace la superficie en  $\Delta$  dividido entre la altura del escalón. Consideremos específicamente, el caso del crecimiento donde  $v > 0$  y  $\rho < 0$ .

Vamos a estudiar la formación de una discontinuidad en la densidad y su evolución temporal. La formación inicial de la perturbación en la densidad esta dada como  $\rho_0(x)$  tal que  $\rho_0(\pm\infty) = \rho_0 = \text{cte}$ , FIG. (4b). La perturbación puede resultar por ejemplo de un momentaneo incremento en el esfuerzo de una dislocación de tornillo que este sirviendo como fuente el incremento en el esfuerzo puede venir de una elevación en la supersaturación o del rompimiento en la espiral.

La densidad es constante a lo largo de cada  $X$  característica  $X = \xi + \frac{\partial J}{\partial \rho} / \rho_0(\xi) \tau$  donde  $\xi$  es el valor de  $X$  en  $\tau = 0$  y  $\rho = \rho_0$  la discontinuidad que empieza después del tiempo  $\tau_+$  dado por:  $\tau_+ = - \frac{\xi_1 - \xi_2}{J'(\rho_0(\xi_2)) - J'(\rho_0(\xi_1))} \sim \frac{1}{J'(\rho_0) \frac{d\rho_0}{dX}}$

donde  $J' = \frac{\partial J}{\partial \rho}$  ,  $J'' = \frac{\partial^2 J}{\partial \rho^2}$  ;  $\gamma$   $\xi_1$  y  $\xi_2$ .

son valores de X que dependen de la forma de la perturbación inicial, la diferencia entre ellos es del orden de magnitud de medio ancho de la región perturbada. A mas altas supersaturaciones, mas abrupta es la perturbación inicial, también entre mas alta sea la anisotropía de la velocidad normal de crecimiento, mas rapidamente se eleva la discontinuidad.  $\tau_+$  puede ser estimado, si  $-aJ \sim a' J'' \sim 10^{-5} \text{ cm/seg}$  y

$$\frac{d\rho}{dx} \sim -10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

éste último valor se obtiene cuando  $-f \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (correspondiente a  $\alpha$  a una cara con inclinación de  $2^\circ$ )

$\rho_2 - \rho_1 \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$  y  $\xi_2 - \xi_1 \approx 10^{-4} \text{ cm}$ . Este valor corresponde a la velocidad tangencial  $v = \frac{J}{\rho} = 3 \times 10^{-4} \text{ cm/seg}$ .

si la perturbación ocurre durante un tiempo de  $\approx 0.3 \text{ seg}$ . Entonces  $\tau_+ \approx 3 \times 10^2$  seg. En su opinion cualquier cambio en los valores numéricos seleccionados puede únicamente incrementar  $\tau_+$ .

Entonces la formación de la discontinuidades en la densidad podría ser observada experimentalmente .

Daremos ahora la ley del movimiento de una discontinuidad en la densidad y el cambio de su magnitud en el tiempo. Pensaremos que la discontinuidad, que consideramos ya existente, tie-

ne la forma descrita en la FIG. (4c) [ $\rho_0(x) = \rho_{\infty}$  para  $x < 0$ ] y supondremos  $\rho_1 = \rho_{\infty}$  en 4. Reemplazaremos  $\tau$  por la nueva variable  $\xi$  que es la coordenada  $x$  de la densidad de escalones en  $\tau = 0$  la cual al transcurrir el tiempo determina la discontinuidad en la densidad de la onda de choque.

$$x(\xi) = \xi + J'(\rho_0(\xi))\tau \quad (5)$$

La ecuación diferencial para  $x(\xi)$  obtenida de 4 y 5, se resuelve sujetandose a la condición inicial  $x(0) = 0$ , dando.

$$x(\xi) = \xi + \exp\left(\int \phi d\xi\right) \int_0^{\xi} F(\xi) \exp(-\int \phi d\xi) d\xi$$

donde: 
$$\phi(\xi) = \frac{J_0 - J_{\infty}}{\rho_0 - \rho_{\infty}} \frac{J''\rho_0'}{J_0'} \left[ \frac{J_0 - J_{\infty}}{\rho_0 - \rho_{\infty}} - J_0' \right]^{-1}$$

$$F(\xi) = J_0' \left[ \frac{J_0 - J_{\infty}}{\rho_0 - \rho_{\infty}} - J_0' \right]^{-1}$$

Las ecuaciones 5 y 6 determinan  $\tau(\xi)$  y  $x(\xi)$  representando la solución del problema en la forma paramétrica.

Si  $\rho_0(\xi) - \rho_{\infty}$  es pequeña, entonces:

$$x(\xi) = \xi - \frac{2J_0'}{J_{\infty}''(\rho_0 - \rho_{\infty})} \int_0^{\xi} (\rho_0 - \rho_{\infty}) d\xi \quad (7)$$

Haciendo  $\tau \rightarrow \infty$ , obtenemos  $\rho_0 \rightarrow \rho_{\infty}$  y  $x_{\tau} \rightarrow J_{\infty}$  la onda de choque entonces tiende a ser aplanada en una secuencia uniforme de escalones. Cuando  $\tau$  y  $\xi$  son grandes, la integral en (7) puede ser extendida al infinito, y en conjunto con (5) nos lleva a la forma asintótica

$$\rho_0 - \rho_{\infty} \approx \frac{1}{\sqrt{\xi}} \left( - \frac{2}{J_{\infty}''} \int_0^{\infty} (\rho_0 - \rho_{\infty}) d\xi \right)^{1/2} \quad (8)$$

de donde se sigue que la magnitud de la discontinuidad en la densidad decrece como  $\tau^{-1/2}$ . Una onda cinemática de escalones elementales debera aparecer visualmente como un escalón de altura total  $a \int_0^{\infty} (\rho(x) - \rho_{\infty}) dx$

se sigue de 7 que este macroescalón se va "embarrando" más y más, experimentalmente esto puede ser visto como una reducción de la altura del escalón, sin embargo la altura total permanece cte.

El tiempo  $\tau$  para la desaparición de una onda cinemática esta definido razonablemente como el tiempo requerido para reducir la discontinuidad en la densidad  $\rho_0 - \rho_{\infty}$  a un valor dado dependiente de las condiciones de observación.  $\tau$  es inversamente proporcional a la supersaturación (ver eq. 8) y la trayectoria atravesada por la discontinuidad durante este tiempo es practicamente independiente de la supersaturación (3) entonces una perturbación en la densidad de escalones elementales resulta en la producción de ondas de choque después de la cual la perturbación es allanada. Los tiempos de relajación  $\tau_+$  y  $\tau_-$  y la trayectoria atravesada por la perturbación antes de desaparecer, son suficientemente largos para permitir su observación. Las perturbaciones en la densidad del tipo mostrados en FIG. (4d) no son las únicas posibles. Una discontinuidad en la densidad será un resultado de muchas diferentes clases de perturbación tal que produce una región en la superficie donde el valor absoluto de la den-

sidad de escalones es elevado en la FIG. (5) se muestran algunos de los perfiles superficiales permitidos. La onda cinemática contiene una discontinuidad en la densidad de escalones elementales es decir el perfil de la superficie exhibe una esquina macroscópica, en lo que la pendiente varia a la izquierda y a la derecha en el tiempo y difiere de la requerida por la

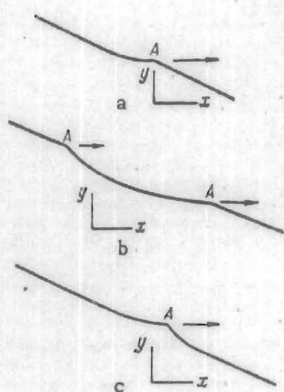


fig. 5.- Algunas de los perfiles de la superficie concebidos, que están envueltos en la producción de ondas de choque.

anisotropía de la energía superficial (12) no habra mayor inconsistencia si la expresión para  $J$  toma en cuenta la energía superficial como sigue:

$$J = J(\rho, \rho') = \rho v(|\rho|) \left[ 1 + \frac{\Omega}{2(\mu_m - \mu_c)} \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial x} \right]$$

donde  $\mu_m$  y  $\mu_c$  son los potenciales químicos del medio y del cristal respectivamente. A baja densidad de escalones elementales ( $\rho$ ) no hay practicamente interacción energética entre escalones,  $\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}$  es pequeña y la energía superficial no juega un papel muy importante. Entonces para desviaciones de la superficie cristalina de la orientación de empaquetamiento cerrado, suficientemente pequeños los efectos de la energía pueden ser despreciados. Dos tipos de escalones macroscópicos pueden existir en las superficies cris-

talinas. Primero los escalones verdaderos, cuya estabilidad esta determinada por la anisotropía de la energía superficial, estos escalones tienen una forma estacionaria y la velocidad de avance constante. Los macroescalones del segundo tipo son débiles ondas cinemáticas formadas por una densidad de escalones elementales. Las ondas compuestas de grandes densidades deberán llegar a ser escalones del primer tipo. Este puede ser uno de los mecanismos responsables de la formación de escalones "verdaderos" es difícil determinar el tipo de escalones que existen en una superficie real, en ausencia de investigaciones directas de los perfiles de los escalones. Las observaciones posibles de escalones en crecimiento (13) apuntan a su relativa estabilidad (a bajas supersaturaciones) y constante velocidad de avance, la cual disminuye con la altura aproximadamente como  $(\frac{1}{h})$  y es independiente de la separación de sucesivos escalones, hasta su completa aparición. Estos son evidentemente escalones del primer tipo algunas veces la desaparición gradual de macroescalones es observada acompañada por una velocidad acelerada de avance (13) estos escalones pueden ser tratados como ondas cinemáticas algunos macroescalones de disolución y evaporación se asemejan a ondas cinemáticas (14). De las observaciones descritas en la segunda parte se puede ver que la presión produce cambios en la densidad de escalones, lo cual, como se vio anteriormente una perturbación de este tipo, produce una "onda de choque", sin embargo, la

teoría falla al tratar de explicar los resultados obtenidos en vacío, pues los mecanismos perturbativos propuestos por Chernov deberían seguir actuando aún en el caso del vacío y la observación experimental nos dice lo contrario.

### Ecuación cinética para escalones de diversas alturas:

Hasta ahora han sido considerados solo movimientos colectivos de escalones con idénticas alturas, mientras que una superficie cristalina real incluye muchos micro y macro escalones con diferentes alturas y diferentes velocidades de avance. Es necesaria una descripción estadística de la estructura escalonada de la superficie ya que el número de escalones es muy grande,

Consideremos primero el caso de verdaderos escalones, suponiendo una velocidad constante de avance para cada escalón, momentos después de unirse a otro escalón. Introduciremos la función de distribución de densidad de escalones  $\rho(m, \tau, z)$  donde  $\tau$  es el radio vector de un punto en la superficie y  $m$  es la altura del escalón expresada en espacios interatómicos,  $\rho$  es el número de escalones que intersectan un segmento de línea perpendicular a los frentes de escalones y que pasa a través del punto  $\tau$ . La velocidad relativa de avance de dos escalones con alturas  $m$  y  $m'$  es  $V(m) - V(m') \equiv |\sigma| f(m, m')$

Finalmente,  $W(\mu, \nu)$  va a denotar la probabilidad por u-



nidad de tiempo de que un escalón con altura  $\nu$  sea separado de un escalón con altura  $\mu$ . La siguiente ecuación cinética es obedecida por  $\rho$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \text{div } \rho v n &= \int_0^{m/2} \rho(\nu, r, z) f(\nu, m-\nu) \rho(m-\nu, r, z) d\nu \\ &- \rho(m, r, z) \left[ \int_0^m \rho(\nu, r, z) f(\nu, m) d\nu + \int_m^\infty \rho(\nu, r, z) f(m, \nu) d\nu \right] \\ &+ \int_m^{2m} \rho(\nu, r, z) w(\nu, \nu-m) d\nu \\ &+ \int_{2m}^\infty \rho(\nu, r, z) w(\nu, m) d\nu - \rho(m, r, z) \int_0^{m/2} w(m, \nu) d\nu. \dots (9) \end{aligned}$$

donde  $\tau = |\sigma| \tau$ , el vector  $n$  es normal a los frentes de escalones y cae en el plano de una superficie de empaquetamiento cerrado y  $V = V(\eta)$ . La ecuación (9) describe procesos de disolución, evaporación y crecimiento los cuales solo se distinguen por el signo de la supersaturación. Discutiremos algunas consecuencias de esta ecuación.

## 1) Ondas cinemáticas:

Si todos los escalones son idénticos en altura  $[\rho v \delta(m-m_0)]$  y no puede romperse, entonces los escalones no se unen; el lado derecho de la ecuación (9) entonces se hace cero dejando la ecuación (1) ya discutida bajo las condiciones de Cabrera y de Chernov.

Si en el tiempo inicial  $\rho v [\delta(m-m_0)]$ , pero  $W \neq 0$ , el lado derecho no se anula y  $\rho$  como función de  $m$  es "embarrado" en el tiempo, es decir escalones de mayor y menor altura que aparecerán. Podríamos decir que una consecuencia de estos es la aparición de escalones de mayor alturas cerca de la fuente seguidos de unos de menor altura como se vera en FIG. (II-6)

## 2) Desarrollo de asperezas en escalones: ( 15 )

consideraremos el caso en donde en el tiempo inicial, escalones de diferentes alturas, los cuales son incapaces de romperse (separarse), están distribuidos uniformemente en la superficie  $[\rho = \rho(m, \tau)]$ . Los escalones mas bajos, teniendo mayores velocidades, se juntan con escalones mas altos para formar escalones con mayor altura. La altura media de escalones varia con el tiempo en la forma:

$$\bar{m}(\tau) = \frac{\int_0^{\infty} m \rho(m, \tau) dm}{\int_0^{\infty} \rho(m, \tau) dm}$$

se sigue inmediatamente de (10) que:

$$\int_0^{\infty} m \rho(m, \tau) dm = \int_0^{\infty} m \rho(m, 0) dm = \frac{\bar{P}}{a} = cte \quad \dots (11)$$

donde  $\bar{P}$  es la tangente del ángulo promedio de inclinación de la superficie escalonada, la  $\int \rho dm$  es fácilmente determinada para el caso en el cual  $f(m, m')$  es una función homogénea del grado  $-K$ , es decir  $f(\lambda m, \lambda m') = \lambda^{-K} f(m, m')$  y la solución de (10) puede ser puesta en la forma:

$$\rho(m, \tau) = (\tau + \tau_0)^{-S} \phi(m(\tau + \tau_0)^{-q})$$

donde  $\tau_0$ ,  $S$  y  $q$  son constantes. Los valores de estas constantes deberán ser tales que  $\int_0^{\infty} m \rho dm$  sea independiente del tiempo y (10) esta satisfecha por una función  $\phi$  de una sola variable. Esto es posible cuando

$$S = 2q \quad ; \quad q = \frac{1}{K+1}$$

De aquí que el incremento temporal del promedio en la altura del escalón este dado por:

$$\bar{m} \left( \bar{P} (\tau + \tau_0) \right)^{1/(K+1)}, \quad c^{-1} \int_0^{\infty} \phi(s) ds$$

Cuando  $K=1$  tenemos  $\bar{m} \propto \bar{P} \sqrt{\tau}$ , y la densidad promedio de escalones decrece como  $(\sigma \tau)^{-1/2}$  la descripción anterior de la formación de superficies macroscópicas asperas tiene aplicaciones limitadas. Martynov y Bakanov (16) han demostrado que el comportamiento asintótico de la ecuación para la coagulación de coloides en suspensión, la cual es similar a (11), depende de la distribución inicial, así que  $\phi$  no es una función universal para todas las distribuciones. La ecuación (13) es entonces riguro-

samente aproximada solo si la distribución inicial esta dada por  $\phi$ . Esta ecuación nos da solo una estimación cualitativa de los proceso de coagulación. Cuando la colisión de escalones es compensada por rompimiento de estos, es posible que se establezca un estado estacionario de distribución de alturas de escalones, siendo descrito este estado por una función  $W(\mu, \rho)$ . La distribución de alturas de escalones bajos esta dada por  $f(m) = W(m)v(m)$  si  $W(\mu, \rho) = W(\mu)$ , es decir la frecuencia con la cual los escalones de una altura dada son emitidos no depende de la altura  $\mu$  del escalón desintegrado esta relación expresa la estabilidad cinemática de un escalón, la cual resulta cuando la corriente  $\rho v$  de escalones bajos que se unen con sus iguales, igualan la corriente  $W$  de escalones emitidos.

Una función de distribución completa estacionaria  $f(m)$  y unas leyes generales para los procesos no estacionarios de colisión de escalón no se han encontrado, además cada superficie cristalina tendra su  $f(m)$  en particular, ya que es muy difícil tener dos superficies iguales, todos estos casos hacen que este tipo de tratamientos para las superficies, llegen a situaciones de difícil solución. Una característica de la teoría presentada en la segunda parte es que se llega a una ecuación la cual es "capaz" de describirnos el comportamiento de los escalones a partir de una distribución inicial de escalones monoatómicos.

Howes (17) investigó el cambio temporal de una superficie

escalonada. El estudio por electrodeposición de cobre sobre una superficie formando un pequeño ángulo con (100), obteniendo una distribución de escalones a intervalos sucesivos de 15 minutos FIG. ( 6 ). Desafortunadamente las técnicas experimentales que él usó fueron limitados a macroescalones, con alturas arriba de  $100 \mu$ . en la FIG. ( 6 ) muestra claramente la baja densidad de escalones bajos que se unen con los de mayor altura, la aparición de un pico en la distribución y el movimiento de este pico hacia escalones de mayor altura. La distancia promedio  $\bar{\lambda}$  entre escalones se incrementa con el tiempo de acuerdo a  $\bar{\lambda} = C_1 \sqrt{t} + C_2$  donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes FIG.( 7 ). Los datos de este trabajo concuerdan cualitativamente con la teoría presentada en la segunda parte de esta tesis.

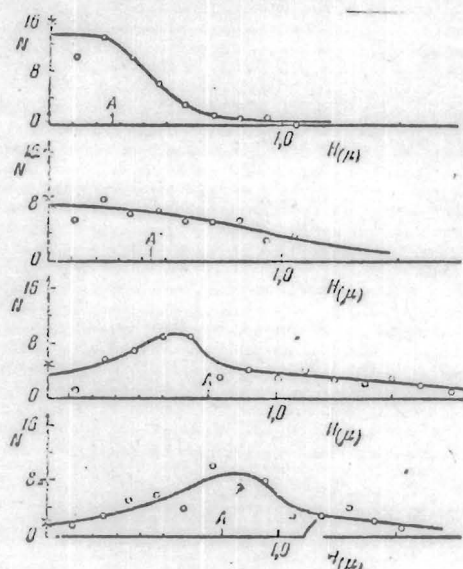


fig. 6

Distribución de alturas (H) de escalones obtenida a intervalos de 15 minutos.

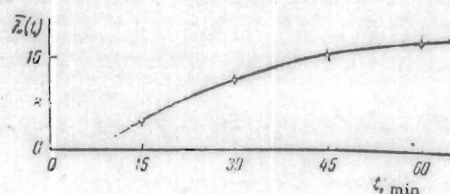


fig. 7

Separación promedio entre escalones como una función del tiempo.

escalonada. El estudio por electrodeposición de cobre sobre una superficie formando un pequeño ángulo con (100), obteniendo una distribución de escalones a intervalos sucesivos de 15 minutos.

**SEGUNDA PARTE**

FIG. TEORIA SOBRE EL MOVIMIENTO, EN LAS SUPERFICIES DE LOS FRENTES DE EVAPORACION que el uso fueron limitados a macroescalones, con alturas arriba de 100 Å. en la FIG. (6) muestra claramente la baja densidad de

**Observaciones experimentales del fenomeno:**

Superficies recién clivadas de NaCl; fueron sometidas a diversas temperaturas (650° a 750°c) cercanas a su punto de fusión (810°c) de las observaciones se obtuvieron los siguientes resultados: La evaporación se va a llevar a cabo a través del movimiento de escalones que viajan en dirección opuesta a la del crecimiento. Existen dos tipos de fuentes de estos escalones; las orillas del cristal y los defectos superficiales tales como, límites de grano, dislocaciones, núcleos bidimensionales de disolución (hoyos de espesor monoatómico localizados en la superficie) figura 1 y estas regiones favorecidas incluyen la vecindad de puntos de emergencia de dislocaciones, todo esto hace que la nucleación se lleve a cabo en las dislocaciones más frecuentemente que en cualquier otra parte

Torres, Alvarez y Reyes<sup>(18)</sup> han observado que la formación de escalones macroscópicos se lleva a cabo si el ataque térmico es hecho en aire y no si el ataque se produce en vacío. Este hecho des-  
Distribución de alturas  
(1) de escalones obtenida a  
Intervalos de 15 minutos.

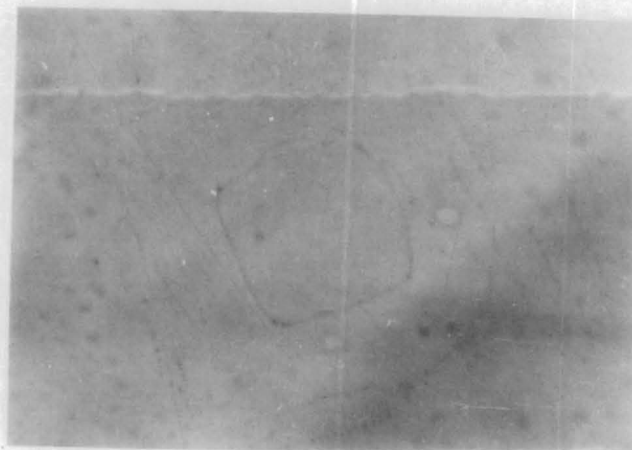
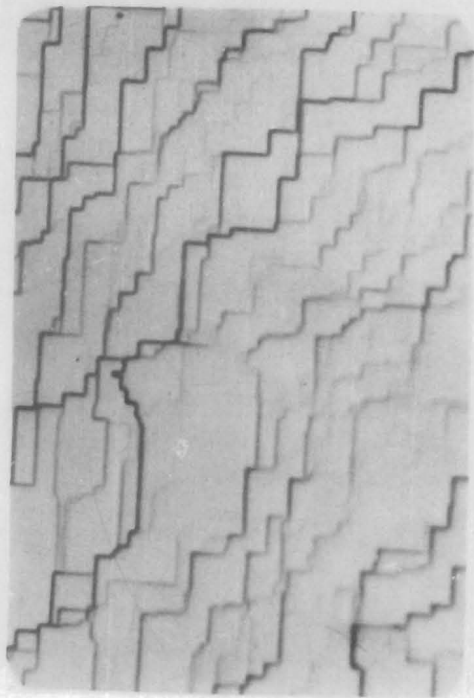


fig. 1

Diversos tipos de fuentes de escalones encontrados durante el ataque térmico en aire.

- a) Orilla de un cristal (temp.  $700^{\circ}\text{C}$  - 2 horas)
- b) Defectos superficiales (temp.  $700^{\circ}\text{C}$  - 3 horas)
- c) Hoyos de profundidad de pocas capas atómicas

carta la posibilidad de que las heterogeneidades de la superficie sean las principales causantes del alcance de escalones, pues de ser así el efecto se llevaría a cabo bajo ambas condiciones. En la figura 2 se presenta un aspecto de una superficie atacada térmicamente en vacío de  $10^{-6}$  Torr la forma de la figura de ataque, es piramidal a diferencia de las presentadas en la figura 1 que se obtuvieron en aire.

La forma de la pirámide depende de la razón entre la velocidad normal de evaporación  $V_n$  y la velocidad tangencial de los escalones originados a este tiempo. Para valores bajos de  $V_n/V_T$  las figuras son poco profundas, pero se van haciendo más y más profundas y por lo tanto más fáciles de observar conforme  $V_n/V_T$  crece.

Si la dislocación deja su posición entonces  $V_n = 0$  que da como resultado que la pirámide adquiera un fondo plano y acabe por desaparecer enteramente.

Si el ataque es llevado a cabo a presión normal pero en diferentes tipos de atmósferas tales como Aire, Argón, Nitrógeno y Oxígeno se encuentra que no hay interacción entre la atmósfera y la superficie es decir la superficie presenta idéntica topografía en los 4 casos, Esto es evidencia de que no existe interacción química, entre la superficie y el gas que la rodea, es más también



queda descartada la posibilidad de que las impurezas de los gases sean las causantes de las variaciones en la velocidad de los escalones que provocan la formación de escalones macroscopicos, sin embargo se observa que el alcance de escalones o sea el mecanismo de formación de escalones macroscopicos depende

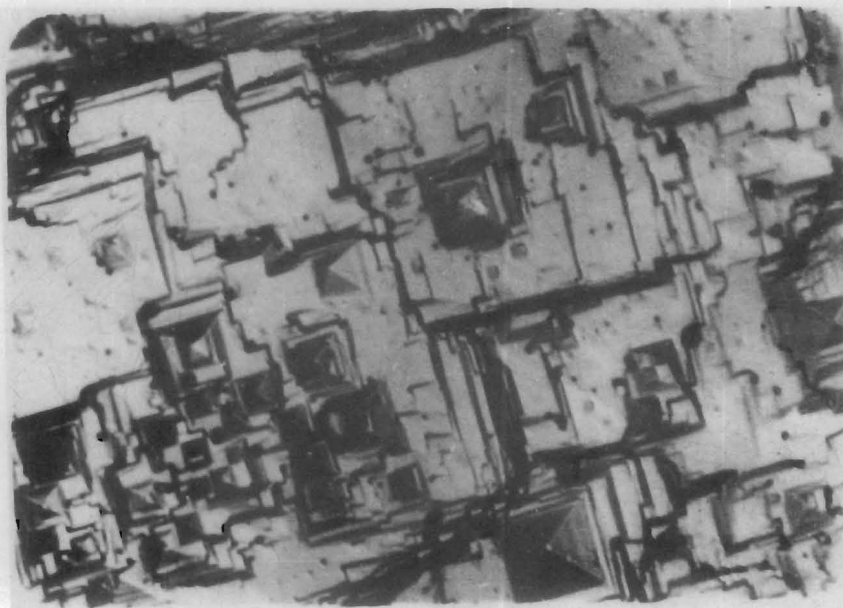


fig. 2.

Aspecto de una superficie atacada térmicamente en vacío durante 20 minutos a  $680^{\circ}\text{C}$ . Obsérvese la forma piramidal de las figuras formadas por paredes lisas.

de la presión llevándose a cabo con mayor facilidad la formación de escalones macroscopicos entre mayor sea la presión.

De estos resultados experimentales se puede deducir lo siguiente: el alcance de escalones tiene gran dependencia con la densidad de moléculas de cualquier gas que se encuentre rodeado la superficie. Así una molecula o unidad de evaporación que abandone la superficie al calentarla tendra cierta probabilidad de chocar con las moleculas del gas y regresar o acercarse a la superficie en tal forma que podra ser atrapada por algún escalón, produciendose una disminución en la velocidad de este, lo que provocaría que el escalón que lo antecede lo alcance produciendose escalones de mayor altura.

En resumen la velocidad del escalón no va a estar determinada solo por la energía necesaria para sacar una molécula del material sino que estara dada por una cierta relación entre el número de moléculas que abandonen el escalón y el número de moléculas atrapadas por el. Una suposición básica del analisis que se va a llevar a cabo a continuación es que el crecimiento o evaporación de un cristal ocurre por deposito o evaporación de unidades atómicas en los escalones que les llamaremos de aquí en adelante fren - tes de evaporación cuando su altura sea mayor a la atómica.

El desarrollo de la topografía superficial del cristal será un resultado de la creación de nuevos escalones en las fuentes simultáneamente a el movimiento de estos alejándose de la fuente.

Supongamos que una cierta fuente empieza a emitir escalones con una cierta frecuencia dando por resultado un perfil de la superficie como el presentado en la figura 3 en el tiempo que llamaremos  $t = 0$ :

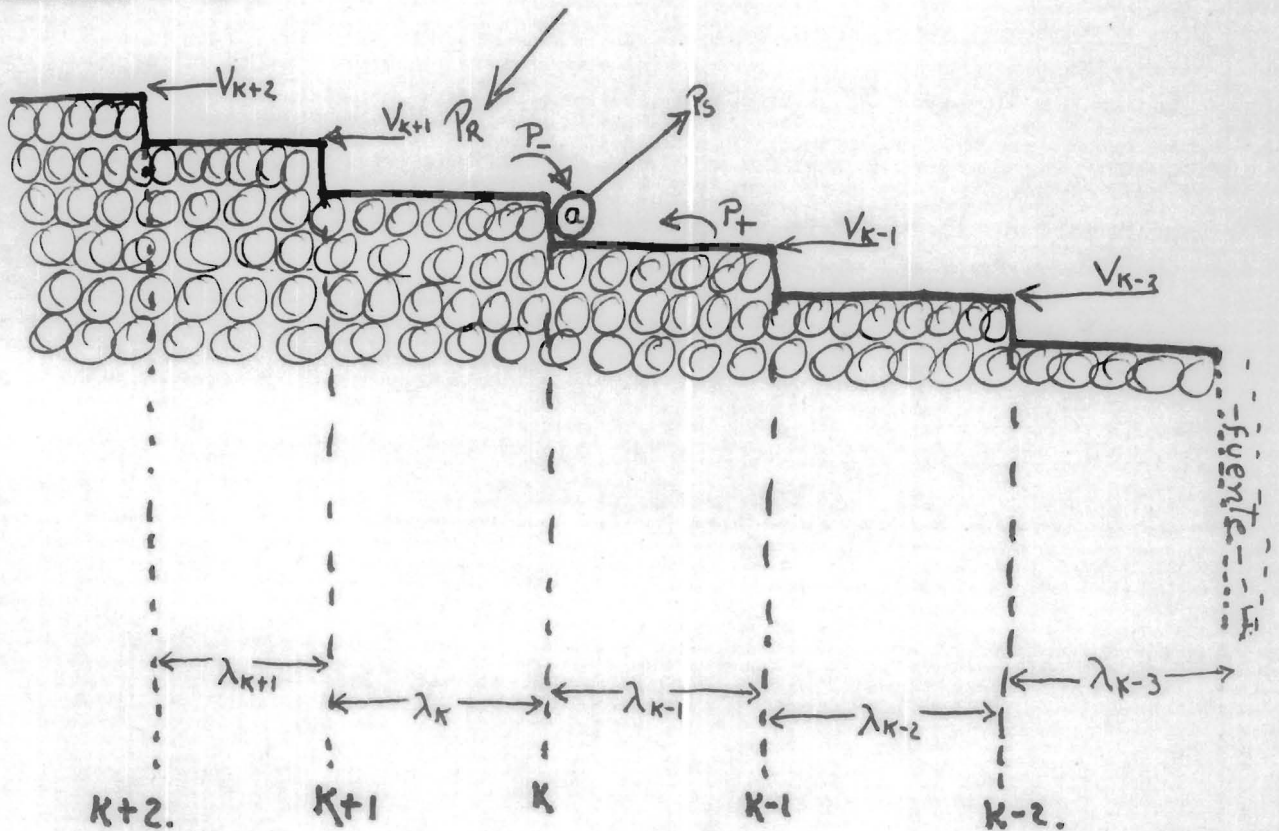


Fig. 3

El movimiento del  $k$ 'esimo escalón se va a llevar a cabo hacia adelante cuando salga una molécula y hacia atrás cuando el escalón atrape una molécula. Sea  $P_s$  la probabilidad de salida de una molécula situada en la posición "a" en el escalón y según lo dicho anteriormente habrá una cierta probabilidad ( $P_R$ ) de regreso de moléculas a la superficie debido a los choques que estos sufran con las moléculas del gas que rodea la muestra, así que la magnitud de  $P_R$  estará asociada al valor de la presión a la cual se lleve a cabo el ataque. Habiendo regresado las moléculas a la superficie, tendrán cierta probabilidad de ser atrapadas por algún escalón. Sean  $P_+$  y  $P_-$  las probabilidades de unirse a un escalón por la derecha o por la izquierda respectivamente.

Vamos a expresar en términos de estas probabilidades las variaciones de la distancia entre escalones. La relación de cambio en los espacios  $\lambda_K$  entre los escalones  $K$  y  $K+1$  es:

$$-\dot{\lambda}_K = V_{K+1} - V_K \quad \text{--- (II-1)}$$

Donde las  $V_K$ 'S son las velocidades de los escalones y el signo (-) indica evaporación. La velocidad de los escalones puede ser expresada en términos de los espacios a cada lado del escalón.

Debera tomarse en cuenta que al unirse una molécula al esca-

lón le va a provocar una velocidad en sentido contrario a la que le produce una molécula que lo abandona. Así suponiendo unas condiciones externas constantes es decir:

Presión = cte y Temp. = cte

$$V_K = c(P_S - P_R P_- \lambda_K - P_R P_+ \lambda_{K-1})$$

$$V_{K+1} = c(P_S - P_R P_- \lambda_{K+1} - P_R P_+ \lambda_K)$$

$$\Rightarrow \dot{\lambda}_K = c(P_R P_- \lambda_{K+1} + \lambda_K P_R (P_+ - P_-) - P_R P_+ \lambda_{K-1}) \dots (2)$$

$P_S$  = Probabilidad de salida x unidad de longitud

Donde "C" es una constante del movimiento de escalones. La ecuación (2) nos está diciendo que el cambio en la longitud de los escalones va a depender de que exista una probabilidad de regreso de moléculas a la superficie, en el caso de que  $P_R$  sea cero, que es el caso del vacío,  $\dot{\lambda}_K$  sería igual a cero o sea el espacio entre escalones permanece constante.

Hasta aquí tenemos un sistema de K ecuaciones diferenciales

cuya solución se va a obtener siguiendo el método que propuso Schwoebel<sup>(19)</sup> en conexión con otro problema similar relacionado con el crecimiento.

Definiremos: 
$$Y_K = \lambda_K \exp \omega t \dots \dots \dots (3)$$

en donde: 
$$\omega = c P_R (P_- - P_+)$$

Las derivadas de  $\lambda_K$  pueden ser entonces expresadas en términos de las  $Y'_S$  como:

$$\dot{Y}_K = \lambda_K \exp \omega t + \lambda_K \omega \exp \omega t \dots \dots \dots (4)$$

Sustituyendo 2 en 4

$$\dot{Y}_K = c \left[ P_R P_- \exp \omega t \lambda_{K+1} + P_R (P_+ - P_-) \lambda_K \exp \omega t - \lambda_{K-1} P_R P_+ \exp \omega t \right] + \omega \lambda_K \exp \omega t.$$

$$\ddot{Y}_K = c \left[ Y_{K+1} P_R P_- - Y_{K-1} P_R P_+ \right]$$

Igualmente la 2ª derivada se puede escribir como:

$$\ddot{Y}_K = c^2 \left[ Y_{K+2} (P_R P_-)^2 - 2 P_R^2 P_+ P_- Y_K + Y_{K-2} (P_R P_+)^2 \right]$$

Esta se obtiene tomando en cuenta que:

$$-\dot{\lambda}_{K+1} = V_{K+2} - V_{K+1} \quad ; \quad \dot{\lambda}_{K-1} = V_{K-1} - V_K$$

en donde:  $V_{K-1} = C(P_S - \lambda_{K-2} P_R P_- - \lambda_{K-3} P_R P_+)$

$$V_{K-2} = C(P_S - \lambda_{K-2} P_R P_- - \lambda_{K-3} P_R P_+)$$

En la misma forma se pueden obtener el resto de las derivadas. La enesima derivada se puede escribir como:

$$Y_K^{(n)} = C^n \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m m!}{m! (n-m)!} X^{n-m} Y^m Y_{K+n-2m}$$

Donde:

$$X = P_R P_- \quad ; \quad Y = P_R P_+$$

La solución general para  $Y_K(t)$  puede ser expresada como un desarrollo de Taylor alrededor de  $t = 0$

$$Y_K(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Y_K^{(n)}(0) t^n}{n!}$$

$$\therefore Y_K(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C^n t^n}{n!} \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m m!}{m! (n-m)!} X^{n-m} Y^m Y_{K+n-2m}(0)$$

Esta función se puede escribir con todos los terminos dentro de una doble suma. Para esto los vamos a desarrollar y reescribirlos:

$$\eta=0 \quad \sum_{m=0}^{\infty} X^{-m} y^m \lambda_{k+m}^{(0)} = \begin{matrix} m=0 & & m=1 & & m=2 & & m=3 \end{matrix} \lambda_k$$

$$\eta=1 \quad c\tau \sum_{m=0}^1 \frac{(-1)^m}{m!(1-m)!} X^{1-m} y^m \lambda_{k+1-2m}^{(0)} = c\tau[X \lambda_{k+1}] - c\tau[-y \lambda_{k-1}]$$

$$\eta=2 \quad \frac{(c\tau)^2}{2!} \sum_{m=0}^2 \frac{(-1)^m 2!}{m!(2-m)!} X^{2-m} y^m \lambda_{k+2-2m}^{(0)} = \frac{(c\tau)^2}{2!} [X^2 \lambda_{k+2} - \frac{(c\tau)^2}{2!} [2xy \lambda_k + \frac{(c\tau)^2}{2!} [y^2 \lambda_{k+2}]]$$

$$\eta=3 \quad \frac{(c\tau)^3}{3!} \sum_{m=0}^3 \frac{(-1)^m 3!}{m!(3-m)!} X^{3-m} y^m \lambda_{k+3-2m}^{(0)} = \frac{(c\tau)^3}{3!} [X^3 \lambda_{k+3}] - \frac{(c\tau)^3}{3!} [\frac{3!}{2!} X^2 y \lambda_{k+1} + \frac{(c\tau)^3}{3!} [\frac{3!}{2!} X y^2 \lambda_{k-1} - \frac{(c\tau)^3}{3!} [y^3 \lambda_{k-3}]]$$

$\eta=4$  -----

$\eta=5$  -----

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(c\tau)^n}{n!} \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m m!}{m!(n-m)!} X^{n-m} y^m \lambda_{k+n-2m}^{(0)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(c\tau)^n}{0!(n-0)!} X^n y^0 \lambda_{k+n} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)(c\tau)^n}{1!(n-1)!} X^{n-1} y^1 \lambda_{k+n-2} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^2 (c\tau)^n}{2!(n-2)!} X^{n-2} y^2 \lambda_{k+n-4} + \dots$$



El miembro derecho de 7 se puede escribir como:

$$Y_k(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} \frac{(-1)^m (ct)^n}{m! (n-m)!} X^{n-m} y^m \lambda_{k+n-2m}^{(0)}$$

Esta relación se puede escribir en términos de una función de Bessel del tipo:

$$\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{X^{n+2m}}{2^{n+2m} m! (n-m)!}$$

con solo hacerle algunos arreglos

Sustituiremos  $p = n - 2m$  y arreglamos en la siguiente forma

$$Y_k(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=-m}^{\infty} \frac{(-1)^m (ct)^{p+2m}}{m! (p+m)!} \frac{y^{p+2m}}{y^{p/2}} X^{\frac{p+2m}{2}} X^{p/2} \lambda_{k+p}^{(0)}$$

$$Y_k(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=-m}^{\infty} \frac{(-1)^m (ct\sqrt{xy})^{p+2m}}{m! (p+m)!} \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \lambda_{k+p}^{(0)}$$

Podemos reescribir esta doble suma en la siguiente forma:

$$Y_k(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (ct\sqrt{xy})^{p+2m}}{m! (p+m)!} \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \lambda_{k+p}^{(0)} + \\ + \sum_{p=-1}^{-\infty} \sum_{m=-p}^{\infty} \frac{(-1)^m (ct\sqrt{xy})^{p+2m}}{m! (p+m)!} \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \lambda_{k+p}^{(0)} \dots (8)$$

Usando la definición de función de Bessel se puede escribir 8 en la siguiente forma

$$Y_k(t) = \sum_{p=0}^{\infty} J_p(2ct\sqrt{xy}) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \lambda_{k+p}(0) + \sum_{p=-1}^{-\infty} J_p(2ct\sqrt{xy}) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \lambda_{k+p}(0)$$

donde  $J_p(2ct\sqrt{xy})$  es la función de Bessel de orden  $p$

$$\therefore Y_k(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(2ct\sqrt{xy}) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \lambda_{k+p}(0) \dots \dots \dots (9)$$

La solución general para  $\lambda_k(t)$  la podemos obtener de la ecuación 8 y 9

$$\lambda_k(t) = \exp(ct P_R(P_+ - P_-)) Y_k(t)$$

$$\Rightarrow \lambda_k(t) = \exp[P_R(P_+ - P_-)(t)] \sum_{-\infty}^{\infty} J_p[2ct(xy)^{1/2}] \left[\frac{x}{y}\right]^{p/2} \lambda_{k+p}(0) \dots (10)$$

Esta es la solución para los espacios  $\lambda_k(t)$  asociados con los  $k$ 'ésimos escalones en términos de las probabilidades  $P_R, P_+, P_-$  y de la distribución inicial de espacios en  $t = 0$ ; el término exponencial nos indica que los cambios importantes en la distribución van a ocurrir con el tiempo. El problema ahora es determinar experimentalmente la distribución que tienen los escalones en el instante que hemos llamado  $t = 0$ . Como se podrá observar este instante estará fijado momentos después de que la fuente empezó a e -

mitir escalones que dan origen a la distribución buscada. Para obtener experimentalmente esta distribución es necesario hacer ataques muy debiles, al grado que la evaporación se lleve a cabo en unas cuantas capas atómicas únicamente. La visualización de estos escalones así producidos se pueden llevar a cabo solamente por el metodo de decoración superficial desarrollado por H. Bethge y explicado ampliamente por J. Yacamán.<sup>(21)</sup>

De los resultados obtenidos por Bethge<sup>(22)</sup> al atacar superficies de NaCl en vacío se observa que la distribución inicial de escalones alrededor de una fuente es del tipo  $\lambda_K(0) = cTe = \lambda$  o sea la fuente emite escalones en forma constante figura 4. Es de hacerse notar que Yacamán analizando las figuras de disolución encuentra que las distribuciones iniciales de estas figuras son semejantes a los de ataque termico.

Al llevar a cabo el ataque termico en aire se encuentra que la distribución de escalones dista mucho de ser constante, esto es la densidad de escalones elementales ha sufrido una perturbación que da origen a distribuciones que en ciertas regiones pueden ser aproximadamente descritas por una relación del tipo  $\lambda_K(0) = \lambda(1 \pm A)$  figura 5 donde "A" es una cte. Estos dos tipos de distribución descritos anteriormente son los encontrados tipicamente en las super-



fig. 4

Aspecto de la distribución de escalones superficies atacadas térmicamente en vacío. Observese que es del Tipo  $\lambda_k = \text{cte.}$

ficios atacados termicamente en vacío y aire.

La función  $\lambda_K(t) = \lambda(1 + A \cos nK) \dots (11)$  nos describe ambas distribuciones con solo darle valores a el parametro  $n$ , así si  $n = \frac{\pi}{2K}$  obtenemos la distribución  $\lambda_K(t) = cte$ .

y si  $n = \pi$  obtenemos la distribución  $\lambda_K(t) = \lambda(1 \pm A)$   
 $K$  se refiere a el número del escalón. Es conveniente utilizar esta función (11) para sustituirla en (10) pues obtenemos mayor generalidad en nuestra solución.

Entonces:

$$\lambda_{K+p}(t) = \lambda(1 + A \cos n(K+p))$$

Sustituyendo en (10):

$$\lambda_K(t) = \exp(-\omega t) \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(2ct\sqrt{xy}) \left[\frac{x}{y}\right]^{p/2} \left[ \lambda(1 + A \cos n(K+p)) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{De donde: } \lambda_K(t) &= \underbrace{\lambda}_{1^{\circ}} \exp(-\omega t) \left[ \underbrace{\sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2}}_{2^{\circ}} + A \cos nK \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \cos np - \right. \\ &\quad \left. - A \sin nK \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \sin np \right] \dots \dots (12) \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{3^{\circ} \text{ Término.}} \end{aligned}$$

$$\text{En donde } z = (2ct\sqrt{xy})$$

Los tres terminos de esta ecuación puede ser simplificados considerablemente utilizando la función generatriz de función

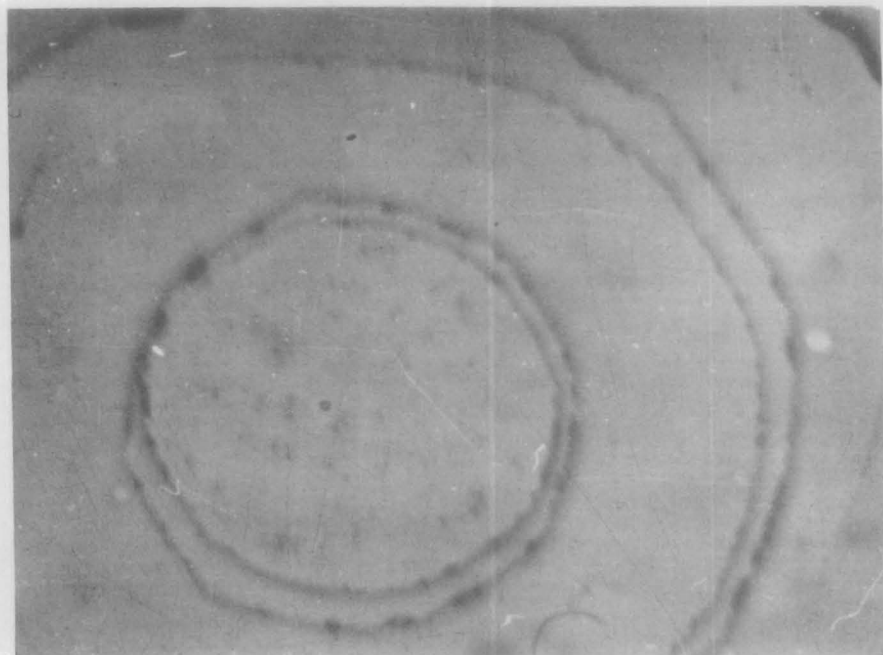


fig. 5

Distribución de escalones obtenida en superficies de NaCl atacados térmicamente en aire durante 10 minutos a 685°C. Observe que la distribución es del Tipo  $\lambda_k = \lambda (1 \pm A)$ ; A = cte.

Bessel

$$\exp\left[\frac{z}{2}\left(t - \frac{1}{t}\right)\right] = \sum_{p=-\infty}^{\infty} t^p J_p(z)$$

El primer termino:

$$\begin{aligned} &= \lambda \exp(-wt) \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} = \lambda \exp(-wt) \exp\left[ct\sqrt{xy}\left[\left(\frac{x}{y}\right)^{1/2} - \left(\frac{y}{x}\right)^{1/2}\right]\right] \\ &= \lambda \exp\left[P_R(P_+ - P_-)ct\right] \exp\left[ctP_R(P_- - P_+)\right] \\ &= \lambda \dots \dots (13) \end{aligned}$$

El segundo termino:

$$= \lambda \exp[-wt] \times A \cos n\kappa \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \cos np.$$

El coseno lo podemos escribir en forma de exponenciales, quedandonos la suma en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} &\sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left(\frac{x}{y}\right)^{p/2} \left(\frac{e^{inp} + e^{-inp}}{2}\right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left[\left(\frac{x}{y}\right)^{1/2} e^{in}\right]^p + \frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{\infty} J_p(z) \left[\left(\frac{x}{y}\right)^{1/2} e^{-in}\right]^p \end{aligned}$$

Para este caso:

$$z = \left[ \left( \frac{x}{y} \right)^{1/2} e^{t i n} \right]$$

Utilizando la función generatriz de funciones Bessel

$$\lambda_{\kappa}(t)_{2^{\text{º Terminado}}} = \lambda \exp[-\omega t] \frac{A}{2} \cos \kappa \exp\{t(\chi e^{-in} - y e^{in})\} \\ + \lambda \exp[-\omega t] \frac{A}{2} \cos n \kappa \exp\{t(\chi e^{-in} - y e^{in})\}$$

Escribiendo las exponenciales en terminos de senos y cosenos:

$$\lambda_{\kappa}(t)_{2^{\text{º}}} = \frac{A\lambda}{2} \exp(-\omega t) \cos n \kappa \left\{ \exp[t\chi(\cos n + i \operatorname{sen} n)] - \right. \\ \left. - y [t(\cos n - i \operatorname{sen} n)] + \exp[\kappa t(\cos n - i \operatorname{sen} n) - \kappa t y (\cos n + i \operatorname{sen} n)] \right\}$$

Por comodidad llamaremos:

$$R_1 = A \lambda \exp(-\omega t) \cos n \kappa$$

Reagrupando terminos:

$$\lambda_{\kappa}(t)_{2^{\text{º}}} = \frac{R_1}{2} \left\{ \exp[t(\chi - y) \cos n + i t(\chi + y) \operatorname{sen} n] + \right. \\ \left. \exp[t(\chi - y) \cos n - i t(\chi + y) \operatorname{sen} n] \right\}$$



$$= \frac{R_1}{2} \left\{ e^{c\tau(x-y)\cos n} e^{ic\tau(x+y)\text{sen}n} + e^{c\tau(x-y)\cos n} e^{-ic\tau(x+y)\text{sen}n} \right\}$$

$$= R_1 e^{c\tau(x-y)\cos n} \left[ \frac{e^{ic\tau(\text{sen}n)(x+y)} + e^{-ic\tau(x+y)\text{sen}n}}{2} \right]$$

$$\lambda_k(t)_{2o} = R_1 e^{c\tau(x-y)\cos n} \cos[c\tau(x+y)\text{sen}n] \dots (14)$$

Siguiendo el mismo procedimiento con el 3er. termino se llega a:

$$\lambda_k(t) = R_2 e^{c\tau(x-y)\cos n} \text{sen}[c\tau(x+y)\text{sen}n] \dots (15)$$

En donde  $R_2 = \lambda A e^{-\omega t} \text{sen} nk$

La ecuación 12, se puede escribir utilizando 13, 14 y 15 como:

$$\lambda_k(t) = \lambda (1 + A e^{-\omega t} e^{c\tau(x-y)\cos n} [\cos nk \cos(m) + \text{sen} nk \text{sen} m]) \dots (16)$$

En donde:

$$m = c\tau(x+y)\text{sen}(n)$$

$$\text{Como: } x = P_R P_- \quad ; \quad y = P_R P_+ \quad ; \quad w = c P_R (P_- - P_+)$$

$$\Rightarrow \lambda_K(t) = \lambda \left( 1 + A \left\{ e^{(t(P_+ - P_-) P_R (1 - \cos \eta))} \cos(\eta K + (t(P_R(P_+ - P_-))) \sin \eta) \right\} \right)$$

--- (17) ---

En los siguientes pasos se va a estudiar la evolución de las distancias  $\lambda_K$  con el tiempo según sean los valores de  $\eta$ ,  $P_R$ ,  $P_+$  y  $P_-$ .

En primer lugar estudiaremos el caso en que la distribución inicial del tipo  $\lambda_K(0) = \lambda$ , este caso lo obtenemos cuando  $\eta = \pi/2K$ , sustituyendo este valor en 17 se obtiene.

$$\lambda_K(t) = \lambda \left( 1 + A e^{(t(P_+ - P_-) P_R (1 - \cos \pi/2K))} \cos \left[ \frac{\pi}{2} + \eta \right] \right)$$

Esta ecuación nos dice como va a evolucionar la distancia  $\lambda_K$  entre escalones cuando la fuente emite escalones en forma cte. que experimentalmente se ha observado que es <sup>el</sup> caso del vacío. En este caso  $P_R$  sera cero ya que establecimos que la magnitud de  $P_R$  dependia proporcionalmente de la presión.

La expresión para  $\lambda_K(t)$  entonces queda:

$$\lambda_K(t) = \lambda = cte.$$

Esto es la distancia  $\lambda_K$  se mantendrá constante y por lo tanto no habrá alcance de escalones, que da como resultado una superficie "lisa" con figuras de corrosión térmica de forma piramidal. Experimentalmente Torres y Alvarez<sup>(18)</sup> confirmaron este resultado.

La siguiente distribución a estudios es la que se obtiene cuando el ataque térmico se lleva a cabo en aire, como se dijo anteriormente esta distribución se logra cuando  $\eta = \pi$

Por lo tanto 17 nos queda en la forma:

$$\lambda_K(t) = \lambda (1 + A e^{2ct P_R (P_+ - P_-)} \cos(\pi K + ct P_R (P_+ + P_-) \text{sen } \eta \pi))$$

$$\lambda_K(t) = \lambda (1 + A e^{2ct P_R (P_+ - P_-)} \cos \pi K)$$

$P_R$  es diferente de cero ya que estamos tratando el caso del ataque térmico en aire y además si las condiciones externas son constantes podemos considerar a  $P_R$  como constante. En esta situación podemos tener 3 casos conforme a los valores de  $P_+$  y  $P_-$

a)  $P_+ > P_-$ , en esta situación tenemos una exponencial creciente modulada por un coseno, el resultado neto es que los espacios entre escalones asociados con valores de  $k$  pares crecen exponencialmente con el tiempo mientras que los asociados con valores impares decrecen en la misma forma. Este tipo de movimiento nos lleva a el alcance de escalones adyacentes, dando por resultado un escalón de altura doble en el tiempo

$$\Delta\lambda = \lambda(1 + A e^{2c\tau_c P_R (P_+ - P_-)})$$

$$\Rightarrow \tau_c = \frac{\ln A}{2c P_R (P_+ - P_-)}$$

La concentración de moléculas alrededor de un escalón de altura doble es mayor que en uno de altura unitaria así que la cantidad de moléculas que se unen a el es mayor, produciendole una disminución mayor en su velocidad dando oportunidad a que algunos escalones monoatómicos lo alcancen produciendo así un frente de evaporación.

b)  $P_+ = P_-$  no existe cambio en la distribución inicial de espacios.

c)  $P_+ < P_-$  Este caso nos da como resultado una distribución uniforme de escalones separados una distancia  $\lambda = c\tau_c$ .

Este último caso no se observa experimentalmente, esto quiere decir que el área situada al lado izquierdo del escalón no es tan importante en la evaporación como el área del lado derecho del escalón. Esto da como resultado que  $P_+$  siempre es mayor que  $P_-$ .

## D I S C U S I O N

En lo expuesto en la parte anterior, se ha tratado de ilustrar un mecanismo que nos describa los cambios morfológicos que pueden ocurrir en un sistema formado por escalones microscópicos. Uno de los rasgos mas importantes de este mecanismo, es la gran influencia que tiene  $P_R$ , en el desarrollo de escalones macroscópicos. De su valor cero o diferente de cero se seguira; que exista efecto de crecimiento en los escalones monoatómicos, que unido al efecto de evaporación, provocará que la velocidad de los escalones en la dirección del movimiento sea diferente en cada escalón; esto trae como consecuencia una variación en la densidad de escalones. Como el valor de  $P_R$  depende directamente de la presión, se puede pensar que la presión, tiene efectos perturbativos en esta densidad.

Los tipos de distribución presentados aquí, son los tipos dominantes encontrados en las observaciones experimentales. En las superficies atacadas térmicamente en aire, fue en donde mayor diversidad de distribuciones se encontraron, pero el ejemplo de distribución escogido en el presente trabajo era el dominante, aún dentro de otras distribuciones se podía observar que en ciertas regiones existía este tipo de distribución. Esto puede dar como resultado un desarrollo local de un escalón de altura doble FIG. (6)

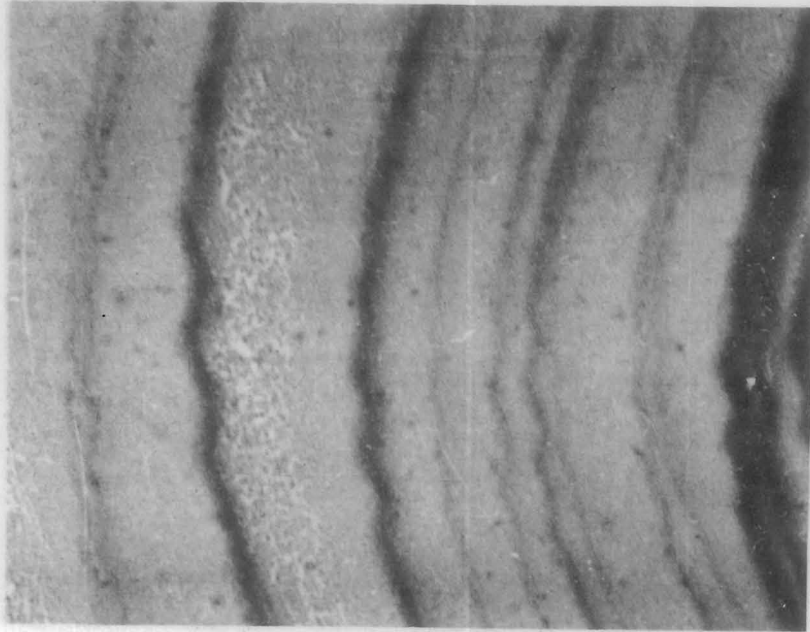


fig. 6

Formación de escalones macroscópicos cerca y lejos de la fuente. Observese la existencia de escalones de menor altura entre los de mayor altura.

Aunque la teoría presentada aquí solo nos predice la formación de escalones con altura doble, es suficiente para explicar la formación de escalones con alturas decenas de veces mayor, ya que la menor velocidad del escalón de altura atómica que le precede, provocará colisiones entre los escalones de altura monoatómica y el de altura doble, engrosando el escalón de altura doble.

En resumen un escalón de altura doble servirá como núcleo para la formación de escalones de altura mayor.

Las ideas expuestas en la segunda parte explicarían el he-

cho encontrado por muchos autores (20) (6) referente a el decremento de la velocidad del escalón según se vaya incrementando la altura, ya que la probabilidad de capturar de un escalón, aumenta con su espesor provocando que la velocidad resultante (de los efectos combinados de evaporación y crecimiento) en la dirección del movimiento sea menor que la de un escalón monoatómico que tiene características de captura menores.

Aunque el modelo esta hecho para la evaporación, las ideas de este, pueden ser aplicados al caso del crecimiento con solo hacer unas analogías y cambios en el signo de las ecuaciones para las  $V$ . En el caso de crecimiento a partir de la solución se podría pensar que existe efecto de disolución y crecimiento, esto originara cambios en las velocidades de los escalones, provocando la formación de escalones macroscópicos, en esta forma podíamos explicar los resultados de Amelincks acerca de que solo para ciertos valores de la concentración de la solución había formación de escalones macroscópicos, en opinion del autor estos valores, bien podrían ser tales que, permiten que existan efectos de disolución y crecimiento.

En el caso de crecimiento a partir del fundente habra efectos de fusión y crecimiento. La teoria presentada difiere de las anteriores principalmente en que en esta se culpa a los efectos combinados de evaporación y crecimiento (disolución y crecimiento;



fusión y crecimiento) de la formación de escalones macroscópicos. Es decir no se niega que las impurezas y otros mecanismos propuestos tengan influencia, sino solamente se le da el papel principal a el mecanismo tratado aquí basado en los resultados experimentales.

1. Amelickx, W. Bontik, Phil Mag. 2-1264 (1957)
2. Cabrera, J. Chem. Phys. 21 1111 (1953)
3. Chernov, Soviet Phys., Crystallography 5; 423 (1960)
4. H. E. Buckley Crystal Growth; Wiley, New York (1951)
5. N. Cabrera and D. S. Vermileyea, Growth and Perfection of Crystals (report of International Conference on Crystal Growth) Wiley, New York (1958)
6. Chernov - Soviet Phys. Usp. 4; 116 (1961) Pag. 126
7. Frank Ref. 5; Pag. 411
8. Cabrera Vermileyea Ref. 4; Pag. 393
9. M. J. Lighthill and G. B. Whitham Proc. Roy. Soc. (London) A 229, 281, (1953)
10. C. F. Baumand and B. Chalmers Can J. Phys. 33; 196 (1955)
11. Cabrera Proceedings of the Fourth Internacional Symp. React. Solids; Amsterdan (1960)
12. Chernov Ref. 6; Pag. 117
13. Lemmlen and Du Rova, Soviet Phys. Crystallography 2; 426 (1959)
14. Torres y Yacaman, Investigación experimental sobre el movimiento de los frentes de evaporación y de disolución (sin publicar)
15. Chernov, Ref. 6; Pag. 144
16. A. Martynov; S. P. Bakanov, Soviet Phys Usp. 4; 143 (1961)
17. V. R. Hower, Proc. Phys. Soc. (London) 74; 616 (1959)
18. Torres, Alvarez, Reyes; Acta Crystallographica (en prensa)
19. R. L. Schwoebel, J. of Applied Phys. 37; 3682 (1966)
20. C. W. Bunn, and H. Emmetl, Discussions Faraday, Soc. 5; 119 (1949)

21. M. J. Yacaman, Tesis Profesional; U.N.A.M., 1968
22. H. Bethge, Proceedings of an International Conference  
on Crystal Growth, Boston 1966; Pag. 623