

Tesis de Posgrado

Distribución de las dislocaciones en monocristales de halogenuros alcalinos crecidos bajo condiciones controladas

Krasnopolsky de Grinberg, Dora María

1964

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

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

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

Cita tipo APA:

Krasnopolsky de Grinberg, Dora María. (1964). Distribución de las dislocaciones en monocristales de halogenuros alcalinos crecidos bajo condiciones controladas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1221_KrasnopolskydeGrinberg.pdf

Cita tipo Chicago:

Krasnopolsky de Grinberg, Dora María. "Distribución de las dislocaciones en monocristales de halogenuros alcalinos crecidos bajo condiciones controladas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1221_KrasnopolskydeGrinberg.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

T I T U L O

Distribución de las dislocaciones en monocristales de haloge-
nuros alcalinos crecidos bajo condiciones controladas.

A U T O R

Dora María Krasnopolsky de Grinberg

Tesis presentada para optar al título de

Doctor en Química, Orientación Fisicoquímica

TESIS 1221

- 1 9 6 4 -

1031

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

RESUMEN

Contribución de las dislocaciones a la deformación de los metales
alcalinos sometidos bajo condiciones de alta temperatura.

Autor:
Dora María Krasnopol'sky de Estenberg

Presentada para optar al título de
Doctor en Química, Orientación Metalurgia

En la presente tesis se analizan las condiciones de crecimiento de monocristales de halogenuros alcalinos, de estructura tipo $ClNa$, la que está formada por dos estructuras cúbicas simples interpenetradas.

Para ello se desarrollaron las técnicas de Kyropoulos con semilla fija y semilla rotatoria. Los dispositivos y resultados constituyen la parte A de la presente tesis.

El papel desempeñado por el tamaño de la semilla, el gradiente térmico impuesto y la velocidad de crecimiento son analizados desde el punto de vista termodinámico encontrándose una expresión que vincula dichas variables del crecimiento y que describe bastante bien los resultados experimentales.

La expresión encontrada, basada de consideraciones de transferencia del calor liberada en la interfase por solidificación es del tipo

$$v = \frac{c}{k} \frac{(T_f - T)}{L} \sqrt{\frac{A}{LS}}$$

donde v es la velocidad de crecimiento dada por un factor geométrico en donde figuran el área y la altura tanto de la semilla como del cristal, un factor termodinámico que engloba el calor latente de solidificación, el coeficiente de conductividad térmica y la densidad, y un factor de temperatura que resulta de la diferencia entre la temperatura del líquido y la temperatura de fusión de la semilla.

Un hecho largamente observado pero nunca analizado, está presentado en el último punto de la parte A. Los cristales crecidos tanto con semilla rotatoria como con semilla fija presentan estrias horizontales paralelas a la interfase. Se midió su espaciado y se encontró una dependencia lineal de éste con la velocidad de crecimiento, al mantener el gradiente térmico constante.

Así se obtuvieron sendas rectas para cada uno de los materiales empleados, presentando éstas distintas pendientes. La relación entre las tangentes de dichas rectas es igual a la relación de los factores termodinámicos de cada sustancia, que figuran en la fórmula anterior, con un error menor al 10%.

Un mecanismo es sugerido para explicar la presencia de estrias. Este se basa en el efecto de las impurezas, las que producirían un crecimiento discontinuo.

La parte B de esta tesis está dedicada a estudiar la perfección de los cristales resultantes, por métodos de ataque químico. Los reactivos químicos empleados son analizados desde el punto de vista de sus constituyentes. Estos reactivos, capaces de revelar dislocaciones nos permitieron analizar el tamaño de la subestructura y la densidad de las dislocaciones.

El parágrafo 3.4 fué dedicado al análisis de la subestructura en cristales de ClK

precidos y cristal completo. Se estudia el efecto de la velocidad de crecimiento sobre la subestructura y el efecto de la distribución de impurezas en el tamaño y estabilidad de la estructura de mosaico. Tres zonas de distinto tamaño de subgrano aparecen que coinciden bien con las zonas de distinta concentración de impurezas tratadas teóricamente por Landau (34). En 3.4.3 se sugieren los mecanismos que pueden dar origen a estas subestructuras.

Esta tesis consta también de una introducción en donde se presentan los principales conceptos y definiciones, los que luego son usados a lo largo de la tesis y dos apéndices. El apéndice 1 está dedicado a presentar los efectos de la velocidad de crecimiento sobre la orientación cristalina en monocristales de Cd creados por la técnica de Wilman. El apéndice 2 es una rápida introducción a la teoría de las dislocaciones en sus aspectos geométricos y mecánicos, los principales aspectos que forman el esqueleto de la teoría.

Un índice temático y algunas fotografías acompañan a la tesis.

K. de la Cruz

1	- INTRODUCCION	Pág. 1
1.1	- MONO Y POLICRISTALES	Pág. 3
1.2	- PROPIEDADES SENSIBLES A LA ESTRUCTURA	Pág. 4
1.3	- DEFECTOS EN CRISTALES	Pág. 5

PARTE A. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES

2	- TECNICAS DE CRECIMIENTO A PARTIR DEL FUNDIDO	Pág. 7
2.1	- METODO DE STÖBER	Pág. 7
2.2	- METODO DE BRIDGMAN	Pág. 8
2.3	- METODO DE KYROPOULOS	Pág. 9
2.3.1	CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE CLNA CON SEMILLA FIJA	Pág.11
2.3.1.1	ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL CRECIMIENTO	Pág.15
2.3.2	METODO DE KYROPOULOS CON SEMILLA GIRATORIA	Pág.19
2.3.2.1	ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE CRECIMIENTO	Pág.21
2.3.2.2	ESTUDIO DE LAS ESTRIAS LATERALES	Pág.21

PARTE B. PERFECCION CRISTALINA

3.1	- MECANISMOS DE GENERACION DE DISLOCACIONES	Pág.27
3.1.1	PROPAGACION DE DISLOCACIONES, EN EL CRISTAL QUE CRECE, PROVENIENTES DE LA SEMILLA	Pág.27

3.1.2	- TENSIONES DE CORTE PRODUCIDAS POR TENSIONES TERMICAS O TENSIONES MECANICAS.	Pág. 27
3.1.3	- TENSIONES DE CORTE RESULTADO DE CAMBIOS BRUSCOS DE COMPOSICION, ACOMPAÑADOS POR CAMBIOS DE LOS PARAMETROS DE LA RED	Pág. 29
3.1.4	- CRECIMIENTO DENDRITICO	Pág. 29
3.1.5	- MECANISMO DE COLAPSO DE DISCOS DE VACANCIAS	Pág. 29
3.2	- REVELACION DE DISLOCACIONES POR ATAQUE QUIMICO	Pág. 31
3.2.1	- CARACTERISTICAS DE LOS REACTIVOS DE ATAQUE	Pág. 33
3.2.2.	- TECNICA EMPLEADA	Pág. 37
3.2.3.	- REACTIVOS DE ATAQUE PARA CLNA	Pág. 39
3.2.4	- REACTIVOS DE ATAQUE DE CLK	Pág. 42
3.3	- MEDIDAS DE LA DENSIDAD DE DISLOCACIONES	Pág. 43
3.4	- ESTRUCTURA DE MOSAICO	Pág. 44
3.4.2.	- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	Pág. 50
3.4.3	- MECANISMOS SUGERIDOS	Pág. 51

APENDICES

APENDICE 1 - NUEVAS OBSERVACIONES EN EL CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE Cd. POR EL METODO DE BRIDGE MAN	Pág. 56
APENDICE 2 - DISLOCACIONES	Pág. 60
AGRADECIMIENTOS	Pág. 68
INDICE DE FOTOGRAFIAS	Pág. 69
BIBLIOGRAFIA	Pág. 73

1. INTRODUCCION

La Física del Estado Sólido estudia las propiedades físicas de cristales.

Todas aquellas propiedades insensibles a la estructura pueden ser estudiadas en muestras policristalinas que es la forma como en general, se encuentran las sustancias en la naturaleza o como se las obtiene en el laboratorio cuando no se presta atención especial en crecer los cristales.

Cada vez es más frecuente encontrar en la bibliografía que propiedades consideradas habitualmente insensibles a la estructura dependen del tamaño de grano de la muestra. Un ejemplo de ello es el punto de fluencia.

Desde luego todas las propiedades sensibles a la estructura deben ser estudiadas sobre monocristales, y es indispensable crecerlos con un alto grado de perfección, en el sentido de disminuir o limitar el número de dislocaciones presentes.

Las dislocaciones (1), (2), (3), producen por su estructura misma, una distorsión del enrejado cristalino en su entorno la que les confiere un campo de tensiones asociado. Además hay una no saturación de las valencias de los iones que constituyen el centro de la dislocación y en el caso de los cristales iónicos, cargas eléctricas. Esta última puede ser modificada localmente por aporte de átomos intersticiales o vacancias, mientras que el campo de tensiones asociado es capaz de distribuir, en forma de compensarlo, átomos intersticiales que por su tamaño o asimetría distorsionen la red. (Apéndice 1).

Vemos así que las dislocaciones no sólo modifican las propiedades de los cristales por falsear la periodicidad sino también porque pueden actuar como condensadores de impurezas (átomos intersticiales) y modificar la concen -

tracción local de ellas.

Todos estos factores pueden verse aumentados cuando las dislocaciones están distribuidas en sub-límites de granos (4).

Además los límites de subgranos pueden interactuar con las dislocaciones individuales deteniéndolas en su movimiento, haciéndolas cambiar de plano de deslizamiento y aún absorbiéndolas.

Es un hecho bastante conocido que el movimiento de los límites y sublímites durante un recocido de las muestras, es capaz de dejar la matriz cristalina más perfecta y aún más pura.

De las teorías de crecimiento cristalino (5), (6), se ve que todas ellas están encaminadas a explicar el crecimiento en fase vapor, y algunas de ellas, las teorías cinemáticas, están destinadas a explicar algunos efectos que tienen las impurezas sobre el crecimiento a partir de solución pero poco o nada nos dicen de la generación de defectos a partir del fundido (5), (6).

Las técnicas de crecimiento de cristales a partir del fundido (5), aunque extensamente empleadas no tienen una teoría que explique sus mecanismos. En algunos casos, desafortunados todos ellos, se ha intentado extender las teorías anteriores a este tipo de crecimiento. Su escaso éxito se debe fundamentalmente al hecho de que no tienen en cuenta el medio en el que el cristal crece.

Por otro lado, falta un estudio sistemático de los parámetros que entran en juego en el crecimiento, para elaborar la teoría correspondiente.

Algunos estudios aislados han sido realizados para explicar la generación de dislocaciones en cristales crecidos del fundido y algunas ideas promotoras se han enunciado (7), (8). Falta sin embargo la teoría general del creci-

miento, de donde surgirá la teoría de defectos como un todo orgánico.

No es nuestro objeto hacer dicha teoría sino presentar algunos resultados experimentales e hipótesis que creemos pueden contribuir a su formulación.

1. 1. MONO Y POLICRISTALES

Se llama **monocristal** a todo agregado de átomos, iones o moléculas cuyos nodos reticulares están definidos por una expresión del tipo:

$$r = ax_1 + bx_2 + cx_3 \quad (1)$$

donde x_1 , x_2 y x_3 son los vectores unitarios o de base y las constantes a , b y c son números naturales llamados parámetros.

Así los vectores de base del enrejado cristalino se mantienen paralelos a sí mismos en toda la extensión del monocristal. Es entonces posible encontrar un camino entre dos puntos cualesquiera tal que no se cruce ninguna superficie en la cual la dirección cambie bruscamente.

Desde el punto de vista de la nucleación un **monocristal** está definido como un volumen de sólido que se originó en un solo núcleo (9).

Se define como **policristal** a todo conglomerado compacto de monocristales. A cada monocristal integrante de un policristal se lo llama grano.

Al pasar de un grano a otro los vectores de base sufren una rotación, que en general sobrepasa los 5° .

La superficie de contacto de dos granos vecinos recibe el nombre de **limite de grano**. Cuando la desorientación entre dos enrejados cristalinos no excede de 4° ó 5° , cada uno de ellos es llamado **subgrano** y la superficie que

los limita, **sublímite o límite de subgrano** (10)

El conjunto de sublímites que contiene un monocristal y que se distribuye en su interior como celdas de un panal de abejas es llamado habitualmente **subestructura**. Aun hoy día se sigue dando el nombre de estructura de mosaico a esta subestructura (11).

Los límites de grano y subgrano son zonas de desacomodación del enrejado y en consecuencia son responsables de una serie de propiedades de los sólidos y su presencia puede aun alterar otras.

Estas propiedades que pueden ser modificadas por la desalineación del enrejado cristalino reciben el nombre de propiedades sensibles a la estructura, mientras que hay otras que son insensibles a ella.

1. 2. PROPIEDADES SENSIBLES A LA ESTRUCTURA

En este grupo de propiedades podemos considerar, entre otras, el comportamiento de los metales y otros cristales bajo efecto de tensiones exteriores, los fenómenos de crecimiento cristalino y recristalización, difusión, comportamiento dieléctrico y óptico de cristales aisladores, fotoconductividad, luminiscencia. Mismo, la resonancia magnética nuclear es modificada por la presencia de dislocaciones ya que éstas producen desviaciones de la simetría y en consecuencia gradientes de campo electrostático locales (12).

La dispersión de rayos X es desde hace mucho (11) atribuida a subestructura y se conoce que las imperfecciones son capaces de modificar, en materiales ferromagnéticos, la permeabilidad, la fuerza coercitiva y las pérdidas por histéresis. (13)

1. 3. DEFECTOS EN CRISTALES

Los monocristales, manteniendo aún la característica de tales, están afectados por una cantidad de defectos reticulares (14). Dichos defectos pueden ser agrupados en:

1) Defectos tridimensionales

Dentro de este grupo están comprendidas las burbujas gaseosas, agujeros y precipitados de una segunda fase, que puede poseer composición distinta o ser simplemente una modificación alotrópica de la primera.

Los cristales con este tipo de defectos siguen cumpliendo la definición (1) pero presentan singularidades en su interior para las cuales no se cumple dicha expresión.

2) Defectos superficiales o bidimensionales

Aquí están agrupados los sublímites de granos y la superficie exterior de un cristal.

3) Defectos lineales o unidimensionales

Comprenden las dislocaciones o agrupamiento de defectos puntuales como "crowdions", los que consisten en átomos intersticiales distribuidos según una dirección cristalina.

4) Defectos puntuales

Las vacancias, las intersticialidades, los centros de color y las combinaciones de ellos constituyen este grupo.

De todos los defectos que puede presentar un cristal, los del grupo 1 son fácilmente eliminables siempre que se usen drogas puras y se tomen precauciones primarias durante el crecimiento como sería no recalentar el fundido, evitar vibraciones, descartar crecimientos muy rápidos y refrigeraciones muy intensas.

Los defectos del grupo 3 y sus ordenamientos particulares, comprendidos en el 2, requieren cuidados especiales del crecimiento para hacer mínima sus densidades.

Es objeto de esta tesis exponer los estudios realizados sobre la influencia de la modificación de los parámetros que intervienen durante el crecimiento sobre la perfección del cristal resultante.

Mediremos la perfección cristalina por la densidad de líneas de dislocaciones y por el tamaño de la subestructura cristalina, ya que son estos defectos los que más afectan las propiedades físicas.

PARTE A. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES

2. TECNICAS DE CRECIMIENTO A PARTIR DEL FUNDIDO

Estas técnicas se basan en fundir el material a cristalizar y establecer un gradiente térmico sobre la masa fundida la que comenzará a solidificarse en forma gradual.

Método de Stöber

Es posiblemente el más sencillo y fundamentalmente aplicable a cristales que poseen un eje cristalográfico único (trigonal, tetragonal, hexagonal) a lo largo del cual la transmisión de calor se hace preferencialmente. El dispositivo empleado se muestra en la Foto 1.

En él, el receptáculo S que contiene el fundido es semiesférico. Este crisol es colocado en un recinto relleno de material T que posea el mismo coeficiente de conducción térmica que el material a fundir. Por encima y por debajo de este conjunto se colocan dos placas calefactoras (O y U). La temperatura en O es bastante superior al punto de fusión mientras que en U es solo algunos grados por encima de ella.

Bien alineadas las distintas partes del sistema, las isoterms a través del fundido serán planos paralelos a O y U. Luego se va disminuyendo la temperatura de U lentamente. Esto hará que se nucleee en el fondo del crisol un cristal que, a medida que baja la temperatura, se va extendiendo hacia arriba.

Se encontró que los cristales crecen colocando su eje de máxima

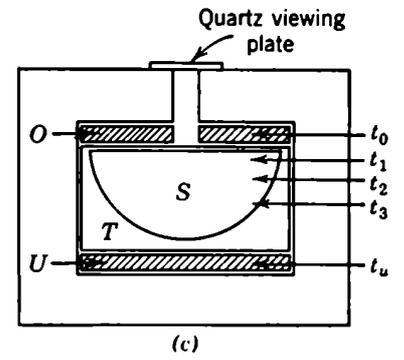
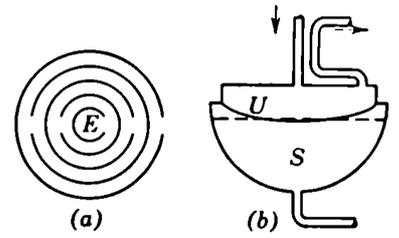


Foto 1

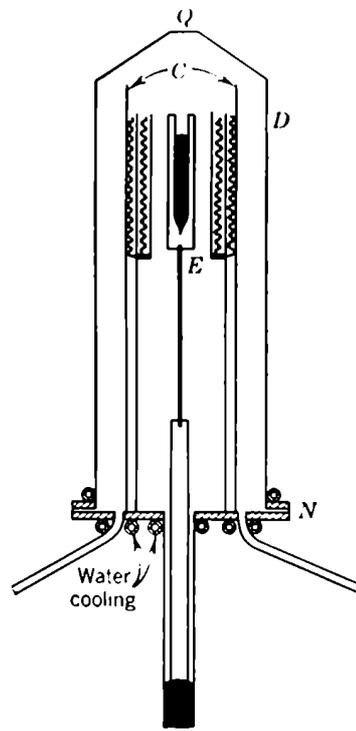


Foto 2

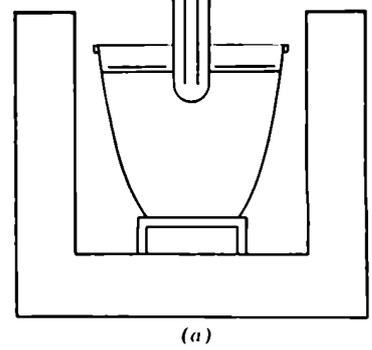
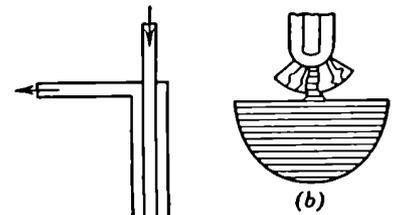


Foto 3

transferencia de calor paralelo al gradiente térmico.

Esta técnica no puede ser empleada para aquellos materiales que tienen un punto de ebullición muy próximo al de fusión, ni para sustancias que se impurifiquen en contacto con el crisol.

2.2. METODO DE BRIDGMAN

Englobaremos bajo este nombre todas aquellas técnicas para las cuales el principio fundamental consiste en desplazar el material a cristalizar a través de un gradiente térmico muy pronunciado.

Esto se consigue ya sea teniendo dos zonas en el horno diferentemente calefaccionadas, Foto 2, a través de la cual se hace viajar el crisol E de la zona caliente a la zona fría o desplazando la zona calefactora a lo largo del crisol. Este acaba en una punta cónica para asegurar la formación de un núcleo único.

La velocidad de pasaje para la cual el material se deposita como monocristal tiene valores fijos para un gradiente determinado y para cada sustancia. A velocidades muy altas solo se podrán obtener policristales de tamaño de grano grande. A medida que se disminuye la velocidad de pasaje se producirán tricristales, bicristales, bicristales gemelos y monocristales (15) (Ver Apéndice 2)

En estas técnicas se puede sembrar el fundido colocando un pequeño cristal en el vértice donde comienza la solidificación o bien, regular la velocidad de crecimiento (la que está condicionada por la velocidad de pasaje del molde a través del gradiente térmico) lo que da una nucleación espontánea.

En condiciones de nucleación espontánea, la orientación del cristal que crece es función de la velocidad de crecimiento, y del material que constituye el molde (15).

Para algunos fines, en particular los nuestros, los cristales crecidos por esta técnica presentan el inconveniente que para algunas orientaciones, resulta difícil separarlo del molde ya sea porque se adhiere a la superficie del molde, de donde resulta difícil sacarlos sin deformarlo o porque crecen ya tensionados por tener un coeficiente de dilatación distinto que él.

Un material altamente contaminable tampoco puede ser crecido por esta técnica.

2. 3. METODO DE KYROPOULOS

Con este nombre englobaremos todas aquellas técnicas en las cuales se crece un monocristal por medio de una semilla refrigerada que se pone en contacto con el fundido y luego que ha comenzado a crecer a expensas del fundido, se la retira lentamente (Foto 3).

En esta técnica el material a crecer se pone en un crisol que se halla en el interior de un horno vertical. Según las necesidades impuestas por el material que crece, este horno podrá ser vacío, o cerrado en forma tal que una atmósfera controlada pueda ser establecida.

El método de Kyropoulos presenta varias ventajas, a saber:

- 1) el hecho de sembrar en el fundido nos permite obtener cristales de orientación prefijada.

- 2) ya que el operador puede observar la puesta en contacto de la semilla con el fundido, puede asegurar que la siembra ha sido correcta.
- 3) uno puede conocer el contenido de dislocaciones presentes en la semilla, y así estudiar como afectan ellas en las dislocaciones con que crece el cristal.
- 4) el calor desarrollado en la interfase se elimina por la semilla; se puede entonces estudiar si existe un tamaño crítico compatible con las condiciones de crecimiento.
- 5) dado que se puede interrumpir el crecimiento en cualquier momento, puede estudiarse la forma de la interfase.
- 6) se puede seguir visualmente el crecimiento del cristal y así interrumpirlo si éste es malo o ha ocurrido alguna perturbación del crecimiento, lo que ahorra mucho tiempo.
- 7) se puede modificar la velocidad de crecimiento con solo variar la velocidad de tiraje o el gradiente térmico impuesto.
- 8) los cristales no crecen deformados por la acción de las paredes del molde como sucede en algunos casos en el método de Bridgman.
- 9) el único requisito es que el crisol no sea contaminante. Su forma y conductividad térmica son indiferentes.

Las desventajas de este método son:

- 1) como no se puede introducir un termopar en el fundido ni en la semilla sin producir nucleación espurfa y la creación de de

fectos en el cristal, no es posible medir el gradiente térmico real del crecimiento sino únicamente un valor relativo de él.

- 2) ya que el ClNa es un mal conductor térmico hay una situación de compromiso entre el tamaño de la semilla y del cristal a crecer.
- 3) como se crece al aire para que sea sencilla la observación de la siembra hay desprendimiento de vapores que además de ser naturalmente tóxicos son altamente corrosivos si la humedad ambiente es elevada.

Pesadas las ventajas e inconvenientes se prefirió el método de Kyropoulos sobre cualquier otro, para estudiar el efecto de los distintos factores en la perfección cristalina de monocristales de halogenuros alcalinos.

2.3.1. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE ClNa CON SEMILLA

FIJA.

Por medio de esta técnica se crecieron cristales de cloruro de sodio. La materia prima provenía de la firma Merck de Alemania y su análisis se da a continuación:

material insoluble	0.005	%
alcalis libres (como NaOH)	0.0025	%
ácidos libres (como ClH)	0.0023	%
sulfato	0.002	%
fosfato	0.0005	%
bromuro	0.01	%
compuestos nitrogenados (N)	0.001	%
metales pesados (Pb)	0.0008	%
hierro	0.0003	%
bario	0.001	%

calcio	0,004	%
magnesio	0,001	%
potasio	0,01	%
arsénico	0,00005	%
sustancias orgánicas	ensayo negativo	

La sal es introducida en un crisol de porcelana no vidriada de fabricación nacional y dicho crisol es colocado en el interior de un horno vertical destapado.

El primer horno empleado en el crecimiento era de sección cuadrada con cuatro resistencias calefactoras laterales y una inferior.

El cristal a usar como germen de crecimiento fue sujetado por medio de un mandril de acero-plata al extremo de un vástago refrigerado por agua que podía ser desplazado lentamente por medio de un motor con reductor sin transmitir vibraciones a la semilla, a través de un sistema de poleas.

Con los primeros intentos de crecimiento se vio que el mandril no resulta conveniente para soportar la semilla ya que la transmisión de calor a través de él es muy baja y lo único que se consigue es un depósito policristalino, de 2 a 3 cm de diámetro. Foto 4.

El nuevo soporte de semilla fue una varilla de sección cuadrada con dos tornillos a 90° entre sí para sujetar el cristalito.

Con este nuevo sistema se hicieron una serie de ensayos de crecimiento registrados en la tabla con los números 2 a 16.

Los ensayos N^{OS} 2 al 5 fueron realizados en distintas velocidades. Se vio en ellos que a pesar de obtenerse algunos monocristales, estos eran pequeños. Fotos 5, 6, 7 y 8.

La formación de centros de cristalización espureos nos obligó a

TABLA DE CRECIMIENTO DE CRISTALES DE CINA, CON SEMILLA FIJA

Cristal Horno	T	T'	Soporte	Velocidad Tiraje	Refrigerac.	Monocristal	Bi ó tricrist.	Policristal	Peso	Observaciones	Diámetro	Altura	
													Nº
1	A	981	659	A	Indet.	Indet.	-	si		Crecimiento anómalo	-	-	Foto 4
2	"	840	"	B	60	"	si	-		Hay crecimiento lateral	-		Foto 5
3	"	860	"	"	75		si	-		Se creció con el horno tapado	20	20	Foto 6
4	"	860	"	"	30		-	-	si	Horno destapado. Hay crecimiento lateral			Foto 7
5	"	870	"	"	30	1600	si	-		Horno tapado	15	18	Foto 8
6	B			"	60	1600	r			-----	-	-	
7	"	855	-	"		1700	-	si	119	Horno tapado	70	15	Foto 9
8	"	855	-	"	60	1400		si	87	Horno tapado	48	16	Foto 10
9	"	855	-	"	17	800	si	-	37	Horno tapado	30	25	Foto 11
10	"	850	-	"	24	1000	-	si	109	Horno tapado	40	35	Foto 12
11	"	810	-	"	43	1450	-	-	-	Horno semitapado	-	-	
12	"	860	-	"	43	varfa	-	-	-	El cristal se pegó al fondo del crisol	-	-	
13	"	860	-	"	23	450	si	-	32	Horno tapado	20	28	Foto 13
14	C	860	680	"	23	varfa	-	si	130	Horno tapado	60	30	
15	"	860	700	"	23	varfa	si	-		El tornillo actúa como centro de nucleación	-	-	
16	"	850	180	"	-		-	-		Siembra infructuosa			
17	D	850	690	C	38	varfa			-	Cristal tan grande que se descolgó	-	-	
18	"	855	700	"	23	varfa	si	-	45	Horno tapado	50	20	Foto 14
19	"	850	690	"	13	varfa	si	-	88	Horno tapado	45	28	Foto 15 y 15'
20	"	840	690	"	13	varfa	-	si	25	Horno tapado	25	15	Foto 16
21	"	840	680	"	13	varfa	si	-	140	Horno tapado	55	35	Foto 17
22	"	835	685	"	13	varfa	si	-	134	Horno tapado	60	30	Foto 18

tentar temperaturas más altas del fundido. Estos centros de cristalización aparecen en la superficie del fundido y tienen el aspecto de pequeñas lentejuelas que rotan a gran velocidad y tienden a depositarse sobre las superficies. Si lo hacen sobre el cristal que crece éste presenta una aleta como puede apreciarse en la foto 5 en que el cristal fue fotografiado desde abajo o en la foto 7 en que la aleta se ve de perfil en otro cristal. Si los nuevos núcleos se depositan en la pared del crisol comenzarán a progresar en esta posición y llegarán a interferir con el cristal que crece. La formación de estos centros de nucleación espurios es indicio de que el fundido está muy frío y así los nuevos ensayos se hicieron a 840, 860 y 870 °C con este último valor fué necesaria una refrigeración muy alta: 1600 ml/min para evitar que se fundiera la semilla. Esto trae efectos contraproducentes como puede verse en el cristal 5 que resulta bicristalino. Foto 8.

Así se hizo necesaria la construcción de un segundo horno mucho más profundo para evitar el enfriamiento superficial del fundido y suprimir la nucleación espuria. El nuevo horno consistía en un tubo de concreto aislante hecho en nuestro laboratorio, con arrollamiento interior de Kanthal y registrado en la tabla de crecimientos con el nombre de horno B.

Un primer intento se hizo sembrando el germen con alta refrigeración, 1700 ml/min, y enfriando el fundido lo que resultó infructuoso. Se obtuvo un policristal de grano muy grande. Foto 9.

El ensayo siguiente se hizo a una velocidad de tiraje de 60 mm/h.



Foto 4



Foto 5



Foto 6



Foto 7



Foto 8



Foto 9



Foto 10

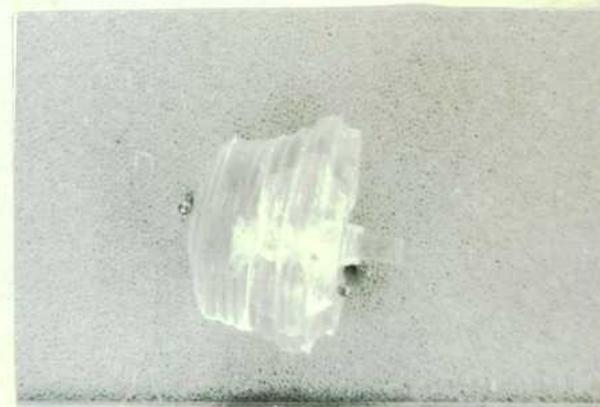


Foto 11

El policristal resultante (Foto 10) indicó que la velocidad de tiraje y la refrigeración (1400 ml/min.) eran excesivas. Se hicieron nuevos ensayos con el fundido a 860° . A velocidades bajas (17 y 23 mm/h) y refrigeración intermedia (800 y 450 ml/min) se obtuvieron monocristales bastante buenos (Cristal .9 y 13) pero todavía de tamaño pequeño (37 gr y 32 gr) Fotos 11 y 13.

Evidentemente se estaba en los límites del crecimiento ya que velocidades un poco mayores (24 mm/h) y refrigeración algo más intensa (1000 ml/min) daban masas cristalinas más grandes (109 gr) pero tricristales (Foto 12. Cristal 10).

Se hacía necesario bajar la temperatura del fundido si se quería poder tener un rango de variaciones en la velocidad y refrigeración.

El ensayo 12 mostró la necesidad de suministrar una calefacción en la parte inferior del crisol ya que su fondo se enfría por debajo del punto de fusión y la masa solidificada interfiere con el cristal que crece.

La nueva modificación del horno está registrada en la tabla de crecimientos con el nombre de horno C.

Los ensayos siguientes se hicieron con una refrigeración pequeña durante la siembra y aumentando ésta durante el crecimiento.

Se ve claramente que los ensayos a partir del 15 dan monocristales con velocidades de crecimiento que van de 38 a 13 mm/h y con refrigeración que comienza y acaba con 300 y 900 ml/min. respectivamente. Foto 14, 15, 17, 18.

Los cristales 19, 21 y 22 fueron crecidos a la misma velocidad pero con diferentes regímenes de refrigeración, lo que está indicado en el gráfico de la foto 19.



Foto 12

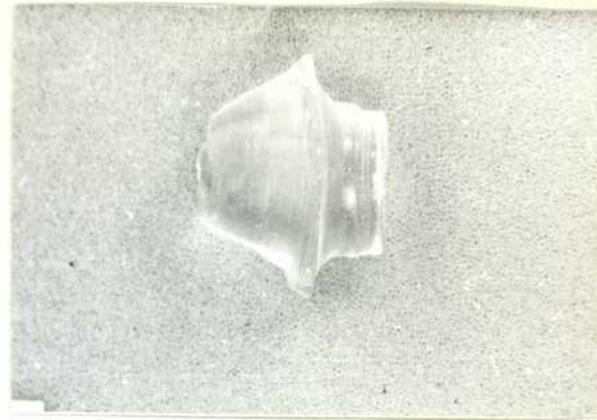


Foto 13

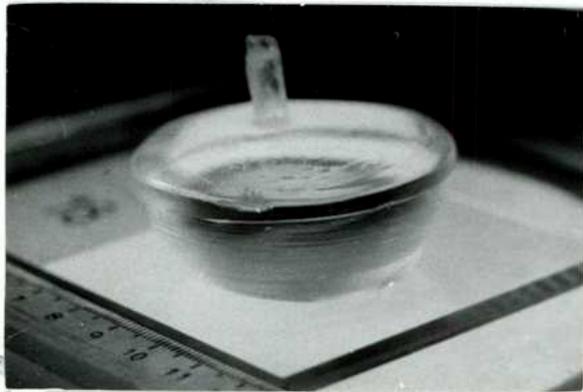


Foto 14

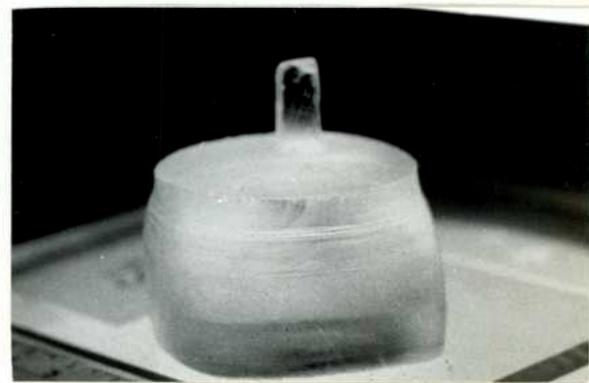


Foto 15

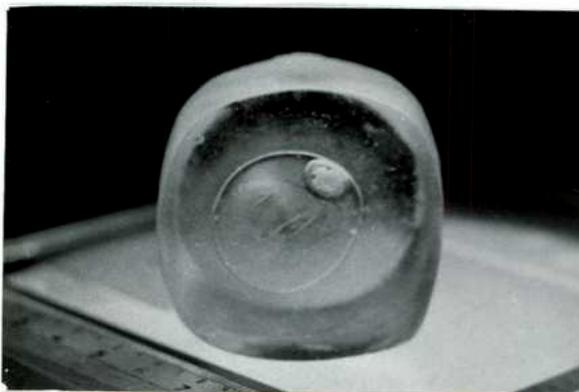


Foto 15'

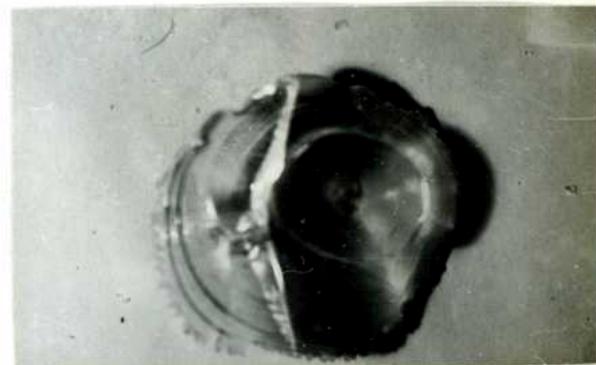


Foto 16

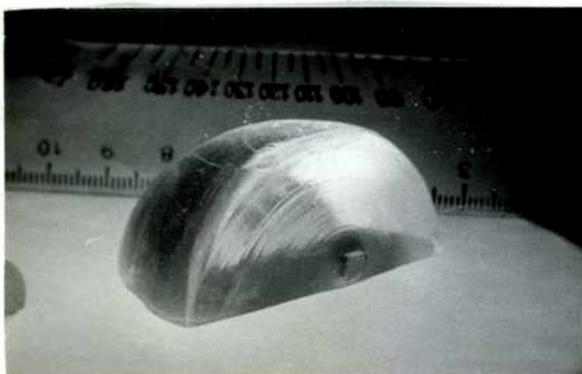
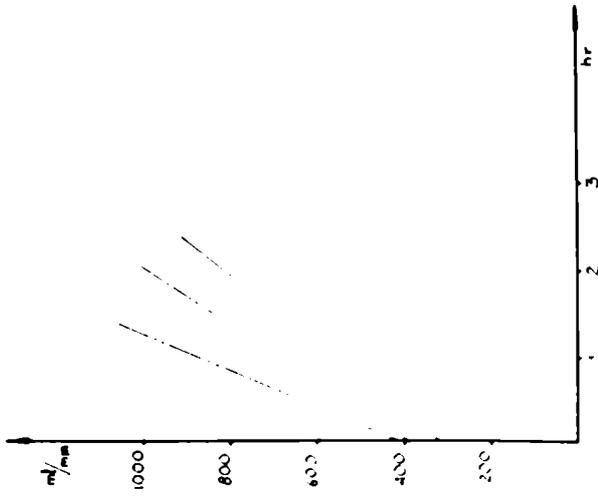


Foto 17



Foto 18



REFRIGERACION SUMINISTRADA A DISTINTOS CRISTALES

---	Crist N° 19	φ . 45 mm	h. 28 mm	p. 84 gr
—	Crist N° 21	φ . 55 mm	h. 35 mm	p. 140 gr
----	Crist N° 22	φ . 60 mm	h. 30 mm	p. 134 gr

Veloc de Crecim 13 mm/hr
 Tamaño semilla 4.4 mm³

Foto. 19

El cristal 19 crece en condiciones de equilibrio, su sección es cuadrada, se mantiene constante y su interfase es plana. El 21 va perdiendo diámetro y esto se hace más pronunciado aún en el 22.

El horno D con su soporte, motor y reductor de velocidades están mostrados en la foto 20. Este horno, en su diseño definitivo tiene seis entradas de termocuplas a distintas alturas del mismo, las que son enviadas a un registrador gráfico Joens de seis canales mostrado en la foto 21 ocupando el centro del panel de control. A ambos lados del registrador están dos pirómetros de corte con sistema de impulsos para regular la calefacción inferior y lateral del horno, siendo ambas secciones independientes entre si.

2.3.1.1. ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL CRECIMIENTO.

Cuando un núcleo crece, el calor latente de fusión es liberado en la interfase sólido-líquido. Este calor es disipado calentando el núcleo y el fundido adyacente. Esto es seguido por un calentamiento del fundido por enfriamiento del núcleo.

La velocidad de crecimiento está determinada por la velocidad de extracción del calor latente y por la capacidad de la sustancia en cristalizar a una velocidad lineal definida bajo un conjunto de condiciones (temperatura y orientación superficial).

Cuando el cristal es pequeño y la velocidad de crecimiento muy pequeña, el sistema será isotérmico y cualquier desigualdad de temperatura será despreciablemente pequeña. El cristal adoptará una forma polihédrica próxima a la del equilibrio.

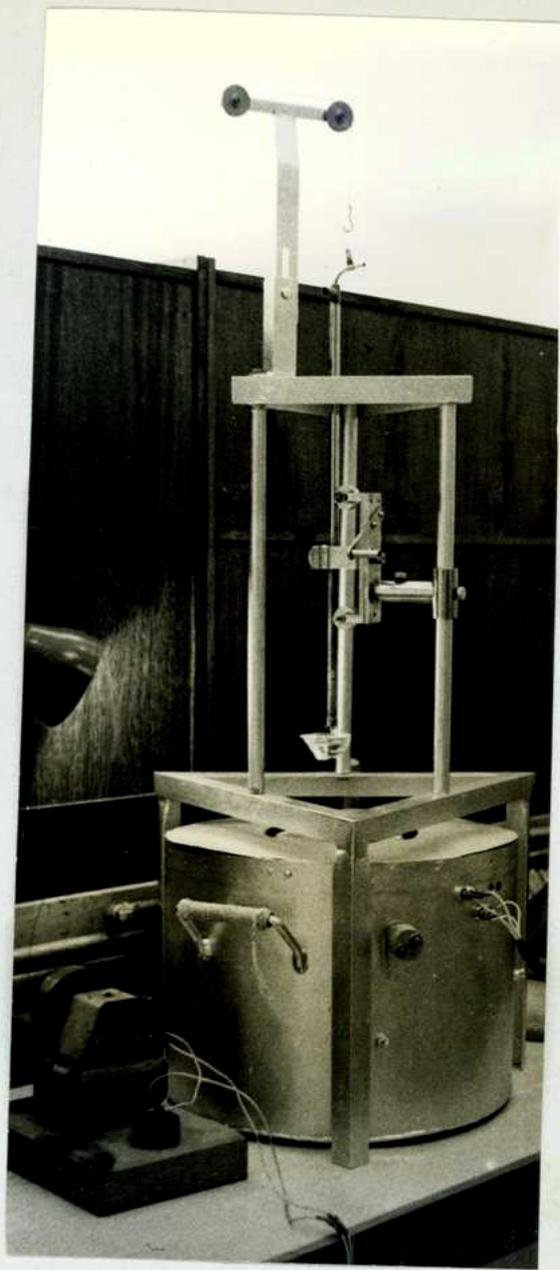


Foto 20

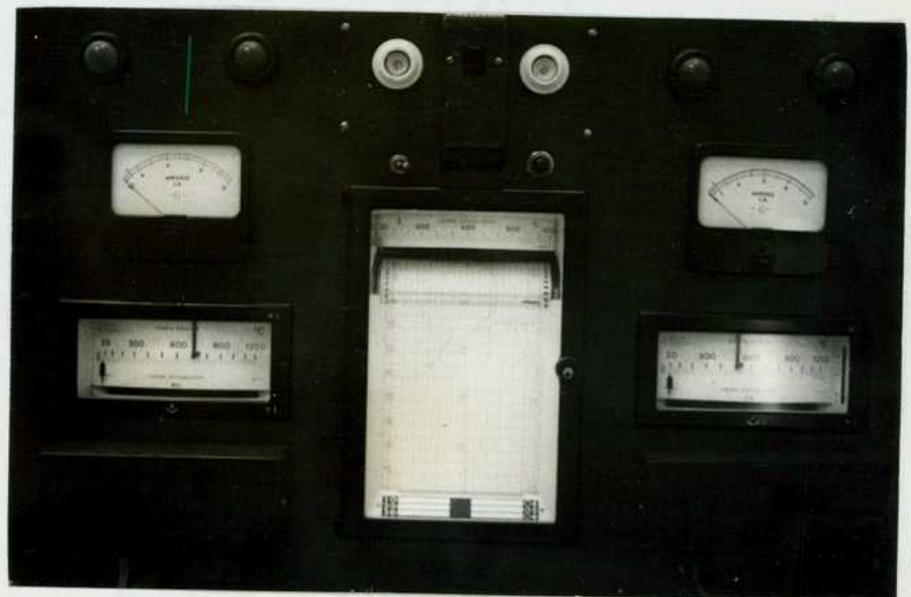


Foto 21

Si la sustancia tiene una velocidad lineal de cristalización grande, y el calor es removido rápidamente, se producen crecimientos anómalos (agujas, dendritas). En este caso, la forma cristalina estará determinada por leyes cinéticas (relación de la velocidad lineal de cristalización con la temperatura y la orientación cristalina) y por las leyes de transferencia de calor.

Analizaremos cómo influyen la **velocidad de crecimiento, las dimensiones de la semilla y la temperatura del fundido** en el cristal resultante.

Llamamos velocidad de crecimiento v a la variación de longitud de un cristal, en la dirección del eje de arrastre por unidad de tiempo.

Se define la velocidad de crecimiento lateral v' como la variación del diámetro cristalino por unidad de tiempo.

La velocidad de solidificación V del fundido es medida por la masa de material depositada en la interfase por unidad de tiempo.

Imaginemos un estado instantáneo en el crecimiento. Foto 22.

El calor cedido en la interfase en la unidad de tiempo es:

$$Q = m \cdot k \quad (2)$$

m = masa solidificada por segundo.

k = calor latente de solidificación

Este calor es transmitido a la semilla a través del cristal según la ecuación:

$$\frac{dT}{dy} \cdot S \cdot c = Q \quad (3)$$

$\frac{dT}{dy}$ = gradiente térmico en el cristal

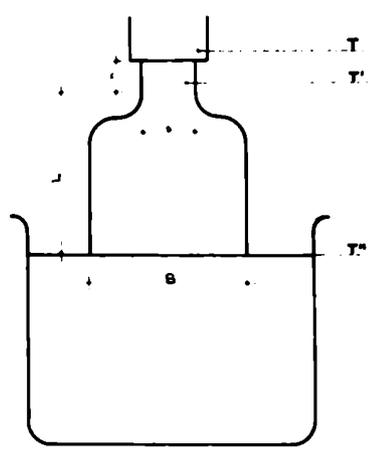


Foto 22

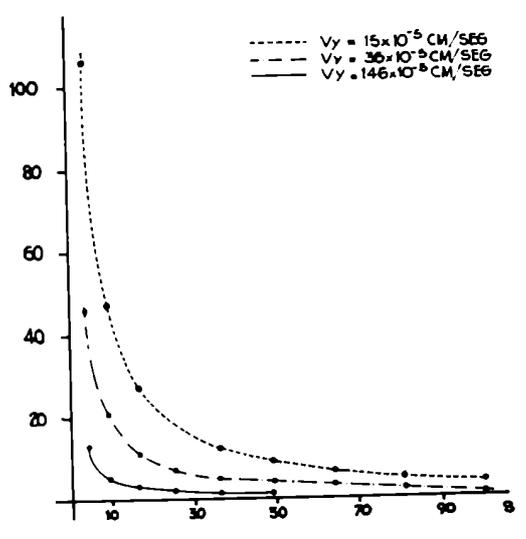


Foto 23

S = área del cristal

c = coeficiente de conductividad térmica

Q = calor transmitido por unidad de tiempo.

Este calor es retirado por la semilla según la expresión:

$$\frac{dT}{dy} \cdot s \cdot c = Q \quad (4)$$

s = área de la semilla

Integrando (3) y (4) entre sus límites respectivos obtenemos:

De (4):

$$s c \int_T^{T'} dT = Q \int_0^h dx \quad T' = \frac{T s c + Q h}{s c} \quad (5)$$

De (5):

$$S c \int_{T'}^{T''} dT = Q \int_0^L dx \quad T' = \frac{T'' S c - Q L}{S c} \quad (6)$$

Igualando (5) y (6) resulta:

$$Q = c \frac{s S}{hs + LS} (T'' - T) = m k$$

$$m = \frac{c}{k} \frac{s S}{Vs + Vc} (T'' - T_0) = V \quad (7)$$

T , T' , T'' , h , L , s y S están indicados en la foto 22.

Vs = volumen de la semilla

Vc = volumen del cristal.

De la ecuación (7) se deduce que la velocidad de solidificación resulta proporcional a la diferencia de temperaturas entre fundido y semilla, al área de la semilla y al área del cristal que crece, habiendo un factor de proporcionalidad que engloba constantes termodinámicas.

Dado que suponemos que la sección se mantiene constante:

$$V = m = v \cdot S \cdot d \qquad v = \frac{V}{S \cdot d} \qquad (8)$$

Reemplazando (8) en (7)

$$v = \frac{S}{hs + LS} \frac{c}{kd} (T'' - T) \qquad (9)$$

Si, como hacemos habitualmente durante el crecimiento, prefijamos v , T'' (temperatura del fundido) y T (temperatura del vástago) ya que c , k y d son constantes del material a cristalizar, el tamaño (h y s) de la semilla determinan, en condiciones de equilibrio ($S = \text{cte}$), el diámetro del cristal a crecer.

De la fórmula (9) se ve que si durante el crecimiento el cristal disminuye su sección, se tiene la posibilidad de disminuir la velocidad de crecimiento v , o aumentar la diferencia $(T'' - T)$ lo que se consigue fácilmente aumentando la refrigeración (disminuyendo T).

La fórmula (9) se empleó para analizar los crecimientos anteriores.

La familia de curvas representadas en la foto 23 está calculada para $s = 0,1 \text{ cm}^2$ y $(T'' - T)$ de 830°C . Se graficó las longitudes máximas que pueden adquirir los cristales en función de las áreas de las interfaces a velocidades de crecimiento del orden de las de los ensayos.

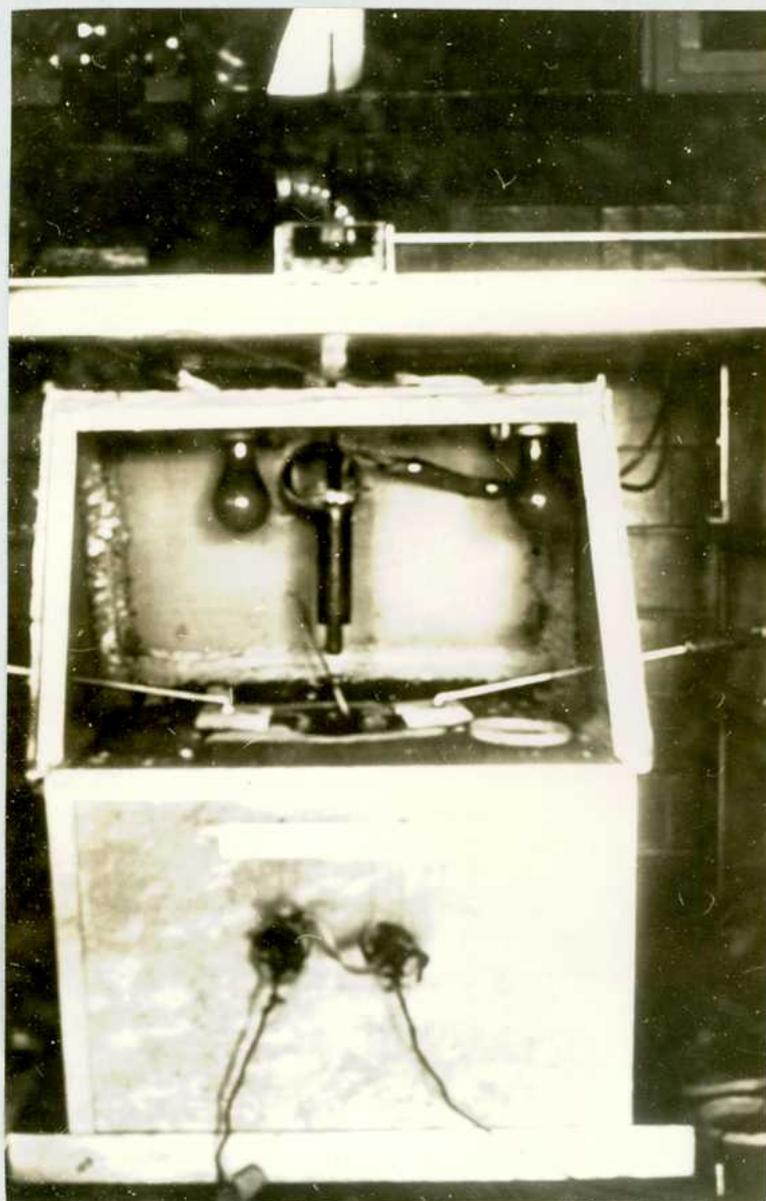


Foto 24

Se ve, de la comparación de las curvas con la tabla de crecimientos que, pese a que no se han considerado las pérdidas por convección y que se está suponiendo una transmisión puramente axial, las curvas representan bastante bien los resultados experimentales.

2.3.2. METODO DE KYROPOULOS CON SEMILLA GIRATORIA

Por esta técnica se crecieron monocristales de ClK , ClNa y BrK , empleando el horno y soporte representados en la foto 24. En este dispositivo la semilla empleada, de sección cuadrada de alrededor de 1 cm^2 , se sujeta a un soporte de níquel. Este se halla soldado a un refrigerador de acero inoxidable en cuyo interior se encuentra alojado un serpentín de cobre por el cual circula agua . El contacto térmico entre el serpentín y el soporte de níquel se asegura completando el espacio interior de la camisa de acero inoxidable con mercurio. Este sistema se prolonga en un tornillo que es movido por un sistema de piñón y corona.

El crisol en que se funden las sales es de platino, lo que asegura homogeneidad en las temperaturas en mayor grado que el crisol de porcelana empleado en el método descrito en 2.3.1.

Las drogas empleadas para estos crecimientos fueron sales pro-análisis Mallinckrodt cuyo análisis se da a continuación:

Sal: Cloruro de sodio

Ba (por debajo del análisis)	~ 0.001	%
Br (por debajo del análisis)	~ 0.01	%
Ca , Mg , R ₂ O ₃	0.005	%
Clorato y Nitrato (NO ₃)	0.003	%
Metales pesados (Pb)	0.0005	%

Material insoluble	0.005	%
Iodo	0.002	%
Hierro	0.0002	%
Compuestos nitrogenados (N)	0.001	%
Fosfato (PO ₄)	0.0005	%
Potasio	0.005	%
Sulfatos (SO ₄)	0.001	%

pH de la solución 5 % a 25°C 5.0 - 9.0

Sal: Cloruro de Potasio

Ba (por debajo del ensayo)	~ 0.001	%
Br (por debajo del ensayo)	~ 0.01	%
Ca, Mg, R ₂ O ₃	0.005	%
Clorato y Nitrato (NO ₃)	0.003	%
Metales pesados (Pb)	0.0005	%
Material insoluble	0.005	%
Iodo	0.002	%
Hierro	0.0003	%
Compuestos nitrogenados (N)	0.001	%
Fosfatos (PO ₄)	0.0005	%
Sodio	0.005	%
Sulfato (SO ₄)	0.001	%

pH de la solución 5 % a 25°C 5.0 - 9.0

Las fotos 25 y 26 muestran las porciones centrales de dos cristales de ClNa crecidos por este método los que pesaron alrededor de 300 gr. En estas fotos se puede apreciar el efecto que tienen los cambios de velocidades sobre la sección de los cristales.

Las fotos 27 y 28 muestran las porciones centrales de dos cristales de ClK que pesaron alrededor de 500 gr. Estos cristales fueron crecidos a crisol completo, es decir, sin fundido remanente.

La foto 29 es de uno de los cristales de BrK de peso aproximado de 300 gr crecido sin agotar el fundido.



Foto 25

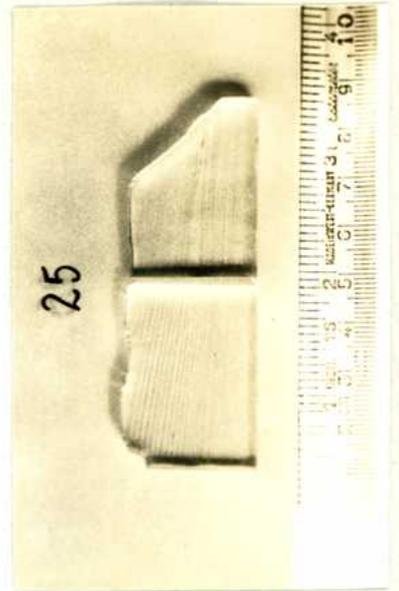


Foto 26

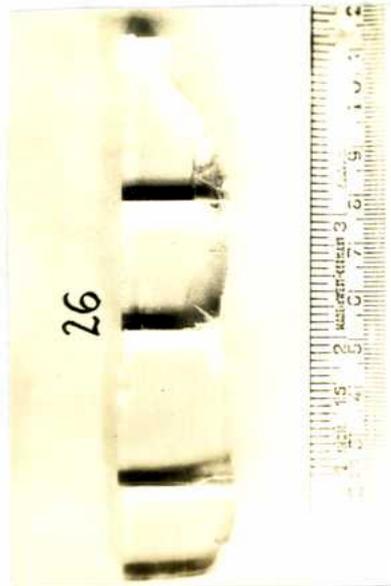


Foto 27

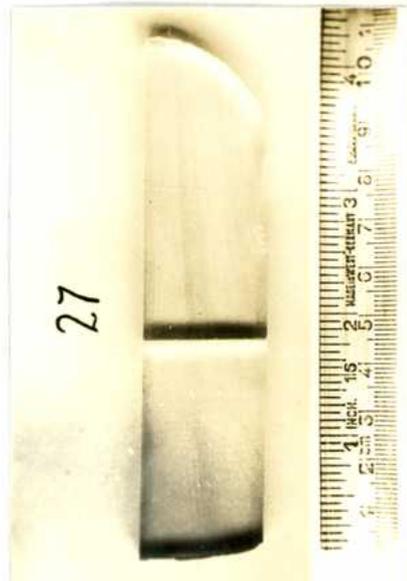


Foto 28

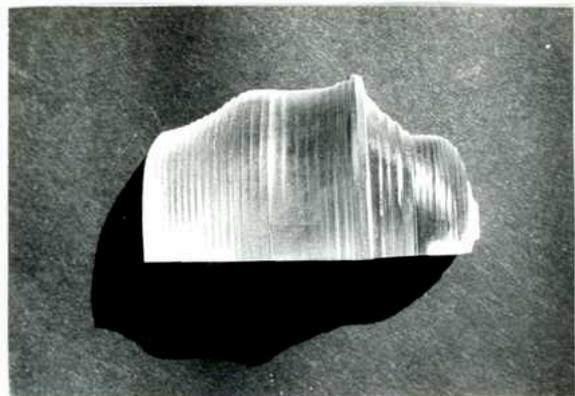


Foto 29

2. 3. 2. 1. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE CRECIMIENTO

La diferencia fundamental que existe entre los crecimientos con semilla fija y con semilla rotatoria no es grande, en términos generales. El mayor tamaño de los cristales obtenidos por el segundo método se deben exclusivamente a una mayor área de la semilla (5 veces mayor que las empleadas en crecimientos con semilla fija) y al uso de un crisol de platino, lo que permite llevar la temperatura del fundido más baja sin tanto peligro de nucleación espúrea en la superficie del fundido.

Las velocidades empleadas en estos crecimientos podrían variar de 6 a 21 mm/h.

Una familia de curvas deducidas de la ecuación (9) puede ser hecha para las condiciones de crecimiento usadas, la que responde con bastante aproximación a los resultados experimentales.

2. 3. 3. ESTUDIO DE LAS ESTRIAS LATERALES

Tanto los cristales crecidos con semilla rotatoria como con semilla fija, presentan la superficie lateral estriada.

Estas estrias son horizontales, es decir, paralelas a la interfase. En las fotos 11, 12, 29 y 30 es posible apreciar su aspecto.

Dado que los cristales crecidos con semilla giratoria fueron obtenidos con refrigeración, gradiente térmico y área de semilla similares, se midieron las distancias entre estrías en estos cristales.

Si se representa el espaciado inter-estría en función de la velocidad lineal de tiraje v , como se muestra en el gráfico de la foto 31, la dependen-

cia es lineal, variando la pendiente de la recta para cada sustancia.

El hecho de que, a pesar de retirar el cristal a velocidad constante, la superficie exterior sea estriada, sugeriría un mecanismo de crecimiento discontinuo.

Una posible explicación de este crecimiento discontinuo podría hacerse en término de las impurezas.

Cuando enfriamos un fundido conteniendo impurezas, el material que solidifica difiere del fundido en la concentración de dichas impurezas.

Podemos considerar dos casos extremos:

- a) cuando la concentración en el sólido c_s , es menor que la concentración en el líquido c_l
- b) el contenido del sólido es mayor que el contenido del líquido.

Estos casos están representados en foto 32 por sus curvas concentración-temperatura. (18).

Supongamos que estamos enfriando un fundido de composición c_1 . Al llegar a la temperatura t comenzará a separarse sólido de composición α_t . En el intervalo de temperatura $(t-\Delta t)$ se establecerá un equilibrio entre sólidos de composición $\alpha_{t-\Delta t}$ y líquido de composición $L_{t-\Delta t}$. Es decir, a medida que disminuimos la temperatura, el sólido que se deposita va cambiando de composición y se va enriqueciendo en impurezas. Lo mismo va sucediendo con el líquido pero por la distinta pendiente que tienen las curvas de líquidus y sólidus el cristal crece mas puro que el fundido madre para el caso a). Lo inverso sucede en el caso b).

En lo que sigue, discutiremos siempre el caso de cristales que se



Foto 30

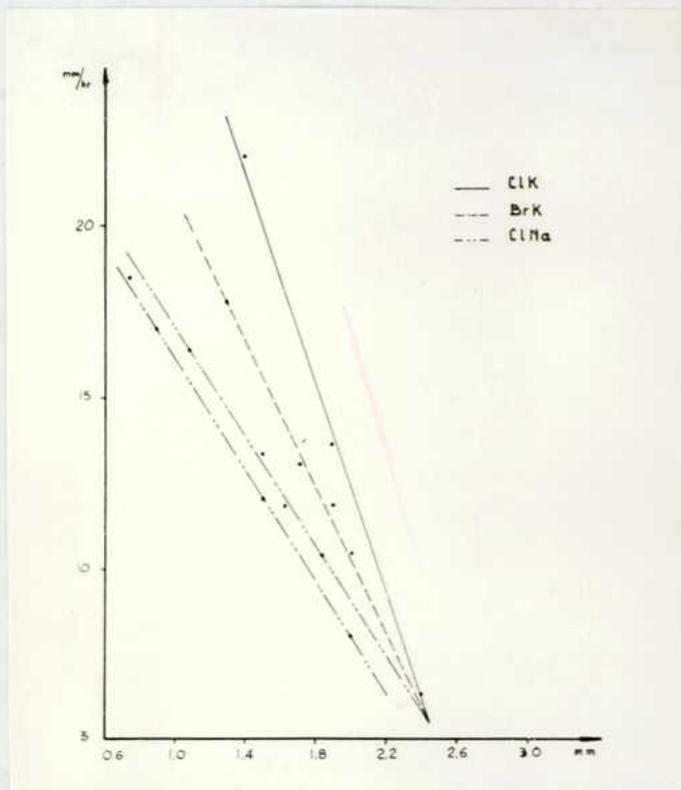


Foto 31

purifican por crecimiento.

Como el coeficiente de difusión D para impurezas en sales fundidas es muy pequeño (en las proximidades al punto de fusión es del orden de 10^{-4} a 10^{-5} cm^2/seg), las impurezas no se distribuirán uniformemente en el fundido sino que se acumularán en la interfase.

Esta capa de impurezas concentradas en torno a la interfase, modifican el crecimiento de la siguiente manera (veamos la foto 33):

A distancias suficientemente grandes de la interfase, el fundido tendrá una composición l_1 mientras que la capa de fundido en contacto con la interfase tiene una composición $l' > l_1$, es decir l cae fuera de la región de equilibrio. Así, resulta imposible una posterior solidificación a esa temperatura. El frente de cristalización se recoge hasta llegar a zonas de menor temperatura, es decir, hasta que la temperatura de la interfase llega a t' que corresponde a la composición l' .

Dado que por debajo de esta capa hay líquido de concentración menor a l' , al que le corresponde una temperatura de solidificación más alta, toda una capa cuya composición va de l_1 a l' solidifica.

A esta etapa le sigue un intervalo de crecimiento uniforme acompañado de una segregación de impurezas hacia la interfase para volver a repetir el proceso de repliegue de la interfase y de condensación brusca.

Un mecanismo de este tipo podría explicarnos la presencia de las estrías.

El hecho que la distancia inter-estrías sea función lineal de la velocidad de crecimiento puede ser entendido bien dentro de este modelo conside-

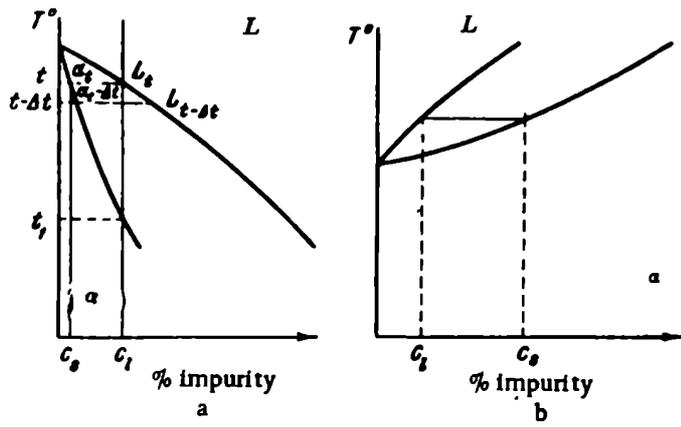


Foto 32

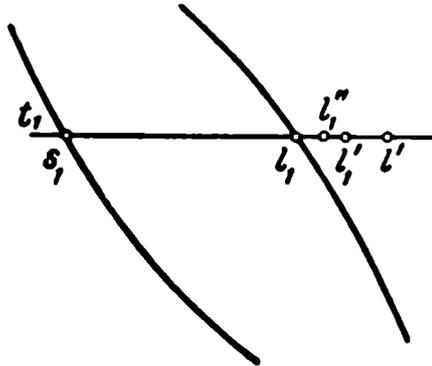


Foto 33

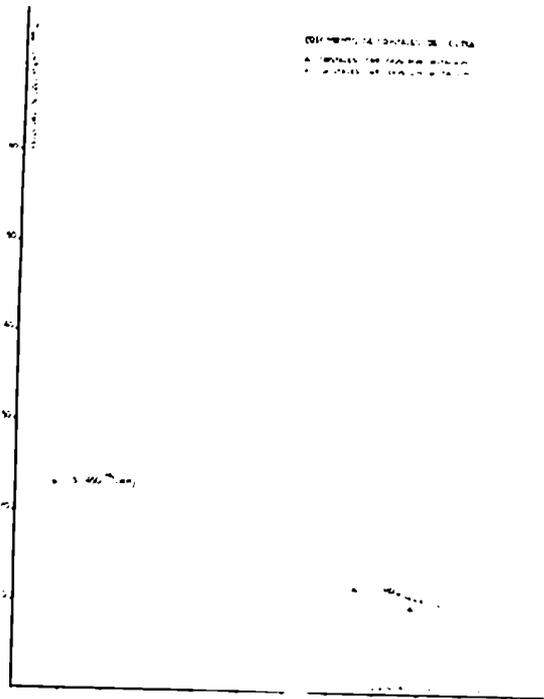


Foto 34

rando que cuando un cristal crece en contacto con el fundido, la interfase es tará sobre la curva de liquidus a cada composición. Al retirar el cristal del fundido, como se hace en el método de Kyropoulos, la primitiva interfase es desplazada hacia zonas más frías y nuevo material es agregado al cristal. La interfase se moverá de esta forma con la velocidad de tiraje del cristal. En rigor, con la velocidad de crecimiento del cristal, que es la suma de la velocidad de tiraje más la velocidad de descenso del nivel del fundido .

De donde se vé que la distancia entre estrías debe ser función de la velocidad de tiraje.

Otro hecho a analizar son las diferentes pendientes de las curvas de la foto 31.

Las pendientes de las diferentes rectas están entre si como la relación de algunas de sus constantes termodinámicas:

Así:

$$\frac{\text{tg ClNa}}{\text{tg ClK}} = 1,91 \quad ; \quad \frac{\text{F ClNa}}{\text{F ClK}} = 2,09$$

$$\frac{\text{tg ClNa}}{\text{tg BrK}} = 1,31 \quad \frac{\text{F ClNa}}{\text{F BrK}} = 1,39$$

$$\frac{\text{tg BrK}}{\text{tg ClK}} = 1,45 \quad ; \quad \frac{\text{F BrK}}{\text{F ClK}} = 1,50$$

$$F = \frac{c}{k d}$$

siendo:

c : coeficiente de conductividad térmica (16)

k : calor latente de fusión (17)

d : densidad (16)

Esto era de preveer a partir de la ecuación (9), en la cual la velocidad de crecimiento resulta proporcional a dicho factor termodinámico.

Hemos comparado también los crecimientos de semilla rotatoria y fija. Medimos el espaciado entre estrías en cristales de ClNa crecidos con semilla fija y los hemos representado con los valores correspondientes a las estrías de los crecimientos con semilla giratoria. Para este gráfico, foto 34, solo pudieron ser empleados los cristales con refrigeración constante. Vemos que el cristal 13, con refrigeración del orden de las empleadas para semilla móvil cae sobre la recta de aquellas. De la dispersión de puntos para refrigeraciones distintas y debido al reducido número de cristales crecidos a refrigeración constante, no podemos deducir el efecto del gradiente térmico impuesto, lo que será encarado en un trabajo posterior.

PARTE B. PERFECCION CRISTALINA.

El control de la subestructura en cristales artificiales es importante en la tecnología y en la investigación de semiconductores, metales y halogenuros alcalinos. Afortunadamente, los cristales de germanio y silicio cristalizan casi perfectos a partir de sus fundidos. En contraste, los metales y los halogenuros alcalinos crecidos en condiciones similares, son generalmente mucho más imperfectos.

Se haría un importante avance en nuestra comprensión de las propiedades físicas de los sólidos si se pudiera reducir mucho la densidad de dislocaciones de crecimiento o si se tuviera la posibilidad de crecer cristales con una red de dislocaciones prefijada.

Sin embargo, todavía existe poca información experimental concierne al origen de las dislocaciones en cristales artificiales. Conocemos la forma por la cual la deformación puede multiplicar el contenido de dislocaciones en un cristal. Podemos también ver como el recocido disminuye las dislocaciones presentes y hay mecanismos sugeridos para explicar porqué se lleva a cabo, pero la generación de dislocaciones, durante el crecimiento sigue estando todavía en etapa especulativa.

El problema fundamental estriba en que las dislocaciones no están en equilibrio térmico con respecto a ninguna fuente o sumidero concebible en un cristal. Es necesario por lo tanto, pensar, en su aparición, en términos de mecanismos cinéticos que podrían operar durante el crecimiento.

3. 1. MECANISMO DE GENERACION DE DISLOCACIONES

Cinco mecanismos razonables han sido propuestos (19).

3. 1. 1. PROPAGACION DE DISLOCACIONES EN EL CRISTAL QUE CRECE PROVENIENTES DE LA SEMILLA

Durante el crecimiento de un cristal cada línea de dislocación que intersecta una superficie de crecimiento puede extenderse en el material que cristaliza. Sin embargo, si no se forman nuevas dislocaciones, la densidad de dislocaciones disminuirá a medida que el diámetro del cristal aumenta (20). Todas las dislocaciones originariamente presentes deberían terminar, eventualmente, sobre las superficies que no crecen del cristal o en un bucle formado por pares de dislocaciones con vectores de Burgers opuestos.

En general, en metales y cristales iónicos no se ha encontrado una relación entre la subestructura de dislocaciones de la semilla y la del cristal que crece.

La zona inmediatamente inferior al punto de contacto semilla-cristal es muy densa en dislocaciones, como lo muestra la foto 35 pero su número disminuye muy pronto en capas inferiores. Esto puede ser debido a tensiones térmicas.

3. 1. 2. TENSIONES DE CORTE PRODUCIDAS POR TENSIONES TERMICAS O TENSIONES MECANICAS

La idea fundamental es que, si por algún factor térmico o mecánico

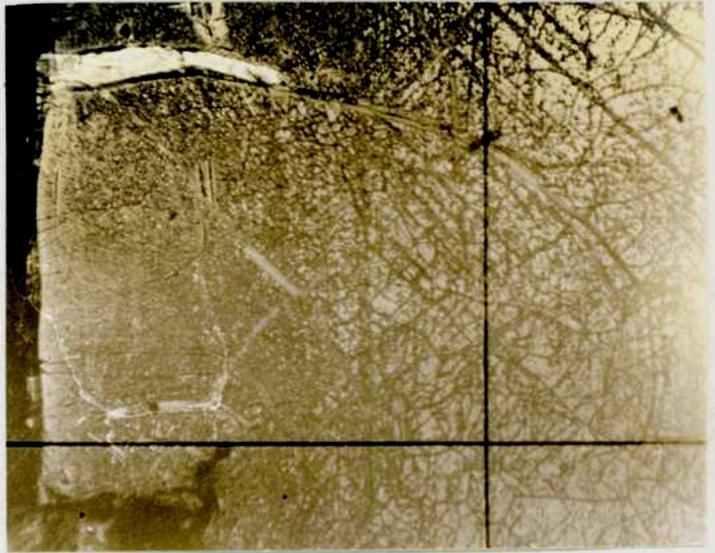


Foto 35

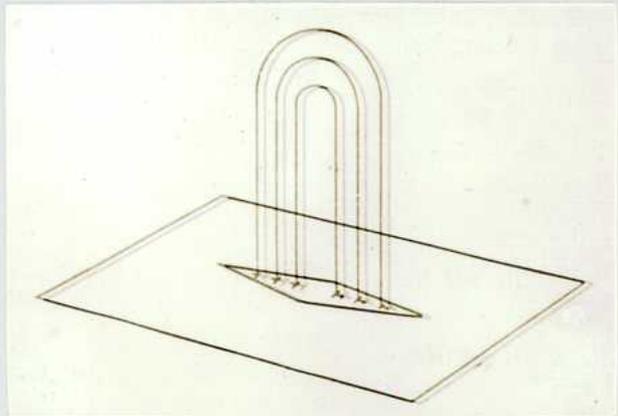


Foto 36

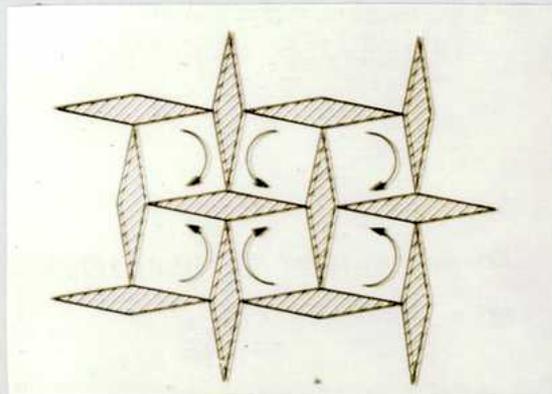


Foto 37

una tensión de corte local, del orden de $G/100$ se desarrolla (G es el módulo de corte) un medio bucle de dislocación puede nuclearse directamente sobre uno de los planos de deslizamiento que intersectan la interfase (21)

Los factores que podrían producir ese aumento de la tensión de corte local, podrían ser:

- a) algún tipo de ordenamiento de dislocaciones en el cristal que crece;
- b) tensiones térmicas debidas a un gradiente de temperatura no lineal.

Este tipo de tensiones en un dado material depende sólo de la distribución de temperaturas y del tamaño del cristal. Si el gradiente térmico impuesto al crecimiento es grande, sólo puede disminuirse el efecto de las tensiones térmicas si el flujo calórico es estrictamente unidireccional.

Esto es fácilmente establecible en el método de Stöber, difícil de imponer en el Bridgman y casi imposible en el de Kyropoulos.

Volviendo a la foto 35 vemos que las tensiones térmicas generadas al poner en contacto la semilla con el fundido, (pese a que se tiene la precaución de descender la semilla muy lentamente para que se vaya calentando gradualmente) es capaz de introducir tensiones en la semilla. Estas tensiones generan líneas de deslizamiento que se extienden hacia el interior del cristal. Muy posiblemente podría, este choque térmico, deformar un volumen próximo a la extremidad de la semilla, que en nuestro caso se ve que es del orden de 0,1 mm. Esta zona ya deformada se prolonga en el cristal que crece pero no más de 1 mm. El cristal rápidamente se perfecciona.

3. 1. 3. TENSIONES DE CORTE RESULTADO DE CAMBIOS BRUSCOS EN COMPOSICION, ACOMPAÑADOS POR CAMBIOS EN LOS PARAMETROS DE LA RED

Este efecto no se encuentra, en general, analizado en la bibliografía más que para los casos en que se produzcan cambios abruptos en la composición y que estén acompañados por cambios en los parámetros de la red . Nosotros analizaremos su efecto para casos menos extremos en el párrafo 3. 4. 1.

3. 1. 4. CRECIMIENTO DENDRITICO

Señalemos que un crecimiento rápido es dendrítico y una ligera flexión de las ramas de las dendritas produce dislocaciones en la zona de contacto de dos ramas que crecen. Sin embargo, no se emplean generalmente crecimientos rápidos si se trata de crecer cristales perfectos, ya que las dislocaciones que se forman interdendríticamente están ligadas con impurezas que las inmovilizan.

3. 1. 5. MECANISMO DE COLAPSO DE DISCOS DE VACANCIAS

Supongamos un cristal a la temperatura de fusión, cilíndrico y que su única fuente o sumidero de vacancias sea su superficie exterior. La concentración de vacancias en equilibrio a esa temperatura es:

$$c_0 = \exp (-U_f / RT_0) \quad (10)$$

U_f = energía de formación de vacancias

Las energías de formación de defectos Schottky (una vacancia de un ión positivo más una de ión negativo) son (22);

$$\text{para ClNa} \quad 2,12 \pm 0,07 \text{ eV}$$

$$\text{para ClK} \quad 2,22 \pm 0,12 \text{ eV}$$

Cuando esa porción del cristal se aleja de la interfase, la temperatura cae a T_1 . A esta temperatura la concentración en equilibrio será $c_1 < c_0$.

En el tiempo t las vacancias se moverán una distancia x dada por:

$$x \simeq \sqrt{Dt} \quad (11)$$

donde D es el coeficiente de difusión de las vacancias y está dado por:

$$D = D_0 \exp(-U_m / RT) \quad (12)$$

U_m : energía de movimiento de la vacancia:

$$\text{para ClNa} \quad U_m = 0,796 \pm 0,02 \text{ eV}$$

$$\text{para ClK} \quad U_m = 0,84 \pm 0,05 \text{ eV}$$

Si el cristal es grande o D es pequeño ($\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$ en el punto de fusión) como es el caso para temperaturas bajas, el exceso de vacancias en el interior del cristal no alcanzará la superficie en un tiempo corto.

La velocidad de difusión de vacancias en un gradiente térmico está dada por:

$$D_{\text{vac}} \cdot Q' / kT \cdot (dT/dx) \quad (13)$$

donde Q' es el calor de transporte $\simeq U_m$ la energía de difusión de vacancias. Si imponemos $T_{\text{fusión}}/(dT/dx) \simeq 50 \text{ cm}$, esta velocidad será solo de 10^{-7} cm/seg y por lo tanto despreciable comparada con las velocidades usuales de crecimiento.

Por ello, las vacancias deben en alguna forma condensarse en el interior del cristal. Esto se hará por formación de poros o discos de vacancias cuyo límite constituirá dislocaciones de borde en un plano normal a su vector de Burgers. Estos bordes podrán crecer por adición posterior de vacancias (7)-

Los discos de vacancias podrán estar en distintos planos pero sólo aquellos que yacen en un plano paralelo al eje de crecimiento podrán crecer siguiendo el frente de crecimiento. La interacción elástica entre dislocaciones de borde producirá un ordenamiento paralelo semejante al observado en poligonización dando un ordenamiento del tipo representado en la figura 36. Este sistema de bucles equivale a sacar rombos de nodos del enrejado. Para que no se generen tensiones, estos rombos deberán estar ordenados esencialmente como en la figura 37, lo que originaría la subestructura con que crecen los cristales.

Este mecanismo sugerido por Frank (7) tiene su más ferviente detractor en él mismo.

3.2. REVELACION DE DISLOCACIONES POR ATAQUE QUIMICO

Para revelar las dislocaciones generadas en el crecimiento cristallino se emplearon las técnicas de disolución preferencial.

Muchos investigadores han desarrollado reactivos especiales para distintos materiales y para halogenuros alcalinos, son numerosos los que se pueden encontrar en la bibliografía (23) (24) (25) (26) (27) (28) . En general todos ellos disuelven el cristal lentamente.

En el sitio en que una línea de dislocación (ver apéndice 2) intersecta la superficie cristalina, la matriz presenta mayor energía libre, representada por una reactividad mayor que el resto del enrejado cristalino, Esto es debido fundamentalmente en el caso de las dislocaciones de borde a una no saturación de las uniones del ión que constituye el centro, con sus vecinos próximos y en el caso de una dislocación tornillo, por la modificación superficial que ella implica.

Así, un reactivo adecuado es capaz de atacar los puntos de emergencia de las dislocaciones generando cavidades (figuras de corrosión) limitadas por planos cristalográficos de alto índice. Estos planos cristalográficos no son los mismos para todos los reactivos y sus inclinaciones respecto de la superficie cristalina determinan la nitidez con que las dislocaciones son reveladas.

Estas figuras de corrosión responden a la simetría cristalina del material en estudio y en nuestro caso - estructura tipo cloruro de sodio - tienen el aspecto de pirámides de base cuadrada, cuando la superficie atacada es (100).

Los límites de subgrano (ver apéndice 2) (29) cuando son revelados en esta forma aparecen como cordilleras de pirámides, en las cuales, si la densidad de dislocaciones es baja, pueden reconocerse los vértices individuales de las pirámides.

3. 2. 1. CARACTERISTICAS DE LOS REACTIVOS DE ATAQUE

Los reactivos de ataque constan de dos constituyentes: una base y un agente activo.

En general la base de los reactivos debe ser un solvente débil del cristal a atacar.

Para el ClNa las bases usualmente empleadas son: ácido acético glacial (en el reactivo de Barber), alcohol etílico en distintos grados: 90 % (reactivo de Kostin) o absoluto (reactivo de Moran) ó ácido propiónico destilado a reflujo (reactivo de Cook).

Para el ClK son: alcohol de 70 % a 90 % (reactivo de Moran y Lubenets y Kostin respectivamente), ácido acético (Sakamoto y Kobayashi) y ácido propiónico (Cook).

El agente activo tiene que ser, como condición primera, soluble en la base.

Su acción se debe principalmente al catión. Los cationes más activos son aquellos cuyos radios no difieren en más del 25 % del radio iónico del catión del material que deseamos atacar (25) (27), mientras que su valencia no parece jugar ningún rol.

Las tablas 2 y 3 elaboradas en base a las presentadas por Kostin (27) y Rozhanskii (25) muestran estos resultados.

Llama la atención en la tabla 3, que el catión Fe^{+++} en su solución acética está registrado como un reactivo malo mientras que la adición de ácido clorhídrico y agua a dicha solución constituyen el reactivo de Barber.

TABLA 2

Catión	Agente activo	$\Delta RX/RNa$ %	Calidad	base	Autor
Cd^{++}	Cl_2Cd	1	Muy bueno	alc. etílico	Kostin (27)
"	Br_2Cd	1	" "	" "	
"	I_2Cd	1	" "	" "	
"	$(CH_3CO_2)_2Cd$	1	" "	" "	
Sn^{++}	Cl_2Sn	4	" "	" "	
Mn^{++}	Cl_2Mn	7	Bueno	" "	
Mn^{++}	SO_4Mn	7	" "	" "	
Hg^{++}	Cl_2Hg	14	"	" "	Moran (23)
Pr^{+++}	Cl_2Pr	2	Satisfactorio	" "	
Ca^{++}	$(NO_3)_2Ca$	6	" "	" "	
Bi^{+++}	Cl_3Bi	22	" "	" "	
Ba^{++}	$(CH_3 \cdot CO_2)_2Ba$	41	Pobre	" "	
Sr^{++}	Cl_2Sr	22	" "	" "	
Cr^{++}	Cl_2Cr	15	" "	" "	
Be^{++}	Cl_2Be	65	" "	" "	

TABLA 3

Catión	Agente activo	Δ RX/ RK %	Calidad	base	Autor
Bi ⁺⁺⁺	-	1	Muy buena	ac. acético	
Cd ⁺⁺	-	1	" "	" "	Rozhanskii (25)
Na ⁺	-	1	" "	" "	
Cu ⁺	-	1	Pobre	" "	
Hg ⁺⁺	-	14	Bueno	" "	
Pb ⁺⁺	-	24	Pobre	" "	
K ⁺	-	36	Ninguno	" "	
Tl ⁺⁺	-	47	" "	" "	
Rb ⁺⁺	-	51	" "	" "	
Zn ⁺⁺	-	24	" "	" "	
Cu ⁺⁺	-	26	" "	" "	
Co ⁺⁺	-	26	" "	" "	
Ni ⁺⁺	-	28	" "	" "	
Fe ⁺⁺⁺	-	39	" "	" "	R. Barber (28)
Li ⁺	-	39	" "	" "	
Al ⁺⁺⁺	-	49	" "	" "	

Cuando el agente activo es usado a bajas concentraciones las figuras de corrosión no se producen o son muy irregulares. Parecería que hay una concentración óptima para la cual los puntos de ataque son nítidos y no hay un picado de la superficie.

La concentración óptima, según señala bien Kostin, (25) es aquella capaz de producir una reducción en la velocidad tangencial de disolución y una variación de la velocidad de pulido de la superficie total del cristal.

En el caso, particularmente estudiado por Kostin, del I_2Cd , una adición pequeña de la sal es insuficiente para producir una reducción considerable de la velocidad de disolución produciéndose entonces un pulido grosero debido a la alta solubilidad del $ClNa$ en etílico al 90 % .

Algo semejante hemos podido observar nosotros (31) empleando el reactivo de Moran (23). Con las concentraciones sugeridas por el autor las pirámides aparecen escalonadas, debido, posiblemente, a un proceso simultáneo de ataque y pulido, mientras que a saturación, las caras que forman la figura de corrosión son muy planas y sus líneas de intersección bien definidas.

Tenemos la evidencia que un reactivo de ataque que da figuras de corrosión perfectas en caras de ciertas orientaciones cristalinas no produce ataque o éste es pobre en otras (29).

Siendo el agente activo un retardador de la disolución y dado que el radio de su acción tiene un papel fundamental lo que se podría pensar es que el agente activo se adsorbe sobre la superficie impidiendo su disolución . Queda planteado el problema de si su comportamiento inferior para otras

orientaciones cristalinas se debe a la diferencia entre el radio del catión del agente activo y el espaciado de la red cristalina o a la no compacticidad de los planos distintos del (100) para una estructura tipo ClNa.

Las experiencias hechas para encontrar el efecto del anión que forma parte del agente activo, no son decisivas, máxime cuando cada investigador que ha trabajado en este tema, no emplea las mismas condiciones que los otros, o sus condiciones no son indicadas.

Kostin (27) indica que hay una gran diferencia entre Cl_2Cd , Br_2Cd y I_2Cd en base alcohol, pero al no indicarse las concentraciones empleadas ni si la concentración del catión es la misma en todas ellas, resulta imposible hacer suposiciones sobre el efecto del anión acompañante.

Rozhanskii (25) por su parte compara soluciones de CO_3Cd , F_2Cd y OCd en concentraciones molares y presenta un gráfico de velocidad tangencial de disolución en función de concentración para cada uno de ellos. En la foto 38 la curva 1 es para CO_3Cd , la 2 para F_2Cd y la 3 para OCd . Sin embargo dado el diferente carácter químico de los agentes activos no nos parece posible comparar el efecto del anión directamente como lo hace Rozhanskii.

Veamos como afecta el agregado de agua a las bases. Es claro que el agua es el mejor disolvente para el ClNa. Su agregado a las bases mas usadas modifica a la vez, la velocidad de pulido normal y la de ataque tangencial, como lo demuestra Rozhanskii en su trabajo (25). Foto 39.

El agregado de agua en concentraciones mayores al 10 % producirá superficies muy erosionadas dando un aspecto opaco a la muestra.

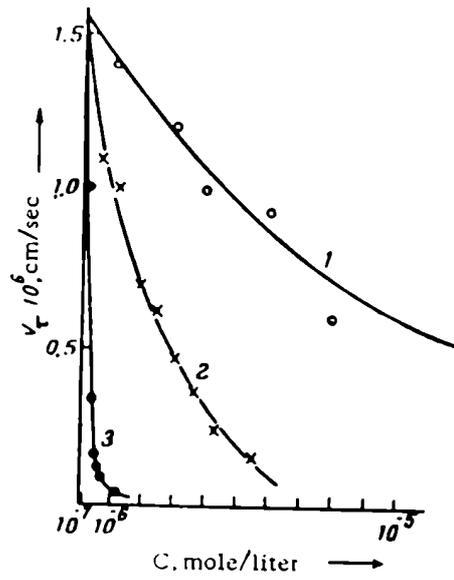


Foto 38

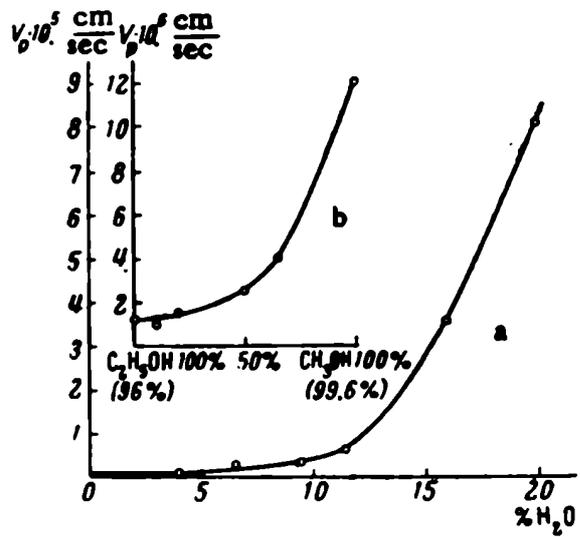


Foto 39

Cuando al ácido acético se le adiciona agua por debajo de un 2 % se produce un aplanamiento de las figuras de corrosión. Por encima se origina un picado de la superficie.

El efecto de agregados de ácidos inorgánicos a las bases también ha sido estudiado por Rozhanskii pero solo a bases del tipo ácido y no hay estudios sobre bases alcohólicas.

El agregado de ácido bromhídrico por encima del 5 % y ácido sulfúrico al 1 % producen un picado rápido de la superficie. Anota Rozhanskii que el agregado de ácido nítrico al acético es la mejor forma de regular la velocidad de ataque. Las figuras de corrosión siguen siendo buenas hasta un agregado del 50 % de NO_3H .

El agregado de compuestos orgánicos a las bases ácidas reduce la velocidad normal de ataque lo que trae como consecuencia figuras de corrosión poco pronunciadas y difíciles de distinguir. Esto fué probado para tetracloruro de carbono, acetato de etilo, acetato de amilo y éter, en ácido acético.

El agregado de metanol 99,6 % al alcohol etílico 96 % hace aumentar la velocidad de disolución. La mezcla de 89 % de metanol, 10 % etanol, 1 % agua es referida (25) como un excelente reactivo de pulido (Foto 39).

Un hecho que no es fácil de entender en términos de lo dicho anteriormente se produce cuando Cl_2Cd y Cl_2Hg son disueltos en bases de alcohol etílico o de ácido clorhídrico respectivamente.

El Cl_2Cd da pirámides de base cuadrada con sus lados paralelos a las direcciones $[110]$ en base etílica o paralelos a $[100]$ en base clorhídrica.

Este hecho se invierte para el Cl_2Hg en esas mismas bases.

El único hecho común a los dos reactivos que dan pirámides de base paralelas a $\overline{[110]}$, es que tienen agua en su composición.

3.2.2. TECNICA EMPLEADA

Las muestras a atacar químicamente fueron obtenidas, en el caso general, por clivaje de los cristales crecidos anteriormente, con una hoja de afeitar con un borde protegido, la que se apoya sobre una arista del cristal, paralelamente a un plano (100). Si el cristal no es muy grande una pequeña presión bastará para clivarlo.

Las superficies así obtenidas, que llamaremos frescas de clivaje por ser ensayadas de inmediato, presentan superficies (100).

Cuando otras orientaciones fueron deseadas, el cristal original fué cortado con una sierra química, mostrada en la foto 40.

El principio de nuestra sierra química es el siguiente: un hilo de algodón es alternativamente deslizado sobre el cristal a cortar y mojado en agua, con lo que se consigue que el cristal se vaya cortando por disolución sin introducir deformación alguna.

Sobre la polea motora se hallan sujetos los dos extremos del hilo, el que luego de pasar por varias poleas que lo hacen sumergir en dos recipientes con agua, lo dirigen en su pasaje por el cristal. La inversión de la marcha del motor le da al hilo, un movimiento de ida y vuelta, lo que asegura que el hilo pase siempre mojado y que la concentración de sal en el agua que moja al hilo se mantenga baja para que la disolución continúe. Por otra par

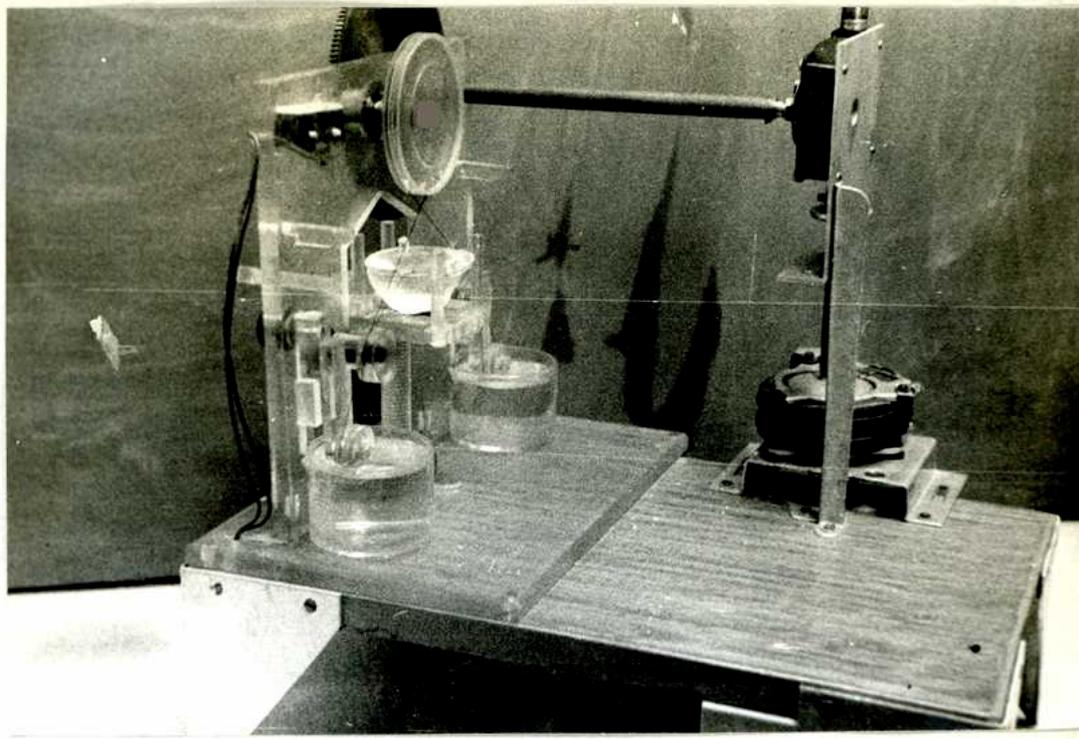


Foto 40



Foto 41

te este tipo de dispositivo elimina el nudo, pues de otro modo éste deformaría al cristal en su paso por él.

El soporte que sostiene el cristal nos permitirá orientarlo según las necesidades.

Luego de cortadas las superficies, son sometidas a un pulido mecánico sobre tafeta de seda humedecida, y después de verificar su orientación con un goniómetro de doble círculo, se le dió un pulido final con ácido clorhídrico concentrado para retirar de la muestra la zona de deformación introducida durante el pulido mecánico.

En general, los resultados reunidos aquí serán los obtenidos para orientaciones (100). Para otras orientaciones referirse a (29).

Se sumergió la muestra a ensayar en un recipiente conteniendo el reactivo de ataque, sosteniéndola con una pinza y se la mantuvo en agitación durante todo el tiempo del ataque.

Se ha **preferido** hacer todos los ataques en agitación en contra de las preferencias de otros investigadores, pues nos parece que es posible obtener así superficies atacadas con mayor uniformidad.

Luego de este ataque las muestras son rápidamente enjuagadas con piridina o éter según el reactivo, secadas con papel de filtro en la mayoría de los casos y observadas en un microscopio, tipo universal, por reflexión.

Foto 41.

Varios reactivos han sido ensayados, cuya composición, tiempo de ataque y resultados se recopilan a continuación.

Véase que todos ellos, los más obtenidos empíricamente, reúnen

las condiciones resumidas en las páginas anteriores.

3.2.3. REACTIVOS DE ATAQUE PARA ClNa

1) Reactivo de Moran-Grinberg (Fotos 42, 44, 46)

Solución saturada de Cl_2Hg en alcohol 96 % .

Tiempo de ataque: 30 seg

Orientación de las pirámides: $[\bar{1}00]$

Lavado: éter etílico

Secado: papel de filtro.

2) Reactivo de Kostin (27) (Foto 43)

2×10^{-4} partes molares de Cl_2Cd en etanol 90 %

Tiempo de ataque: 40 seg

Orientación de las pirámides: $[\bar{1}10]$

Lavado: ninguno

Secado: papel de filtro.

3) Reactivo de Cook (26) (Foto 48)

CO_3Ba (1,75 % en peso de Ba) en ácido propiónico.

Tiempo de ataque: 60 seg

Orientación de las pirámides: $[\bar{1}00]$

Lavado: piridina

Secado: aire

4) Reactivo de Barber (32) (Foto 47)

50 partes ácido acético glacial

1 parte solución saturada de Cl_3Fe en ClH

1 parte de agua destilada

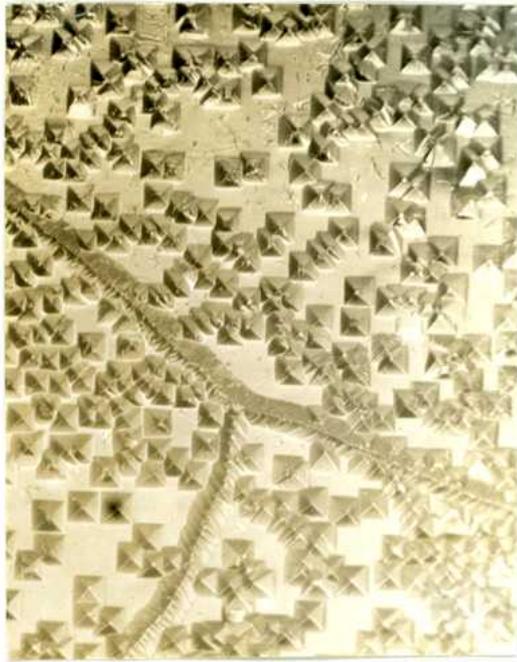


Foto 42

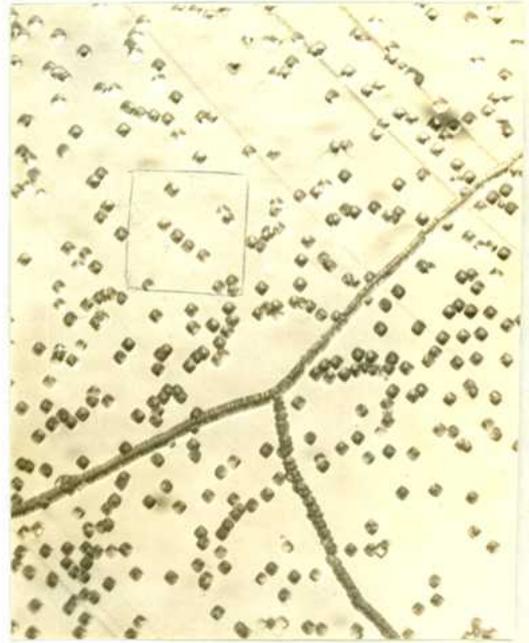


Foto 43

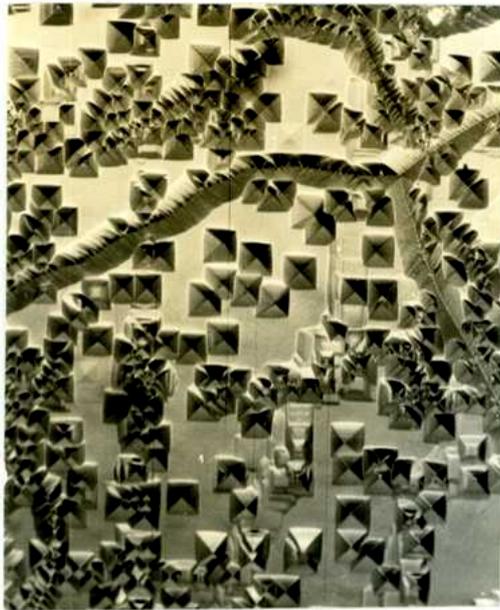


Foto 44

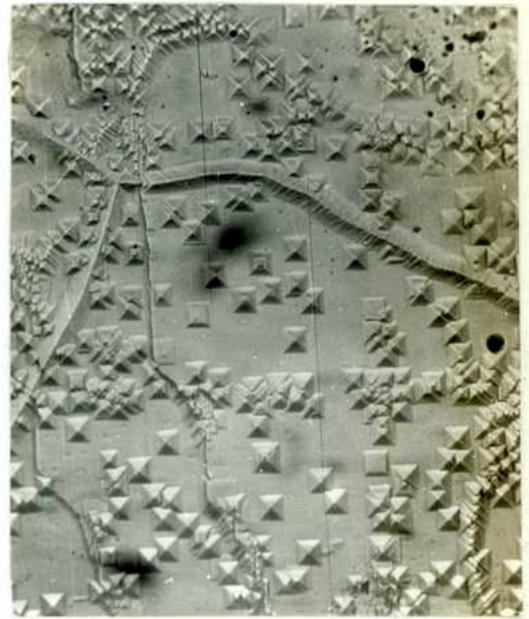


Foto 45

Tiempo de ataque: 5 a 10 seg

Orientación de las pirámides: $[100]$

Lavado: piridina

Secado: aire.

Otros reactivos ensayados con resultados negativos:

5) Reactivo de Rozhanskii N^o 1 (25)

Acido acético saturado con CO_3Cd

6) Reactivo de Rozhanskii N^o 2 (25)

Acido acético saturado con OCd .

7) Reactivo de Rozhanskii N^o 3 (25)

Alcohol butílico saturado con OCd .

Nota: Rozhanskii (25) no da tiempos de ataque ni orientación de las figuras resultantes, ni forma de secado, por lo que se debió ensayar todas las posibilidades sin lograrse más que un ataque muy poco pronunciado y no regularmente distribuido en la superficie.

En las fotos de la 42 a la 47 hemos comparado cada uno de los reactivos ensayados con el de Moran-Grinberg por conocer de éste su alta fidelidad por haberlo aplicado extensamente.

Las fotos 42 y 43 muestran dos caras de clivaje atacadas una con el reactivo de Moran-Grinberg y la otra con el de Kostin. De las fotos es posible reconocer las virtudes de ambos. El de Kostin da figuras pequeñas cuyo empleo puede ser útil cuando se está interesado en contar densidades

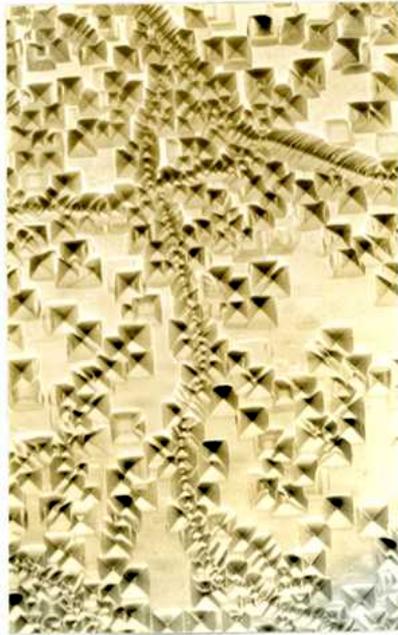


Foto 46

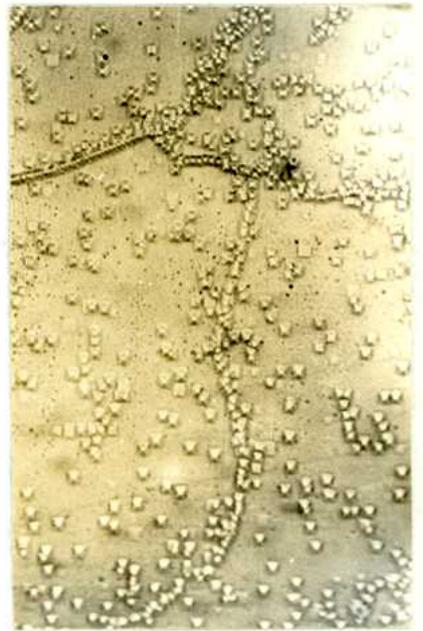


Foto 47

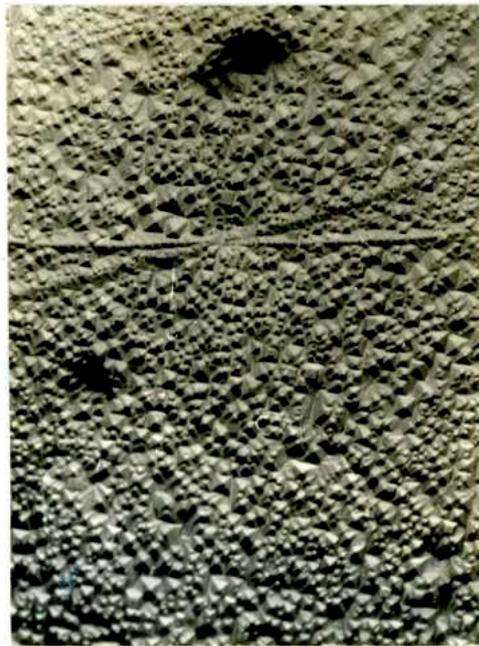


Foto 48



Foto 49

de dislocaciones. El de Moran modificado, resulta muy interesante cuando se quiere estudiar sublímites y ordenamiento de dislocaciones. El contaje de las dislocaciones que constituyen un sublímite, puede hacerse con claridad y de él, empleando la fórmula $\theta \simeq \frac{b}{x}$ para sublímites sencillos (3), donde:

θ es el ángulo de desorientación entre dos subgranos vecinos

b es el vector de Burgers de la dislocación que caracteriza al límite

x es el espaciado entre dislocaciones.

El reactivo de Moran Grinberg también resulta muy útil cuando se está tratando de estudiar la geometría de las dislocaciones ya que, siendo las pirámides tan pronunciadas y nítidas resulta fácil decir cuando están inclinadas y mismo, medir su inclinación por la desviación del vértice. Esto en cambio es bastante difícil de hacer por medio del reactivo de Kostin.

En las fotos 45 y 44 se comparan el reactivo de Cook con el de Moran modificado. Ambos dan figuras de tamaño comparable, pero aunque el de Moran lo aventaje si se desea estudiar la geometría de las dislocaciones, el de Cook, al dar pirámides algo menos pronunciadas, es preferible si se estudian sublímites de muy bajo ángulo. Si se observa con detención la Foto 45, se vé que los frentes de clivaje, (en el caso éste, se presentan de arriba a abajo en la foto) no alcanza a borrarse en el tiempo requerido para atacar la superficie y mismo, la presencia de pirámides romas podría indicar que la disolución de la superficie no es suficiente.

Las fotos 47 y 46 muestran otras dos caras de clivaje atacadas por los reactivos de Barber y de Moran-Grinberg, respectivamente. El reactivo de Barber da figuras de corrosión poco profundas lo que impide estudiar

geometrías y en algunos casos hace difícil su contaje, ya que no es fácil reconocer cuando son dislocaciones independientes o cuando son posiciones anteriores.

De la comparación de ambas fotos se puede deducir que el reactivo de Barber revela menor número de dislocaciones que el reactivo de Moran modificado.

3. 2. 4. REACTIVOS DE ATAQUE DE ClK

1) Reactivo de Lubenets y Kostin (30) . Foto 49 .

Solución saturada de Cl_2Pb en etanol 90 % .

Tiempo de ataque: 10 minutos

Orientación de las pirámides: $[110]$

Lavado: ninguno

Secado: papel de filtro.

2) Reactivo de Cook (26). Foto 48.

CO_3Ba en ácido propiónico.

Tiempo de ataque: 45 segundos

Orientación de las pirámides: $[100]$

Lavado: piridina

Secado: papel de filtro.

Otros reactivos ensayados con resultados pobres:

3) Reactivo Moran modificado (23)

Solución saturada de Cl_2Ba en etanol 25 partes + etanol

75 partes

4) Reactivo de Sakamoto y Kobayashi (28)

Acido acético.

5) Reactivos de Rozhanskii 1 , 2 y 3 (25)

Las fotos 49 y 48 muestran dos superficies atacadas, una con reactivo de Lubenets y Kostin y la otra con reactivo de Cook. Emplearemos el primero para medir densidad de dislocaciones y límites y el segundo para estudio de la geometría de los puntos de ataque.

3.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD DE DISLOCACIONES

Definimos como densidad de dislocaciones al número de figuras de corrosión que intersectan la unidad de área.

Para medirla, sobre una foto de una superficie atacada trazamos un cuadrado de lado igual a un submúltiplo de la magnificación. Por ejemplo, en la foto 43 hemos trazado cuadrados de 1,5 cm de lado siendo la magnificación de la foto 150x . Hacemos lo mismo en otras regiones de la fotografía tratando de no englobar sublímites de granos o líneas de deformación . La densidad medida será en ese caso $1,4 \times 10^3$ disloc./cm² .

En la foto 49 los valores son del orden de 1×10^4 disloc./cm² .

Una forma de medir el tamaño de la subestructura es superponer a una foto del monocristal con sus sublímites de granos revelados por ataque químico, una malla hexagonal dibujada sobre papel transparente.

Otra forma, es medir los diámetros de varios subgranos y hallar el promedio. Para ello hacemos las medidas en fotos que cubran un campo

grande tal que se puede hacer estadística. En las fotos adjuntadas a esta tesis no es posible hacerlo por ser todas ellas muy pequeñas. Lo hemos hecho sobre mapas contruídos de un conjunto de fotos panorámicas de los cristales y dan valores que oscilan entre 0,1 y 1 mm², para el tamaño de los subgranos.

Es posible afirmar, que en todos los casos analizados los subgranos más pequeños están rodeados por sublímites muy poco densos mientras que los subgranos grandes tienen límites algo más densos. Esto indica que los subgranos pequeños están poco desorientados respecto a los de su entorno y que su posible existencia se debe a la baja energía que a acumulan límites de este tipo. Si los límites fueran más densos, tendrían mayor energía y podrían desplazarse a través del enrejado cristalino de bido a que la permanencia del cristal a altas temperaturas durante el crecimiento es prolongada.

3.4. ESTRUCTURA DE MOSAICO

Las estructuras de mosaico se estudiaron con cristales crecidos por el método de Kyropoulos con semilla rotatoria. Se prefirió usar estos cristales por haber sido crecidos en las mismas condiciones de refrigeración y temperatura del fundido y en los que se varió la velocidad de tiraje, durante el crecimiento, para ver cómo afecta esto a la subestructura cristalina.

Analicemos el caso de un cristal de ClK que no ha sido recocido.

El cristal fue crecido a 25 mm/h hasta que alcanzó una altura de 60 mm. Luego y hasta medir 75 mm se siguió a 6 mm/h. Se completó el crecimiento a una velocidad de 25 mm/h.

Ninguno de estos cambios de velocidad van acompañados por cambios

en la subestructura.

Es evidente que a lo largo del cristal aparecen distintas subestructuras. La primera, que llamaremos zona A se extiende desde el origen hasta 24 mm. A ésta sigue otra zona B que llega a 80 mm del origen y a partir de allí una tercera zona, la C, hasta completar el total del cristal. El largo del cristal es alrededor de 110 mm.

La zona A tiene una estructura de mosaico pequeña pero de bordes simples; de tamaño de celda aproximado de $0,12 \text{ mm}^2$, con una distribución mas o menos uniforme. Foto 50.

Esta estructura celular no produce por recocido una estructura de mosaico orientada, sino una red grande distribuida al azar (Foto 51).

La zona B posee una estructura celular poco marcada pero de paredes múltiples (Foto 52). Esta zona da por recocido una estructura laminar horizontal (Foto 53). El final de esta región está acompañada en el cristal recocido por la precipitación de una segunda fase. Esta nueva fase no aparece en el cristal sin recocer debido, posiblemente, a que se la retuvo en forma metaestable, durante el crecimiento.

Las inclusiones de la segunda fase tienen un tamaño que oscila entre 0,2 y 0,6 mm (Foto 54).

A partir de este punto se extiende la zona C de alta perfección cristalina tanto en el cristal recocido como en el que no lo está (Fotos 56 y 57 respectivamente).

Dado que los cambios en la velocidad de tiraje nunca producen cambios de subestructura ni las transiciones de una a otra etapa están condicionadas a dichos cambios, parecería que las variaciones en la subestructura está re-

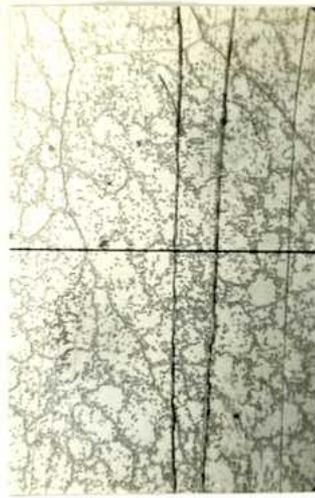


Foto 50



Foto 51



Foto 52

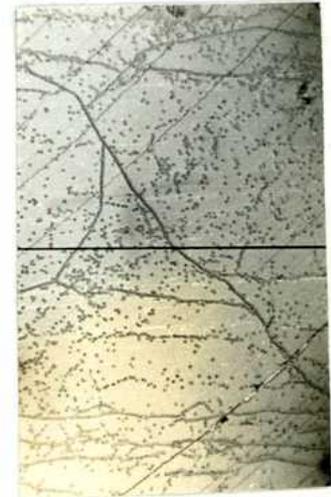


Foto 53

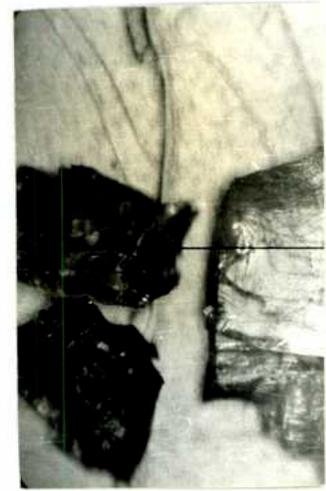


Foto 54

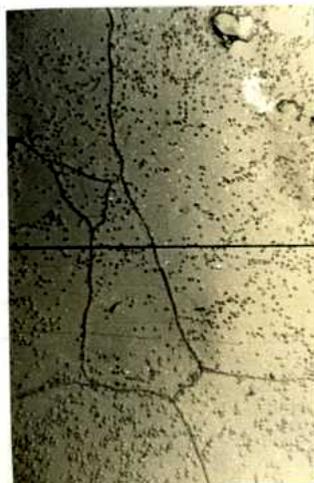


Foto 55

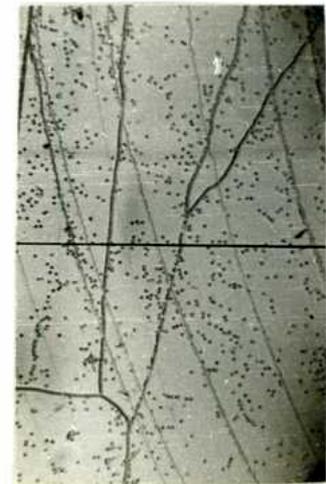


Foto 56

lacionada con la concentración de impurezas.

La distribución de impurezas en un cristal que crece en contacto con su fundido ha sido analizada teóricamente por A. I. Landau (34) y sus conclusiones nos permitirán explicar la aparición de la subestructura de nuestros cristales.

Landau hace el siguiente planteo: Para deducir la distribución de impurezas a lo largo del cristal debemos primero encontrar su distribución en el fundido a cualquier tiempo o sea:

$$c_1 = c_1(x, t)$$

La $c_1(x, t)$ al tiempo $t = \frac{x}{v}$ es :

$$c_s = c_s(x) = \frac{c_1(x, t)}{g}$$

donde v es la velocidad de crecimiento y g es el coeficiente de partición o factor de purificación = c_1/c_s .

Podemos computar c_1 de la ecuación de difusión como:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \tag{10}$$

sujeta a las siguientes condiciones límites:

en la interfase:

$$(1-g) v c_1 + D \frac{\partial c_1}{\partial x} = 0 \Big]_{x=vt} \tag{11}$$

y en el fondo del crisol:

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} = 0 \Big|_{x=L} \quad (12)$$

y

$$c_1(x, 0) = c_1 \quad (13)$$

donde L es la longitud del recipiente.

El sistema de ecuaciones de (10) a (13) es resuelto por A.I. Landau por diferencias finitas y haciendo un pasaje a coordenadas móviles con origen en la interfase. En este nuevo sistema la ecuación (10) toma la forma:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} + v \frac{\partial c_1}{\partial y} \quad (14)$$

En forma de diferencias finitas serán:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = C_1^{i, k+1} - C_1^{i, k}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial y} = C_1^{i+1, k} - C_1^{i-1, k}$$

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} = \frac{C_1^{i+1, k} - 2 C_1^{i, k} + C_1^{i-1, k}}{h^2}$$

donde:

l = un intervalo en el tiempo

h = un intervalo en longitud

k = número de escalones en el eje t

i = número de escalones en el eje y

Los intervalos de espacio y tiempo están relacionados por:

$$l = \frac{h^2}{2D} \quad (15)$$

La ecuación (14) toma la forma:

$$C_1^{i, k+1} = \left(\frac{1}{2} - \frac{hv}{4D} \right) C_1^{i-1, k} + \left(\frac{1}{2} + \frac{hv}{4D} \right) C_1^{i+1, k} \quad (16)$$

mientras que la (11), (12) y (13) se transformarán en:

$$C_1^{0, k} = \frac{2h(1-g)v}{D} C_1^{1, k} + C_1^{2, k} \quad (17)$$

$$C_1^{(L-vlk-h)/h, k} = C_1^{(L-vlk)/hk} \quad (18)$$

$$C_1^{i, 0} = C_1^0 \quad \text{para todo } i \quad (19)$$

Usando las ecuaciones de (16) a (19) para valores típicos de crecimiento

$$\begin{aligned} D &= 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg} & v &= 3,6 \text{ mm/h} & C_1^0 &= 5 \% \\ g &= 0.1 & t &= 53 \text{ horas} \end{aligned}$$

se obtiene la curva de la foto 57 .

Estos cálculos muestran que las impurezas se concentran en las inmediaciones de la interfase decreciendo asintóticamente su concentración.

De las expresiones anteriores es posible obtener la distribución de impurezas a lo largo del eje del cristal (Foto 58).

La región A corresponde a un enriquecimiento en impurezas, la B corresponderá a un estado estacionario y C corresponderá a otra zona de concentración de impurezas.

Una fórmula asintótica es deducida por Landau. Esta describe como se concentran las impurezas en el fundido próximo a la interfase:

$$C_1(y) = C_1^o \left[\frac{(1-g)}{g} e^{-\frac{v}{D}y} + 1 \right] \quad (20)$$

Hay una longitud característica λ de este frente de impurezas ($\lambda = D/v$) a partir de la cual comienzan a distribuirse uniformemente en el cristal.

Se puede demostrar que el frente de impurezas no se establece instantáneamente sino que se requiere un cierto tiempo durante el cual el cristal crece una longitud λ

Landau deduce una ecuación que da la forma en que λ varía con el coeficiente de difusión de la impureza y con la velocidad de crecimiento:

$$\lambda = R(g) \frac{D}{v} = R(g) \lambda \quad (21)$$

$R(g)$ es un coeficiente adimensional que depende de g .

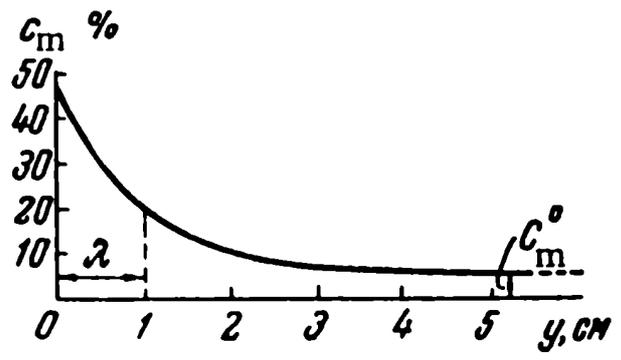


Foto 57

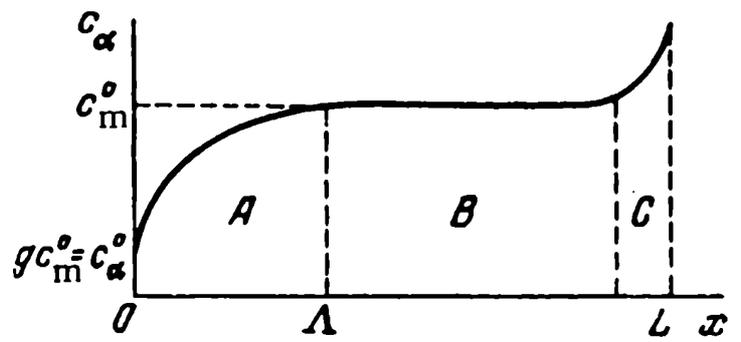


Foto 58

Finalmente el trabajo de Landau muestra que la distribución axial de impurezas en un monocristal puede ser descrito muy precisamente por:

$$C_s(x) = g C_1^{\circ} + C_1^{\circ} (1-g) (1 - e^{-g \frac{v}{D} x}) \quad (22)$$

La aplicación de la fórmula (22) a nuestro problema no puede hacerse en forma cuantitativa pues no hay datos de g y D para las principales impurezas.

Sin embargo el gráfico de la figura 58 nos permitirá analizar cuantitativamente la subestructura de nuestros cristales en términos de concentración de impurezas.

3.4.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Las zonas de distinta estructura de mosaico indicadas en 3.4. parecen coincidir con las zonas A , B y C del gráfico de la foto 58.

La zona A corresponde a un cristal que crece muy puro e imperfecto pero dado que estas dislocaciones tienen atmósferas de Cottrell (2) (3) poco concentradas, por recocido podrán ser eliminadas.

A medida que entramos en la etapa B de la curva, (Foto 58) en que el tenor de las impurezas se mantiene constante, tenemos una zona de crecimiento óptimo, en que las distintas muestras tienen la misma composición. Sin embargo esas muestras tienen la desventaja de presentar una subestructura que no puede ser eliminada por recocido. Tales muestras no pueden ser empleadas para medir propiedades que dependen de los defectos. La estabilidad de la subestructura al tratamiento térmico sugiere que las atmósferas de Cottrell son lo

suficientemente condensadas y concentradas como para impedir la libre migración de los sublímites de grano.

Las inclusiones que sirven de límite a la zona B (Foto 54), deben ser, posiblemente Br_2Ba aunque es posible que su composición sea la de un ternario (ClBrBa). La confirmación de su naturaleza está pendiente.

Sin embargo a partir de ese punto el cristal crece mucho más perfecto y desde luego muy impuro ya que estamos en la zona C del gráfico de Landau.

3.4.3. MECANISMOS SUGERIDOS

Varios mecanismos han sido sugeridos para explicar cómo las impurezas pueden generar dislocaciones.

1) Este mecanismo, debido a Cabrera y Vermilyea (35), está basado en la interacción de impurezas con escalones de crecimiento. La idea es la siguiente: si la concentración de impurezas al frente del escalón es tan grande como para detener por completo su movimiento y si los escalones siguientes están en condiciones de moverse, se producirá un aglomeramiento local de escalones. Cuando el aglomeramiento ha alcanzado una cierta altura, que depende de la energía de absorción de las impurezas, probablemente el aglomeramiento completo sobrepasará el escalón detenido, dejando detrás una pieza de cristal con la configuración de una dislocación de borde, llena de impurezas.

2) Otra forma en que las impurezas pueden actuar, es la sugerida por nosotros en 2.3.3. para explicar el crecimiento discontinuo de los

cristales. De nuestras experiencias, es evidente, que, debido a la presencia de impurezas, el aporte cristalino no se hace en forma elemental sino en bloques. Estos, debido al tipo de unión electrostática que poseen los halógenos, sus fundidos estarán ya organizados en un orden de corto alcance. Posiblemente esto permitiría explicar porqué los cristales iónicos, a diferencia de los metales y semiconductores, crecen con tan alta densidad de dislocaciones y con marcada subestructura.

3) El rol jugado por las impurezas en la generación de defectos está también vinculado a su equilibrio con vacancias de signo distinto a las impurezas. Estas vacancias al aglomerarse darían origen a discos de vacancias los que pueden ser asimilados a dislocaciones tipo Frank (párrafo 3.1.5.).

4) Por otro lado, las impurezas pueden actuar perfeccionando la red cristalina.

Una evidencia experimental directa de este efecto de las impurezas fué encontrado por nosotros (31).

Se crecieron monocristales de ClNa por la técnica de Kyropoulos a partir de un fundido al que se lo impurificó con Cl_2Cu .

Sobre muestras de concentración conocida de Cu , las que habían recibido tratamientos posteriores similares, se revelaron las dislocaciones con el reactivo de Moran modificado (parágrafo 3.2.3.).

Se determinó el tiempo óptimo de ataque para cada contenido de impurezas y se vió que éste depende también del tipo de impureza presente y de su

concentración.

La tabla 4 da el tiempo de ataque para distintos cristales y las fotos del N° 59 al 62 muestran las densidades de dislocaciones.

TABLA 4

Muestra número	Cristal	Tiempo de ataque	Foto
1	ClNa con 0.01 % Cu	75 seg	59
2	ClNa con 0.05 % Cu	60 seg	60
3	ClNa con 0.1 % Cu	45 seg	61
4	ClNa con 0.5 % Cu	45 seg	62
5	ClNa puro	90 seg	63
6	ClNa puro recocido	90 seg	64

Del estudio de las fotos 59 a la 62 se puede deducir una relación entre la densidad de puntos de ataque y el contenido de Cu como impureza. Cuando el contenido de impurezas aumenta, la densidad de dislocaciones y el tiempo de ataque disminuye.

En una serie de muestras con Ag como principal impureza, se observó un comportamiento irregular.

Haven (36) explica el efecto de las impurezas bivalentes en el perfeccionamiento de la red cristalina de la siguiente forma:

Para cristales iónicos, los defectos tipo vacancias responden a la ley



Foto 59

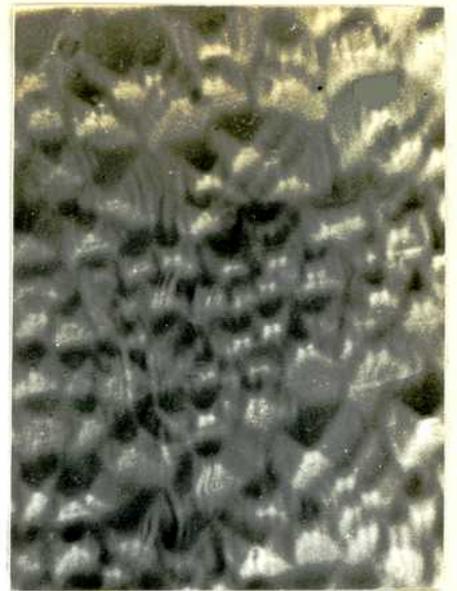


Foto 60



Foto 61



Foto 62



Foto 63



Foto 64

de acción de masas

$$[\bar{M}]^- \cdot [\bar{V}]^+ = k$$

$[\bar{M}]^-$: vacancias de ión metálico

$[\bar{V}]^+$: vacancias de ión halógeno

Dado que el producto de las concentraciones de ambas vacancias debe permanecer constante, se puede disminuir $[\bar{V}]^+$ aumentando $[\bar{M}]^-$, por ejemplo sustituyendo 2Na^+ por $1\text{Cu}^{++} + [\bar{M}]^-$

Por otra parte, una clase de iones pueden a menudo tomar parte dominante en la constitución de un enrejado iónico. Haven supone que los iones Cl^- forman un enrejado base sobre el que se agregan posteriormente los iones Na^+ . Esto está apoyado por el hecho que es más difícil reemplazar iones negativos que iones positivos.

Los iones Cu^{++} agregados al fundido se incorporarán a la red, dice Haven, en lugar de los iones Na^+ , dando origen a una vacancia $[\bar{M}]^-$ asociada. Si aumentamos $[\bar{M}]^-$ disminuirá $[\bar{V}]^+$ por lo tanto disminuirán los defectos en el enrejado de base. ;

Esto puede ser resumido diciendo que el agregado de iones bivalentes a la red, cicatrizará los defectos de ella.

Se podría pensar que las distintas estructuras que presentan nuestros cristales, si bien debidas todas ellas a impurezas no son resultado del mismo mecanismo. Sugerimos que la zona A se produciría por un proceso de aporte de bloques cristalinos, como lo sugiere el mecanismo 2) ordenados

ya en el fundido. La región B surgiría por acción del mecanismo 1) en que las dislocaciones resultantes estarían enriquecidas de impurezas, mientras que la zona C que se presenta más perfecta, estaría vinculada a un mecanismo de crecimiento tal como el 4) .

Escapa de los límites de esta tesis la determinación de los coeficientes de partición para las principales impurezas presentes en estos cristales lo que parece indispensable para la discusión de los mecanismos propuestos, así como los coeficientes de difusión de tales impurezas a las temperaturas habitualmente usadas en los crecimientos, con el fin de hacer una valoración cuantitativa de los mismos.

A P E N D I C E 1

NUEVAS OBSERVACIONES EN EL CRECIMIENTO

DE MONOCRISTALES DE Cd POR EL METODO

DE BRIDGMAN

Monocristales de cadmio de 6 mm de diámetro, fueron crecidos por el método de Bridgman en un horno vertical.

El contenido de impurezas del material empleado era:

Pb	0.0001	%
Cu	0.0001	%
Tl	0.0005	%
Zn	0.001	%

A fin de evitar la oxidación del Cd y su contaminación por la atmósfera el horno fué evacuado y luego se hizo circular una corriente de argón a través de él, durante todo el tiempo que comprendió calentar el horno, pasaje del cristal por la zona calefactora y posterior enfriamiento del horno con el cristal en su interior.

El gradiente térmico del horno era de 15°C/cm y se la mantuvo constante en todos los crecimientos. La velocidad de pasaje del molde a través del horno podía ser modificada por medio de una caja de engranajes.

Dos tipos de moldes fueron empleados: a) moldes de vidrio Veridia de precisión de 6 mm de diámetro interno y 2 mm de pared; b) moldes de grafito con 6 mm de diámetro interno y 20 mm de diámetro externo.

Se verificó que los cristales obtenidos eran monocristales atacándolos con una solución de:

10 cc de solución saturada de Cl_2Cu en H_2O
 5 cc de ClH
 1 cc de NO_3H
 84 cc de H_2O

Todo el material introducido en el molde se transformó en monocristal excepto unos pocos milímetros al comienzo, que era policristalino. A partir de esta iniciación policristalina se desarrolló un monocristal que ocupó todo el molde, cuando las velocidades de crecimiento eran las correctas.

La tabla I resume los resultados de variar la velocidad de crecimiento y como afecta el uso de diferentes moldes en el cristal resultante.

T A B L A I

Molde	Velocidad	Resultado	Longitud del cristal
vidrio	25-60 mm/h	monocristal	150-180 mm
vidrio	60-100 mm/h	bi y tricristales	40- 60 mm
vidrio	> 100 mm/h	Policristales	10- 30 mm
grafito	15-50 mm/h	monocristal	150-180 mm
grafito	50-80 mm/h	bi y tricristales	40-60 mm
grafito	> 80 mm/h	no ensayado	no ensayado

De la tabla anterior se ve que las velocidades que producen monocristales, para distintos moldes, están desplazadas.

La orientación de los cristales fue medida por rayos X .

RELACION ENTRE EL PLANO BASAL Y LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO

Cuando los cristales son crecidos en un gradiente térmico fijo se ve que existe una estrecha relación entre la orientación del plano basal y la velocidad de pasaje del molde.

Esto es mostrado en la foto 65 donde χ es el ángulo que hace el plano basal con el eje del cristal y v es la velocidad de crecimiento.

Nuestros resultados, empleando el método de Bridgman, confirman observaciones previas empleando la técnica de Stöber. En efecto, durante el crecimiento de monocristales en un gradiente térmico prefijado, el plano iónico más compacto se sitúa paralelo al mayor gradiente térmico. De la figura 65 se deduce que para valores decrecientes de v , χ aumenta linealmente hasta alcanzar un valor crítico (25 mm/h para moldes de vidrio y 15 mm/h para moldes de grafito) a partir del cual la nucleación es al azar.

Nuestra interpretación de los resultados es la siguiente: Durante el crecimiento rápido, las isothermas dentro del molde son elipses alargadas en la dirección del eje del molde, por lo tanto, el plano basal es paralelo al eje mayor de la elipse. Cuando la velocidad de pasaje disminuye las elipses devienen circunferencias, en este caso, la orientación del plano basal con respecto al eje del molde es al azar.

El cambio de molde (grafito en lugar de vidrio) provee de una prueba a nuestra interpretación. El grafito, siendo mejor conductor que el vidrio desplaza la curva dada por el molde de vidrio en la dirección prevista (Foto 65).

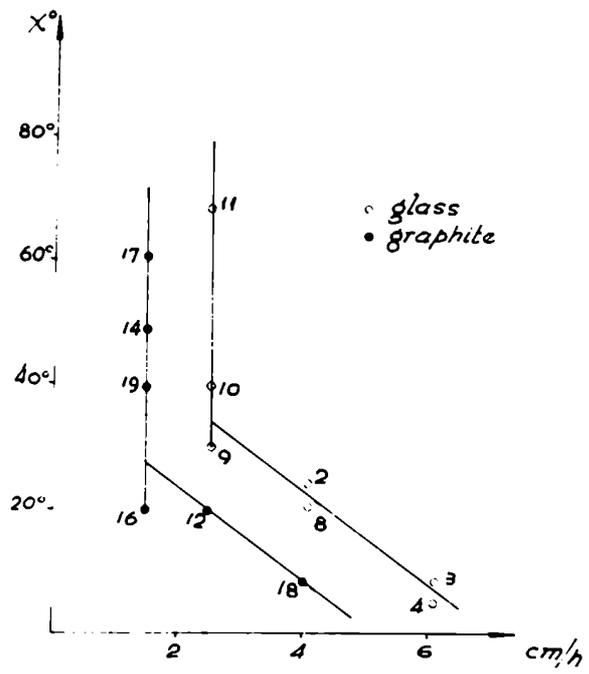


Foto 65

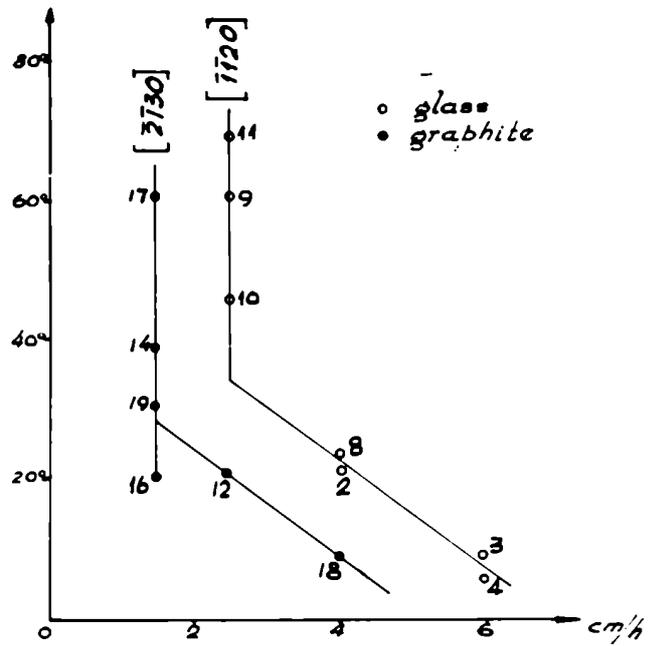


Foto 66

La forma de la curva se mantiene la misma.

ORIENTACION DE UNA DIRECCION PREFIJADA EN EL PLANO BASAL EN FUNCION DE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO

Cuando se representa en función de la velocidad de pasaje, una dirección fijada del plano basal, aparece un hecho interesante representado en la foto 66. Si representamos el ángulo λ entre la dirección $[\bar{1}\bar{1}20]$ (la dirección más compacta en el plano basal) y el eje del cristal se encuentra que λ es una función lineal de v para $v > 25$ mm/h .. Para $v < 25$ mm/h , λ se distribuye al azar. Estos resultados se obtuvieron para cristales crecidos en molde de vidrio.

La distribución, en cambio, es irregular si hacemos la misma representación para los cristales crecidos en molde de grafito. Sin embargo, si tomamos el ángulo entre la dirección $[\bar{2}\bar{1}30]$ y el eje del cristal obtenemos una curva que es idéntica con la $[\bar{1}\bar{1}20]$ para vidrio pero corrida.

La dirección $[\bar{2}\bar{1}30]$ puede resultar de la acción simultánea de dos direcciones $[\bar{1}120]$.

Comparando las curvas de las fotos 65 y 66 se ve que las direcciones encontradas en ambos casos siguen la misma ley que el plano basal.

Estos resultados sugieren un marcado efecto de la anisotropía de la conducción térmica, sobre la orientación de los monocristales de metales hexagonales compactos.

A P E N D I C E 2

DISLOCACIONES

Sea un cristal y sobre él realicemos un corte que termine en el interior del mismo. Si deslizamos los labios del corte y luego se los vuelve a juntar se crea en el interior del cristal una dislocación.

Definición: Se llama línea de una **dislocación** al límite entre la zona deslizada y no deslizada de un cristal.

Dos formas de deslizamiento posible son compatibles con la continuidad cristalina. Estas son mostradas en las fotos 67 y 68. En la foto 67 el corte se realiza según ABEF y el desplazamiento es perpendicular a EF y de magnitud PP' , siendo EF el límite en el interior del cristal de la zona deslizada y no deslizada. Cuando el vector desplazamiento \mathbf{b} es perpendicular a la línea de la dislocación esta recibe el nombre de **dislocación de borde** (37). Si el desplazamiento del semiespacio superior respecto del inferior es un espaciado atómico, la **dislocación** es llamada **unitaria** y su aspecto en el plano perpendicular a ella es presentado en la foto 69 donde se muestra el estado inicial y final de un cristal luego de creada la dislocación.

En la foto 68 el desplazamiento se realiza paralelamente a la línea de dislocación AD y la dislocación resultante es conocida como **dislocación tornillo** (34). En la foto 70 se muestra el enrejado en el punto de emergencia de una dislocación tal.

Vemos por lo dicho, que el vector desplazamiento juega un rol funda -

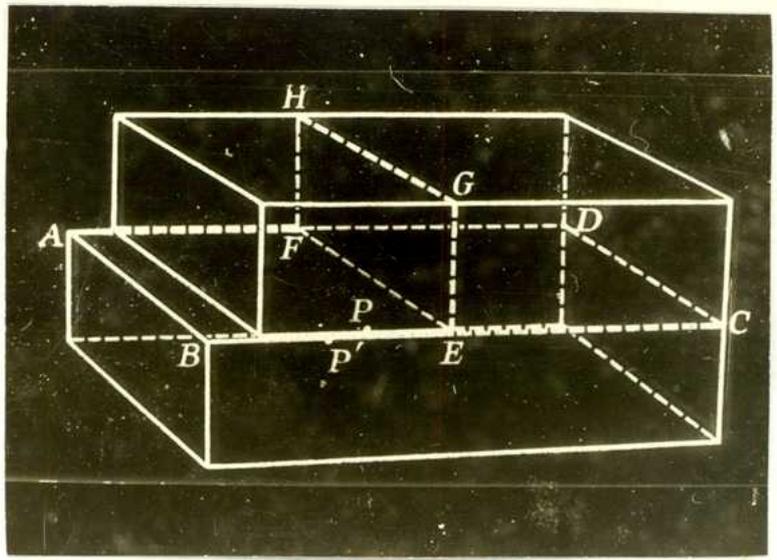


Foto 67

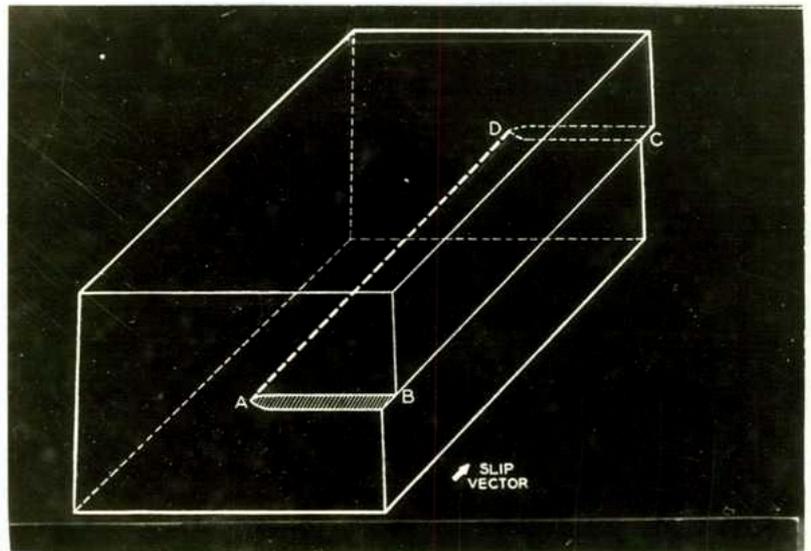


Foto 68

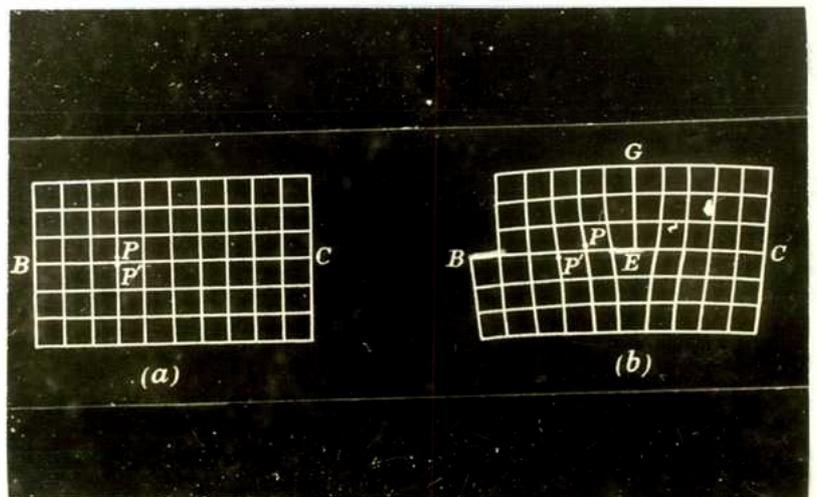


Foto 69

mental en la descripción de las dislocaciones. Su determinación es de gran importancia y esto se consigue dibujando un circuito cerrado (**circuito de Burgers**) (35) en la zona de cristal perfecto en forma que no encierre la emergencia de ninguna dislocación, haciendo igual número de pasos en una dirección y su opuesta (Foto 71). Si se trata de hacer un circuito idéntico en el entorno a la dislocación, dicho circuito quedará abierto, siendo el vector de Burgers el vector que hay que agregar al circuito de Burgers para cerrarlo (Foto 71).

Los vectores de Burgers de las dislocaciones cumplen los lemas de Kirchhoff.

Si varias líneas de dislocaciones se interceptan en un punto, la suma de los vectores de Burgers de todas ellas es igual a cero:

$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \dots = 0$$

Esta propiedad es directamente comprensible del principio de los desplazamientos compatibles con la continuidad del enrejado cristalino. Esto también implica que ninguna línea de dislocación puede acabar en el interior del cristal sino que debe hacerlo en otras dislocaciones, en límites de granos o en la superficie exterior del cristal.

DISLOCACIONES PURAS

Hasta ahora vimos dislocaciones de borde y tornillo puras. Estas eran líneas rectas normales y paralelas a sus respectivos vectores de Burgers.

Sin embargo las líneas de dislocaciones pueden no ser rectas sino curvas y esto no significa que estemos en presencia de dislocaciones mixtas.

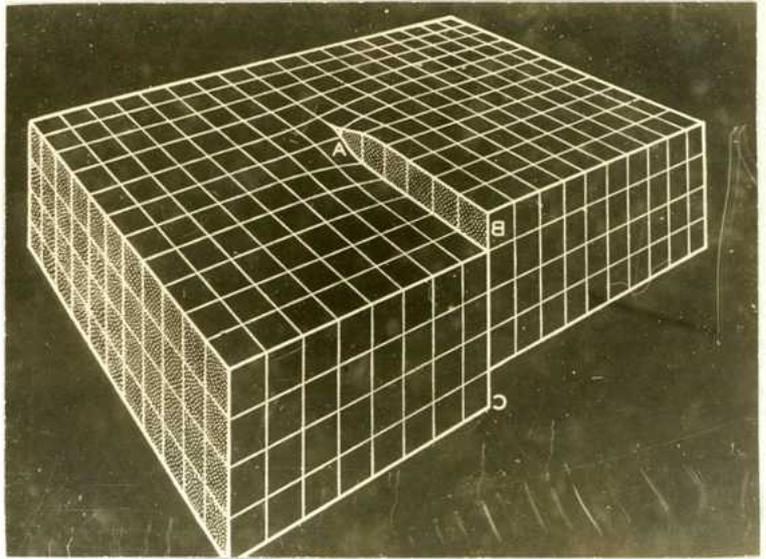


Foto 70

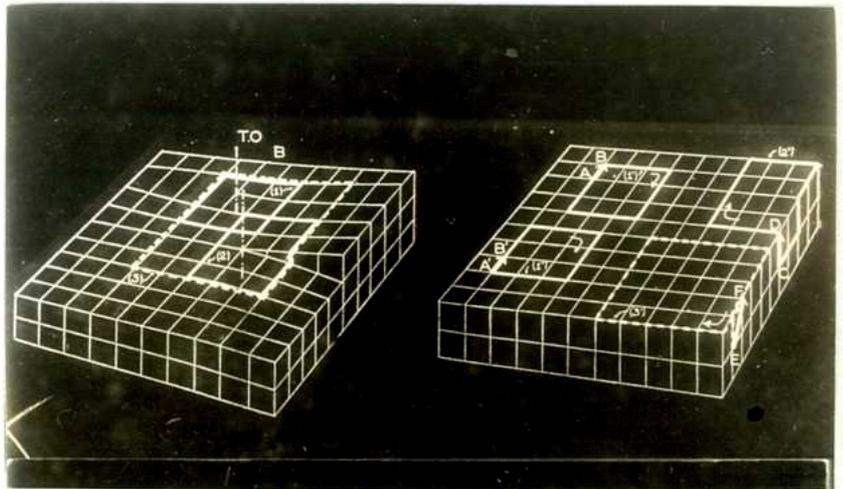


Foto 71

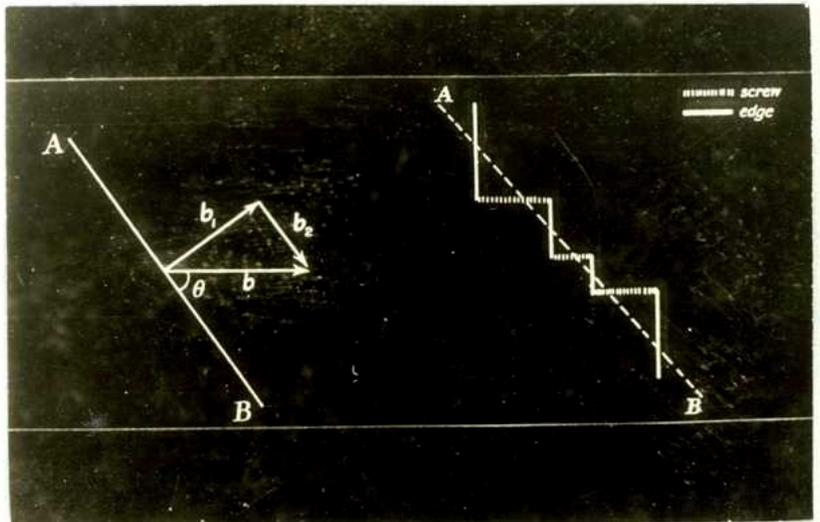


Foto 72

Tal es el caso de una dislocación de borde cerrada formando un bucle. Su vector de Burgers \mathbf{b} es normal al plano que la contiene. El bucle es el límite, dentro del cristal, del plano extra de átomos. Para visualizar cómo podríamos formar hipotéticamente este bucle de dislocación, supongamos que con un punzón de la forma del bucle punzamos sobre la cara lateral del cubo en una profundidad igual al vector de Burgers de la dislocación y luego tensionamos el cristal hasta que la dislocación migre al interior del cristal. En este caso el vector de Burgers es perpendicular al bucle de la dislocación en todos sus puntos.

DISLOCACIONES MIXTAS

Una dislocación es mixta cuando su dirección forma un ángulo distinto de 0° ó 90° con su vector de Burgers.

Dada la invariancia del vector de Burgers y el hecho que podemos sumar dichos vectores, nos resulta posible entonces descomponer al vector de Burgers de una dislocación mixta en dos direcciones: una paralela a la línea de la dislocación y otra perpendicular a ella (Foto 72). La componente normal \mathbf{b}_1 es una medida de la dislocación de borde que contribuye a formar la dislocación problema, mientras que la componente tangencial \mathbf{b}_2 mide la contribución tornillo.

Así, toda vez que tengamos una dislocación mixta, ésta podrá ser descompuesta en una poligonal cuyos segmentos sean paralelos o perpendiculares al vector de Burgers de la dislocación.

Es importante conocer las componentes de una dislocación para poder

analizar su movimiento bajo la acción de fuerzas exteriores.

MOVIMIENTO DE DISLOCACIONES (1)

Por la estructura de la dislocación de borde su plano extra puede moverse por efecto de las tensiones de corte. El único movimiento conservativo es el de **deslizamiento**, durante el cual, el plano extra se desplaza paralelo a si mismo. El plano de deslizamiento de la dislocación es el plano que contiene a la línea y es paralelo a su vector de Burgers (36).

Por su geometría todos los planos que contienen una dislocación tornillo son equivalentes y dado que el vector de Burgers de esta dislocación es paralelo a la línea, las dislocaciones tornillo podrán deslizar sobre cualquiera de ellos siempre que sean cristalográficamente equivalentes.

Las dislocaciones de borde tienen la posibilidad de otro movimiento además del de deslizamiento.

Estas dislocaciones pueden **salta**r normalmente al plano de deslizamiento. Cuando el plano extra se contrae estamos en presencia de un salto **positivo**. Cuando el plano extra crece estamos en presencia de un salto **negativo**.

Veamos cual es el posible mecanismo por el cual una dislocación de borde salta.

Es evidente que este proceso está acompañado por un transporte de materia ya que el plano extra no sube o baja como un todo, sino que los iones que constituyen el borde, se separan del plano extra o se incorporan otros iones formando un borde nuevo .

Este transporte de iones en las proximidades del borde se realiza por un mecanismo de vacancias o átomos intersticiales.

La dislocación salta positivamente por medio de:

- a) migración de iones que forman el borde hacia posiciones intersticiales próximas y luego alejamiento por difusión,
- b) migración de iones del borde a lugares vacantes del enrejado.

Una dislocación de borde salta negativamente por:

- a) migración de iones intersticiales hacia el borde y su acomodación continuando el plano extra,
- b) migración de iones de los nodos vecinos hacia el borde creando en su lugar vacancias que luego difunden.

En consecuencia, una dislocación de borde que salta, actúa como fuente o sumidero de vacancias o átomos intersticiales.

La resistencia al deslizamiento de una dislocación de borde es pequeña y por lo tanto las dislocaciones pueden deslizarse a velocidades relativamente altas (próximas al sonido), ya que el salto va acompañado por un proceso de difusión y como ambos son procesos sucesivos, la cinética estará regida por el proceso más lento, (la difusión) lo que condicionará que el salto sea un proceso térmicamente activable.

INTERACCION DISLOCACIONES-IMPUREZAS

De su geometría es fácil prever que las dislocaciones de borde tengan un campo de tensiones asociado (2). El semiespacio que contiene el plano ex-

tra se halla comprimido mientras que la zona donde falta el plano extra está distendida (3).

Si en el enrejado cristalino próximo a la dislocación hay vacancias , éstas migrarán bajo el campo de tensiones asociado a la dislocación de borde, hacia la zona comprimida del cristal.

Las impurezas, por su parte, ya estén como iones sustitucionales o intersticiales, migrarán hacia la región distendida si reúnen la condición de tener un campo de tensiones propio que tienda a disminuir el campo de tensiones de la dislocación.

Las impurezas que tengan radios mayores que los iones que constituyen el enrejado, o aquellas que presenten asimetría tendrán un campo de tensiones asociado, pudiendo así interactuar con la dislocación (3).

LIMITES DE SUBGRANOS

Dado el campo de tensiones de las dislocaciones, cuando éstas están próximas, se distribuyen en forma de minimizar su energía. Esto se consigue, para las dislocaciones de borde cuando los planos extras se colocan paralelos o normales entre sí (2) (3).

Este tipo de ordenamiento es muy frecuente cuando una muestra es deformada plásticamente y luego recocida. Durante la deformación, el número de dislocaciones presentes en un cristal aumenta por un proceso conocido como multiplicación de dislocaciones (1). Cuando la muestra así dislocada es sometida a un calentamiento, las dislocaciones abandonan sus planos de deslizamiento. Las de signo contrario se eliminan y las restantes se colocan

sobre otras como lo muestra la foto 73b. El aspecto que toma la muestra si es atacada químicamente está ejemplificada en la tapa de esta tesis. El cristal queda así dividido en pequeñas franjas limitadas por ordenamiento de dislocaciones conocidos como sublímites de flexión. Este límite es simétrico, siendo asimétrico el ejemplificado en 73 a. Otros límites más difíciles de ejemplificar en forma sencilla, están formados por dislocaciones tornillo, aunque es necesario más de una familia para estabilizar un límite tal (1) (29) (38).

DISLOCACIONES EN CRISTALES IONICOS

CON ESTRUCTURA C1Na

Un monocristal de este grupo se deforma bajo los efectos de una tensión exterior según los planos y direcciones $(110) [\bar{1}\bar{1}0]$. Dicha dirección, por ser la más compacta, nos sugiere como vector de Burgers en esta estructura: $a/2 [110]$ que es la menor distancia entre iones vecinos del mismo signo.

Un esquema de una dislocación de borde pura, po séyendo como plano de deslizamiento uno del tipo (110) , es mostrado en la foto 74. Una dislocación tal tiene dos planos extras ligeramente desplazados en altura y de signos opuestos, siendo los iones que constituyen el borde de signo alternado.

Una dislocación tornillo está representada en la foto 75. Si se la mira con detención podrá recorrerse el enrejado cristalino según dos rampas en espiral vecinas.

El hecho de que los iones que constituyen el enrejado cristalino tengan distinto signo le confieren a estas dislocaciones propiedades adicionales. Si

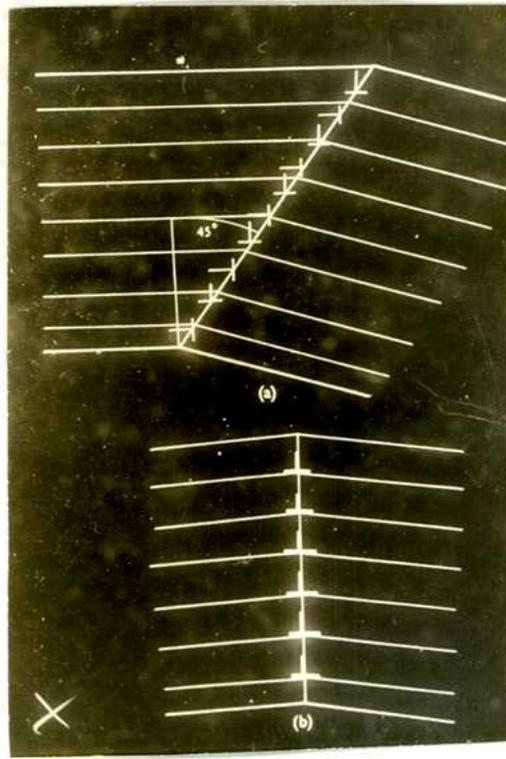


Foto 73

Foto 74

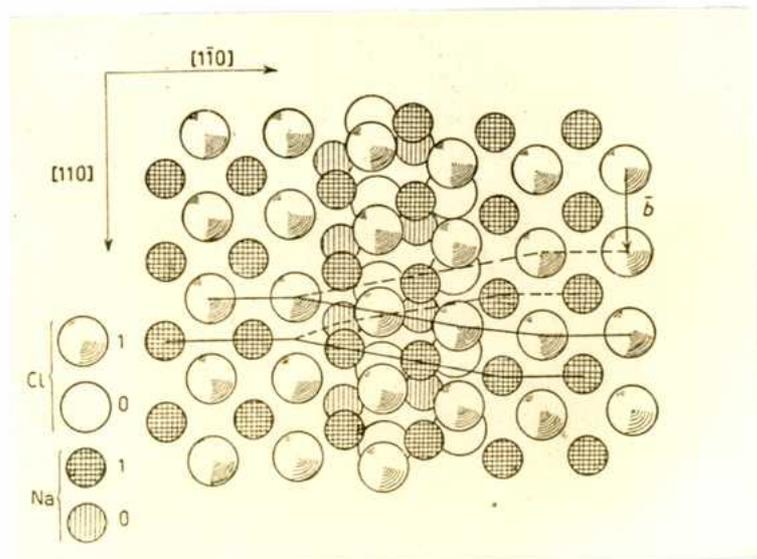
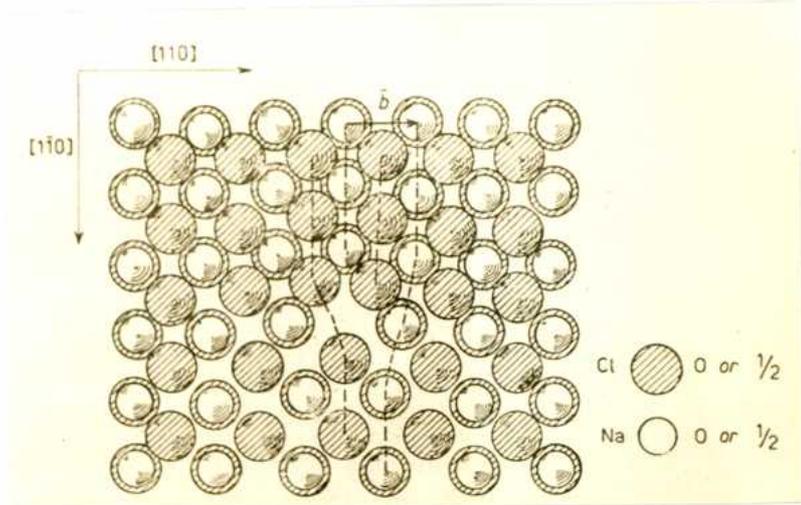


Foto 75

el plano extra de una dislocación de borde es incompleto , es decir si presenta entrantes y salientes, estos puntos tendrán una carga eléctrica asociada. Esta carga eléctrica hará que al campo de tensiones de la dislocación se agregue un campo electrostático, capaz de atraer hacia el centro de la dislocación iones de impurezas de signo opuesto y convierten estos puntos en importantes fuentes o sumideros de defectos puntuales.

Por otra parte el punto de emergencia de las dislocaciones de borde en los planos (100) son efectivamente cargados como lo muestra la foto 76.

En cambio cuando una dislocación de borde emerge en un plano (110), no posee carga asociada. Ello está representado en la foto 77.

También es de preveer que los nodos de dislocaciones sean a su vez cargados.

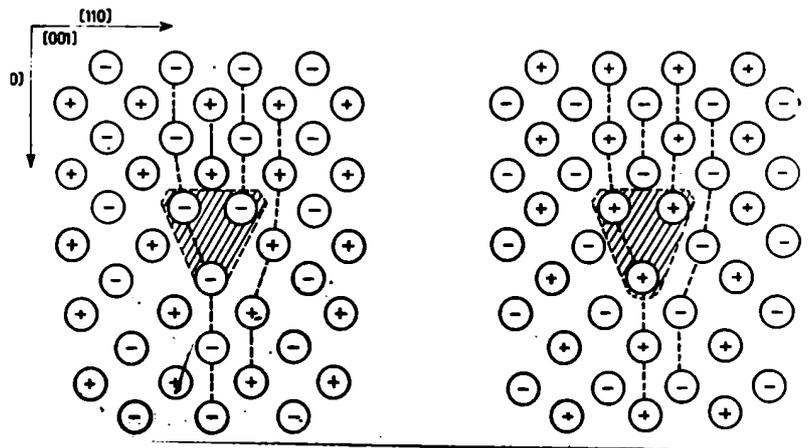


Foto 76

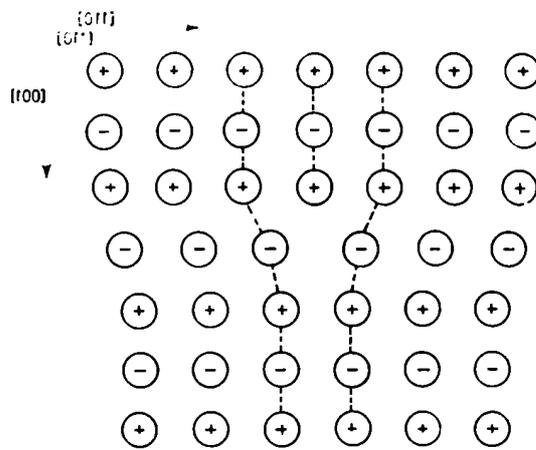


Foto 77

AGRADECIMIENTOS

El autor de esta tesis desea agradecer a los miembros del Laboratorio de Defectos en Cristales del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires, donde se realizó este trabajo de tesis su cordial y desinteresada ayuda.

También agradece al Dr. Fernandez del Departamento de Física de la Universidad Autónoma de México por la posibilidad de emplear sus equipos de crecimiento de cristales con semilla giratoria ; y a la Research Corporation y al Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas por la ayuda financiera que hizo posible este programa de trabajo.

Rosaf. de Guinberg

INDICE DE FOTOGRAFIAS

- Foto 1 - Equipo de crecimiento de cristales por la técnica de Stöber (6)
- Foto 2 - Equipo de crecimiento de cristales por la técnica de Briggman (6)
- Foto 3 - Equipo de crecimiento de cristales por la técnica de Kyropoulos (6)
- Foto 4 - Cristales 1 fotografiados desde su cara inferior
- Foto 5 - Cristal 2 fotografiado desde abajo, mostrando nucleación espuria
- Foto 6 - Cristal 3 fotografiado de semiperfil
- Foto 7 - Cristal 4 tomado de perfil mostrando nucleación espuria, inhomogénea.
- Foto 8 - Cristal 5 fotografiado de perfil
- Foto 9 - Cristal 7 mostrando clivaje discontinuo. Fotografiado desde abajo
- Foto 10 - Cristal 8 tomado desde su cara inferior. Muestra clivaje discontinuo
- Foto 11 - Cristal 9 fotografiado de perfil. Se ve su contacto con la semilla.
- Foto 12 - Cristal 10. Muestra estrías laterales. Fotografiado de perfil
- Foto 13 - Cristal 13 fotografiado de perfil
- Foto 14 - Cristal 18, con su semilla
- Foto 15 - Cristal 19, muestra sección uniforme. Fotografiado de costado
- Foto 15' - Cristal 19, fotografiado desde abajo para mostrar la sección
- Foto 16 - Cristal 20, muestra crecimiento lateral anómalo
- Foto 17 - Cristal 21

- Foto 18 - Cristal 22, fotografiado con su semilla.
- Foto 19 - Gráfico mostrando refrigeraciones variables suministradas a distintos cristales.
- Foto 20 - Vista general del horno empleado en los crecimientos con semilla fija.
- Foto 21 - Panel de control.
- Foto 22 - Gráfico mostrando un estado instantáneo en el crecimiento.
- Foto 23 - Familia de curvas de crecimiento, calculadas con la fórmula (9)
- Foto 24 - Horno empleado en los crecimientos con semillas rotatorias (U. A. Mexico).
- Foto 25 - Porción central de un cristal de cloruro de sodio, crecido con semilla rotatoria.
- Foto 26 - Mitad de la sección central de otro cristal de cloruro de sodio.
- Foto 27 - Mitad de la sección central de un cristal de cloruro de potasio.
- Foto 28 - Mitad de la sección central de otro cristal de cloruro de potasio.
- Foto 29 - Cuarto de un cristal de bromuro de potasio mostrando estrías laterales.
- Foto 30 - Cuarto de un cristal de cloruro de potasio mostrando estrías.
- Foto 31 - Gráfico mostrando espaciado entre escalones en función de la velocidad de tiraje para distintos halogenuros alcalinos.
- Foto 32 - Curvas de equilibrio sólido-líquido. (18)
- Foto 33 - Curvas de equilibrio en el entorno a la interfase (18)
- Foto 34 - Gráfico mostrando espaciado entre escalones para semilla giratoria y fija.
- Foto 35 - Contacto semilla cristal.
- Foto 36 - Generación de dislocaciones por el mecanismo de Frank (7)
- Foto 37 - Origen de la estructura de mosaico por el mecanismo de Frank (7)

- Foto 38 - Gráfico de la variación de la velocidad tangencial, para distintos tintos agregados con catión común (25)
- Foto 39 - Gráfico mostrando el efecto de distintos agregados a las bases más usadas (25)
- Foto 40 - Sierra química. Aspecto general.
- Foto 41 - Microscopio Zetopan-Pol (Reihert).
- Foto 42 - Reactivo de Moran-Grinberg (150x) para CINa
- Foto 43 - Reactivo de Kostin (150x) para CINa
- Foto 44 - Reactivo de Moran-Grinberg (150x) para CINa
- Foto 45 - Reactivo de Cook (150x) para CINa
- Foto 46 - Reactivo de Moran-Grinberg (150x) para CINa
- Foto 47 - Reactivo de Barber (150x) para CINa
- Foto 48 - Reactivo de Cook (150x) para CIK
- Foto 49 - Reactivo de Lubenets y Kostin (150x) para CIK
- Foto 50 - Cristal de CIK sin recocer. Zona 1 (75x)
- Foto 51 - Cristal de CIK recocado. Zona 1 (75x)
- Foto 52 - Cristal de CIK sin recocer. Zona 2 (75x)
- Foto 53 - Cristal de CIK recocado. Zona 2 (75x)
- Foto 54 - Cristal de CIK recocado. Límite entre zona 2 y 3 (75x)
- Foto 55 - Cristal de CIK sin recocer. Zona 3 (75x)
- Foto 56 - Cristal de CIK recocado. Zona 3 (75x)
- Foto 57 - Distribución de impurezas en el fundido a partir de la interfase (34)
- Foto 58 - Distribución de impurezas a lo largo del cristal (34)
- Foto 59 - Figuras de corrosión en CINa con 0,01 % de Cu (800x)
- Foto 60 - Figuras de corrosión en CINa con 0,05 % de Cu (800x)

- Foto 61 - Figuras de corrosión en C1Na con 0,1 % de Cu (800x)
- Foto 62 - Figuras de corrosión en C1Na con 0,5 % de Cu (800x)
- Foto 63 - Figuras de corrosión en C1Na puro sin recocer (800x)
- Foto 64 - Figuras de corrosión en C1Na puro recocido (800x)
- Foto 65 - Gráfico de la dependencia de la orientación del plano basal con la velocidad de crecimiento.
- Foto 66 - Gráfico de la dependencia de la orientación de una dirección basal con la velocidad de crecimiento.
- Foto 67 - Dislocación de borde. (2)
- Foto 68 - Dislocación tornillo. (1)
- Foto 69 - Aspecto del enrejado cristalino en la zona de emergencia de una dislocación del borde unitaria. (2)
- Foto 70 - Aspecto del enrejado cristalino en la zona de emergencia de una dislocación tornillo unitaria. (1)
- Foto 71 - Circuito de Burgers para una dislocación tornillo y para un enrejado perfecto.
- Foto 72 - Descomposición del vector de Burgers para una dislocación mixta. (2)
- Foto 73 - Limite de subgrano asimétrico y simétrico con su distribución de dislocaciones. (2)
- Foto 74 - Dislocación de borde para una estructura tipo C1Na. (43)
- Foto 75 - Dislocación tornillo para una estructura tipo C1Na. (43)
- Foto 76 - Carga efectiva de una dislocación de borde emergiendo en un plano (100) (43)
- Foto 77 - Carga efectiva de una dislocación de borde emergiendo en un plano (110) (43)

* * * *

BIBLIOGRAFIA

- (1) Read, W.T. Dislocations in Crystals. New York 1953 Mc. Graw-Hill. Book Co.
- (2) Cottrell, A.H. Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford 1953. Clarendon Press
- (3) Friedel, J. Les Dislocations. Paris 1956. Gauthier-Villars Editeur.
- (4) Hirsch, P.B. Mosaic Structure. Progress in Metal Physics. Vol. 6 - pág. 236.
- (5) Buckley, H.E. Crystal Growth, London 1951. John Wiley & Son
- (6) Verma, A.S. Crystal Growth and Dislocations. London 1953.
- (7) Frank, F.C. Colloquim Madrid. (1955) 73
- (8) Howe, S. y Elbaum, C. Phil. Mag. 6 (1961) 1227.
- (9) Martius, U.M. Solidification of Metals. Progress in Metal Physics Vol. 5 Pág. 279
- (10) Chalmers, B. Structure of Crystal Boundaries. Prog. Met. Phys. Vol. 8 pg.293.
- (11) Darwin, W.L. Phil. Mag. 43 (1922) 800.
- (12) Watkins, G.S. y Pound R.V. Phys. Rev. 89 (1953) 658.
- (13) Kersten M. Z. Angew. Physik. 8 (1956) 496.
- (14) Van Bueren, H.G. Imperfections in Crystals. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1960.
- (15) Grinberg, D.K. de Canad. J. of Phys. 31 (1961) 1919.
- (16) International Critical tables.
- (17) Mc Carthy K. y Ballard, S.J. Appl. Phys. 31 (1960) 1410
- (18) Petrov, D.A. y Kolachev, B.A. Growth of Crystals pág. 126 London 1959.

- (39) Burgers, J.H. Proc.Kon. Ned.Akad.Wet. 42 (1939) 293, 378.
- (40) Nabarro, F.R.N. Adv. In Phys. 1 (1952) 269.
- (41) Read,W.T. y Shoockley W. Phys. Rev. 78 (1950) 275.
- (42) Frank F.C. Report on Strength of Solids. London Phys Soc. (1948) 46.
- (43) Amellnckx, S. 2o. Supem.al Nuovo Cimento. 7 (1958) 569.
- (44) Gilman, J.J. Progr. in Ceramic Science 1 (1961) 146.-

* * * *