

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física del Estado Sólido



TESIS DOCTORAL

Estudio cinético de la energía de fronteras de grano en plata

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ramiro Pareja Pareja

DIRECTOR:

José Serna Alcaraz

Madrid, 2015

TP
1980

025

Ramiro Pareja Pareja



X-53-031019-7

ESTUDIO CINETICO DE LA ENERGIA DE FRONTERAS
DE GRANO EN PLATA

Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física del Estado Sólido
Universidad Complutense de Madrid
1979



BIBLIOTECA

© Ramiro Pareja Pareja
Edita e Imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-5514-1980

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

ESTUDIO CINETICO DE LA ENERGIA
DE FRONTERAS DE GRANO EN PLATA

TESIS DOCTORAL
POR
RAMIRO PAREJA PAREJA

MADRID, 1.979

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION	vii
CAPITULO I. FRONTERAS DE GRANO	1
1.1.- Concepto y caracterización de las fronteras de grano.	1
1.2.- Efecto de las fronteras de grano sobre las propiedades físicas de los materiales.	6
1.3.- Estructura de una frontera de gra no.	9
1.4.- Modelos de fronteras.	10
1.4.a.- Modelos geométricos.	10
1.4.b.- Modelos energéticos.	14
1.5.- Medida de la energía de las fron- teras de grano.	16
1.5.a.- Energía de una frontera de grano.	16
1.5.b.- Técnicas de medidas de energías de fronteras de grano.	17
1.5.c.- Energía de la frontera en función de su ángulo.	20
1.5.d.- Efecto de la temperatura sobre la energía de las fronteras.	22
CAPITULO II. DIFUSION	24
II.1.- Introducción.	24
II.2.- Cálculo del coeficiente de difu- sión en una red cristalina.	25
II.3.- Frecuencia de salto.	27
II.4.- Coeficiente de difusión y energía libre de activación.	29

	<u>Página</u>
11.5.- Coeficiente de autodifusión. Dependencia con la temperatura.	30
11.6.- Difusión en fronteras de grano.	33
CAPITULO III. MIGRACION DE FRONTERAS DE GRANO	36
III.1.- Introducción. Fuerza motriz y movilidad.	36
III.2.- Técnicas y resultados experimentales en el estudio de la cinética de fronteras de grano.	37
III.3.- Teorías de la migración de fronteras.	39
CAPITULO IV. TECNICAS EXPERIMENTALES	42
IV.1.- Obtención de películas monocristalinas y preparación de muestras bicristalinas.	42
IV.2.- Tratamiento térmico en el interior del microscopio electrónico.	43
IV.3.- Observación de fronteras de grano por M.E.T.	44
IV.3.a.- Contraste de dislocaciones en fronteras (001) de rotación, en películas bicristalinas.	45
IV.3.b.- Contraste de dislocaciones aisladas en fronteras de grano.	49
IV.3.c.- Contraste de redes regulares de dislocaciones intrínsecas.	51
IV.4.- Contraste de un defecto de apilamiento.	52
IV.5.- Contraste de cavidades y medida de sus diámetros.	54

	<u>Página</u>
CAPITULO V. CINETICA Y VACANTES EN FRONTERAS DE GRANO. MODELO	58
V.1.- Consideraciones sobre la fuerza motriz y cinética del sistema bicristalino Ag/Ag .	58
V.2.- Constante de velocidad o coeficiente efectivo de difusión a través de una frontera.	63
V.3.- Relación entre la constante de velocidad K y la energía libre de la frontera γ .	66
V.4.- Transporte de masa a través de una frontera. Coeficiente de difusión a través de una frontera.	68
V.5.- Relación entre la constante de velocidad K y el coeficiente de autodifusión a través de la frontera D^{gb} .	77
V.6.- Vacantes en una frontera en movimiento. Energía de formación y migración de una vacante en la frontera.	80
V.7.- Distribución de vacantes y anchura en una frontera en movimiento.	84
V.8.- Concentración media y máxima de vacantes en una frontera en movimiento.	88
CAPITULO VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN FRONTERAS (001) DE ROTACION EN PLATA	90
VI.1.- Obtención de la energía libre de las fronteras. Discusión.	90
VI.2.- Energía media de un átomo y concentración media de vacantes en las fronteras en movimiento.	95

	<u>Página</u>
VI.3.- Energía media de migración de vacantes en el núcleo de la frontera. Discusión.	99
VI.4.- Energías de activación para migración de las fronteras. Discusión.	105
VI.5.- Velocidad de migración y concentración de vacantes en las fronteras.	114
CAPITULO VII. ESTRUCTURA DE DISLOCACIONES EN FRONTERAS (001) DE ROTACION EN PLATA	126
VII.1.- Introducción.	126
VII.2.- Dislocaciones intrínsecas.	129
VII.3.- Dislocaciones extrínsecas.	140
VII.4.- Discusión.	144
CAPITULO VIII. INTERACCION ENTRE DEFECTOS DE APILAMIENTO Y FRONTERAS DE INCLINACION EN MOVIMIENTO.	150
VIII.1.- Introducción.	150
VIII.2.- Observaciones experimentales.	152
VIII.3.- Discusión.	163
VIII.4.- Mecanismo de crecimiento y aniquilación de defectos de apilamiento y micromaclas.	168
CAPITULO IX. CAVIDADES GENERADAS MEDIANTE TRATAMIENTO TERMICO EN MUESTRAS BICRISTALINAS DE PLATA	175
IX.1.- Introducción.	175
IX.2.- Resultados experimentales.	178
IX.2.a.- Observación de las cavidades.	178
IX.2.b.- Análisis cuantitativo.	190
IX.3.- Discusión.	203

	<u>Página</u>
IX.4.- Mecanismo de nucleación y crecimiento de burbujas en láminas delgadas bicristalinas.	215
CAPITULO X. CONCLUSIONES	219
APENDICES	225
REFERENCIAS	241
AGRADECIMIENTOS	

INTRODUCCION

El estudio de los defectos en cristales es uno de los temas de la Física del Estado Sólido que se encuentra aún en pleno desarrollo, a pesar de ser uno de los tópicos que mayor incidencia tiene en la moderna Ciencias de Materiales. A mediados de los años cincuenta se inició una nueva época de grandes progresos en este campo, al disponerse de métodos de observación cada vez más poderosos, nos referimos particularmente a la microscopía electrónica. Desde los primeros tiempos y hasta bien entrada la década de los años sesenta, se hicieron los descubrimientos básicos que confirmaban o corregían los modelos teóricos elaborados hasta entonces. Sin embargo, y a pesar de los avances técnicos se ha llegado a un periodo de estancamiento en que los adelantos previsibles parecen que deben realizarse lentamente, al enfrentarnos con el verdadero problema que plantea un sólido: la resolución del problema de los N cuerpos.

Es bien conocido el énfasis que se hizo desde los primeros tiempos en el estudio de los defectos debido a la influencia de éstos sobre las propiedades mecánicas de los sólidos. Más adelante se reconocía también la influencia sobre las propiedades eléctricas y magnéticas y en la actualidad, no se discuten sus influencias sobre todas las propiedades físicas, e incluso químicas, de los materiales sólidos. Entre los numerosos defectos que cabe encontrar en los sólidos, existen algunos que, ya sea por su extensión o por sus características, deben tener una influencia importante sobre las propiedades de los materiales. Uno de estos defectos es la frontera de grano: superficie interna de un material que separa dos cristales, o granos cristalinos, de diferente orientación. Al ser policristalinos la mayor parte de los materiales de uso corriente es evidente la importancia de las fronteras de grano en sus propiedades.

Actualmente los modelos de fronteras de grano más aplicados son geométricos y no se consideran otros factores impor-

tantes y, a veces decisivos tales como el potencial cristalino, los electrones libres, la interacción entre vecinos próximos... etc., que pueden afectar a la estructura y energía de la frontera; lo sustantivo en estas modernas teorías, que se han estudiado y aplicado ampliamente, es la periodicidad. Sin embargo, recientes experimentos y cálculos teóricos han puesto de manifiesto la insuficiencia de las teorías geométricas para explicar la estructura de las fronteras de grano, especialmente en metales.

El objetivo de este trabajo ha sido la determinación de la energía y estructura de fronteras de grano de configuración predeterminada en láminas delgadas de plata mediante su estudio cinético. Se han estudiado fronteras (001) de rotación en un bicristal obtenido por superposición de dos películas monocristalinas obtenidas epitáxicamente a partir de plata de elevada pureza. Nuestro estudio se ha realizado mediante microscopía electrónica de transmisión a la vez que se daba un tratamiento térmico a la muestra, gracias a un portamuestras de calentamiento. También ha sido tratada la interacción de fronteras en movimiento con defectos de apilamiento y la formación de cavidades o burbujas en el interior de la muestra.

Los tres primeros capítulos de esta memoria están dedicados a hacer un resumen actual sobre las estructuras de las fronteras de grano, la difusión atómica en ellas y la migración propiamente dicha de las fronteras.

En el capítulo IV describimos las técnicas experimentales utilizadas: preparación de muestras, tratamientos térmicos *in situ*, de contraste que cabe esperar de las fronteras así como de los diversos defectos que surgen como resultado de la migración de la frontera, o que interaccionen con ella.

Los capítulos V y VI están dedicados al estudio de la cinética de las fronteras; se calcula la energía libre de la frontera, su energía de activación para migración, así como

la concentración media de vacantes en función del ángulo de rotación de la frontera.

En el capítulo VII se estudian las estructuras de dislocaciones en las fronteras de grano y se explica la ausencia de redes secundarias en las fronteras cercanas a las de coincidencias y en el capítulo VIII se trata la interacción de fronteras de inclinación en movimiento con los defectos de apilamiento existentes en la muestra.

Por último, el capítulo IX trata de las cavidades generadas en los bicristales como consecuencia del tratamiento a que han sido sometidas las muestras y el capítulo X resume las conclusiones del trabajo.

1. FRONTERAS DE GRANO

1.1.- CONCEPTO Y CARACTERIZACION DE LAS FRONTERAS DE GRANO

Los sólidos cristalinos suelen estar formados por aglomerados de pequeños monocristales o granos. Se llama frontera de grano a la región que separa dos granos entre sí; por tanto en todo material policristalino existirán fronteras de grano. En caso de que separen granos de un mismo material pero en distintas fases se llamará frontera de fase, que no debe confundirse con *interface*, que es la denominación inglesa para el caso de materiales diferentes.

Los distintos granos que constituyen un policristal se mantienen unidos a través de las fronteras de grano, ésto nos muestra que las fuerzas de interacción a través de las fronteras son del mismo tipo que las fuerzas interatómicas en el interior de cada grano. Tanto en sólidos amorfos como cristalinos se presentan fuerzas interatómicas de la misma naturaleza, luego dos posibles estructuras de fronteras se podrían considerar: una estructura atómica tipo amorfo y una estructura periódica de átomos.

El modelo de estructura amorfa propuesto por Brillouin [1], Quincke [2] y desarrollado por Rosenhain y col. [3 y 4] no conducen a resultados satisfactorios y sólo explica el deslizamiento de fronteras de grano a altas temperaturas. Por otra parte es indudable que la proximidad de la estructura periódica de átomos correspondiente a los granos debe inducir cierta ordenación periódica de los átomos en la frontera. Además existe evidencia experimental de la dependencia de las distintas propiedades de las fronteras de grano con la desorientación relativa existente a través de la frontera entre los respectivos ejes cristalográficos de los granos, tales como: energía de la frontera [5], difusión en fronteras [6], movilidad [7 - 10], segregación [11 y 12], corrosión [13 y 14], ... etc. Una frontera con estructura amorfa tendría las mismas propiedades en todos los casos. Por otra parte la observa

ción directa de las fronteras de grano ha puesto indudablemente de manifiesto su carácter periódico: Amelinckx [16], Smith [17] y Loberg y Norden [18]. Los aspectos generales relativos a estructura y propiedades de las fronteras de grano en metales se pueden estudiar con detalle en los trabajos de McLean [19], Amelinckx y Dekeyser [20], Gleiter [21], Gleiter y Chalmers [22] y Pumphrey [23].

En general, una frontera de grano no es plana pero en equilibrio térmico tiende a serlo con objeto de reducir su energía libre haciendo mínima el área de la frontera. Cualquier porción plana de una frontera la podemos definir por cinco parámetros correspondientes a los cinco grados de libertad de ésta. Dos parámetros describen los grados de libertad correspondientes a la rotación del plano frontera respecto dos ejes normales entre sí situados en dicho plano; estos dos parámetros nos proporcionan la orientación del plano frontera. Los tres parámetros restantes corresponden a los tres grados de libertad que describen la rotación en orientación de la red cristalina de un grano respecto a la del otro, es decir la orientación de los ejes cristalográficos de un grano respecto a los del otro. Las Fig. 1.1 y Fig. 1.2 muestran los cinco grados de libertad, $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5)$.

Una frontera de grano en una muestra laminar, tal como muestra la Fig. 1.3, se define en general mediante los ángulos θ , ϕ y ψ llamados respectivamente, de rotación o desorientación, de asimetría y de inclinación, definidos según se muestra en la figura, de la forma siguiente: (se supone una estructura cristalina cúbica centrada en caras, es decir A1).

- θ , es el ángulo que forman dos direcciones cristalográficas tomadas como referencia en cada grano.
- ϕ , es el ángulo formado entre la traza de la frontera, (intersección de la frontera con la superficie de la lámina) y la bisectriz del ángulo θ .

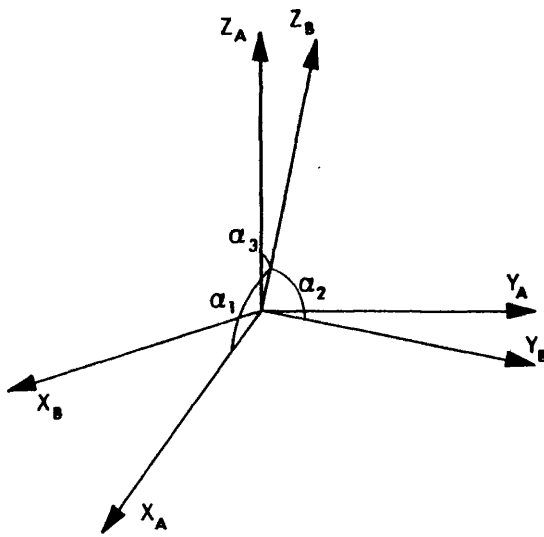


Fig. 1.1.- Sistema de referencia del grano B ($0\vec{x}_B, \vec{y}_B, \vec{z}_B$) girado respecto al sistema de referencia del grano A, ($0, \vec{x}_A, \vec{y}_A, \vec{z}_A$).

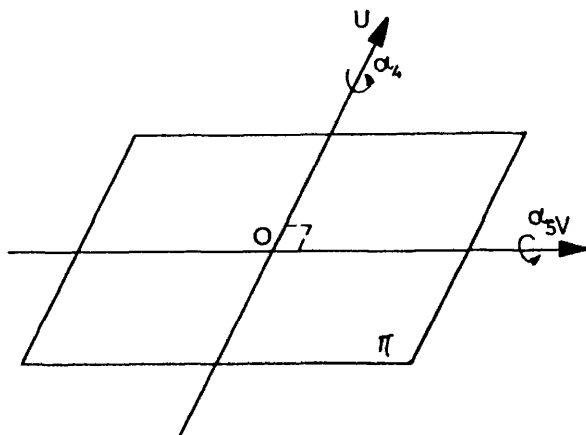


Fig. 1.2.- Definición de la orientación de la frontera π mediante los ángulos de giro alrededor de los ejes OU y OV contenidos en el plano de la frontera.

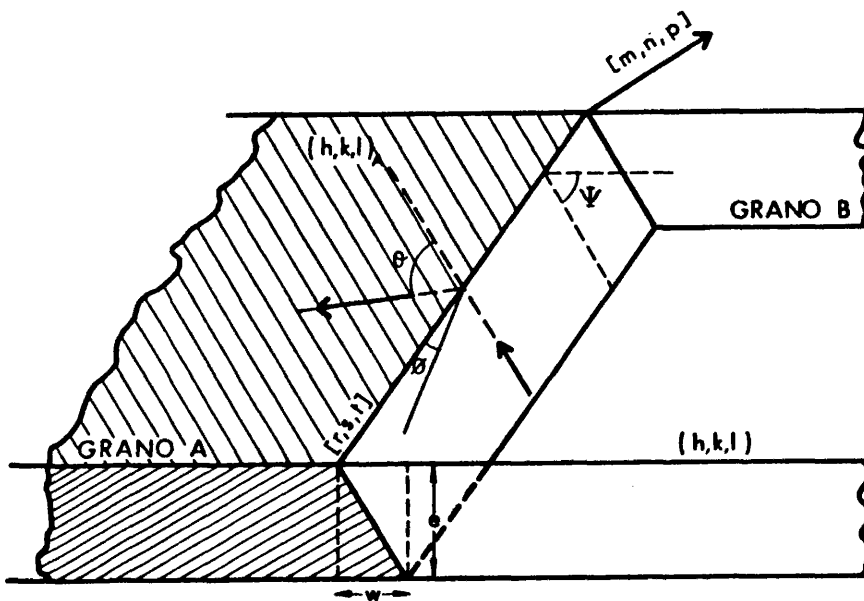


Fig. 1.3.- Definición de los parámetros de la frontera de grano ABCD en una lámina cristalina $(hkl)_A$ y $(h, k, l)_B$ son los planos cristalográficos de las superficies de sus respectivos granos. e espesor de la lámina. w proyección de la frontera sobre el plano de la superficie. (m, n, p) representa el plano frontera y $[r, s, t]$ la dirección de su traza con la superficie.

Ψ , es el ángulo diedro formado por la frontera y la superficie de la lámina, será:

$$\Psi = \text{arc tg} \left(\frac{e}{w} \right)$$

Los dos parámetros que faltan y el ángulo θ definen la orientación de un eje cristalográfico de un grano respecto al sistema de referencia del otro grano. En realidad se tienen en cuenta al dar las orientaciones cristalográficas de cada grano $(h,k,l)_A$ y $(h,k,l)_B$.

En particular, si coinciden las orientaciones de los planos superficiales de los granos, es decir si $(h,k,l)_A = (h,k,l)_B \equiv (h,k,l)$, la frontera sólo tiene tres grados de libertad ya que el eje de rotación $\langle h,k,l \rangle$ es común a ambos cristales; por tanto la frontera se describe por la rotación θ alrededor del eje común $\langle h,k,l \rangle$, por la asimetría ϕ y la inclinación respecto de la superficie Ψ . Aquellas fronteras en las que además se tiene $\phi = 90^\circ$ ó 0° y $\Psi = 90^\circ$, se denominan fronteras simétricas ya que el plano frontera resulta ser un plano de simetría entre los dos granos. Luego la frontera de grano queda definida por la rotación θ ángulo de la frontera, su eje de rotación $\langle h,k,l \rangle$ y los índices del plano frontera o bien los ángulos ϕ y Ψ .

Las fronteras de grano se pueden clasificar en fronteras de rotación e inclinación según que el eje de rotación $\langle h,k,l \rangle$ respecto al cual se define el ángulo de la frontera θ sea normal al plano frontera o esté contenido en él. En caso de que el eje de rotación no sea normal al plano de la frontera ni esté contenido en él, se tiene una frontera de carácter mixto.

Si la traza de la frontera tiene una dirección $[r,s,t]$ y el eje de rotación es $[h,k,l]$ es común a los dos granos, se tiene que el plano frontera será (m,n,p) y vendrá dado por las ecuaciones:

$$\frac{hm + kn + lp}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} (m^2 + n^2 + p^2)^{1/2}} = \cos \psi$$

$$rm + sn + tp = 0$$

Para definir una frontera de rotación basta dar el eje de rotación O el plano de la frontera y el ángulo de rotación θ ; para fronteras de inclinación basta conocer el eje de rotación, el ángulo de rotación θ y los índices del plano frontera o los ángulos ϕ y ψ .

1.2.- EFECTO DE LAS FRONTERAS DE GRANO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES.

Prácticamente todos los materiales de uso tecnológico son policristales que contienen un gran número de fronteras de grano. Se sabe que éstas influyen notablemente en las propiedades de los materiales metálicos y no metálicos. Los efectos de las fronteras sobre las propiedades físicas desde el punto de vista teórico pueden clasificarse en los siguientes tipos:

- Efectos de desorientación, debidos al cambio de la orientación de la red a través de la frontera.
- Efectos de estructura, debidos al desorden atómico y deformación en la frontera y región contigua.
- Efectos de impurezas, como consecuencia de la segregación de éstas en las fronteras.

Experimentalmente el efecto de las fronteras sobre las propiedades físicas se estudia observando su dependencia con el tamaño de grano en el material, ya que el efecto de una frontera aislada sobre las propiedades es muy pequeño y de carácter local, difícil de detectar a no ser en experimen-

tos concretos, como los que planteamos en el presente trabajo.

Las propiedades más afectadas por las fronteras son las mecánicas [24 y 25] y su efecto se describe en términos de interacción entre fronteras y fronteras. Análogamente el efecto de las restantes propiedades es consecuencia de la interacción entre las fronteras y los entes cuyo movimiento en el cristal es favorecido o impedido por la presencia de la frontera de grano: electrones, fonones, fotones, paredes de dominios magnéticos, ... etc., Algunas de las propiedades que enumeramos a continuación son las más afectadas por las fronteras después de las propiedades mecánicas.

- *Resistividad eléctrica.*- Se sabe que la interacción de los electrones de conducción y de los defectos de la red, (vacantes, intersticiales, dislocaciones, defectos de apilamiento, fronteras de grano...) se hace mayor a medida que disminuye la temperatura, y que en metales muy puros a temperaturas criogénicas, la interacción entre electrones de conducción y fronteras proporcionan una contribución importante a la resistividad residual. Adrew y col. [26] y Kasen [27], entre otros, han observado, a 4,2 K, una variación lineal de la resistividad residual con la inversa del tamaño de grano en Cu y Al.

- *Conductividad térmica.*- La propagación de calor en un material se debe a los electrones de conducción y a los fonones. El efecto de las fronteras de grano sobre la conductividad térmica es poco importante en metales y aleaciones pero en el caso de superconductores, el efecto de las fronteras sobre la conductividad térmica debida a fonones es considerable. Klemens [28 y 29] ha estudiado la interacción entre fronteras y fonones térmicos, obteniendo una contribución a la conductividad térmica que varía con DT^3 , (donde D es el tamaño de grano y T la temperatura absoluta).

- *Atenuación ultrasónica.*- El estudio de la propagación de ondas ultrasónicas en cristales se ha convertido en una

técnica habitual para la determinación de las constantes elásticas. El amortiguamiento de este tipo de ondas en sólidos, varía con D^{-1} si la longitud de onda $\lambda \ll D$, y con D^3 si $\lambda \gg D$, según Mason y McSkimin [30], mientras en el caso de $\lambda \sim D$ la atenuación es proporcional a D , Huntington [31].

- *Propiedades magnéticas.*- Debido a que la interacción entre paredes de dominios magnéticos y fronteras de grano es considerable y que la estructura de dominios y su comportamiento es muy importante en los materiales magnéticos, el efecto de las fronteras en las propiedades magnéticas es mucho más importante que en las eléctricas y térmicas. La interpretación de éste es muy compleja a causa de que intervienen diversos efectos y parámetros. Livingston [32] ha hecho un estudio detallado de la influencia de las fronteras sobre estas propiedades.

- *Propiedades ópticas.*- Entre los numerosos fenómenos observados cabe destacar la variación de la absorción óptica en las fronteras de grano de Si y Ge, [33 y 34]. Características ópticas análogas se han detectado en películas metálicas de grano muy fino [35].

- *Propiedades superconductoras.*- Se ha encontrado que al disminuir el tamaño de grano en el Sn, el intervalo de transición de superconductor a conductor normal se ensancha [36]. Se ha demostrado [33] que las fronteras se oponen al movimiento de los tubos de flujo en superconductores del tipo I y de las líneas de flujo cuantizadas en los de tipo II.

Otros fenómenos que resultan muy afectados por las fronteras de grano, por el hecho de actuar como fuentes o sumideros de vacantes y canales de difusión rápida, son la difusión, segregación, corrosión, sinterización, daño producido por irradiación, electromigración, ... etc. .

1.3.- ESTRUCTURA DE UNA FRONTERA DE GRANO

El problema fundamental que plantean las fronteras de grano consiste en comprender como están dispuestos los átomos en ella. La estructura atómica que se forma en la frontera queda determinada por las mismas fuerzas interatómicas que la estructura del material. Según se dijo en 1.1, parece que lo más racional es considerar que la frontera de grano ha de tener una estructura ordenada, en consecuencia el problema se reduce a determinar cuál es la disposición de átomos en la frontera que permite mayor estabilidad en el cristal.

Según la teoría de cohesión metálica [37], a bajas temperaturas los átomos de un metal se disponen en una red tal que se hace mínima la suma de la energía cinética, de canje y la potencial debida a la interacción entre electrones más la energía potencial atómica. Esta energía total generalmente es mínima para estructuras cristalográficas sencillas, como son las f.c.c., b.c.c. y h.c.p., y precisamente ésto es lo que ha hecho que se haya usado el criterio geométrico de máximo empaquetamiento o máxima coordinación para explicar las estructuras metálicas. Pero el hecho de que algunos metales como Po, Hg, Ga ..., adoptan estructuras más complejas y sean estables, hacen pensar que cualquier criterio geométrico impuesto para explicar la estructura de los metales sólo tiene un valor limitado. Este mismo argumento es aplicable a la estructura de las fronteras en cristales metálicos. Una frontera adoptará una estructura tal que la energía total del bicristal sea mínimo y al igual que en el caso de una red perfecta los conceptos geométricos son de valor limitado para explicar la estructura de la frontera. Igual que al calcular la energía y la interacción de vacantes e intersticiales [38 y 39] y de defectos de apilamiento [40], además de tener en cuenta la deformación elástica se considera el efecto sobre la estructura electrónica, en el caso de fronteras de grano también ésto ha de tenerse presente.

Experimentalmente se ha demostrado el efecto de los electrones sobre la estructura y propiedades de las fronteras [41 - 43]. Seeger y Schottky [44] mediante un cálculo simplificado basado en la teoría de electrones libres demuestra que más del 50% de la energía de una frontera de Ag o Cu está asociado con el apantallamiento de la frontera por electrones de conducción. Igualmente en cristales iónicos [45] el efecto electrostático juega un papel importante en la determinación de la energía de la frontera.

Por tanto se puede asegurar que los modelos estructurales realistas de fronteras de grano en metales tienen que basarse en la teoría metálica de cohesión donde los electrones tienen notable importancia. Para calcular la energía y estructura de las fronteras de grano debe aplicarse teoría de electrones, pero el problema es mucho más complicado que en la red perfecta. A la vista de la dificultad para determinar la estructura, energía y propiedades de las fronteras en metales a partir de la teoría de cohesión metálica se puede hacer uso de una serie de modelos aproximados para tratar de calcular la energía o explicar las propiedades e imágenes de fronteras obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (M.E.T.). Estos modelos ignoran el efecto de la estructura electrónica sobre la frontera.

1.4.- MODELOS DE FRONTERAS

Se pueden dividir en modelos geométricos y energéticos.

1.4.a.- Modelos geométricos

Estos modelos se basan exclusivamente en consideraciones geométricas sobre las redes cristalinas asociadas a los dos granos que forman la frontera y permiten la interpretación de las imágenes de fronteras observadas por M.E.T. Los dos modelos más interesantes y que han sido desarrollados y aplicados

más ampliamente son el modelo clásico de dislocaciones y el modelo de coincidencias.

Modelo de dislocaciones. Según este modelo una frontera de grano de pequeño ángulo θ , es una red plana de dislocaciones, Bragg [46] y Burgers [47]. En el caso simple de fronteras de inclinación simétrica, la red está formada por dislocaciones en arista paralelas al eje de inclinación; en fronteras de rotación pura la red está formada por dislocaciones helicoidales en el plano frontera. Si la frontera tiene un ángulo pequeño $\theta < 15^\circ$, la distancia entre dislocaciones individuales es mayor que el diámetro del núcleo de la dislocación y por tanto se pueden tratar por teoría lineal de dislocaciones, Read y Schockley [48], van der Merwe [49], obteniéndose una expresión para la energía de la frontera. E , en función del ángulo de la frontera θ , que se ajusta a los resultados experimentales para $\theta < 8^\circ$, dado por:

$$E = E_0 \theta |A - \log \theta|$$

siendo

$$E_0 = \frac{b\tau_0}{2} \quad ; \quad \tau_0 = \frac{G}{2\pi(1-\nu)}$$

donde:

- b , es el módulo del vector de Burgers de la dislocación.
- G es el módulo de cizalladura
- ν el coeficiente de Poisson
- A una constante que depende de la energía almacenada en los núcleos de las dislocaciones.

Li y col. [50 y 51] generalizan el modelo considerando la posible interacción entre dislocaciones y haciendo hipóte-

sis sobre el núcleo de las dislocaciones.

La descripción de las fronteras por los modelos de dislocaciones es posible y correcta, al menos geoméricamente aunque las propiedades de las fronteras predichas por ellos no coinciden con las obtenidas experimentalmente. El desarrollo de estos modelos se hace difícil por la aplicación de la teoría no lineal de la elasticidad y la formulación de hipótesis concernientes a la estructura de los núcleos de las dislocaciones.

Modelo de islas. Se ha formulado una serie de modelos, Mott [52], Smoluchowski [53], Andrade y Abov [54] y Gifkins [55], basados en la idea de fronteras formadas por regiones al modo de islas, de buen ajuste atómico separadas por regiones de mal ajuste atómico, es decir regiones desordenadas. Estos modelos van encaminados a explicar algunas propiedades de las fronteras como son migración de la frontera y la difusión a lo largo de ella, obteniéndose buenos acuerdos con los resultados experimentales. Tal vez el más destacado sea explicar la elevada entropía de migración encontrada experimentalmente en el proceso de migración de las fronteras.

Modelo de coincidencias (o C.S.L.). De los modelos geométricos, éste es el más aplicado actualmente ya que no sólo permite explicar satisfactoriamente las imágenes de las fronteras de pequeño y gran ángulo sino que además predice la existencia de unas fronteras *especiales* de energía mínima con propiedades características. La existencia de estas fronteras se ha demostrado experimentalmente en materiales iónicos [45, 56 y 57]. El modelo iniciado por Brando [58], Ranganathan [59] y desarrollado por Bollmann [60 y 61] tiene el siguiente fundamento:

Al crearse una frontera cristalina, los dos granos que la forman adoptan una configuración tal que los átomos próximos al plano frontera sufren un desplazamiento, una relajación en esencia, de manera que adoptan posiciones tales que

la energía del sistema, es decir del bicristal, es mínima.

Para visualizar el modelo de fronteras de coincidencias se consideran dos redes, la 1 fija y la 2 móvil, se supone que esta red puede efectuar operaciones como rotación, traslación, etc., de forma que uno de los nudos de la red fija coincida con uno de la red móvil, de esta forma tendremos un punto de coincidencia entre ambas redes, es lo que da el nombre al modelo. Los átomos o iones situados en puntos de coincidencia están en una posición de energía mínima en las redes, ya que se trata de posiciones de equilibrio atómico. Si todos los átomos de la frontera estuvieran en posiciones de coincidencia no tendríamos frontera, el sistema sería realmente un monocristal y presentaría la mínima energía posible. La idea es sencilla: a mayor número de átomos en posiciones de coincidencia, menor energía tiene la frontera, es decir que la fracción de puntos de coincidencia en la red nos proporciona un criterio de mínima energía para las fronteras. Debido a la periodicidad de la red, al girar una red cristalina respecto a otra se obtiene una super-red de puntos de coincidencia.

En el modelo CSL se define una magnitud Σ que nos proporciona la fracción de puntos de coincidencia en las redes. Tomemos por ejemplo dos redes cuadradas idénticas inicialmente en coincidencia perfecta y efectuemos una rotación en una de ellas. El número de nudos en coincidencia, como consecuencia, de la rotación dependerá de su ángulo θ y de su eje de rotación. El número de coincidencias en la red será proporcional al área de la celda unidad de la super-red de coincidencias. Si $A(x,y)$ es un punto de coincidencia, tal que su vector de posición \vec{OA} es el de menor módulo que se puede trazar desde el origen de la red de coincidencia, (x,y son números enteros), la magnitud Σ , definida como:

$$\Sigma = x^2 + y^2$$

es el área de la celda unidad y proporciona una medida del nú

mero de coincidencias para una rotación determinada. Σ^{-1} será la fracción de puntos de coincidencia en la red.

La generalización de este modelo establece un concepto más general de red de coincidencia, la llamada red-0 ("0-Lattice"), Bollmann [60], que predice la existencia de unas redes secundarias de dislocaciones en las fronteras de ángulos cercanos a los ángulos de mayor fracción de coincidencias, (fronteras de coincidencias). Los vectores de Burgers de estas dislocaciones quedan determinados por la red-DSC, Bollmann [61]. Se ha demostrado experimentalmente la existencia de estas redes secundarias [62-66]. El estudio detallado y aplicaciones del modelo se pueden ser en el tratado de Bollmann [61].

1.4.b.- Modelos energéticos.

La estructura de la frontera no debe estar gobernada exclusivamente por principios geométricos, según hemos dicho en §1.3, es de esperar que sea más importante el principio termodinámico de evolución del sistema a una energía libre mínima. Es más apropiado proponer modelos en que se discuta la estructura de la frontera en términos de energía libre; considerando que las fuerzas efectivas en la frontera serán del mismo tipo que las fuerzas interatómicas en la red cristalina y las hipótesis:

i/. La superficie de cada grano cristalino se ajusta o se acomoda con la superficie del otro grano tan estrechamente como pueda, de forma que no haya distorsión en la red.

ii/. La interacción atómica entre átomos de la frontera y la red se extiende a varias capas atómicas.

Para calcular la estructura y energía de la frontera

se ha de proponer un potencial de interacción entre átomos, bien empírico o teórico. Como potenciales empíricos los usados son potenciales de tipo Lennard-Jones, especialmente 6-12 y 4-7, Morse, Johnson y Born-Mayer.

El cálculo se realiza siguiendo un proceso casi-estático o variacional que trata de hallar la configuración de mínima energía en la frontera, realizando sucesivamente una traslación rígida de una red respecto a la otra, y una relajación individual de cada átomo hasta conseguir la configuración deseada. La energía E , en todo el momento del proceso esta dada por:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \psi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

donde $\psi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ es el potencial de interacción entre los átomos i y j , y \vec{r}_i y \vec{r}_j los vectores de posición de dichos átomos. La suma \sum_i se extiende a todos los átomos de una unidad estructural periódica de la frontera y \sum_j es la suma sobre todos los átomos de la frontera y de la red a los que se extiende la aproximación.

Este método quasi-estático o variacional es el más utilizado y se ha aplicado a distintas fronteras en Al, Cu y MgO [67 - 73]. Los resultados obtenidos son satisfactorios en algunos casos. Se ha de tener presente que estos cálculos proporcionan la energía total de la frontera no su energía libre, ya que la minimización directa de la energía libre de la frontera es una operación difícil y sin significado físico pues el cálculo de la entropía de la frontera no es fácil de hacer y requiere numerosas hipótesis [74 y 75].

Dahl y col. [76] y Beeler [77], usan un proceso dinámico con un potencial tipo Johnson para la estructura de fronteras asimétricas en Fe- γ y la energía de formación y migración de vacantes en ellas. El proceso consiste en integrar las $3N$ ecuaciones de los N átomos de la unidad es

tructural de la frontera.

Los cálculos efectuados para una misma frontera con dis tintos tipos de potenciales conducen a la misma estructura pero no proporcionan iguales energías, Weins [69]. Harrison y col. [78] hacen con estudio detallado de los métodos de simulación en fronteras de grano.

1.5.- MEDIDA DE LA ENERGIA DE LAS FRONTERAS DE GRANO.

1.5.a.- Energía de una frontera de grano.

El concepto termodinámico de energía total por unid ad de área de una frontera E está dado por la relación:

$$E = F + TS$$

donde F es la energía libre de la frontera por unidad de área, S la entropía y T la temperatura absoluta.

Si es γ la tensión superficial de la frontera, defini da como la energía que hay que proporcionar a la frontera o que ésta cede para que se produzca un aumento o disminución de su área, o sea la energía necesaria para que la frontera evolucione alterando su estado de equilibrio, y como la ener gía libre de la frontera proporciona la energía para este cambio de estado, en caso de una variación infinitesimal en el área A de la frontera, se ha de verificar la siguiente ecuación:

$$\gamma dA = d(F.A)$$

de donde se obtiene:

$$\gamma = F + A \frac{dF}{dA}$$

En general $dF/dA \neq 0$, es decir la energía libre es función del área ya que al producirse una variación de área se induce una variación en las distancias interatómicas de la frontera y por tanto se altera la densidad superficial de átomos en la frontera. Si los átomos son suficientemente móviles para que la densidad superficial inicial de átomos se restablezca inmediatamente, se tendrá:

$$\frac{dF}{dA} \approx 0$$

y por tanto se puede considerar $\gamma = F$. Para sólidos a temperaturas suficientemente elevadas, que son a las que de ordinario se hacen las determinaciones de las energías libres de las fronteras, esta aproximación es comunmente aceptada [79], y se puede establecer que:

$$\gamma = E - TS$$

siendo γ la tensión superficial de la frontera, prácticamente igual a la energía libre de la frontera.

1.5.b.- Técnicas de medidas de energías de fronteras de grano

Actualmente no se dispone de técnicas de medida directa de la energía libre de una frontera y la mayoría de las medidas realizadas son relativas, referidas a la energía superficial del material o a la de una macla. A continuación describimos brevemente las técnicas de determinación de energías de fronteras.

Técnicas calorimétricas. Ha sido desarrollada por Åstrom [80] y permite la medida directa de la energía total de las fronteras mediante medidas de pérdida de calor de muestras en polvo durante el crecimiento de grano isoterma. Este método aunque muy preciso no es muy interesante ya que sólo permite determinar la energía media de un elevado número de

fronteras de diversas características.

Movimiento de fronteras de grano bajo fuerzas externas. Mullins [81] ha observado que al aplicar un campo magnético a un bicristal con elevada anisotropía en la susceptibilidad magnética, concretamente en Bi , se genera una fuerza sobre las fronteras que las desplaza, y estableciendo la condición de equilibrio entre la fuerza magnética y la fuerza debida a la energía libre de la frontera se obtiene una medida absoluta de ésta.

Esta técnica se puede usar con fuerzas de otro origen, como tensiones debida a deformaciones, a la misma frontera... etc. Nosotros usaremos una técnica de este tipo para determinar la energía libre de las fronteras.

Técnica de ataque térmico. Es bien conocido el hecho de que durante un tratamiento térmico prolongado a altas temperaturas, tiene lugar una sublimación preferencial en la traza de la frontera con la superficie libre, y en consecuencia se desarrolla en la zona de intersección de frontera y superficie, un surco o hendidura ("groove"). Después de un tiempo suficientemente largo para que el sistema adquiera la configuración de equilibrio característica, Fig. 1.4, y si se admite que la tensión superficial de los granos 1 y 2 son iguales, ésto es: $\gamma_S^1 = \gamma_S^2 = \gamma_S$, donde γ_S^i representa la tensión superficial de un grano y γ_S la del material, se cumple que:

$$\frac{\gamma}{\gamma_S} = 2 \cos \frac{\alpha}{2}$$

donde γ es la tensión superficial de la frontera, equivalente a su energía libre y α es el ángulo definido por la Fig. 1.4.

Este es el método más utilizado para la medida relativa de la energía libre de las fronteras; para determinar las

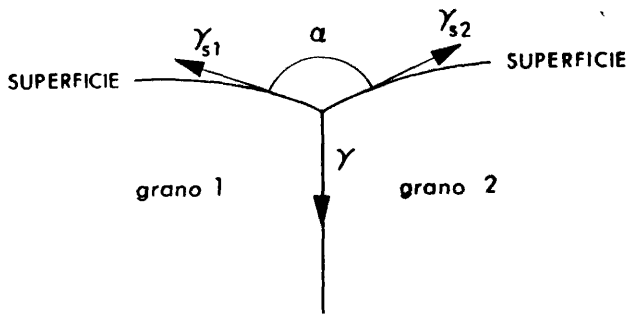


Fig. 1.4.- Efecto del ataque térmico sobre la traza de una frontera con la superficie libre. α re presenta un ángulo diedro, γ la tensión su superficial de la frontera y γ_i la tensión superficial de los correspondientes granos.

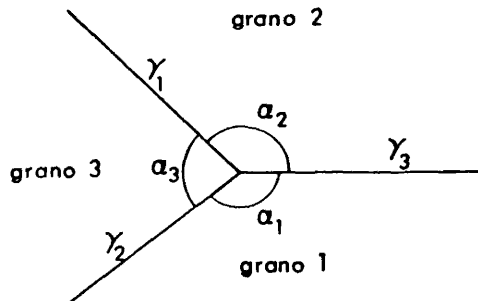


Fig. 1.5.- Configuración de equilibrio en una unión tri-
ple de fronteras. γ_i son las tensiones su-
perficiales de las fronteras y α_i ángulos
diedros.

energías absolutas hay que conocer bien la energía libre superficial a la temperatura del experimento. Esta técnica se ha usado para determinar la energía libre en fronteras de metales, tales como Ag, Cu, Au, Fe, Ni, Zn, Pb, ... etc. [79].

Configuración de equilibrio de una unión triple de fronteras: Después de un tratamiento prolongado a altas temperaturas, una unión triple de fronteras adquiere su configuración de equilibrio típica, Fig. 1.5. Se puede demostrar [82 y 83], que en caso de que el efecto del par de torsión debido a la inclinación de la frontera sea despreciable, se cumple que

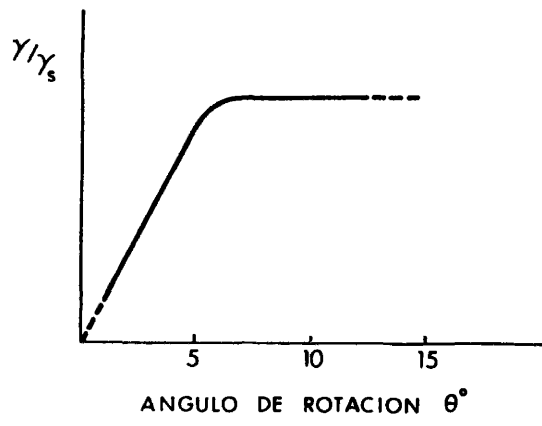
$$\frac{\gamma_1}{\text{sen } \alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\text{sen } \alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\text{sen } \alpha_3}$$

donde γ_i son las tensiones superficiales de las fronteras y α_i los ángulos mostrados en la Fig. 1.5.

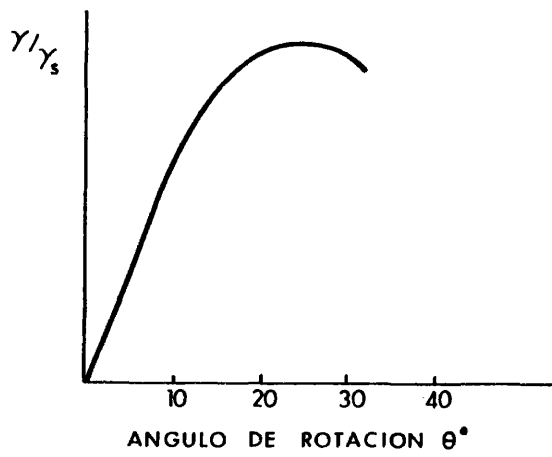
Las medidas de los ángulos α_1 , α_2 y α_3 permiten establecer medidas relativas de las energías libres de las fronteras. En general se toma como frontera de referencia las fronteras más estables, tales como las de maclas. Esta técnica ha sido muy utilizada por Murr y col. [84], quienes determinan los ángulos α_i mediante M.E.T.

1.5.c.- Energía de la frontera en función de su ángulo.

Hasta el momento, las medidas de las energías de las fronteras en función de su ángulo de rotación han sido realizadas en fronteras de inclinación mediante la técnica de ataque térmico. Las curvas experimentales de la energía de las fronteras en función de su ángulo θ , en Pb [85], Sn [86], AgCl [87], Ge [88], Cu [89], Ag [90] y Fe-Si [91] son semejantes a las mostradas en la Fig. 1.6. En el caso de fronteras en Pb de elevada pureza y NaCl [92], las curvas experimentales muestran la existencia de



(a)



(b)

Fig. 1.6.- Variación de la energía relativa de una frontera en función de su ángulo. (a) para Sn , AgCl y Ge , (b) en Ag , y Fe-Si .

unos mínimos ("cups") para ciertos ángulos θ . Midiendo la distribución angular de fronteras de rotación obtenidas al azar también se ha comprobado la existencia de fronteras de mínima energía en materiales iónicos [45, 56 y 57], en Ag y Cu [42 y 93] y en aleaciones Ag-Au y Ag-Bi [43].

El aumento inicial de la energía de las fronteras de pequeño ángulo puede explicarse por el modelo de Read-Schokley [48] y van der Merwe [49]. Los mínimos de energía observados para fronteras de gran ángulo en materiales iónicos son los predichos por el modelo de coincidencias [45], 56 y 57], pero en el caso de metales [42, 43 y 93], este modelo, no explica, ni siquiera cualitativamente algunos de los mínimos observados.

A la vista de los resultados experimentales expuestos anteriormente podemos asegurar la existencia de fronteras de gran ángulo con energía relativamente baja, tanto en metales como en no-metales.

1.5.d.- Efecto de la temperatura sobre la energía de las fronteras.

Debido a que la gran mayoría de las medidas de fronteras de grano se limitan a temperaturas próximas a la de fusión, se tiene muy poco conocimiento de la dependencia de la energía libre de la frontera con la temperatura; en realidad no está bien establecida. Mientras en Cu [94] y Au [95] la variación de la energía libre de la frontera en los intervalos 880 - 1290°C y 100 - 450°C respectivamente, está dentro del error experimental de las medidas, en Pb de elevada pureza, según Gleiter [96], no sólo se observa una disminución lineal de la energía de la frontera con la temperatura, sino además una discontinuidad de la dependencia en el intervalo 100 - 300°C. Hart [97 y 98] ha predicho una transformación estructural de la frontera a cierta tem-

peratura, que se puede interpretar como una auténtica transformación de fase en la frontera. Actualmente evidencias experimentales de este hecho sólo las ha mostrado Gleiter [96].

El tratamiento termodinámico predice una variación de la energía libre de la frontera con la temperatura, dada por:

$$\gamma = E - TS$$

De los dos factores que contribuyen a la variación, el primero es el término entrópico que aumenta al hacerlo T , pero también se ha de tener en cuenta que S disminuye con T . [74 y 75]; el segundo es la variación de la concentración de impurezas en la frontera como consecuencia del aumento de temperatura. En soluciones sólidas es de esperar que la energía aumente con T , como consecuencia de la disminución de impurezas en la frontera, pero en metales puros se espera una ligera disminución de la energía libre con T como consecuencia del aumento del término entrópico.

II. DIFUSION

II.1.- INTRODUCCION

Por difusión atómica se entiende el proceso mediante el cual un átomo se desplaza en el seno de un medio material pasando por sucesivas posiciones de equilibrio. Este proceso se describe fenomenológicamente por las conocidas leyes de Física:

$$\bullet \quad \vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad , \quad 1^{\text{a}} \text{ ley de Fick}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla}(D\vec{\nabla}C) \quad , \quad 2^{\text{a}} \text{ ley de Fick}$$

donde J es el flujo de átomos, C la concentración de átomos que se difunde y D el llamado coeficiente de difusión; se expresa en cm^2s^{-1} y depende de la naturaleza del medio material, del ente que se difunde y de la temperatura, principalmente.

Experimentalmente se ha comprobado que el coeficiente de difusión sigue una ley de Arrhenius respecto a la temperatura T , dada por:

$$D = D_0 e^{-(\Delta H/RT)} \quad (11.1)$$

donde D_0 es el llamado factor de frecuencia, independiente de T en el intervalo de temperatura considerado; ΔH es la energía molar de activación del proceso; T la temperatura absoluta y R la constante universal de gases.

En el caso de difusión en un cristal, el proceso puede realizarse mediante distintos mecanismos que pueden ser más o menos elementales dependiendo de la temperatura y del ente que se difunde. Así, la autodifusión en metales se realiza, esencialmente, por difusión de vacantes. Este me

canismo consiste en el desplazamiento de los átomos mediante sucesivos saltos a posiciones vacantes de la red. La difusión de átomos de impurezas se hace mediante un mecanismo igual en caso de impurezas sustitucionales o por un mecanismo de difusión de intersticiales en el caso de impurezas intersticiales. En este caso el átomo de impurezas va ocupando sucesivas posiciones intersticiales propagándose de esta forma por la red cristalina.

Además existen otros mecanismos elementales de difusión como son: intercambio directo, intercambio cíclico, intersticial directo, *crowdion*,... También pueden presentarse simultáneamente mecanismos de difusión más complejos como son: difusión por divacantes, por pares vacantes-impurezas, trivacantes..., etc.. En general, pueden coexistir todos los posibles mecanismos de difusión pero en cada caso habrá uno predominante en relación al cual los restantes mecanismos son poco o nada efectivos.

11.2.- CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EN UNA RED CRISTALINA.

Se supone que las direcciones de los sucesivos saltos de un átomo difundiendo en una red cristalina son al azar, por tanto el camino recorrido por el átomo en cierto tiempo puede considerarse como un recorrido al azar. Si además se considera el cristal isotropo, el coeficiente de difusión vendría expresado por la ecuación de Einstein propuesta para el movimiento browniano:

$$D = \frac{\langle R^2(t) \rangle}{6t} \quad (11.2)$$

donde $\langle R^2(t) \rangle$ es el recorrido cuadrático medio de un átomo en el tiempo t . El recorrido $\vec{R}(t)$ se considera resultado de N saltos sucesivos realizados en el tiempo t . Cada salto se caracteriza por un vector \vec{r}_i y $\vec{R}(t)$ será:

$$\vec{R}(t) = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$$

luego $\langle R(t)^2 \rangle$, resulta:

$$\begin{aligned} \langle R(t)^2 \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N r_i^2 \right\rangle = \sum \langle r_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = \\ &= N r^2 \left| 1 + 2 \sum_{i=2}^N \langle \cos \theta_i \rangle \right| \end{aligned}$$

donde r es la distancia de salto, $r = |\vec{r}_i|$ y θ_i es el ángulo formado por los vectores \vec{r}_1 y \vec{r}_i .

Para un auténtico recorrido al azar, se tiene:

$$\sum_{i=2}^N \langle \cos \theta_i \rangle = 0$$

resultando:

$$\langle R(t)^2 \rangle = N r^2$$

En los experimentos de difusión, se utilizan átomos trazadores, por tanto la dirección de salto de cierto átomo marcado depende de la dirección del salto anterior, resultando que

$$\sum_{i=2}^N \langle \cos \theta_i \rangle \neq 0.$$

Para corregir la correlación entre saltos, se introduce el llamado factor de correlación f , dado por:

$$f = \left| 1 + 2 \sum_{i=2}^N \langle \cos \theta_i \rangle \right|$$

Finalmente se tendrá:

$$D = \frac{1}{6} r^2 f \Gamma \quad (11.3)$$

donde $\Gamma = \frac{N}{t}$ es el número de saltos por segundo, es decir la frecuencia de salto.

El efecto de correlación estará presente en todo mecanismo de difusión de átomos marcados que requiera un defecto contiguo al átomo marcado que ejecuta el salto. Por ejemplo, para el caso de un átomo radiactivo difundiendo en una red cristalina por un mecanismo de difusión de vacantes, se tiene que el átomo radiactivo ejecuta un salto intercambiando su posición con una vacante contigua a él. Esta inmediatamente puede realizar un salto al azar intercambiándose con cualquier átomo que la rodee. En cambio para el átomo radiactivo inicial todas las direcciones del salto no son igual de probables, ya que hay una vacante contigua en el sentido contrario del último salto, por tanto esta dirección de salto es más probable que las restantes.

Puede comprobarse que para autodifusión en cristales puros, las vacantes se mueven completamente al azar no existiendo efecto de correlación para el coeficiente de difusión de vacantes pero sí para el de átomos marcados. En general f es un factor geométrico que depende del mecanismo de difusión y de la estructura de la red cristalina. Por ejemplo, para difusión por vacantes $f = 0,78146$ en una estructura f.c.c., una estimación aproximada se puede dar por $f = 1 - \frac{2}{Z}$; Z es el número de coordinación de la estructura. Se ha comprobado que f es bastante menor en una frontera que en la red, por ejemplo $f \approx 0,54$ en fronteras de Ag [99].

11.3.- FRECUENCIA DE SALTO

La frecuencia de salto Γ_j de un átomo desde un nudo j de la red cristalina, correspondiente a una configuración de equilibrio estable, hasta una posición vacante en la red, viene dada en aproximación armónica por

la ecuación de Vineyard [100]:

$$\Gamma_j = \frac{\prod_{i=1}^{3N} v_i}{\prod_{i \neq j}^{3N-1} v_i^*} e^{-(u^*-u)/kT} =$$
$$= \frac{\prod_{i=1}^{3N} v_i}{\prod_{i \neq j}^{3N-1} v_i^*} e^{-(\Delta u/kT)} \quad (11.4)$$

donde:

N , número de posiciones atómicas

v_i , frecuencia normal de vibración del átomo en la configuración de equilibrio estable o configuración de equilibrio, (configuración EC).

v_i^* , frecuencia normal de vibración en la configuración de equilibrio inestable o configuración de equilibrio activado, (configuración SPC).

u^* y u , energías potenciales del átomo en la configuración SPC y en la EC , respectivamente.

Por configuración EC se entiende la correspondiente a un estado de equilibrio estable para el átomo, es decir a una situación en que el átomo está en una posición de mínima energía potencial, por tanto en un nudo de la red. La configuración SPC es la correspondiente a posiciones de energía potencial máxima del átomo en el transcurso del salto.

Si se sustituye (11.4) en (11.3), se tendrá en el caso de estructuras cúbicas:

$$D = \beta \cdot f \cdot a^2 \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^*} e^{- (\Delta u/kT)} \quad (11.5)$$

donde $\beta a^2 = \frac{1}{6} r^2$, en el caso de estructuras cúbicas; β es un factor geométrico que permite expresar la distancia de salto r en función del parámetro de la red a , por tanto depende de la estructura cristalina, es $1/12$ para f.c.c. y $1/8$ para b.c.c.

11.4.- COEFICIENTE DE DIFUSION Y ENERGIA LIBRE DE ACTIVACION

Si se tiene en cuenta que:

$$\Delta f = f^* - f = (u^* - Ts^*) - (u - Ts) = \Delta u - T\Delta s$$

donde f^* y f son las energías libres de Helmholtz de un átomo en SPC y EC respectivamente; s^* y s son las correspondientes entropías del átomo y Δf y Δs la energía libre de activación y la entropía de activación del salto, podemos poner (11.5) en la forma:

$$D = \beta f a^2 \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^*} e^{(\Delta s/k)} \cdot e^{-(\Delta f/kT)}$$

si definimos una frecuencia media de vibración $\bar{\nu}$ de la forma:

$$\bar{\nu} = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^*} e^{(\Delta s/k)} \quad (11.6)$$

entonces:

$$D = \beta f a^2 \bar{v} e^{-(\Delta f/kT)}$$

Con fines de aplicación, es más práctico expresar D en función de Δg , energía libre Gibbs de activación:

$$\Delta g = f^* + pV^* - (f + pV) = \Delta f + p(V^* - V)$$

Ahora bien en los experimentos de difusión, la presión p suele ser constante y pequeña luego $\Delta V = V^* - V$, volumen de activación del salto también es pequeño ($\sim 10^{-22}$ cm³), resultando $p\Delta V \sim 10^{-5}$ eV a presión atmosférica, despreciable frente a $\Delta f \sim 1$ eV. Si los experimentos se hacen en vacío, $p\Delta V$ es aún menor. Luego podemos escribir:

$$D = \beta f a^2 \bar{v} e^{-(\Delta g/kT)} \quad (11.7)$$

siendo:

$$\Gamma = \bar{v} e^{-(\Delta g/kT)} \quad (11.8)$$

En primera aproximación, \bar{v} se puede expresar por la fórmula clásica [101] siguiente:

$$\bar{v} = \left(\frac{\Delta g}{2mr^2} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{\Delta h}{2mr^2} \right)^{1/2} \quad (11.9)$$

donde Δh es la entalpía de activación del salto, generalmente conocida como energía de activación; m es la masa del átomo y r la distancia del salto.

11.5.- COEFICIENTE DE AUTODIFUSIÓN. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA.

La autodifusión en metales f.c.c. se realiza predominantemente por difusión de monovacantes [102], siendo la

contribución de divacantes efectiva sólo a temperaturas próximas a la de fusión. Por tanto la frecuencia de salto Γ' de un átomo en el caso de autodifusión será:

$$\Gamma' = n_v \Gamma$$

donde

$$n_v = \frac{\text{número de vacantes}}{\text{n}^\circ \text{ de vacante} + \text{n}^\circ \text{ de átomos}},$$

es la probabilidad de que esté vacante un nudo de la red; Γ es la frecuencia dada por (11.4) y (11.8). Luego el coeficiente de autodifusión será:

$$D = \frac{1}{6} r^2 f \Gamma' = \frac{1}{6} r^2 f n_v \Gamma = f n_v D_v \quad (11.10)$$

siendo D_v el coeficiente de difusión de vacantes en la red, dado por:

$$D_v = \frac{1}{6} r^2 \bar{\nu} \Gamma = \beta a \bar{\nu} e^{-(\Delta g_m / kT)} \quad (11.11)$$

donde Δg_m es la energía libre de migración de una vacante en la red, igual a la diferencia entre las energías libres del cristal con una vacante en posición SPC durante el salto y con una vacante en posición EC. En este caso $\bar{\nu}$ dado por (11.6) y (11.9) es:

$$\bar{\nu} = \left(\frac{\Delta g_m}{2mr^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta h_m}{2mr^2} \right)^{1/2}$$

Hacer $\bar{\nu} = \nu_D$, frecuencia de Debye es una buena aproximación en el caso de autodifusión.

Si tenemos en cuenta que: $|103|$,

$$n_v = e^{-(\Delta g_f / kT)}$$

donde Δg_f es la energía libre de formación de una vacante en la red, definida como la diferencia entre las energías libre del cristal con una vacante y sin ella, y además que:

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T\Delta s_f$$

$$\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta s_m$$

siendo Δh_f y Δh_m las entalpías de formación y de migración de una vacante en la red y Δs_f y Δs_m las entropías correspondientes, se tendrá para el coeficiente de autodifusión D :

$$D = \beta f a^2 \bar{v} e^{(\Delta s/k)} e^{-(\Delta h/kT)} \quad (11.12)$$

donde $\Delta s = \Delta s_f + \Delta s_m$ y $\Delta h = \Delta h_f + \Delta h_m$ son la entropía y entalpía atómica de activación del proceso de autodifusión respectivamente. Si se compara esta expresión con la (11.1), se obtiene que el factor de frecuencia D_0 es:

$$D_0 = \beta f a^2 \bar{v} e^{(\Delta s_f + \Delta s_m/k)} \quad (11.13)$$

y la energía molar de activación ΔH :

$$\Delta H = N_0 (\Delta h_f + \Delta h_m)$$

donde N_0 es el número de Avogadro.

Para difusión por intersticiales, el coeficiente de difusión sería:

† A las magnitudes $\Delta h_f + \Delta h_m$ es indiferente llamarlas entalpías o energías, ya que son $\Delta h_f = \Delta u_f$; $\Delta h_m = \Delta u_m$ según se deduciría de forma análoga a la hecha en §11.4.

$$D = \beta f a^2 \bar{v} e^{-(\Delta s_m/k)} \cdot e^{-(\Delta h_m/kT)}$$

y por tanto Δh_m es la energía de activación de este proceso.

Debe tenerse presente que en experimentos en que no se haga uso de trazadores radioactivos, es decir en experimentos de transporte de masa como es nuestro caso, el factor de correlación no es efectivo, es decir $f = 1$.

11.6.- DIFUSION EN FRONTERAS DE GRANO

Al igual que en la red, los procesos de difusión también tienen lugar en las fronteras de grano aunque los mecanismos sean más complicados debido a la interacción de los átomos que se difunden con posibles impurezas segregadas en las fronteras o el particular comportamiento de los átomos en las fronteras. Ya que existen grandes diferencias estructurales entre las fronteras y la red, se obtienen coeficientes de difusión y energías de activación para difusión en fronteras muy alejados de los valores obtenidos para la red. Las siguientes relaciones empíricas nos proporcionan las energías molares de activación ΔH_L y ΔH_b para autodifusión en la red y en las fronteras de los metales:

$$\Delta H_L \approx 35 T_f \quad ; \quad \Delta H_b \approx 21,5 T_f \quad .$$

Si T_f es la temperatura de fusión en K, las energías resultan en calorías por mol.

Distinguimos dos modos de difusión en las fronteras de grano según la dirección en que se considere la difusión de los átomos. Tenemos una difusión a lo largo de la frontera, es decir en direcciones pertenecientes al plano frontera y difusión en la dirección normal a la frontera.

El primer modo, difusión a lo largo de la frontera o simplemente difusión en la frontera, es el que permite la rápida difusión de átomos en los materiales. Se sabe que la frontera constituye un canal de difusión rápida gracias a su estructura de dislocaciones o su grado de desorden que facilita la difusión. Además se observa una anisotropía de la frontera para la difusión, debida al efecto de las dislocaciones [104] y a la dependencia del coeficiente de difusión y energía de activación respecto al ángulo de desorientación de la frontera, [105-109]. Este modo de difusión es de gran importancia en todo proceso de difusión a bajas temperaturas ya que entonces es predominante sobre otros.

El segundo modo es el proceso de difusión a través de la frontera que si bien no es de interés en ciertos procesos típicos de difusión, en nuestro caso es fundamental ya que nos permite la descripción y estudio de los procesos de migración de las fronteras de grano [110], permitiendo expresar el transporte de masa a través de una frontera.

Por *difusión en fronteras de grano* debe entenderse la difusión de átomos en el interior de la frontera, es decir a lo largo de ésta. El término *difusión a través de la frontera*, se usaría para el proceso de transporte de un grano a otro a través de la frontera. La estructura de la frontera, aunque desordenada, sigue presentando cierta periodicidad que dependerá de su ángulo θ , por tanto se puede aplicar la teoría atómica de difusión a la difusión en fronteras de igual modo que a la red, [95, 99 y 111], proponiéndose una expresión para el coeficiente de difusión en la frontera D_b , igual a (11.3) y (11.7) con el parámetro geométrico y factor de correlación característico de la frontera. Sería:

$$D_b = \beta_b f_b a^2 \bar{v} \Gamma_b = \beta_b f_b a^2 \bar{v} e^{-(\Delta g_b/kT)} \quad (11.13)$$

En el capítulo V demostraremos que el transporte de masa a través de la frontera se puede describir mediante un coeficiente de difusión a través de la frontera y además que se expresa de forma análoga a (11.13).

III. MIGRACION DE FRONTERAS DE GRANO

III.1.- INTRODUCCION. FUERZA MOTRIZ Y MOVILIDAD

Se entiende por migración de una frontera de grano el desplazamiento de ésta normalmente a su plano tangente como consecuencia de una transferencia de átomos de un cristal a otro a través de la frontera y por consiguiente, el crecimiento de un grano a costa del otro. La migración no consiste en un transporte de masa a gran distancias sino simplemente en el ligero desplazamiento de un átomo desde su posición de equilibrio en la frontera a otra de equilibrio en la red de uno de los granos.

La migración espontánea de la frontera lleva consigo una disminución de la energía libre del sistema, luego podremos definir una fuerza motriz F para migración de la frontera que será:

$$F = - \frac{dG}{dV}$$

donde G es la energía libre del sistema, V su volumen y F la fuerza motriz por unidad de área de frontera. Se puede establecer una relación entre la velocidad de migración de la frontera v y la fuerza motriz F que actúa sobre ella [9], dada por:

$$v = mF \quad (III.1)$$

donde m es la llamada movilidad de la frontera bajo la acción de la fuerza motriz F . Ya que el proceso está activado térmicamente, m depende de T pero también de la estructura de la frontera, por tanto de su energía libre y de la orientación de un grano respecto a otro, de las impurezas segregadas en la frontera y en algunos casos de la misma fuerza motriz F . Se comprueba experimentalmente

|112|, que para una fuerza motriz constante F , la velocidad v obedece una ley tipo Arrhenius respecto a la temperatura T .

$$v = v_0 e^{-(Q/RT)}$$

donde Q es la llamada energía molar de activación para migración de la frontera, T la temperatura absoluta, R la constante de gases y v_0 un coeficiente independiente de T .

La importancia del estudio de la migración de las fronteras de grano radica en que el movimiento de la frontera reduce el número de defectos en la red, pues los aníquila en las zonas barridas por la frontera, aumenta el tamaño de grano y conduce a texturas determinadas durante un tratamiento térmico. Además permite hacer estudios relativos a la estructura de las fronteras. También hay que señalar el efecto de la migración de fronteras sobre propiedades mecánicas específicas, particularmente fatiga a altas temperaturas |113|, superplasticidad e influencia en el deslizamiento de fronteras |114|... etc.

III.2.- TECNICAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE FRONTERAS DE GRANO.

Las distintas técnicas desarrolladas para el estudio de la cinética de fronteras de grano pueden clasificarse en dos grupos: las que obtienen información de la medida de tamaños de grano durante el crecimiento de éstos y las que lo hacen por observación de la frontera en un bicristal. Estas últimas son las más interesantes ya que permiten el estudio particular de cada frontera y establece la dependencia de su cinética con la orientación de un grano respecto al otro y demás parámetros de la frontera. En |22| se hace una descripción detallada de las distintas técnicas.

Vamos a dar algunos resultados experimentales típicos conseguidos en metales puros. En general, se tiene que la velocidad de migración v de una frontera dependerá de la relación de orientación entre los dos granos, es decir de los parámetros que definen la frontera. En muy diversos trabajos se ha intentado determinar el efecto de la orientación sobre la velocidad de migración, en especial en fronteras de elevada densidad de átomos en coincidencia. Experimentos de crecimiento de grano en Cu y Al [115-117], muestran efectivamente la existencia de una relación entre la movilidad de la frontera y los parámetros que definen la orientación de un grano respecto al otro. También se ha puesto de manifiesto la existencia de orientaciones especiales por las que los nuevos granos recristalizados tienen preferencia [118]. Este mismo efecto se ha observado en texturas formadas en láminas delgadas de Au a partir de un bicristal [119 y 120].

A pesar de los resultados obtenidos, los experimentos con policristales presentan problemas debido al diferente comportamiento de los planos de deslizamiento en los distintos granos frente a la deformación plástica. En consecuencia los experimentos con bicristales deben ser considerados más precisos. Como experimentos típicos de migración en bicristales se pueden citar los de Aust y Col. [7, 121-124] quienes estudian la cinética de fronteras simétricas en bicristales de Al, Pb y Cu. Los resultados en Pb refinado ponen de manifiesto una clara dependencía de la movilidad de la frontera respecto de su ángulo: las fronteras de mayor densidad de coincidencias son más móviles, es decir tiene energías de activación para migración menores. Análogos resultados se tienen en Cu.

Igualmente, Bauer y col. [125 y 126] en NaCl y Cu, han observado una energía de activación mayor para fronteras de pequeño ángulo que para las de gran ángulo, teniendo estas últimas energías de activación próximas a la energía de activación para autodifusión en las frontera. Basu

y Elbaum [127], han obtenido en Al, velocidades de migración más pequeñas para fronteras de rotación que para las de inclinación. También ha sido puesto de manifiesto el efecto de la asimetría e inclinación de la frontera (ϕ y ψ) sobre su movilidad [22].

Estas diferencias de movilidad y energía de activación observadas entre las fronteras de pequeño y gran ángulo e incluso entre las mismas de gran ángulo, demuestra una vez más sus diferencias estructurales, aunque el efecto de las impurezas segregadas en las fronteras pueda ser distinto en las diferentes fronteras. Este efecto en la cinética de las fronteras es muy complicado y aún no se han obtenido resultados experimentales concluyentes, ni tampoco se dispone de teorías que expliquen satisfactoriamente todos los resultados. El efecto general es una disminución de la movilidad de la frontera y un aumento de la energía de activación con la concentración de soluto, pero el efecto es muy distinto según la naturaleza del soluto. Mientras para solutos sustitucionales el efecto es notable y variable según la diferencia entre los radios atómicos de soluto y solvente [128 y 129] o entre sus valencias [132], para solutos intersticiales el efecto sobre las movilidades de las fronteras es muy pequeño aún a concentraciones relativamente elevadas [131 - 133]. Gran cantidad de resultados experimentales sobre el efecto de las impurezas en la cinética de fronteras, así como de las distintas teorías que lo explican, se puede encontrar en [8, 10 y 22].

III.3.- TEORIAS DE LA MIGRACION DE FRONTERAS

Sólo se tratarán los modelos teóricos que se han formulado para explicar la migración de fronteras en metales puros. Estas teorías, según el mecanismo que proponen para realizar el transporte de masa a través de la frontera, se clasifican en dos grupos: las que se basan en un

proceso de transferencia intergranular por grupos de átomos, también llamadas teorías cooperativas (*Group-process theories*) y las basadas en procesos atómicos individuales (*Single-process theories*). Con respecto a las velocidades de migración, el acuerdo entre las velocidades calculadas en base a estas teorías y los resultados experimentales, en ningún caso es satisfactorio.

Teorías de mecanismos cooperativos. Estas teorías [52 y 53], suponen que el mecanismo de transporte a través de la frontera se hace por grupos de n átomos que simultáneamente se desprenden de un grano y se integran en el otro. Estos modelos explican las altas energías de activación y entropías para migración de fronteras obtenidas en algunos experimentos mientras que en otros casos, las energías de activación obtenidas son mucho más bajas que las predichas por el modelo [134]. No obstante, se ha observado recientemente procesos de este tipo en experimentos de autodifusión en fronteras realizados en cristales coloidales de Au por Ishida y col. [135].

Teorías de procesos atómicos individuales. Estas teorías están basadas en un proceso de transferencia atómica, a través de la frontera o por un proceso de difusión de vacantes a través de la frontera. Las primeras formulaciones se deben a Burke y Turnbull [136] y a Haessner y Hoffmann [137 y 138]. Estos últimos describen fenomenológicamente la velocidad de migración de la frontera en función de la concentración de vacantes en ella [138]. Gleiter [110] basándose en observaciones realizadas, mediante M.E.T., del proceso de migración en Al-Cu 0,46% [139], propone un modelo que permite calcular la velocidad de la frontera en función de la densidad de escalones que constituyen las fronteras; sus resultados son satisfactorios cualitativamente. También Balluffi y col. [140], en base a sus observaciones de la cinética de fronteras (001) de rotación en Au, proponen un mecanismo análogo al de Gleiter para expli

- 41 -

car la migración de las fronteras. Una exposición detallada de las distintas teorías puede verse en [22 y 141].

IV. TECNICAS EXPERIMENTALES

IV.1.- OBTENCIÓN DE PELÍCULAS MONOCRISTALINAS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS BICRISTALINAS.

Se han obtenido películas monocristalinas de Ag con orientación (001) por epitaxia a partir de su fase gaseosa sobre una cara (001) de un cristal de NaCl recién exfoliado. Este sustrato de dimensiones 1 cm x 1 cm y espesor 1 - 1,5 mm aproximadamente, se dispone en un horno de vacío que permite dar un tratamiento térmico al sustrato y mantenerlo a una temperatura constante en alto vacío. La deposición se hace por evaporación de hilo de Ag de 99,999% de pureza colocado en una cestilla de W o Ta, previamente desgasificada, situada a una distancia de 8 - 10 cm del sustrato. Antes de iniciarse la deposición, se elevaba la temperatura de la cestilla hasta una temperatura próxima a la de fusión de la Ag, manteniéndola cierto tiempo con el fin de volatilizar la contaminación de la Ag; en esos momentos el sustrato se tiene protegido con un escudo metálico. Durante la deposición se mantenía constante la temperatura de sustrato, 170 - 200°C. El tratamiento térmico del sustrato, la deposición y el recocido de la película depositada se ha hecho en un vacío dinámico entre $(1 - 4) \times 10^{-6}$ torr. El paso de corriente por la cestilla, y la temperatura del sustrato permiten controlar la velocidad de deposición de Ag sobre éste. Se han obtenido películas monocristalinas de espesores comprendidos entre 800 - 2000 Å, a una velocidad de deposición que ha variado entre 20 - 80 Å/s.

Después de la deposición se mantenía estable la temperatura del sustrato durante 10 m y a continuación el sistema sustrato-película depositada se recocía a 350°C por espacio de 3 horas, a fin de reducir la densidad de defectos en la película de Ag. Por observación

mediante M.E.T. y difracción de electrones se comprobó que las películas de Ag así obtenidas eran monocristalinas con orientación (001) y con una densidad de defectos bastante pequeña.

La preparación de muestras bicristalinas para observación y tratamiento térmico en el interior del microscopio, se hizo disolviendo el sustrato en agua destilada y recogiendo sucesivamente dos porciones de película sobre rejillas portamuestras de Mo, de 3 mm de diámetro. Previamente el sustrato con la película adherida se dividió, por exfoliación, en pequeñas porciones de 2 mm x 2 mm aproximadamente; después de dejar estas pequeñas porciones sobre la superficie del agua, se suelta espontáneamente la película del sustrato permaneciendo sobre la superficie del agua. Los bicristales así obtenidos, contienen una frontera (001) de rotación pura, objeto de nuestro estudio. Esta técnica nos permite la obtención de este tipo de fronteras al azar, en el sentido de que el ángulo de rotación de la frontera no lo imponemos nosotros *a priori* en la preparación de la muestra sino que será dado por las condiciones intrínsecas del sistema. La condición primordial que rige la obtención de un ángulo θ determinado será el principio de mínima energía libre en el sistema bicristalino, por tanto el de mínima energía en la frontera.

IV.2.- TRATAMIENTO TÉRMICO EN EL INTERIOR DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO.

El microscopio electrónico JEOL 200 A utilizado en estas investigaciones dispone de un portamuestras de calentamiento que permite la observación directa de la muestra al tiempo que se la mantiene a una temperatura deseada entre temperatura ambiente y unos 800°C. La curva de calibrado de la temperatura del portamuestras suministrada por el fabricante, la verificamos observando el punto de fusión de muestras de In, Sn, Pb y Al de elevada pureza en

el interior del microscopio. El resultado era plenamente satisfactorio.

Las muestras se sometieron a tratamientos isoterms entre 200 - 800°C ; el tiempo de estabilización de la temperatura se redujo al mínimo subiendo la corriente lo más rápidamente posible. La duración del tratamiento fue variable, entre 1 y 20 m por lo general; en determinados casos, fronteras poco móviles y muestras de gran espesor ($\sim 3500 \text{ \AA}$), la duración fue superior a 20 m, llegando en algún caso a 200 m. Durante el tratamiento y observación el vacío alrededor de la muestra es mejor que 10^{-6} torr. Para evitar problemas de interdifusión fue necesario utilizar rejillas de Mo ; la cápsula que aloja la muestra en el interior del microscopio y que hace las veces de horno también es de Mo.

IV.3.- OBSERVACION DE FRONTERAS DE GRANO POR M.E.T.

El número de átomos que integran una frontera de grano es muy pequeño para que las técnicas típicas de análisis de estructuras, es decir las de difracción, sean eficaces en el estudio directo de la estructura atómica de las fronteras de grano, por tanto se recurre al estudio indirecto de su estructura a través de la observación directa de las fronteras de grano, bien sea por microscopía óptica, de campo o electrónica. El interés de la observación de las fronteras radica tanto en el estudio de su estructura como en el de los defectos integrantes de la frontera.

Las fronteras de grano han sido y siguen siendo ampliamente estudiadas por M.E.T.. A esta técnica de observación se deben los modelos estructurales de fronteras aceptados actualmente. La M.E.T. ha revelado la existencia de tres tipos de defectos en las fronteras, fácilmente identificables por su contraste:

- 1°) Defectos independientes de la estructura intrínseca de la frontera: franjas moirés, escalones, terrazas... etc.
- 2°) Defectos accidentales o extraños a la frontera, tales como las dislocaciones extrínsecas de la frontera (EGBD'S) , que son consecuencia de la interacción de dislocaciones de la red con la frontera de grano.
- 3°) Defectos propios, debidos a la verdadera estructura de la frontera (IGBD'S) que forman parte integrante de la estructura de equilibrio de la frontera. Estas dislocaciones se presentan formando redes periódicas.

Además pueden existir otros defectos o características estructurales no resolubles por M.E.T.

En esta memoria no vamos a tratar la teoría de formación de la imagen en M.E.T, ni las correspondientes a los contrastes de los distintos defectos de las fronteras. Esto se puede ver con detalle en los tratados de Amelinckx [15] y Hirsch y col. [142]. Para interpretar algunas imágenes obtenidas en nuestros trabajos, correspondientes a redes de dislocaciones intrínsecas de la frontera, trataremos brevemente el contraste de dislocaciones en fronteras de grano bajo determinadas condiciones de difracción propias de nuestro caso.

IV.3.a.- *Contraste de dislocaciones en fronteras (001) de rotación en películas bicristalinas.*

El contraste obtenido puede ser complicado ya que es posible encontrar varias reflexiones excitadas, debiéndose tener en cuenta todos los haces electrónicos que contribuyen a la imagen y que a su vez pueden estar difractados por un cristal o por ambos, es decir difractado o doblemente difractado por la muestra. Además, pueden presentarse diagramas *moirés* en ciertos casos en que dos o más

haces atraviesan el diafragma de la lente objetivo [143]. En consecuencia, el contraste de difracción observado será generalmente una compleja superposición de los efectos de difracción, debidos al campo de deformación de las dislocaciones, de los haces excitados y de los posibles efectos de interferencia *moiré* entre los haces. Dada la complejidad de las imágenes que se pueden obtener en un caso general, nos limitaremos a ciertas situaciones sencillas en las que es posible obtener información de las dislocaciones en las fronteras de grano.

Sean situaciones de difracción en las que el cristal 1 proporciona sólo dos haces intensos (transmitido y difractado) y del cristal 2 emergen como máximo cuatro haces fuertemente difractados, según se muestra en la Fig. IV-1, donde I_0 es el haz incidente, T_1 y T_1/T_2 son los haces transmitidos, D_1 haz difractado por el cristal 1, D_1/T_2 haz transmitido por el cristal 2, T_1/D_2 haz difractado por el cristal 2 y D_1/D_2 haz doblemente difractado. Aunque experimentalmente es muy difícil evitar la presencia de otras reflexiones débilmente excitadas, las intensidades de éstas pueden reducirse al extremo de que sean despreciables. Tendremos las siguientes condiciones de difracción posibles, correspondientes a:

- i) *Haz excitado en un solo cristal.* Corresponden a las situaciones siguientes: a) haz D_1 fuertemente excitado y haces T_1/D_2 y D_1/D_2 no excitados. b) haz T_1/D_2 fuertemente excitado y haces D_1 y D_1/D_2 no excitados. Ambas situaciones son un caso sencillo de aproximación de dos haces en un cristal.
- ii) *Haces excitados en los dos cristales.* Corresponden a situaciones: c) haces D_1 y T_1/D_2 fuertemente excitados y D_1/D_2 no excitado. d) haces D_1 y D_1/D_2 fuertemente excitados y T_1/D_2 no excitado. e) Todos los haces fuertemente excitados.

Las situaciones c y d corresponderían a la aproximación de tres haces en el cristal 2. La e es un caso de cuatro haces.

En general, el estudio del contraste de difracción por cualquiera de estos haces excitados pueden hacerse, según sugiere Balluffi [144]. El método se basa en el hecho de que los cuatro haces interactúan dinámicamente por pares separados, es decir, T_1/T_2 con T_1/D_2 y D_1/T_2 con D_1/D_2 . No existe otro acoplamiento ya que el vector de la red recíproca que acopla los haces T_1 y D_1 en el cristal 1 no es un vector de la red recíproca del cristal 2. Las amplitudes de los haces T_1 y D_1 a la salida del cristal 1, es decir en $z = e$, se obtienen integrando las ecuaciones de Howie-Whelan [145] en aproximación de dos haces a lo largo de una columna en el cristal 1. El haz T_1 en $z = e$ es el haz incidente sobre el cristal 2 y las amplitudes de los haces T_1/T_2 y T_1/D_2 en $z = 2e$ se obtienen de igual forma. El haz D_1 también se considera como incidente sobre el cristal 2 y las amplitudes de D_1/D_2 y D_1/T_2 se obtienen por una nueva integración de las ecuaciones de Howie-Whelan.

Cuando los haces excitados son suficientemente divergentes para que a través del diafragma de la lente objetivo sólo pase un haz, se elimina el efecto de interferencia *moiré* y se puede comprobar que el contraste observado coincide con el calculado [144]. Si los haces D_1/T_2 y T_1/D_2 son casi coincidentes tal que el diafragma de la lente objetivo no los puede separar, la imagen resultante es una superposición del contraste debido al campo de deformación de las dislocaciones en las fronteras y un diafragma *moiré*. Vease las micrografías del Capítulo VII. La intensidad total es:

$$I = \psi\psi^* = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 + 2|\phi_1||\phi_2| \cos[2\pi(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \delta]$$

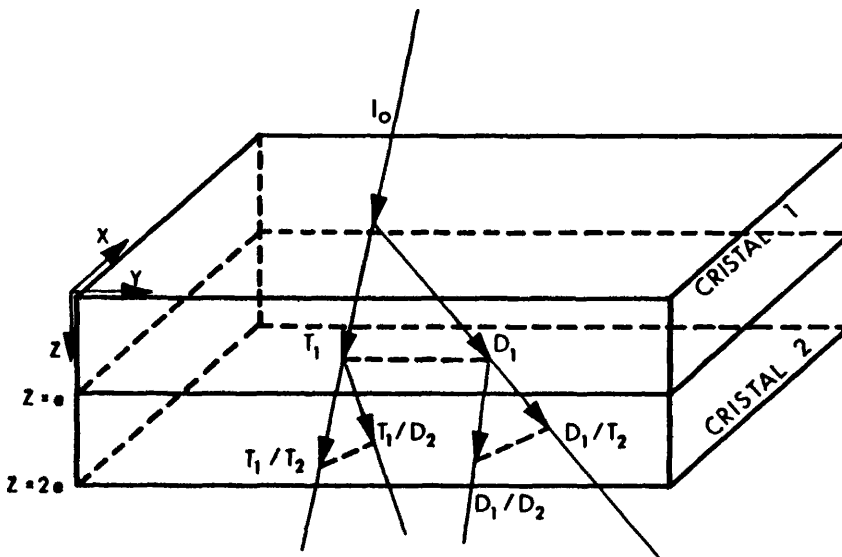


Fig. IV.1.- Geometría de la difracción en la muestra bicristalina.

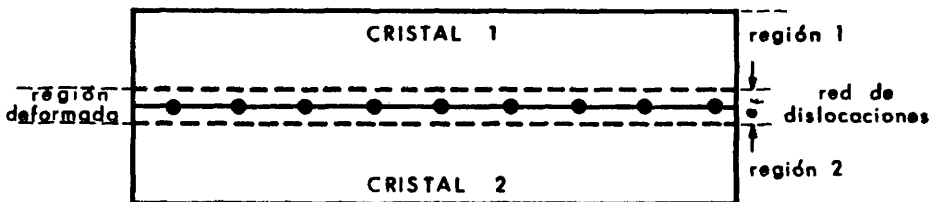


Fig. IV.2.- Esquema de la red de dislocaciones intrínsecas en la frontera de la muestra bicristalina.

donde ϕ_i es la amplitud de las ondas en $z = 2e$ obtenidas por las ecuaciones de Howie-Whelan, \vec{k}_i el correspondiente vector de onda, \vec{r} el vector de posición y δ un factor de fase constante. Los dos primeros términos son la suma de las intensidades de los dos haces y el tercer término el correspondiente a la interferencia *moiré*, y que efectivamente presentará una distribución periódica de franjas modulada por $|\phi_1| \cdot |\phi_2|$. Además las franjas serán perpendiculares al llamado vector de onda *moiré* $\Delta\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ y de espaciado [15]

$$d_M = \frac{1}{|\Delta\vec{k}|} = \frac{1}{|\vec{g}_1 - \vec{g}_2|}$$

ya que $\vec{g}_i = \vec{k}_i - \vec{k}_0$, donde \vec{k}_0 es el vector de onda del haz incidente y \vec{g}_i los correspondientes vectores de difracción.

IV.3.b.- Contraste de dislocaciones aisladas en fronteras de grano.

En los casos en que el ángulo θ de la frontera es grande, es fácil conseguir las condiciones de difracción a) o b) mencionadas anteriormente, es decir condiciones de dos haces en solo uno de los dos cristales. Bajo estas condiciones se puede despreciar cualquier contribución de los haces difractados por el cristal que no proporciona el haz fuerte y en consecuencia considerar la frontera como la superficie del cristal pero sin relajación superficial. Los perfiles de intensidad de los haces difractados por estas dislocaciones bajo dichas condiciones, han sido estudiados por Balluffi y col. [144]. La determinación de los vectores de Burgers en estas condiciones se puede hacer por las técnicas usuales, resultando muy sencillo el estudio de las dislocaciones aisladas en fronteras de grano, según mostramos a continuación.

Considerando los vectores unitarios \vec{n} y \vec{u} , normal a

la frontera y tangente a la línea de dislocación respectivamente y el vector de Burgers \vec{b} de la dislocación, se tendrán distintos contrastes en la imagen positiva de las dislocaciones según la relación entre \vec{b} y \vec{n} . El vector \vec{u} de estas dislocaciones estará siempre contenido en la frontera y por tanto será $\vec{u} \perp \vec{n}$.

Caso en que $\vec{b} \perp \vec{n}$. Sólo se tiene contraste cuando $\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ ya que $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0$, pues \vec{g} , \vec{b} y \vec{u} están en el mismo plano. Téngase presente que el haz incidente es prácticamente normal al plano (001) que es el plano de la frontera. Una dislocación helicoidal ($\vec{u} \parallel \vec{b}$) situada en la frontera, bajo estas condiciones proporciona un contraste "negro-blanco" (N-B) para el haz T_1/T_2 (imagen en campo claro) y "blanco-negro" (B-N) para el haz D_1/T_2 (imagen en campo oscuro). En caso de que sea el cristal inferior el que difracte fuertemente el haz incidente, el contraste en campo oscuro se invierte, es decir, se hace N-B, mientras en campo claro sigue siendo el mismo. Si cambia el signo de $\vec{g} \cdot \vec{b}$, se invierte el contraste.

Caso $\vec{b} \parallel \vec{n}$. En este caso las dislocaciones en las fronteras han de ser necesariamente en arista ($\vec{b} \perp \vec{u}$). Puesto que tendremos $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, la dislocación dará contraste cuando $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) \neq 0$. El contraste hallado para estas dislocaciones es del tipo triple simétrico, es decir B-N-B o N-B-N. En campo claro será N-B-N o B-N-B, según sea el cristal superior o inferior quien difracte fuertemente el haz incidente; en campo oscuro el contraste es B-N-B en los dos casos. En cualquier caso el contraste se invierte al cambiar el signo de $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u})$.

Condiciones de haces fuertemente difractados por los dos cristales. Bajo estas condiciones, se ha demostrado [144] que en el caso $\vec{b} \parallel \vec{n}$ el contraste obtenido en campo claro es del tipo N-B-N simétrico pero mucho más débil que en el caso de un solo haz difractado por un único cristal. El contraste en campo oscuro resulta ser B-N-B con

cualquiera de los dos haces difractados. Igualmente para el caso $b \perp n$, no estudiado teóricamente, es de esperar contrastes cualitativamente similares aunque más complejos.

El estudio detallado del contraste de dislocaciones extrínsecas en fronteras de grano puede estudiarse en [146].

IV.3.c.- *Contraste de redes regulares de dislocaciones intrínsecas.*

Este contraste difiere del que se observa en dislocaciones aisladas en fronteras debido al hecho de que el campo de deformación producido por la red de dislocaciones es periódico y de corto alcance. En el bicristal, Fig. IV.2, se suponen tres regiones: las regiones 1 y 2 consideradas como libres de deformación y desorientadas una respecto de otra un ángulo θ , correspondiente al ángulo de la frontera y la región fuertemente deformada, es decir una porción de frontera de espesor e_f que contiene el campo de deformación de la red de dislocaciones. A medida que el espaciado de la red decrece el contraste de la red debe hacerse más débil, bien sea porque el campo de deformación es de menor alcance y por tanto disminuye el espesor e_f y el volumen de material fuertemente deformado o porque el espaciado de la red es menor que la anchura del núcleo o muy próximo. Si el espaciado de la red fuera considerablemente menor que la distancia de extinción [144], la red también resultaría difícil de resolver.

Bajo condiciones de un sólo haz fuertemente difractado por un cristal, el contraste de la red de dislocaciones es debido al campo periódico de deformación localizado en la parte de región fuertemente deformada correspondiente al cristal que produce el haz fuertemente difractado. En la situación en que ambos cristales difractan fuertemente sus haces incidentes, el contraste resultará de la superposición de los correspondientes a la porción de material defor-

mado en cada cristal. Si el diafragma de la lente objetivo es atravesado por dos haces aparecerá un diagrama moiré, de franjas paralelas al vector medio de difracción, superpuesto a la imagen de la red de dislocaciones.

IV.4.- CONTRASTE DE UN DEFECTO DE APILAMIENTO.

En cristales f.c.c. , los defectos de apilamiento pueden generarse por extracción o inserción de una porción de plano {111} de la red en la secuencia de planos {111} del cristal perfecto. Este mecanismo sugiere la existencia de dos tipos de defectos de apilamiento, intrínseco o extrínseco según se trate de extracción o inserción, caracterizados por una secuencia de planos ABCABCA_↑CABC y ABCABC_↑BABC respectivamente.

La diferencia entre ambos defectos está en el hecho de que el defecto intrínseco parece que puede generarse por un mecanismo de deslizamiento, quedando limitado por dos dislocaciones parciales de Shockley de vector de Burgers $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$. En cambio el defecto extrínseco está limitado siempre por dos dislocaciones parciales de Frank de vector $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$.

El contraste de difracción viene caracterizado por el vector \vec{R} que define el desplazamiento de la parte inferior de la lámina cristalina respecto de la superior, puesto que la amplitud de la onda difractada $|142|$ viene dada por:

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^{2e} e^{-i\alpha} \cdot e^{2\pi isz} dz$$

donde ξ_g es la distancia de extinción para la reflexión \vec{g} , $2e$ el espesor de la lámina, s el parámetro de desviación, z la coordenada de posición en la dirección del haz difractado y α el factor de fase $|142|$, dado por:

$$\alpha = 2\pi\vec{g}\cdot\vec{R}$$

ya que \vec{R} puede ser $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ ó $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ y $\vec{g} = \frac{1}{2}|h,k,l|$, se tendrá que:

$$\alpha = \pm \frac{2\pi n}{3}, \quad n = 0, 1,$$

y en consecuencia el defecto crea un defasaje entre la onda difractada por la parte superior y la inferior. La intensidad difractada presentará extinciones periódicas en el plano de la imagen del defecto. Las características de esta imagen son:

- i) La imagen en campo claro presenta contraste simétrico de franjas blancas y negras, paralelas a la intersección del plano del defecto con la superficie de la lámina. En un cristal f.c.c. es la dirección $\langle 110 \rangle$ sobre planos $\{111\}$.
- ii) La imagen en campo oscuro también está formada por franjas blancas y negras pero resulta ser asimétrica. La franja correspondiente a la parte superior de la lámina, (primera franja) presenta el mismo contraste en campo claro y en campo oscuro si el vector de difracción \vec{g} es el mismo en ambos casos, es decir el contraste de la primera franja no se invierte.
- iii) El contraste es nulo, es decir el defecto es invisible si:

$$\alpha = \pm 2\pi n \quad \dots \quad n = 0, 1, \dots$$

o sea si:

$$\vec{g} \cdot \vec{R} = 0, \pm 1, \pm \dots$$

- iv) Si el espesor de la lámina varía, franjas adicionales formadas por desdoblamiento de las franjas centrales aparecen en la imagen. Las franjas exteriores no se alteran.

- v) Si $s = 0$, se tiene que el espesor de la lámina es $(n-1)\xi_g$, siendo n el número de franjas negras que hay en la imagen y ξ_g la distancia de extinción para la reflexión excitada.

IV.5.- CONTRASTE DE CAVIDADES Y MEDIDA DE SUS DIAMETROS.

Se entiende por cavidad en un sólido, (*void* o *cavity*) un hueco en su interior, esférico o no, de dimensión mucho mayor que su distancia interatómica. En la práctica estas cavidades no suelen estar completamente vacías y pueden contener cierta cantidad de átomos de algún gas más o menos insoluble presente en el sólido, aunque no necesariamente la suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico, (equilibrio respecto al transporte de material hacia y fuera de la cavidad). Si su contenido en gas permite alcanzar el equilibrio termodinámico se suele hablar de burbujas de gas en el sólido (*gas bubbles*). Esto se tratará con detalle en el Capítulo IX.

Brown y Mazey [147] han demostrado que el campo de deformación alrededor de las cavidades suele ser en general muy pequeño, incluso reduciéndose al mínimo por difusión a temperaturas suficientemente altas. En consecuencia la imagen en M.E.T. no presenta contraste de deformación siendo éste debido exclusivamente a un efecto de espesor por falta de átomos que difracten los electrones. Esta situación sería equivalente a una en que la presión ejercida por la tensión superficial de la cavidad es equilibrada exactamente por la presión del gas contenido en su interior y por tanto con campo de deformación nulo. La condición es:

$$p = \frac{2\gamma}{r}$$

donde p es la presión del gas, γ la tensión superficial del sólido y r el radio de la cavidad o burbuja.

Igualmente se demuestra [147] que estas cavidades con campo de deformación nulo o prácticamente nulo, a ciertas temperaturas deforman su entorno al reducir la temperatura del sólido, tal que a temperaturas suficientemente bajas el campo de deformación puede ser lo bastante grande para que se produzca un contraste de deformación visible en la imagen de M.E.T. A veces éste es tan pequeño que para que sea visible hay que excitar reflexiones de ordenes superiores.

Lidiard y Nelson [148] han demostrado que la presión del gas contenido en una burbuja en equilibrio es:

$$p = \frac{2\sigma}{r} - p_0$$

donde σ es la energía libre superficial del sólido, p_0 la presión exterior y r el radio de la burbuja, considerada como esférica. En general p_0 será mucho menor que P , despreciable frente a p en condiciones normales de experimentación. Por tanto en condiciones de equilibrio el campo de tensiones que crea la burbuja a su alrededor vendrá dado por:

$$\frac{2(\sigma - \gamma)}{r}$$

se vio en §1.5 que la relación entre la tensión superficial γ y la energía libre superficial σ en un sólido es:

$$\gamma = \sigma + A\left(\frac{d\sigma}{dA}\right)$$

donde A es el área superficial del sólido y $\frac{d\sigma}{dA}$ es la variación de la energía libre superficial respecto al área pero manteniendo constante el número de átomos de la superficie. Luego siempre es de esperar un contraste de deformación en la imagen de la burbuja, pero éste sólo es observable bajo ciertas condiciones, dadas por Rühle [149] a través de un cierto parámetro que es función del radio de la

cavidad, del radio de una inclusión esférica que produjera idéntico campo de deformación, de la energía libre superficial, de la presión del gas y del módulo de cizalladura.

Hemos podido comprobar que a temperaturas $T \geq 200^\circ\text{C}$ las cavidades observadas en nuestras muestras no presentan contraste de deformación y además que éste se hacía visible a temperatura ambiente bajo condiciones dinámicas excitando reflexiones (220) y a veces (200).

El contraste de cavidades ha sido estudiado por van Landuyt y col. [150], Ingram [151] y Rühle y Wilkens [152]. Cuando se consideran campos de deformación nulo la imagen de las cavidades en condiciones dinámicas ($s=0$) se producen exclusivamente por el contraste debido al efecto de la reducción local de espesor. Se obtendrá una imagen clara de la cavidad sobre un fondo más oscuro correspondiente a la matriz. En condiciones cinemáticas ($s \neq 0$), el contraste puede ser más claro o más oscuro que el contraste del entorno según la posición de la cavidad y valor del parámetro s .

Harkness y Li [153] han mostrado que las cavidades muy pequeñas (diámetro $D < 0,2 \xi_g$) son muy difíciles de detectar en condiciones de imagen enfocada, e incluso llegan a ser invisibles, resultando ser claramente visibles en la imagen cinemática ligeramente desenfocada. Rühle y Wilkens [152] han hecho el estudio del contraste fuera de foco de cavidades. Por el contrario, las cavidades grandes ($D > 0,3 \xi_g$) son perfectamente observadas con imagen enfocada incluso en láminas gruesas. Se entienden por gruesas las de espesor $> 6 \xi_g$.

En nuestros trabajos las muestras eran delgadas ($2e \leq 6 \xi_g$) o sólo ligeramente gruesas ($2e \sim 2.000 \text{ \AA}$), lo que permite resolver en condiciones dinámicas y con imagen enfocada cavidades de diámetro $D \sim 60 \text{ \AA}$ o incluso mucho menor si el espesor de la muestra es $\leq 1.800 \text{ \AA}$. Bajo condicio

nes cinemáticas aún se pueden observar cavidades de hasta 30 - 40 Å de diámetro con imagen enfocada, pudiendose medir perfectamente sobre la micrografía en papel a 60.000 ó 70.000 aumentos. Sobreenfocando y subenfocando la imagen, tanto en condiciones dinámicas como en cinemáticas, hemos comprobado que en las muestras tratadas no aparecían, o al menos eran escasas, burbujas que no fueran visibles en la imagen cinemática enfocada. En consecuencia las micrografías de imágenes cinemáticas enfocadas permiten obtener una distribución realista de los tamaños de las cavidades.

La obtención de la distribución de tamaños y el cálculo del diámetro medio de las cavidades se realizó según el método usual descrito en [154]. Las cavidades fueron agrupadas en clases siguiendo una clasificación aritmética de sus diámetros; sus medidas se hicieron sobre micrografías en positivo a 45.000 - 80.000 aumentos y con ayuda de un ocular de 10 aumentos provistos de una escala dividida en 0,1 mm y 0,05 mm. El número de cavidades medidas en una micrografía oscila entre 70 - 1.100 según la densidad y tamaño de las cavidades observadas.

Se intentó el análisis automático de la distribución de tamaños mediante el empleo de un QUANTIMET conectado a un ordenador y haciendo uso de una clasificación geométrica en este caso pero la presencia, en la micrografía, de zonas de contraste similar o igual a las de las cavidades, la diferencia entre las intensidades de los contrastes de las distintas cavidades, las distintas tonalidades dentro del contraste de la misma cavidad y también el error introducido en la selección del área a estudiar, hacían completamente ineficaz esta técnica de análisis.

V. CINETICA Y VACANTES EN FRONTERAS. MODELO

V.1.- CONSIDERACIONES SOBRE LA FUERZA MOTRIZ Y CINETICA DEL SISTEMA BICRISTALINO Ag-Ag .

Se ha observado directamente mediante M.E.T. que durante el tratamiento isoterma de un bicristal de Ag formado por dos láminas delgadas monocristalinas separadas por una frontera (001) de rotación, este sistema era inestable y evolucionaba a una situación estable constituida por granos columnares que se formaban a partir de núcleos monocristalinos. Estos núcleos se forman en zonas muy pequeñas del bicristal inicial donde las tensiones debidas a las deformaciones de las películas son lo suficientemente grandes para inducir una migración de la frontera de rotación. Cuando la frontera de rotación alcanza una de las superficies externas del bicristal se forma un núcleo monocristalino con la misma orientación que la de la película monocristalina de la superficie opuesta. La condición para que migre la frontera, por tanto para que se formen los núcleos, es que la energía libre almacenada u (energía por unidad de volumen), en las zonas donde se forman núcleos, sea: $|155|$ (Apéndice A)

$$u \geq \frac{2\gamma}{e}$$

donde γ es la energía libre de la frontera y e el espesor de las películas que forman el bicristal, que resultan ser de igual espesor en el experimento.

Además se observa que una vez alcanzado un tamaño crítico por el núcleo, éste crece a expensas de la película monocristalina de orientación distinta por migración de la frontera de inclinación que los separa. Esta es precisamente normal a la frontera de rotación. El proceso de crecimiento del núcleo por migración de la frontera de inclinación con-

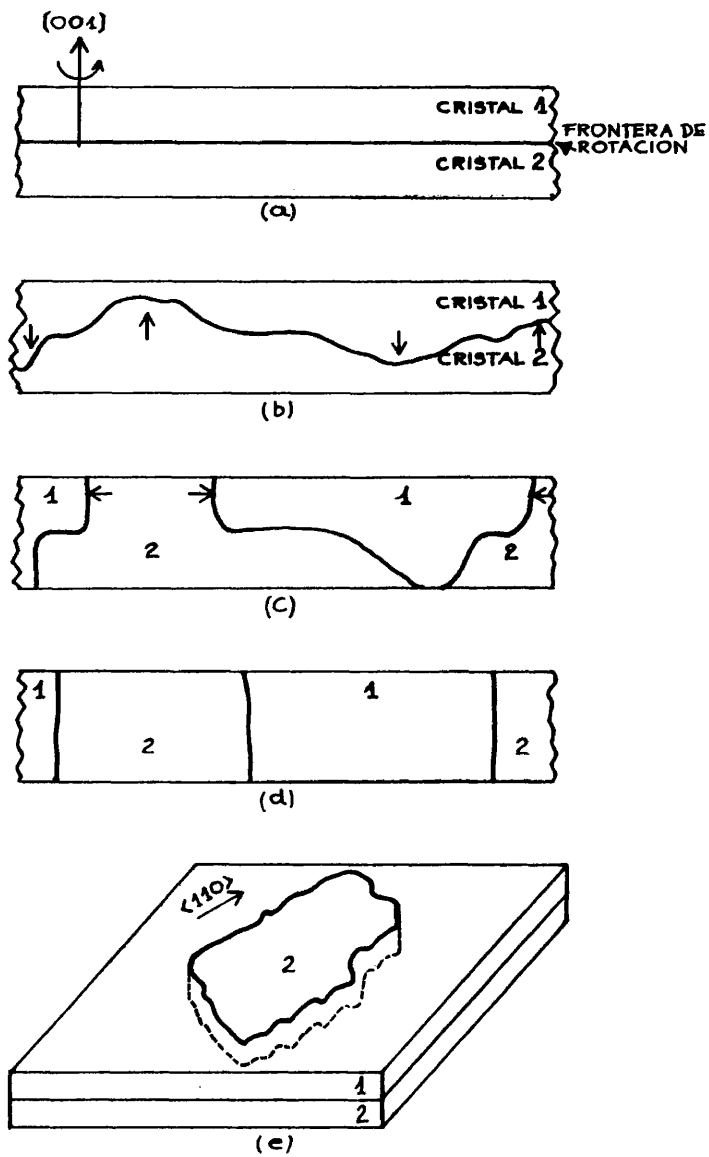


Fig. V.1.- Cinética de una lámina bicristalina delgada de Ag bajo tratamiento térmico. (a) Estado inicial del cristal. (b) Migración de la frontera de rotación hasta alcanzar la superficie. (c) Formación de núcleos y fronteras de inclinación, y migración de éstas. (d) Núcleo formado sobre la lámina bicristalina.

siste en la eliminación de una porción de frontera de rotación, traslación de la frontera de inclinación e integración de un número de átomos a la red del núcleo. La Fig. V.1 muestra esquemáticamente los procesos descritos anteriormente. Se ha comprobado que las trazas de las fronteras de inclinación con la superficie de la muestra se encuentra a lo largo de las direcciones $|110|$, salvo excepciones poco frecuentes en que están en direcciones $|100|$. Precisamente a lo largo de direcciones $|110|$ la distancia interatómica es mínima en estructuras f.c.c. La micrografía de Fig. V.2 muestra un ejemplo de núcleo monocristalino. Estas observaciones coinciden con las efectuadas por Allen y Col. $|119|$ y Goodhew $|120|$ en bicristales de Au.

Según un modelo simplificado pero realista del proceso considerado isoterma $|119|$, se tiene que la fuerza motriz F para la frontera de inclinación es: (Apéndice B)

$$F = \frac{\gamma_r}{e} - \frac{2\gamma_i}{h}$$

donde: F es la fuerza motriz por unidad de área de frontera, γ_r la energía libre de la frontera de rotación, γ_i la de la frontera de inclinación, e el espesor de las películas y h la longitud de la porción de frontera que migra o tamaño del núcleo. Para que se inicie la migración de la frontera de inclinación se ha de cumplir:

$$\frac{\gamma_r}{e} > \frac{2\gamma_i}{h}$$

y como $\gamma_r \leq \gamma_i$ se tendrá:

$$h > 2e$$

Es decir basta con que el núcleo tenga un tamaño dos veces el espesor de las láminas para que el crecimiento del núcleo sea por migración de sus fronteras de inclinación.



Fig. V.2.- Núcleo monocristalino inmerso en el bicristal de Ag separado por la frontera (001) de rotación con $\theta = 11^\circ$. El núcleo está separado de la matriz por fronteras de inclinación de eje $[001]$ con $\theta = 11^\circ$, normales a la superficie de la muestra (500°C). ($\times 105.000$).

En nuestros experimentos observamos que una vez formado el núcleo, que en general es de forma cuadrada, rectangular o trapezoidal, éste crece rápidamente, por tanto el tamaño del núcleo h , se hace rápidamente mucho mayor que el espesor e , y la fuerza motriz alcanza su valor máximo y constante, es decir:

$$h \gg e \rightarrow F_{\text{máx}} = \frac{\gamma_r}{e}$$

Se puede hacer una estimación del valor de h a partir del cual el término $2\gamma_l/h$ deja de ser significativo frente a γ_r/e , teniéndose que a partir de $h \approx 20 e$ se puede considerar que la fuerza motriz es constante e igual a γ_r/e . Por tanto en condiciones normales de observación, es decir 18.000 aumentos, basta con que los núcleos sean visibles, esto es que en pantalla se observen núcleos de un tamaño de ≈ 3 mm para asegurar que su crecimiento se hace ya por migración de sus fronteras de inclinación. Efectivamente, hemos observado que en cuanto se forma el núcleo su crecimiento se hace de esta forma. Para asegurar que su fuerza motriz es constante e igual a γ_r/e , basta con observar el crecimiento del núcleo hasta un tamaño de ≈ 15 mm. Esto se alcanza rápidamente.

Se puede demostrar que, efectivamente, a partir del momento en que los núcleos alcanzan su dimensión crítica, $h \approx 2 e$, su crecimiento por migración de la frontera de rotación cesa, ya que deja de ser favorable porque supone un aumento de la energía libre del sistema pues al migrar una porción de la frontera de rotación se formarían áreas laterales de frontera de inclinación y el proceso no es energéticamente favorable si no hay suficiente energía elástica almacenada en la zona para proporcionar la fuerza motriz necesaria. Esta energía u , en general es muy pequeña y no proporciona la fuerza motriz necesaria para mover la frontera salvo en pequeñas zonas muy localizadas donde las deformaciones son tales que esta energía sea: $u \geq \frac{2\gamma_r}{e}$ y por tanto son las zonas donde precisamente se formaron

los núcleos iniciales. Así pues, la frontera de rotación cesa su migración cuando el núcleo alcanza su tamaño crítico.

También se puede demostrar [119] que los efectos del ataque térmico en la frontera son despreciables en nuestros experimentos de migración, por las siguientes regiones:

- i) Los tiempos de tratamiento son tan cortos que no se observa ataque térmico en las fronteras. Además el hecho de que el núcleo crezca rápidamente impide el ataque térmico en sus momentos iniciales.
- ii) En caso de producirse ataque térmico, éste sólo afectaría a las fronteras de inclinación y su efecto sobre la fuerza motriz es despreciable, siendo lo más importante aumentar el tamaño crítico del núcleo a $\sim 2,5 e$. (Apéndice C).

V.2.- CONSTANTE DE VELOCIDAD O COEFICIENTE EFECTIVO DE DI FUSION A TRAVES DE UNA FRONTERA.

Consideremos la migración de una frontera de inclinación en el caso en que la fuerza motriz F es constante y dada, según se ha visto en §V.1 por:

$$F = \frac{\gamma}{e} r \quad (V.1)$$

La ley cinética para el desplazamiento de la frontera en tratamiento isoterma [125 y 156] es de la forma:

$$x^2 = Kt \quad (V.2)$$

donde x es el desplazamiento de la frontera, t el tiempo de tratamiento y K la constante de velocidad o coefi-

ciente efectivo de difusión a través de la frontera. K se podría determinar midiendo el desplazamiento de la frontera durante cierto tiempo.

Para comparar y relacionar entre sí estos coeficientes K , obtenidos experimentalmente, es necesario que la fuerza motriz sea la misma en todos los experimentos a igual temperatura, o mejor que sólo dependa de la energía de la frontera y por tanto el espesor de las películas ha de ser el mismo en todos los experimentos.

De la expresión (III.1) que relaciona la fuerza motriz con la velocidad de la frontera junto con las (V.1) y (V.2) y considerando que la velocidad es $v = x/t$, se obtiene:

$$K = m F_x = m \gamma \frac{x}{e} \quad (V.3)$$

donde γ y m representan la energía libre y la movilidad de la frontera en consideración.

En nuestros experimentos no hemos podido medir el desplazamiento de las fronteras de inclinación satisfactoriamente, al ser su movimiento muy irregular. No había posibilidad de controlarlo y por tanto de estudiar cuantitativamente la cinética de estas fronteras.

Para la frontera de rotación esto sí ha sido posible pues determinado el espesor e de las películas y medido el tiempo t que tarda la frontera en alcanzar una de las superficies del bicristal, es decir, el tiempo de formación de núcleos monocristalinos en el bicristal cuando el sistema se somete a un tratamiento isoterma, la constante K se determina por la relación:

$$K = \frac{e^2}{t} \quad (V.4)$$

Según se vio en §5.1 la fuerza motriz F , en este

caso, debe ser:

$$F = \frac{2\gamma}{e} \quad (V.5)$$

siendo γ la energía libre de la frontera de rotación, en este caso; luego la ecuación (V.3) se transforma en:

$$K = 2m\gamma \quad (V.6)$$

En los experimentos, los espesores de las películas han variado entre 800 - 1.800 Å aproximadamente. Aunque ésto no determina grandes variaciones relativas en las distintas fuerzas motrices de cada experimento, entre $10^8 - 2 \times 10^8$ (dinas/cm²), para relacionar y comparar los coeficientes K medidos en cada caso es necesario hacerlo por medio de una magnitud K' normalizada, de forma que tenga en cuenta la variación de la fuerza motriz en los distintos experimentos. Pero veamos que en nuestro caso éste no será necesario:

En primer lugar la ecuación (V.6) nos muestra que en experimentos realizados con fronteras de igual energía, la única variación que puede producirse en K es debida a una variación en la movilidad m de la frontera, que depende de la fuerza motriz F y por tanto del espesor e de las películas. Ahora bien, según Sun y Bauer [125], la movilidad m de la frontera puede expresarse en la forma:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

donde m_1 es la movilidad intrínseca de la frontera y m_2 la extrínseca que dependerá de la fuerza motriz F y del contenido en impurezas. Se sabe que para F muy grande la movilidad extrínseca se hace muy grande y $m_2 \gg m_1$, resultando $m \approx m_1$. En general siempre se tendrá cierta dependencia de m con F , pero en experimentos con fuerzas motrices del orden estimado en

nuestro caso ($\sim 10^8$ (dinas/cm²)), con el grado de pureza de nuestras muestras y en el intervalo de temperaturas considerado, se puede admitir sin más que $m = m_1$.

Por tanto, para comparar los coeficientes efectivos de difusión a través de la frontera y representarlos en función de su ángulo θ , podemos hacerlo directamente sin tener que normalizar los valores dados por (V.4) para cada experimento. Las gráficas de Fig. VI.4 y Fig. VI.5 muestran los valores de K obtenidos en función del ángulo de frontera a las distintas temperaturas estudiadas. Los valores de K se recogen en las páginas

V.3.- RELACION ENTRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD K Y LA ENERGIA LIBRE DE LA FRONTERA γ .

Admitida la migración de la frontera como un proceso de difusión de vacantes a través de ella, la velocidad de migración V de nuestras fronteras de rotación será según [157]:

$$V = J_v \Omega = n^b v_v \quad (V.7)$$

donde J_v es el flujo de vacantes, Ω el volumen atómico, n^b la fracción media de vacantes en la frontera y v_v la velocidad de migración de una vacante en la frontera. Esta velocidad viene dada por la conocida ecuación de Einstein [157] y será en nuestro caso:

$$v_v = \frac{D_v^{gb}}{kT} p = \frac{D_v^{gb}}{kT} \cdot \frac{F}{\Sigma_b} \quad (V.8)$$

donde D_v^{gb} es el coeficiente de difusión de una vacante a través de la frontera, p la fuerza motriz que actúa sobre un átomo en la frontera, F la fuerza motriz por unidad de área de frontera, Σ_b el número de átomos por unidad de área de frontera, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Luego la velocidad de migración de la

frontera (V.7) será:

$$V = \frac{n^b D_v^{gb}}{kT} \cdot \frac{F}{\Sigma_b} = m \cdot F \quad (V.9)$$

Según se vio en el capítulo II, la dependencia de D_v^{gb} con la temperatura se puede expresar por

$$\begin{aligned} D_v^{gb} &= D_{v,0}^{gb} \cdot e^{-(\Delta h_m^{gb})/(kT)} = \\ &= D_{v,0}^{gb} \cdot e^{-(\Delta H_m^{gb})/(RT)} \end{aligned} \quad (V.10)$$

donde $D_{v,0}^{gb}$ es una constante independiente de T ; Δh_m^{gb} la energía de activación para migración de una vacante en la frontera y ΔH_m^{gb} viene dado por:

$$\Delta H_m^{gb} = N_0 \Delta h_m^{gb}$$

siendo N_0 el número de Avogadro. Luego la ecuación (V.6) se puede escribir:

$$K = \frac{2\gamma D_{v,0}^{gb}}{kT \Sigma_b} \cdot e^{-(\Delta H_m^{gb})/(RT)} n^b \quad (V.11)$$

Experimentalmente hemos comprobado que efectivamente KT sigue una ley tipo Arrhenius, por tanto se puede poner:

$$KT = A e^{-Q/RT} \quad (V.12)$$

La determinación de los parámetros A y Q a partir de los correspondientes diagramas de Arrhenius nos permitirá encontrar la energía libre de la frontera según se verá más adelante.

V.4.- TRANSPORTE DE MASA A TRAVES DE UNA FRONTERA. COEFICIENTE DE DIFUSION A TRAVES DE UNA FRONTERA.

Gleiter [110] ha establecido fenomenológicamente un coeficiente de difusión a través de la frontera, que usa para describir el transporte de masa a través de ella en un proceso de migración de frontera y obtener la velocidad de migración de éstas. Pretendemos demostrar que este coeficiente de difusión se puede establecer mediante aplicación de la teoría atómica de la difusión al proceso de migración de la frontera y que por tanto tiene existencia real. El modelo que proponemos es una generalización y extensión al caso de difusión a través de la frontera, del modelo de difusión atómica en una frontera formulado por Borisov y col. [158].

Supongamos el modelo de la Fig. V.3 para describir la geometría de la frontera y de sus granos adyacentes en una situación en que no existe transporte de masa a través de ella, es decir en reposo. Las R_i , $i = \pm 1, \pm 2, \dots$, representan planos atómicos de los granos donde la concentración de vacantes en equilibrio es igual a la de la red perfecta o es prácticamente la misma. Los planos S_i , pertenecientes a lo que llamamos *zona frontera*, serían planos atómicos donde la concentración de vacantes en equilibrio es superior a la concentración de equilibrio en la red perfecta por efecto de la interacción con la frontera o por estar en la propia frontera. Esta *zona frontera* la consideramos formada por una región central, la frontera propiamente dicha, donde el desorden atómico es mayor, es decir lo que constituiría el núcleo de la frontera y dos regiones de transición a ambos lados del núcleo, entre la red y el núcleo de la frontera.

Los átomos integrantes del núcleo siempre los podemos suponer dispuestos en una serie de planos paralelos a los planos atómicos considerados en la red y espaciados una distancia $(\Delta X)_i^b$ no necesariamente uniforme. El número

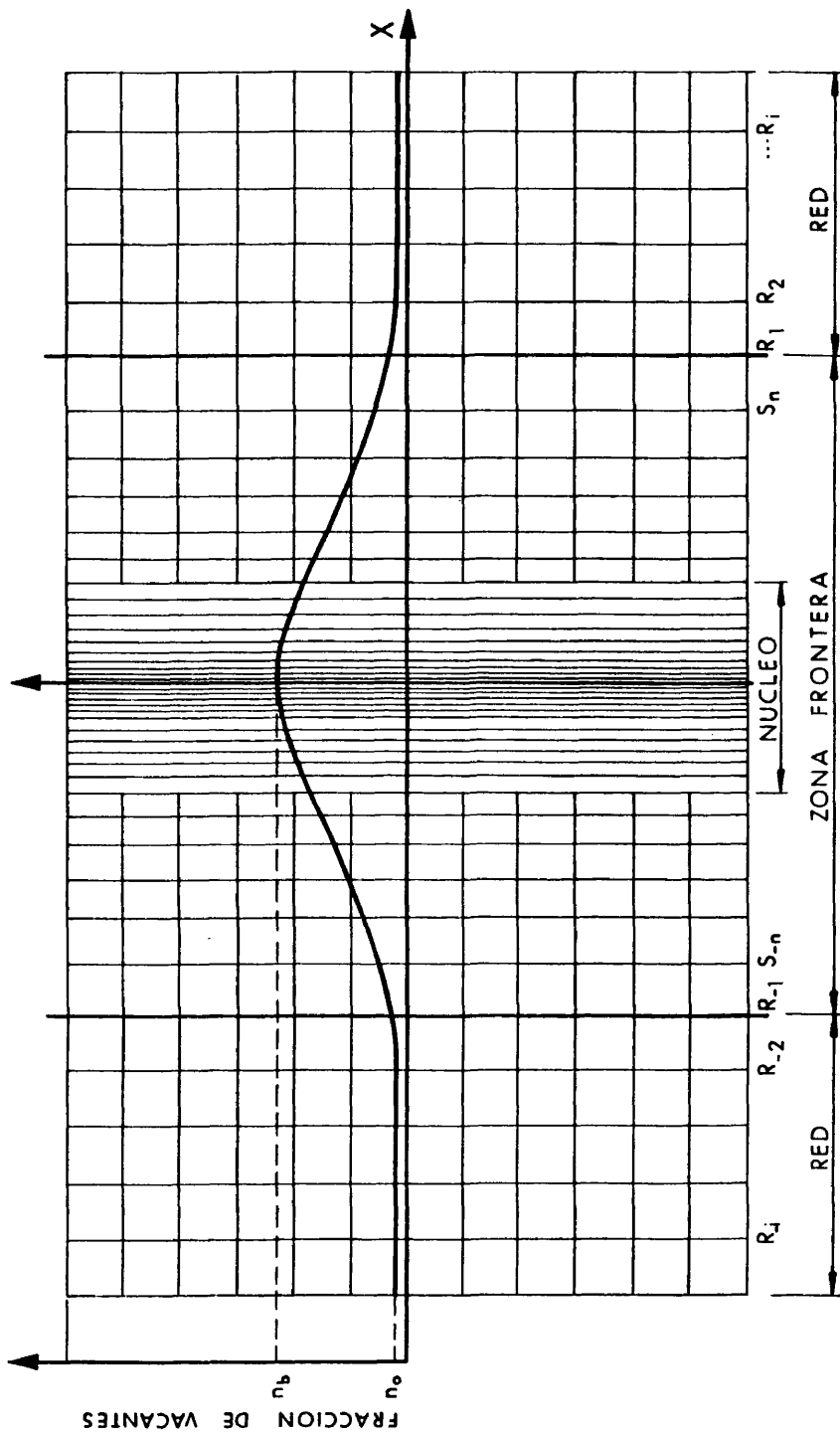


Fig. V.3.- Modelo geométrico de la frontera y granos adyacentes.

ro de planos a considerar y los espaciados dependerá de la estructura propia de la frontera y por tanto suponemos que no está determinado.

Para cualquier plano S_i de la zona *frontera* cabe considerar una red bidimensional de nudos y un número de vacantes[†] N_i^b a cierta temperatura, de forma que si es M_i^b el número de átomos en el mismo plano, se tendrá unas fracciones de vacantes y de átomos, n_i^b y m_i^b respectivamente, en el plano S_i dadas por:

$$n_i^b = \frac{N_i^b}{N_i^b + M_i^b} \quad ; \quad m_i^b = \frac{M_i^b}{N_i^b + M_i^b}$$

En los planos R_i de la red perfecta, suponemos los mismos planos cristalográficos a ambos lados de la frontera, se tendrá para una temperatura dada T las mismas fracciones de vacantes n_0 , dadas por:

$$n_0 = \frac{N_0}{N_0 + M_0} = e^{-(\Delta g_f^0)/(kT)}$$

donde Δg_f^0 es la energía libre de formación de una vacante en la red, N_0 y M_0 el número de vacantes y átomos en la red, respectivamente. A su vez los átomos vendrán caracterizados por su frecuencia de salto propia de cada plano, Γ_j^b para átomos de un plano S_j^b de la zona *frontera* y Γ_0 para cualquier átomo de la red perfecta. Estas frecuencias de salto vienen dadas por la expresión (11.4); se puede ver que $\Gamma_j^b > \Gamma_0$.

Vamos a calcular la probabilidad de salto W de un átomo del plano R_{+1} al plano S_{+n} y la de S_{+n} a R_{+1} ,

† El concepto de vacante en una frontera puede parecer poco significativo debido a la ausencia de una red bien definida en la frontera pero a efectos de considerar difusión de átomos en la frontera y de aniquilación y generación de vacantes, este concepto es aplicable y muy útil.

ambos planos considerados como planos limítrofes de la red perfecta y de la zona *frontera*, según se puede ver en la Fig. V.2. La probabilidad de salto es:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{\text{número de saltos posibles al segundo plano.}}{\text{número total de saltos posibles desde el primer plano.}} \times \text{frecuencia de salto} \times \text{probabilidad de que una posición esté vacante}$$

Puesto que estamos tratando un experimento de transporte de masa no habrá correlación entre saltos sucesivos; luego:

$$W_{R_{+1} \rightarrow S_{+n}} = \frac{z_{+n}^b}{Z_{+1}} \frac{N_{+n}^b}{M_{+n}^b + N_{+n}^b} \cdot \Gamma_0$$

$$W_{S_{+n} \rightarrow R_{+1}} = \frac{z_{+1}}{Z_{+n}^b} \frac{N_0}{M_0 + N_0} \Gamma_{+n}^b$$

son las probabilidades de salto de un átomo desde el plano R_{+1} al plano S_{+n} y desde S_{+n} a R_{+1} respectivamente. Z_{+1} y Z_{+n}^b son los números de coordinación o números de vecinos más próximos para átomos en el plano R_{+1} y S_{+n} , respectivamente. z_{+1} es el número de vecinos más próximo a un átomo del plano S_{+n} situados en el plano adyacente R_{+1} y z_{+n}^b el número de vecinos más próximos a un átomo del plano R_{+1} situados en el plano adyacente S_{+n} . En definitiva Z es el número de coordinación espacial y z el planar.

Los respectivos flujos atómicos entre estos planos, y por tanto entre la zona *frontera* y la red, serán:

$$J_{R_{+1} \rightarrow S_{+n}} = M_0 W_{R_{+1} \rightarrow S_{+n}} \quad ; \quad J_{S_{+n} \rightarrow R_{+1}} = M_{+n}^b W_{S_{+n} \rightarrow R_{+1}}$$

en el caso de no existir transporte de masa:

$$J_{R_{+1} \rightarrow S_{+n}} = J_{S_{+n} \rightarrow R_{+1}}$$

luego

$$M_0 \frac{z_n^b}{z_{+1}} \frac{N_{+n}^b}{M_{+n}^b + N_{+n}^b} \cdot \Gamma_0 = M_{+n}^b \frac{z_{+1}}{z_n^b} \frac{N_0}{M_0 + N_0} \Gamma_{+n}^b \quad (V.13)$$

Según el modelo que hemos propuesto anteriormente para la zona *frontera*, los planos S_{+n} y S_{-n} limítrofes con los planos R_{+1} y R_{-1} de la red, se pueden seguir considerando como planos de la red, correspondientes a cada uno de los granos, en los cuales la fracción de vacantes es mayor que la propia de la red pero lo bastante próxima a ésta para que a fines geométricos se consideren iguales. Podría admitirse lo mismo para los sucesivos planos menos próximos a la red, de forma que al menos en cierta zona de las llamadas regiones de transición de la zona *frontera* más próxima a la red, se pueda considerar que existe una familia de planos contiguos de los más cercanos a la red $\{S_n\}$, con características geométricas iguales a las de la red, es decir con igual espaciado interplanar $(\Delta x)_0^b$ e igual número de nudos, es decir que $M_0 + N_0 = M_n^b + N_n^b$, pero con distinta fracción de vacantes n_n^b y frecuencia de salto Γ_n^b . Por tanto se tendrá:

$$z_{+1} = z_{-n}^b \quad ; \quad z_{+1} = z_n^b \quad ; \quad N_0 + M_0 = N_n^b + M_n^b$$

En los planos del núcleo de la zona *frontera* esto no tiene porque cumplirse.

De (V.13), dividiendo ambos miembros por $M_0 + N_0$ y teniendo en cuenta que:

$$\frac{M_0}{M_0 + N_0} = (1 - n_0) \quad ; \quad \frac{M_{+n}^b}{M_0 + N_0} = (1 - n_n^b)$$

resulta:

$$(1 - n_0) n_n^b \Gamma_0 = (1 - n_n^b) n_0 \Gamma_n^b$$

de donde se obtiene:

$$n_n^b = \frac{n_0}{n_0 + (1 - n_0) \frac{\Gamma_0}{\Gamma_n^b}} \quad (V.14)$$

Es evidente que $\Gamma_n^b > \Gamma_0 \leftrightarrow n_n^b > n_0$. Esta expresión nos proporciona la fracción de vacantes en los planos S_{+n} o S_{-n} de la zona frontera en función de la fracción en la red y de las frecuencias de salto.

Si se consideran los planos S_j y S_{j-1} en el centro del núcleo de la frontera, estableciendo la igualdad de flujos se obtiene:

$$M_{j-1}^b \frac{z_j^b}{Z_{j-1}} \frac{N_j^b}{M_j^b + N_j^b} \Gamma_{j-1}^b = M_j^b \frac{z_{j-1}^b}{Z_j^b} \frac{N_{j-1}^b}{M_{j-1}^b + N_{j-1}^b} \Gamma_j^b \quad (V.15)$$

donde M representa número de átomos y N número de vacantes, z y Z número de coordinación planar y espacial respectivamente y Γ la frecuencia de salto, en los correspondientes planos.

Si se admite que en el centro del núcleo de la frontera existen ciertos planos contiguos que tienen igual número de nudos, es decir

$$N_{j-1}^b + M_{j-1}^b = N_j^b + M_j^b \quad \text{y por tanto} \quad \frac{z_j^b}{Z_{j-1}} = \frac{z_{j-1}^b}{Z_j^b}$$

se tendrá de (V.15)

$$n_j^b = \frac{n_{j-1}^b}{n_{j-1}^b + (1 - n_{j-1}^b) \frac{\Gamma_{j-1}^b}{\Gamma_j^b}} \quad (V.16)$$

Hipótesis: En el núcleo de la zona frontera existe una familia de planos contiguos $\{S_j\}$ de iguales características geométricas con una frecuencia media de salto para sus átomos $\Gamma_j^b = \Gamma_0^b$, que es la frecuencia más alta que se puede dar en esa frontera a cierta temperatura y en situación de no transporte de masa a través de ella.

Luego de (V.16) se tiene que esta familia de planos $\{S_j\}$ con una frecuencia media de salto Γ_0^b tendrá una fracción media de vacantes n_0^b que será la máxima de la frontera en la situación considerada.

De igual forma pueden ir considerandose sucesivas familias de planos, $\{S_k\}$, $\{S_l\}$, a ambos lados de la familia central $\{S_j\}$, caracterizados por sus respectivas frecuencias medias de salto y fracciones medias de vacantes, así puede tenerse una distribución continua y simétrica de vacantes a través de la frontera.

Pasemos a la situación de transporte de masa a través de la frontera. Para ello es necesario que los flujos atómicos entre planos de la zona frontera no sean iguales, y la diferencia de flujos, es decir el flujo neto en un plano, nos establece el balance de masa en el plano. Este sería el caso de una frontera en migración pues el proceso no sería más que un transporte de masa a través de la frontera, aumentando la masa de un grano y disminuyendo la del otro y en consecuencia se produce el desplazamiento de la frontera.

El balance de masa para un plano de una familia $\{S_k\}$ de la zona frontera en un instante t , será:

$$\begin{aligned} J_{S_{k+1} \rightarrow S_k} + J_{S_{k-1} \rightarrow S_k} - (J_{S_k \rightarrow S_{k-1}} + J_{S_k \rightarrow S_{k+1}}) &= \\ &= \frac{\Delta M_k^b}{\Delta t} \end{aligned} \quad (V.17)$$

donde las J representan los correspondientes flujos entre planos y $\Delta M_k^b / \Delta t$ es el flujo neto de átomos en un plano S_k de la frontera en un instante t , esto no es más que la velocidad con que varía el número de átomos en el plano S_k en el instante t .

Sea

$$\zeta_k^b = \frac{z_{k-1}^b}{z_k^b} = \frac{z_k^b}{z_{k-1}^b}$$

y como la familia de planos $\{S_n\}$ la caracterizamos por una misma frecuencia media de salto Γ_k^b , se tendrá que la ecuación de transporte (V.17) se transforma en:

$$\begin{aligned} M_{k+1}^b \zeta_k^b n_k^b \Gamma_k^b + M_{k-1}^b \zeta_k^b n_k^b \Gamma_k^b - (M_k^b \zeta_k^b n_{k+1}^b \Gamma_k^b + M_k^b \zeta_k^b n_{k-1}^b \Gamma_k^b) &= \\ = \frac{\Delta M_k^b}{\Delta t} & \quad (V.18) \end{aligned}$$

Como es condición necesaria que exista un flujo neto de átomos dentro de la misma familia de planos, habrá un gradiente de concentración atómica en la familia de planos y por tanto se debe considerar distinta fracción atómica n_k^b en cada plano S_k de la familia y por supuesto de la zona frontera. No obstante la igualdad geométrica entre planos de la misma familia subsiste. Además podemos establecer que:

$$n_k^b = \frac{n_{k+1}^b + n_{k-1}^b}{2}$$

quedando la ecuación de transporte (V.18) en la forma:

$$\zeta_k^b n_k^b \Gamma_k^b (M_{k+1}^b - 2M_k^b + M_{k-1}^b) = \frac{\Delta M_k^b}{\Delta t},$$

y multiplicando ambos miembros por

$$\frac{(\Delta x)_k^2}{(\Delta x)_k^2} \cdot \frac{1}{M_k^b + N_k^b},$$

donde $(\Delta x)_k$ es el espaciado interplanar de la familia de planos, se obtiene:

$$\zeta_k^b n_k^b (\Delta x)_k^2 \Gamma_k^b \left(\frac{m_{k+1}^b - 2m_k^b + m_{k-1}^b}{(\Delta x)_k^2} \right) = \frac{\Delta m_k^b}{\Delta t} \quad (V.19)$$

Puesto que:

$$\frac{m_{k+1}^b - 2m_k^b + m_{k-1}^b}{(\Delta x)_k^2} \rightarrow \frac{\partial^2 m^b(x_k, t)}{\partial x^2}$$

y

$$\frac{\Delta m_k^b}{\Delta t} \rightarrow \frac{\partial m^b(x_k, t)}{\partial t}$$

siendo x_k la posición del plano S_k , si se compara la ecuación (V.19) con la segunda ley de Fick, resulta que el transporte de masa a través de estos planos de la zona frontera puede describirse por un coeficiente de difusión a través de la frontera D_k^{gb} , dado por:

$$D_k^{gb} = \zeta_k^b n_k^b (\Delta x)_k^2 \Gamma_k^b \quad (V.20)$$

Esta expresión es análoga a la que expresa el coeficiente de autodifusión en la red, o en la frontera, basta poner la distancia de salto $(\Delta x)_k$ en función del parámetro de la red a por medio del correspondiente parámetro geométrico propio de la frontera β_k^b , resultando (V.20) en la forma:

$$D_k^{gb} = \beta_k^b a^2 n_k^b \Gamma_k^b \quad (V.21)$$

equivalente a (II.12) y (II.13) pero con factor de correlación $f = 1$.

Es evidente que el coeficiente de autodifusión a través de la frontera no es uniforme a través de ella pues

(V.21) depende de la fracción de vacantes en cada punto y de la frecuencia de salto, que tampoco es la misma en todos los planos de la zona frontera.

El coeficiente de difusión de vacantes a través de la frontera en un plano S_k , $D_{v,k}^{gb}$ será según (11.10):

$$D_{v,k}^{gb} = \beta_k^b a^2 \Gamma_k^b$$

y ya que no depende de n_k^b , puede considerarse como constante dentro de una familia de planos $\{S_k\}$.

V.5.- RELACION ENTRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD K Y EL COEFICIENTE DE AUTODIFUSION A TRAVES DE LA FRONTERA $D_{v,k}^{gb}$.

La velocidad de desplazamiento v_i de un plano S_i de la zona frontera será: [157]

$$v_i = \Omega J_{v,i}$$

donde Ω es el volumen atómico y $J_{v,i}$ el flujo neto de vacantes en el plano S_i . Teniendo en cuenta la primera ley de Fick en el mismo plano:

$$\Omega J_{v,i} = D_{v,i}^{gb} \text{grad } n^b |_i$$

donde $D_{v,i}^{gb}$ es el coeficiente de difusión de vacantes en el plano S_i y $\text{grad } n^b |_i$ es el gradiente de la fracción de vacantes en el mismo plano, se tendrá:

$$v_i = D_{v,i}^{gb} \frac{n_i^b - n_{i-1}^b}{(\Delta x)_i} \quad (V.22)$$

donde n_i^b y n_{i-1}^b son las fracciones de vacantes en los planos S_i y S_{i-1} contiguos.

La ley empírica (V.2) que nos proporciona el desplazamiento x de la frontera en función del tiempo t , se puede expresar para el plano S_i por:

$$K_i = v_i (\Delta x)_i$$

sustituyendo (V.22) en esta expresión, se tiene una constante de velocidad para el plano S_i :

$$K_i = D_{v,i}^{gb} (n_i^b - n_{i-1}^b)$$

donde $n_i^b > n_{i-1}^b$ necesariamente pues K_i siempre es positivo.

K_i representa la contribución de cada plano a la constante total K dada por el desplazamiento efectivo de la frontera x , por tanto:

$$K = \sum_i K_i = \sum_{i=1}^n D_{v,i}^{gb} (n_i^b - n_{i-1}^b)$$

supuesta la zona frontera formada por n planos, enumerados desde un límite de la zona al opuesto. Luego:

$$K = D_{v,1}^{gb} (n_1^b - n_0) + D_{v,2}^{gb} (n_2^b - n_1^b) + D_{v,3}^{gb} (n_3^b - n_2^b) + \dots \\ \dots D_{v,n-1}^{gb} (n_{n-1}^b - n_{n-2}^b) + D_{v,n}^{gb} (n_n^b - n_{n-1}^b)$$

n_0 es la fracción de vacantes en equilibrio en la red y n_i^b en los correspondientes planos de la zona frontera.

Hipótesis: La función que expresa el coeficiente de difusión de vacantes a través de la frontera $D_v^{gb}(x)$, es continua y derivable, y además lentamente variable, es decir

$$\frac{dD_v^{gb}}{dx} \ll .$$

Es evidente que $D_v^{gb}(x)$ es continua y derivable en el caso de transporte de masa estacionario a través de la frontera pues en este caso el flujo de átomos a través de la frontera es uniforme y constante, y basta considerar que la función $\text{grad } n_v^b(x)$ sea continua y derivable para que también lo sea $D_v^{gb}(x)$, según se puede inferir de la primera ley de Fick. Téngase presente que $n^b(x)$ es continua y derivable pues así lo impondría la estructura periódica de la red.

Esto permite establecer que

$$D_{v,i}^{gb} = D_{v,i-1}^{gb} + \left. \frac{dD_v^{gb}}{dx} \right|_i (\Delta x)_i + \dots$$

y

$$D_{v,i}^{gb} \approx D_{v,i-1}^{gb}$$

resultando:

$$K = D_{v,n}^{gb} (n_n^b - n_0)$$

Si se tiene en cuenta que la zona frontera es pequeña y que $D_v^{gb}(x)$ es lentamente variable, se puede considerar un coeficiente medio de difusión para vacantes a través de la frontera D_v^{gb} , tal que:

$$K = D_v^{gb} (n_n^b - n_0) \quad (V.23)$$

Si se expresa en función del coeficiente de autodifusión a través de la frontera, se tendrá:

$$K = D_n^{gb} - D_v^{gb} \cdot n_0 \quad (V.24)$$

donde D_n^{gb} es el coeficiente de autodifusión a través de la frontera en el plano S_n .

V.6.- VACANTES EN UNA FRONTERA EN MOVIMIENTO. ENERGIA DE FORMACION Y MIGRACION DE UNA VACANTE EN UNA FRONTERA.

Se ha comprobado experimentalmente que las cantidades obtenidas para K_T siguen efectivamente una ley tipo Arrhenius respecto a la temperatura dada por (V.12). Las cantidades obtenidas a partir de los diagramas de Arrhenius de páginas 119 a 122, se dan en la Tabla VI.1. Si los valores de K_T dados por la ley experimental se igualan con los obtenidos de la ecuación (V.11), se obtiene que:

$$Ae^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{2\gamma D_{v,0}^{gb}}{k \Sigma_b} n^b e^{-\frac{\Delta H_m^{gb}}{RT}} \quad (V.25)$$

donde n^b es la fracción media de vacantes de la zona frontera.

Se ha comprobado repetidamente la influencia de la concentración de vacantes en la cinética de las fronteras de grano en metales, In der Schmittgen y col. [159], Haessner y col. [138], Gleiter y Chalmer [22] y Haessner [112], aumentando la movilidad de éstas con el exceso de concentración de vacantes en la frontera o porosidad de la frontera. Se ha demostrado que efectivamente existe un exceso de vacantes en una frontera en migración y que llegan a condensarse o precipitarse formando cavidades o poros (*voids*). Debido a la dificultad de medir este exceso de vacantes en la frontera en movimiento, no se ha establecido aún una relación cuantitativa entre la concentración de vacantes en la frontera y la movilidad de esa frontera.

La fracción media de vacantes en una frontera en movimiento la podemos expresar como

$$n^b = n_t^b + n_D^b$$

donde n_t^b es la fracción media de vacantes en equilibrio térmico en la frontera y n_D^b es la fracción correspondiente al exceso de vacantes existente en la frontera como consecuencia de su movimiento. La fracción n_t^b sería la fracción de vacantes en una frontera en reposo.

La migración de la frontera se inicia con un flujo de vacantes hacia la frontera que produce un exceso de éstas respecto a la concentración de equilibrio en la frontera. Esto es debido al hecho de que la frontera actúa como un sumidero de vacantes, pues la energía de un átomo en la frontera, al igual que en la superficie, es superior a la de un átomo en la red; también podría actuar como fuente de vacantes. Una vez que la frontera adquiere un exceso de vacantes crítico y altera la distribución de vacantes en la frontera de forma que crea un gradiente de concentración, que es condición para que exista transporte de masa, se inicia su migración si no hay algo que la retenga, inclusiones, dislocaciones, etc... Cuando la frontera está en movimiento las vacantes son difundidas fuera de ella, bien a través de la frontera o por canales a lo largo de la frontera, de forma que existe un transporte efectivo de masa entre los granos o a la superficie. Las vacantes contenidas en la zona frontera o zona de influencia de la frontera antes de ser difundidas fuera de ella se difunden hacia unas regiones preferentes dentro de la frontera, a lo largo de las direcciones en que la energía de activación para su migración es mínima, pudiendo formarse, si la concentración de vacantes es suficientemente alta, poros o cavidades que son fácilmente observables por M.E.T. (Véase las micrográficas del capítulo IX).

En régimen isotermo, si una vez iniciado el movimiento de la frontera su velocidad es constante, se tendrá que la frontera difunde un flujo de vacantes igual al que llega y por tanto el exceso de vacantes en la frontera permanece estacionario durante el movimiento de esta. Este exceso no es posible determinarlo experimentalmente pero lo po

demostramos estimar, si se admite que la frontera no es retenida por algún agente externo, de la forma siguiente:

Sea ω la anchura de la frontera en reposo que en general se suele tomar $\sim 2a$, a parámetro de la red; al iniciar el movimiento la frontera, podemos admitir un ensanchamiento de ésta, de forma que si es δ su nueva anchura, se tendrá que la cantidad de vacantes contenida en el volumen de red perfecta incorporado a la frontera ΔV , dado por:

$$\Delta V = s(\delta - \omega)$$

donde s es un área de frontera, pasa a constituirse en el exceso de vacantes en la frontera. Este exceso de vacantes se difundirá rápidamente en la frontera, alterando la distribución inicial de vacantes existente en ella y además no estará uniformemente distribuido. El exceso de vacantes será:

$$\frac{n_0}{\Omega} s(\delta - \omega)$$

donde n_0 es la fracción de equilibrio en la red perfecta y Ω el volumen atómico. La fracción de vacantes en la frontera correspondiente a este exceso será:

$$n_D^b = \frac{n_0}{\Omega} \frac{s(\delta - \omega)}{s\delta} = n_0 \frac{\delta - \omega}{\delta} \approx n_0$$

Se verá que δ es muy grande frente a $\omega \sim 2a$.

Si se tiene lo anterior en cuenta, la ecuación (V.25) se puede escribir como:

$$Ae^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{2\gamma D_{v,0}^{gb}}{k\Sigma_b} e^{-\frac{\Delta H_m^{gb}}{RT}} (n_t^b + n_0) \quad (V.26)$$

siendo:

$$n_t^b = e^{-\frac{\Delta g_f^b}{kT}} \quad \text{y} \quad n_0 = e^{-\frac{\Delta g_f^0}{kT}}$$

donde

$$\Delta g_f^b = \Delta h_f^b - T\Delta s_f^b \quad \text{y} \quad \Delta g_f^0 = \Delta h_f^0 - T\Delta s_f^0,$$

son las energías libre de formación y migración de una vacante en la frontera.

Hipótesis:

$$\Delta s_f^b \approx \Delta s_f^0$$

y además las energías de formación y migración se pueden expresar como:

$$\Delta h_f^b = \Delta h_f^0 - \epsilon$$

$$\Delta h_m^{gb} = \Delta h_m^0 - \epsilon$$

Luego (V.26) se transforma en:

$$Ae^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{2\gamma D_{v,0}^{gb}}{k \Sigma_b} \cdot e^{\frac{\Delta s_f^0}{k}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_m^{gb}}{RT}} \left(e^{-\frac{\Delta h_f^b}{kT}} + e^{-\frac{\Delta h_f^0}{kT}} \right)$$

de donde se tendrá:

$$A = \frac{2\gamma D_{v,0}^{gb}}{k \Sigma_b} e^{\frac{\Delta s_f^0}{k}} = \frac{2\gamma}{k \Sigma_b} D_0^{gb} \quad (V.27)$$

y

$$e^{-\frac{Q}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_f^b + \Delta H_m^{gb}}{RT}} (1 + e^{-\epsilon/kT}) \quad (V.28)$$

donde

$$\Delta H^{gb} = \Delta H_f^b + \Delta H_m^{gb} = N_0 (\Delta h_f^b + \Delta h_m^{gb})$$

es la energía de activación para transporte o autodifusión a través de la frontera. La ecuación (V.28) se puede escribir, expresando Δh_f^b y Δh_m^{gb} en función de dichos parámetros en la red, como:

$$e^{-\frac{Q}{RT}} = e^{-\frac{\Delta h_f^0 + \Delta h_m^0}{kT}} \left(e^{2\frac{\epsilon}{kT}} + e^{\frac{\epsilon}{kT}} \right)$$

siendo:

$$\Delta h^0 = \Delta h_f^0 + \Delta h_m^0 = \frac{\Delta H^0}{N_0} = \frac{\Delta H^0}{R} k$$

y haciendo $e^{\frac{\epsilon}{kT}} = x$, resulta la ecuación cuadrática:

$$x^2 - x - e^{\frac{\Delta H^0 - Q}{RT}} = 0$$

de donde se obtiene:

$$\epsilon = kT \log \left(\frac{(1 + 4e^{\frac{\Delta H^0 - Q}{RT}})^{1/2} - 1}{2} \right) \quad (V.29)$$

En la tabla VI.2, se muestran los valores obtenidos para las distintas fronteras (001) de rotación en plata. Se comprueba que los valores ϵ así obtenidos son efectivamente independientes de la temperatura.

V.7.- DISTRIBUCION DE VACANTES Y ANCHURA EN UNA FRONTERA EN MOVIMIENTO.

En §V.5, hemos obtenido a partir de la primera ley de Fick que en el caso de una frontera en movimiento, la velocidad de un plano S_i de la zona frontera (Fig. V.3), será:

$$v_i = -D_{v,i}^{gb} \left. \frac{\partial n^b}{\partial x} \right|_i$$

Luego tendremos que en una frontera en movimiento $\frac{\partial n^b}{\partial x} \neq 0$ en la frontera, es decir no puede existir máximos ni mínimos para la distribución de vacantes n^b en la zona frontera. La segunda ley de Fick en la frontera sería:

$$\frac{\partial n^b}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_v^{gb}(x) \frac{\partial n^b}{\partial x}) = D_v^{gb} \frac{\partial^2 n^b}{\partial x^2}$$

donde hemos supuesto que puede considerarse un coeficiente medio de difusión a través de la frontera tal que se puede suponer constante en toda la frontera. Ya que es condición para que exista transporte a través de la frontera que $\frac{\partial n^b}{\partial t} \neq 0$, tendremos que $\frac{\partial n^b}{\partial x^2} \neq 0$ en la zona frontera, por tanto $\frac{\partial n^b}{\partial x}$ es variable, y n^b no puede tener un punto de inflexión. En consecuencia podemos asegurar que n^b ha de ser una función monótona creciente y concava en la zona frontera pues n^b no puede tener máximos o mínimos ni puntos de inflexión y además $\frac{\partial^2 n^b}{\partial x^2} > 0$. La distribución $n^b(x)$ alcanzará su máximo valor posible $n^b(x_1) = n^b$ en el plano S_n límite con la red perfecta y el mínimo $n^b(x_0) = n_0$ en el límite opuesto. La Fig. V.4 representa la distribución de vacantes en el bicristal en una situación de transporte a través de la frontera, es decir cuando la frontera migra.

La migración de la frontera realmente equivale a un desplazamiento de la distribución de vacantes propia de la frontera en movimiento a través del bicristal, con una velocidad igual a la de migración de la frontera. Si ésta la consideramos constante durante un tratamiento isotermo en el cual no sea efectivo el arrastre de impurezas bien porque la muestra es de alta pureza o porque la temperatura es suficientemente alta para que no influya el arrastre de las impurezas sobre su movimiento, se tendría un desplazamiento estacionario de la distribución de vacantes en el bicristal,

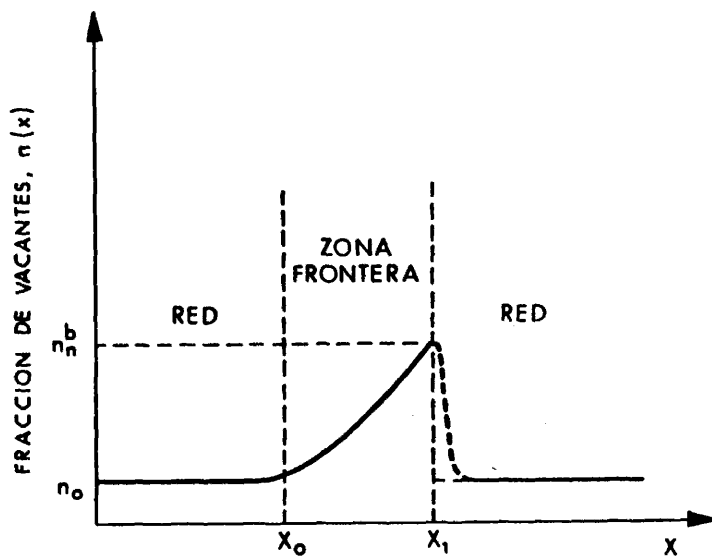


Fig. V.4.- Distribución de la fracción de vacantes a través de un bicristal en una situación de masa, (frontera de grano en movimiento).

por tanto:

$$\frac{dn^b}{dt} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dn^b}{dx} = v \frac{dn^b}{dx}$$

donde v es la velocidad en este caso límite.

La segunda ley de Fick, en esta situación, se transformaría en:

$$\frac{d^2 n^b}{dx^2} = \frac{v}{D_{gb}} \cdot \frac{dn^b}{dx}$$

que integrando daría:

$$n^b(x) = C_1 \frac{D_{gb}}{v} \cdot e^{\frac{v}{D_{gb}} x} + C_2 \quad x_0 \leq x \leq x_0 + \delta$$

e imponiendo las condiciones

$$n^b(x_0) = n_0$$

$$n^b(x_0 + \delta) = n_n^b$$

$$\left. \frac{dn^b(x)}{dx} \right|_{x = \delta} = \frac{v_n}{D_{gb}} \quad (\text{Primera ley de Fick})$$

se obtiene:

$$n^b(x) = \left(\frac{v_n}{v} - n_n^b + n_0 \right) e^{\frac{v}{D_{gb}} (x - x_0)} - \left(\frac{v_n}{v} - n_n^b \right) \quad (V.30)$$

$$x_0 \leq x \leq x_0 + \delta$$

La ecuación (V.30) nos proporciona el valor de la anchura de la frontera moviéndose con velocidad constante, cuando se hace $x = x_0 + \delta$, obteniéndose:

$$\delta = \frac{D_{gb}}{v} \log \left| \frac{\frac{v_n}{v}}{\frac{v_n}{v} - n_n^b + n_0} \right| \quad (V.31)$$

Si sustituimos (V.23) en esta ecuación, se obtiene:

$$\delta = \frac{K}{(n_n^b - n_0) v} \cdot \log \left| \frac{\frac{v_n}{v}}{\frac{v_n}{v} - n_n^b + n_0} \right| \quad (V.32)$$

V.8.- CONCENTRACION MEDIA Y MAXIMA DE VACANTES EN UNA FRONTERA EN MOVIMIENTO.

Se ha comprobado experimentalmente que las constantes de velocidad K de las fronteras siguen una ley tipo Arrhenius, según mostramos en los diagramas de las páginas 119 a 122; de los correspondientes diagramas se obtienen unas cantidades Q_m que permiten expresar las constantes de velocidad K de las distintas fronteras como:

$$K = K_0 e^{-\frac{Q_m}{RT}} \quad (V.33)$$

Si igualamos (V.23) a (V.33) y tenemos en cuenta (V.10), se tiene la igualdad:

$$K_0 \cdot e^{-\frac{Q_m}{RT}} = D_{v,0}^{gb} \cdot e^{-\frac{\Delta H_m^{gb}}{RT}} (n_n^b - n_0) \quad (V.34)$$

Ahora bien, Q_m representa una energía de activación, (veremos más tarde que es la energía de activación para migración de la frontera), es decir una entalpía igual que ΔH_m^b y además las fracciones de vacantes n_n^b y n_0 siempre se pueden expresar en forma exponencial a través de la energía libre de formación de una vacante en el caso correspondiente, luego si multiplicamos y dividimos por $\exp(\Delta s_f^0/k)$ el segundo miembro de la igualdad (V.34), siendo Δs_f^0 la entropía de formación de una vacante en la red, obtenemos:

$$K_0 = D_{v,0}^{gb} \cdot e^{\frac{\Delta s_f^0}{k}} \quad (V.35)$$

$$e^{-\frac{Q_m}{RT}} = e^{-\left(\frac{\Delta H_m^{gb}}{RT} + \frac{\Delta s_f^0}{k}\right)} (n_n^b - n_0)$$

de donde se obtiene para la fracción de vacante máxima en la frontera:

$$n_n^b = e^{\frac{\Delta s_f^0}{k}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_m^{gb} - Q_m}{RT}} + n_0$$

La concentración media de vacantes en la frontera es, según vimos en §V.6

$$n^b = n_t^b + n_D^b = e^{-\frac{\Delta h_f^0 - \epsilon}{kT} + \frac{\Delta s_f^0}{k}} + n_0 \quad (V.36)$$

donde n_0 es la fracción de vacantes en la red, dada por:

$$n_0 = e^{-\frac{\Delta g_f^0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta s_f^0}{k} - \frac{\Delta h_f^0}{kT}}$$

$\epsilon = \Delta h_f^0 - \Delta h_f^b$, está dado por (V.29) y como valores de Δh_f^0 , Δh_m^0 y Δs_f^0 en Ag, consideramos los dados por Mehrer y Seeger [160]:

$$\begin{aligned} \Delta h_f^0 &= 0,99 \text{ eV} \\ \Delta s_f^0 &= 0,5 \text{ k} \\ \Delta h_m^0 &= 0,86 \text{ eV} \end{aligned}$$

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas VI.3 y VI.4. Se observa que la fracción de vacantes en equilibrio térmico en la frontera resulta ser muy elevado y diferente para las distintas fronteras, oscilando entre 6×10^{-4} y 5×10^{-2} a 300°C y entre 2×10^{-2} y 26×10^{-2} a 800°C (Tabla VI.3). Las fracciones máximas estimadas en las fronteras oscila entre 2 y 5 veces las fracciones medias obtenidas.

VI.- RESULTADOS EXPERIMENTALES EN FRONTERAS (001) DE ROTACION EN PLATA.

VI.1.- OBTENCION DE LA ENERGIA LIBRE DE LAS FRONTERAS

De los diagramas de Arrhenius correspondientes a los valores de KT en función de T (V.12) para las distintas fronteras estudiadas, figuras de las páginas 119 a 122, se obtienen los valores de γD_0^{gb} mediante las constantes A . Se tendrá de (V.27) que:

$$\gamma D_0^{gb} = \frac{k \Sigma_b}{2} A = 8,2925 \times 10^{-2} A$$

siendo $\Sigma_b = 2a^{-2} \text{ cm}^{-2}$ y $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg.K}^{-1}$.

Según (V.35) se tiene que las constantes K_0 obtenidas de los diagramas de Arrhenius de K en función de T (V.33), figuras de las páginas 119 a 122, nos proporcionan el valor de las constantes D_0^{gb} ; de esta forma obtendremos las energías de las distintas fronteras (001) de rotación en plata. En la Tabla VI.1 se dan los valores obtenidos para γD_0^{gb} , K_0 y γ , y la gráfica de Fig. VI.1 muestra la energía libre de las fronteras (001) de rotación en función de su ángulo. Las energías así obtenidas, son en realidad un valor medio de la energía de la frontera en el intervalo de temperaturas estudiado, pero son medidas representativas ya que, según dijimos en §1.5.d, la variación de γ con T en metales puros es muy pequeña y está dentro de los errores experimentales; además el hecho experimental de que A sea constante en el intervalo de temperaturas estudiado nos lo confirma, en este caso particular.

El perfil de la gráfica de γ en función de θ . (Fig. VI.1) es del tipo propuesto por Sautter y col. [43] para metales de elevada pureza sin segregación en la frontera y más aún, la curva hallada contiene los mínimos

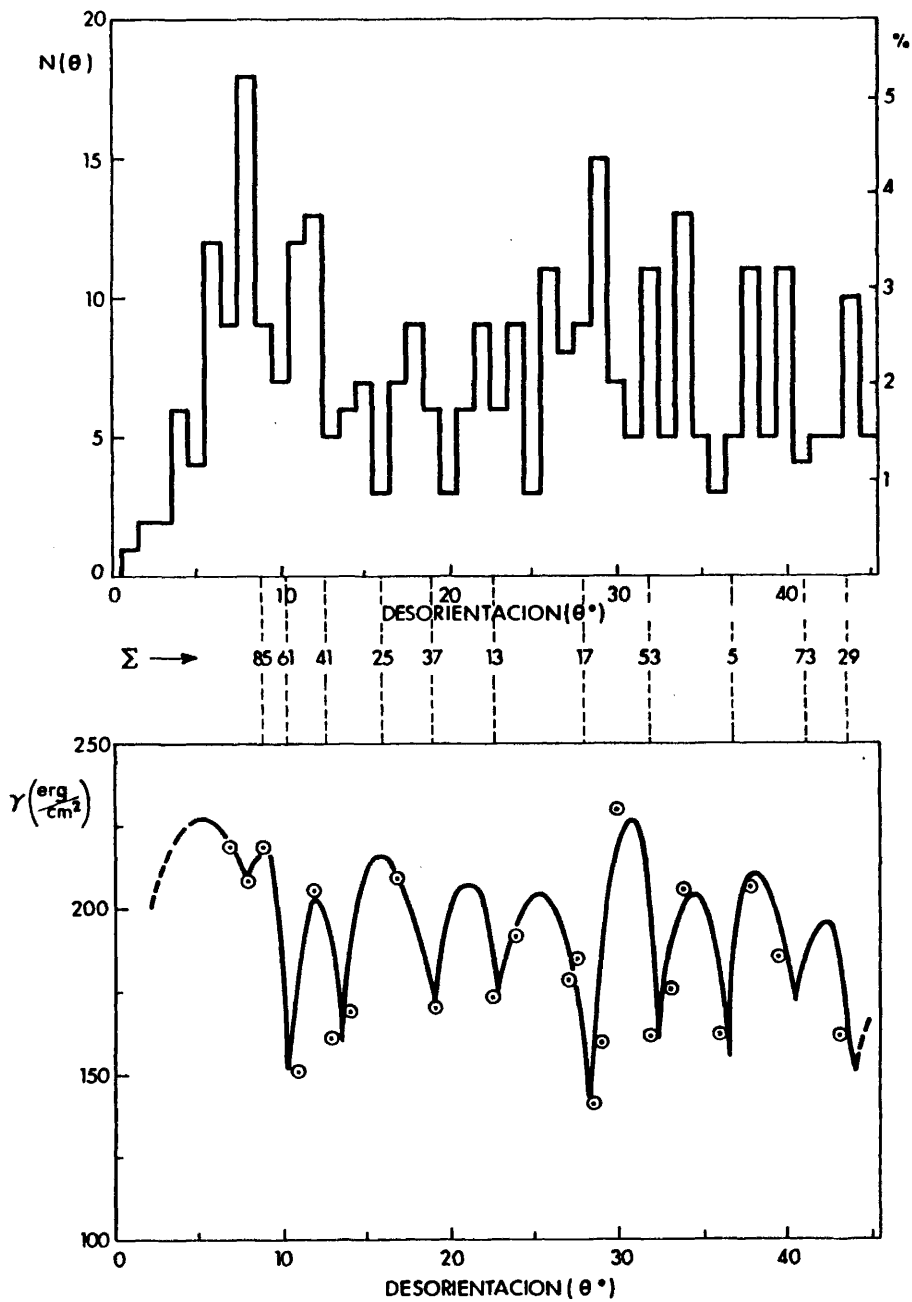


Fig. VI.1.- Histograma de frecuencias de fronteras (001) de rotación y representación gráfica de la energía libre de la frontera en función de su ángulo θ . El parámetro Σ expresa la inversa de la fracción de átomos en coincidencia.

(*cupa*) sugeridos por Schober y Balluffi [64] para la energía de fronteras de rotación en Au .

No tenemos noticias de medidas de energías de fronteras de rotación en Ag, y en otros metales sólo conocemos las realizadas en Cu por Gjostein y Rhines [89] para fronteras (001) de rotación. Estos autores obtienen unas energías aproximadamente iguales en fronteras <001> de inclinación y rotación de pequeño ángulo pero en fronteras de gran ángulo, los valores obtenidos para las fronteras de rotación son alrededor de 130 erg.cm^{-2} menos que los correspondientes a las de inclinación, a una temperatura de 1065°C . Esta diferencia será mayor a temperaturas más bajas por efecto del término entrópico pues la diferencia entre las entropías correspondientes a las fronteras de inclinación y rotación será mayor a medida que desciende la temperatura. Existen además unos cálculos basados en modelos estructurales para las energías de fronteras de rotación (001) en Au [68] y en Al [72] . En Au , para la frontera (001) de rotación de ángulo $\theta = 36,8^\circ$ se calculaba una energía interna de 500 erg.cm^{-2} , frente a 1150 erg.cm^{-2} y 950 erg.cm^{-2} calculados para fronteras (110) y (010) de inclinación respecto el eje <001> del mismo ángulo, por tanto es de esperar para las fronteras de rotación en Au , energías comprendidas entre 0,43 y 0,53 veces la energía de la frontera de inclinación correspondiente. En el caso de Al , comparando la energía interna calculada por Lodge y Fletcher para fronteras (001) de rotación de gran ángulo y la calculada por Weins [69] para fronteras de inclinación, se obtiene una relación de $\sim 0,5$. Por tanto, según lo expuesto antes, cabe esperar para las fronteras (001) de rotación de gran ángulo una energía aproximadamente la mitad de la correspondiente a las fronteras de inclinación de igual ángulo.

Si se comparan nuestros valores con las energías *lí* bres obtenidas por Greenough y King [161] y Åstrom [80] para fronteras de inclinación en Ag , se obtiene un resulta

Tabla VI.1

θ°	K_0 ($\times 10^{-11}$ cm ² /s)	$\gamma_0 D_0^{bb}$ ($\times 10^{-9}$ erg/s)	γ (erg/cm ²)	Q (Kcal/mol)	Q_m (Kcal/mol)	$\Delta Q = Q - Q_m$ (Kcal/mol)	$\Delta H_{fb} = \Delta H_b^b + \Delta H_f^{fb}$ (Kcal/mol)	Σ
7	0,19	0,41	219	5,0	3,1	1,9	4,8	
8	3,60 ^{+0,31} -0,28	8 ^{+1,5} -1	208 ⁺⁴⁷ -42	10,0 ± 0,2	8,2 ± 0,1	1,8	10,0	
9	4,36	9,57	219	11,5	9,6	1,9	11,3	85
11	5,14	7,76	151	8,6	7,3	1,3	8,5	101
12	8,50 ± 0,17	17 ⁺⁶ -4	206 ⁺⁷⁰ -55	11,7 ± 0,5	9,9 ± 0,4	1,8	11,8	
13	0,30 ^{+0,12} -0,09	0,5 ± 0,2	161	5,6 ± 0,5	4,2 ± 0,4	1,4	5,8	
14	1,36 ± 0,03	2,30 ± 0,03	168 ± 59	7,16 ± 0,02	5,71 ± 0,03	1,45	7,15	41
17	32,81	68,60	209	13,7	11,9	1,8	13,6	65
19	8,84	15,00	170	8,7	7,3	1,4	8,5	173
22,5	7 ^{+1,7} -1,3	12 ⁺⁴ -3	173 ⁺⁹⁵ -75	9,0 ± 0,4	7,5 ± 0,3	1,5	9,0	37
24	10 ^{+1,7} -1,5	18 ⁺⁵ -4	192 ⁺⁸⁵ -70	11,2 ± 0,4	9,6 ± 0,3	1,6	11,3	13

Tabla VI.1.- Continuación.

θ°	K_0 ($\times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$)	$\gamma_0 D_0^{gb}$ ($\times 10^{-9} \text{erg/s}$)	γ (erg/cm^2)	Q_c (kcal/mol)	Q_m (kcal/mol)	$\Delta Q = Q - Q_m$ (kcal/mol)	$\Delta H_{gb} = \Delta H_f^{\circ} + \Delta H_{gb}$ (kcal/mol)	Σ
27	2,70 +0,65 -0,52	4,90 +0,82 -0,72	178 +72 -60	8,1 \pm 0,2	6,6 \pm 0,3	1,5	8,1	
27,5	3,63	6,69	185	7,0	5,4	1,6	7,1	
28,5	31,93	4,49	141	12,1	10,8	1,2	12,2	17
29	1,20 +0,38 -0,29	2,00 +0,52 -0,41	160 +91 -70	7,0 \pm 0,3	5,6 \pm 0,4	1,4	7,1	
30	1,54	3,53	230	7,1	5,1	2,0	7,1	65
32	1,70 +0,15 -0,14	2,70 +0,12 -0,11	162 +22 -20	5,63 \pm 0,06	4,2 \pm 0,1	1,3	5,8	53
33	0,92	1,61	176	5,5	4,0	1,5	5,3	109
34	89 +64 -37	200 +120 -70	206	14,8 \pm 0,9	13,0 \pm 1	1,8	15,0	185
36	4,10 \pm 0,12	6,70 +0,32 -0,31	162 \pm 12	7,44 \pm 0,06	6,10 \pm 0,04	1,4	7,6	\sim 5
38	17 +12 -7	40 +22 -13	207	12,4 \pm 0,9	10,6 \pm 1	1,8	12,2	
39,5	2,48	4,58	185	8,1	6,5	1,6	8,1	137
43	1,00 \pm 0,08	1,57 \pm 0,03	162 +17 -13	5,70 \pm 0,03	4,3 \pm 0,1	1,4	5,8	\sim 29

do satisfactorio considerando lo dicho anteriormente. Greenough y King obtienen para fronteras de inclinación de gran ángulo un valor comprendido entre 260 y 460 erg.cm^{-2} o bien entre 228 y 400 erg.cm^{-2} , según se tome un valor de 1310 ó 1140 erg.cm^{-2} para la energía superficial de la Ag [162]. Para fronteras de gran ángulo, estos autores no observaron una variación apreciable de la energía con el ángulo. Esto es atribuible al hecho de que sus experimentos se realizaron a temperaturas próximas a la de fusión, donde la contribución entrópica a la energía libre de la frontera es bastante considerable y a su vez se minimiza el efecto de la estructura de la frontera sobre la entropía de la misma al aumentar el grado de desorden de ésta en las proximidades del punto de fusión. Esta es la razón por la que las medidas clásicas de energías de fronteras de grano no proporcionan una variación apreciable de la energía respecto del ángulo, en las fronteras de gran ángulo.

Por su parte Åstrom obtiene una energía libre media de 420 erg.cm^{-2} a 558 K, a partir del valor experimental de 790 erg.cm^{-2} para la correspondiente energía interna. Así mismo el valor calculado por Seeger y Schotty [44] para las fronteras de inclinación de gran ángulo en Ag, basado en la teoría electrónica de metales, proporciona una energía interna de 700 erg.cm^{-2} . La literatura recoge valores aún más pequeños para la energía libre de las fronteras de grano en Ag, como el de 270 erg.cm^{-2} propuesto por Shewmon [163].

VI.2.- ENERGIA MEDIA DE UN ATOMO Y CONCENTRACION MEDIA DE VACANTES EN LAS FRONTERAS EN MOVIMIENTO.

Los modelos energéticos de fronteras [76, 77 y 164] demuestran que la distribución de energía de los átomos en la frontera no es uniforme. según Biscondi [164], la energía de formación de una vacante en una posición i de la

frontera $\Delta h_{f,i}^b$, es:

$$\Delta h_{f,i}^b = \Delta h_f^0 - \epsilon_i$$

donde Δh_f^0 es la energía de formación de una vacante en la red y ϵ_i viene dada por:

$$\epsilon_i = 2\Delta E_i$$

siendo ΔE_i el exceso de energía del átomo por estar en la posición i de la frontera, que se expresa como:

$$\Delta E_b = E_{c,i}^b - E_c^0$$

donde E_c^0 y $E_{c,i}^b$ son la energía de cohesión de un átomo en la red perfecta y en una posición i de la frontera, respectivamente.

Experimentalmente no se puede determinar la energía ΔE_i para cada posición de la frontera pero la expresión (V.29) nos proporciona un valor medio de estas energías ϵ_i en el núcleo de la zona frontera, de forma que tendremos un exceso medio de energía $\overline{\Delta E}$ por átomo en el núcleo de la frontera dado por:

$$\overline{\Delta E} = \frac{kT}{2} \log \frac{\Delta H^0 - Q}{(1 + 4e^{\frac{RT}{2}})^{1/2} - 1} \quad (VI.1)$$

que al igual que ϵ , es independiente de T en el intervalo de temperaturas estudiado.

La Tabla VI.2 muestra los valores estimados para ϵ y $\overline{\Delta E}$ a partir de las expresiones (V.29) y (VI.1) para fronteras (001) de rotación en Ag; las energías Q se obtienen de los diagramas de Arrhenius de los valores de KT en función de T (V.12). Hemos obtenido un exceso medio de energía de 0,30 - 0,41 eV, lo que supone entre un 10% y un 14% de la energía del átomo en la red perfecta,

Tabla VI.2

θ°	ϵ (eV)	ΔE (eV)	Δh_{f}^b (eV)	Δh_{m}^{gb} (eV)	Z_e^b	$n^b (\times 10^{-2})$ 250°C
7	0,82	0,41	0,17	0,04	10,3	3,80
8	0,71	0,35	0,28	0,15	10,6	0,33
9	0,68	0,34	0,31	0,18	10,6	0,17
11	0,74	0,37	0,25	0,12	10,5	0,64
12	0,67	0,34	0,32	0,19	10,6	0,14
13	0,80	0,40	0,19	0,06	10,4	2,44
14	0,77	0,38	0,22	0,09	10,5	1,25
17	0,63	0,31	0,36	0,23	10,8	0,06
19	0,74	0,37	0,25	0,12	10,5	0,64
22,5	0,73	0,36	0,26	0,13	10,6	0,52
24	0,68	0,34	0,31	0,18	10,6	0,17
27	0,75	0,37	0,24	0,11	10,5	0,80
27,5	0,77	0,39	0,22	0,09	10,4	1,25
28,5	0,66	0,33	0,33	0,20	10,7	0,11
29	0,77	0,39	0,22	0,09	10,4	1,25
30	0,77	0,39	0,22	0,09	10,4	1,25
32	0,80	0,40	0,19	0,06	10,4	2,44
33	0,81	0,40	0,18	0,05	10,4	3,04
34	0,60	0,30	0,39	0,26	10,8	0,03
36	0,76	0,38	0,23	0,10	10,5	1,00
38	0,66	0,33	0,33	0,20	10,7	0,11
39,5	0,75	0,37	0,24	0,11	10,5	0,80
43	0,80	0,40	0,19	0,06	10,4	2,44

es decir de la energía de cohesión, ($E_c^0 = 2,98$ eV para Ag [165]). Dahl y col. [76] han calculado $\overline{\Delta E}$ en el núcleo de fronteras de inclinación en Fe- γ , obteniendo el 5% y 7% de la energía de cohesión en el caso de fronteras (100) con $\theta = 10^\circ$ y $\theta = 40^\circ$, respectivamente; en las fronteras (110) de inclinación obtienen el 8% y 11%, respectivamente, para los anteriores ángulos y el 9% y 10% para las fronteras (111) de inclinación con los mismos ángulos. Por su parte Biscondi [164], para fronteras de inclinación de eje $\langle 100 \rangle$ en Al, calcula excesos de energía en la frontera que alcanzan hasta el 6% y el 8% de la energía del átomo en la red perfecta.

Por otra parte el número medio de coordinación efectiva para un átomo en el núcleo de la frontera, es decir el número promedio de vecinos más próximos a un átomo en la frontera Z_e^b , será:

$$Z_e^b = 12 \frac{E_c^0 - \overline{\Delta E}}{E_c^0} \quad (VI.2)$$

donde $E_c^0/12$ es la energía de enlace entre dos átomos de Ag en la red perfecta, considerando sólo interacción entre vecinos más próximos. Con los excesos medios $\overline{\Delta E}$ obtenidos para las distintas fronteras (VI.1), obtenemos unos valores medios de Z_e^b (VI.2) comprendidos entre 10,3 y 10,8. Los distintos valores hallados se muestran en la tabla VI.2 y en todos los casos el número de coordinación geométrica correspondiente es $Z_g^b = 11$. Beeler y col. [77] obtienen un Z_e comprendido entre 10 y 11 para fronteras de inclinación en Fe- γ .

Los excesos medios $\overline{\Delta E}$ estimados en las fronteras (001) de rotación en Ag son casi el doble de los esperados, si nos atenemos a los resultados obtenidos por simulación en fronteras de inclinación en Al [164] y Fe- γ [76 y 77]. La discrepancia puede atribuirse tanto al carácter y energía de la frontera como al hecho de encontrarse las fronteras en movimiento y por tanto con una gran con-

centración de vacantes en ella. Todos los datos antes mencionados inducen a considerar aceptables nuestras estimaciones.

Los valores estimados para la fracción media de vacantes en las distintas fronteras (V.36) a una temperatura de 250°C, se muestran en la tabla VI.2, mientras en la gráfica de Fig. VI.2 se representan estos valores en función del ángulo de la frontera. De acuerdo con lo sugerido por Chalmers y Gleiter [22], las fracciones de vacantes que hemos estimado para nuestras fronteras en movimiento son muy elevadas, entre 3×10^{-4} y 4×10^{-2} a 250°C. Por su parte Biscondi [164] en Al estima para las fronteras <100> de inclinación en reposo unas fracciones de vacantes comprendidas entre 5×10^{-5} y 2×10^{-3} a igual temperatura; estas fracciones resultan ser entre 6 y 20 veces menores que las estimadas por nosotros.

VI.3.- ENERGIA MEDIA DE MIGRACION DE VACANTES EN EL NUCLEO DE LA FRONTERA. DISCUSION.

Hemos obtenido la energía media de migración de una vacante en dirección normal a las fronteras (001) de rotación en Ag mediante la expresión dada en §V.6

$$\Delta h_m^{gb} = \Delta h_m^0 - \epsilon$$

En la tabla VI.2 se encuentran los valores estimados, que resultan estar comprendidos entre 0,04 y 0,28 eV; estos resultados parecen estar de acuerdo con los esperados. Según Dahl y col. [76] y Beeker y col. [77], en Fe- γ se obtienen energías de migración de vacantes, en fronteras, tan pequeños como 0,01 eV en ciertas direcciones transversales a la frontera, concretamente las direcciones <011>, en el caso de fronteras (100), son las que requieren menor energía para hacer migrar una vacante a regiones de la frontera con mal ajuste atómico; esto es

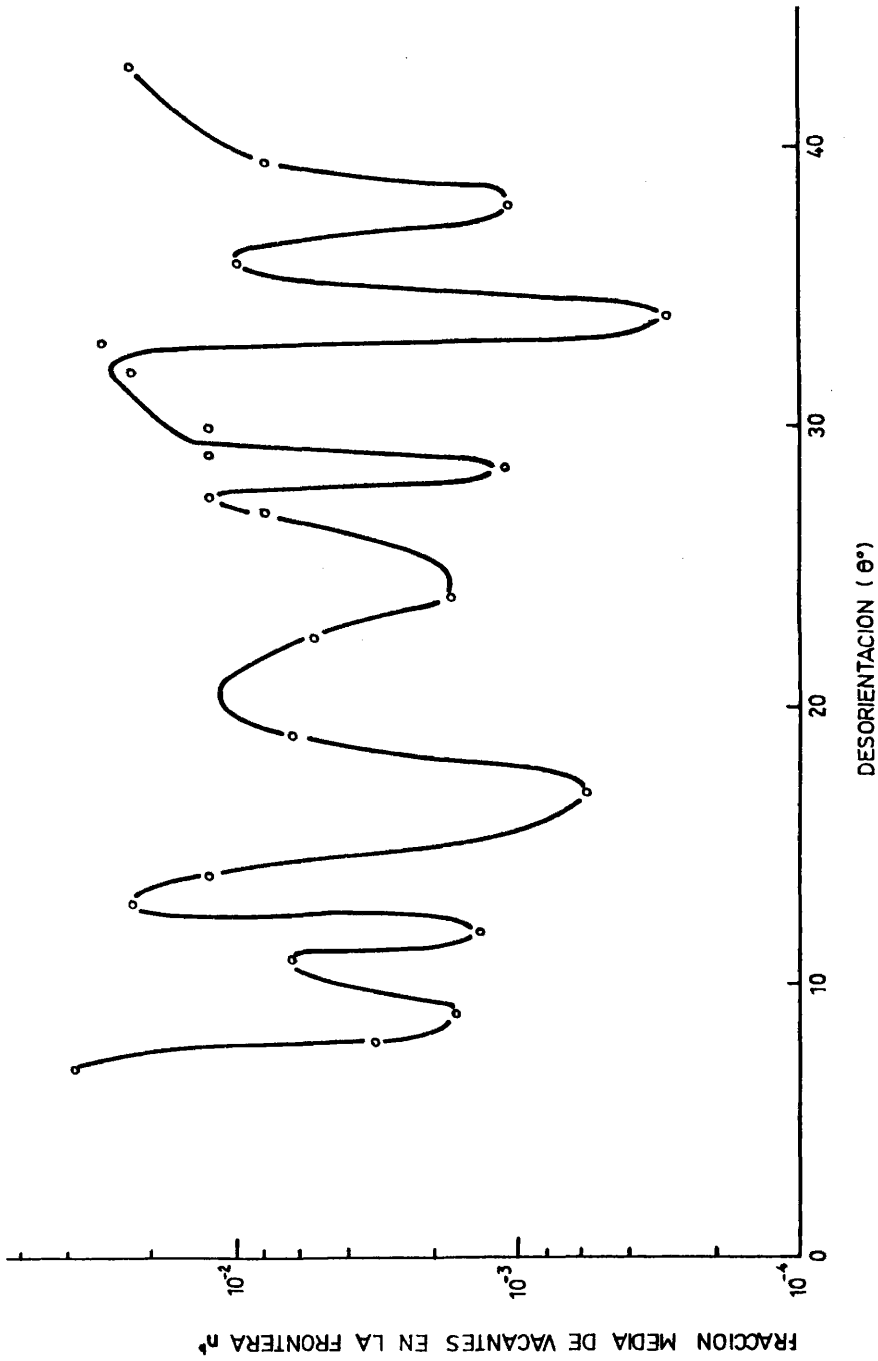


Fig. VI.2.- Fracción media de vacantes en una frontera (001) de rotación en Ag a 250°C , en función de su ángulo θ .

equivalente a la migración de un átomo de las regiones de mal ajuste a lo largo de una dirección $\langle 011 \rangle$. Según Bee ler y col. [77], la migración de átomos desde el núcleo de la frontera, en direcciones de empaquetamiento compacto transversales a la frontera, requiere una energía comprendida entre el 80% y 90% de la que necesitaría si la migración fuera en el mismo plano de la frontera. Por tanto y de acuerdo con nuestros resultados, la energía de activación para transporte de masa a través de la frontera ha de ser menor que la energía de activación para auto difusión a lo largo de la frontera.

Por tanto si la energía de activación para autodi fusión en fronteras $\langle 100 \rangle$ de inclinación en Ag es de 11,8 Kcal/atom-g (0,51 eV) [99], la energía de activación a través de la frontera será algo menor. Así pues se ha de esperar que en nuestros experimentos la energía de activación para transporte de masa a través de la frontera o autodifusión a través de ésta, sea efectivamente menor que los valores obtenidos para autodifusión a lo largo de las fronteras, (ésto se tratará en el siguiente apartado).

Energías de migración de vacantes en las fronteras tan pequeñas como las obtenidas, explican el hecho de que a temperatura ambiente se nucleen cavidades (*voids*) en ciertas fronteras durante el envejecimiento de las películas bicristalinas, según hemos podido observar. El envejecimiento de las muestras a temperaturas ambiente durante un mes, mostró que al menos en los bicristales con fronteras de ángulo 7° , 15° y 39° se generaban cavidades en las fronteras, mientras que en los ángulos: $2,5^\circ$, 5° , 6° , 20° , 22° , $28,5^\circ$, 38° y 41° no se observó este fenómeno, aún después de periodos de tiempo más prolongados. Se observa que precisamente para las fronteras de 7° y 32° las energías estimadas para migración de una vacante en la frontera son las menores. El estudio de estas cavidades se hace en el capítulo IX.

Tábla VI.3.- Fracción media de vacantes en las fronteras (001) de rotación en movimiento.

θ°	$n^b (\times 10^{-2})$					
	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
7	5,27	8,80	12,85	17,21	21,71	26,23
8	0,57	1,32	2,47	3,99	5,85	7,99
9	0,31	0,79	1,57	2,68	4,09	5,77
11	1,04	2,21	3,87	5,94	8,36	11,04
12	0,25	0,66	1,35	2,34	3,63	5,18
13	3,52	6,23	9,52	13,19	17,10	21,13
14	1,92	3,71	6,07	8,86	11,96	15,28
17	0,11	0,33	0,74	1,38	2,25	3,36
19	1,04	2,21	3,87	5,94	8,36	11,04
22,5	0,85	1,86	3,33	5,20	7,42	9,91
24	0,31	0,79	1,57	2,68	4,09	5,77
27	1,28	2,63	4,49	6,79	9,42	12,31
27,5	1,92	3,71	6,07	8,86	11,96	15,28
28,5	0,21	0,56	1,16	2,05	3,22	4,65
29	1,92	3,71	6,07	8,86	11,96	15,28
30	1,92	3,71	6,07	8,86	11,96	15,28
32	3,52	6,23	9,52	13,19	17,10	21,13
33	4,31	7,40	11,06	15,07	19,27	23,54
34	0,06	0,20	0,47	0,92	1,58	2,43
36	1,57	3,13	5,22	7,75	10,62	13,71
38	0,21	0,58	1,16	2,05	3,22	4,65
39,5	1,28	2,63	4,49	6,79	9,42	12,31
43	3,52	6,23	9,52	13,19	17,10	21,13

Tabla VI.4.- Fracción máxima de vacantes en las fronteras (001) de rotación en movimiento y anchura de la zona δ (Å). δ representa la anchura máxima posible, caso en que $v_n = V$ en la ecuación (V.32) y δ^* si se toma $v_n = 2V$.

θ°	300°C		400°C		500°C		600°C		700°C		800°C	
	$\frac{b}{n_n} \times 10^{-2}$	δ (Å)	$\frac{b}{n_n} \times 10^{-2}$	δ (Å)	$\frac{b}{n_n} \times 10^{-2}$	δ^* (Å)	$\frac{b}{n_n} \times 10^{-2}$	δ (Å)	$\frac{b}{n_n} \times 10^{-2}$	δ (Å)	$\frac{b}{n_n} \times 10^{-2}$	δ^* (Å)
7	24,59		32,62		40,20		47,28	1924	53,75		59,67	1229 / 479
8	2,52		4,70		7,44	1836 / 900	10,61	1634	14,07		17,70	932 / 537
9	1,38		2,81		4,75		7,14	1603	9,86		12,81	1843 / 890
11	3,08	819 / 406	5,57	830 / 409	8,63	1080 / 528	12,10	1383	15,83		19,69	
12	1,36	1770 / 882	2,77	881 / 439	4,70	1801 / 890	7,06	1346	9,76	1810 / 882	12,70	1097 / 530
13	13,43	870 / 419	19,42	897 / 424	25,68		31,79	1230	37,65		26,21	
14	6,78	839 / 412	10,89		15,48		20,30	1450	25,18	1192 / 548	30,00	
17	0,52		1,22		2,30		3,75	1323	5,53	1769 / 872	7,59	
19	3,08		5,57		8,63		12,10		15,83		19,69	
22,5	3,14	823 / 408	5,65	1063 / 524	8,75		12,24		16,00		19,88	
24	1,38	811 / 404	2,81	821 / 408	4,75		7,14	838 / 411	9,86		12,81	869 / 417

Tabla VI.4.- (Continuación).

θ°	300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C		800 °C	
	$\frac{n^b}{n^a} \times 10^{-2}$	$\delta^*(A)$	$\frac{n^b}{n^a} \times 10^{-2}$	$\delta^*(A)$	$\frac{n^b}{n^a} \times 10^{-2}$	$\delta^*(A)$	$\frac{n^b}{n^a} \times 10^{-2}$	$\delta^*(A)$	$\frac{n^b}{n^a} \times 10^{-2}$	$\delta^*(A)$	$\frac{n^b}{n^a} \times 10^{-2}$	$\delta^*(A)$
27	4,82	1066	8,15	1479	12,02	16,23	1120	20,59	1149	25,00	1181	548
27,5	6,78		10,90	1094	15,48	20,30		25,18	1636	30,00		
28,5	0,70	820	1,58	816	2,88	4,58		6,62		8,94		
29	6,78	1474	10,90	1508	15,48	20,30	1451	25,18		30,00		
30	6,78		10,90		15,48	20,30		25,18	1722	30,00	1220	556
32	13,43		19,49		25,68	31,79		37,65		26,21	1199	554
33	14,02	1101	20,22		26,53	32,70		38,62	1307	44,22		
34	0,35		0,88		1,73	2,91	868	4,41	1768	6,18	1757	874
36	3,58		9,67		13,96	18,52	1155	23,19		27,84	1202	552
38	0,70		1,58		2,88	4,58		6,62	1062	8,94	846	413
39,5	4,82		9,15	842	12,02	16,23		20,59	1149	25,00		
43	13,43		19,49	1572	25,68	31,79		37,65	1176	26,21	1190	525

VI.4.- ENERGIAS DE ACTIVACION PARA MIGRACION DE LAS FRONTERAS. DISCUSION.

Las energías de activación Q , obtenidas de los diagramas de Arrhenius de KT en función de T (V.12), coinciden con las energías de activación para transporte de masa o autodifusión a través de la frontera ΔH^{gb} , estimadas a partir de los valores obtenidos para las correspondientes energías medias de formación de una vacante en la frontera y de su migración a través de ella, según se vio en §V.6, siendo:

$$\Delta H^{gb} = N_0 (\Delta h_f^b + \Delta h_m^{gb})$$

donde N_0 es el número de Avogadro. Los valores de ΔH^{gb} y Q se encuentran en la tabla VI.1, y se observa que, prácticamente, coinciden. En consecuencia, tendremos que las cantidades Q son realmente las energías de activación para migración de las fronteras. La variación de Q con el ángulo de la frontera se muestra en la gráfica de Fig. VI.3, y nos pone de manifiesto la fuerte dependencia de Q respecto el ángulo de la frontera, es decir con la estructura de la frontera.

Por otra parte las constantes de velocidad K , determinadas en cada experimento por (V.4) y representadas para las distintas temperaturas en las gráficas de Fig. VI.4 y Fig. VI.5, siguen también una ley de Arrhenius respecto la temperatura (V.33) para las distintas fronteras estudiadas, según puede verse en los diagramas de las páginas 119 a 122. Estos diagramas nos proporcionan una energía de activación Q_m que resulta estar comprendida entre 1,2 y 2 Kcal/atom-g (0,05 - 0,09 eV), menos que la correspondiente energía de activación para migración de la frontera Q , antes obtenida; los valores de Q_m se encuentran en la tabla VI.1 y se representan en Fig. VI.6. Esto debe ser así, pues según hemos visto en §V.8, la fracción de vacante n_n^b en el plano S_n de la

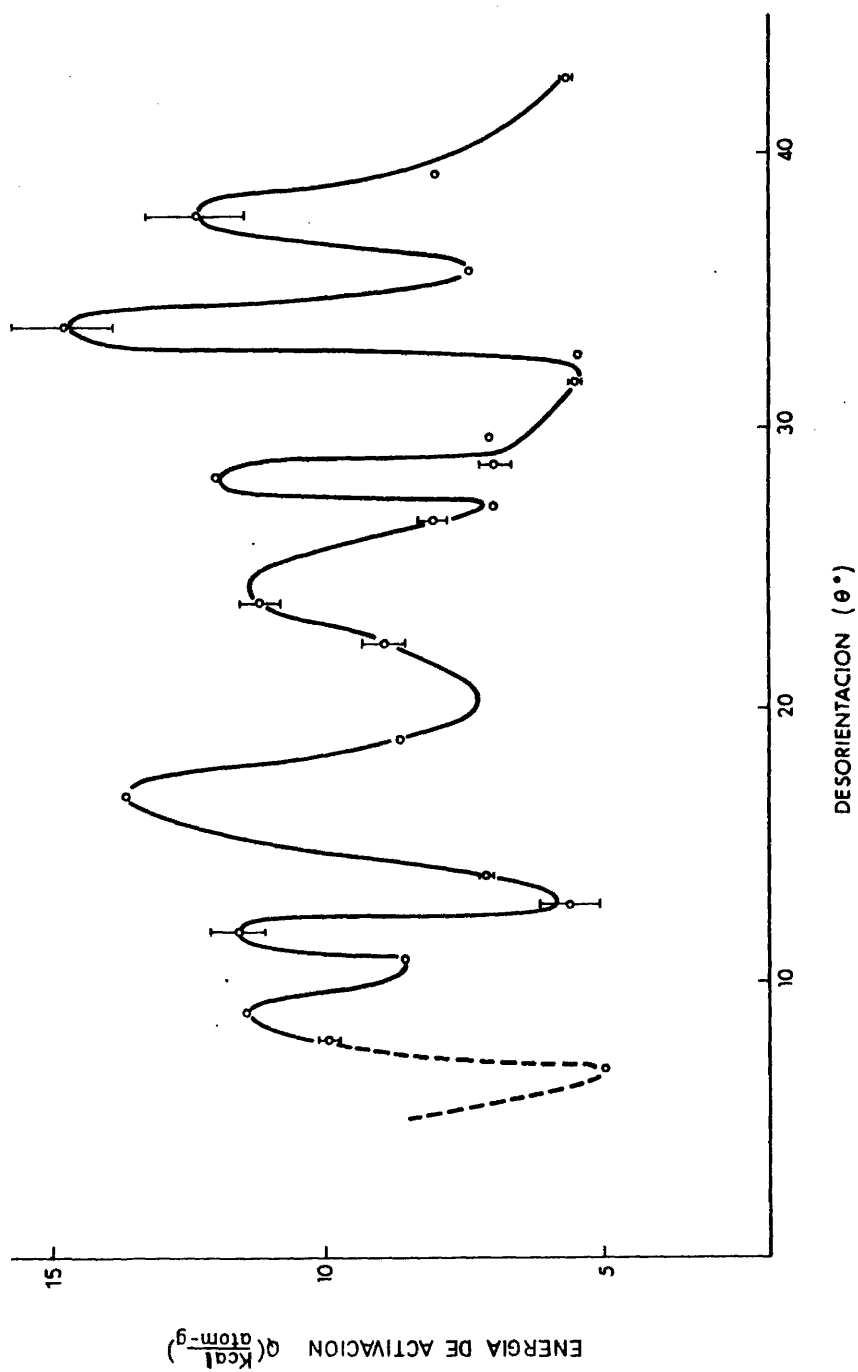


Fig. VI.3.- Energía de activación para migración de las fronteras (001) de rotación en Ag en función de su ángulo.

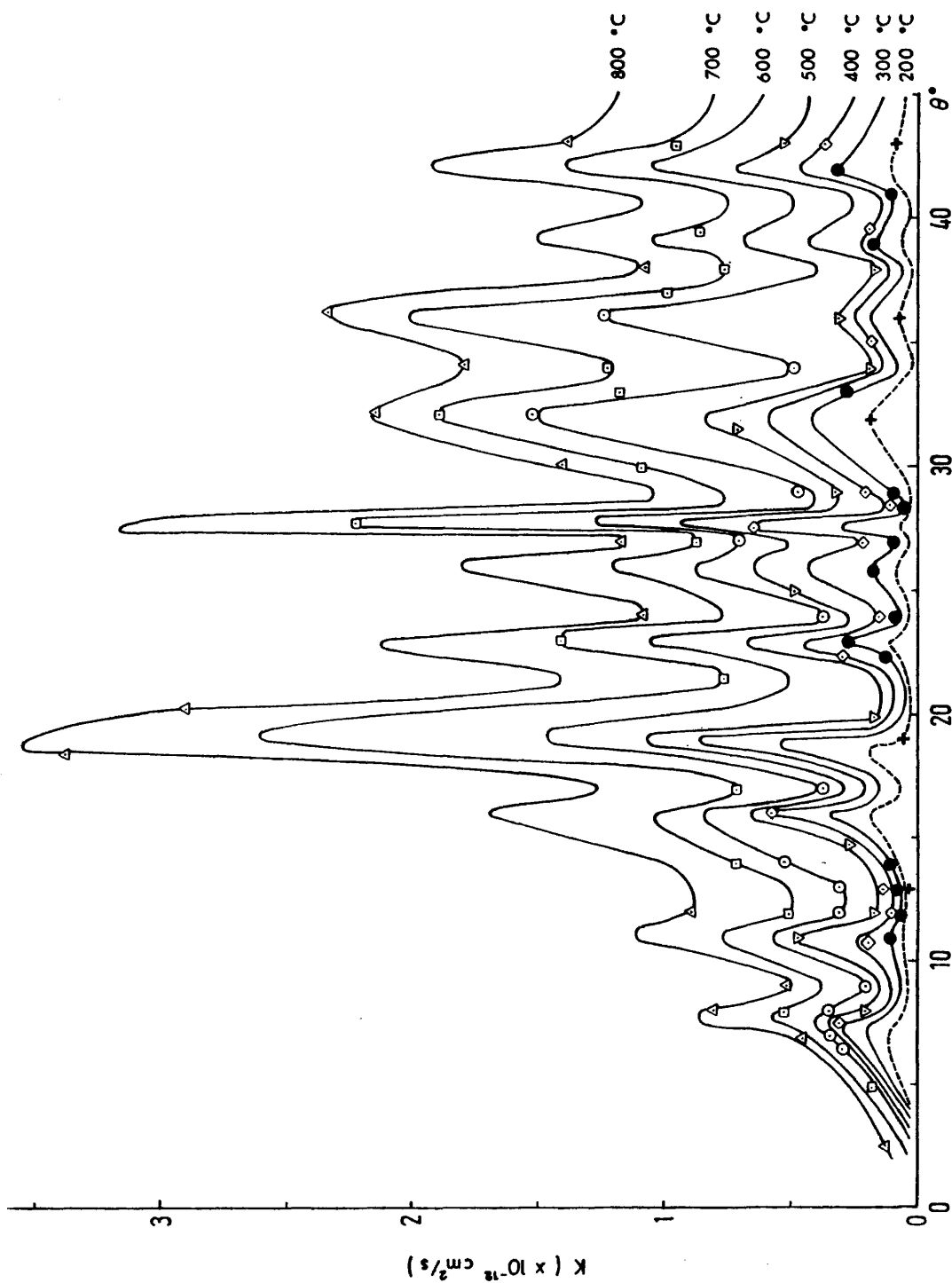


Fig. VI.4.- Constante de velocidad de las fronteras (001) de rotación en plata en función de su ángulo θ para las distintas temperaturas estudiadas.

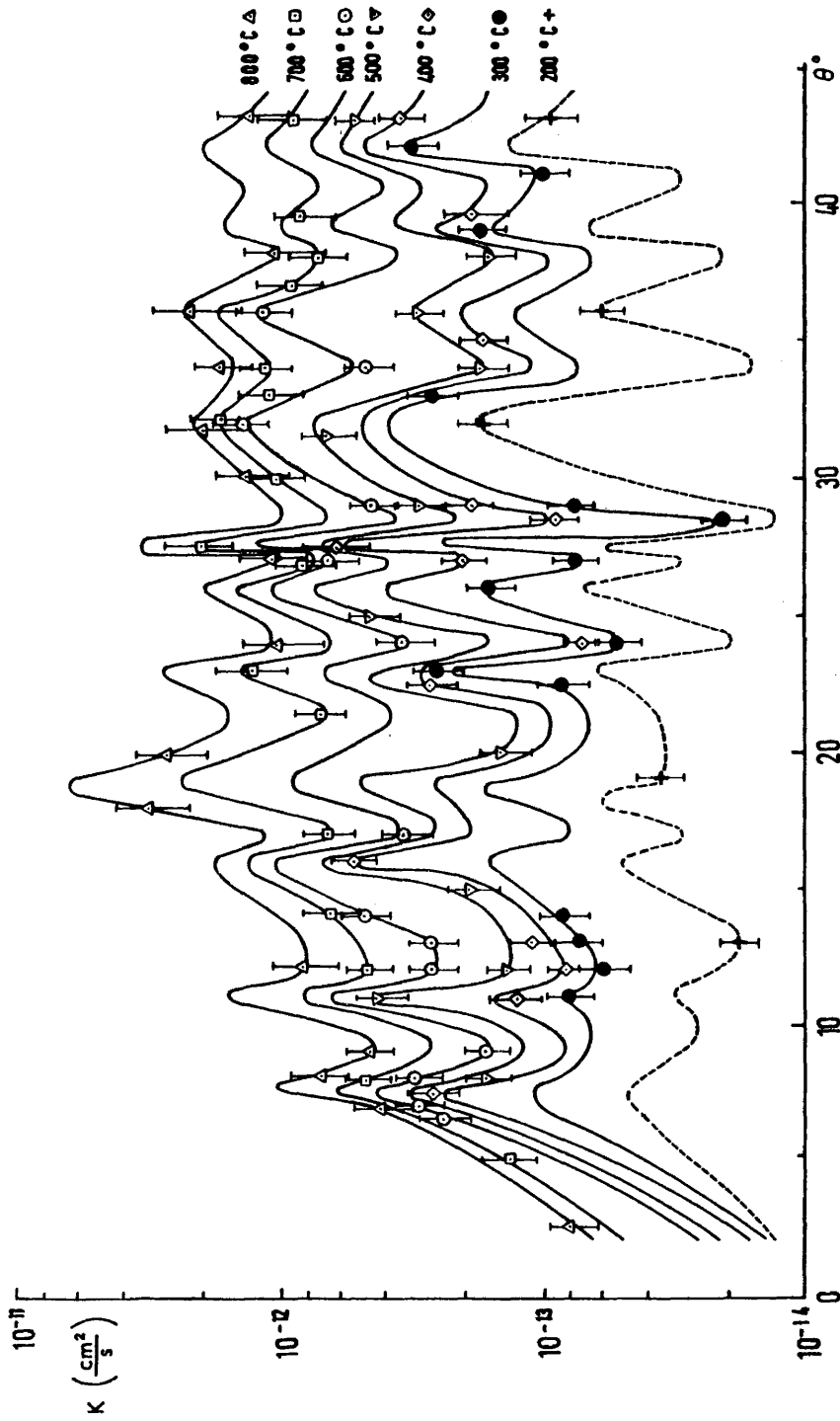
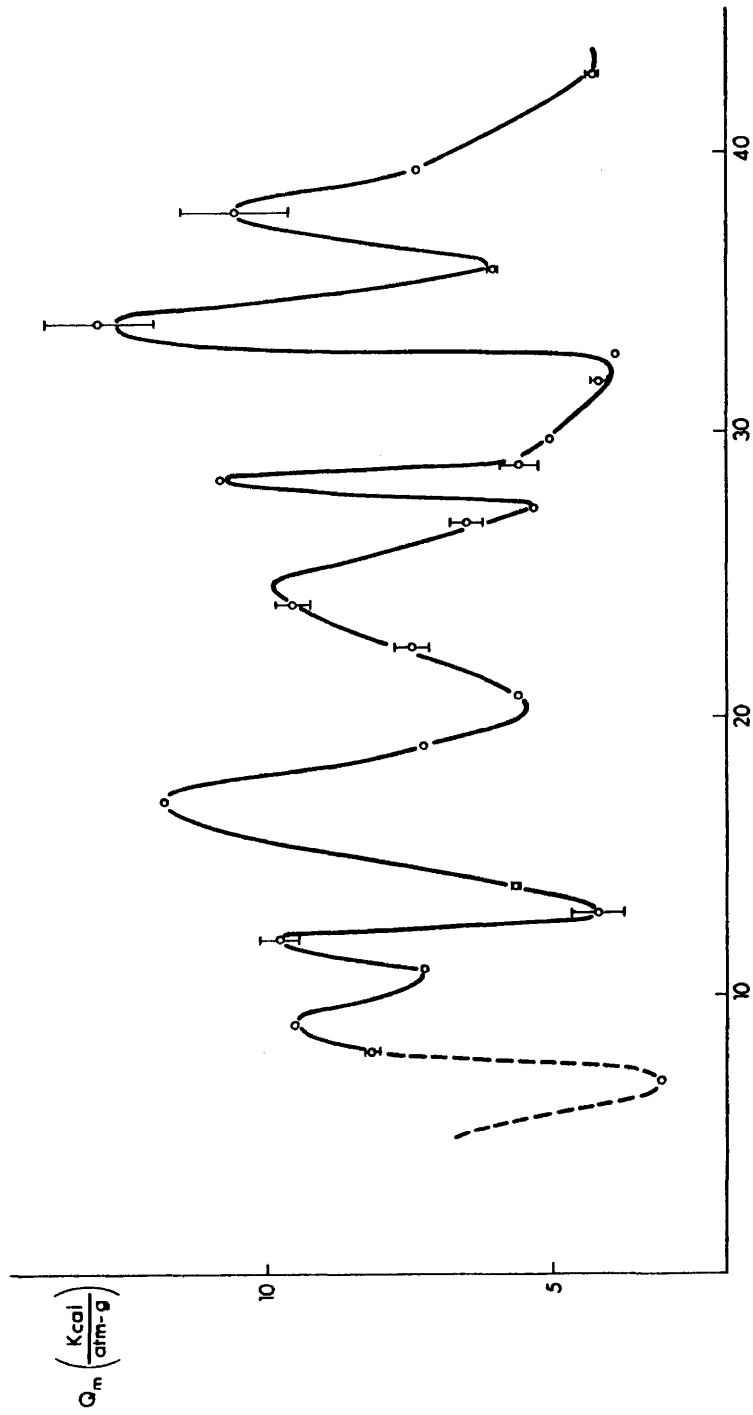


Fig. VI.5.- Constante de velocidad de las fronteras de las fronteras (001) de rotación en plata en función de su ángulo θ para las distintas temperaturas estudiadas.



DESORIENTACION (θ°)

Fig. VI.6.- Energía aparente de migración de las fronteras (001) de rotación en Ag, en función de su ángulo θ .

zona frontera con mayor concentración de éstas, teniendo en cuenta que $n_0 \ll n_n^b$, se puede expresar por:

$$n_n^b = e^{\frac{\Delta s_f^0}{k}} e^{\frac{\Delta H_m^{gb} - Q_m}{RT}} = e^{\frac{\Delta s_f^0}{k}} e^{\frac{N_0 \cdot \Delta h_{f,n}^b}{RT}} \quad (VI.3)$$

donde $\Delta h_{f,n}^b$ es la energía de formación de una vacante en el plano S_n y que debe ser menor que la energía media de formación de una vacante en la frontera, Δh_f^b , por tanto:

$$N_0 \Delta h_{f,n}^b < N_0 \Delta h_f^b = \Delta H_f^b$$

Luego de (VI.3) se puede obtener que efectivamente:

$$Q_m = N_0 \Delta h_{f,n}^b + \Delta H_m^{gb} < \Delta H_f^b + \Delta H_m^{gb} = \Delta H^{gb}$$

Puesto que no es aceptable una energía de activación para migración de la frontera menor que la correspondiente para autodifusión a través de ella, pues en esto consiste el mecanismo de migración de la frontera, debemos considerar las cantidades Q_m como unas energías *aparentes* de activación para migración de las fronteras.

La diferencia entre las energías de activación real y aparente, $\Delta Q = Q - Q_m$ debe ser consecuencia de la estructura o energía de la frontera, por tanto es de esperar alguna correlación entre ΔQ y la energía γ de la frontera. La gráfica de Fig. VI.7 nos pone de manifiesto una relación lineal entre ΔQ y γ dada por:

$$\Delta Q = 9,08 \gamma - 70,43$$

donde ΔQ se expresa en cal/atom-g y γ en erg.cm⁻².

Turnbull y Hoffmann [105] han obtenido en Ag una energía de activación para autodifusión a lo largo de fronteras de inclinación de 19,7 Kcal/atom-g (0,85 eV), mientras que Love y Shewmon [108] obtienen un valor algo



BIBLIOTECA

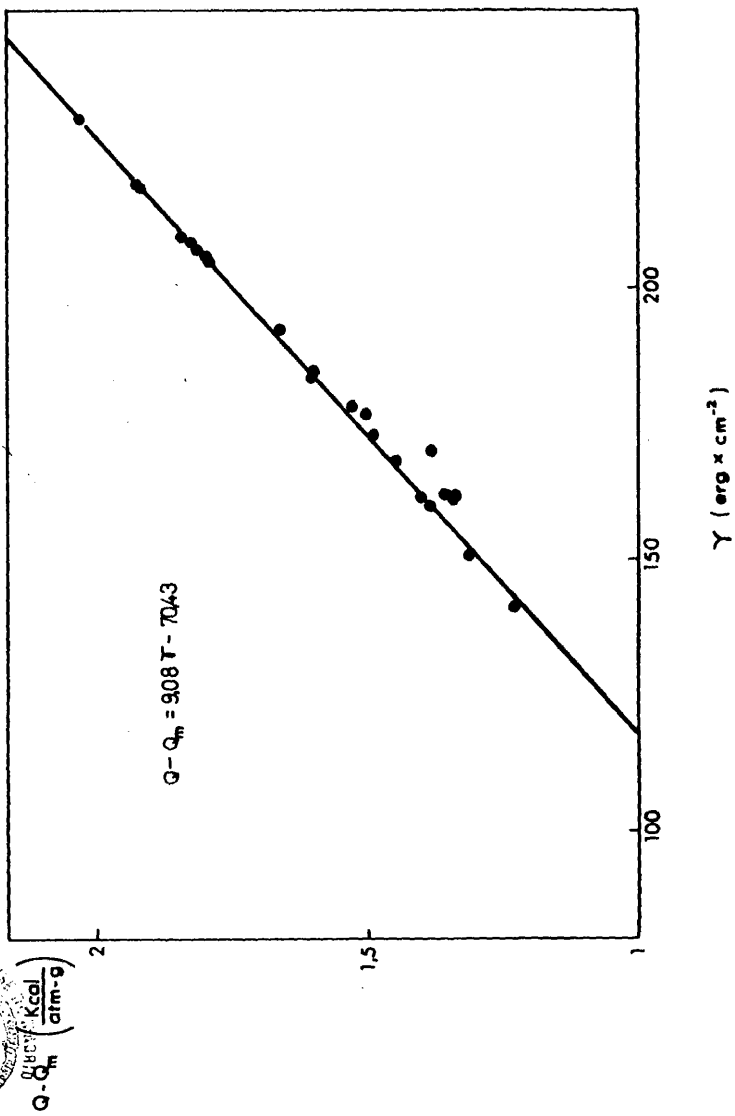


Fig. VII.7.- Correlación entre la energía libre de la frontera y diferencia entre las energías de activación real y aparente para migración de la frontera.

menor para el caso de fronteras de rotación en Ag. Igualmente en otros metales como sucede en Pb, se obtienen energías de activación para autodifusión algo menores en las fronteras de rotación que en las de inclinación [107]. Por tanto es de esperar energías de activación algo menores para las fronteras de rotación que para las de inclinación. Posteriormente, Robinson y Peterson [99] han obtenido valores aún menores para la energía de activación para autodifusión en fronteras de inclinación en Ag, dando los valores de 18,4 y 17,8 Kcal/atom-g (0,80 y 0,77 eV) en muestras policristalinas y de 11,8 Kcal/atom-g (0,51 eV) a lo largo de fronteras <001> de inclinación en bicristales. Se han de esperar valores aún más pequeños en fronteras (001) de rotación. Además en nuestro caso, autodifusión a través de la frontera, la energía de activación será aún menor, según hemos dicho anteriormente.

Los valores obtenidos para Q oscilan entre 5,5 - 14,8 Kcal/atom-g (0,24 - 0,64 eV), (Tabla VI.1), correspondiendo un valor promedio para las fronteras de gran ángulo de 8,8 Kcal/atom.gr. (0,38 eV), valor que coincide exactamente con el valor de Q predicho por el modelo de Bolling [166] a la temperatura, media del intervalo estudiado, [200 - 800°C], es decir a 500°C. Según Bolling, la energía media de activación para migración de fronteras de gran ángulo en metales puros es:

$$Q = Q_L + \frac{L^2}{RT_F} \left(1 - \frac{T}{T_F}\right)$$

donde Q_L es energía de activación para autodifusión en estado líquido, L el calor latente de fusión y T_F la temperatura de fusión del metal. (En Ag. $Q_L = 7,66$ Kcal/atom-g $L = 2,73$ Kcal/atom-gr y $T_F = 1234$ K). El modelo proporciona una energía mínima de 7,7 Kcal/atom.gr. (0,33 eV) a la temperatura de fusión. Por otra parte, no se ha obtenido una correlación clara entre las energías de activación para migración de las fronteras y su energía libre, según se desprende de la gráfica de Fig. VII.8.

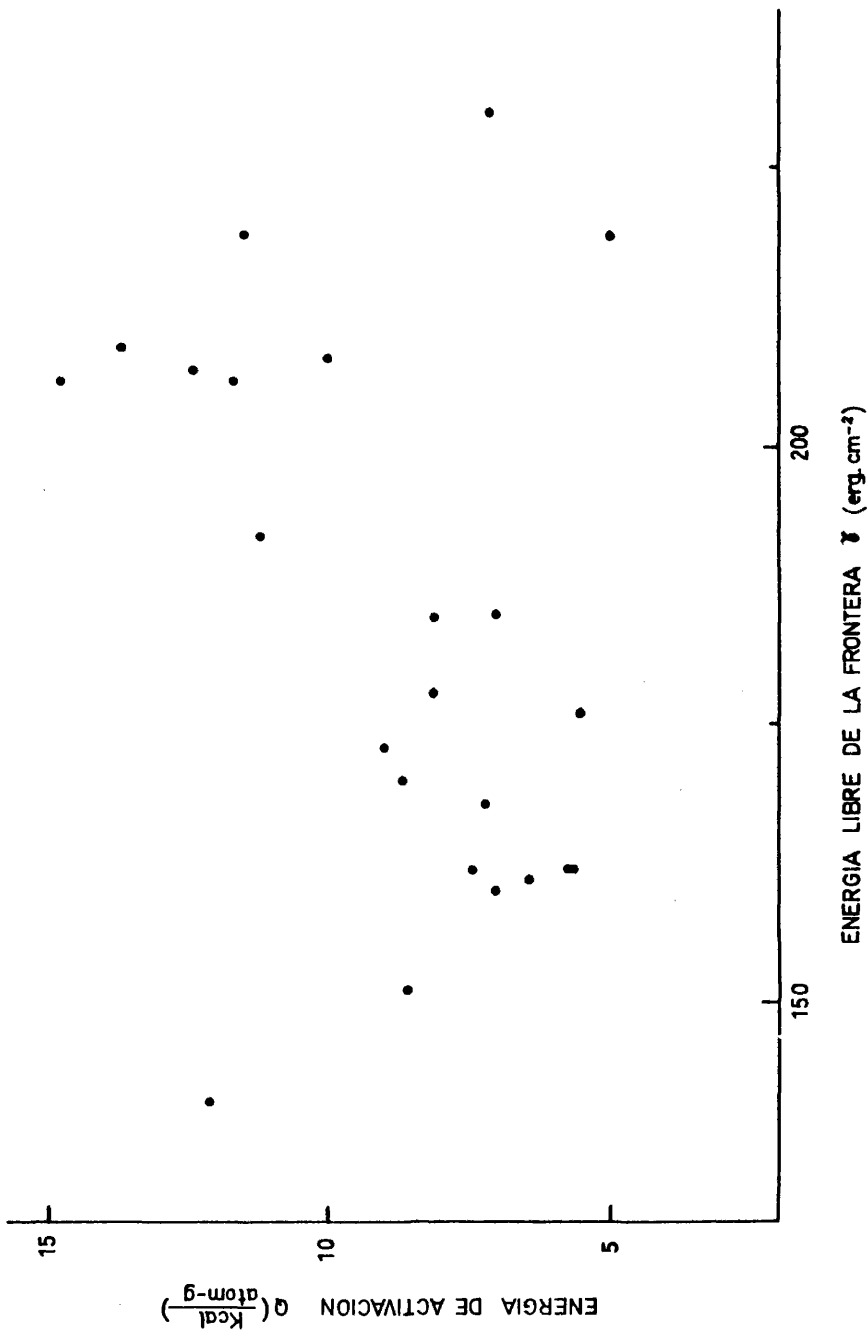


Fig. VII.8.- Energía de activación para migración de la fronteras (001) de rotación en plata en función de su energía.

El hecho de que nuestros experimentos se realicen en películas delgadas no parece que deba afectar mucho a los resultados, en relación con los obtenidos en muestras masivas, ya que:

i) - El efecto de espesor sobre la migración de la frontera de rotación no es importante, siempre que el espesor no sea excesivamente pequeño. En nuestros experimentos los espesores de los bicristales han sido de 1.600 - 3.500 Å y no hemos observado una variación importante en la movilidad de la frontera con el espesor dentro de este intervalo de espesores.

ii) - La energía de las fronteras en material masivo y en películas delgadas son iguales o prácticamente iguales, según ha demostrado Gupta [95].

iii) - Se ha demostrado que la influencia de la superficie sobre la migración de vacantes es de muy corto alcance [76 y 167], extendiéndose hasta seis planos atómicos en las direcciones de mayor empaquetamiento atómico.

VI.5.- VELOCIDAD DE MIGRACION Y CONCENTRACION DE VACANTES EN LAS FRONTERAS.

Las gráficas de las páginas 122 y 123 muestran la correlación entre la velocidad v de la frontera y la concentración media de vacantes n^b estimada en la frontera en movimiento. Se observa una dependencia lineal de v con n^b cuando v es pequeña y también cuando v es elevada y las concentraciones bajas, pero en la región intermedia, es decir para v intermedias y n^b elevadas, la dependencia deja de ser lineal haciéndose más fuerte, tal vez parabólica o mejor $\propto (n^b)^x$, siendo $1 < x < 2$. Estos resultados son consistentes con los de la teoría de *single process*, expuestos por Haessner [112].

Tabla VI.5.- Valores de K y V medidos en nuestros experimentos

200 °C			300 °C		
θ°	K ($\times 10^{-14}$ cm ² /s)	V (10^{-8} cm/s)	θ°	K ($\times 10^{-14}$ cm ² /s)	V ($\times 10^{-8}$ cm/s)
13	$\sim 2,24$	$\sim 0,28$	11	$8,47 \pm 21\%$	$1,05 \pm 11\%$
19	$3,76 \pm 20\%$	$0,49 \pm 11\%$	12	$7,87 \pm 20\%$	$0,82 \pm 10\%$
27	$\sim 6,06$	$\sim 0,48$	13	$7,86 \pm 21\%$	$0,97 \pm 11\%$
29	$\sim 5,20$	$\sim 0,37$	14	$8,99 \pm 21\%$	$1,11 \pm 11\%$
32	$19,15 \pm 22\%$	$1,91 \pm 12\%$	22,5	$9,07 \pm 21\%$	$1,12 \pm 11\%$
36	$6,27 \pm 21\%$	$0,78 \pm 11\%$	23	$27,41 \pm 22\%$	$2,65 \pm 12\%$
43	$9,92 \pm 21\%$	$1,24 \pm 11\%$	24	$5,48 \pm 21\%$	$0,68 \pm 11\%$
			26	$16,85 \pm 21\%$	$1,72 \pm 11\%$
			27	$8,01 \pm 21\%$	$0,77 \pm 11\%$
			28,5	$\sim 2,37$	$\sim 0,29$
			29	$8,40 \pm 20\%$	$0,59 \pm 10\%$
			33	$28,51 \pm 22\%$	$2,76 \pm 12\%$
			39	$19,14 \pm 22\%$	$2,24 \pm 12\%$
			41	$10,51 \pm 21\%$	$1,30 \pm 11\%$
			42	$33,95 \pm 22\%$	$3,28 \pm 12\%$

Tabla VI.5.- Continuación

400°C

θ°	K ($\times 10^{-14}$ cm ² /s)	V ($\times 10^{-8}$ cm/s)
7,5	28,51 ± 22%	2,76 ± 12%
11	>10,17	>1,26
12	8,31 ± 21%	0,97 ± 11%
13	12,09 ± 21%	1,50 ± 11%
16	56,01 ± 22%	3,94 ± 12%
22,5	28,51 ± 22%	2,76 ± 12%
24	7,45 ± 21%	0,92 ± 11%
27	21,41 ± 21%	1,51 ± 11%
27,5	64,80 ± 25%	6,27 ± 15%
28,5	9,72 ± 21%	1,20 ± 11%
29	20,37 ± 21%	1,43 ± 11%
35	18,14 ± 22%	2,24 ± 12%
39,5	19,78 ± 27%	2,45 ± 12%
43	37,34 ± 21%	2,63 ± 11%

500°C

θ°	K ($\times 10^{-14}$ cm ² /s)	V ($\times 10^{-8}$ cm/s)
8	17,31 ± 20%	0,98 ± 10%
11	44,55 ± 23%	4,31 ± 13%
12	14,42 ± 20%	0,82 ± 10%
15	19,78 ± 22%	2,45 ± 12%
20	15,01 ± 22%	1,86 ± 12%
25	47,52 ± 24%	4,60 ± 14%
29	31,41 ± 21%	2,21 ± 11%
31,5	71,28 ± 25%	6,89 ± 15%
34	19,14 ± 22%	2,24 ± 12%
36	31,42 ± 22%	2,56 ± 12%
38	16,74 ± 22%	2,07 ± 12%
43	53,77 ± 22%	3,79 ± 12%

Tabla VI.5.- Continuación.

600 °C

θ°	K ($\times 10^{-14}$ cm ² /s)	V ($\times 10^{-8}$ cm/s)
6,5	25,60 ± 23%	3,17 ± 13%
7	31,26 ± 21%	2,20 ± 11%
8	32,15 ± 21%	2,08 ± 11%
9	17,30 ± 21%	1,12 ± 11%
11	10,38	>0,80
12	28,04 ± 21%	2,16 ± 11%
13	28,01 ± 22%	2,74 ± 12%
14	50,98 ± 22%	3,93 ± 12%
17	35,05 ± 22%	2,70 ± 12%
24	36,27 ± 24%	4,49 ± 14%
27	70,18 ± 25%	6,84 ± 15%
29	46,73 ± 22%	3,60 ± 12%
32	151,65 ± 23%	7,11 ± 13%
34	48,85 ± 23%	5,71 ± 15%
36	124,50 ± 24%	8,32 ± 14%

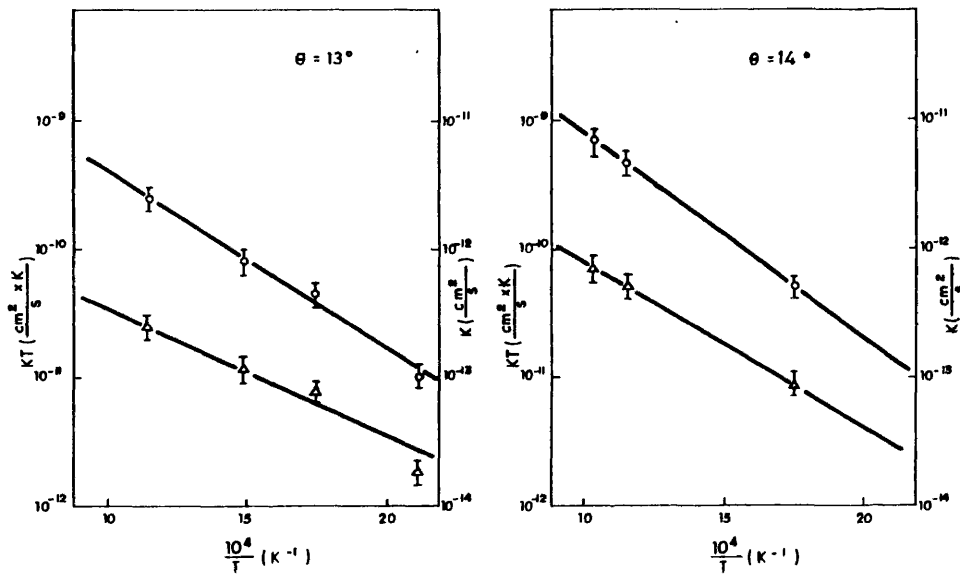
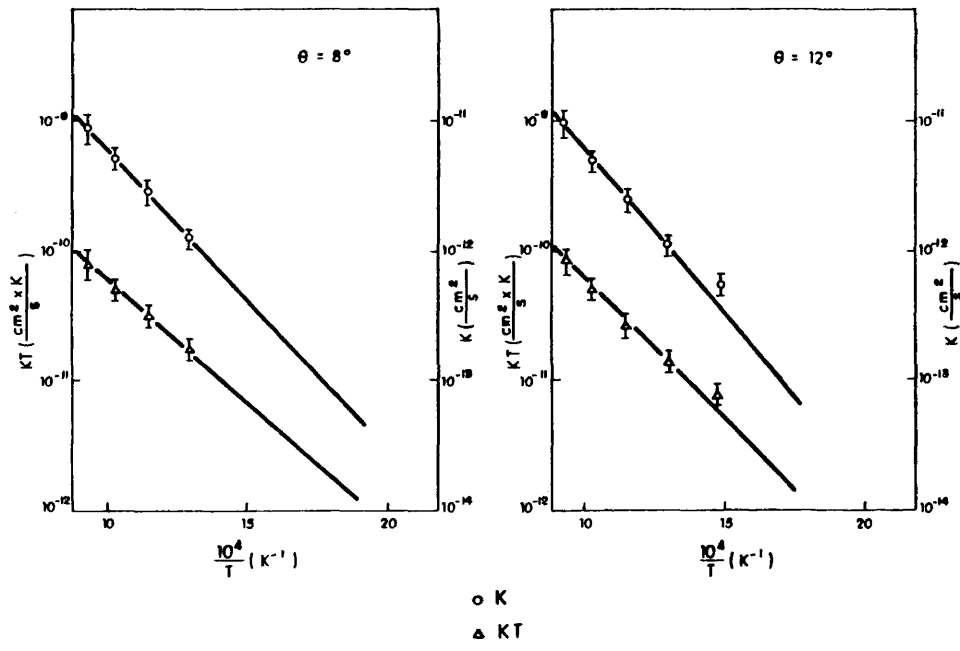
700 °C

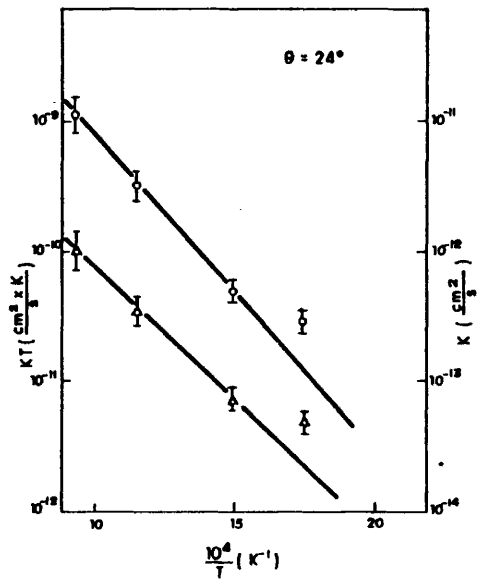
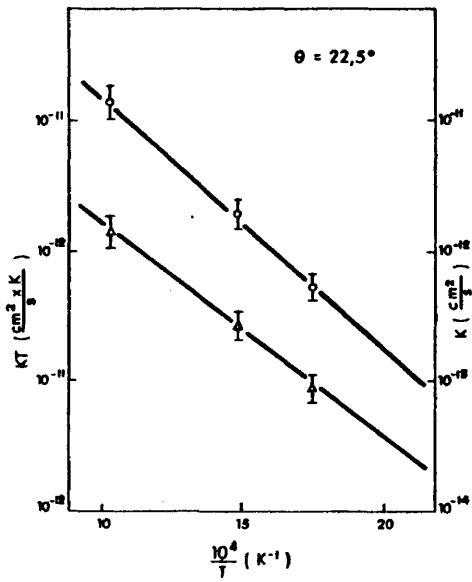
θ°	K ($\times 10^{-14}$ cm ² /s)	V ($\times 10^{-8}$ cm/s)
5	14,04 ± 22%	1,74 ± 12%
8	50,55 ± 21%	2,37 ± 11%
12	49,36 ± 21%	2,87 ± 11%
14	70,18 ± 25%	6,84 ± 15%
17	70,52 ± 22%	4,10 ± 12%
21,5	75,94 ± 22%	4,41 ± 12%
23	140,36 ± 30%	13,68 ± 20%
27	87,72 ± 26%	8,55 ± 16%
27,5	224,04 ± 29%	15,78 ± 19%
30	109,70 ± 23%	6,37 ± 13%
32	189,57 ± 23%	8,89 ± 13%
33	118,80 ± 29%	11,49 ± 19%
34	123,41 ± 23%	7,17 ± 13%
37	100,25 ± 27%	9,77 ± 17%
38	77,98 ± 26%	7,60 ± 16%
39,5	87,72 ± 26%	8,55 ± 16%
43	97,55 ± 29%	10,41 ± 21%

Tabla VI.5.- Continuación

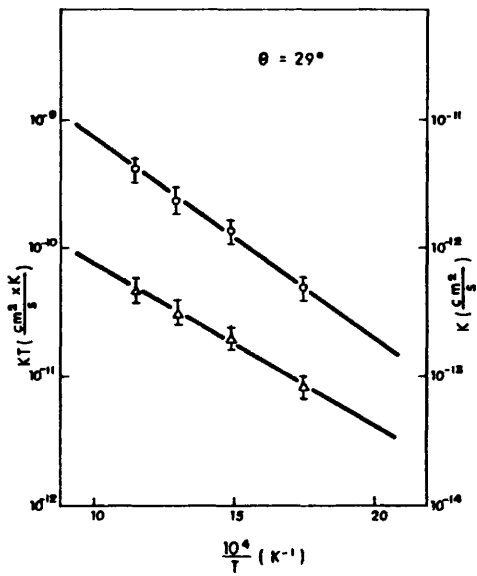
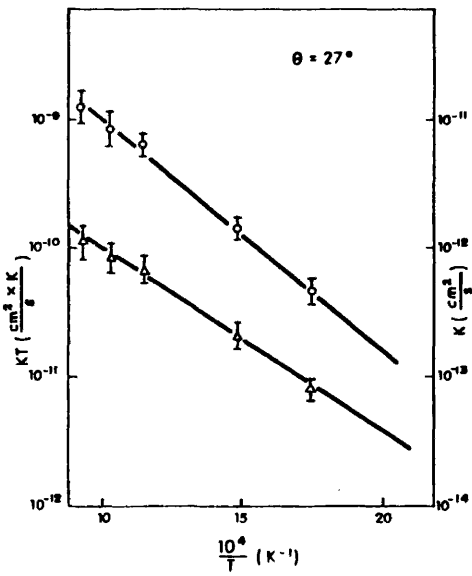
800 °C

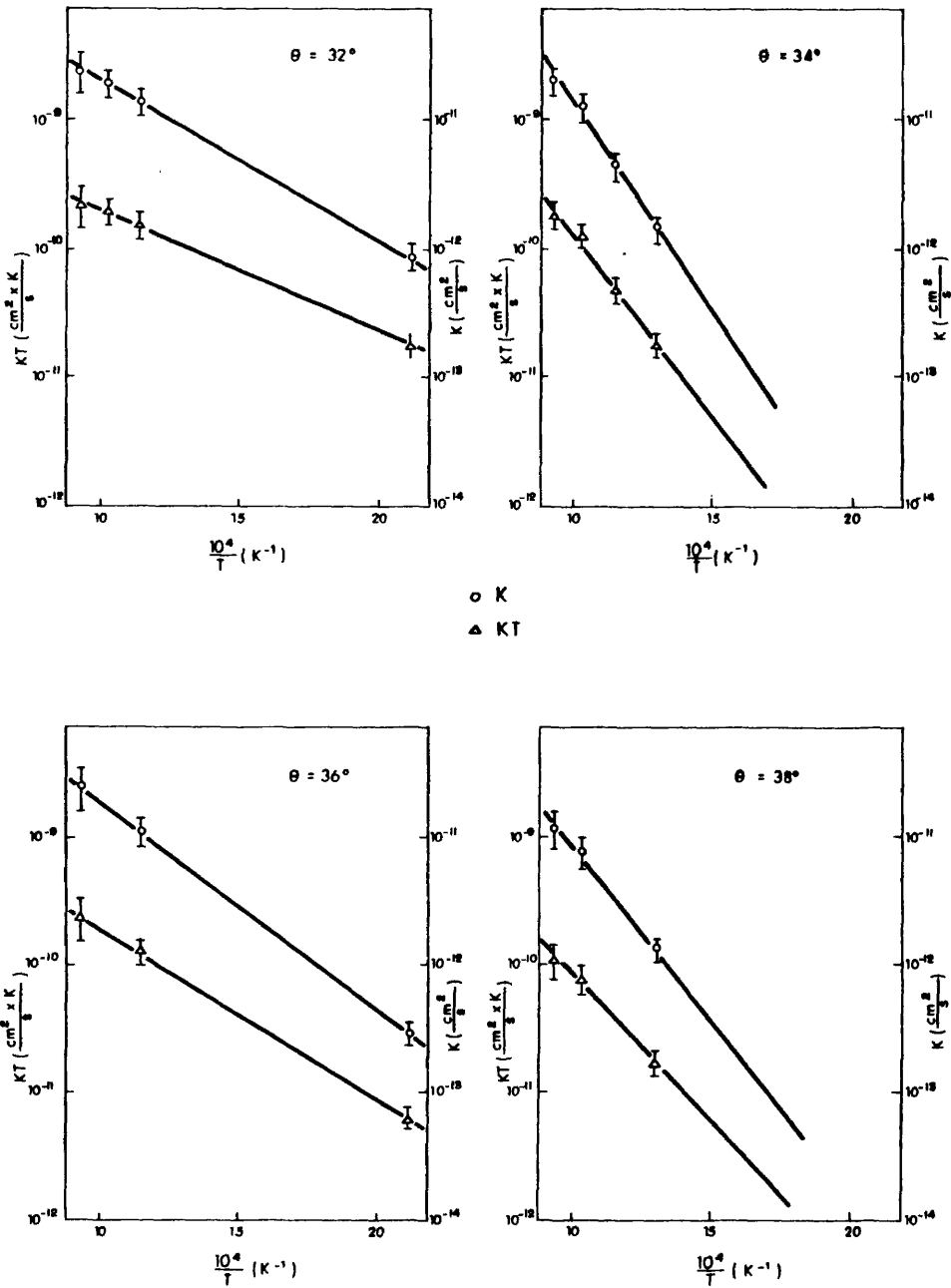
θ°	K ($\times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$)	v ($\times 10^{-8} \text{ cm/s}$)
2,5	8,24 \pm 21%	1,02 \pm 11%
7	43,55 \pm 25%	5,39 \pm 15%
8	77,98 \pm 26%	7,60 \pm 16%
9	48,40 \pm 21%	2,81 \pm 11%
12	87,72 \pm 27%	8,55 \pm 17%
18	>336,07	>23,67
20	288,06 \pm 31%	20,29 \pm 21%
24	108,81 \pm 33%	13,47 \pm 23%
27	116,96 \pm 29%	11,14 \pm 19%
30	140,36 \pm 31%	13,68 \pm 21%
32	213,83 \pm 36%	20,68 \pm 26%
34	179,51 \pm 25%	10,43 \pm 15%
36	233,93 \pm 37%	22,80 \pm 27%
38	108,81 \pm 32%	13,47 \pm 22%
43	140,36 \pm 30%	13,68 \pm 20%

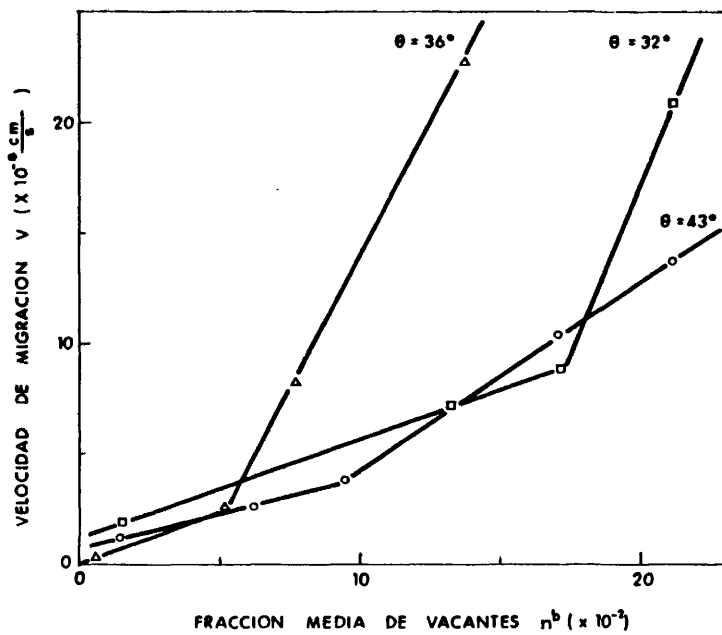
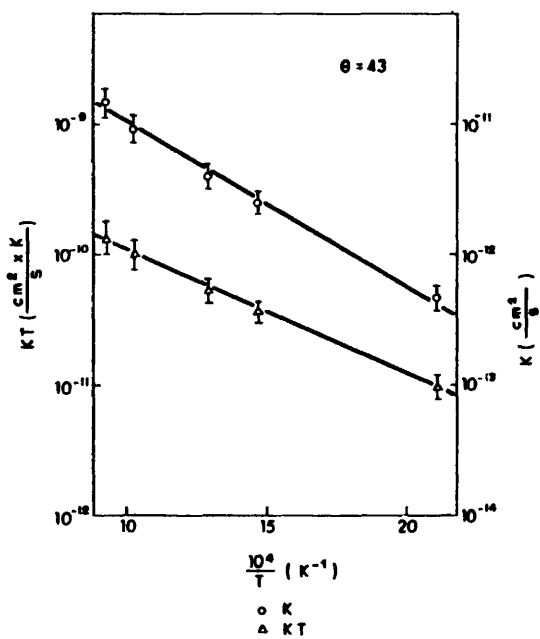


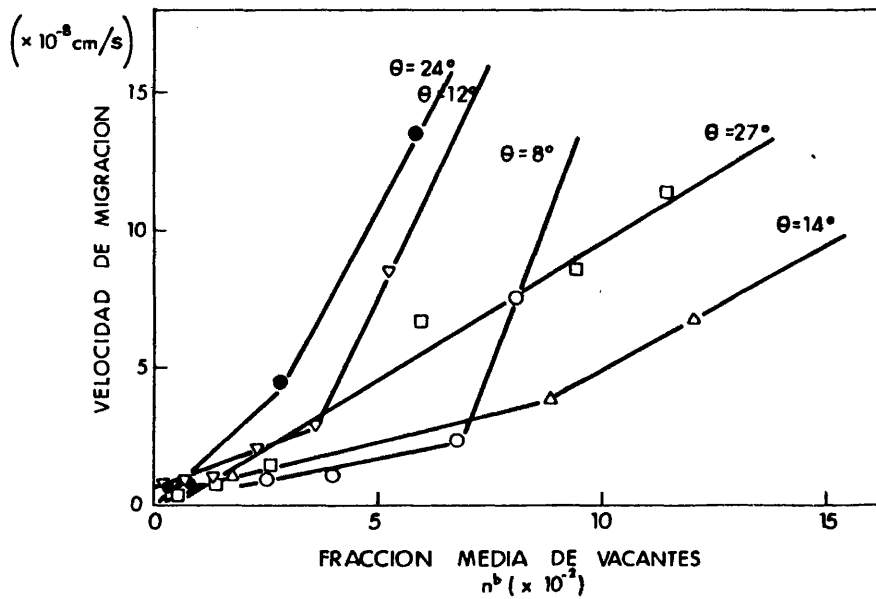
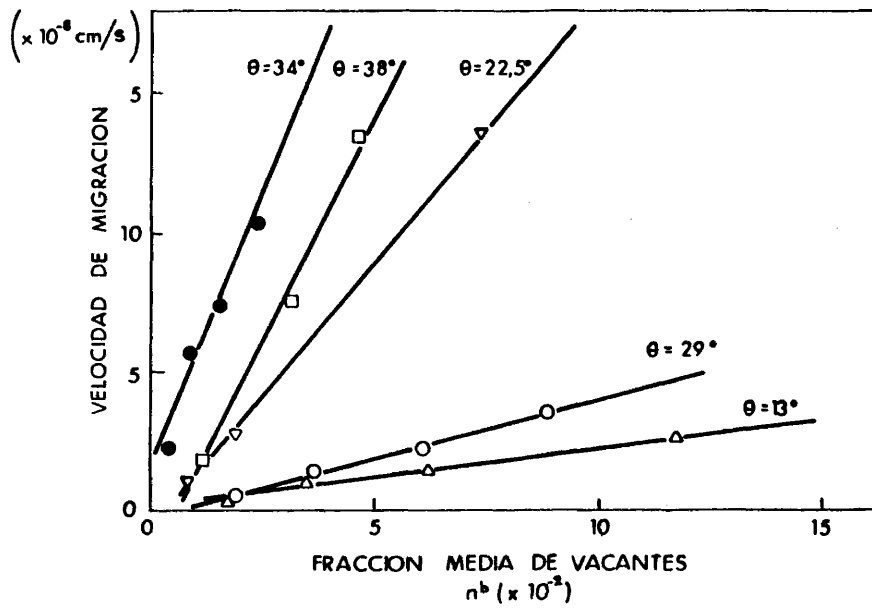


○ K
 △ KT









VI.6.- HISTOGRAMA DE FRECUENCIAS DE LAS FRONTERAS (001) DE ROTACION EN FUNCION DE SU ANGULO

Según el modelo de coincidencia, §1.4.a., es de esperar que cuanto mayor sea el número de átomos coincidentes en una frontera menor sea su energía y mayor la frecuencia con que se encuentra esa frontera. Además, dado un plano frontera, el número de átomos coincidentes es función del ángulo de la frontera. Con idea de obtener un histograma de frecuencia de las fronteras de rotación de las películas bicristalinas de plata utilizadas en nuestros experimentos en función de su ángulo de rotación, que nos mostraría los ángulos para los que la frontera tiene energía mínima, hemos medido el correspondiente ángulo mediante difracción electrónica con selección de área, con un error de $\pm 0,5^\circ$. Las medidas se realizaron sobre las placas obtenidas de los correspondientes diagramas de doble difracción, con la lente condensadora sobrefocada, de forma que los puntos del diagrama resultaban muy pequeños, facilitándose su medida.

Se estudiaron un total de 328 muestras bicristalinas, con su ángulo de rotación obtenido al azar, según la técnica descrita en §IV.1. El histograma obtenido se muestra en la Fig. VI.1, junto con la energía de las fronteras en función de su ángulo.

En primer lugar se observa una notoria discrepancia entre los ángulos de las supuestas fronteras de mínima energía del histograma y las predichas por el modelo de coincidencias [61], según el cual los ángulos de mayor densidad de coincidencias, (corresponden a menor parámetro Σ), y por tanto de menores energías son $36^\circ 52'$ ($\Sigma = 5$) y $22^\circ 35'$ ($\Sigma = 13$). En el histograma para estos ángulos se obtienen un mínimo y un máximo poco pronunciado, respectivamente. Sin embargo, el histograma muestra un máximo principal en 8° , siendo la coincidencia más próxima $8,47^\circ$ ($\Sigma = 85$). También otras coincidencias se muestran en Fig. VI.1, pero

se advierte claramente que no existe acuerdo satisfactorio entre el histograma y las predicciones del modelo CSL .

En cambio, si se compara con las energías obtenidas para estas fronteras, gráfica de γ en función de θ , Fig. VI.1, se observa que los ángulos de las fronteras de mínima energía coinciden precisamente con los predichos por el modelo CSL .

En consecuencia se ha de admitir que el histograma de frecuencias obtenido no muestra realmente los ángulos correspondientes a fronteras de mínima energía. Esto es explicable si se tiene en cuenta que inmediatamente después de prepararse la muestra, la frontera no se encuentra relajada sino sometida a tensiones diversas, introducidas por las técnicas de obtención y preparación. Por tanto el ángulo medido después de la preparación de la muestra, aunque éste resulte obtenido al azar por su preparación, no nos permite obtener el pretendido histograma ya que pueden existir grandes tensiones superficiales actuando sobre las películas de plata. Como prueba de lo anterior, se midieron los ángulos de las fronteras de una serie de muestras, inmediatamente después de su preparación y después de sufrir un envejecimiento a temperatura ambiente, en vacío (10^{-1} - 10^{-2} torr) . Se comprobó que en ciertos casos los ángulos medidos no eran los mismos sino que diferían notablemente en casi todos los casos.

VII. ESTRUCTURA DE DISLOCACIONES EN FRONTERAS (001) DE ROTACION EN PLATA.

VII.1.- INTRODUCCION.

Los actuales modelos estructurales de fronteras de grano, permiten describirlas formalmente como redes de dislocaciones tanto si son de pequeño ángulo [168] o de gran ángulo [61, 169-173]. En particular, las fronteras de gran ángulo pueden ser descritas, al igual que las de pequeño ángulo, por medio de una disposición de dislocaciones de la red, periódicamente espaciadas. El espaciado D , está dado por la conocida fórmula de Frank:

$$D = \frac{b}{2 \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}} \quad (\text{VII.1})$$

donde b es el módulo del vector de Burgers y θ el ángulo de la frontera [174]. En el caso de fronteras de inclinación pura en planos {001}, se tendrá una red de dislocaciones en arista, paralelas entre sí, mientras en el caso de fronteras (001) de rotación se encontrará una red ortogonal formada por dos familias de dislocaciones helicoidales de vectores de Burgers, $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2|$. Estas redes se denominan primarias y resultan ser, según el modelo generalizado de Bollmann [61] la intersección de las paredes de las celdas de la red-0 (0-Lattice)* con la frontera.

En general, el espaciado de la red primaria será muy pequeño en las fronteras de gran ángulo y los campos de deformación de las distintas dislocaciones se solaparán, no pudiéndose resolver la red por contraste de difracción a partir de cierto ángulo θ . No obstante Tan y col. [175]

(*) El concepto y teoría de la red-0, ha sido desarrollado por Bollmann [61] y consiste en una generalización del modelo y red de coincidencias.

han desarrollado una técnica de alta resolución que permite resolver la red-0 hasta valores límites de $D = 27 \text{ \AA}$ para $\theta = 25^\circ$, en el caso de fronteras (001) de rotación en Au.

No obstante, sin hacer uso de esta técnica de alta resolución, se ha observado mediante M.E.T. [62-66 y 176] que la estructura estable de las fronteras de gran ángulo cercanas a ángulos de coincidencia θ_c , (ángulos para los que el parámetro Σ toma los valores más bajos §1.4), consta de una red de dislocaciones inmersa en la frontera que compensa su desviación de la posición de coincidencia, la cual a su vez es una configuración de mínima energía para la frontera. Esta nueva red se denomina red secundaria o de desajuste y sus posibles vectores de Burgers vienen dados por la red-DSC* generada por la correspondiente frontera de coincidencia [61], y su espacio será:

$$D = \frac{b}{|\theta - \theta_c|}$$

En [64-66 y 170] se encuentran los vectores de Burgers y espaciados de las posibles redes secundarias correspondientes a una serie de fronteras de coincidencias en estructuras f.c.c. .

Ambas redes, primaria y secundaria son las que componen la estructura intrínseca de la frontera, es decir, los defectos correspondientes a su estructura de equilibrio. Junto con las dislocaciones intrínsecas se ha observado la presencia de dislocaciones extrínsecas (EGBD'S, §IV.3) [177-179], tanto en fronteras de inclinación como de rotación. Además se ha demostrado [177-179] que estas dislocaciones se introducen en la frontera como consecuencia

(*) La red DSC, descrita por Bollmann [61], no es más que la red de vectores de traslación que desplazan los átomos de la frontera a una configuración de mínima energía, generando así la red secundaria.

de la interacción de las dislocaciones de la red con la frontera, en el proceso termo-mecánico a que se somete la muestra durante su preparación, manipulación y tratamiento. Los vectores de Burgers de estas dislocaciones, igual que los correspondientes a las secundarias, vienen determinadas por la red-DSC |177-178|. En general toda dislocación en la frontera de grano (GBD), sea intrínseca o extrínseca, tiene como vector de Burgers uno de la correspondiente red-DSC tridimensional |60 y 61|. La reacción que describe la formación de las dislocaciones extrínsecas en la frontera, a partir de una dislocación de la red de vector \vec{b}_L , será:

$$\vec{b}_L = m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2 + p\vec{b}_3$$

donde m , n y p son números enteros, incluido 0, y \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 son los vectores base de la red-DSC.

Como complemento al estudio cinético de las fronteras (001) de rotación, se ha realizado mediante M.E.T. el estudio de la estructura de dislocaciones que presentan dichas fronteras contenidas en las láminas bicristalinas de plata, preparadas por la técnica ya descrita (§IV.1). La observación de las fronteras se ha hecho bajo incidencia normal del haz electrónico sobre las láminas, lo que permite el estudio de amplias zonas de fronteras, y después de haber sido tratada térmicamente la muestra en el interior del microscopio. El trabajo no ha sido sistemático dado que nuestro principal objetivo, el estudio cinético de las fronteras, lleva consigo su observación a altas temperaturas y su desaparición total o parcial, no siendo posible un estudio exhaustivo de las fronteras de gran movilidad, precisamente las que son de gran ángulo. No obstante nos permite asegurar la existencia de la red primaria de dislocaciones, que ha sido resuelta por M.E.T. convencional en fronteras de pequeño ángulo, y llegar a ciertas conclusiones relativas a la localización de las dislocaciones intrínsecas en la frontera, así como sobre la energía de ésta.

También se han observado dislocaciones extrínsecas en las fronteras y múltiples tipos de interacciones entre estas dislocaciones y la red primaria. La estructura de dislocaciones que finalmente resultan en estas fronteras, como consecuencia de estas interacciones, son tan variadas y complejas que su estudio por sí sólo son objeto de un trabajo más extenso que no incluimos en esta memoria.

VII.2.- DISLOCACIONES INTRINSECAS.

Se han observado redes ortogonales de dislocaciones intrínsecas en muestras que contenían fronteras (001) de rotación de ángulo pequeño, después del tratamiento térmico en el interior del microscopio. Las redes se formaban como consecuencia de la sinterización entre las películas monocristalinas que componen la muestra, bastando sólo algunos minutos para su formación. A temperaturas tan elevadas como 800°C, las redes se formaban y no desaparecían incluso después de permanecer más de 10 minutos a dicha temperatura. Esto se ha observado en fronteras de rotación de $\theta \leq 3^\circ$, lo cual es explicable dada la baja movilidad de estas fronteras.

Haciendo uso del criterio de visibilidad de dislocaciones, $\vec{g} \cdot \vec{b}$, y del análisis de trazas, hemos comprobado que las redes observadas en las fronteras de ángulos $0 < \theta \leq 5^\circ$, están compuestas por dos familias de dislocaciones helicoidales ortogonales contenidas en el plano (001) de la frontera y con vectores de Burgers $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$. Esto es precisamente lo que predice el modelo de dislocaciones para este tipo de fronteras [168].

Las micrográficas de Fig. VII.1 y siguientes, muestran estas redes primarias, observadas en una serie de fronteras de pequeño ángulo. En el pie de las figuras se indica el espaciado de la red y el ángulo correspondiente. El ángulo máximo para el que hemos observado la red prima-

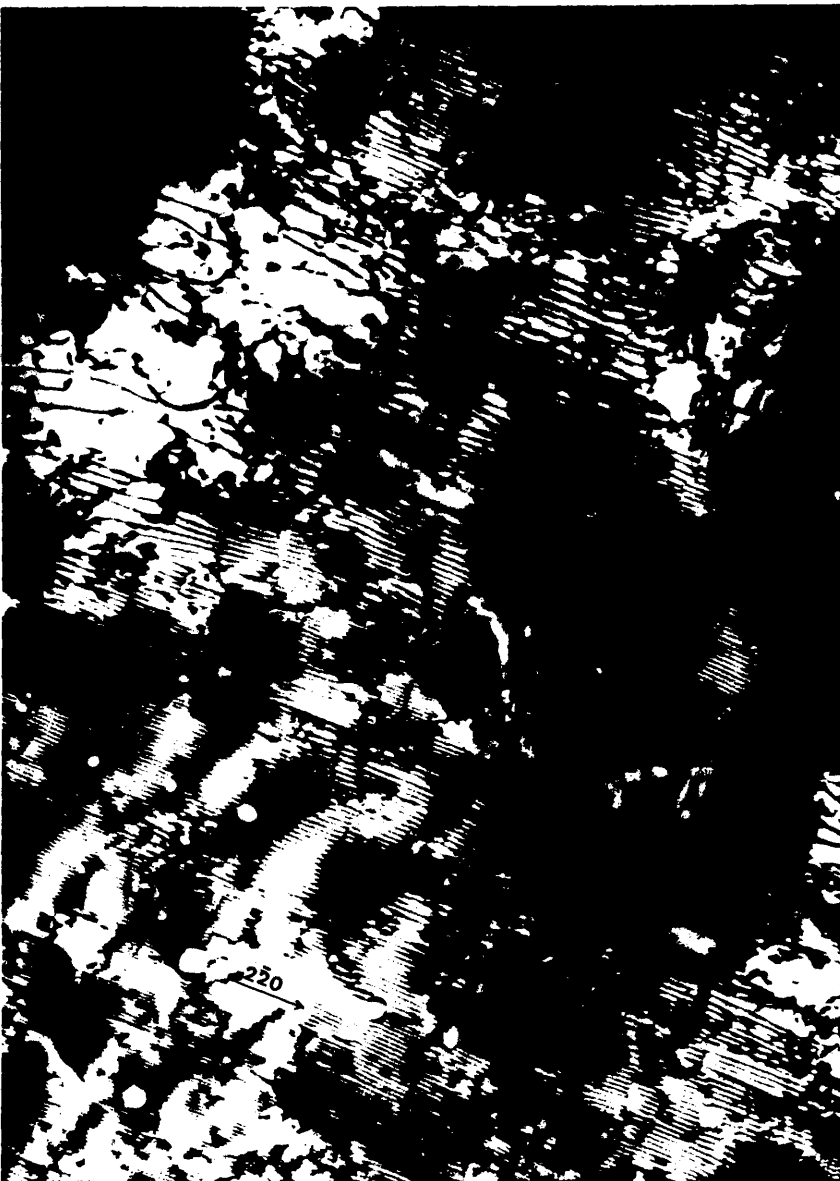


Fig. VII.1.a.- Micrograffa mostrando una de las familias de dislocaciones correspondiente a la frontera (001) de rotación con $\theta = 3^\circ$. La imagen está tomada en condiciones dinámicas con $g = (220)$, obsérvese el fuerte contraste de las dislocaciones situadas a lo largo de esta dirección. ($\times 73.000$).



Fig. VII.1.b.- Familia de dislocaciones normal a la muestra da en Fig. VII.1.a., en la misma frontera. La micrografía está tomada con $\vec{g} = (220)$. ($\times 72.500$):



Fig. VII.1.c.- La misma frontera mostrada en Fig. VII.1.a y Fig. VII.1.b con $g = (020)$. Bajo estas condiciones, las dos familias de dislocaciones helicoidales dan contraste. El espaciado de la red es $D = 110 \text{ \AA}$ en A. En B se tiene un *moiré* de espaciado 77 \AA correspondiente a $\theta = 13^\circ$.

Las tres micrografías de Fig. VII.1 corresponden a la misma muestra y fueron tomadas a temperatura ambiente, después de un tratamiento isoterma de 13 m a 800°C .

ría es $\theta = 5^\circ$, si bien se han observado las redes primarias en zonas de la frontera donde se ha producido una ligera variación en la desorientación inicial. Esta variación del ángulo de la frontera se ha comprobado mediante difracción electrónica con selección de área. Igualmente un bicristal con desorientación inicial, $\theta = 3^\circ$, después de un tratamiento de 13 minutos a 800°C , no presentaba su correspondiente red primaria de espaciado $D = 55 \text{ \AA}$, en toda la frontera sino sólo en ciertas zonas si bien éstas eran más extensas y uniformes y la red bastante perfecta, mientras que en otras zonas de la frontera aparecían redes primarias de iguales características pero con distintos espaciados que resultaban ser mayores y donde el ángulo de la frontera era menor que el inicial; véase las micrografías de Fig. VI.2 - Fig. VI.5, correspondientes a distintas zonas de la misma frontera original. Se observaron zonas con redes de distintos espaciados, entre 66 \AA y 254 \AA que corresponden a desorientaciones aproximadamente comprendidas entre $2,5^\circ$ y 1° . Los ángulos $\leq 1^\circ$ resultan difíciles de medir por difracción electrónica. Para una frontera de $\theta = 5^\circ$, también se ha observado este tipo de relajación en la frontera.

En las fronteras de ángulos $\theta \geq 8^\circ$ no se han observado las redes primarias, ni en las fronteras de gran ángulo cercanas a las orientaciones de mayor coincidencia atómica, θ_c igual a $36,9^\circ$, $22,6^\circ$ y $28,1^\circ$ para las que Σ es 5, 13 y 17 respectivamente, se han observado las correspondientes redes secundarias predichas por la teoría de Bollmann, a pesar de intentarlo en fronteras de ángulos θ muy cercanas a las de coincidencia θ_c , para las que los espaciados de las supuestas redes secundarias son mayores y por tanto de resolución más fácil. Tampoco se observó variación alguna en el ángulo de la frontera después del tratamiento. Se hicieron tres intentos con fronteras de $\theta = 29^\circ$, dos con $\theta = 36^\circ$, 38° , 35° , 22° y 24° , uno con $\theta = 37^\circ$, $37,5^\circ$, $22,5^\circ$ y $28,5^\circ$ y bastantes más con otros ángulos, tanto cercanos como lejanos a



Fig. VII.2.- Red primaria de dislocaciones en la frontera de rotación de un bicristal con $\theta = 3^\circ$, después de un tratamiento a 800°C . El espaciado de la red varía entre 55 \AA y 66 \AA . ($\times 119.000$).

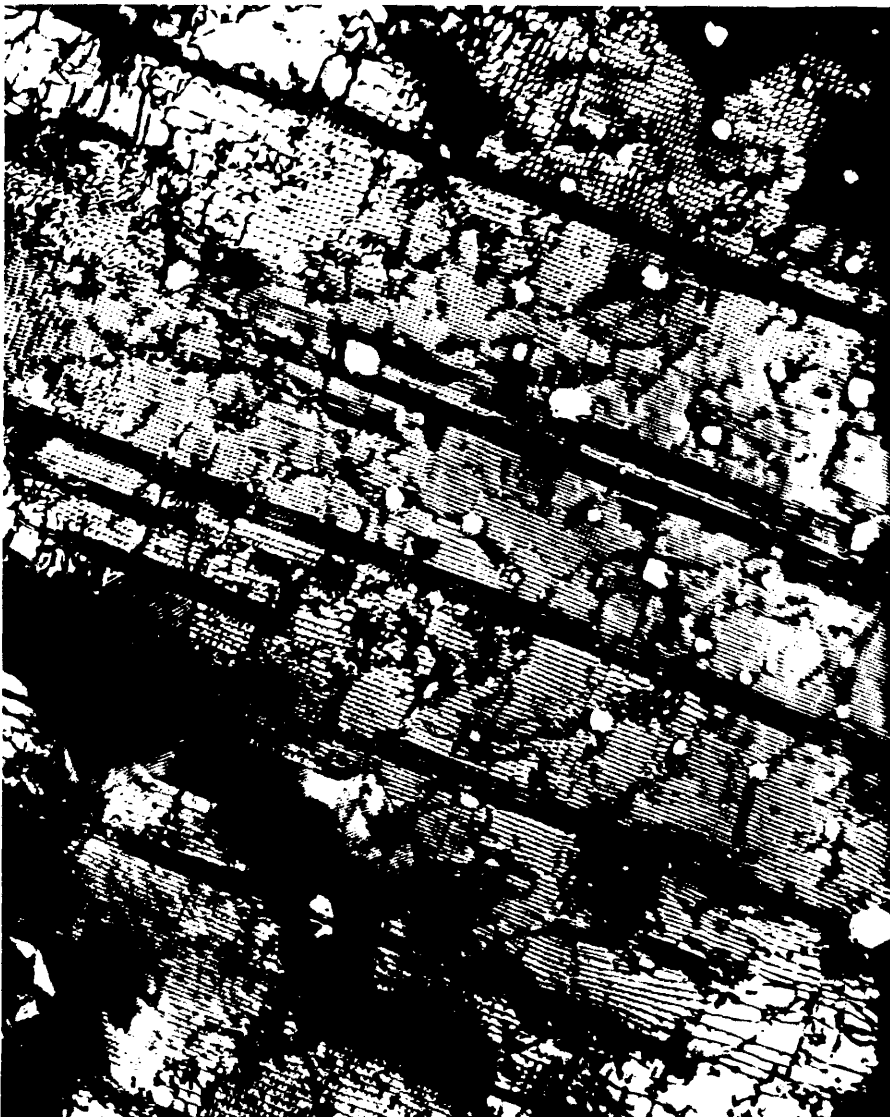


Fig. VII.3.- Redes de dislocaciones correspondientes a la frontera (001) de rotación del bicristal con desorientación inicial $\sim 2^\circ$, después del tratamiento térmico. En la micrografía se puede observar las variaciones locales de la desorientación θ , a través del espaciado de la red ($D \sim 110 \text{ \AA}$). El contraste en A corresponde a un interferencia *moiré* de 90 \AA de espaciado y $\theta = 1,3^\circ$. Obsérvese el desajuste producido por la interacción entre dislocaciones de la red y la red de dislocación, por ejemplo en B, y la transición de menor a mayor espaciado en C. ($\times 74.000$).



Fig. VII.4.- Micrografía mostrando la variación del ángulo de la frontera de rotación de un bicristal de $\theta = 1,5^\circ$ después del tratamiento térmico. Obsérvese el *moiré* de interferencia en las burbujas, por ejemplo en A, B y C. El espaciado de la red en D es 84 \AA . ($\times 132.000$).

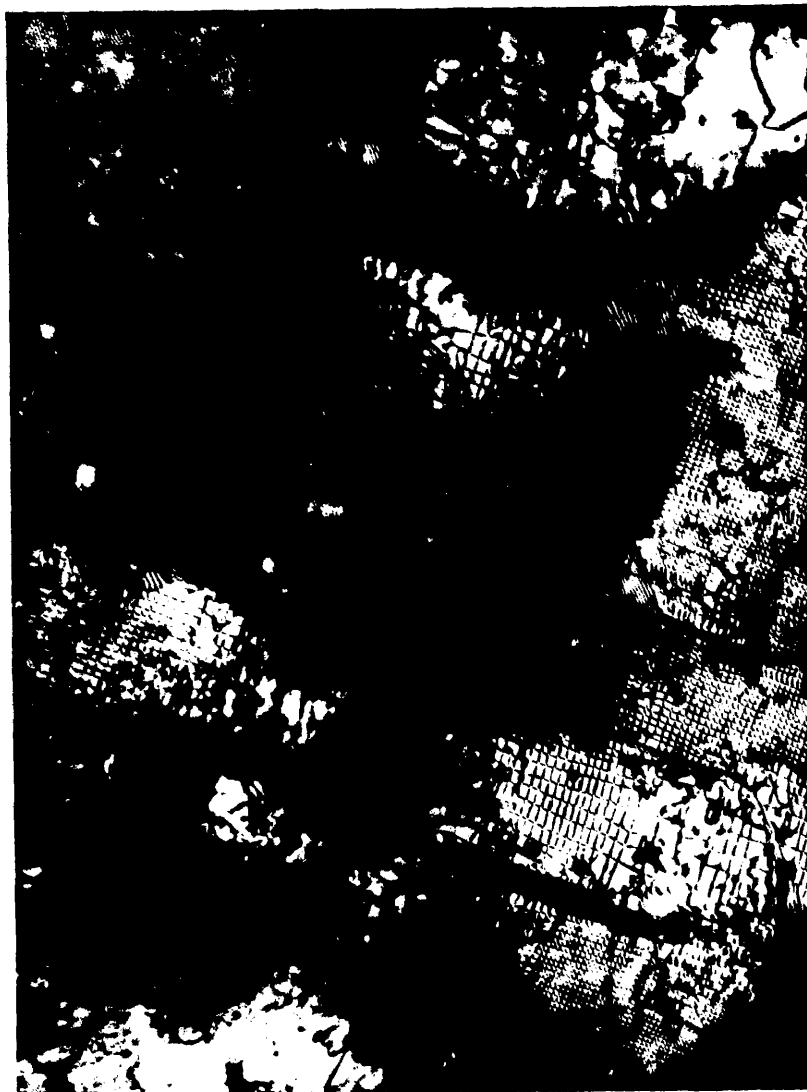


Fig. VII.5.- Redes de dislocaciones y *moirés* mostrando la variación local del ángulo de la frontera de rotación. Obsérvese la destrucción de la red regular en algunas regiones. El espaciado varía entre 130 y 160 Å . (x81.500).

los ángulos de coincidencia. Todos dieron resultados negativos al tratar de observar la supuesta red secundaria.

Durante el tratamiento de las muestras, se podía introducir accidentalmente en algunos casos, una componente de inclinación en las fronteras de rotación como consecuencia de algunos deslizamientos locales en la frontera. Esto permite explicar las redes intrínsecas que aparecen en algunas fronteras y no corresponden con su propia red primaria o secundaria. Estas redes, según mostramos en las micrografías de Fig. V.2 y Fig.VII.6, están formadas por dislocaciones en arista situadas en el plano de la frontera y dispuestas más o menos paralelas entre si a lo largo de una dirección media, que se supone es precisamente la dirección del eje de inclinación $\{66$ y $177\}$. El vector de Burgers de estas dislocaciones se predice según el modelo de Bollmann $\{61$ y $66\}$ y su espaciado D varía con el ángulo de inclinación, según la relación:

$$D = \frac{b}{|\Delta\alpha|}$$

donde b es el módulo del vector de Burgers y $\Delta\alpha$ es la pequeña inclinación sufrida alrededor de un eje situado en la frontera.

El ejemplo mostrado en Fig. VII.6, corresponde a una frontera (001) de rotación con $\theta = 36^\circ$, donde no se observaron la red primaria ni secundaria correspondiente pero en cambio sí se manifestaron unas componentes locales de inclinación en las zonas A, B y C, ver micrografía, por medio de las correspondientes redes de dislocaciones dispuestas paralelamente a lo largo una dirección media que coincide con su eje local de inclinación. A estas dislocaciones le corresponden un vector de Burgers $a\langle 100 \rangle$ y tienen carácter de dislocaciones en arista, como se ha podido comprobar mediante criterios de visibilidad.

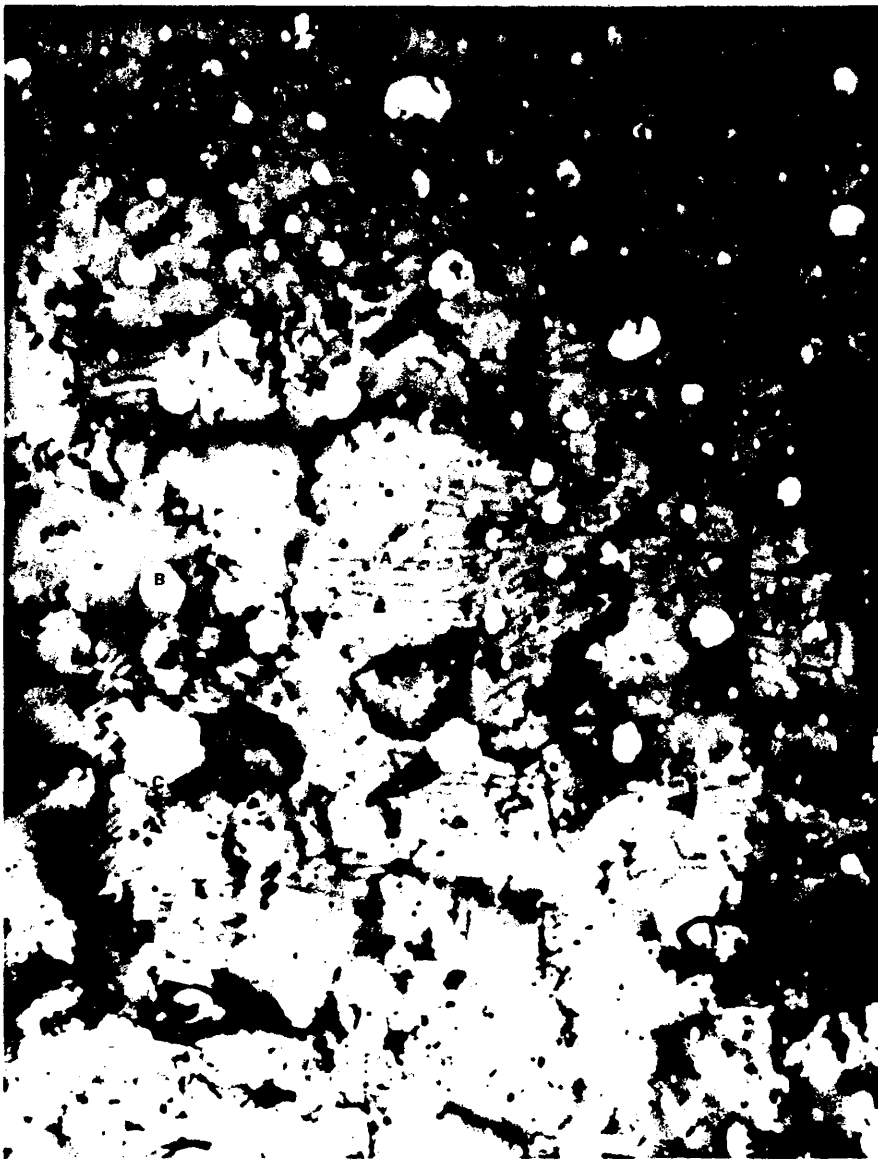


Fig. VII.6.- Dislocaciones en arista producidas en la frontera (001) de rotación de ángulo $\theta = 36^\circ$, por la introducción accidental de una componente de inclinación local en el ángulo de la frontera durante un tratamiento isoterma a 400°C . La dirección media de las dislocaciones, indican el eje de inclinación en sus respectivas zonas (A, B y C). ($\times 94.500$).

VII.3.- DISLOCACIONES EXTRINSECAS.

El estudio de la estructura de dislocaciones en fronteras (001) de rotación, en el intervalo $0 < \theta \leq 45^\circ$, mostró la existencia de dislocaciones extrínsecas en todos los casos. La identificación del carácter extrínseco de estas dislocaciones en la frontera se hizo por su contraste de difracción (§IV.3) y además gracias al hecho de que el campo de deformación asociado con este tipo de defectos es mayor que el asociado a las dislocaciones de la red intrínseca, micrografía de Fig. VII.7. En estas dislocaciones se observaba cierta preferencia por alinearse en las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$. Después del tratamiento térmico, mediante una técnica sencilla de medida de densidades de dislocaciones por intersección con trazas, hemos estimado la densidad de dislocaciones extrínsecas en las fronteras de rotación, obteniéndose densidades comprendidas entre 22×10^3 y $110 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. La gráfica de Fig. VII.8 muestra las densidades obtenidas en función del ángulo de la frontera. Los resultados parecen indicarnos que la densidad de dislocaciones extrínsecas en una frontera de grano está relacionada con la energía de la frontera, compárese las gráficas de Fig. VI.1 y Fig. VII.8. Se observa precisamente que las fronteras de mínima energía presentan menor densidad de dislocaciones extrínsecas, mientras que por el contrario las fronteras de energía mayor tienen tendencia a presentar densidad más elevada. Nuestros resultados están en buen acuerdo, tanto cualitativa como cuantitativamente, con las densidades de este tipo de defectos, en función del ángulo la frontera, obtenidas por Bernstein y Rath [180] en fronteras de una aleación de Fe.

Estos resultados nos permiten afirmar que la presencia de dislocaciones extrínsecas en la frontera, independientemente de su mecanismo de formación, va a depender de la energía de la frontera. Esta dependencia se explica por la influencia de la densidad de dislocaciones



Fig. VII.7.- Dislocaciones extrínsecas en una frontera (001) de rotación con $\theta = 5^\circ$, después de un tratamiento a 400°C . Obsérvese el contraste N-B-N característico de estas dislocaciones y su preferencia por las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$. ($\times 159.000$).

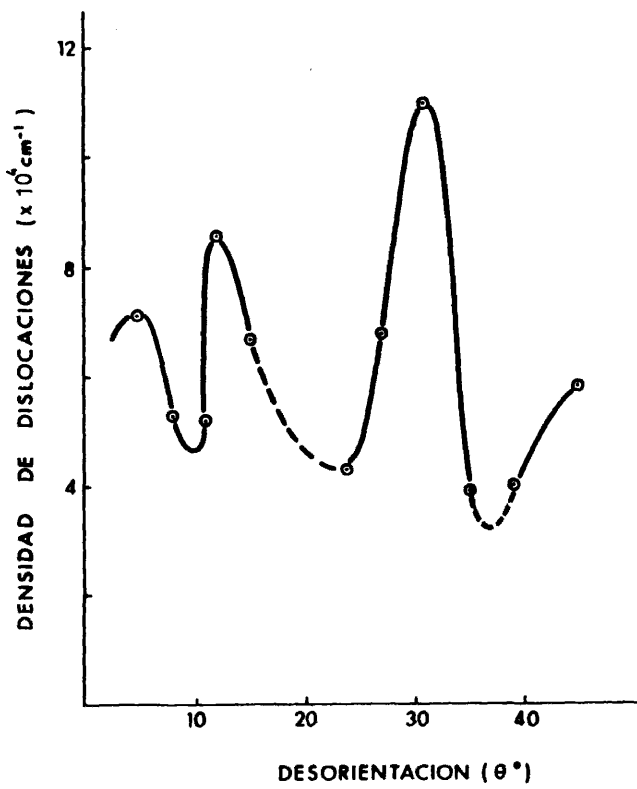


Fig. VII.8.- Densidad de dislocaciones en las fronteras de grano en función de su ángulo θ .

intrínsecas o lo que es igual, en caso de que éstas no existan, de la energía de la frontera en la interacción entre dislocaciones de la red cristalina y la frontera, lo que conduce a una mayor o menor disociación de estas dislocaciones en la frontera, y también por las características de la red de dislocaciones intrínsecas, que dependen precisamente del ángulo de la frontera y por tanto de su energía.

Las frecuentes irregularidades en el espaciado de la red primaria, así como las diferentes redes de distintos espaciados observadas en la frontera de un bicristal, son consecuencia de las interacciones de las dislocaciones intrínsecas de la frontera con las dislocaciones de la red cristalina. Esta interacción puede producir una variación en el espaciado de la red primaria, por aniquilación o introducción de nuevas dislocaciones en ésta, dependiendo del número de dislocaciones de la red cristalina que inciden sobre la frontera y la posterior interacción entre las mismas dislocaciones intrínsecas. Como consecuencia de ello es posible una nueva red uniforme de diferente espaciado y, por tanto, que se produzca una variación del ángulo de la frontera en esta región. Esto nos explica el aumento del espaciado de la red intrínseca y descenso local del ángulo de la frontera observado y que comentábamos en §VII.2. Téngase presente que la disminución del espaciado de la red en áreas de frontera, más o menos extensas a nivel microscópico, no es energéticamente favorable ya que ello implica un aumento de la energía de la frontera, aunque sí sería posible, al menos, localmente.

Por último, debemos señalar que algunas de las interacciones entre dislocaciones extrañas e intrínsecas que hemos observado más frecuentemente son precisamente las ya estudiadas por Schober y Balluffi [177] en fronteras (001) de rotación en Au, por tanto no las trataremos. Estas interacciones se caracterizan por producir un típico desajuste en la red intrínseca como los mostrados en las micrográficas de Fig. VII.2 - Fig. VII.5.

VII.4.- DISCUSION.

Según Tan y col. [175], el espaciado límite para el cual se observan las redes de dislocaciones en las fronteras (001) de rotación en Au, mediante contraste de deformación por difracción es de 30 a 40 Å, nosotros hemos resuelto nítidamente con un potencial acelerador de 100 KV, redes con espaciados de 50 a 60 Å, mientras espaciados menores se resolvían difícilmente. Cuando las observaciones se hacían a 200 KV estos valores se rebajaban apreciablemente. Si admitimos ~ 40 Å como límite de resolución de las redes secundarias en plata, tendremos unos posibles valores, en torno a los ángulos de coincidencias, para los que podríamos resolver por contraste de difracción la red secundaria. Un simple cálculo nos proporciona los siguientes intervalos: $36,9^\circ \pm 1,8^\circ$; $22,6^\circ \pm 1,1^\circ$ y $28^\circ \pm 1^\circ$, en las fronteras de $\Sigma = 5$, 13 y 17. Los intentos de hacer visibles las redes secundarias en estos intervalos, así como en otros más amplios, han dado resultados negativos a pesar de que las redes han sido predichas por la teoría de Bollmann y observadas claramente en algunos materiales muy semejantes a la plata y en fronteras del mismo tipo, es decir fronteras (001) de rotación, como en el caso de Au [64 y 181].

En principio, la ausencia de redes secundarias podría atribuirse a nuestra técnica de preparación, pues difiere notablemente de la empleada por Schober y Balluffi [64]. Ellos preparan las fronteras soldando las películas cuando están aún sobre el sustrato, al mismo tiempo que se mantienen ligeramente presionadas, mientras nosotros lo hacemos una vez dispuesta la muestra para su observación, es decir superpuestas las dos películas y depositadas sobre una rejilla de molibdeno, sin que presión apreciable actúe sobre ellas. Se puede argüir que las fronteras formadas por nuestra técnica no resulten muy planas ni uniformes y la soldadura sea incompleta debido a las arrugas que se forman en las películas al ser recogidas sobre la rejilla.

lla, lo que producirá la destrucción o no creación de la red de dislocaciones. Estos argumentos no son válidos porque la técnica ha sido eficaz para observación de las redes en fronteras de pequeño ángulo y además se ha comprobado que la soldadura es extensiva en toda la frontera y que puede seguir considerandose plana en regiones bastantes extensas. Como prueba véanse las micrograffas de redes que se muestran en este capítulo, obtenidas por esta técnica.

Ya que la red de dislocaciones en la frontera es observable por M.E.T. cuando no hay cancelación de largo alcance entre los campos de deformación de sus dislocaciones, para lo cual es necesario que sus perturbaciones sean suficientemente fuertes y espaciadas, es decir que su espaciado sea mayor que la anchura del núcleo de las dislocaciones, $D > \sigma$, en consecuencia la anchura de las dislocaciones será el factor que imponga el mínimo espaciado observable*. Por tanto si en nuestro caso las redes secundarias no son observables en las fronteras cercanas a los ángulos de coincidencias es porque la anchura de las dislocaciones que la componen es mayor que su posible espaciado, es decir que las dislocaciones no estan bastantes localizadas en las fronteras.

Recientemente Gleiter [182 y 183] ha calculado, a partir del modelo de Frank-Kontorova y de consideraciones energéticas, la anchura de las dislocaciones en las fronteras de grano. En nuestro caso, dislocaciones helicoidales en fronteras de rotación, la fórmula propuesta por Gleiter [183] se transformará en:

$$\frac{\sigma}{b} = \frac{\pi}{2} - \left\{ \frac{\pi^2}{4} - \frac{Gb}{\pi(dE)/(d\theta)} \right\}^{1/2} \cdot \frac{dE}{d\theta} \quad (VII.2)$$

(*) La anchura de la dislocación se define como la anchura del área sobre el plano de deslizamiento, donde el desplazamiento de los átomos es mayor que la mitad del desplazamiento de éstos en el centro de la perturbación.

donde $E(\theta)$ representa la energía de la frontera en función de su ángulo θ , G el módulo de cizalladura, b el módulo de vector de Burgers de las dislocaciones y ΔE la diferencia entre las energías de la frontera *casí-coincidencia* y la frontera de mínima energía próxima. De esta expresión se infiere que las dislocaciones tendrán sentido físico como perturbaciones localizadas en la frontera si se cumple:

$$\frac{dE}{d\theta} \geq \frac{4Gb}{\pi^3} = \left(\frac{dE}{d\theta}\right)_c \quad (\text{VII.3})$$

de lo contrario tendríamos anchuras imaginarias, perdiéndose el significado físico aunque geométricamente tenga sentido la dislocación.

Ahora bien, nosotros hemos medido la energía libre de estas fronteras en función de su ángulo $\gamma(\theta)$, obteniendo la curva mostrada en la gráfica de Fig. VI.1, luego si admitimos que la entropía de la frontera S , es prácticamente independiente del ángulo θ , se tendrá:

$$\frac{dE}{d\theta} \approx \frac{d\gamma}{d\theta}$$

con lo que la gráfica de $\gamma(\theta)$ nos permite averiguar si se cumple la condición (VII.3), necesaria para tener dislocaciones localizadas en las fronteras. $(d\gamma/d\theta)$ en las proximidades de los mínimos correspondientes a $36,9^\circ$, $22,6^\circ$ y $28,1^\circ$ es el valor de la pendiente de la recta tangente a la curva $\gamma(\theta)$ en dichos puntos, por tanto la condición es equivalente a que:

$$\text{arc tg}\left(\frac{d\gamma}{d\theta}\right) \geq \text{arc tg}\left(\frac{dE}{d\theta}\right)_c$$

La tabla VII.1 proporciona los valores para las cuatro fronteras de mayor densidad de coincidencias.

Tabla VII.1

Σ	θ°	\vec{b}	$\text{arc tg } \left(\frac{dE}{d\theta} \right)_c$
1	0	$a/2\langle 110 \rangle$	$89,95^\circ$
5	36,9	$a/10\langle 310 \rangle$	$89,90^\circ$
13	22,6	$a/26\langle 510 \rangle$	$89,84^\circ$
17	28,1	$a/34\langle 530 \rangle$	$89,81^\circ$

Si observamos la gráfica de Fig. VI.1, es evidente que en las proximidades de 0° , la pendiente de la curva puede ser suficientemente próxima a 90° para que cumpla la condición y por tanto tengan existencia física las dislocaciones intrínsecas de la frontera. Un simple cálculo, con la ecuación (VII.2) suponiendo $\frac{d\gamma}{d\theta} = \left(\frac{dE}{d\theta} \right)_c$ y $\Delta E \sim 200 \text{ erg.cm}^{-2}$, nos proporciona una anchura de $\sigma = 6b = 17 \text{ \AA}$, pero es de esperar que σ sea mayor ya que ΔE se ha tomado en exceso y además sólo se han observado redes hasta un espaciado de $\sim 40 \text{ \AA}$. En cambio, para fronteras cercanas a $36,9^\circ$, $22,6^\circ$ y $28,1^\circ$, la gráfica de $\gamma(\theta)$ nos muestra que

$$\text{arc tg } \left(\frac{d\gamma}{d\theta} \right) < 89,8^\circ$$

y por tanto tendremos las dislocaciones deslocalizadas, es decir, no observables en estas fronteras.

Por otra parte, Gleiter [182] basándose en el modelo de Frenkel-Kontorova ha demostrado que:

$$\frac{\sigma}{b} = \frac{\sqrt{5} Gb}{4 \left(\frac{dE}{d\theta} \right)}$$

lo que indudablemente nos permite admitir un aumento en la anchura de las dislocaciones en las fronteras, para el caso de la Ag, respecto de la correspondiente al Au, pues junto al hecho de que el módulo de cizalladura de la Ag sea ligeramente superior al del Au, $(G_{Ag}/G_{Au}) \approx 1,09$, se tendrá a que en las proximidades de $\theta = 0^\circ, 36,9^\circ, 22,6^\circ$ y $28,1^\circ$

$$\left(\frac{dE}{d\theta}\right)_{Au} > \left(\frac{dE}{d\theta}\right)_c \rightarrow \left(\frac{dE}{d\theta}\right)_{Au} > \left(\frac{dE}{d\theta}\right)_{Ag}$$

ya que las redes de dislocaciones en Au se observan en el intervalo $0 < \theta \leq 10^\circ$ y en torno a los ángulos $36,9^\circ$, $22,6^\circ$ y $28,1^\circ$, mientras que en Ag sólo se observan en fronteras de pequeño ángulo y en el intervalo $0 < \theta \leq 5^\circ$. En consecuencia, en Ag las dislocaciones en las fronteras de $0 < \theta \leq 5^\circ$ tendrán una anchura seguramente superior a la correspondiente en el caso de Au, $\sigma = 10 b = 29 \text{ \AA}$ según Pumphrey y Gleiter [184] han estimado, y que coincide con el espaciado mínimo observado por Tan y col. [175] en estas fronteras. En nuestro caso, sugerimos un $\sigma \approx 15 b = 43 \text{ \AA}$ que viene a ser el espaciado límite observado para las redes de dichas fronteras en Ag. Igualmente para las fronteras de ángulos próximos a $36,9^\circ$ deben esperarse anchuras de $\sigma > 40 b = 52 \text{ \AA}$, pues éste es el valor que Pumphrey y Gleiter [184] obtienen en Au. Además debe tenerse presente que el modelo de Gleiter no ha tenido en cuenta la interacción entre las dislocaciones intrínsecas de la red cuando su espaciado se aproxima al valor de la anchura de la dislocación, lo que indudablemente contribuye a un aumento de la anchura de las dislocaciones. Todo lo dicho nos viene a confirmar la imposibilidad de observar las redes secundarias en las fronteras de gran ángulo.

Lo expuesto anteriormente pone de manifiesto que en el caso de fronteras (001) de rotación en Ag:

- i) la creación de la red secundaria supone más energía que la necesaria para retener la frontera en su estructura de mínima energía.
- ii) las dislocaciones intrínsecas no están localizadas en las fronteras de gran ángulo.

Por último señalaremos la posibilidad de que lo afirmado en i) sea consecuencia de la libre relajación de la frontera que permite nuestra técnica de preparación de muestras, mientras que las técnicas de Schober y Balluffi [64] y Postnikov y col. [181] no lo permiten pues en estos casos tal vez sea menor la energía de deformación introducida por la red de dislocaciones secundarias que la necesaria para la relajación de la frontera a una posición de mínima energía por estar sometida la frontera a una restricción debida a los sustratos.

VIII. INTERACCION ENTRE DEFECTOS DE APILAMIENTO Y FRONTERAS DE INCLINACION.

VIII.1.- INTRODUCCION.

Matthews [185] ha demostrado que en películas epitaxiales de metales f.c.c. obtenidas por evaporación, se generan defectos de apilamiento durante su proceso de crecimiento como consecuencia de la interacción de los núcleos de condensación. En las películas epitaxiales de plata crecidas por evaporación que hemos utilizado para preparar las muestras bicristalinas, se ha comprobado la presencia de estos defectos de apilamiento, tanto aislados como plegados y extendidos sobre varios planos.

Se ha observado y estudiado por M.E.T., el comportamiento de los defectos de apilamiento bajo tratamiento térmico en bicristales de plata, preparados según la técnica descrita en §IV.1, que contenían una densidad de apilamiento considerable. En las muestras objeto de este estudio existían zonas donde se presentaban simultáneamente defectos de apilamiento en ambas películas. Estos defectos, contenidos necesariamente sobre planos {111}, están comprendidos entre la frontera de rotación del bicristal y la superficie externa de cristal correspondiente, que es un plano (001) en nuestras muestras. Las trazas de los defectos de apilamiento con el plano (001) se encuentran precisamente sobre direcciones $\langle 110 \rangle$, por lo que éstas nos definirán las direcciones cristalográficas sobre sus cristales matrices.

En el caso de la plata es bien conocido que los defectos de apilamiento tendrán carácter intrínseco ya que su energía es mucho menor que la del defecto de carácter extrínseco, 16 erg.cm^{-2} a temperatura ambiente según las recientes medidas de Saka y col. [186] frente a $972,5 \text{ erg.cm}^{-2}$ calculado por Devlin [187] para el defecto de ca-



Fig.VIII.1.-Defecto de apilamiento intrínseco con la dis
locación Shockley en su extremo inferior.
($\times 105.000$)

rácter extrínseco. Por tanto tendremos que los defectos de apilamiento en plata estarán comprendidos entre dos dislocaciones parciales móviles de vector de Burgers $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$, ésto es, entre dislocaciones Shockley $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$. La micrografía de Fig. VIII.1 muestra un defecto de apilamiento con la dislocación Shockley correspondiente en su extremo. Por otra parte, la traza del defecto de apilamiento con la frontera, como consecuencia de la sinterización durante el tratamiento, será una dislocación en la frontera de vector de Burgers $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$.

VIII.2.- OBSERVACIONES EXPERIMENTALES.

Se ha observado, durante el tratamiento térmico *in situ*, el proceso de crecimiento de núcleos monocristalinos y migración de fronteras de inclinación, ya descrito en el §V.1, en una serie de muestras que contenían cierto número de defectos de apilamiento en ambas películas, pudiéndose comprobar los siguientes hechos:

i) Aniquilación de los defectos de apilamiento, del cristal cuyo tamaño disminuye, al ser barridos por fronteras de inclinación en migración. En la Fig. VIII.2 se muestra esquemáticamente el fenómeno, mientras la micrografía de Fig. VIII.3 muestra la aniquilación de un defecto al ser barrido por la frontera $\langle 001 \rangle$ de inclinación en migración.

ii) Crecimiento de los defectos de apilamiento del cristal que aumenta de tamaño cuando una frontera de inclinación barre la porción del otro cristal adyacente al defecto de apilamiento, separado de éste por la frontera de rotación. Las micrográficas de Fig. VIII.4 y Fig. VIII.5, muestran el crecimiento de la porción de defecto correspondiente a la longitud de traza de éste sobre la frontera de rotación que ha sido barrida por la frontera de inclinación. La anchura del nuevo defecto coincide con el doble de la anchura

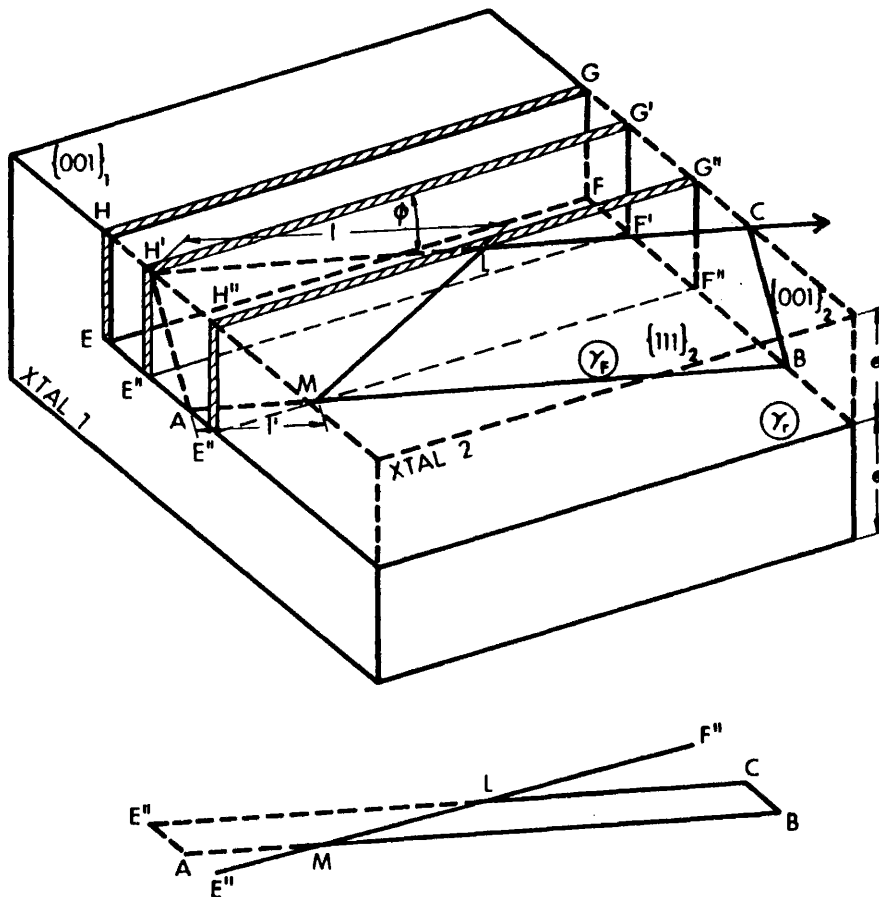


Fig. VIII.2.- Aniquilación de una porción de defecto de apilamiento AH'LM por migración de la frontera de inclinación EHGF. γ_F es el plano del defecto de apilamiento y γ_r el de la frontera de rotación. La figura inferior es la proyección del defecto de apilamiento sobre el plano $(001)_1$, donde E''F'' representa la traza de la frontera de inclinación sobre el plano $(001)_1$; esta figura esquemática corresponde precisamente con la imagen observada mediante M.E.T. bajo incidencia normal.



Fig. VIII.3.- Defectos de apilamientos, en A , B , C y D parcialmente aniquilados por la migración de la frontera de inclinación. La región central de la micrografía corresponde a un núcleo monocristalino en expansión. Bicristal tratado a 600°C con $\theta = 34^\circ$. ($\times 90.000$)

ra del defecto en una de las películas, indicándonos que el nuevo defecto se extiende entre las superficies externas de la muestra. En Fig. VIII.6 se muestra el fenómeno esquemáticamente; el defecto inicialmente se encuentra sobre un plano $\{111\}$ del cristal que crece, al barrer la frontera de inclinación parte de la traza de éste sobre la frontera de rotación se observa un crecimiento del defecto consistente en la extensión del defecto entre la superficie externa del cristal a lo largo del mismo plano $\{111\}$ inicial, mientras en la zona bicristalina el defecto sigue permaneciendo sobre el mismo plano $\{111\}$ y entre la frontera de rotación y la superficie correspondiente.

iii) El crecimiento o aniquilación de los defectos de apilamiento depende de la relación de orientación entre frontera y defecto. En caso de incidencia paralela, la frontera se detiene sobre el defecto creandose una frontera $\langle 001 \rangle$ de inclinación con un plano frontera $\{111\}$ en lugar de los planos típicos $\{110\}$ ó $\{100\}$. Además se ha podido observar que mientras más se aproxima la frontera a una orientación paralela o normal respecto al defecto de apilamiento, más lentamente pasa la frontera a través del defecto, es decir, más lentamente se aniquila o crece éste. Se observa incluso el anclaje de la frontera por defectos normales a la frontera.

iv) El movimiento de la frontera a través de los defectos en zona bicristalina es intermitente, es decir que no se observa una aniquilación o crecimiento contínuo del defecto de apilamiento. Esto junto con la variación de la velocidad respecto el ángulo comprendido entre la frontera y el defecto de apilamiento, no nos ha permitido determinar la velocidad de crecimiento o de aniquilación de los defectos de apilamiento.

v) Si en una de las películas aparece un cierto número n de defectos de apilamiento agrupados de forma

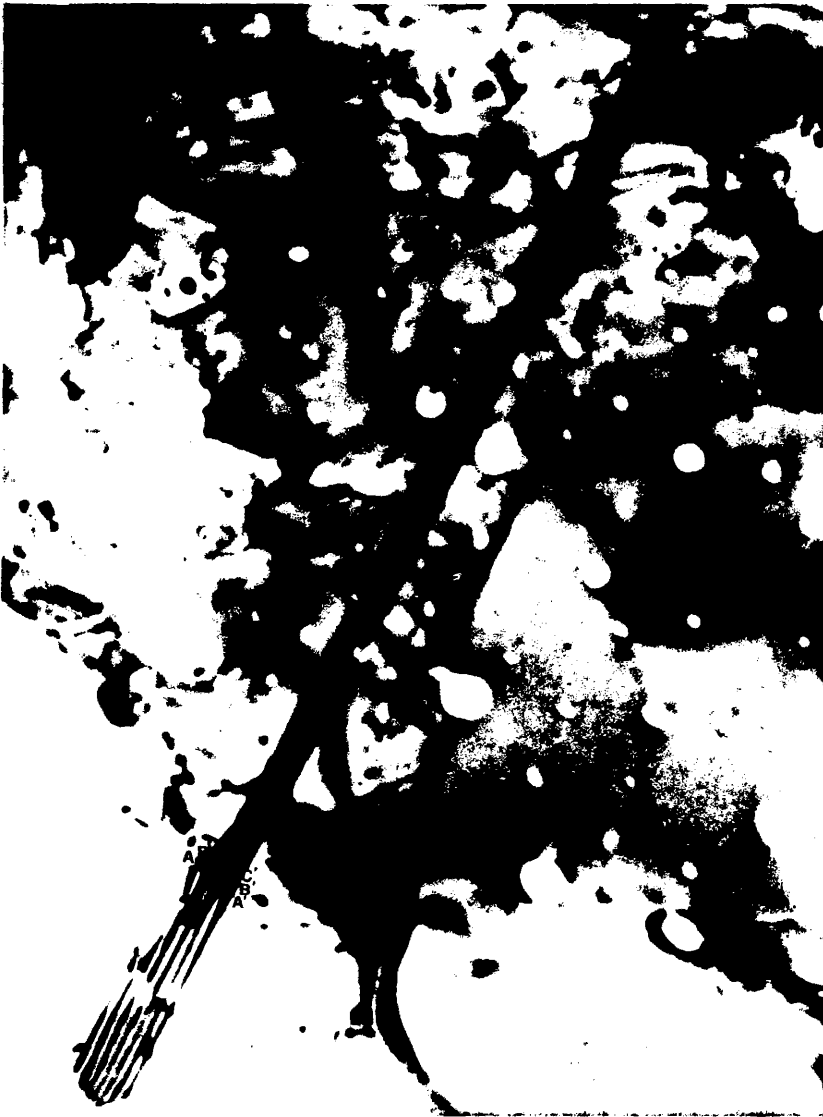


Fig. VIII.4.- Crecimiento de un defecto de apilamiento por interacción con una frontera $\langle 001 \rangle$ de inclinación en movimiento. Obsérvese los desplazamientos de las franjas de igual espesor en A-A', B-B' y C-C'. Ver el esquema en Fig. VIII.6. Bicristal tratado a 300°C con $\theta = 11^{\circ}$. ($\times 94.000$)



Fig. VIII.5.- Crecimiento de un defecto de apilamiento por interacción con una frontera $\langle 001 \rangle$ de inclinación durante su migración. Bicristal tratado a 300°C con $\theta = 14^{\circ}$. ($\times 88.000$)

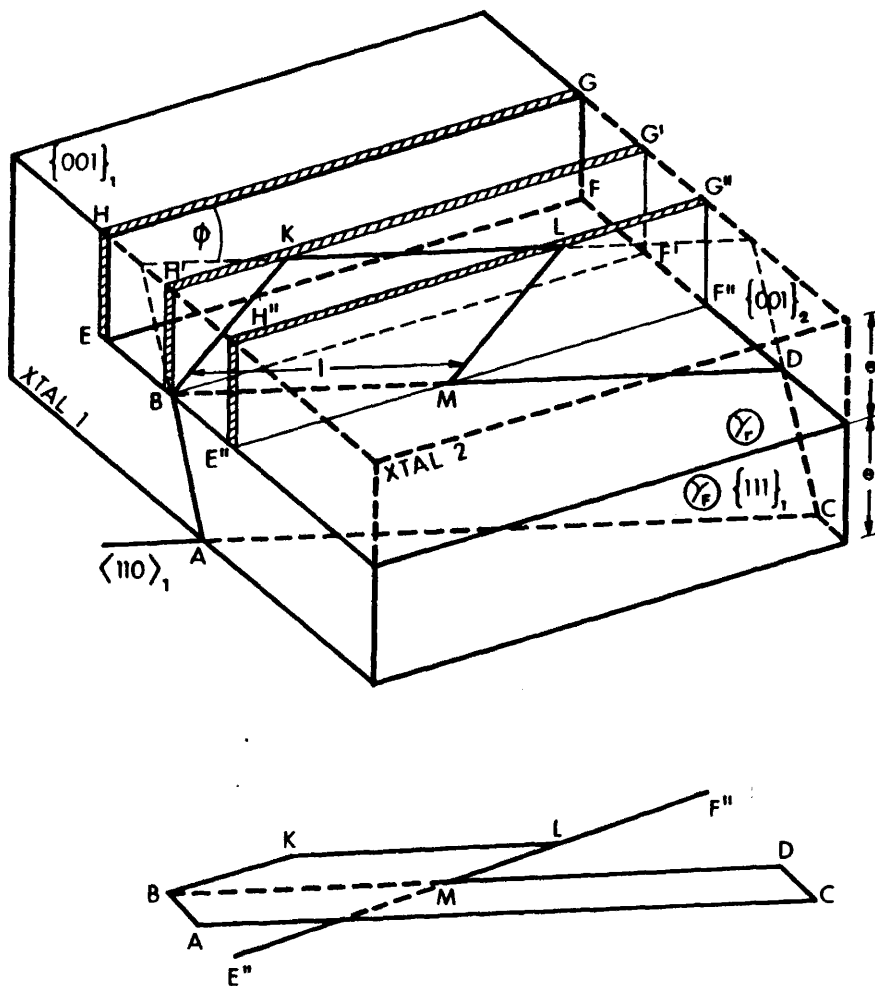


Fig. VIII.6.- Crecimiento de una porción de defecto de apilamiento como consecuencia de su interacción con una frontera de inclinación en movimiento. El plano γ_F representa el defecto de apilamiento ABDC contenido en el cristal 1 antes de que la frontera EHGf interaccione con él. BKLM es la porción de plano $\{111\}$ sobre la que se extiende el defecto de apilamiento al barrer la frontera la longitud l de traza. La figura inferior es la proyección del defecto sobre el plano (001) y la representación esquemática de la imagen del fenómeno según se observa mediante M.E.T. (Compárese con la micrografía de Fig. VIII.4).

Fig. VIII.7.- Micrograffas tomadas a intervalos de tiempo muy cortos ($\sim 15s$), mostrando la aniquilación de micromaclas y crecimiento de un defecto de apilamiento durante la migración de una frontera $\langle 001 \rangle$ de inclinación. Bicristal a $300^{\circ}C$ con $\theta = 22,5^{\circ}$. Las micrograffas están tomadas a $300^{\circ}C$.

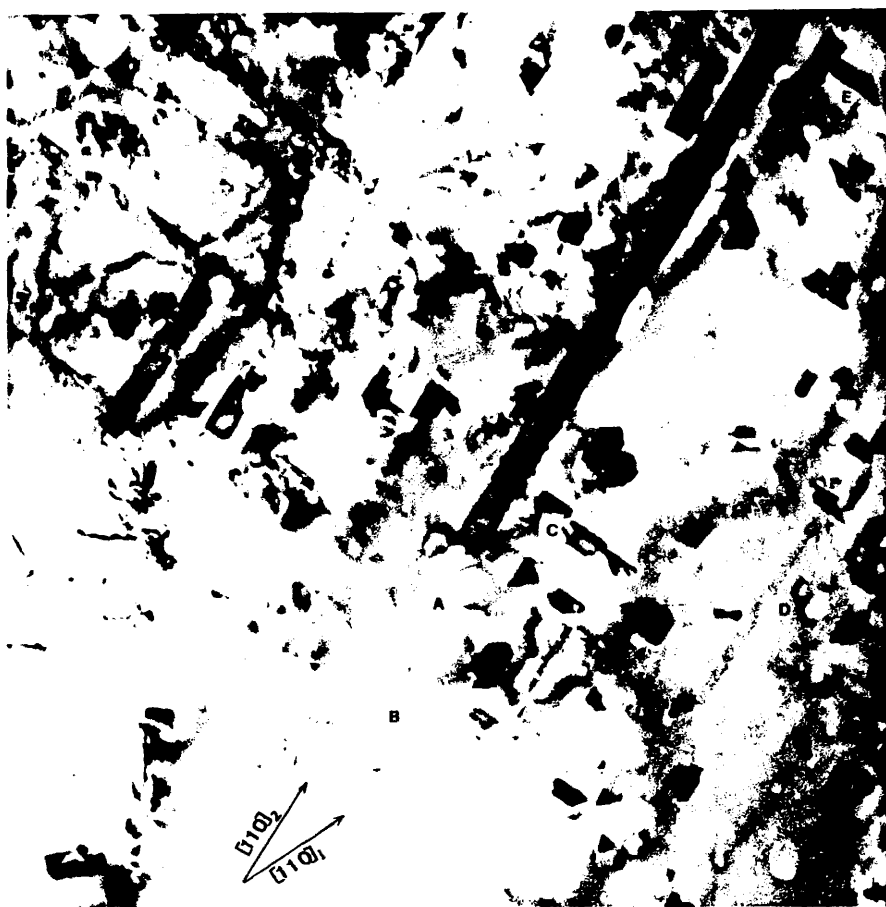


Fig. VIII.7.a.- Obsérvese el defecto de apilamiento A , prácticamente fuera de contraste, en la región monocristalina y su prolongación en la zona bicristalina B , igualmente fuera de contraste. La frontera de inclinación separa la región libre de micromarcas de la región con gran contenido de defectos. (x71.000)

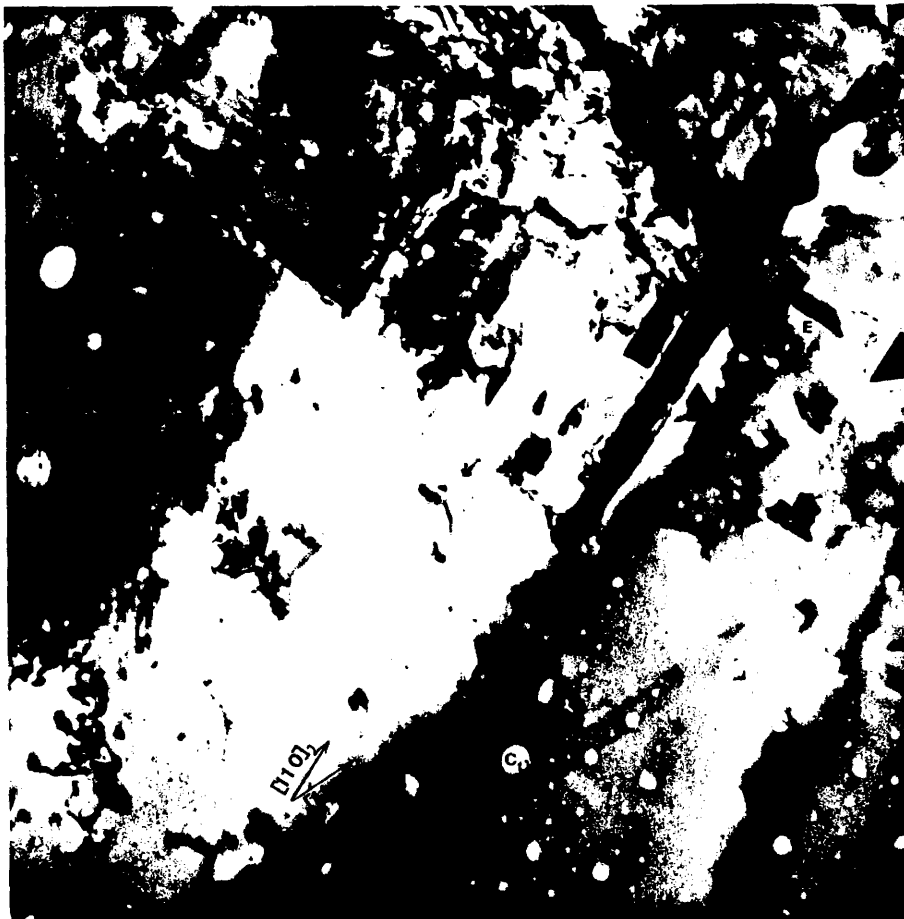


Fig. VIII.7.b.- Se aprecia el crecimiento del defecto A y la desaparición de micromaclas y del defecto D , en la zona que es barrida por la frontera. Obsérvese la región que rodea a la burbuja C en las micrografías. También se ve que la estructura de burbujas no se altera por el paso de la frontera. (x71.000)

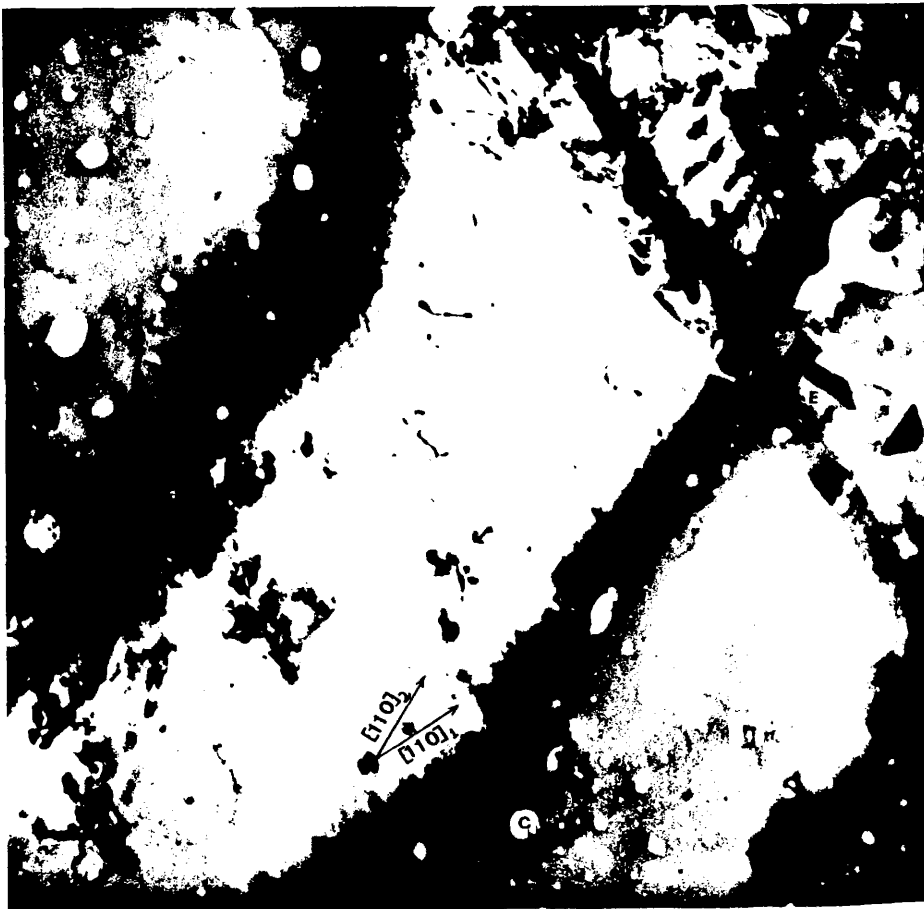


Fig. VIII.7.c.- Observar que los defectos que están a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle_2$ son precisamente los que se aniquilan por el paso de la frontera, mientras que el defecto que está a lo largo de la dirección $[110]_1$, y por tanto contenido en el cristal que crece, se propaga a la nueva región incorporada al cristal. ($\times 71,000$)

tal que las imágenes de sus trazas sobre el plano (001) se superponen, lo que equivale a una delgada macla compuesta por $n-1$ planos $\{111\}$ |189|, o bien existen micromaclas, estos defectos crecen o se aniquilan por las fronteras de inclinación de forma aparentemente análoga a la antes descritas. Estos agrupamientos de defectos, realmente maclas delgadas, se distinguen porque su imagen presenta el contraste característico de franjas de igual espesor si la anchura de la macla es lo bastante ancha, aproximadamente del orden de la distancia de extinción, salvo en casos especiales en que el contraste es nulo |190|. Además la anchura de su traza sobre el plano (001) de observación nos permite distinguirlos de los defectos de apilamiento aislados ya que es más ancha que la del defecto aislado, dependiendo del número de defectos que la componen.

Las micrograffas de Fig. VIII.7 muestran una secuencia en la que se pone de manifiesto la aniquilación de maclas delgadas y micromaclas, y el crecimiento de un defecto y una macla que no presenta el contraste de franjas de igual espesor, durante la migración de una frontera de inclinación a través de una porción bicristalina.

vi) Por último, se ha observado en ciertos casos la formación de maclas normales a la frontera en el cristal que crece.

VIII.3.- DISCUSION.

Ya que el proceso de crecimiento de un defecto de apilamiento, a presión y temperatura constante, es irreversible desde el punto de vista termodinámico, se ha de cumplir que:

$$\Delta G < 0$$

siendo ΔG la variación de energía libre durante el proceso.

A partir del esquema de Fig. VIII.6 se puede establecer, para el proceso de crecimiento del defecto de apilamiento por interacción con una frontera de inclinación en movimiento, la siguiente ecuación:

$$\Gamma_t l + \gamma_r \Delta S_r - \gamma_F \Delta S_F = p \Delta V > 0 \quad (\text{VIII.1})$$

siendo l la longitud de traza de defecto barrida por la frontera, e el espesor de las películas, p la fuerza motriz del proceso, ΔV el volumen del cristal barrido por la frontera, γ_r y γ_F la energía de la frontera de rotación y del defecto de apilamiento, Γ_t la energía de la dislocación formada por la traza del defecto sobre la frontera de rotación, ΔS_r el área de frontera de rotación aniquilada y ΔS_F el área de defecto de apilamiento creado. Estas áreas serán:

$$\Delta S_r = \frac{l^2}{2} \sin 2\phi \quad \text{y} \quad \Delta S_F = \frac{l \cdot e}{\cos(35,26^\circ)}$$

donde ϕ es el ángulo que forma la frontera y el defecto de apilamiento, y $35,26^\circ$ el ángulo entre el plano del defecto y el (001).

De la ecuación (VIII.1) se obtiene que la condición para que crezca el defecto de apilamiento es:

$$l \sin 2\phi > \frac{2}{\gamma_r} \left(\gamma_F \frac{e}{\cos 35,26^\circ} - \Gamma_t \right) \quad (\text{VIII.2})$$

siendo

$$0 \leq 2\phi \leq \pi$$

La energía de una dislocación (erg.cm^{-1}) viene dada en general, por: [191]

$$\Gamma = \frac{Gb^2}{2} \left(\cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{1-\nu} \right) \quad (\text{VIII.3})$$

donde G es el módulo de cizalladura, b el módulo del

vector de Burgers, α el ángulo que forma dicho vector con la línea de la dislocación y ν el coeficiente de Poisson. La energía de la dislocación sobre la traza del defecto en la frontera de rotación, con vector de Burgers $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$, vendrá dada por (VIII.3), donde α puede tomar los valores:

$$\alpha = \arccos\left(\pm \frac{n}{2\sqrt{3}}\right), \quad n = 0, 1, 2 \text{ y } 3$$

En plata, $G = 30,3 \times 10^{10}$ dinas.cm⁻² a temperatura ambiente y $\nu = 0,367$, mientras de [186] se pueden obtener los valores de γ_F y G a distintas temperaturas, siendo de 16 y 11 erg.cm⁻² la energía del defecto de apilamiento a temperatura ambiente y a 500°C respectivamente. El valor de Γ_t dependerá del ángulo α y de la temperatura, pero en todos los casos serán muy próximos, según puede deducirse de los datos numéricos siguientes:

	α	Temperatura ambiente	500°C
Γ_t (erg.cm ⁻¹)	30° y 150°	$4,81 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-5}$
	73,22° y 106,78°	$6,47 \times 10^{-5}$	$5,11 \times 10^{-5}$
	90°	$6,64 \times 10^{-5}$	$5,25 \times 10^{-5}$
	54,74° y 125,26°	$8,63 \times 10^{-5}$	$6,82 \times 10^{-5}$

En muestras de espesores del orden de $2 \times 800 \text{ \AA}$ y si se toma 200 erg.cm^{-2} como valor medio de las energías de las fronteras de rotación, la condición (VIII.2) para los distintos ángulos α sería:

	α	Temperatura ambiente	500°C
$l \sin^2 \phi >$ (\AA)	30° y 150°	108,1	69,4
	73,22° y 106,78°	91,5	56,3
	90°	89,8	54,9
	54,74° y 125,26°	69,9	39,2

Es evidente que para muestras cuyas películas tengan espesores:

$$e > \frac{\Gamma_t}{\gamma_F} \cos(35,26^\circ)$$

resulta

$$\frac{\gamma_F e}{\cos(35,26^\circ)} - \Gamma_t > 0$$

y por tanto la condición (VIII.2) no se cumple para $\phi = 0$ ó $\frac{\pi}{2}$ es decir, que en muestras cuyas películas sobrepasan un cierto espesor umbral, las fronteras de inclinación que inciden normalmente o paralelamente sobre el defecto de apilamiento no inducen su crecimiento sino que se detienen al incidir con el defecto. Para muestras con espesores menores que este espesor umbral, las fronteras de inclinación no deben detenerse al incidir sobre los defectos con $\phi = 0$ ó $\frac{\pi}{2}$. La siguiente tabla proporciona los valores umbrales a temperatura ambiente y a 500°C

	α	Temperatura ambiente	500°C
espesor umbral	30° y 150°	250	280
(Å)	73,22° y 106,78°	330	380
$e_u = \frac{t}{\gamma_F} \cos 35,26^\circ$	90°	340	390
	54,74° y 125,26°	440	510

Por otra parte, la misma condición (VIII.2) impone el movimiento intermitente observado durante la migración para una frontera en movimiento incidiendo sobre un defecto de apilamiento bajo un ángulo ϕ dado, pues existe una longitud mínima de traza de defecto a barrer por la frontera para que el proceso sea posible, no siendo energéticamente posible para una longitud menor. Además para $\phi = 45^\circ$, se tendrá la menor longitud umbral y por tanto para este ángulo la frontera sufre menor constricción por parte del defecto, es decir, es mínima la interacción.

En caso de aniquilación del defecto, de Fig. VIII.2 se obtiene la condición de aniquilación:

$$\gamma_F \frac{1+l'}{2} \cdot \frac{e}{\cos(35,26^\circ)} + \frac{\gamma_r l^2 \sin 2\phi}{2} - \Gamma_d \frac{e}{\cos(35,26^\circ)} = p\Delta V > 0$$

donde Γ_d sería la energía de la dislocación Schockley a lo largo de la traza del defecto de apilamiento con la frontera de inclinación que lo barre; esta traza está a lo largo de direcciones $\langle 112 \rangle$ en el caso de que la frontera sea un plano $\{110\}$ que es precisamente el más probable, así que α será:

$$\alpha = \arccos \left(\pm \frac{n}{6} \right) \quad n = 0, 1, \dots, 6$$

Si se tiene presente que $l' < 1$, la condición de aniquilación se transforma en:

$$l^2 \sin 2\phi \geq \frac{2e}{\gamma_r \cos(35,26^\circ)} \cdot (\Gamma_d - \gamma_F l) \quad (\text{VIII.4})$$

De esta expresión se tiene que para $0 \leq 2\phi \leq \pi$ habrá aniquilación del defecto si su longitud aniquilada es:

$$l \geq \frac{\Gamma_d}{\gamma_F}$$

mientras que para $l < \frac{\Gamma_d}{\gamma_F}$ no habrá aniquilación si $\phi = 0$ ó $\frac{\pi}{2}$, es decir, en caso de que la frontera incida paralela o normalmente al defecto.

Ahora bien, si el mecanismo de aniquilación de defecto es por deslizamiento de la parcial Shockly, según proponemos en §VIII.4, se tendrá necesariamente que su vector de Burgers debe estar contenido en el plano $\{111\}$ del defecto, el cual a su vez contiene la dislocación en sus posibles direcciones $\langle 112 \rangle$ y por tanto α sólo podrá valer 0° , 60° , 120° y 180° . En consecuencia los valores de Γ_d , y de $l_m = \frac{\Gamma_d}{\gamma_F}$ a temperatura ambiente y a 500°C para la condición (VIII.4) son:

	α	Temperatura ambiente	500°C
Γ_d ($\times 10^{-5}$ erg.cm $^{-1}$)	0° y 180°	4,20	3,22
	60° y 120°	6,03	4,76
$l_m = \Gamma_d' / \gamma_F$ (Å)	0° y 180°	263	208
	60° y 120°	377	298

Al igual que (VIII.2), la condición (VIII.4) impone el movimiento intermitente observado cuando la frontera de inclinación migra aniquilando un defecto de apilamiento, pues para un cierto espesor e y un ángulo de incidencia ϕ , hay unas longitudes de defectos a barrer por la frontera para las que se cumple la condición.

Por último, podemos señalar que para el caso de crecimiento o aniquilación de maclas, se obtendrán condiciones análogas.

VIII.4.- MECANISMO DE CRECIMIENTO Y ANIQUILACION DE DEFECTOS DE APILAMIENTO Y MICROMACLAS.

Han sido propuestos diversos mecanismos de formación y aniquilación de defectos de apilamiento por deslizamiento, y de nucleación y crecimiento por condensación de vacantes en metales y aleaciones [192 y 193] así como en semiconductores [194]. Igualmente se han propuesto muchos mecanismos posibles para nucleación y crecimiento de maclas [193 y 195]. Cada uno de estos mecanismos responden a ciertos sistemas y casos particulares del fenómeno de formación y aniquilación pero no tenemos noticias de que se haya tratado de explicar el crecimiento o aniquilación de estos defectos en situaciones análogas a la nuestra. Es decir, explicar el crecimiento y aniquilación de defectos de apilamiento y micromaclas de crecimiento, éste es de defectos formados durante el crecimiento de la película y no por deformación mecánica, en muestras bicristalinas compuestas por dos películas epitaxiales separadas por una frontera

de rotación.

En base a las observaciones experimentales descritas, pretendemos proponer un mecanismo que nos explique el fenómeno de crecimiento y aniquilación de estos defectos por interacción con una frontera de inclinación en movimiento y aniquilación de la frontera de rotación. Es evidente en nuestro caso, que debemos abandonar los mecanismos propuestos para explicar el crecimiento y aniquilación de estos defectos por deformación mecánica como son algunos de los mecanismos que se proponen en [192 y 195], tanto para defectos de apilamiento como para maclas, pues así lo muestran nuestras observaciones experimentales y también lo han demostrado Dash y Brown [196] en el caso de maclas de recocado generadas por fronteras en migración.

Sugerimos dos posibles mecanismos para el crecimiento o propagación del defecto en nuestro caso, según se desprende de las observaciones. El primero consistiría en la creación de una dislocación Shockley por emisión, iniciada en el punto de corte de la dislocación parcial del defecto ya existente y la traza de la frontera de inclinación con la frontera de rotación, es decir en el punto B de Fig. VIII.8, y su posterior propagación a lo largo de la traza del plano $\{111\}_1$ del defecto con la frontera en movimiento, es decir a lo largo de la línea \overline{BK} (Fig. VIII.8). Es obvio que la dislocación creada será una parcial Shockley, al igual que lo es la dislocación existente en el extremo del defecto inicial existente, a lo largo de la línea \overline{AB} (Fig. VIII.8). Una vez generada esta dislocación, ella puede actuar como una fuente de Frank-Read, activada por la fuerza motriz de migración de la frontera, que emitirá una dislocación d_1 , también tipo Shockley, entre los puntos B y K, Fig. VIII.8. Esta dislocación se deslizará en el plano $\{111\}_1$ del defecto, pero pronto se libera de los puntos B y K al cortar la dislocación la superficie de la muestra y la traza \overline{BD} en K' y B' respectivamente, resultando la dislocación d_2 (Fig. VIII.8), que puede

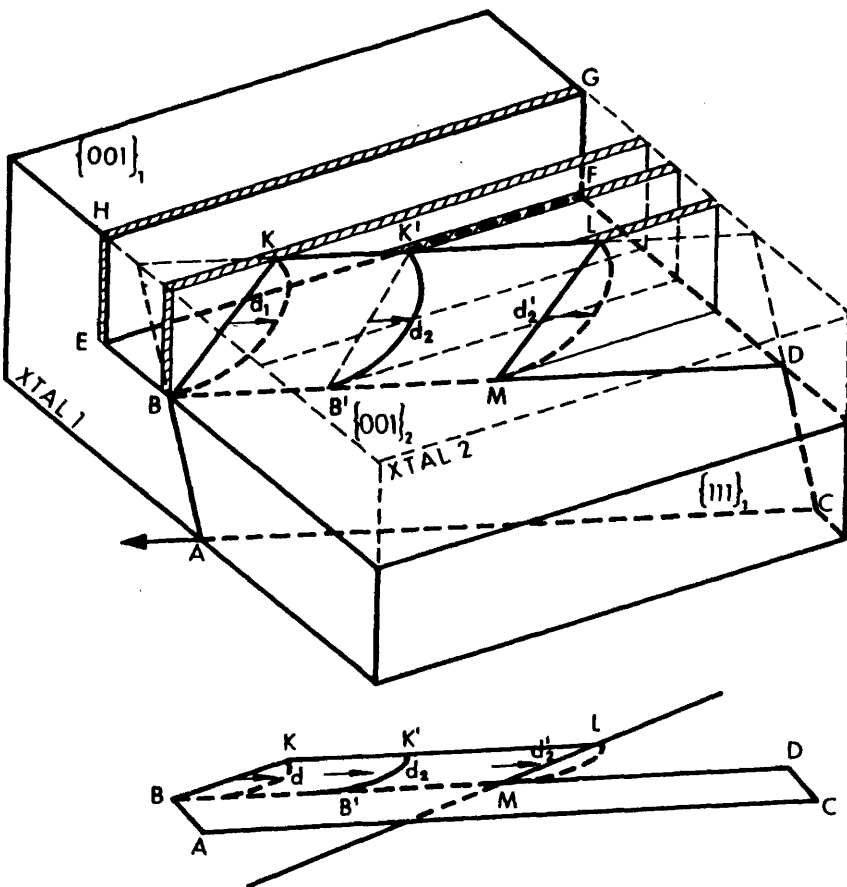


Fig. VIII.8.- Esquema mostrando el mecanismo de crecimiento del defecto de apilamiento por deslizamiento de una dislocación parcial d_2 sobre la prolongación del plano del defecto. ABCD representa el defecto inicial y EHGF la frontera de inclinación, que en el dibujo se muestra ocupando cuatro posiciones durante el proceso. El dibujo inferior representa la imagen correspondiente obtenida mediante M.E.T. (Ver la micrografía de Fig. VIII.4).

deslizar sobre el plano $\{111\}$ por efecto de la fuerza motriz de migración, mientras que la fuente K-B deja de emitir dislocaciones pues deja de estar activada por dicha fuerza al ser rebasada por la frontera. Así crece el defecto por deslizamiento de la dislocación d_2 y éste se detiene cuando la frontera queda anclada. Si la frontera reanuda su movimiento, la dislocación d_2' situada entre L y M (Fig. VIII.8), vuelve a deslizar sobre el plano $\{111\}_1$ por efecto de la fuerza motriz de migración, continuando la propagación del defecto. La dislocación d_2' entre L' - M', también tendría la posibilidad de actuar como nueva fuente de Frank-Read activada por la fuerza motriz de migración, emitiendo una nueva dislocación que deslizaría sobre el plano $\{111\}_1$, repitiéndose el proceso anterior hasta una nueva detención de la frontera.

El segundo mecanismo que proponemos, consistirá en una condensación de vacantes sobre una porción de la dislocación de la traza \overline{BD} , véase Fig. VIII.9, que produciría su deslizamiento sobre el plano $\{111\}_1$ del defecto resultando una dislocación Shockley d_3 en el plano $\{111\}_1$ tal como se muestra en Fig. VIII.9. Téngase presente que este mecanismo se facilita gracias a la sobresaturación de vacantes existente en la proximidad de la frontera, según lo visto en el capítulo VI y lo tratado en el IX. El deslizamiento de la dislocación d_3 es consecuencia de la propagación de la falta intrínseca sobre el plano $\{111\}_1$ del defecto debido a la condensación de las vacantes en él. Estas proceden del flujo de vacantes a través de la frontera que da lugar a su migración. Al incidir la dislocación d_3 sobre la superficie de la muestra o la frontera de inclinación sobre ella, Fig. VIII.9, d_3 se disociará en dos parciales d_4 y d_5 que tenderán a reducir su energía haciéndose rectilíneas, es decir adquiriendo las configuraciones d_4' y d_5' , por deslizamiento sobre el plano $\{111\}_1$. Así se crea la nueva porción de defecto de apilamiento entre las dislocaciones d_4' y d_5' . Este mecanismo se sugiere como proceso de iniciación de crecimiento del defecto, que

posteriormente se propagará por deslizamiento de la dislocación d_5^1 , inducido por la fuerza motriz de la frontera. También podría pensarse que la propagación se produce por un mecanismo cooperativo de deslizamiento de la dislocación d_5^1 por efecto de la fuerza motriz de migración y de la condensación de vacantes sobre el plano $\{111\}$. En este caso la dislocación d_5^1 se deslizará en la forma que se muestra en Fig. VIII.9.

La micrografía de Fig. VIII.4, nos muestra las evidencias de los mecanismos de propagación del defecto que hemos propuesto. El desplazamiento de las franjas de igual espesor que se observa en $A-A'$, puede ser debido al cambio de fase producido por la supuesta dislocación parcial existente entre L y M (Fig. VIII.8) mientras que los desplazamientos observados en $B-B'$ y $C-C'$ son indudablemente debidos a la variación de espesor en el defecto [197]. Si el desplazamiento de las franjas que se observa en $A-A'$ (Fig. VIII.4) no fuera realmente debido a la supuesta dislocación parcial sino debido también a la disminución de espesor en el defecto y por tanto la propagación del defecto tuviera que realizarse por deslizamiento de la dislocación d_5^1 mediante el mecanismo cooperativo supuesto, (Fig. VIII.9) ésta debería observarse sobre el contorno cóncavo \overline{AD} de Fig. VIII.4. Pero a la vista de la imagen existen dudas de que la línea \overline{AD} corresponda verdaderamente a una dislocación y por tanto sea el mecanismo cooperativo, el efectivo en la propagación del crecimiento del defecto. Además esto último se refuerza con el hecho de que no parecen existir dudas de que el desplazamiento de las franjas observado en $A-A'$ (Fig. VIII.4) sea producto de una dislocación parcial.

El total esclarecimiento de cuál de los mecanismos aquí propuestos es el realmente efectivo, requeriría un estudio muy detallado de la interacción entre defecto de apilamiento y frontera mediante M.E.T., con objeto de observar el comportamiento de las dislocaciones parciales.

envueltas. Esto no se ha llevado eficazmente a cabo, en los trabajos aquí presentados, debido a limitaciones experimentales.

En cuanto al aniquilamiento del defecto, Fig. VIII.2, el mecanismo sería bastante sencillo. Consiste en el restablecimiento de la secuencia normal de apilamiento por deslizamiento de la dislocación Shockley del defecto, a medida que la frontera avanza.

Por último, señalaremos que los mismos mecanismos propuestos para crecimiento y aniquilación de defectos de apilamiento aislados, los consideramos válidos para el caso de crecimiento y aniquilación de maclas formadas por defectos de apilamiento, ya citadas, y presentes en algunas de las muestras estudiadas.

IX.- CAVIDADES GENERADAS MEDIANTE TRATAMIENTO TERMICO EN MUESTRAS BICRISTALINAS DE PLATA.

IX.- INTRODUCCION.

El concepto de cavidad y burbuja en un sólido cristalino se expuso ya en §IV.5. Se sabe que las cavidades se generan en metales y en otros materiales como consecuencia de procesos que implican transporte atómico a través de la red cristalina. Se ha observado la formación y crecimiento de cavidades durante procesos de fluencia (*creep*) e irradiación de materiales por encima de cierta temperatura; existen, entre otros, tres extensos artículos de revisión [198 y 199] sobre el fenómeno de cavitación durante estos procesos. También se ha observado que en algunos materiales se pueden desarrollar tensiones internas suficientemente elevadas, como consecuencia de algún cambio físico, que pueden dar lugar a la formación de cavidades.

La causa fundamental de la nucleación y crecimiento de cavidades es la aglomeración de vacantes como consecuencia de una sobresaturación en el material, cualquiera que sea su origen [200 y 201]. En el caso de metales irradiados se ha demostrado [199, 202 y 203] que la formación de cavidades se facilita por la presencia de gases más o menos insolubles implantados en el material durante la irradiación, produciéndose una co-precipitación de gas y vacantes o bien una precipitación de vacantes sobre las impurezas gaseosas insolubles, (no móviles). El efecto del gas consiste en estabilizar los núcleos iniciales formados por aglomerados tridimensionales de vacantes evitando su transformación en bucles de dislocaciones, rebajando la energía libre efectiva de formación de la cavidad e inhibiendo la tendencia de los aglomerados subcríticos a emitir vacantes [203]. Además ciertos procesos fundamentales de difusión atómica en sólidos, como es la generación de corrientes de

vacantes (*vacancies wind*) a lo largo de gradientes de concentración en aleaciones cuyas especies atómicas tienen distintas movilidades, dan lugar a una típica formación de cavidades, "efecto Kirkendall" [204]. Igualmente durante la oxidación superficial en metales, el flujo de vacantes a través de la frontera óxido-metal genera cavidades en el metal.

Estos son los procesos físicos de generación de cavidades más estudiados en materiales masivos. El efecto de las cavidades sobre las propiedades mecánicas de los materiales: fractura, dureza, ductilidad, "swelling", ...etc., se trata extensamente en [198 y 199] y es amplia e intensivamente estudiado debido a su gran importancia en tecnología nuclear e ingeniería de materiales. Por el contrario el fenómeno de cavitación en películas delgadas ha sido escasamente estudiado y en consecuencia no muy conocido a pesar de sus importantes efectos sobre las propiedades eléctricas y mecánicas, y su incidencia en la actual tecnología electrónica.

Recientemente se ha observado, mediante M.E.T., la nucleación y el crecimiento de cavidades en láminas delgadas de Au obtenidas por evaporación en vacío, durante procesos de recocido [205], envejecimiento (*aging*) a temperatura ambiente [206 y 207] y electromigración [208]. Igualmente se ha observado su existencia en películas no metálicas crecidas por evaporación [209] y pulverización (*sputtering*) y electrodeposición [210].

Andrew y Krasevec [205 y 206] en base a sus observaciones: dependencia del tamaño medio de las cavidades respecto la presión del gas residual y aumento del tamaño de grano, proponen un mecanismo de nucleación y crecimiento para cavidades, consistente en la posible existencia de gas residual atrapado en las fronteras por adsorción física sobre la superficie de los núcleos de condensación durante el crecimiento de la película y su difusión a lo lar

go de la frontera y precipitación en burbujas como consecuencia de la migración de las fronteras. Posteriormente Nakahara y Lloyd [210 y 211] observan en películas recién obtenidas por evaporación, pulverización y electrodeposición, la existencia de cavidades muy pequeñas (50 Å de diámetro) previamente a los tratamientos y por tanto supuestamente generadas durante el crecimiento de las películas. En realidad éstas serían los núcleos sobre los que se forman las cavidades. Además sugieren la existencia de tres tipos de núcleos según estén en las fronteras (intergranulares), en el seno del grano (intragranulares) o bien entre aglomerados de microcristales. Esto, junto con los resultados de crecimiento y distribución de tamaños de cavidades y de la disminución de la resistividad en películas de Au durante el envejecimiento a temperatura ambiente y electromigración [207 y 208], ha conducido a Nakahara y Lloyd a sugerir la imposibilidad del mecanismo de formación de cavidades propuesto por Andrew y Krasevec [205] y por tanto a negar que sean burbujas formadas, al menos por gases residuales sustitucionales, pues el coeficiente de difusión de estos gases en la red de Au no es tan elevado como para producir el crecimiento de cavidades en el tiempo observado, proponiendo a su vez un mecanismo de crecimiento por afluencia de vacantes sobre los núcleos creados durante el crecimiento de la película.

Puesto que los modelos de formación de cavidades en películas policristalinas de Au antes expuesto, son consistentes con las observaciones y resultados experimentales aducidos por sus autores, y sugieren para las fronteras de grano un papel primordial en la generación de las cavidades, bien por considerarlas como lugar de nucleación o como fuente que proporciona las vacantes que contribuyen al crecimiento de las cavidades, nos proponemos estudiar la formación y crecimiento de éstas en películas bicristalinas de Ag durante tratamiento térmico, a fin de esclarecer el papel e importancia de las fronteras de grano en este fenómeno y sugerir el mecanismo apropiado que explique su formación.

IX.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IX.2.a.- Observación de las cavidades.

La observación por M.E.T. de las muestras bicristalinas de Ag, preparadas según §IV.1 y sometidas a los tratamientos térmicos descritos en §IV.2, ha puesto de manifiesto la formación de cavidades en el interior de las muestras, según se observa en las micrográficas de Fig. IX.1 - Fig. IX.7 , y se ha podido constatar:

1. La rápida formación de las cavidades. Se ha observado su aparición dentro de los tres minutos iniciales de tratamiento, e incluso antes de un minuto a 800°C en ciertos casos. Su rápida formación nos impide el estudio del crecimiento de las cavidades.

2. La ausencia del contraste de deformación producido por las cavidades mientras la muestra se mantenía a la temperatura de tratamiento. A temperatura ambiente se hacía patente el contraste de deformación de las cavidades excitando una reflexión (220) e incluso una (200) , según decíamos en §IV.5; ver las micrográficas de Fig. IX.1 - Fig. IX.4. Esto nos permite considerar a las cavidades como verdaderas burbujas de gas [147], con una presión interna dada por: [148]

$$p = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\gamma_s}{r}$$

donde σ es la energía libre superficial de la plata, r el radio de la burbuja y γ_s la tensión superficial de la plata. (En lo sucesivo no distinguiremos entre cavidades y burbujas).

3. La formación de burbujas sólo en zonas bicristalinas de la muestra. Esto implica la necesidad de que exista una frontera para que se formen dichas burbujas al menos en lo que concierne a burbujas de diámetro $D \geq 30 - 40 \text{ \AA}$

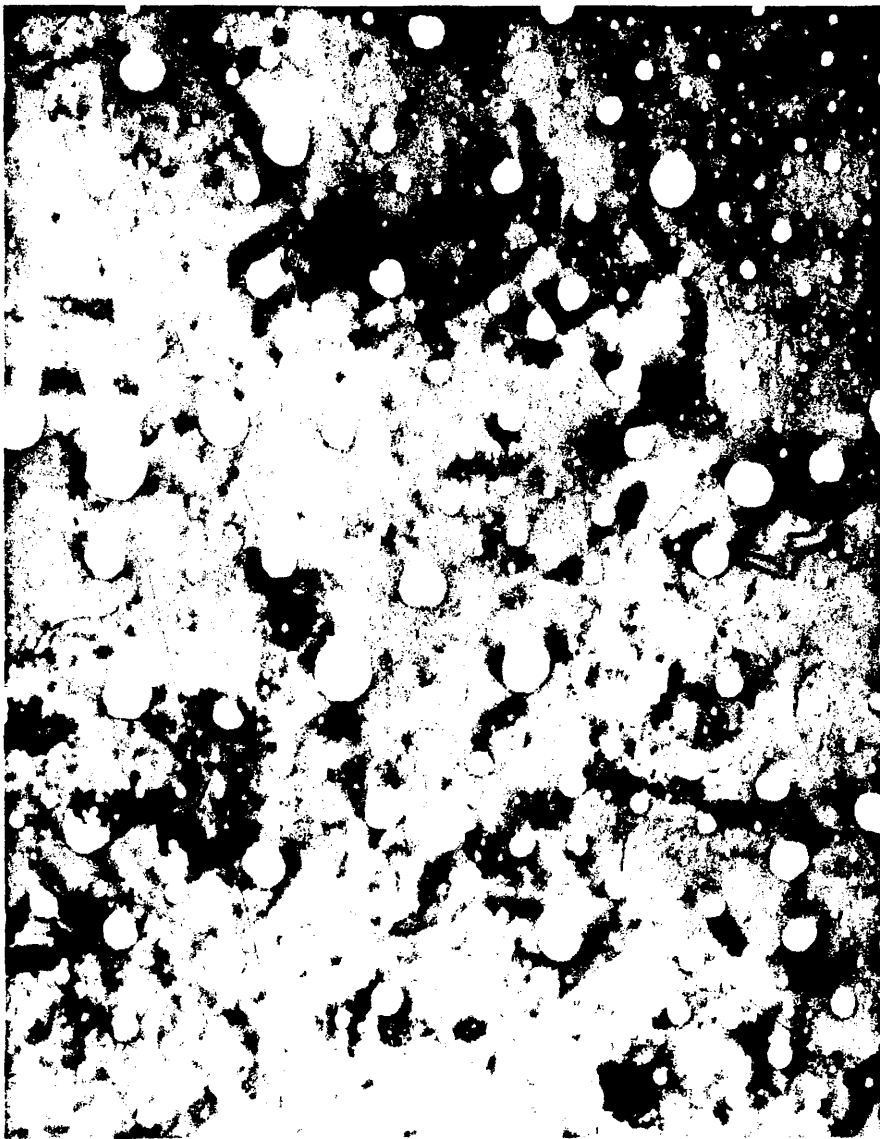


Fig. IX.1.- Cavidades generadas en una película bicristalina de $\theta = 35^\circ$ tratada a 400°C . La imagen está tomada en condiciones cinemáticas y a 400°C . Obsérvese la ausencia de contraste de deformación alrededor de las cavidades. ($\times 91.000$).

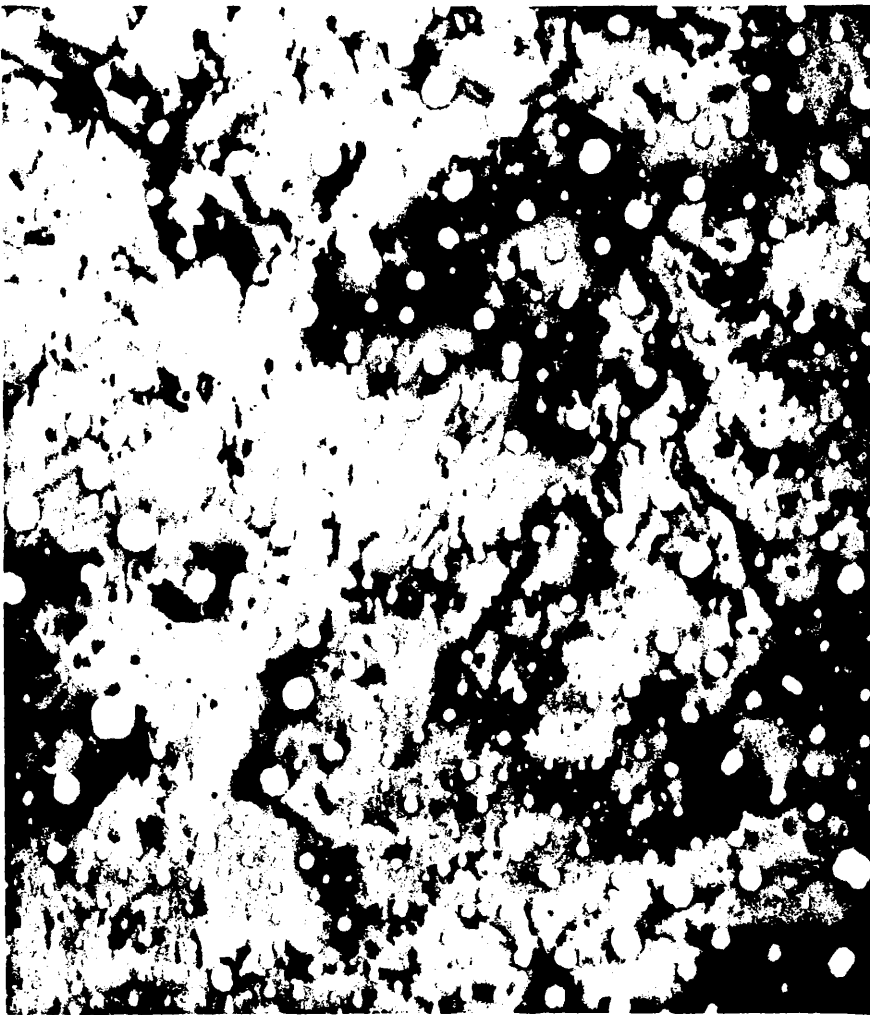


Fig. IX.2.- Imagen cinemática, obtenida a temperatura ambiente, de las cavidades generadas en un bicristal de $\theta = 6,5^\circ$ tratado a 600°C . No se aprecia el contraste de deformación alrededor de las cavidades. ($\times 93.000$).



Fig. IX.3.a.- Imagen cinemática, a temperatura ambiente, de las cavidades generadas en una muestra bicristalina de $\theta = 34^\circ$, tratada a 500°C . Obsérvese la coalescencia entre dos burbujas en A B, C y D. ($\times 68.000$).

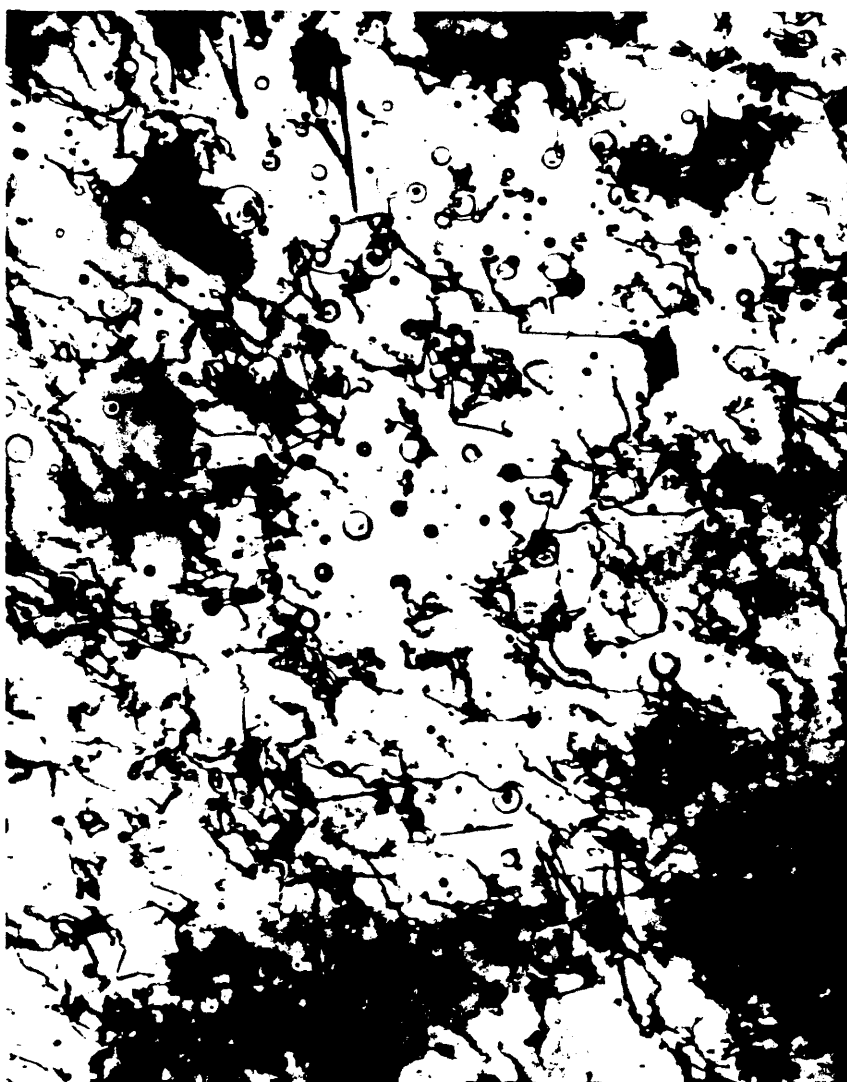


Fig. IX.3.b. - Imagen dinámica del mismo área mostrado en Fig. IX.3.a, a temperatura ambiente y bajo condiciones, $\vec{g} = (2\bar{2}0)$. Obsérvese en este caso el contraste de deformación producido por las cavidades y la ausencia de pequeñas cavidades que son claramente visibles en la imagen cinemática (zona inferior de la micrografía). ($\times 68.000$).



Fig. IX.4.a.- Imagen, próximas a condiciones cinemáticas ($s > 0$), de las cavidades generadas por tratamiento térmico a 500°C en una muestra de $\theta = 34^{\circ}$. Sobre imágenes de estas características se realiza el análisis cuantitativo. Compárese con la micrografía de Fig. IX.4.b. ($\times 59.000$).

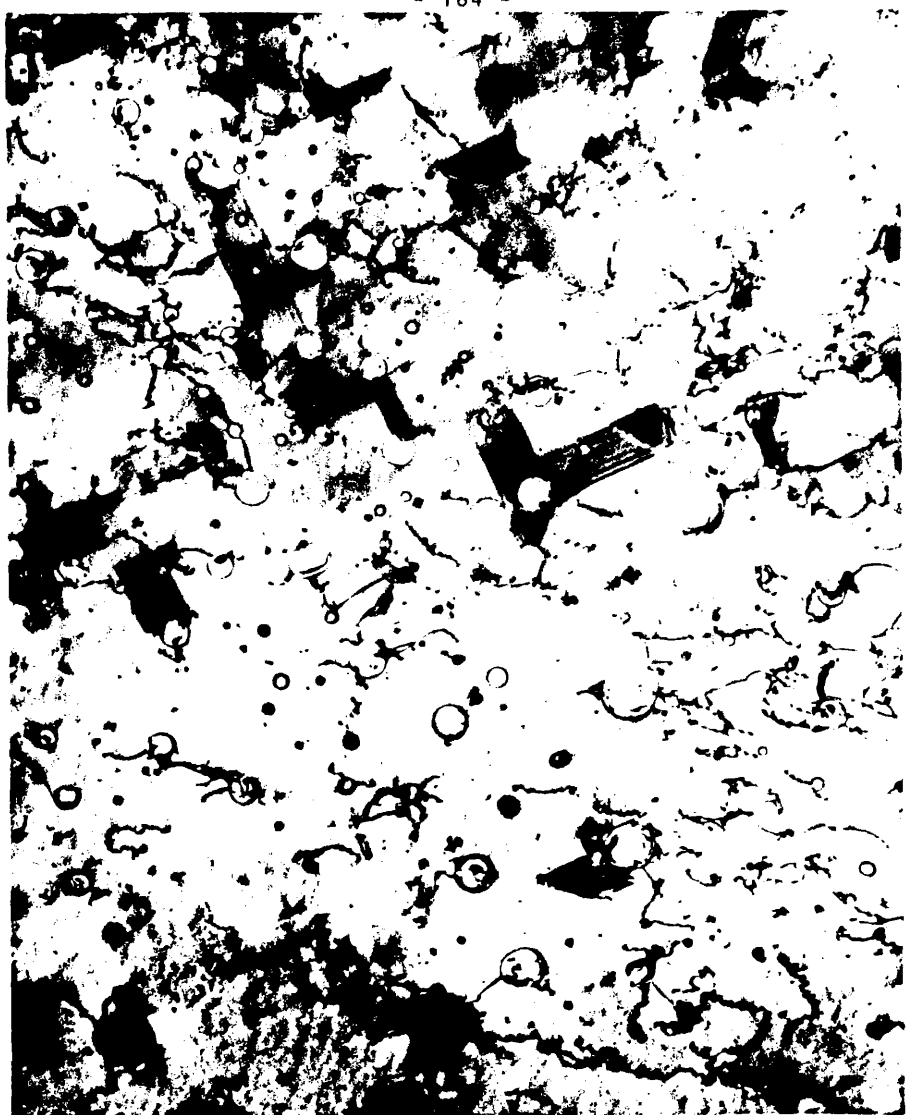


Fig. IX.4.b.- Imagen dinámica, $\vec{g} = (020)$ tomada a temperatura ambiente correspondiente al área mostrado en Fig. IX.4.a. Obsérvese el contraste de las burbujas pequeñas y compárese con el de Fig. IX.4.a. ($\times 56.000$).

(tamaño límite que permite observar la imagen cinemática, IV.5). En caso que existieran antes de iniciarse el tratamiento posibles núcleos o pre-cavidades de diámetros $D \leq 30 - 40 \text{ \AA}$, como los observados por Nakahara y Lloyd [210 y 211] en películas de Au, la existencia de la frontera de rotación en la muestra sería condición necesaria para el crecimiento de estos núcleos y su transformación en burbujas de mayor tamaño. En las zonas monocristalinas de las muestras no se observaron burbujas en ningún caso; igualmente tampoco se observaron los posibles núcleos o pre-cavidades antes del tratamiento en muestras recién preparadas. Debemos señalar que Vermaak y Nakahara [212] tampoco observaron la existencia de estas pre-cavidades en películas monocristalinas de plata obtenidas por evaporación.

4. La inmovilidad de la frontera en zonas donde no se han formado burbujas.

5. La formación de burbujas a temperaturas tan bajas como 90°C en muestras con fronteras (001) de rotación suficientemente móviles y la dependencia del tiempo necesario para su formación, a cierta temperatura, con el ángulo de la frontera, es decir con la movilidad de la frontera. Esta dependencia es clara a temperaturas bajas, resultando ser más rápida la formación en las muestras con fronteras más móviles.

6. Formación de burbujas en las muestras por un simple tratamiento de envejecimiento a temperatura ambiente en vacío ($10^{-1} - 10^{-2}$ torr). Para las muestras con fronteras de ángulos 7° , 14° , 15° , 24° y 39° , era suficiente un mes de envejecimiento para observar la formación de cavidades. De estas muestras, las correspondientes a fronteras de 7° y 15° mostraban mayor población de burbujas, mientras que las correspondientes a 24° y 39° tenían una población bastante menor. No se realizaron medidas de la densidad de burbujas en estas muestras ya

que no se presentaban de forma homogénea, apareciendo sólo en pequeñas regiones, precisamente donde existían indicios de migración de la frontera de rotación. En cambio en las muestras con fronteras de ángulos $2,5^\circ$, 5° , 6° , 20° , 22° , $28,5^\circ$, 38° y 41° , no pudimos detectar la presencia de burbujas después de envejecidas a temperatura ambiente durante algo más de un mes. Se puede comprobar, Tabla VI.1, que la energía de activación para migración obtenida para estas últimas fronteras son superiores a las obtenidas para las anteriores.

7. Una vez formadas las burbujas no se observó variación alguna en su distribución, ni en sus diámetros, por la prolongación del tratamiento hasta 5 horas, incluso a temperaturas tan elevadas como 800°C . Tampoco se observó movimiento de las burbujas o al menos no fue apreciable.

8. En algunos casos, para burbujas muy grandes ($D \geq 300 \text{ \AA}$) se observó una tendencia de la superficie de la burbuja a presentar hábito cristalográfico (*faceting*) a lo largo de direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$, es decir, a formar su superficie mediante caras $\{111\}$, $\{110\}$ y $\{100\}$, precisamente los planos más compactos. Véase las micrografías de Fig. IX.5.

9. La evidencia de coalescencia entre burbujas. Ver micrografía de Fig. IX.3.a.

10. Nucleación homogénea y heterogénea de burbujas simultáneamente, según se puede observar en las micrografías de Fig. IX.6 y Fig. IX.7. La formación de burbujas de distintos tamaños distribuidas irregularmente en la muestra corresponde a una nucleación heterogénea. En cambio, las burbujas distribuidas uniformemente y de tamaños muy similares corresponden a una nucleación homogénea.

11. Nucleación de burbujas sobre dislocaciones en la frontera y crecimiento preferente de las burbujas nucleadas



Fig. IX.5.- Imagen cinemática tomada a 400°C mostrando el hábito cristalino de las cavidades generadas en una muestra con $\theta = 35^\circ$. ($\times 93.000$).

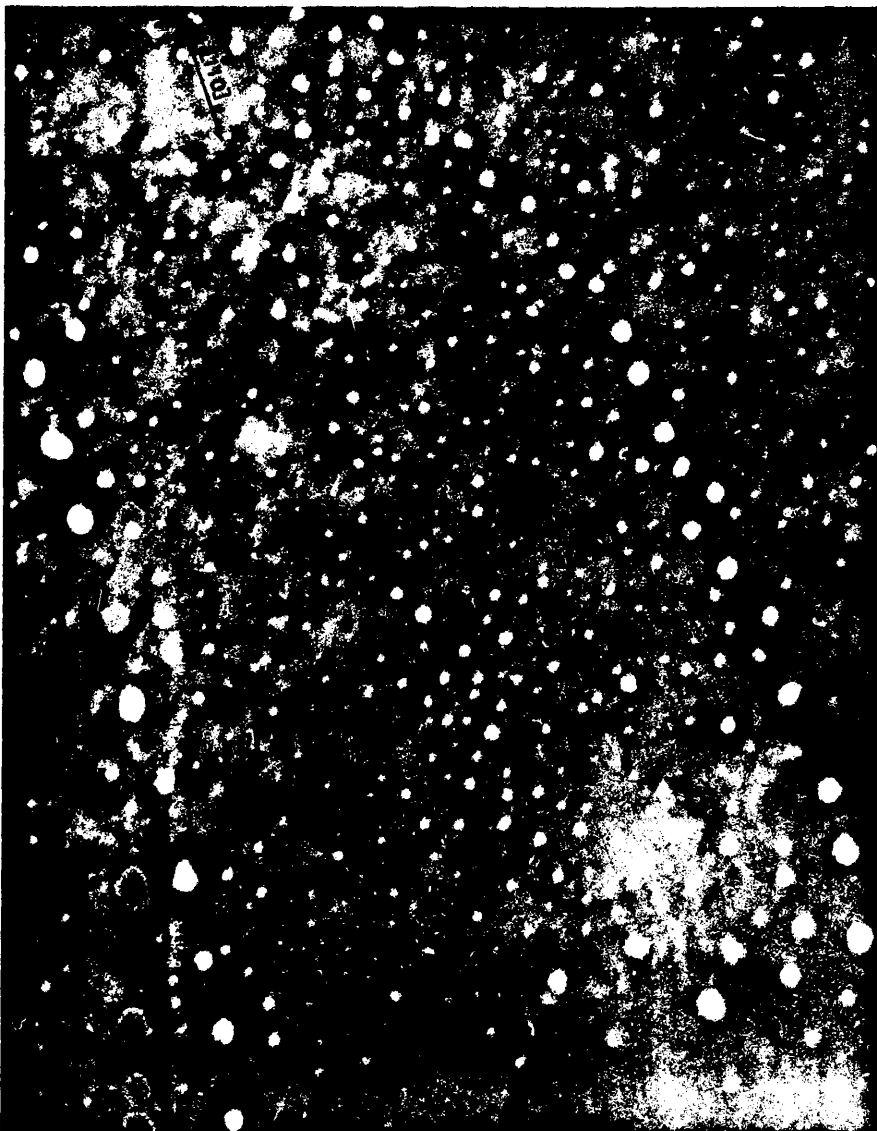


Fig. IX.6.- Micrografía tomada a 800°C mostrando la nucleación homogénea y heterogénea de cavidades en una muestra bicristalina con $\theta \sim 0^{\circ}$. Obsérvese la nucleación heterogénea a lo largo de direcciones próximas a $|110|$.



Fig. IX.7.- Nucleación heterogénea en una muestra bicristalina con $\theta = 5^\circ$, tratada a 400°C .
($\times 43.000$).

en nudos de dislocaciones. Véase las micrograffías de Fig. VII.6, y de Fig. IX.2 - Fig. IX.4. Estas últimas pueden alcanzar grandes dimensiones y se observa a su alrededor un entorno libre de burbujas.

12. Formación de nuevas dislocaciones en las zonas donde se nucleaban burbujas.

13. Cierta tendencia, en algunos casos, a formarse las burbujas a lo largo de direcciones $\langle 110 \rangle$. Ver las micrograffías de Fig. IX.6 y Fig. IX.7. Esto no sería más que consecuencia de la nucleación de las burbujas sobre las dislocaciones existentes en la frontera de rotación, las cuales en ciertos casos tienen estas direcciones. (Capítulo VII).

IX.2.b.- Análisis cuantitativo.

El análisis cuantitativo, ya descrito en §IV.5, de las micrograffías obtenidas en los distintos experimentos realizados, nos permiten obtener la distribución de tamaños, el diámetro medio de las burbujas $\langle D \rangle$, la densidad superficial de burbujas ρ_s , su densidad ρ_v y la fracción o concentración de vacantes n_v^* que contribuye a la formación de las burbujas, es decir, la fracción de vacantes precipitadas en ellas, y que viene dada por:

$$n_v^* = \frac{4}{3} \left(\frac{\langle D \rangle}{2} \right)^3 \frac{1}{\Omega} \rho_v \Omega = \frac{\pi}{6} \rho_v (\langle D \rangle)^3$$

donde Ω es el volumen atómico de Ag.

En la tabla IX.1 se dan los valores obtenidos para una serie de muestras con fronteras de distintos ángulos y a diferentes temperaturas y en Fig. IX.8 se muestran algunas distribuciones de tamaño típicas. Los valores para $\langle D \rangle$ están comprendidos entre 10^2 y 10^3 Å, para ρ_s entre 10^8 y 10^{10} cm⁻² y para ρ_v entre 10^{13} y 10^{15} cm⁻³, resultando una fracción de vacantes precipitadas, n_v^* , comprendida

TABLA IX.1

T = 800°C

θ°	v Å/s	e Å	$\langle D \rangle$ Å	ρ_s ($\times 10^9 \text{cm}^{-2}$)	ρ_v ($\times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)	n_v^* ($\times 10^{-3}$)	n_g ($\times 10^{-3}$)	P_c
11°	120	2100	552	1,52	0,30	2,68	0,20	0,024
1	85	1300	245	3,71	1,43	1,10	-	-
34	110	1800	348	0,80	0,23	0,50		
"	"	"	327	1,24	0,36	0,65	0,09	0,026
"	"	"	306	1,74	0,50	0,75		

$$\langle \bar{D} \rangle = 356 \text{ Å} \quad \dots \quad \bar{\rho}_s = 1,80 \times 10^9 \text{cm}^{-2} \quad \dots \quad \bar{\rho}_v = 0,56 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$$

$$\bar{n}_v^* = 1,14 \times 10^{-3} \quad \dots \quad \bar{P}_c = 0,025$$

T = 700°C

θ°	v Å/s	e Å	$\langle D \rangle$ Å	ρ_s ($\times 10^9 \text{cm}^{-2}$)	ρ_v ($\times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)	n_v^* ($\times 10^{-3}$)	n_g ($\times 10^{-3}$)	P_c
32	60	2100	741	0,64	0,15	3,18		
"	"	"	746	0,30	0,07	1,51	0,15	0,014
8	60	2100	725	0,46	0,11	2,17		
"	"	"	614	0,76	0,18	2,17	0,16	0,039
"	"	"	855	0,32	0,07	2,42		

$$\langle \bar{D} \rangle = 711 \text{ Å} \quad \dots \quad \bar{\rho}_s = 0,50 \times 10^9 \text{cm}^{-2} \quad \dots \quad \bar{\rho}_v = 0,12 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$$

$$\bar{n}_v^* = 2,29 \times 10^{-3} \quad \dots \quad \bar{P}_c = 0,027$$

TABLA IX.1 (Continuación)

T = 600°C

θ°	v Å/s	e Å	$\langle D \rangle$ Å	ρ_s ($\times 10^9 \text{cm}^{-2}$)	ρ_v ($\times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)	n_v^* ($\times 10^{-3}$)	n_g ($\times 10^{-3}$)	P_c
36	25	1500	185	5,70	1,90	0,63	0,27	0,016
"	"	"	291	4,40	1,47	1,90		
32	60	2100	855	0,71	0,17	5,46	0,35	0,031
11	86	1300	219	5,49	2,12	1,16		
"	"	"	180	8,46	3,26	1,00	0,27	0,015
"	"	"	143	8,77	3,38	0,52		
8°	35	1500	460	1,85	0,60	3,05		
"	"	"	469	1,68	0,34	2,93	0,37	0,110
"	"	"	754	0,99	0,32	7,17		
12	85	1300	270	3,64	1,41	1,45	0,29	0,062
34	65	800	178	9,33	5,45	1,61	0,49	0,174

$$\langle D \rangle = 364 \text{ \AA} \quad \dots \quad \bar{\rho}_s = 4,64 \times 10 \text{ cm}^{-9} \quad \dots \quad \bar{\rho}_v = 1,86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$\bar{n}_v^* = 2,44 \times 10^{-3} \quad \dots \quad \bar{P}_c = 0,068$$

Tabla IX.1. (Continuación)

500°C

θ°	v Å/s	e Å	$\langle D \rangle$ Å	ρ_s ($\times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)	ρ_v ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)	n_v^* ($\times 10^{-3}$)	n_g ($\times 10^{-3}$)	P_c
8	85	1800	304	4,16	1,18	1,73		
"	"	"	439	2,33	0,66	2,92	0,41	0,074
36	20	1200	168	4,15	1,69	0,42	0,16	0,008
34	20	800	194	14,93	9,24	3,53		
"	"	"	148	20,67	12,79	2,17	0,95	0,553
"	"	"	189	9,78	6,05	2,14		
12	60	2100	1012	0,23	0,05	2,93		
"	"	"	1098	0,33	0,07	5,31	0,23	0,261
"	"	"	705	0,55	0,12	2,34		

$\langle D \rangle = 551 \text{ Å}$	$\bar{\rho}_s = 6,35 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$	$\bar{\rho}_v = 3,54 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
	$\bar{n}_v^* = 2,54 \times 10^{-3}$	$\bar{P}_c = 0,229$

Tabla IX.1. (Continuación)

T = 400°C

θ°	v Å/s	e Å	<D> Å	ρ_s ($\times 10^9 \text{cm}^{-2}$)	ρ_v ($\times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)	n_v^* ($\times 10^{-3}$)	n_g ($\times 10^{-3}$)	P_c
11	20	800	106	48,63	31,41	1,96		
"	"	"	316	4,32	2,79	4,61	2,66	2,148
36	20	800	129	27,89	17,26	1,94		
"	"	"	200	6,81	4,22	1,77	1,10	0,059
12	85	1800	529	1,09	0,31	2,40		
"	"	"	388	1,28	0,36	1,11	0,28	0,266
"	"	"	430	1,50	0,42	1,76		
12	65	850	343	7,63	4,45	9,41		
"	"	"	241	5,42	3,17	2,52	0,32	0,886

$$\langle \bar{D} \rangle = 298 \text{ \AA} \quad \bar{\rho}_s = 11,62 \times 10^9 \text{cm}^{-2} \quad \bar{\rho}_v = 7,16 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$$

$$\bar{n}_v^* = 3,03 \times 10^{-3} \quad \bar{P}_c = 0,340$$

T = 300°C

θ°	v Å/s	e Å	<D> Å	ρ_s ($\times 10^9 \text{cm}^{-2}$)	ρ_v ($\times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)	n_v^* ($\times 10^{-3}$)	n_g ($\times 10^{-3}$)	P_c
11	20	850	247	11,95	6,94	5,48	1,92	0,525
24	20	800	154	11,84	7,33	1,40	0,79	0,454

$$\langle \bar{D} \rangle = 200 \text{ \AA} \quad \bar{\rho}_s = 11,90 \times 10^9 \text{cm}^{-2} \quad \bar{\rho}_v = 7,14 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$$

$$\bar{n}_v^* = 3,44 \times 10^{-3} \quad \bar{P}_c = 0,490$$

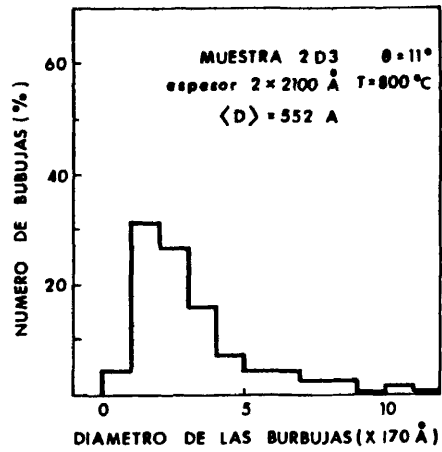
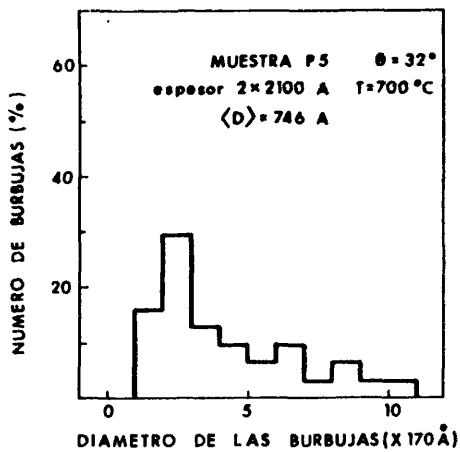
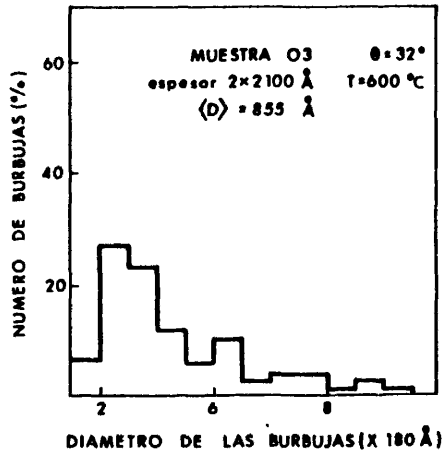
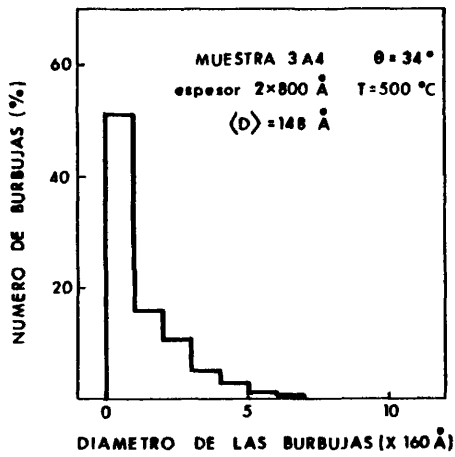
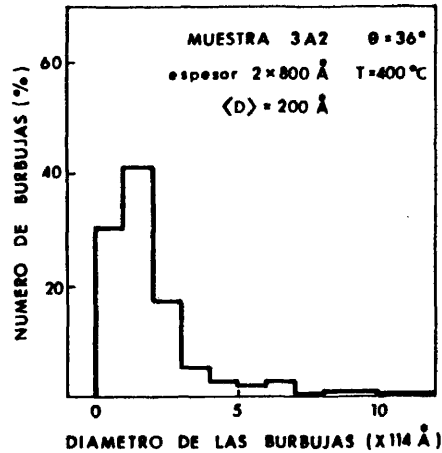
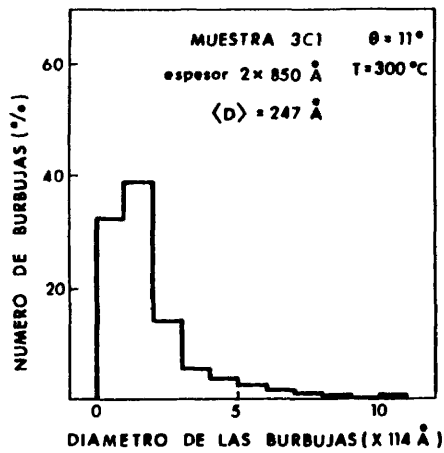


Fig. IX.8.- Distribuciones de tamaño de las burbujas generadas por recocido en muestras bicristalinas de Ag.

entre 10^{-4} - 10^{-2} , es decir entre el 0,01 - 1 atom % .

El análisis cuantitativo nos ha puesto de manifiesto:

1. La disminución de las densidades de cavidades, ρ_s y ρ_v , con la temperatura de tratamiento, según se desprende de las gráficas mostradas en Fig. IX.9 - Fig. IX.12, si bien puede resultar poco clara. En cambio, en las gráficas de Fig. IX.13 y Fig. IX.14, que muestran los valores medios de las densidades de burbujas en función de la temperatura, ($\bar{\rho}_s$ y $\bar{\rho}_v$), la disminución de las densidades al aumentar la temperatura se hace bien patente. A la vista de estas gráficas se puede precisar en un efecto de saturación para las densidades de burbujas a altas temperaturas y posiblemente también a bajas temperaturas.

2. La disminución del diámetro medio de las burbujas $\langle D \rangle$ con la temperatura, según se desprende de la gráfica de Fig. IX.15. Se observa una cierta tendencia a una disminución lineal con la temperatura. En consecuencia, también se obtiene una disminución de la fracción media de vacantes precipitadas en las burbujas \bar{n}_v^* para las distintas temperaturas estudiadas. La gráfica de Fig. IX.16 muestra la disminución de \bar{n}_v^* con la temperatura.

3. La dependencia de las densidades de burbujas, ρ_s y ρ_v , con el espesor e de la muestra. Las gráficas de Fig. IX.9 - Fig. IX.11, nos inducen a pensar en una posible dependencia hiperbólica, es decir, $\rho_s \propto e^{-1}$ y $\rho_v \propto e^{-1}$.

4. El aumento del diámetro medio de las burbujas $\langle D \rangle$ con el espesor de las muestras. La gráfica de Fig. IX.17 muestran los diámetros medios $\langle D \rangle$ en función de los espesores para muestras tratadas a distintas temperaturas. Parece que se verifica una ley parabólica, $\langle D \rangle \propto e^2$.

5. La existencia de una correlación entre el diámetro medio de las burbujas $\langle D \rangle$ con las densidades de burbujas

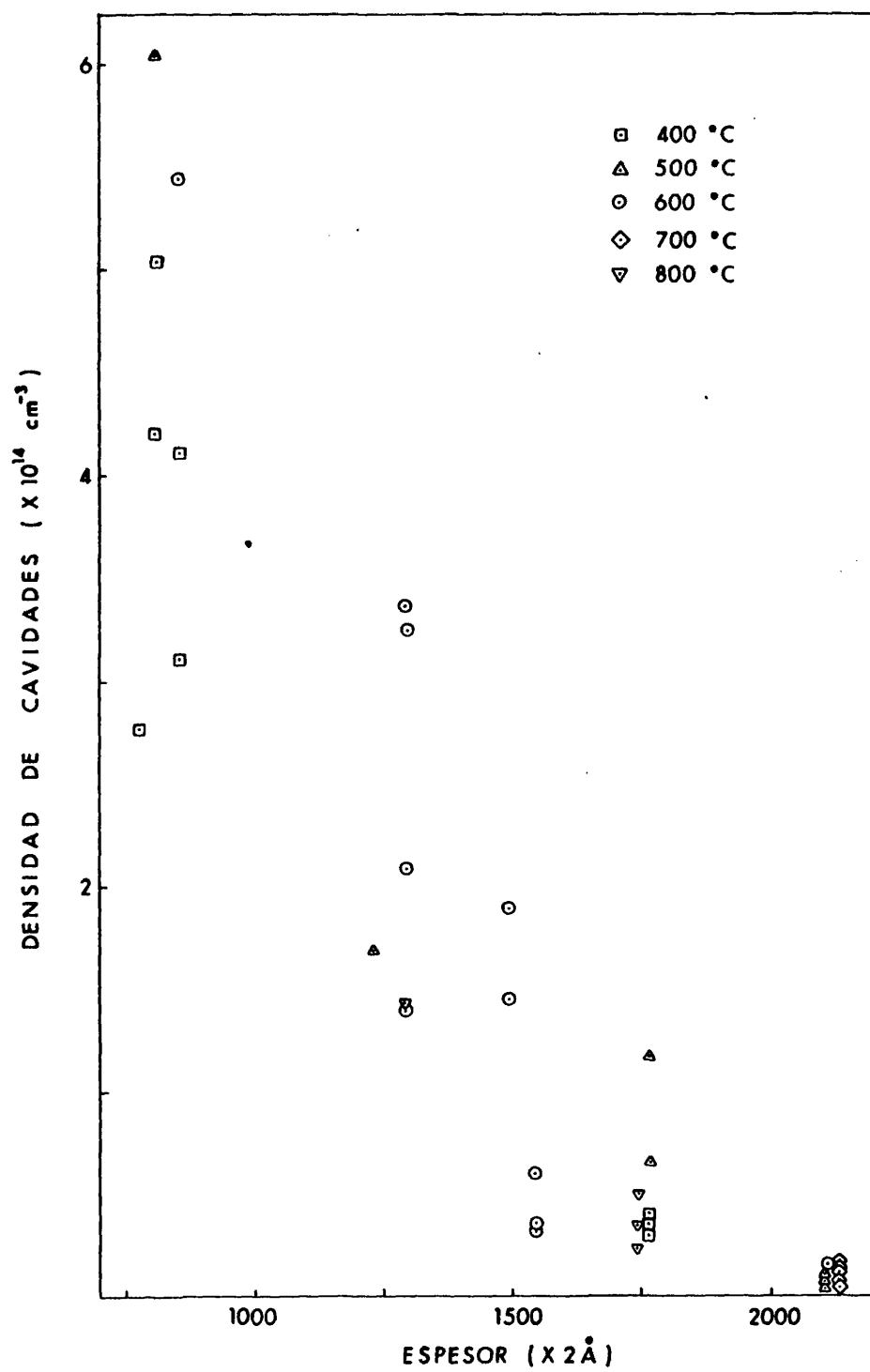
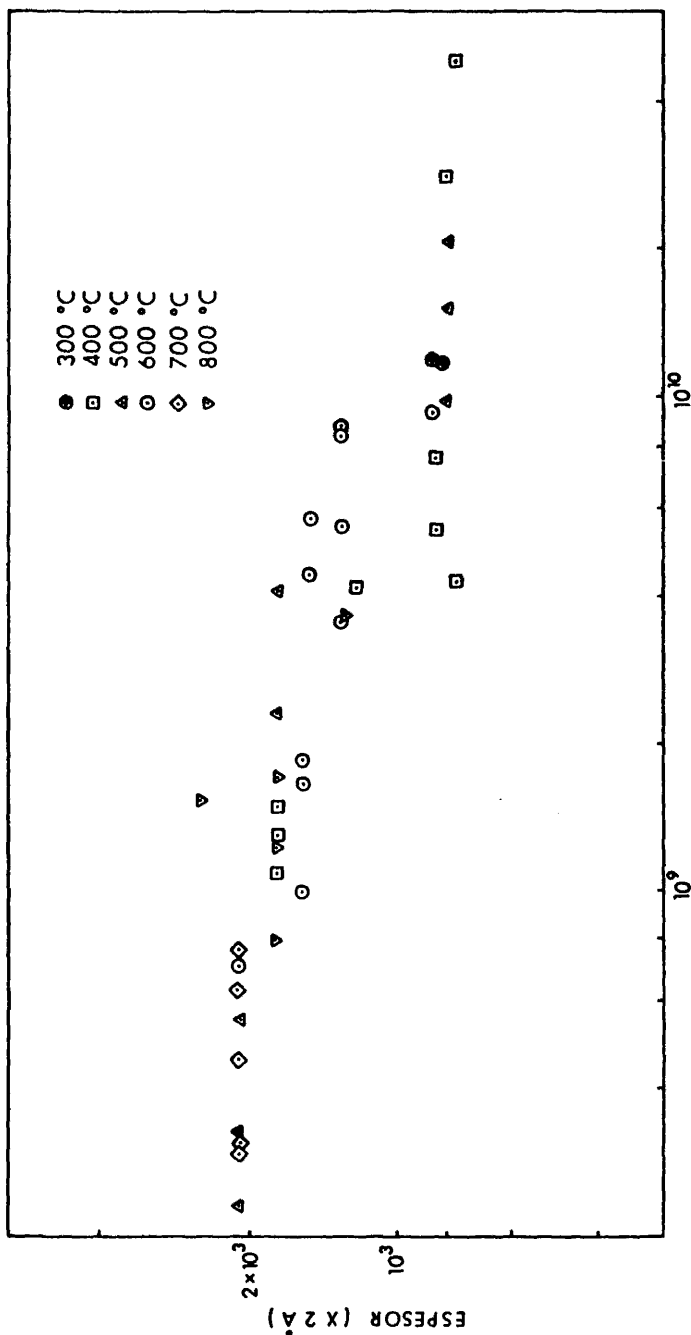


Fig. IX.10.- Densidad de cavidades ρ_v en función del espesor de la muestra para las distintas temperaturas de tratamiento.



DENSIDAD SUPERFICIAL DE CAVIDADES P_s (X 10^9 cm^{-2})

Fig. IX.11.- Correlación entre la densidad de cavidades y el espesor de la muestra para distintas temperaturas de tratamiento. (log-log).

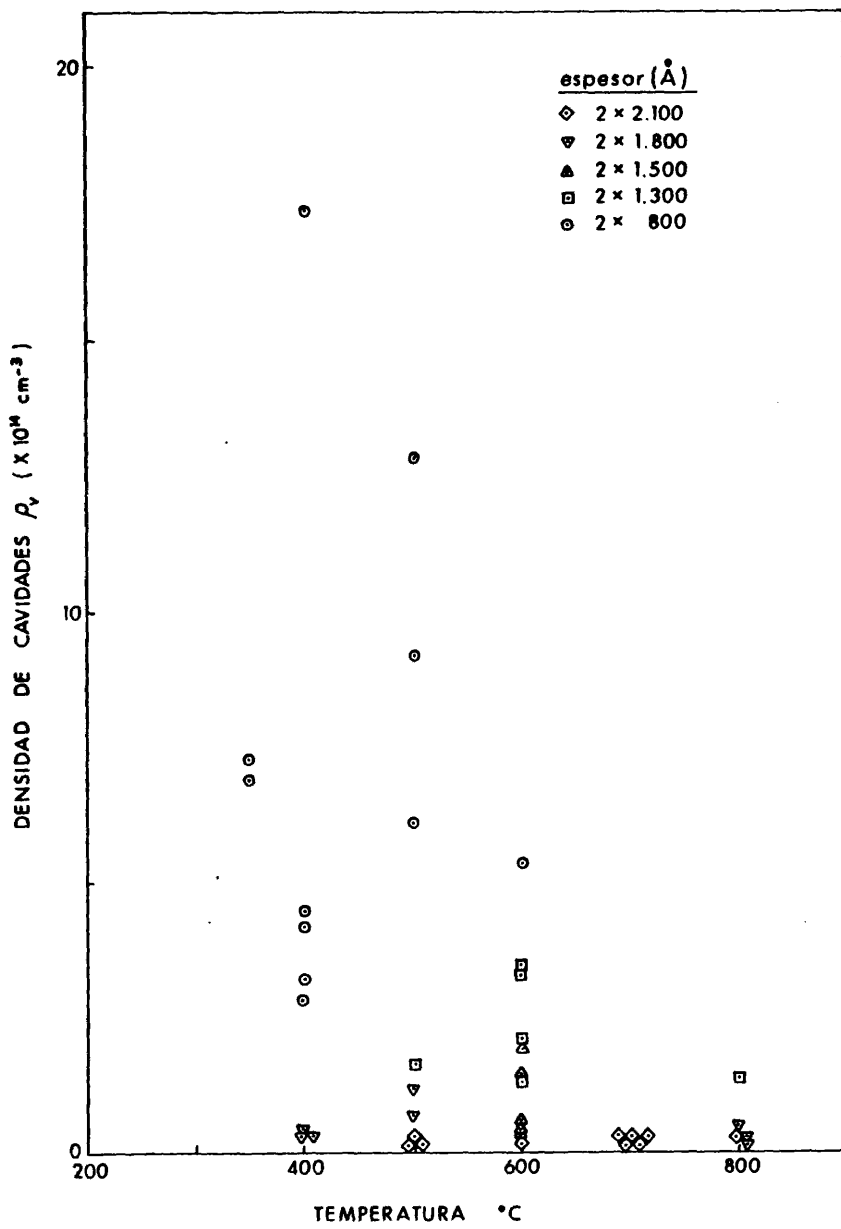


Fig. IX.12.- Densidad de cavidades en funci3n de la temperatura en muestras de distinto espesor.

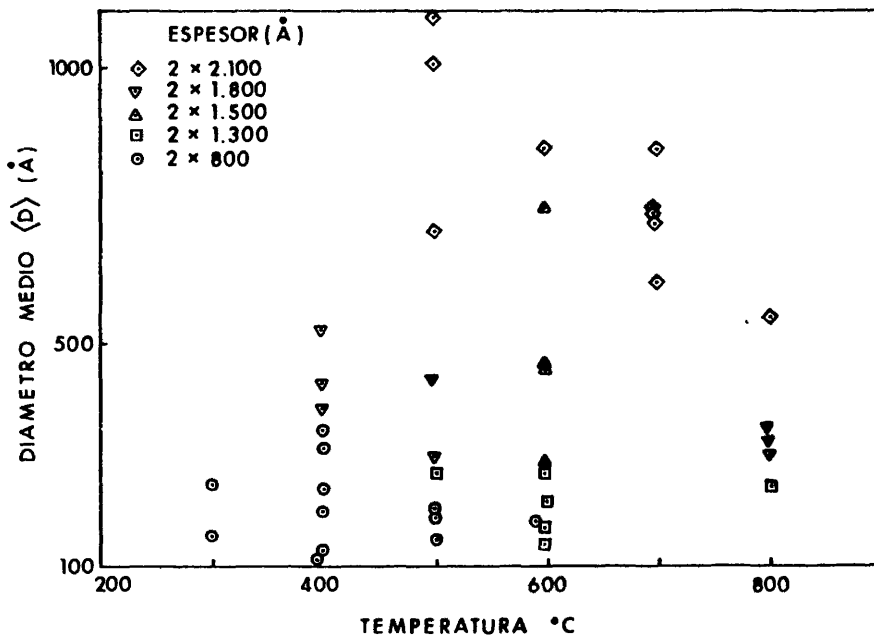


Fig. IX.15.- Diámetro medio de las cavidades $\langle D \rangle$ a las temperaturas de tratamiento en muestras de distintos espesores.

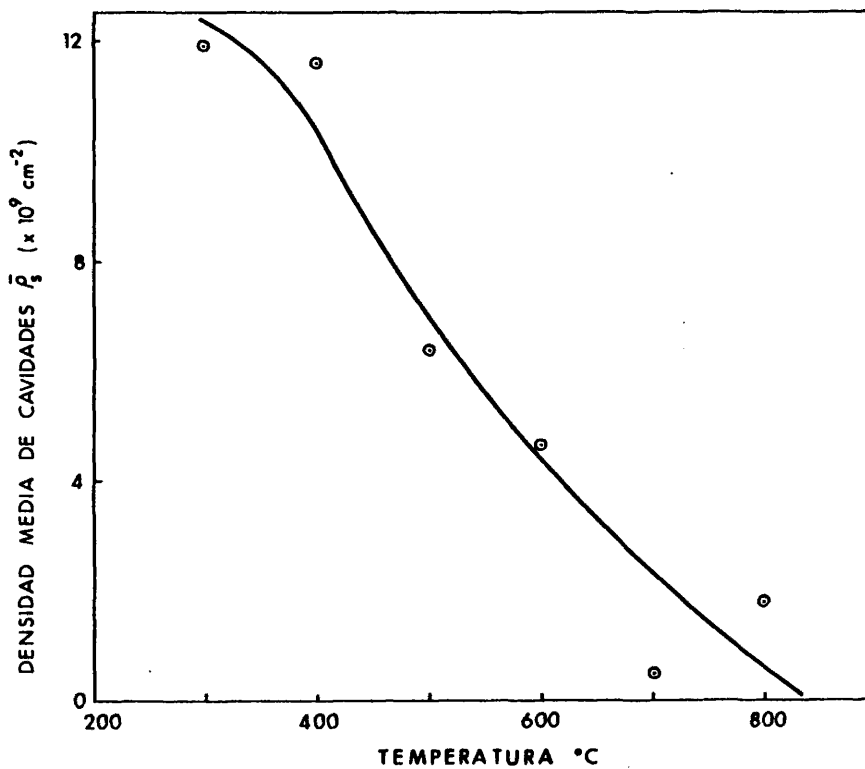


Fig. IV.13.- Variación de la densidad superficial media de cavidades $\bar{\rho}$ en función de la temperatura.

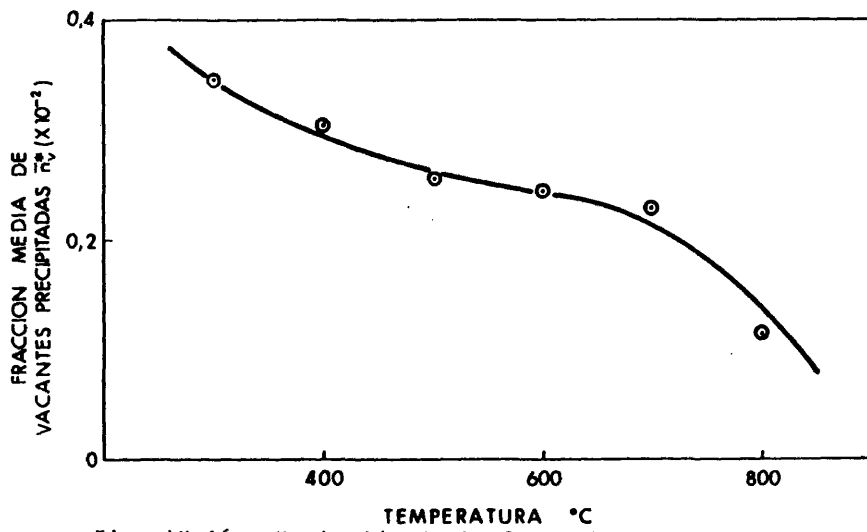


Fig. IX.16.- Variación de la fracción media de vacantes precipitadas en las cavidades con la temperatura de tratamiento.

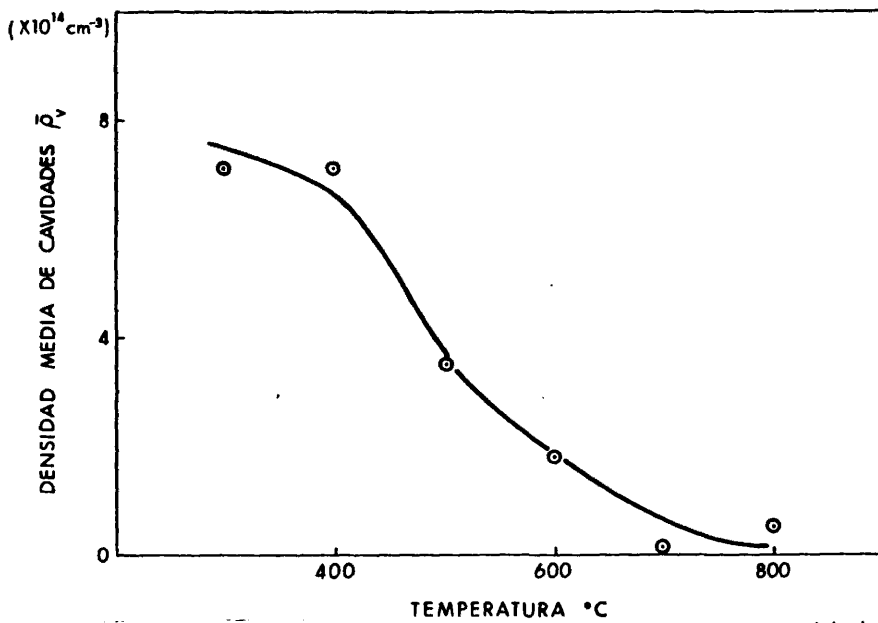


Fig. IX.17.- Variación de la densidad media de cavidades $\bar{\rho}_v$ en función de la temperatura.

ρ_s y ρ_v , según se desprende de las respectivas gráficas log-log mostradas en Fig. IX.18 y Fig. IX.19. Se llega a unas relaciones del tipo $\langle D \rangle \propto \rho_s^{-1}$ y $\langle D \rangle \propto \rho_v^{-1}$.

6. Una cierta relación de las densidades de burbujas ρ_s y ρ_v con la velocidad de crecimiento v de las películas de plata. Se observa una cierta disminución de las densidades al aumentar la velocidad de deposición, en muestras tratadas a la misma temperatura, según se infiere de la gráfica de Fig. IX.20 que representa ρ_v en función de v . Por el contrario no se observó, aparentemente, una relación clara entre los diámetros medios $\langle D \rangle$ y las velocidades de deposición de las películas, a pesar de existir una relación entre $\langle D \rangle$ y ρ_s ó ρ_v .

7. La imposibilidad de asegurar una posible relación de las densidades ρ_s y ρ_v y el diámetro medio $\langle D \rangle$ con la energía de la frontera de las correspondientes muestras, y por tanto con su ángulo θ .

IX.3.- DISCUSION.

Nuestros resultados son consistentes con los obtenidos por Andrew y Krasevec [205] y Lloyd y Nakahara [207, 208 y 211] en películas delgadas de Au obtenidas por evaporación. Estos autores obtienen, respectivamente, unas densidades de cavidades $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ en películas de 300-400 Å de espesor a 450°C, y de $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, ($10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) en muestras de 700 - 1700 Å recién evaporadas o envejecidas a temperatura ambiente. Los diámetros de las burbujas eran $\leq 50 \text{ Å}$ en ambos casos. Nuestros valores se hallan comprendidos entre $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, ($10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) y entre $10^2 - 10^3 \text{ Å}$ de diámetro medio. Estas discrepancias pueden explicarse en función de las variaciones observadas en ρ_s , ρ_v y $\langle D \rangle$ respecto a los espesores de las películas que forman el bicristal; 2×800 $2 \times 2100 \text{ Å}$ en nuestro caso. Unos cálculos sencillos nos muestran que

las supuestas correlaciones de ρ_s y $\langle D \rangle$ con el espesor e , $\rho_s \propto e^{-1}$ y $\langle D \rangle \propto e^{-1}$, son consistentes con las relaciones entre los ρ_s y $\langle D \rangle$ dados por los autores citados y los obtenidos aquí.

Por otra parte la disminución observada de las densidades ρ_s y ρ_v y del diámetro medio $\langle D \rangle$ con la temperatura o bien de sus respectivos valores medios $\bar{\rho}_s$, $\bar{\rho}_v$ y $\langle \bar{D} \rangle$, y la dependencia de la fracción media de vacantes \bar{n}_v^* precipitada en las burbujas con la temperatura y el espesor e , pueden explicarse a través de la variación que sufre la probabilidad de captura de una vacante por una cavidad P_c , con respecto a los parámetros T y e . La probabilidad de captura vendrá dada por:

$$P_c = \frac{n_v^*}{n'}$$

donde n_v^* es la fracción de vacantes precipitadas en las cavidades y n' es la fracción de vacantes existente en la muestra. Esta no es precisamente la fracción de vacantes en equilibrio térmico en la red, sino que será bastante mayor pues en películas delgadas se sabe que existe una sobresaturación de vacantes bastante elevada [213 y 214], incluso a temperatura ambiente, concretamente del orden de 1 - 2% en películas de Cu de 900 - 1500 Å y de 5 - 6% en películas de Au de 300 Å, ambas evaporadas a unas condiciones similares a las muestras. Se puede admitir que la frontera actúa como la fuente de vacantes que durante su migración proporciona la sobresaturación necesaria, o bien la mayor parte de ella, para que haya precipitación de vacantes, y que sería la correspondiente a la fracción de vacantes en la frontera a una cierta temperatura, (Capítulos V y VI). De esta fracción se ha hecho una estimación media n^b , (Tabla VI.2), resultando ser del mismo orden que la esperada en películas metálicas delgadas a temperaturas ambiente, y a su vez muy grande frente a la fracción de equilibrio en la red ($\sim 10^{-5}$ para Ag a 800°C). Por tanto se puede admitir en primera aproximación que la probabilidad

de captura P_c en nuestro caso sea:

$$P_c = \frac{n_v^*}{n}$$

Los valores de P_c así estimados para las distintas temperaturas se encuentran en la tabla IX.1; para las muestras con varias medidas de n_v^* se tomó la media. En la Fig. IX.21 se muestra la variación del valor medio de la probabilidad de captura P_c con la temperatura. Se observa un descenso lineal, salvo a elevadas temperaturas donde se observa una tendencia a hacerse constante. La gráfica de Fig. IX.22, representa los valores de P_c en función de la temperatura para muestras de distintos espesores.

La variación de P_c con T y e va implícita en el modelo de captura al azar propuesto por Lloyd y Nakahara [207] para explicar la disminución de resistividad con el tiempo en películas metálicas a temperatura ambiente. Según este modelo, la probabilidad de captura de una vacante por una cavidad nucleada en el interior de la muestra es:

$$P_c = 1 - P_e$$

donde P_e representa la probabilidad de escape o aniquilación de una vacante en la superficie de la muestra, y que serpa [207]:

$$P_e = P^n$$

donde

$$n = \frac{6D_v t}{a^2}$$

siendo P la probabilidad de que la vacante no se aniquile al realizar un salto, n el número de saltos que ejecuta la vacante hasta alcanzar la superficie, D_v el coeficiente de difusión de vacantes en la red, a el parámetro de

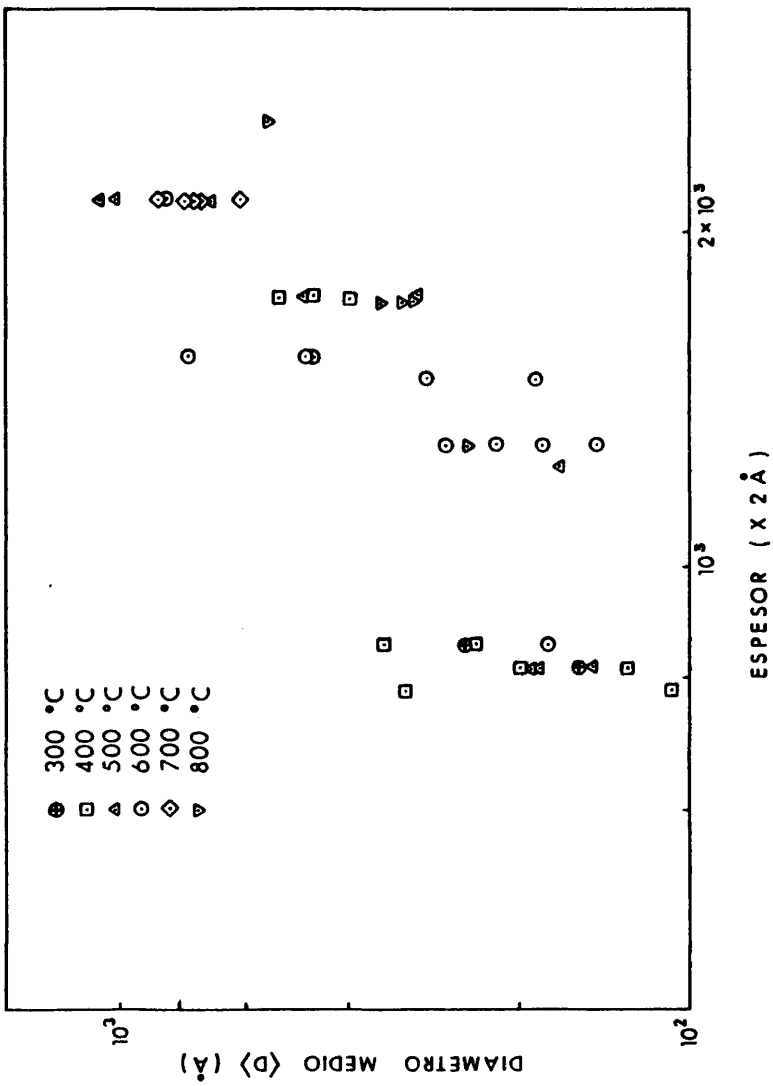
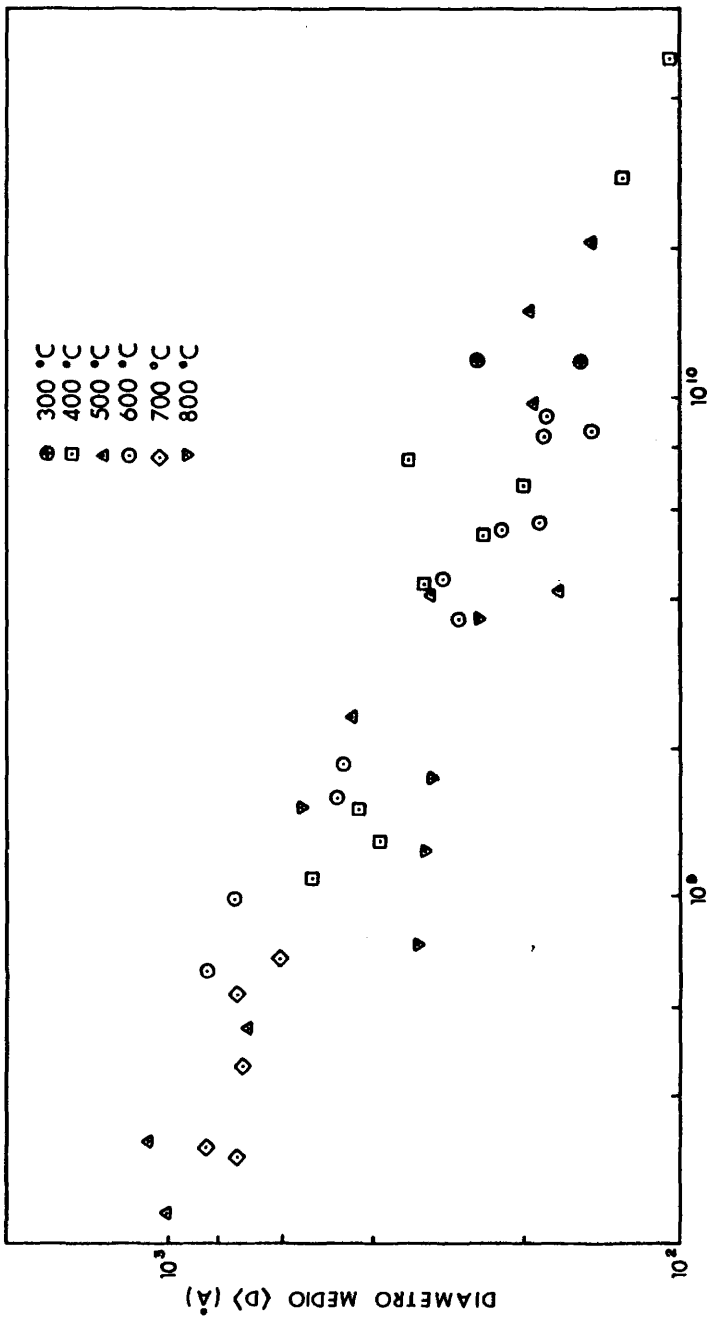


Fig. IX.17.- Diámetro medio de las cavidades <D> en función del espesor de la muestra para distinta temperaturas de tratamiento.



DENSIDAD SUPERFICIAL DE CAVIDADES ρ_s (cm^{-2})

Fig. IX.18.- Representación log-log del diámetro medio de las cavidades en función de su densidad superficial ρ_s para las distintas temperaturas de tratamiento.

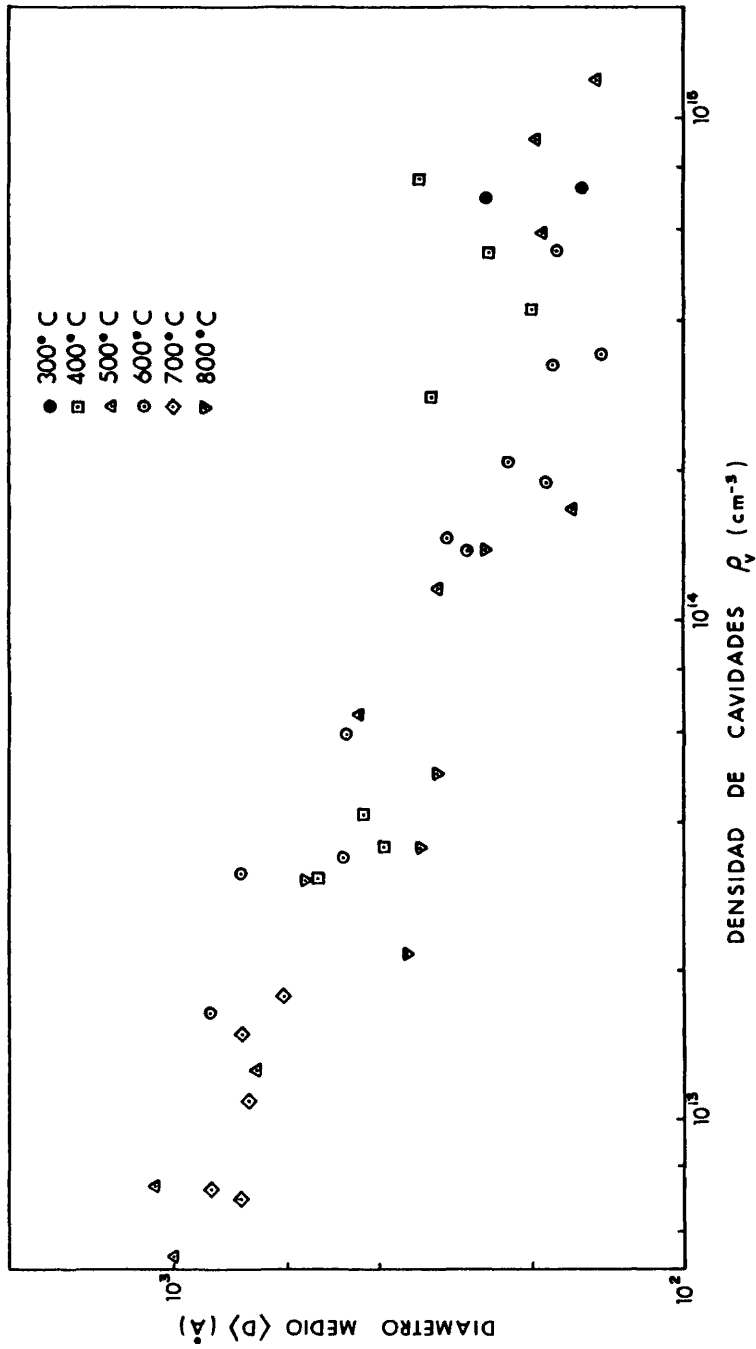


Fig. IX.19.- Representación log-log del diámetro medio de las cavidades en función de su densidad ρ_v para las distintas temperaturas de tratamiento.

la red y t el tiempo invertido en ejecutar los n saltos.

Resulta evidente que P_c dependerá de la temperatura, pues según se vio en el capítulo II:

$$D_v = D_{v,0} e^{-(\Delta h_m)/kT}$$

y además P depende de la concentración de vacantes en la muestra, que se sabe depende de la temperatura, luego se tendrá:

$$p \propto e^{-(\Delta g_f^0)/kT}$$

siendo Δg_f^0 la energía libre de formación de una vacante. Por tanto se tendrá:

$$P_e \propto \left[\exp\left(-\frac{\Delta g_f^0}{kT}\right) \right] \frac{6D_{v,0}t}{a^2} \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{kT}\right)$$

de donde se deduce que P_e aumenta con T . En consecuencia la probabilidad de captura P_c disminuye al aumentar la temperatura y así lo muestran las gráficas obtenidas de \bar{P}_c y Φ_c en función de T representadas en Fig. IX.21 y Fig. IX.22.

La dependencia con el espesor va implícita en el número de saltos n , pues según la expresión (II.2) que proporciona el coeficiente de difusión en función de recocido libre medio, se tendrá:

$$n = \frac{6D_v t}{a^2} = \left(\frac{e}{a}\right)^2$$

y por tanto

$$P_c = 1 - p(e/a)^2$$

resultando un aumento de P_c con el espesor y por consiguiente de n_v^* , o lo que es igual del producto $\rho_v \langle D \rangle^3$.

Desafortunadamente no se ha podido disponer de suficientes experimentos, a iguales temperaturas y con muestras de distintos espesores, como para hacer bien patente la dependencia de P_c respecto el espesor, Fig. IX.23. Se observa en las gráficas de Fig. IX.22 y Fig. IX.23 que para las muestras de espesores $2 \times 2100 \text{ \AA}$ y $2 \times 1800 \text{ \AA}$, la variación de P_c respecto T y e es de la forma prevista, es decir disminuye con T y aumenta con el espesor. Pero se puede ver que para las muestras con espesores $2 \times 800 \text{ \AA}$ y $2 \times 1300 \text{ \AA}$, es decir para las de espesores más pequeños, no se sigue la ley prevista. Esto es justificable si se considera el efecto del espesor sobre la sobresaturación de vacantes en películas de espesores $2 \times 800 \text{ \AA}$ y $2 \times 1300 \text{ \AA}$, de forma que la fracción de vacantes en estas películas, como consecuencia de éstos, superará ampliamente la fracción supuesta n^b , en relación con el caso de las películas más gruesas en las que se podrían admitir el valor de n^b como la fracción de vacantes en la película. Por tanto el valor de P_c para las películas más delgadas debe ser menor que el estimado.

La tendencia a disminuir las densidades de burbujas con la velocidad de crecimiento de las películas, nos induce a pensar en un descenso del número de posibles núcleos de condensación de burbujas, y esto nos confirma la hipótesis de que los núcleos, o mejor gran parte de ellos, son impurezas procedentes del gas residual que quedan atrapadas en el seno de las películas durante su crecimiento. Se puede demostrar, mediante la teoría cinética, que la fracción máxima de impurezas gaseosas que pueden quedar atrapadas en la película durante su crecimiento es inversamente proporcional a la velocidad de crecimiento de la película. Para cada especie de impureza se tendrá una fracción máxima atrapada m'_g , dada por: [215]

$$m'_g = 3,513 \times 10^{22} (\text{MT})^{-1/2} p_g \frac{a^3}{4V} \quad (\text{IX.1})$$

donde M es la masa molecular de la especie, T la temperatura, p_g la presión parcial correspondiente, a el parámetro de la red y v la velocidad de deposición. A partir de (IX.1) hemos estimado las máximas fracciones totales [215] de impurezas gaseosas atrapadas en las distintas muestras utilizadas en las experiencias. Estas oscilan entre el 1 - 7% , según la velocidad de deposición de la muestra, pero indudablemente será mucho menor.

Se puede hacer una estimación de la cantidad de moléculas de impurezas gaseosas contenidas en todas las burbujas la muestra. Admitiendo las burbujas en estado de equilibrio termodinámico y el comportamiento ideal del gas contenido en la burbuja, se tendrá a partir de la ecuación de estado para la burbuja de tamaño medio, que el número medio de moléculas de gas en el interior de la burbuja será:

$$\langle m_g \rangle = \frac{2\pi\gamma_s}{3kT} \langle D \rangle^2 \quad (\text{IX.2})$$

donde γ_s es la tensión superficial de la Ag, cuya variación con la temperatura es [216],

$$\gamma_s = 903 - 0,16 (T - T_f) \text{ erg.cm}^{-2}$$

siendo T_f su temperatura de fusión.

La fracción de impurezas gaseosas contenidas en las burbujas sería:

$$n_g = \langle m_g \rangle \rho_v \Omega = \frac{\pi a^3 \gamma_s}{6kT} \rho_v \langle D \rangle^2 \quad (\text{IX.3})$$

Los valores estimados para n_g se dan en la tabla IX.1. Se puede observar que las variaciones entre los valores obtenidos para las distintas muestras son pequeñas, estando comprendidas entre 0,01 - 0,3% y observándose sólo una cierta tendencia a disminuir n_g al aumentar la temperatura del tratamiento. Esto último se puede explicar por el ligero aumento de la solubilidad de las impurezas gaseosas

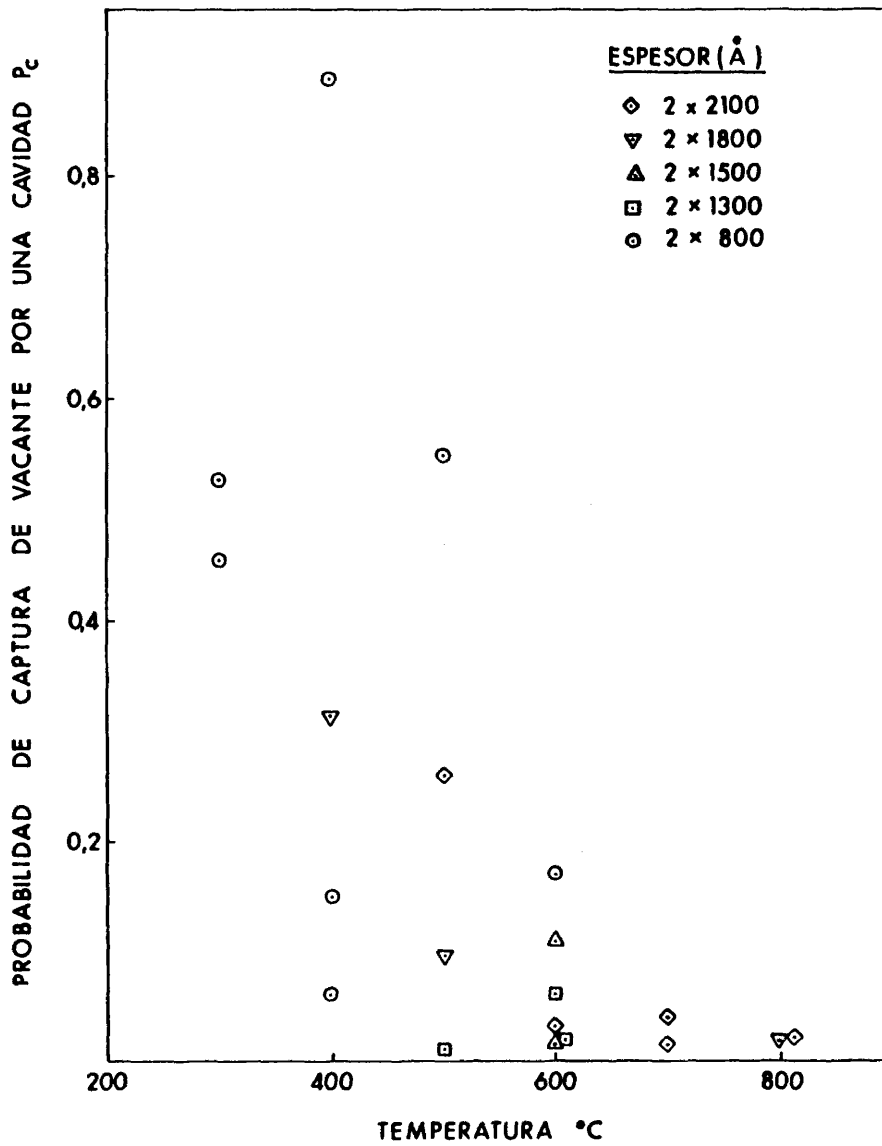


Fig. IX.22.- Probabilidad de captura de una vacante por una cavidad en función de la temperatura para muestras de distintos espesores.

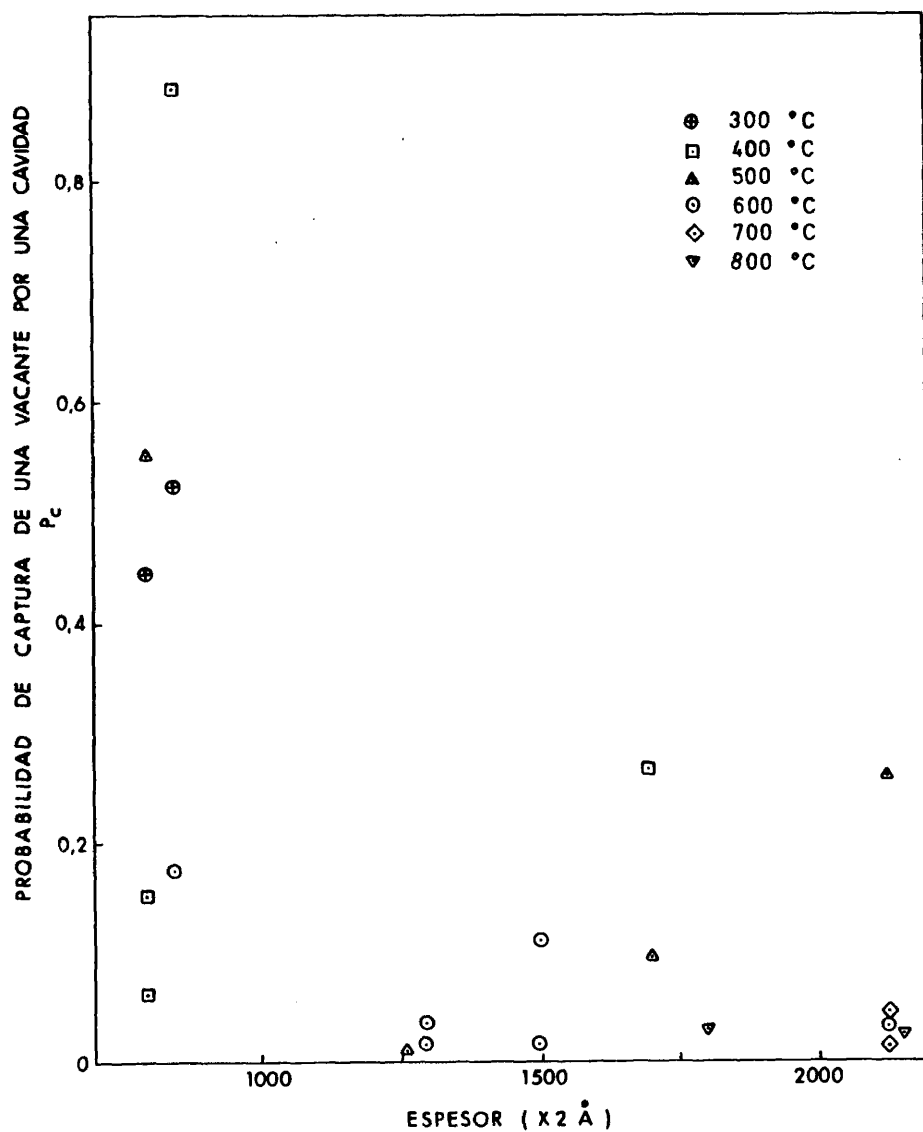


Fig. IX.23.- Probabilidad de captura de una vacante por una cavidad en función del espesor de la muestra para las diferentes temperaturas de tratamiento.

con la temperatura. Además, el hecho de que algunos de los componentes principales del gas residual sean más solubles en plata que en oro, por ejemplo el oxígeno y el hidrógeno [201], y por tanto sea mayor su contenido en las películas de plata que en las de oro evaporadas en iguales condiciones, puede explicar la formación de menor número de burbujas y de mayor tamaño en las películas de plata que en las de oro.

El hecho de que no observemos una variación clara entre el tamaño medio de las burbujas $\langle D \rangle$ y la velocidad de crecimiento de las películas, o lo que es igual entre $\langle D \rangle$ y el contenido de impurezas, en muestras tratadas a igual temperatura es consistente con las observaciones experimentales de Levy y col. [217] realizadas en aluminio irradiado con neutrones. Estos autores no aprecian variación importante en el tamaño de las burbujas precipitadas al aumentar la concentración de gas en la muestra, pero en cambio si varía la densidad.

Por último se debe señalar que las desviaciones observadas en las densidades y tamaños medios de burbujas medidos en distintas micrografías para una misma muestra, es una confirmación de la nucleación heterogénea de burbujas en ciertas regiones de ella. En cambio, se puede observar que las estimaciones del número de vacantes precipitadas n_v^* , obtenido a partir de los valores de $\langle D \rangle$ y ρ_v para una misma muestra, no sufren desviaciones importantes.

IX.4.- MECANISMO DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE BURBUJAS EN LAMINAS DELGADAS BICRISTALINAS.

Los resultados experimentales antes expuesto nos inducen a admitir que las impurezas gaseosas atrapadas en las láminas durante su crecimiento puede actuar como núcleos o gérmenes donde se forman las burbujas observa-

das. En caso de que todas estas impurezas estén uniformemente distribuidas en la muestra se tendría una nucleación homogénea, pero se sabe que las impurezas tienden a segregarse en las dislocaciones y fronteras y esto produce un aumento de núcleos en las proximidades de estos defectos. También se produce una nucleación heterogénea como consecuencia de la posible existencia de inclusiones de otro tipo en las muestras, introducidas durante la preparación del bicristal, por ejemplo moléculas de agua, y que no estarán uniformemente distribuidas en la muestra sino localizadas preferentemente en la frontera del bicristal.

En cuanto al crecimiento de las burbujas, es evidente que interviene un flujo de vacantes procedente de la frontera del bicristal, siendo necesario que la frontera se mueva pues en reposo no se establece este flujo de vacantes a través de ella (Capítulo V). Por otra parte es evidente la necesidad de un flujo apreciable de impurezas gaseosas hacia los núcleos para que se formen burbujas de las dimensiones observadas, pues un simple cálculo mediante (IX.2) nos advierte que el número de moléculas gaseosas contenidas en una burbuja de tamaño medio, puede estar comprendido entre 10^4 y 10^6 moléculas, mientras que una estimación aproximada del número de moléculas n que puede formar un núcleo estable proporciona entre 2 - 15 y 1 - 4 moléculas a 500°C y 600°C respectivamente. La estimación se ha hecho a partir de la expresión dada por Levy y col. [219] y de la ecuación (IX.1), teniéndose:

$$\frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{m_{g,2}}{m_{g,1}} \right)^{\frac{n-1}{2}} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\frac{n-1}{2}}$$

donde L_1 y L_2 , $m_{g,1}$ y $m_{g,2}$ y v_1 y v_2 son, respectivamente las distancias medias entre núcleos, el contenido de impurezas y la velocidad de crecimiento de la película en dos muestras a igual temperatura. Además se ha de tener presente la necesidad de la presencia de gas en

el interior de la cavidad para evitar que al alcanzar ésta cierto tamaño colapse en una dislocación cerrada o bucle, según decíamos en §IX.1.

El problema está en establecer cómo fluyen las impurezas gaseosas a las burbujas. Es obvio que por difusión, ya sea a través de la red o a lo largo de canales de rápida difusión, como fronteras o dislocaciones. Ahora bien, el mecanismo que permite un flujo de impurezas hacia un sumidero de vacantes, tal como es una burbuja en nuestro caso, se realiza por medio de pares vacante-impureza [218]. Según la teoría fenomenológica y atómica de la difusión, en un sólido con impurezas diluidas, una corriente de vacantes genera a su vez un flujo tanto de átomos de solvente como de impurezas; además si las vacantes fluyen hacia un sumidero, las impurezas lo hacen en sentido opuesto, si la interacción vacante-impureza es débil, pero si ésta es fuerte, las impurezas fluyen en el mismo sentido que las vacantes como pares de vacante-impureza, es decir fluye al sumidero [218].

Se puede tener una idea de la interacción entre vacante-impureza gaseosa comparando la energía de activación para difusión de las impurezas en el sólido con la energía de activación para autodifusión. En nuestro caso las impurezas más probables son oxígeno e hidrógeno, y la energía de enlace de estas impurezas con una vacante debe ser fuerte pues las energías de activación para difusión de oxígeno e hidrógeno en Ag son 0,45 eV y 0,33 eV [219] respectivamente, frente a 1,97 eV [220] para la energía de autodifusión de Ag.

Debemos señalar la posibilidad de difusión de las impurezas a lo largo de la frontera y de las dislocaciones. Prueba de esto, es decir del flujo de pares vacante-impureza hacia las burbujas por difusión a lo largo de dislocaciones puede ser el aumento de la densidad de dislocaciones observado y la presencia de burbujas sobre las dislocaciones.

Por todo lo expuesto a lo largo de éste capítulo se puede decir que el mecanismo de crecimiento de cavidades en películas metálicas evaporadas propuesto por Lloyd y Nakahara [208], según el cual las cavidades crecen únicamente por precipitación de vacantes, no es admisible en nuestro caso. Respecto al modelo propuesto por Andrew y Krasevec [205], es aceptable en cuanto admite la existencia de gas en equilibrio en el interior de las cavidades, pero respecto al mecanismo de formación: bolsas de gas atrapadas en las fronteras como consecuencia de la migración de ésta, no resulta satisfactorio si se piensa en sus centros de nucleación y en la existencia de burbujas en el interior de los granos a distancias bastantes lejanas como para admitir este mecanismo de formación.

X. CONCLUSIONES

En este capítulo resumimos los resultados y conclusiones más relevantes de nuestro trabajo.

CINETICA Y ENERGIA DE LAS FRONTERAS (001) DE ROTACION EN PLATA

1. Se han obtenido bicristales de plata formados por dos películas epitáxicas separadas por una frontera (001) de rotación bien definida (§IV.1). El comportamiento cinético de estas fronteras, bajo tratamiento térmico *in situ*, se ha estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión.

Por medio del modelo propuesto en §V.4, que permite definir una fracción de vacantes en la frontera, se ha descrito el transporte de masa entre granos cristalinos mediante un coeficiente de autodifusión a través de la frontera. Además se establece la relación entre estos coeficientes y las constantes que describen la cinética de las fronteras.

2. A partir de los parámetros de los diagramas de Arrhenius que describen la cinética de las fronteras estudiadas, se ha determinado la energía libre media de las distintas fronteras en el intervalo de temperatura estudiado (§VI.1) y su energía de activación para migración (§VI.4). Ambas energías dependen del ángulo θ de la frontera, (Fig. VI.1 y Fig. VI.3).

No se ha obtenido una relación bien definida entre la energía de activación para migración de la frontera y su energía libre (Fig. VI.8). Esto induce a pensar que, además del efecto de la energía libre de la frontera sobre dicha energía de activación, deben existir otros parámetros que la afecten.

3. Se ha demostrado la existencia de fronteras de gran ángulo con energía mínima. Algunas de aquéllas resultan ser las predichas por el modelo de coincidencias, es decir, de mayor densidad de átomos coincidentes en la frontera (Fig. VI.1).
4. La energía media de activación para migración de las fronteras de gran ángulo, obtenida a partir de las determinaciones realizadas, coincide con la prevista por la teoría de Bolling (§VI.4).
5. De acuerdo con las relaciones que hemos establecido (§V.6), la energía de activación para migración de las fronteras nos permite obtener la energía de formación de una vacante en las distintas fronteras de rotación y su energía de migración a través de ellas, (Tabla VI.2). Las energías así obtenidas resultan ser independientes de la temperatura.
6. La energía de activación estimada para autodifusión a través de una frontera coincide con la correspondiente energía de activación para migración determinada experimentalmente, (Tabla VI.1). Esto demuestra que efectivamente la migración a través de la frontera es un proceso atómico de difusión a través de ella, que puede explicarse mediante un mecanismo de difusión de vacantes, tal como el que hemos propuesto.
7. La ley experimental tipo Arrhenius que expresa la variación de las constantes que describen la cinética de las fronteras en función de la temperatura, proporciona una energía de activación aparente Q_m , siempre menor que la real Q (Tabla VI.1). La relación entre las diferencias $Q - Q_m$ y la energía libre γ de las correspondientes fronteras es lineal, (Fig. VI.6).
8. Se ha encontrado una correlación entre la velocidad de migración de las fronteras V y su fracción media de

vacantes estimada n^b , (§VI.5). Las relaciones halladas son lineales o bien muestran una dependencia entre lineal y parabólica, es decir:

$$v \propto (n^b)^x \quad \text{donde} \quad 1 < x < 2$$

Relaciones de este tipo son precisamente las propuestas por el modelo de Haessner [112].

DISLOCACIONES EN FRONTERAS (001) DE ROTACION EN PLATA.

1. Se ha comprobado que, efectivamente, según sugiere el modelo clásico de dislocaciones, las fronteras de rotación de pequeño ángulo constan de dos familias ortogonales de dislocaciones helicoidales con vectores de Burgers $\pm \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$. Estas redes de dislocaciones primarias sólo se observaron en fronteras de ángulos $\theta \leq 5^\circ$ (§VII.2).

Los intentos de visualizar, por T.E.M., las redes de dislocaciones secundarias en fronteras de ángulos próximos a los de máxima coincidencia han sido infructuosos (§VII.2). En base a lo tratado en §VII.4, se sugiere la falta de localización de las dislocaciones secundarias en este tipo de fronteras.

2. Se ha comprobado la interacción de dislocaciones de la red cristalina con la red de dislocaciones primarias y la formación de dislocaciones extrínsecas en la frontera (§VII.3). También se ha medido la densidad de este tipo de dislocaciones en las fronteras, poniéndose de manifiesto un aumento en las de mayor energía libre. (Fig. VII.1).

INTERACCION ENTRE DEFECTOS DE APILAMIENTO Y FRONTERAS DE INCLINACION.

1. Se ha observado aniquilación o crecimiento de defectos de apilamiento y micromaclas, como consecuencia de su interacción con las fronteras de inclinación en movimiento generadas en nuestras muestras durante el tratamiento térmico (§VIII.2).

Hemos demostrado teóricamente que el crecimiento o aniquilación de los defectos de apilamiento, además de realizarse por desplazamientos intermitentes de la frontera, depende de la relación de orientación entre frontera y defecto, (§VIII.2).

2. Se han formulado dos mecanismos que explican el crecimiento o propagación del defecto como resultado de la interacción con la frontera en movimiento (§VIII.4). Estos mecanismos consisten esencialmente en la emisión de una dislocación Shockley desde la frontera y su posterior deslizamiento en el plano {111} del defecto, con la consiguiente propagación del defecto (Fig. VIII.8); o bien en el deslizamiento de la traza del defecto con la frontera de rotación, por condensación de vacantes sobre dicha traza y su posterior disociación en dos dislocaciones parciales, (Fig. VIII.9).

CAVIDADES

1. Como consecuencia de los tratamientos a que se han sometido las muestras bicristalinas de plata, se han generado cavidades o burbujas de gas en su interior. En algunos casos, tales como en muestras con una frontera de gran movilidad, un tratamiento de envejecimiento a temperatura ambiente era suficiente para su formación (§IX.2.a).

En base a las observaciones microscópicas realizadas, se puede asegurar que la nucleación y crecimiento de estas cavidades son consecuencia de la sobresaturación de vacantes existentes en las fronteras durante su migración (§IX.2.a); además, la nucleación puede ser homogénea y heterogénea simultáneamente.

2. Se ha observado que las grandes cavidades presentan hábito cristalográfico. La superficie de estas burbujas están formadas por planos {111}, {110} y {100}, que resultan ser los más compactos en estructuras f.c.c., y por tanto reducen su energía superficial, (§IX.2.a).
3. Se ha encontrado una disminución de la densidad y tamaño medio de las cavidades con la temperatura. También se ha observado una dependencia de estas magnitudes con el espesor de la muestra; en cambio sólo la densidad de cavidades mostraba una dependencia con respecto a la velocidad de crecimiento de las películas (§IX.2.b).

Se ha demostrado que la variación que sufre la probabilidad de captura de una vacante por una cavidad, con respecto a los parámetros temperatura y espesor de la muestra, da cuenta de la dependencia de la densidad y tamaño de las cavidades con respecto a dichos parámetros, (§IX.3).

4. Como posibles núcleos de condensación de las cavidades, se sugieren las impurezas gaseosas, procedentes del gas residual, que quedan atrapadas en las películas durante su crecimiento.

En base a las observaciones microscópicas y el análisis cuantitativo de tamaños y densidades de las cavidades, se ha propuesto un mecanismo de crecimiento de burbujas por difusión de pares vacante-impureza gaseosa hacia el núcleo de condensación.

Finalmente, señalaremos que tanto el modelo como la técnica que hemos propuesto y utilizado en este trabajo, pueden ser aplicados para la determinación de la energía libre de las fronteras y de su energía de activación para migración en muestras formadas por películas epitáxicas de cualquier material que no sea fuertemente afectado por el haz de electrones. Como ventajas de nuestra técnica respecto a las clásicas en el estudio cinético de fronteras, se deben citar tanto la posibilidad de determinación de la energía de la frontera, como la perfecta caracterización estructural que se tiene en todo momento de la frontera. Ello facilita una adecuada interpretación de los resultados experimentales. Además, la observación y estudio de las estructuras de dislocaciones en las fronteras durante su migración, así como la variación de la energía libre de la frontera con respecto a su ángulo θ , determinada experimentalmente, permiten llegar a interesantes conclusiones concernientes a la naturaleza de las dislocaciones en las fronteras.

La realización de estudios similares al nuestro, en otros materiales, sería de gran interés para concretar las posibilidades e importancia de la nueva técnica y método utilizados.

•

APENDICE A

CONDICION PARA MIGRACION DE LA FRONTERA DE ROTACION Y FORMACION DE NUCLEOS MONOCRISTALINOS EN UNA PELICULA BICRISTALINA.

Sea una porción plana de frontera, correspondiente al estado inicial del sistema. Para iniciar la migración de una parte de la frontera es necesario que se curve la frontera en esa zona, por tanto se tendrá un aumento de la energía libre de la frontera como consecuencia del aumento de superficie. Este aumento debe ser compensado por la energía elástica de deformación almacenada en la zona que es barrida por la frontera en su movimiento y que se libera a su paro proporcionando la fuerza motriz para su migración, es decir que se tendrá una variación de energía libre dada por:

$$\Delta G = \gamma \Delta A - u \Delta V < 0$$

ΔG variación de energía libre en la zona de cristal barrida por la frontera.

γ energía de la frontera de rotación.

u energía almacenada en la zona de cristal barrida por la frontera.

ΔA variación de la superficie de la frontera.

ΔV volumen barrido por la frontera.

La fuerza motriz por unidad de área F , será:

$$F = - \frac{\Delta G}{\Delta V} = u - \gamma \frac{\Delta A}{\Delta V}$$

Para que haya migración se ha de cumplir:

$$u > \gamma \frac{A}{V}$$

Admitiendo que al iniciar la migración la frontera se curva de modo que su superficie forma una zona esférica de una base, véase la Fig. A.1, y que la frontera migra conservando una forma semejante, al menos durante cierto tiempo, hasta formarse un núcleo de dimensiones $2e$. (Este modelo está de acuerdo con las observaciones). Se tendrá, ya que ΔA y ΔV son proporcionales a las correspondientes variaciones de la esfera de radio R :

$$\frac{\Delta A}{\Delta V} = \frac{8\pi R dR}{4\pi R^2 dR} = \frac{2}{R} = \frac{2}{e} \sin \alpha$$

por tanto la condición es:

$$u > \frac{2\gamma}{e} \sin \alpha .$$

Para el caso en que $R = e$ es decir, $\alpha = \frac{\pi}{2}$, se tendrá un valor máximo y podremos asegurar que siempre que se cumpla

$$u \geq \frac{2\gamma}{e}$$

habrá migración de la frontera de rotación y por tanto se formarán núcleos. Luego la formación de núcleos en película bicristalina va a depender de la deformación de las películas, de su espesor y de la energía de la frontera.

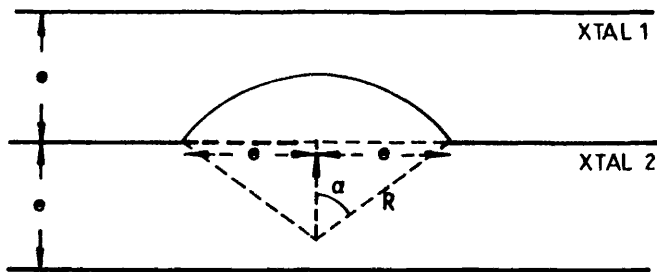


Fig. A.1.- Estado inicial en el proceso de migración de la frontera.

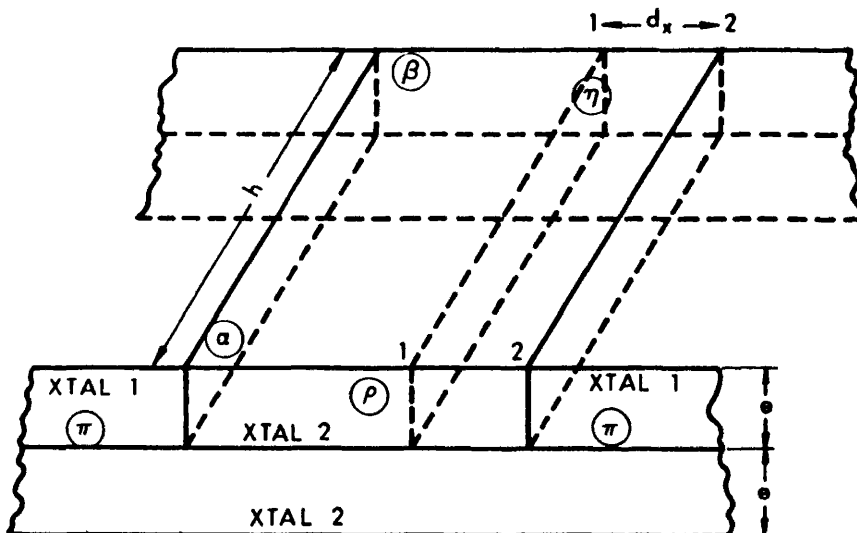


Fig. B.1.- Crecimiento de un núcleo por migración de una frontera de inclinación.

APENDICE B

CALCULO DE LA FUERZA MOTRIZ PARA FRONTERAS DE INCLINACION EN NUCLEOS MONOCRISTALINOS INMERSOS EN LA PELICULA BICRISTALINA.

Supongamos un núcleo monocristalino inmerso en un bicristal formado por dos láminas de igual espesor según se tiene en la Fig. B.1. El plano π representa la frontera de rotación; los planos α , β , η y ρ las fronteras de inclinación que separan el núcleo del cristal I.

Supongamos que la frontera se desplaza de una posición 1 a la posición 2; se obtiene que la energía empleada en desplazar la frontera más la energía debida a la creación de nuevas áreas de frontera de inclinación es igual a la energía del área de frontera de rotación que desaparece más la energía elástica almacenada en el volumen de cristal que barre la frontera; luego

$$Fhedx + 2\gamma_i edx = \gamma_r hdx + uhedx$$

donde:

- F , fuerza motriz por unidad de área.
- h , dimensión del núcleo.
- e , espesor de las películas.
- γ_i , energía de la frontera de inclinación.
- γ_r , energía de la frontera de rotación.
- u , densidad de energía almacenada en el cristal.
- dx , desplazamiento de la frontera.

Resulta:

$$F = \frac{\gamma_r}{e} - \frac{2\gamma_i}{h} + u$$

En nuestros experimentos se tiene que una vez formado

los núcleos, u será, para el resto del cristal, menor que γ_r/e , en general mucho menor ya que la densidad de dislocaciones es muy pequeña y en las zonas donde u era grande, es donde precisamente se han formado los núcleos. Despreciando u , se tiene:

$$F = \frac{\gamma_r}{e} - \frac{2\gamma_i}{h}$$

Si $\gamma_r \approx \gamma_i$, se tendrá que la condición para crecimiento del núcleo por migración de sus fronteras de inclinación será:

$$h \geq 2e$$

APENDICE C

EFECTO DEL ATAQUE TERMICO EN LA MIGRACION DE FRONTERAS Y EN EL TAMANO CRITICO DE LOS NUCLEOS.

Admitamos que la duraci3n de los tratamientos t3rmi-
cos es suficiente para producir ataque t3rmico en las fron-
teras de inclinaci3n. En Fig. C.1 y Fig. C.2 se muestran
una frontera atacada t3rmicamente.

Al desplazarse la frontera una distancia dx , la va-
riaci3n de energfa libre ΔG , ser3:

$$\Delta G = \gamma_r h dx - 2\gamma_i dx (e - e_g + de) - \gamma_i h de$$

$$\Delta G = \gamma_r h dx - 2\gamma_i dx (e - e_g) - \gamma_i h de$$

Luego la fuerza motriz F , ser3:

$$F = \frac{\Delta G}{\Delta V} = \frac{\Delta G}{S dx} = \frac{\gamma_r h dx - 2\gamma_i (e - e_g) dx - \gamma_i h de}{h(e - e_g) dx}$$

$$F = \frac{\gamma_r}{e - e_g} - \frac{\gamma_i [2(e - e_g) + h \operatorname{ctg} \alpha]}{h(e - e_g)}$$

En el caso de no existir ataque t3rmico: $e_g = 0$ y
 $\alpha = 0$, luego:

$$F = \frac{\gamma_r}{e} - \frac{2\gamma_i}{h}$$

La f3rmula queda reducida a la obtenida en ausencia
de ataque t3rmico (Ap3ndice B).

Si se aplica el resultado a nuestro caso; para Ag
el 3ngulo 2α est3 comprendido entre 175° y 159° |161|
por tanto:

$$0,04 \leq \operatorname{ctg} \alpha \leq 0,19$$

luego podemos asegurar que $\text{ctg } \alpha \leq 0,2$ y admitiendo $\gamma_r \approx \gamma_r = \gamma$ se tiene:

$$F = \frac{\gamma}{e'} \left| 0,8 - \frac{2e'}{h} \right|$$

donde $e - e_g = e'$.

La condición de migración será:

$$0,8 - \frac{2e'}{h} \geq 0 \quad ; \quad h \geq 2,5 e'$$

además para h suficientemente grande $\approx 20.000 \text{ \AA}$, se tiene que:

$$F_{\text{máx.}} = \frac{\gamma}{e'} 0,8 \approx \frac{\gamma}{e}$$

Por tanto en nuestros experimentos el efecto del ataque térmico es despreciable aún cuando exista, y su efecto más importante es aumentar ligeramente el tamaño crítico del núcleo.

APENDICE D

ESTIMACION DE LA ENTROPIA DE MIGRACION DE VACANTES EN UNA FRONTERA (001) DE ROTACION EN PLATA.

Según se vio en §11.4, el factor de frecuencia en la frontera es:

$$D_0^{gb} = K_0 = \beta_b a^2 \bar{v}_b (\Delta s_f^b + \Delta s_m^{gb}) / k$$

donde Δs_f^b es la entropía de formación de una vacante en la frontera, Δs_m^{gb} es la entropía de migración de la vacante en la zona frontera en dirección transversal a ella y \bar{v}_b la frecuencia media de vibración de los átomos en la frontera. Esta viene dada por: (11.9)

$$\bar{v}_b = \left(\frac{\Delta h_m^{gb} - T \Delta s_m^{gb}}{2mr_b^2} \right)^{1/2} \quad (D.1)$$

siendo Δh_m^{gb} la energía de migración de la vacante en la vacante en la frontera transversalmente a ella, m la masa del átomo y r_b la distancia media de salto en la frontera. De las expresiones anteriores se obtiene:

$$\frac{K_0}{\beta a^2} e^{-(\Delta s_m^{gb} + \Delta s_f^b) / k} = \left(\frac{\Delta h_m^{gb} - T \Delta s_m^{gb}}{2mr_b^2} \right)^{1/2}$$

Teniendo en cuenta la hipótesis fórmula en §V.6, es decir $\Delta s_f^b \approx \Delta s_f^0$, y que:

$$r_b^2 = 6\beta_b a^2 \quad \text{y} \quad \rho_b = \frac{1}{2b}$$

resulta la ecuación:

$$\log \left[\frac{\Delta h_m^b - kTx}{12 m^2 b \left(\frac{K_0}{a}\right)^2} \right] = -2 \left(x + \frac{\Delta s_f^0}{k} \right) \quad (D.2)$$

donde

$$x = \frac{\Delta s_m^{gb}}{k}$$

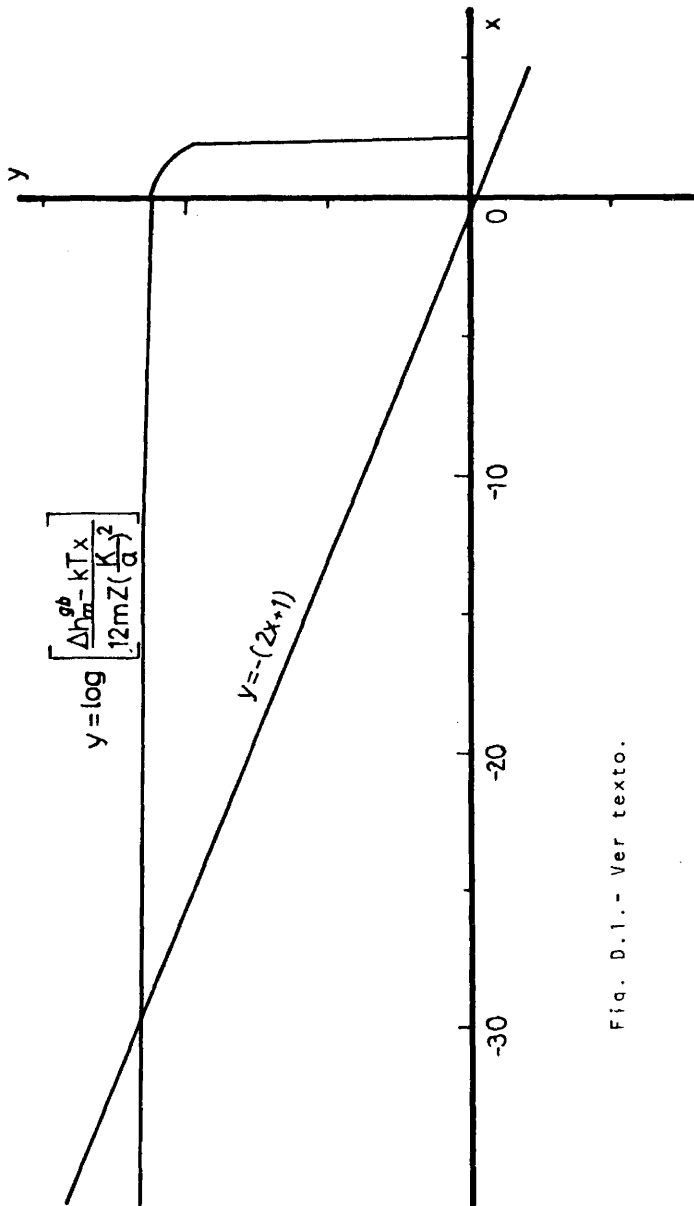


Fig. D.1.- Ver texto.

Esta ecuación nos permite calcular la entropía media de migración Δs_m^{gb} si se han obtenido los parámetros Z^b , Δh_m^b , Δs_f^0 y K_0 , (Tabla VI.1 y Tabla VI.2).

Si se representan separadamente los miembros de la ecuación (D.2) en función de x , Fig. D.1, se ve que para cualquier frontera sólo existe una solución para la ecuación y además que será < 0 . En Fig. D.1 se representan los miembros de la ecuación (D.2) para una frontera de $\theta = 22,5^\circ$ donde se puede comprobar que el valor de Δs_m^{gb} es de -30 k , aproximadamente. Para las restantes fronteras estas entropías oscilarán alrededor de los -30 k , lo que proporcionará, según (D.1), para los átomos en la frontera una frecuencia media de 10^{12} s^{-1} .

APENDICE E

RELACION ENTRE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION Y LA ENERGIA LIBRE DE LA FRONTERA.

En 1964, Borisov y col. [221] obtienen una expresión que relaciona los coeficientes de difusión en la red y en la frontera con la energía de la frontera. En la deducción dada por Borisov y col., existen puntos oscuros relativos a ciertas hipótesis no establecidas explícitamente; posteriormente Guiraldenq [222], establece formalmente una serie de hipótesis que permiten obtener la fórmula de Borisov y su generalización. Estos autores al dar las expresiones correspondientes a los coeficientes de difusión olvidan el efecto de correlación, o igualan el factor de correlación en la frontera y en la red, y además suponen que el factor geométrico que interviene en el coeficiente de difusión es igual en la red y en la frontera. Robinson y Peterson [99], demuestran que el factor de correlación en la red y en la frontera difieren notablemente. Las energías obtenidas de la fórmula de Borisov dan un acuerdo muy satisfactorio con los valores experimentales, [95 y 223], tanto para metales puros como para aleaciones diluidas.

A continuación damos una deducción inmediata de la energía libre de la frontera para un metal puro en función de los coeficientes de autodifusión en la red y en la frontera, o en función de sus respectivas energías de activación.

Para los coeficientes de autodifusión en la red y en la frontera se puede escribir

$$D = \beta f_a^2 \bar{v}_a e^{-\frac{\Delta g_a}{kT}}$$

$$D_b^{gb} = \beta_b f_b^2 \bar{v}_b e^{-\frac{\Delta g_b^{gb}}{kT}}$$

siendo Δg_0 y Δg^{gb} las energías libres de activación para autodifusión en la red y en la frontera, respectivamente.

Si D^{gb} fuera un coeficiente medio de autodifusión a través de la frontera, Δg^{gb} representaría la correspondiente energía libre de activación; igualmente, $\beta_b f_b \bar{v}_b$ y \bar{v}_b serían los correspondientes parámetros medios.

Se tendrá:

$$\frac{D^{gb}}{D} = \frac{\beta_b f_b \bar{v}_b e^{-\frac{\Delta g^{gb}}{kT}}}{\beta f \bar{v} e^{-\frac{\Delta g_0}{kT}}} = \frac{\beta_b f_b \bar{v}_b e^{-\frac{\Delta g^{gb} - \Delta g_0}{kT}}}{\beta f \bar{v}} \quad (E.1)$$

donde:

$$\Delta g^{gb} = \overline{\Delta g_m^{gb}} + \overline{\Delta g_f^{gb}}$$

$$\Delta g_0 = \overline{\Delta g_m^0} + \overline{\Delta g_f^0}$$

siendo Δg_m^0 , Δg_f^0 , $\overline{\Delta g_m^{gb}}$ y $\overline{\Delta g_f^{gb}}$, las energías libres de activación para migración y formación de una vacante en la red y en la frontera, respectivamente.

Hipótesis

$$\Delta g_m^b = \Delta g_m^0$$

Luego la ecuación (E.1) se toma como:

$$\frac{D^{gb}}{D} = \frac{\beta_b f_b \bar{v}_b}{\beta f \bar{v}} e^{-\frac{\Delta g_f^b - \Delta g_f^0}{kT}}$$

La diferencia $\Delta g_f^0 - \Delta g_f^b = \gamma^*$ representa el exceso de energía libre de un átomo situado en la frontera, respecto de un nudo de la red; luego γ^* representa la energía libre media de un átomo en la frontera, que será:

$$\gamma^* = kT \left[\log \frac{D^{gb}}{D} - \log \frac{\beta_b \bar{v}_b f_b}{\beta \bar{v} f} \right]$$

si σ_b es el número de átomos que integran la frontera por unidad de área, se obtendrá que la energía libre de la frontera será:

$$\sigma = kT\sigma_b \left| \log \frac{D^{gb}}{D} - \log \frac{\beta_b \bar{v}_b f_b}{\beta \bar{v} f} \right|$$

Obtenida experimentalmente la ley de Arrhenius para D^{gb} , en nuestro caso conocida la energía de activación para autodifusión a través de la frontera que es equivalente a la energía de activación para transporte a través de la frontera, y conocida la ley que proporciona D en la red, se tendrá:

$$\gamma = \sigma_b \left| \frac{\Delta H^0 - Q}{N} + kT \log \frac{\beta_b \bar{v}_b f_b D^{gb}}{\beta \bar{v} f D} \right|$$

donde ΔH^0 y Q son las energías de activación en la red y a través de la frontera, y N_0 es el número de Avogadro.

Si se toma \bar{v} y \bar{v}_b en primera aproximación, ecuación (11.9) y se tiene en cuenta la hipótesis formulada anteriormente, se tendrá que

$$\frac{\bar{v}_b}{\bar{v}} = \frac{r}{r_b} \left(\frac{\beta}{\beta_b} \right)^{1/2}$$

considerando que $r^2 = 6\beta a^2$ y $r_b^2 = 6\beta_b a^2$, donde los factores geométricos son: $\beta = 1/Z_0$ y $\beta_b = 1/Z_b$. Z_0 y Z_b representan el número de coordinación en la red y en la frontera, respectivamente.

Luego obtendremos para la energía libre de la frontera la expresión:

$$\gamma = \frac{8}{a^2} \left| \frac{\Delta H_0 - Q}{N_0} + kT \log \frac{f Z_0^{1/2} D_0^{gb}}{f_b Z_b^{1/2} D_0} \right| \quad (E.2)$$

Donde se ha hecho $\sigma_b = \frac{2a}{\Omega}$, Ω volumen atómico y a parámetro de la red cristalina.

En nuestro caso se tiene: $Z_0 = 12$, $Z_b = 1$ (§VI.2), $f_b = 1$ y $D_0^{gb} = K_0$. Los valores de D_0 y ΔH_0 se pueden tomar de datos procedentes de autodifusión, siendo para Ag|220|, $D_0 = 0,67 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta H_0 = 45,2 \frac{\text{Kcal}}{\text{atom-g}}$ y $f = 0,782$.

En la Tabla E.1 se dan las temperaturas para las cuales el valor de γ obtenido por la expresión (E.2) coincide con la energía libre media obtenida experimentalmente para las distintas fronteras en el intervalo $200 - 800^\circ\text{C}$, (Tabla VI.1). Se observa que oscila en torno a la temperatura media del intervalo, es decir en torno a 773 K .

Tabla E.1.- Temperaturas para las que la γ obtenida por la fórmula de Borisov coincide con la obtenida experimentalmente en el intervalo 200 - 800°C .

θ°	TK
7	777
8	776
9	742
11	801
12	759
13	773
14	789
17	759
19	818
22,5	806
24	769
27	793
27,5	827
28,5	782
29	788
30	801
32	825
33	811
34	768
36	718
38	766
39,5	792
43	806

REFERENCIAS

- |1|. - M. BRILLOUIN, *Ann.Chem.Phys.* 13, 77 (1898).
- |2|. - G. QUINCKE, *Proc.Roy.Soc.* A76, 431 (1905).
- |3|. - W. ROSENHAIN and J.C.W. HUMPHREY, *J.Iron Steel Inst.* 87, 219 (1913).
- |4|. - W. ROSENHAIN and D. EWEN, *J.Inst.Metals* 10, 125 (1913).
- |5|. - G. HASSON, M. BISCONDI, P. LAGARDE, J. LEVY and C. GOUX, *The Nature an Behavior of Grain Boundaries*, pág. 3, H.Hu ed., Plenum Press, 1972.
- |6|. - G. MARTIN et B. PERRAILLON, *J.Physique*, 36, C4-165 (1975).
- |7|. - J. RUTTER and K.T. AUST, *Acta Met.* 13, 181 (1966).
- |8|. - C.J. SIMPSON and K.T. AUST, *Surf.Sci.* 31, 479 (1972).
- |9|. - O.J. DIMITROV, *J.Physique*, 36, C4-319 (1975).
- |10|. - C.J. SIMPSON, W.C. WINEGARD and K.T. AUST, *Grain Boundary Structure and Properties*, pág. 201, G.A. Chadwick and D.A. Smith, eds., Academic Press, 1976.
- |11|. - E.D. HONDROS, *J.Physique*, 36, C4-117 (1975).
- |12|. - E.D. HONDROS, *Grain Boundary Structure and Properties*, pág. 265. G.A. Chadwick and D.A. Smith, eds., Academic Press, 1976.
- |13|. - O.P. ARORA and M. METZGER, *Trans.MS-AIME* 236, 1205 (1966).
- |14|. - M. FROMENT, *J.Physique*, 36, C4-371 (1975).
- |15|. - S. AMELINCKS, *Solid State Physics*, Suplement 6, F. Seitz and D. Turnbull, eds. Academic Press, 1964.
- |16|. - C. GOUX, *Journal of Microscopy*, 102, 241 (1974).
- |17|. - D.A. SMITH, *J.Physique*, 36, C4-2 (1975).
- |18|. - B. LOBERG and H. NORDEM, *Grain Boundary Structure and Properties*, pág. 1, G.A. Chadwick and D.A. Smith, eds. Academic Press, 1976.
- |19|. - D. McLEAN, *Grain Boundaries in Metals*. Clarendon Press (1957).
- |20|. - S. AMELINCKS and W. DEKEYSER, *Solid State Physics* 8, pág. 325, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press 1959.
- |21|. - H. GLEITER, *Phys.Stat.Sol.(b)* 45, 9 (1971)

- |22|. - H.GLEITER and B.CHALMERS, *Prog.Mat.Sci.*, 16 (1972).
- |23|. - P.H.PUMPHREY, *Grain Boundary Structure and Properties*, pág. 139. G.A.Chadwick and D.A.Smith, eds., Academic Press (1976).
- |24|. - D.McLEAN, *J.Physique*, 36, C4-273 (1975).
- |25|. - E.D.HONDROS and D.McLEAN, *Grain Boundary Structure and Properties*, pág. 353, G.A.Chadwick and D.A.Smith eds. Academic Press (1976).
- |26|. - P.V.ANDREWS, M.B.WEST and C.R.ROBERSON, *Phil.Mag.* 19, 887 (1969).
- |27|. - M.B.KASEN, *Phil.Mag.* 21, 599 (1970).
- |28|. - P.G.KLEMENS, *Solid State Physics* 7, 1. F.Seitz and D.Turnbull, eds., Academic Press (1958).
- |29|. - P.G.KLEMENS, *Prog.Roy.Soc.* A68, 1113 (1955).
- |30|. - W.P.MASON and M.J.McSKIMIN, *J.Appl.Phys.* 19, 940 (1948).
- |31|. - H.B.HUNTINGTON, *J.Acoust.Soc.Amer.* 22, 362 (1950).
- |32|. - J.D.LIVINGSTON, *Grain Boundaries in Engineering Materials*, pág. 165, J.L.Walter, J.H.Westbrook and D.A.Woodford, eds., Claitor's Publishing Division. Baton Rouge, Louisiana (1978).
- |33|. - J.L.McNATT and P.HANDLER, *Phys.Rev.* 178, 1328 (1969)
- |34|. - F.SCHWIDEFSKY, *Thin Solid Films*, 18, 45 (1973).
- |35|. - F.ABELES, *Physics of Thin Films* 6, 151. Academic Press (1970).
- |36|. - R.A.AZIZ and D.C.BAIRD, *Canad.J.Phys.* 37, 937 (1959)
- |37|. - J.RAIMES, *The Wave Mechanics of Electrons in Metals* pág. 134, North-Holland (1970).
- |38|. - J.FRIEDEL, *Vacancies and Interstitials in Metals* pág. 787. A.Seeger, D.Schumacher, W.Schilling and J.Diehl, eds. North-Holland (1970).
- |39|. - R.EVANS, *Vacancies '76*, R.E.Smallman and J.E.Harris, eds., The Metals Society. Bristol (1977).
- |40|. - J.F.DEVLIN, *J.Phys. F: Metal Physics* 4, 1865 (1974).
- |41|. - H.F.MATARÉ, *J.Physique* 36, C4-447 (1975).
- |42|. - G.HERRMANN, H.GLEITER and G.BÄRO, *Acta Met.* 24, 353 (1976).

- |43|.- H.SAUTTER, H.GLEITER and G.BÄRO, *Acta Met.* 25, 467 (1977).
- |44|.- A.SEEGER und G.SCHOTTKY, *Acta Met.* 7, 495 (1959).
- |45|.- P.CHAUDHARI and J.W.MATTHEWS, *J.Appl.Phys.* 42, 3063 (1971).
- |46|.- W.L.BRAGG, *Proc.Roy.Soc.* 52, 54 (1940).
- |47|.- J.M.BURGERS, *Proc.Roy.Soc.* 52, 52 (1940).
- |48|.- W.T.READ and W.SCHOCKLEY, *Phys.Rev.* 78, 275 (1950).
- |49|.- J.H.van der MERWE, *Proc.Phys.Soc.* A63, 616 (1950).
- |50|.- J.C.M.LI, *J.Appl.Phys.* 32, 525 (1961).
- |51|.- J.C.M.LI and B.CHALMERS, *Acta Met.* 11, 243 (1963).
- |52|.- N.F.MOTT, *Proc.Phys.Soc.* 60, 391 (1948).
- |53|.- R.SMOLUCHOWSKI, *Phys.Rev.* 83, 69 (1951).
- |54|.- E.N.ANDRADE and D.A.ABOV, *Proc.Roy Soc.* 291, 18 (1966).
- |55|.- R.C.GIFKIN, *Mater.Sci.Engng.* 2, 181 (1967).
- |56|.- M.GILLET, Thesis. Universidad de Poitiers. (1960).
- |57|.- N.de Diego, J.SERNA and L.BRU, *Phys.Stat.Sol.* 24, 613 (1974).
- |58|.- D.G.BRANDON, *Acta Met.* 12, 813 (1964).
- |59|.- S.RANGANATHAN, *Acta Cryst.* 21, 197 (1966).
- |60|.- W.BOLLMANN, *Phil.Mag.* 16, 363 y 383 (1967).
- |61|.- W.BOLLMANN, *Crystal Defects and Crystalline Interface*. Springer-Verlag, 1970.
- |62|.- J.LEVY, *Phys.Stat.Sol.* 31, 193 (1969).
- |63|.- Y.ISHIDA, T.HASEGAWA and F.NAGATA, *J.Appl.Phys.* 40, 2182 (1969).
- |64|.- T.SCHOBBER and R.W.BALLUFFI, *Phil.Mag.* 21, 109 (1970).
- |65|.- T.SCHOBBER, *Phil.Mag.* 22, 1063 (1970).
- |66|.- T.SCHOBBER and R.W.BALLUFFI, *Phys.Stat.Sol.(b)* 44 115 (1971).
- |67|.- G.HASSON, J.Y.BOOS, I.HERBEUVAL, M.BISCONDI and C.GOUX, *Surf.Sci.* 31, 115 (1972).
- |68|.- M.J.WEINS, H.GLEITER and B.CHALMERS, *J.Appl.Phys.* 42, 2639 (1971).
- |69|.- M.J.WEINS, *Surf.Sci.* 31, 138 (1972).
- |70|.- P.CHAUDHARI and H.CHARBNAU, *Surf.Sci.*, 31, 104 (1972).

- |71|.- N.H.FLETCHER, *Epitaxial Growth*, vol. B, J.W. Matthews, ed., Academic Press (1975).
- |72|.- K.W.LODGE and N.H.FLETCHER, *Phil.Mag.* 31, 529 (1975).
- |73|.- P.GUYOT and J.P.SIMON, *Phys.Stat.Sol.(a)* 38, 207 (1976).
- |74|.- G.HASSON, J.Le COZE, A.LESBATS, *C.R.Acad.Sci.* 273 4C-1314 (1974).
- |75|.- R.H.EWING and B.CHALMERS, *Surf.Sci.* 31, 161 (1972).
- |76|.- R.E.DAHL, J.R.BEELER and R.D.BOURQUIN, *The Structure and Behaviour of Grain Boundaries*, pág. 139 H.Hu, ed., Plenum Press (1972).
- |77|.- J.R.BEELER, R.E.DAHL and R.D.BOURQUIN, *J.Physique* 36, C4-97 (1975).
- |78|.- R.J.HARRISON, G.A.BRUGGEMAN, G.H.BISHOP, *Grain Boundaries Structure and Properties*, pág. 45, G.A. Chadwick and D.A.Smith, eds. Academic Press (1976).
- |79|.- M.C.INMAN and H.R.TIPLER, *Met.Rev.* 8, 105 (1963).
- |80|.- H.U.ÅSTROM, *Acta Met.* 4, 562 (1956); *Arkiv Fysik*, 13, 69 (1958).
- |81|.- W.W.MULLINS, *Acta Met.* 4, 421 (1956).
- |82|.- J.P.HIRTH and J.LOTHE, *Theory of Dislocations*, pág. 639, McGraw-Hill, 1968.
- |83|.- L.E.MURR, *J.Appl.Phys.* 39, 5557 (1968).
- |84|.- L.E.MURR, R.J.HORYLEV and W.N.LIN, *Phil.Mag.* 22, 515 (1970).
- |85|.- K.T.AUST and B.CHALMERS, *Proc.Roy.Soc.* A204, 359 (1951).
- |86|.- K.T.AUST and B.CHALMERS, *Proc.Roy.Soc.* A201, 210 (1950).
- |87|.- K.A.McCARTHY and B.CHALMERS, *Can.J.Phys.* 36, 1645 (1958).
- |88|.- R.S.WAGNER and B.CHALMERS, *J.Appl.Phys.* 31, 581 (1960).
- |89|.- N.A.GJOSTEIN and F.N.RHINES, *Acta Met.* 7, 319 (1957).
- |90|.- K.T.AUST, *Trans.-AIME*, 206, 1026 (1956).

- [91].- C.G.DUM, F.W.DANIELS and M.J.BOLTON, *J.Metals* 2, 1245 (1950).
- [92].- R.L.MOMENT and R.B.GORDON, *J.Am.Ceram.Soc.* 47, 570 (1964).
- [93].- G.HERMANN, H.SAUTTER, G.BARO and H.GLEITER, *Grain Boundaries in Engineering Materials*, pág. 43, J.L. Walter, J.H.Westbrook and D.A.Woodford, eds. Claitor's. Baton Rouge (Louisiana) 1975.
- [94].- D.McLean and H.MYKURA, *Phil.Mag.* 14, 1191 (1966).
- [95].- D.GUPTA, *Phil.Mag.* 33, 189 (1976).
- [96].- H.GLEITER, *Z.Metallkde.* 61, 282 (1970).
- [97].- E.W.HART, *Scripta Met.* 2, 179 (1968).
- [98].- E.W.HART, *Nature and Behaviour of Grain Boundaries* pág. 155. H.Hu, ed., Plenum, 1972.
- [99].- J.T.ROBINSON and N.L.PETERSON, *Surf.Sci.* 31, 586 (1972).
- [100].- W.M.FRANKLIN, *Diffusion in Solids. Recent Developments*, pág. 8, A.S.Nowick and J.J.Burton, eds. Academic Press, 1975.
- [101].- Y.ADDA et J.PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, vol. 1., pág. 457, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires. Presses Universitaires de France, 1966.
- [102].- N.L.PETERSON, *Diffusion in Solids. Recent Development*, pág. 126. A.S.Nowick and J.J.Burton, eds. Academic Press, 1975.
- [103].- Y.ADDA et J.PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, vol. 1, pág. 88, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires. Presses Universitaires de France, 1966.
- [104].- R.E.HOFFMANN, *Acta Met.* 4, 97 (1956).
- [105].- D.TURNBULL and R.E.HOFFMANN, *Acta Met.* 2, 119 (1954).
- [106].- W.R.UPTHEGROVE and M.J.SINNOTT, *Trans ASM* 50, 1031 (1958).
- [107].- J.P.STARK and W.R.UPTHEGROVE, *ASM.Trans.Quart.* 59, 3, 478 y 486 (1966).
- [108].- G.LOVE and P.G.SHEWMON, *Acta Met.* 11, 899 (1963).

- |109|.- R.F.CANON and J.P.STARK, *J.Appl.Phys.* 40, 4366 (1969).
- |110|.- H.GLEITER, *Acta Met.* 17, 853 (1969).
- |111|.- D.G.GUPTA, *J.Appl.Phys.* 44, 4455 (1973).
- |112|.- F.HAESSNER, *J.Physique*, 36, C4-345 (1975).
- |113|.- R.E.LEE and W.J.D.JONES, *J.Mater.Sci.* 9, 158 (1974).
- |114|.- P.M.HAZZLEDINE and D.E.NEWBURY, *Grain Boundary Structure and Properties*, pág. 243 G.A.Chadwick and D.A.Smith, eds. Academic Press, 1976.
- |115|.- M.L.KRONBERG and F.M.WILSON, *Trans. AIME* 185, 501 (1949).
- |116|.- T.TIEDEMA, W.MAY and W.G.BURGERS, *Acta Cryst.* 2 151 (1962).
- |117|.- C.J.SIMPSON, K.T.AUST and W.C.WINEGARD, *Scripta Met.* 3, 171 (1969).
- |118|.- G.F.BOLLING, *Trans. AIME* 239, 193 (1967).
- |119|.- R.M.ALLEN and P.J.GOODHEW, *Acta Met.* 25, 1097 (1977)
- |120|.- P.J.GOODHEW, T.Y.TAN and R.W.BALLUFFI, *Acta Met.* 26 557 (1978).
- |121|.- K.T.AUST, E.H.HARRISON and R.MADDIN, *J.Inst.Met.* 85 15 (1965).
- |122|.- K.T.AUST and J.W.RUTTER, *Trans. AIME* 215, 119 y 820 (1959).
- |123|.- J.W.RUTTER and K.T.AUST, *Trans. AIME* 218, 682 (1960).
- |124|.- K.T.AUST, G.FERRAN and G.CIZERON, *C.R.Acad.Sci.* 257, 3595 (1963).
- |125|.- R.C.SUN and C.L.BAUER, *Acta Met.* 18, 635 y 639 (1970).
- |126|.- R.VISWANATHAN and C.L.BAUER, *Acta Met.* 21, 1099 (1973).
- |127|.- B.K.BASU and C.ELBAUM, *TAB Bull.O.*, 63-12, 87 (1962).
- |128|.- E.L.HOLMES and W.C.WINEGARD, *Acta Met.* 7, 411 (1959).
- |129|.- E.L.HOLMES and W.C.WINEGARD, *Trans.AIME* 224, 945 (1962).
- |130|.- K.LUCKE and K.DETERT, *Acta Met.* 5, 628 (1957).
- |131|.- G.LAGERSBERG and E.G.WOLFF, *Acta Met.* 6, 136 (1958).
- |132|.- J.H.SEEMAN and W.DICKENSCHELD, *Acta Met.* 6, 62 (1958).

- |133|.- G. VENTURELLO, C.ANTONIONE and F.BONACCORSO, *Trans. AIME* 227, 1433 (1963).
- |134|.- V.I.ARKHAROV, V.I.KRYSOV and A.A.SHUMKO, *Phys.Met. Metall.*, 37, 192 (1974).
- |135|.- Y.ISHIDA, S.OKAMOTO and S.HACHISU, *Acta Met.* 26, 651 (1978).
- |136|.- J.E.BURKE and D.TURNBULL, *Progress in Metal Physics*, vol. 3, pág. 220. B.Chalmers, ed. Pergamon Press, 1952.
- |137|.- S.HOFFMANN and F.HAESSNER, *Recrystallization of Metallic Materials*, pág. 81, F.Haessner, ed., Verlag 1971.
- |138|.- F.HAESSNER and S.HOFFMANN, *Z.Metallkd.* 62, 807 (1971).
- |139|.- H.GLEITER, *Acta Met.* 17, 565 (1969).
- |140|.- R.W.BALLUFFI, Y.KOMEN and T.SCHOBBER, *Surf.Sci.* 31, 68 (1972).
- |141|.- K.LUCKE, R.DIXEN and F.W.ROSENBAUM, *Nature and Behavior of Grain Boundaries*, Pág. 245, H.Hu, ed. Plenum 1972.
- |142|.- P.B.HIRSCH, A.HOWIE, R.B.NICHOLSON, D.W.PASHLEY and M.J.WHELAN, *Electron Microscopy of Thin Crystal*. Butterworths, London, 1965.
- |143|.- G.A.BASSET, J.W.MENTER and D.W.PASHLEY, *Proc.Roy. Soc.* A246, 345 (1958).
- |144|.- R.W.BALLUFFI, G.R.WOOLHOUSE and Y.KOMEN, *The Nature and Behavior of Grain Boundaries*, pág. 41, H.Hu ed. Plenum Press, 1972.
- |145|.- A.HOWIE and M.J.WHELAN, *Proc.Roy.Soc.* A267, 206 (1962).
- |146|.- T.SCHOBBER and R.W.BALLUFFI, *Phil.Mag.*, 24, 165 (1971)
- |147|.- L.M.BROWN and D.J.MAZEY, *Phil.Mag.* 10, 1081 (1964).
- |148|.- A.B.LIDIARD and R.S.NELSON, *Phil.Mag.* 17, 425 (1968).
- |149|.- M.RÜHLE, *Proc.Int.Conf.on Radiation Induced Voids in Metals*, Albany, N.Y. (U.S.Atomic Energy Commission 1971) pág. 255.
- |150|.- J.van LANDUYT, R.GEVERS and S.AMELINCKS, *Phys.Stat. Sol.*, 10, 319 (1965).
- |151|.- J.C.INGRAM, *J.Appl.Phys.* 40, 5030 (1969).

- |152|.- M.RÜHLE and M.WILKENS, *Crystal Lattice Defects*, 6, 129 (1975).
- |153|.- S.D.HARKNESS and C.Y.LI, *Metall.Trans.AIME*, 2, 1457 (1971).
- |154|.- H.MODIN and S.MODIN, *Metallurgical Microscopy*, pág. 150 y sig., Butterworths, 1973.
- |155|.- J.E.BAILEY, *Phil.Mag.*, 5, 833 (1960).
- |156|.- C.WEAVER, *Physics of Thin Films*, 6, pág. 317, M.H. Francombe and R.W.Hoffmann, Academic Press, 1971.
- |157|.- Y.ADDA et J.PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, vol. 1, pág. 34 y 44, Biblioteque des Sciences et Techniques Nucleaires. Presses Universitaires de France. Paris, 1966.
- |158|.- V.T.BORISOV, V.M.GOLOKOV and G.V.SCHERBENDINSKIY, *Diffusion Processes in Metals*, pág. 122, Israel Program for Scientific Translations, 1973.
- |159|.- W.In der SCHIMITTEN, P.HAASEN and F.HAESSNER, *Z.Metallkd.* 51, 101 (1960).
- |160|.- H.MEHRER and A.SEEGER, *Phys.Stat.Sol.* 39, 647 (1970)
- |161|.- A.P.GREENOUGH and R.KING, *J.Inst.Metals*, 79, 415 (1951)
- |162|.- W.T.READ, *Dislocations in Crystals*, pág. 195, McGraw-Hill, 1953.
- |163|.- P.G.SHEWMON, *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, pág. 173, ASM., Metals Park, Ohio, 1965.
- |164|.- M.BISCONDI, *J.de Physique*, 36, C4-57 (1975).
- |165|.- T.GORECKI, *Z.Metallkde*, 65, 426 (1974).
- |166|.- G.F.BOLLING, *Acta Met.*, 16, 1147 (1968).
- |167|.- J.R.BEELER, *Interactions of Vacancies and Interstitials with Free Surfaces and Grain Boundaries*, International Conference on vacancies and Interstitials in Metals. Kernforschungsanlage, Julich, Germany (1968), pág. 598.
- |168|.- W.T.READ, *Dislocations in Crystals*, pág. 155, McGraw-Hill (1953).
- |169|.- G.H.BISHOP And B.CHALMERS, *Scripta Met.* 2, 133 (1968).

- |170|.- G.H.BISHOP and B.CHALMERS, *Phil.Mag.* 24, 515 (1971)
- |171|.- M.J.MARCINKOWSKI and E.S.P.DAS, *Phil.Mag.* 26, 1281 (1972).
- |172|.- M.J.MARCINKOWSKI and K.SADANANDA, *Phys.Stat.Sol.(a)* 18, 361 (1973).
- |173|.- M.J.MARCINKOWSKI and E.S.DWARAKADASA, *Phys.Stat.Sol.(a)* 19, 597 (1973).
- |174|.- J.P.HIRTH and J.LOTHE, *Theory of Dislocations*, pág. 643 y sig., McGraw-Hill, 1968.
- |175|.- T.Y.TAN, S.L.SASS and R.W.BALLUFFI, *Phil.Mag.* 31, 575 (1975).
- |176|.- J.LEVY and C.GOUX, *Mém.Scient.Rev.Métall.* 44, 663, (1967).
- |177|.- T.SCHOBBER and R.W.BALLUFFI, *Phil.Mag.* 24, 165 (1971).
- |178|.- T.SCHOBBER and D.H.WARRINGTON, *Phys.Stat.Sol.(a)* 6, 103 (1971).
- |179|.- P.R.HOWELL, A.R.JONES, A.HORSEWELL and B.RALPH, *Phil.Mag.* 33, 21 (1976).
- |180|.- J.M.BERNSTEIN and B.B.RATH, *Surf.Sci.* 31, 97 (1972).
- |181|.- V.S.POSTNIKOV, V.M.IEVLEV, K.S.SOLOVYER and I.V.ZO-LOFUKHIM, *Fiz.metal.metalloved.*, 37, 124 (1974).
- |182|.- H.GLEITER, *Scripta Met.* 11, 305 (1977)
- |183|.- H.GLEITER, *Phil.Mag.* 36, 1109 (1977)
- |184|.- P.H.PUMPHREY and H.GLEITER, *Phil.Mag.* 36, 1099 (1977).
- |185|.- J.W.MATTHEWS, *Phil.Mag.* 4, 1017 (1959).
- |186|.- H.SAKA, T.IWATA and T.IMURA, *Phil.Mag.* A37, 291 (1978).
- |187|.- J.F.DEVLIN, *J.Phys.F: Metal Phys.* 4, 1865 (1974).
- |188|.- J.P.HIRTH and J.LOTHE, *Theory of Dislocations*, pág. 296, McGraw-Hill, 1968.
- |189|.- J.WEERTMAN and J.R.WEERTMAN, *Elementaru Dislocation Theory*, pág. 143, MacMillan, 1966.
- |190|.- M.J.WHELAN and P.B.HIRSCH, *Phil.Mag.* 2, 1303 (1957).
- |191|.- W.BOLLMANN, *Crystal Defects and Crystalline Inter- faces*, pág. 58. Springer-Verlag, 1970.
- |192|.- J.P.HIRTH and J.LOTHE, *Theory of Dislocations*, pág. 554 y 581. McGraw-Hill, 1968.
- |193|.- H.GLEITER, *J.Less Common Metals.* 28, 297 (1972).
- |194|.- M.S.ABRAHAMS and C.J.BUIOCCHI, *J.Appl.Phys.* 41, 2358 (1970).

- |195|. - J.P.HIRTH and J.LOTHE, *Theory of Dislocations*, pág. 743 y sig. McGraw-Hill, 1968.
- |196|. - S.DASH and N.BROWN, *J.Appl.Phys.* 11, 1067 (1963).
- |197|. - P.B.HIRSCH, A.HOWIE, R.B.NICHOLSON, D.W.PASHLEY and M.J.WHELAN, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, pág. 230, Butterworths, 1965.
- |198|. - A.J.PERRY, *J.Mater.Sci.* 9, 1016 (1974).
- |199|. - D.I.R.NORRIS, *Radiation Effects*, 14, 1 (1972) y 15 1 (1972).
- |200|. - R.W.BALLUFFI and L.SEIGLE, *Acta Met.* 5, 449 (1957).
- |201|. - L.M.CLAREBROUGH, P.HUMBLE and M.H.LORETTO, *Acta Met.* 15, 1007 (1967).
- |202|. - A.SEEGER, *Comments on Solid State Physics*, 4, 79 (1972).
- |203|. - M.V.SPEIGHT, *Vacancies '76*. R.E.Smallman and J.E. Harris, eds. The Metals Society, 1977.
- |204|. - Y.ADDA et J.PHILIBERT, *La diffusion dans les Solides* Vol. 1, pág. 603. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires. Presses Universitaires de France 1966.
- |205|. - R.ANDREW and V.KRASEVEC, *Phil.Mag.* 31, 1295 (1975).
- |206|. - R.ANDREW, *Thin Solid Films*, 29, 53 (1975)
- |207|. - J.R.LLOYD and S.NAKAHARA, *Thin Solid Films*, 45, 411 (1977).
- |208|. - J.R.LLOYD and S.NAKAHARA, *J.Appl.Phys.* 48, 5092 (1977).
- |209|. - D.L.DOUGLAS and S.E.BRONISZ, *Thin Solid Films*, 2, 535 (1968).
- |210|. - S.NAKAHARA, *Thin Solid Films*, 45, 421 (1977)
- |211|. - J.R.LLOYD and S.NAKAHARA, *J.Vac.Sci.Technol.* 14, 655 (1977).
- |212|. - J.S.VERMAAK and S.NAKAHARA, trabajo no publicado y comentado en |210|.
- |213|. - H.S.STORY and R.W.HOFFMAN, *Proc.Phys.Soc.London*, B70, 950 (1957).
- |214|. - Y.FIJIKI, *J.Phys.Soc.Japan*, 14, 1308 (1959).
- |215|. - L.I.MAISSEL and R.GLANG, *Handbook of Thin Film Technology*, pág. 1.19 - 1.21, McGraw-Hill, 1970.

- [216].- C.J.SMITHELLS, *Metals Reference Book*, 5th Edition, pág. 944, Butterworths, 1976.
- [217].- V.LEVY, M.GERL, B.PERRAILLON et Y.ADDA, *Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids*. Vienna, 22-27 July 1965. Thermodynamics, Vol. II, IAEA, 1966.
- [218].- T.R.ANTHONY, *Diffusion in Solid Recent Development*, pág. 368, A.S.Nowick and J.J.Burton, eds. Academic Press, 1975.
- [219].- E.FROMM und GEBHARDT, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, pág. 678, Springer-Verlag, 1976.
- [220].- S.J.ROTHMAN, N.L.PETERSON and J.T.ROBINSON, *Phys. Stat.Sol.* 39, 635 (1970).
- [221].- V.T.BORISOV, V.M.GOLIKOV and G.V.SCHERBENSISKIY, *Phys.Met.Metall.* 17, 6, 8 (1964).
- [222].- P.GUIRALDENG, *J.Physique*, 36, C4-201 (1975).
- [223].- J.PELLEG, *Phil.Mag.* 14, 595 (1966).

