



Laboratorio de Estudios Cristalográficos
INSTITUTO ANDALUZ DE CIENCIAS DE LA TIERRA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS
UNIVERSIDAD DE GRANADA



T. PROU. 21/47

T 10/3

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 15-9-97
ENTRADA NUM. 2691

ANÁLISIS Y CONTROL DE LA TEXTURA DE CAPAS DE AGREGADOS CRISTALINOS DE ORIGEN BIOMINERAL Y SINTÉTICO

ALEJANDRO BASILIO RODRÍGUEZ NAVARRO

MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613384508
N.º Copia 16320731

GRANADA, 1997
UNIVERSIDAD DE GRANADA
1 SET. 1997
COMISION DE TESIS DOCTORALES



Laboratorio de Estudios Cristalográficos
INSTITUTO ANDALUZ DE CIENCIAS DE LA TIERRA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS
UNIVERSIDAD DE GRANADA



ANÁLISIS Y CONTROL DE LA TEXTURA DE AGREGADOS CRISTALINOS EN CAPAS DE ORIGEN BIOMINERAL Y SINTÉTICO.

Memoria presentada por el licenciado D. Alejandro Basilio Rodríguez Navarro para aspirar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

Granada, Julio 1997.

Fdo: Alejandro Basilio Rodríguez Navarro

El director de Tesis:

Fdo: Juan Manuel García Ruiz
Profesor de Investigación del CSIC.

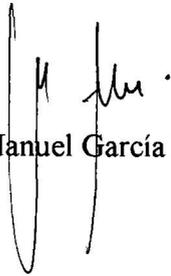
Juan Manuel García Ruiz, Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, adscrito al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra;

CERTIFICA:

que el trabajo “Análisis y control de la textura de capas de agregados cristalinos de origen biomineral y sintético”, que presenta Alejandro Basilio Rodríguez Navarro, para optar al grado de Doctor, ha sido realizado en el Laboratorio de Estudios Cristalográficos, del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra.

Granada, 15 de Julio de 1997

Fdo: Juan Manuel García Ruiz

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'J' followed by 'M. García Ruiz'.

*a mis padres y
familiares
a Conchi*

*Con estas razones perdía el pobre caballero el seso,
y desvelábase por entenderlas y desentrañarlas el sentido,
que no se lo sacara ni las entendiera el mesmo Aristóteles,
si resucitara solo para eso.*

(Don Quijote de la Mancha, *Miguel de Cervantes Saavedra*)

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar, en primer lugar, mi agradecimiento al Profesor Juan Manuel García Ruiz, director de esta tesis, cuya guía, dedicación, apoyo e ilusión por el trabajo, han hecho posible que éste llegue a buen término.

Al Dr. Fermín Otálora, por su buen saber, por su ayuda en las diferentes etapas del trabajo y por lo mucho que he aprendido con él.

Al resto del equipo de nuestro *Laboratorio de Estudios Cristalográficos*: Abel, Deyanira, José Manuel, Eva, María Luisa, Gavi y Álvaro, por su colaboración y amistad.

A mi padre, por su inestimable ayuda, comentarios y correcciones del manuscrito de la tesis, y por lo mucho, y bueno, que he aprendido de él.

A Daniel Martín Ramos, por introducirme en el campo de la Cristalografía y en las diferentes técnicas de análisis, por difracción de rayos X. También, por su valiosa ayuda en la interpretación de resultados.

Al Profesor Russell Messier de la Universidad Estatal de Pennsylvania (EE.UU.), por su amabilidad y guía al integrarme en su grupo de trabajo, durante varias estancias, en el *Materials Research Lab*, donde pude realizar parte valiosa del trabajo de la tesis.

A mi amigo Wilfredo Otaño, por su valiosa ayuda, comentarios y amistad, y por introducirme en la experimentación y fabricación de películas delgadas..

A José Romero, por su ayuda en el registro de diagramas de texturas, por difracción de rayos X.

A Otto Kalin, por la preparación de laminas delgadas petrográficas y por valiosos comentarios e interpretaciones de éstas.

A Ives Nys y por extensión a su equipo de trabajo, por el suministro de muestras de cascaras de huevo, de diferentes aves, y por el medida de sus propiedades mecánicas..

Al resto de los becarios, Africa, Alpiste, Charo, Asisa, y a los compañeros del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, y del departamento de Mineralogía y Petrología.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por su ayuda económica a través de la beca de FPI, y al CSIC, por la ayudas para estancias cortas en el extranjero.

A la Junta de Andalucía, por su ayuda económica, a través de los proyectos PB92-0967, "Texturas y estructuras de superficies cristalinas y capas agregadas" y PB94-0220.

Por último, agradezco a aquellos lectores que habiendo leído este tratado no sean de la misma opinión, que el pobre caballero manchego, que se devanaba los sesos, por entender lo que leía. También, agradezco a los que compartiendo la opinión del caballero, tengan la paciencia, de tratar de entender lo que aquí se trata.

ÍNDICE

1. Introducción general	1
1.1 Capas de agregados cristalinos	3
1.2 Desarrollo de la textura. Crecimiento competitivo	4
1.3 Crecimiento de la cascara de huevo	5
1.4 Diseño de películas delgadas policristalinas con una textura y morfología controlada	6
1.5 Objetivos de este trabajo	7
1.6 Bibliografía	9
2. Métodos de análisis de texturas	11
2.1 Introducción	13
2.2 Intensidad de una reflexión	14
2.3 Registro de la distribución de orientaciones de los cristalitas	16
2.4 Cuantificación de la orientación preferencial	24
2.4.1 Índice de texturas	24
2.4.2 Anchura de la distribución de orientaciones	25
2.4.3 Medida del porcentaje de cristalitas dentro de un intervalo .	26
2.5 Discusión	27
2.6 Bibliografía	31
3. Modelo de crecimiento de una lámina policristalina: crecimiento competitivo	33
3.1 Introducción	35
3.2 Simulación por ordenador del crecimiento competitivo.	36
3.2.1 Cristales unidimensionales	36
3.2.2 Cristales bidimensionales	38
3.2.3 Evolución de la orientación de la superficie: texturación	40
3.3 Modificaciones de la simulación	43
3.3.1 Otros hábitos del cristalito	43
3.3.1.1 Octógono	43
3.3.1.2 Rectángulo	45

3.3.2 Forma del sustrato	47
3.3.3 Dirección del flujo	49
3.3.4 Direccionalidad del flujo: colimación.....	51
3.4 Discusión	53
3.5 Bibliografía	57
4. Evolución de la textura. Caso estudiado: cascara de huevo	59
4.1 Introducción	61
4.2 Estudio cristalográfico de la calcita	63
4.2.1 Estructura cristalina	63
4.2.2 Morfología de la calcita	64
4.2.3 Maclas	65
4.3 Parte experimental	65
4.3.1 Equipo experimental: El oviducto	65
4.3.2 Procedimiento experimental	66
4.4 Resultados	68
4.4.1 Análisis de la morfología y la textura mediante microscopía óptica y de barrido (SEM)	68
4.4.2 Análisis de texturas por difracción de rayos X	73
4.4.3 Evolución de la textura durante el crecimiento	75
4.4.3.1 Distribución de orientaciones	75
4.4.3.2 Variación del índice de texturas con el espesor. Influencia de la matriz orgánica en el desarrollo de la textura.....	78
4.4.1 Efecto de la curvatura de la cáscara	85
4.4.2 Resistencia a la rotura. Efecto de la edad de las gallinas..	91
4.5 Discusión	97
4.6 Bibliografía	105
5. Control de la morfología y textura. Caso estudiado: películas delgadas policristalinas de AlN	107
5.1 Introducción	109
5.2 Estudio cristalográfico del AlN	110
5.2.1 Estructura cristalina	110

5.2.2 Maclas	111
5.2.3 Cálculo de la energía específica de las caras	111
5.3 Parte experimental	114
5.3.1 Sputtering	114
5.3.1.1 Tasa de sputtering	114
5.3.2 Plasma	116
5.3.3 Equipo experimental de sputtering	118
5.3.4 Procedimiento experimental	119
5.4 Resultados	120
5.4.1 Influencia de las condiciones de deposición (Presión total, % N ₂ y potencia de RF.) en la orientación y morfología) de las películas	120
5.4.2 Direccionalidad del flujo. Efecto del colimador	127
5.4.3 Ángulo de incidencia del flujo	131
5.4.4 Deposición dinámica	135
5.5 Discusión	138
5.6 Bibliografía	145
6. Conclusiones	149
<i>Índice temático</i>	<i>155</i>

Abreviaturas

τ : índice de texturas

FWHM: anchura de la distribución a altura mitad.

χ : ángulo de inclinación

ϕ : ángulo de rotación

sep: separación entre semillas

vel : velocidad de crecimiento

SEM: microscopía electrónica de barrido

(x N): polarizadores cruzados

(// N): polarizadores paralelos

AlN: nitruro de aluminio

RF: radio frecuencia

Vf: potencial flotante

Vsb: potencial de autopolarización

Vp : potencial del plasma

Rd : tasa de deposición

1. Introducción General

La tesis se ha estructurado en capítulos, en los que se expone las diferentes partes del desarrollo del trabajo. Para facilitar la lectura y comprensión, antes de cada capítulo, se incluye un breve resumen, en el que se expone brevemente de lo que trata y de los resultados obtenidos. A continuación, en este capítulo, a modo de introducción de la memoria, se exponen una serie de conceptos previos, que son de importancia a la hora del desarrollo de ésta. Asimismo, se definen los objetivos de la tesis.

1.1 Capas de agregados cristalinos

Como bien es sabido, muchas de las propiedades de un cristal (refringencia, piezoelectricidad, dureza etc...) varían con la dirección (anisotropía) ¹. Por otra parte, la superficies de los cristales presentan características, que los diferencian netamente del resto de la masa del cristal. La reactividad del sólido, su posible actividad catalítica, la adhesión y otras muchas propiedades, así como el comportamiento ante diferentes estímulos físicos (presión, calor, luz), están determinadas, en parte, por las características de superficie del cristal ².

Del mismo modo, las propiedades de los agregados cristalinos, dispuestos en capas, están determinadas, principalmente, por las propiedades y orientación espacial, textura cristalográfica, de los cristalitas que forman la superficie del conjunto del agregado. Por tanto, la caracterización de la textura es necesaria, para la determinación de las propiedades del agregado. Asimismo, el estudio de la microestructura y textura del agregado cristalino puede ayudar a conocer los mecanismos, que dan lugar a tales agregados y establecer así posibilidades de control en su desarrollo, en procesos industriales, o determinar qué evolución siguieron en un proceso natural.

Dependiendo de la disposición de los cristalitas dentro de la muestra, la orientación preferencial, o textura, se podrá describir de diferentes formas. Si todos los cristalitas se orientan preferentemente, alineando una sola dirección (textura de tipo fibroso), la orientación preferencial queda descrita con la dirección del eje de fibra. Si todos los cristales alinean dos direcciones, estos formaran un cristal mosaico en el que todos tienen la misma orientación espacial. En este caso la textura quedaría descrita con dos direcciones, perpendiculares una a la otra (textura de tipo láminar). El caso extremo de éste es el de un cristal único, en el que hay una continuidad perfecta (ver capítulo 2).

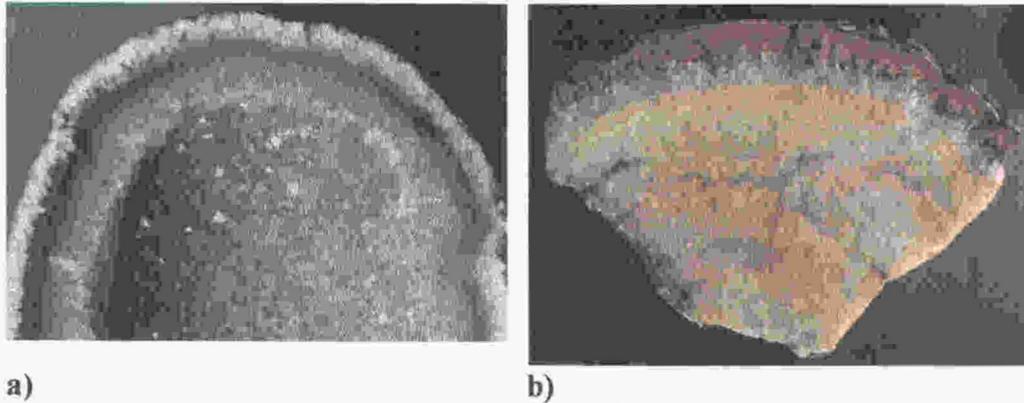
A lo largo de los diferentes capítulos de la tesis, estudiamos como se genera y evoluciona la textura, en agregados cristalinos dispuestos en capas, tanto de origen biomineral (cáscaras de huevo, **capítulo 4**) como artificial (películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN), **capítulo 5**). En particular estudiamos el mecanismo de crecimiento competitivo, que analizaremos en detalle en el **capítulo 3**. Asimismo estudiaremos como se puede controlar la textura, en películas delgadas policristalinas de AlN.

1.2 Desarrollo de la textura. Crecimiento competitivo

El origen de una orientación preferencial, textura, de los cristalitas que forman un agregado es muy variado. Puede ser resultado de un proceso de deformación (textura extrínseca), como ocurre durante la laminación de metales, o en procesos de deformación rocas, resultando una textura láminar o fibrosa ³, o bien puede estar determinado por el material sobre el que crece un cristal (epitaxia o textura intrínseca).

El desarrollo de una orientación preferencial, textura, puede ser también, el resultado de un proceso de selección geométrica de las orientaciones de los cristalitas, durante su crecimiento (crecimiento competitivo, ver **capítulo 3**) ⁴. Esta selección ocurre cuando una serie de cristales compiten, durante su crecimiento, por el espacio accesible, generándose unas fábricas de gran interés morfológico y textural. La fábrica resultante del crecimiento va a determinar las propiedades físicas del conjunto del agregado.

Estos patrones pueden encontrarse en varios procesos industriales, p. ej. en la producción de películas delgadas policristalinas ^{5, 6}, láminas metálicas, en patrones biominerales (cáscaras de huevo, bivalvos) ^{7, 8} y otros sistemas naturales, tales como: geodas, drusas, capas de evaporitas, texturas coloidales y en cementos de carbonáticos (ver **figura 1.1**).⁹ La comprensión de las leyes, que gobiernan el desarrollo de éstas fábricas es de interés, tanto para controlar el tamaño de grano y orientación cristalográfica de materiales artificiales, como para la descodificación de la historia del crecimiento de un mineral en un medio natural.



a) b)
Figura 1.1. Ejemplos de mineralizaciones donde se da el crecimiento competitivo a) geoda del Brasil, y b) celestina de Puente Tablate (Jaén), con arquitectura de una drusa.

1.3 Crecimiento de la cáscara de huevo.

La cáscara de huevo es una estructura compuesta, por una matriz orgánica y una parte mineral (cristales agregados de calcita), formando un material cerámico con un elevado grado de orientación y organización, que le confiere una excelente resistencia mecánica. La parte mineral, formada por unidades columnares de calcita, se fabrica, durante el paso del huevo por el oviducto, en un tiempo muy corto (< 24 h). El proceso es secuencial y más bien parece un proceso industrial de lo más sofisticado y eficiente, con un producto resultante único e irrepetible artificialmente.¹⁰

Durante el crecimiento, la orientación y morfología de los cristalitos, que forman la cáscara, varía. En general, la orientación de los cristales cambia, desde una orientación casi aleatoria de éstos, en las primeras etapas de crecimiento, hasta una orientación preferencial del eje c (textura de tipo fibroso) perpendicular a la superficie de la cáscara, en las etapas posteriores de crecimiento. El proceso de selección de las orientaciones es esencialmente geométrico (crecimiento competitivo), aunque esta evolución varía dependiendo del tipo de cáscara (ver capítulo 4).

La cáscara de huevo es un ejemplo excelente, para el estudio del proceso de biomineralización y el papel que juega la matriz orgánica. Los procesos de mineralización, y crecimiento de cristales, en organismos difieren de los procesos geológicos en que, en los primeros hay un control genético, mediante una matriz orgánica. Se ha demostrado que durante la formación de la cáscara de huevo, el organismo controla los procesos de nucleación, y crecimiento, mediante la interacción de proteínas, que promocionan o inhiben la cristalización del carbonato cálcico ¹¹. Asimismo, la morfología de los cristalitas está determinada, por este tipo de interacciones ^{12, 13}.

1.4 Diseño de películas delgadas policristalinos con textura y morfología controlada.

Actualmente, las películas policristalinas tienen múltiples aplicaciones tecnológicas. Para la fabricación dispositivos (magnéticos, ópticos, y ferroeléctricos), basados en películas policristalinas, es necesario controlar la morfología y textura de las películas ^{14, 15, 16}.

La fabricación de películas delgadas con unas características predeterminadas, requiere una técnica sencilla y versátil, en la que influyan unos pocos parámetros, de fácil control. Una de las técnicas más ampliamente utilizada, en la industria, para fabricación de películas delgadas policristalinas, es la técnica de “sputtering” ^{(i), 17}.

La técnica de “sputtering” es muy sencilla, influyen en el crecimiento de las películas, unos pocos parámetros de control relativamente fácil y permite la fabricación de películas delgadas, con una morfología y textura controlada (ver **capítulo 5**).

Esta técnica consiste en la vaporización de materiales sólidos, mediante su erosión, por el bombardeo de iones positivos, generados a partir de una descarga luminosa, o plasma, entre la placa del material blanco y el sustrato. El material arrancado, mediante este procedimiento, se deposita sobre una superficie

recubriéndola. Este método, de fabricación de películas delgadas, ya se utilizaba en 1842 para la elaboración de placas interferométricas ¹⁸. Además de su simplicidad, esta técnica tiene una serie de ventajas: mediante “sputtering” se puede volatilizar cualquier material sólido, la evaporación es estequiométrica y se puede conseguir una deposición muy homogénea sobre grandes superficies. Además, la energía de los iones y partículas así obtenidas, que bombardean la película, es la suficiente para arrancar los átomos de su superficie, sin llegar a dañar el interior de la misma. Por otra parte, la erosión parcial, y selectiva, por sputtering de la superficie de una película (“re-sputtering”), sirve para modificar su superficie, siendo posible el recubrimiento homogéneo de la misma, así como la selección de una determinada orientación preferencial cristalográfica. También, se utiliza esta técnica para limpiar el sustrato y eliminar la contaminación.

1.5 Objetivos de este trabajo

Con este trabajo se ha pretendido cumplir con los siguientes objetivos:

1º. Desarrollar un método adecuado de análisis de texturas y cuantificación de la orientación preferencial de agregados policristalinos, dispuestos en capas, en materiales naturales y artificiales.

2º. Modelización de la evolución de la textura cristalográfica, durante el crecimiento de una lámina policristalina. Simulación por ordenador del crecimiento competitivo y del desarrollo de la textura, resultante de un proceso de selección geométrica.

3º. Análisis de la textura y su evolución, durante el crecimiento de la cáscara de huevo, material de gran interés en si mismo y como caso de estudio de un material policristalino de origen biomineral. La comprensión de las leyes, que gobiernan el crecimiento de estos materiales, es de interés, para la fabricación de materiales biomiméticos de características similares. Asimismo, este estudio se hace, para el caso

(i) Una traducción adecuada en castellano sería “espurréo”, termino algo mal sonante, pero muy descriptivo y fiel al vocablo ingles.

de películas delgadas policristalinas de AlN, como caso de estudio de un material artificial y de interés tecnológico.

4°. Fabricación de películas delgadas policristalinas de AlN, con una textura y morfología controlada. Desarrollo de métodos experimentales, que permitan el control de la textura, durante el proceso de fabricación de este material, y de otros relacionados.

1.5 Bibliografía

-
- ¹ Nye, J. F. *Physical properties of crystals*. (Oxford University Press, Oxford, 1985)
- ² J. M. Blakely. *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces*. (Pergamon Press, Oxford, 1973)
- ³ L. E. Weiss and H.R. Wenk. *Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks: An Introduction to Modern Texture Analysis*. (Academic Press, Orlando, 1985) pp. 7-10.
- ⁴ A. van der Drift. *Philips Res. Repts.* **22**, 267 (1967).
- ⁵ C. Wild, N. Herres and P. Koidl. *J. Appl. Phys.* **68**, 973 (1990).
- ⁶ R. Messier. *J. Vac. Sci. Tech. A* **4**, 490 (1990).
- ⁷ T. Ubukata. *Palaentology*. **37**, 241 (1994).
- ⁸ J.M. Garcia-Ruiz, A. Rodriguez Navarro, O. Kalin. *Mater. Sci. & Enginee. C* **3**, 95 (1995).
- ⁹ D. P. Grigoriev. *Ontogeny of minerals*. (IPST, Jerusalem, 1965) p. 215.
- ¹⁰ L. Addadi and S. Weiner. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **38**, 4110 (1985).
- ¹¹ D. J. Fink, A. J. Caplan, A. H. Heuer. *Mat. Res. Soc. Bull.* **17** (n° 10), 27 (1992).
- ¹² L. Addadi, and S. Weiner. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **87**, 4110 (1985).
- ¹³ J. Gautron, H. Pain, S. Solomon, Y. Nys. *Brit. Poultry Sci.* **37**, 853 (1996).
- ¹⁴ T. Yamashita, R. Ranjan, L. H. Chan, M. Lu, C. A. Ross, J. Chang, G. Tarnopolsky. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **343**, 285 (1994).
- ¹⁵ D. S. Yoon, C. J. Kim, J. S. Lee, C. G. Choi, W. J. Lee, and K. No. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **343**, 499 (1994).
- ¹⁶ D. J. Kester, and R. Messier. *J. Appl. Phys.* **72**, 504 (1992).
- ¹⁷ K. Wasa, and S. Hayakawa. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. (Noyes Publications, New Jersey, 1992).
- ¹⁸ O. S. Heavens, *Thin Film Physics*. (Science Paperbacks, Edinburgh, 1993) p. 11

2. Métodos de análisis de texturas.

Este capítulo trata del análisis y cuantificación de la textura, u orientación preferencial de los cristalitos, dentro de una muestra policristalina. A lo largo de él, se describe como se puede obtener información de la orientación espacial, de los cristalitos, que forman un agregado. La distribución de orientaciones puede obtenerse, en determinados casos, a partir de datos obtenidos exclusivamente, con un difractómetro de polvo convencional. En casos más complejos, o cuando se quiera obtener una mayor información, esta distribución se mide, con un difractómetro de texturas. Por otra parte, se describen y proponen diferentes métodos, para la cuantificación de la orientación preferencial. En particular, se define el índice de texturas, que sirve, para el seguimiento de la evolución de la texturas.

2.1 Introducción

Como ya se apuntaba en el **capítulo 1**, buena parte de las propiedades más interesantes de los cristales son de carácter direccional (birrefringencia, dureza, etc...) ¹. De modo que, las propiedades del conjunto de un agregado policristalino vienen determinadas, por la orientación espacial de los cristalitos, dentro de la muestra. Por tanto, la determinación de la orientación espacial, o textura, de los cristalitos, que forman un agregado, es necesaria, para conocer como van a ser sus propiedades. Por otra parte, uno de los mayores inconvenientes, y fuente de error, en el análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X, es la existencia de una orientación preferencial, en la muestra a analizar. La estimación y corrección de la textura es necesaria, para un análisis cuantitativo, en el que se compara con muestras estándar totalmente desordenadas ^{2, 3}.

El origen de una orientación preferencial, textura, de los cristalitos, que forman un agregado, es muy variado. Puede ser resultado de un proceso de deformación (textura extrínseca), como ocurre durante la laminación de metales, o en procesos de deformación rocas, resultando una textura laminar o fibrosa ⁴, o bien puede estar determinado por el material sobre el que crece un cristal (epitaxia o textura intrínseca). También puede ser el resultado de un proceso de selección geométrica, de la orientación de los cristalitos, durante su crecimiento.

Dependiendo de la disposición de los cristalitos, dentro de la muestra, la orientación preferencial, o textura, se podrá describir de diferentes formas. Si todos los cristalitos se orientan preferentemente alineando una sola dirección (textura de tipo fibroso), la orientación preferencial queda descrita con la dirección del eje de fibra. Si

todos los cristales alinean dos direcciones, estos formaran un cristal mosaico en el que todos tienen la misma orientación espacial. En este caso la textura quedaría descrita con dos direcciones perpendiculares una a la otra (textura de tipo laminar).

2.2 Intensidad de una reflexión

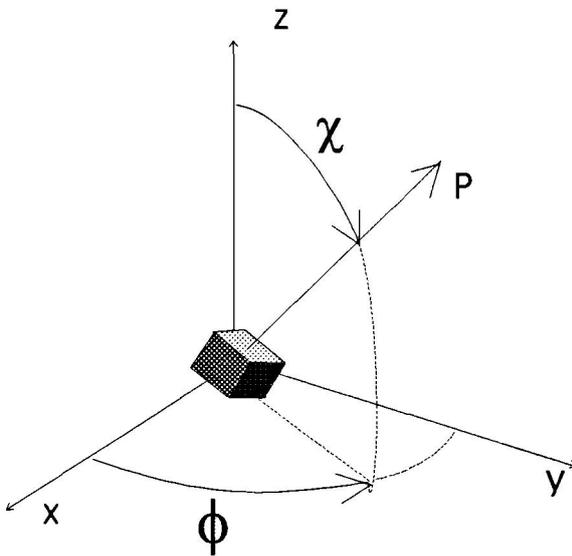


Figura 2.1. Orientación espacial de un cristalito definida por los ángulos χ y ϕ .

La orientación espacial de un cristalito, de una muestra policristalina, queda definida por la de su normal y esta a su vez con los ángulos ϕ y χ de un sistema de coordenadas esféricas, siendo ϕ (ángulo de rotación), y χ (ángulo de inclinación), ver figura 2.1.

La distribución de orientaciones de los cristalitos dentro de la muestra se puede definir como la fracción de volumen, $W(\phi, \chi)$, de cristalitos que tienen una orientación definida por ϕ y χ , dentro del intervalo de ángulo sólido $d\Omega$, de modo que:

$$W(\phi, \chi) = (dV/dV_0) / (d\Omega/4\pi) \quad [2.1]$$

donde V_0 es el volumen total de cristalitos irradiados por el haz incidente. También $W(\phi, \chi)$, se puede definir como la distribución de orientaciones de polos, o vectores $[hkl]$ de la red recíproca. Entonces, la intensidad difractada en una determinada orientación (ϕ, χ) , correspondiente a una reflexión hkl dada, será proporcional a la fracción de volumen $W(\phi, \chi)$, de cristalitos orientados con sus planos $\{hkl\}$ en condiciones de difracción de Bragg^{5,6}. En este caso, la normal a los planos $\{hkl\}$ es la dirección definida por (ϕ, χ) .

Si se hace incidir un haz homogéneo de rayos X de intensidad I_0 sobre la muestra, con un ángulo de incidencia β , como se muestra en la **figura 2.2**, la contribución a la intensidad difractada de un elemento de espesor dx de la muestra, que está a una profundidad x , será:

$$dI^{hkl} = (I_0 S H^{hkl} W(x) dx / \text{sen } \beta) \text{Exp} [- 2 \mu x / \text{sen } \beta] \quad [2.2]$$

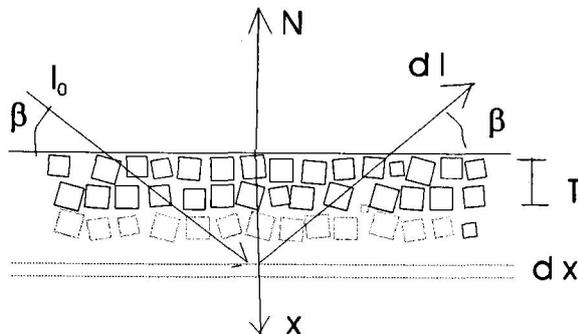


Figura 2.2. Los cristalitas en un espesor T contribuyen a la intensidad difractada con dI . N es la dirección normal a la superficie de la muestra.

donde S es el área de la sección del haz incidente, H^{hkl} es la intensidad teórica de la reflexión hkl y μ es el coeficiente de absorción lineal de los rayos X dentro de la muestra. La fracción de volumen $W(x)$, o densidad de orientaciones, es también función de la profundidad x . Debido al efecto de la absorción, las capas más superficiales de

la muestra son las que tienen una mayor contribución a la intensidad difractada. La importancia de la contribución a la intensidad total difractada de las capas inferiores disminuye de forma exponencial con la profundidad x . De manera que, la intensidad de una capa superficial de espesor T será:

$$I^{hkl} = \int_0^T (I_0 S H^{hkl} W(x) / \text{sen } \beta) \text{Exp} [- 2 \mu x / \text{sen } \beta] dx \quad [2.3]$$

donde $W(x) = W(\phi, \chi)$, variando x de 0 a T . Si $W(x)$ es constante en todo el espesor, el valor de la integral será:

$$I^{hkl} = M^{hkl} (1 - \text{Exp} [- 2 \mu T / \text{sen } \beta]) W(0) \quad [2.4]$$

donde $M^{hkl} = I_0 S H^{hkl} / 2\mu$, y $W(0)$ es el valor de W en la superficie externa de la lamina. De esta expresión se puede calcular el espesor de una capa superficial de la

muestra, que va a contribuir en un 99 %, a la intensidad de la reflexión hkl . Este espesor será igual a:

$$\text{Espesor} = (2.302/\mu) \text{ sen } \beta \quad [2.5]$$

Este espesor es de unas 40 μm , para la calcita, un ángulo 2θ de 57° y radiación K_α del Cu ⁷.

2.3 Registro de la distribución de orientaciones de los cristalitos

a) difractómetro de polvo

En algunos casos particulares, se puede determinar la textura, exclusivamente, a partir de datos obtenidos, con un difractómetro de polvo ⁸. Si la distribución de orientaciones de la muestra tiene simetría cilíndrica, como cuando se gira la muestra al medir, o si ésta tiene una disposición turbostrática, es decir si los cristalitos están totalmente desordenados en azimut (cristales rotados unos respecto a los otros, según un mismo eje perpendicular al sustrato), la distribución $W^{hkl}(\chi)$ de orientaciones de polos $[hkl]$ se puede expresar en función de un único ángulo χ , de inclinación respecto a la normal de la superficie de la muestra. Así, la intensidad $I^{hkl}(\chi)$ de una reflexión hkl medida a una inclinación χ , de la muestra de será proporcional a densidad media de polos $[hkl]$ a este ángulo.

$$I^{hkl}(\chi) = I^{hkl}_{des} W^{hkl}(\chi) \quad [2.6]$$

con factor de proporcionalidad el valor de la intensidad I^{hkl}_{des} , de la reflexión de una muestra totalmente desordenada.

Si integramos el valor de la distribución de orientaciones, para cualquier orientación se tiene que:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} W_{des}^{hkl} d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} W^{hkl}(\chi) d\Omega = 1 \quad [2.7]$$

donde Ω es el ángulo sólido. Si realizamos la misma integral, para la expresión [6], obtenemos:

$$I_{des}^{hkl} = \int_0^{\pi/2} I^{hkl}(\chi) \text{sen } \chi \, d\chi \quad [2.8]$$

En el supuesto de que, la muestra tenga una orientación preferencial según (hkl) , de modo que, estos planos estén orientados paralelos a la superficie de la muestra, los cristalitas estarán orientados con sus direcciones $\hat{\uparrow} \equiv [hkl]$, normales a la superficie de la muestra. Se define la distribución normalizada, $f(\chi)$, de polos como:

$$f(\chi) = \frac{I^\uparrow(\chi)}{I^\uparrow(0)} = \frac{W^\uparrow(\chi)}{W^\uparrow(0)} = f(\Delta\omega) \quad [2.9]$$

donde $\Delta\omega$ es el ángulo de inclinación de la muestra en un barrido según omega “ ω -scan”.

La función de distribución de orientaciones de polos, $f(\chi)$, se puede determinar a partir de los valores de las intensidades relativas de las reflexiones, calculados a partir de datos medidos con un difractómetro de polvo convencional. Para ello se calcula, la razón entre las intensidades de las reflexiones, hkl , de un diagrama de una muestra texturada, con las de una muestra de referencia, totalmente desordenada, como:

$$R^{hkl}(\chi) = \frac{I^{hkl}(\chi)}{I_{des}^{hkl}} \quad [2.10]$$

A partir de los valores de las intensidades relativas de las reflexiones se calculan valores discretos de la función $f(\chi)$. Para ello se considera χ_i como el ángulo entre la dirección, $\hat{\uparrow}$, de la normal a la familia de planos hkl asociados a la orientación

preferencial y la normal, N_i , a la familia de planos i , asociado a la reflexión i de índices $h_i k_i l_i$. De modo que el valor de $f(\chi_i)$ será:

$$f(\chi_i) = f(\Delta\omega) = \frac{R^i(0)}{R^\uparrow(0)} \quad [2.11]$$

donde $R^i(0)$ y $R^\uparrow(0)$ son las intensidades relativas de las reflexiones i y \uparrow , respectivamente de la muestra sin inclinar. La intensidad relativa, R^\uparrow , de la reflexión hkl asociada a la orientación preferencial será la de mayor valor. Por otra parte, el número máximo de valores de esta función que se puede determinar a partir de un diagrama de rayos X, registrado con un difractómetro de polvo convencional, será igual al número de reflexiones que aparecen en una muestra de referencia completamente desorientada y que se destacan del fondo.

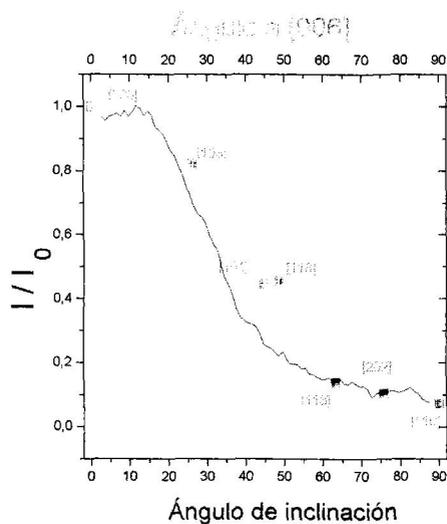


Figura 2.3. Distribución de polos 006 normalizada registrada con un difractómetro de texturas, para una muestra de cáscara de huevo de una gallina francesa. En rojo se representan los valores discretos de la misma distribución calculados a partir de las intensidades relativas de las reflexiones registradas con un difractómetro de polvo.

En la **figura 2.3**, se muestra el perfil, $f(\chi) = I^{006}(\chi) / I^{006}(0)$, de un barrido según Psi, o omega, de la reflexión 006 de la calcita, o distribución de polos 006 normalizada, registrada con un goniómetro de texturas, para una muestra de cáscara de huevo de gallina francesa. En la misma figura, se representa la razón entre los valores de la intensidad, de cada reflexión hkl y su valor, para una muestra de referencia de calcita, totalmente desordenada.⁽¹⁾ Los valores calculados de las intensidades relativas, se representan en función del ángulo, χ_i , que forman la normal al plano (hkl) , y la normal a un

⁽¹⁾ Es muy difícil, sino imposible, conseguir una muestra totalmente desordenada, pues durante el proceso de preparación de las muestras en polvo, los cristalitas se orientan y más aun los de hábito laminar o fibroso.

plano, que se toma como de referencia. En este caso, el plano de referencia, que es el (006), correspondiente a la orientación preferencial de la muestra.

En esta figura, se observa que hay un buen acuerdo, entre los valores de la figura de polos 006, $f(\chi)$, medidos y calculados, a partir de los valores de la intensidades relativas de las reflexiones.

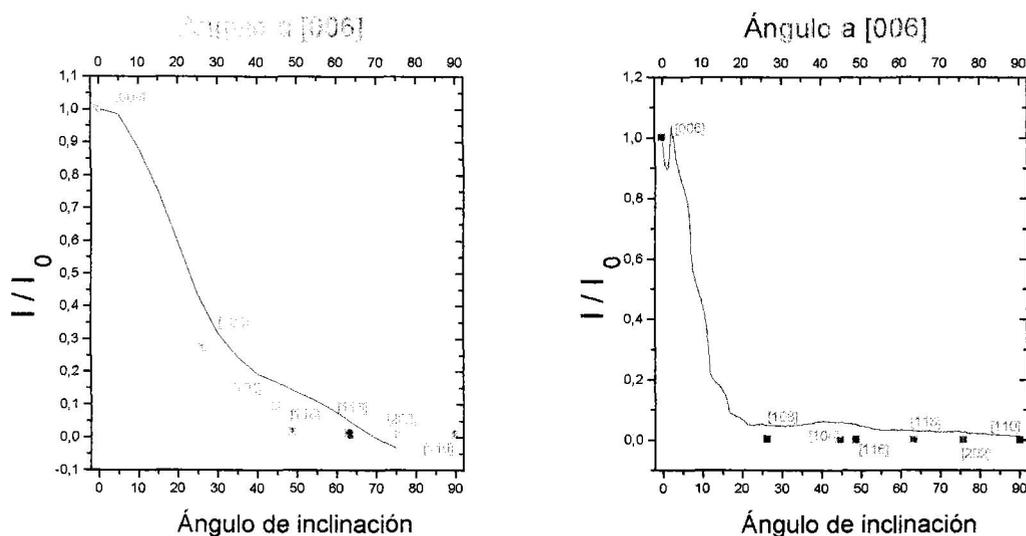
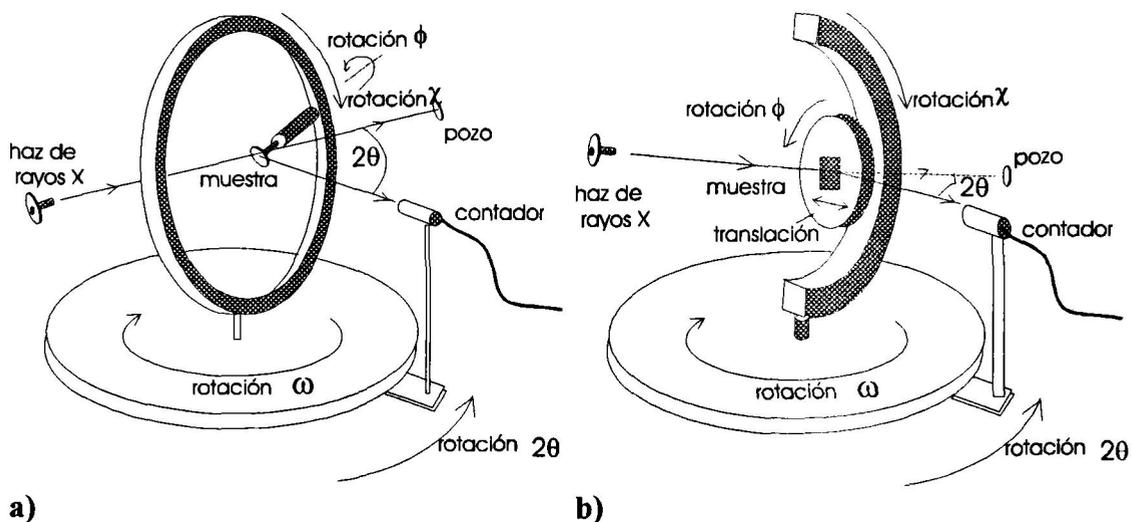


Figura 2.4. Figura de polos 006, y valores calculados a partir de los valores de la intensidades relativas de las reflexiones, representada en función del ángulo de inclinación y ángulo interplanar, respectivamente. a) Muestra de cáscara de flamenco, y b) muestra bastante orientada de cáscara de avestruz..

En la **figura 2.4**, se muestra el perfil de la figura de polos 006, medido en un barrido según Psi y los valores calculados a partir de las intensidades relativas, para una muestra, no muy orientada y otra muy orientada, de cáscara de huevo. En la **figura 2.4 a)**, correspondiente a la figura de polos 006 de una muestra de cáscara de flamenco, se observa que con los valores calculados a partir de las intensidades relativas, se puede seguir el perfil de la figura de polos. En cambio en la **figura 2.4 b)**, la muestra está tan orientada, que es más difícil ajustar el perfil, a partir de los valores de la intensidad relativa de las reflexiones.

b) difractómetro de texturas

El análisis de la orientación espacial de los cristales que forman un agregado se ha realizado mediante el uso de un difractómetro, CAD-4 Stoe-Siemens. de cuatro círculos de cristal único, controlado por un programa diseñado especialmente para efectuar análisis de texturas^{9, 10}. Con este programa se pueden realizarse exploraciones de varios tipos: registros, $2\theta - \theta$, como en un difractómetro de polvo convencional, o barridos según los ángulos de giro ω , ϕ , χ , y también según la geometría de Schulz,¹¹ o registro de texturas, (ver **figura 2.6**). También, se ha utilizado para los análisis, un difractómetro, *MRD Philips*, propiamente de texturas, obteniéndose un muy buen acuerdo, entre los datos registrados con uno y otro.



a) **b)**
Figura 2.5. Geometría de un difractómetro: a) de cuatro círculos en que hay un monocristal montado en el centro del anillo circular., y b) de texturas, en que la muestra policristalina se monta sobre un plato que se mueve en la cuna, χ . En el difractómetro de texturas además de los movimientos de giro, ϕ , χ , y ω , la muestra tiene un movimiento de vaivén de integración.

En la **figura 2.5**, se muestra la geometría de un difractómetro de cuatro círculos de cristal único y de uno de texturas. Se observa que esencialmente la geometría de los dos tipos de difractómetros es la misma, lo único que varía es el tipo de registro, que normalmente hacen cada uno de ellos, y el movimiento de vaivén de la muestra en un difractómetro de texturas. Ambos tipos de difractómetro permiten, con sus movimientos de rotación, orientar la muestra en cualquier dirección. Por tanto, lo único que se necesita para utilizar un difractómetro de cristal único, como uno de texturas, es un sistema de control de sus movimientos, que permita programar una exploración del tipo de un registro de texturas.

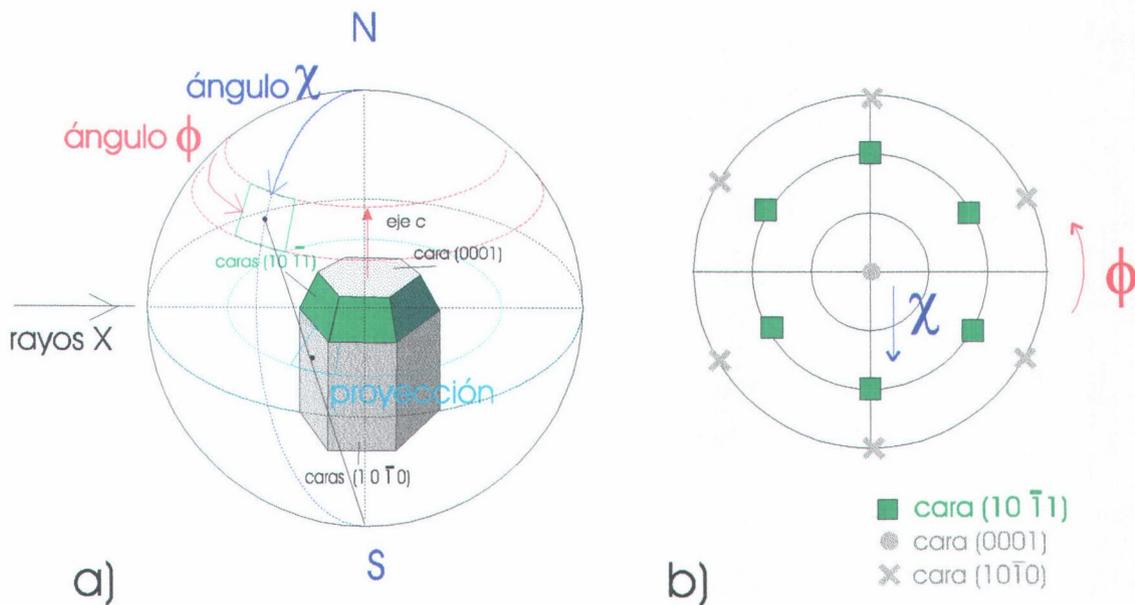


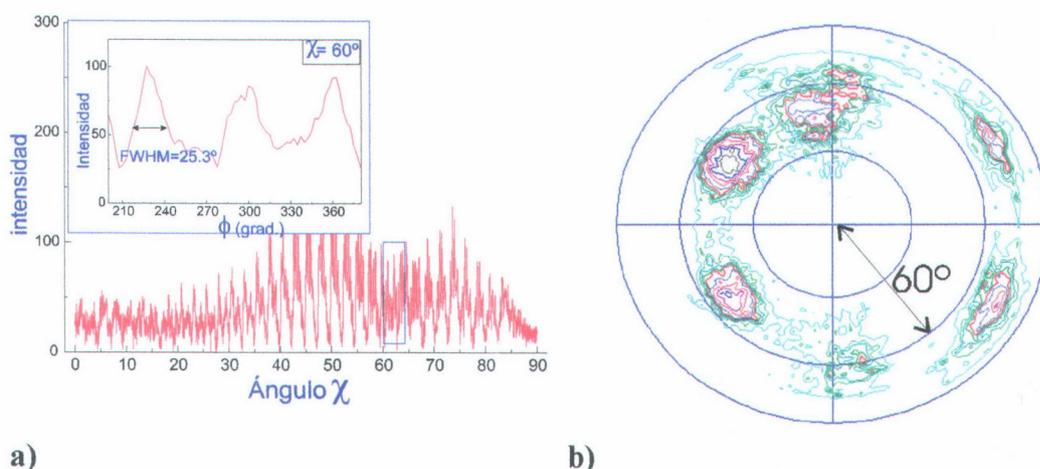
Figura 2.6. Registro de un diagrama de texturas de la reflexión 10-11 de una muestra que cristaliza en el sistema hexagonal. a) La reflexión a analizar es la asociada a los planos (10-11), dibujados en verde. La posición del contador es la definida por los ángulos polares ϕ y χ . En la figura se muestra como se calcula la proyección estereográfica en el plano del ecuador. b) Proyección estereográfica de los polos de las caras (10-11) sobre el plano del ecuador.

El proceso de registro de un diagrama de texturas se describe a continuación: Se sitúa el contador en el ángulo 2θ , de la reflexión, hkl , a estudiar asociada a los planos, (hkl) , en condiciones de difracción. Sucesivamente, se mide la intensidad de la reflexión y se cambia la orientación de la muestra, variando los ángulos de giro, ϕ y χ , del difractómetro, (ver **figura 2.5**). En un registro habitual se hace girar la muestra según ϕ , de 0° a 360° , en pasos de 2.5° . Este barrido se repite cada vez que se inclina la muestra, respecto a la normal al sustrato, según χ de 0° a 90° , en pasos de 2.5° . Finalmente, la orientación espacial de los polos se visualiza en una proyección estereográfica, o de Smith, ver **figura 2.7**.

Para obtener una mayor precisión, hay que corregir los datos de la intensidad del fondo y de absorción.¹² De estas correcciones, la de fondo es la más importante. En algunos casos como, en muestras poco orientadas, muy delgadas, o de baja cristalinidad, la contribución del fondo a la intensidad total registrada puede ser muy importante y puede llegar a enmascarar el efecto de la texturación de la muestra. Para substrair el fondo, hay que medirlo o estimar su valor. En la muestra a analizar, se puede medir el fondo directamente haciendo un registro de texturas, pero con el contador en una posición fuera de cualquier pico, o reflexión. Así mismo, el fondo se

puede estimar matemáticamente, calculando el valor mínimo de la intensidad para cada vuelta según ϕ . El fondo estimado será una función que se ajuste a los mínimos, de cada vuelta. Este método es muy fiable, y conveniente, por lo que se ha utilizado en nuestros análisis.

El efecto de la absorción hace que los valores medidos de la intensidad decrezcan, al aumentar la inclinación de la muestra. Este efecto es importante, para inclinaciones de la muestra mayores de 60° . La corrección de absorción, se puede realizar utilizando una muestra de referencia desordenada y midiendo la intensidad de una reflexión para diferentes inclinaciones de la muestra.¹³ El perfil de la caída, de la intensidad con la absorción, es muy similar, para cualquier muestra y la corrección se puede sistematizar.



a) **b)**
Figura 2.7. Figura de polos (10-11), de una película delgada policristalina de AlN. a) Registro completo de los datos medidos y corregidos de fondo de la reflexión (10-11) y detalle para un giro en ϕ , y una inclinación, χ , igual a 60° . b) Figura de polos (10-11) representada según la proyección de Smith a partir de los datos anteriores.

En la **figura 2.7** se muestra los datos, corregidos de fondo, de la figura de polos 10-11, correspondientes a una película delgada policristalina de AlN. La figura de polos se visualiza en una proyección de Smith, ver **figura 2.7 b)**. En esta aparecen seis máximos dispuestos con simetría hexagonal, que corresponden a la orientación espacial de las caras (10-11). La separación de aproximadamente 60° , entre los máximos y el centro de la figura, indica que las caras (10-11) están inclinadas 60° , con respecto a la normal al sustrato, centro de la figura. Esta fábrica es similar a la de un monocristal de AlN, que cristaliza en el sistema hexagonal, e indica que los

crystalitos comparten la misma orientación, casi formando un especie de cristal mosaico, y no estando rotados unos respecto a los otros, sino orientados en el plano.

En la **figura 2.8**, se muestra una figura de polos 006, de una muestra de cáscara de avestruz y el perfil de un corte de la misma, para un ángulo ϕ constante. En la figura de polos 006, aparece un único máximo central, que corresponde a la difracción de cristalitos orientados con su eje c , o dirección [001], normal a la superficie de la cáscara. El máximo central tan acusado, indica una textura fibrosa muy fuerte.

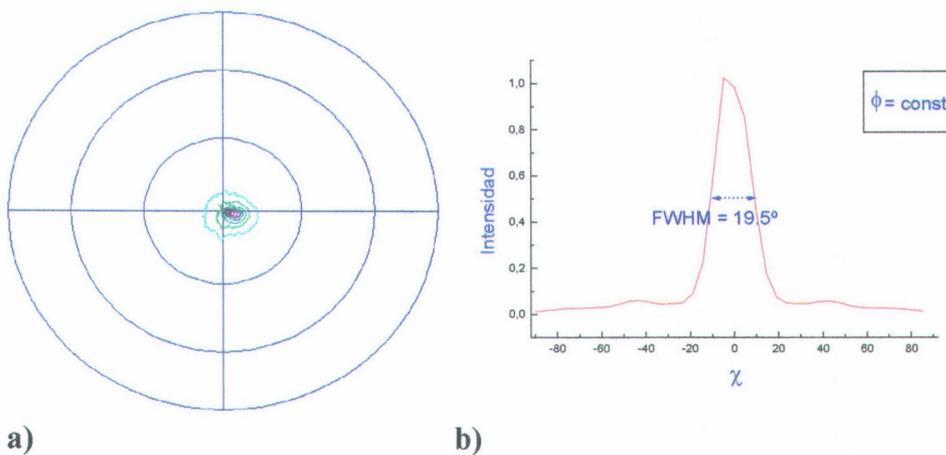


Figura 2.8. a) Figura de polos 006, de una muestra de cáscara de avestruz. b) perfil de un corte de la figura de polos, para un ángulo ϕ constante. El máximo central indica una muy fuerte textura fibrosa, con eje de fibra la dirección [001].

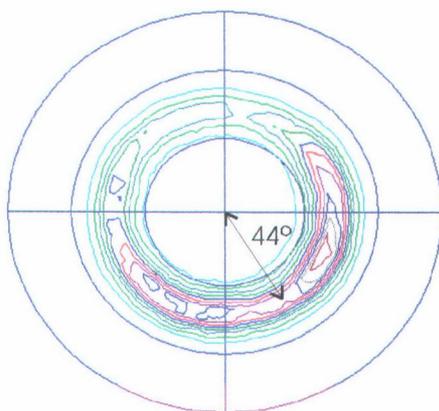


Figura 2.9. Figura de polos 104, de una muestra de cáscara de avestruz.

Para estudiar la orientación de los cristalitos en el plano, hay que estudiar una reflexión asociada a un plano (hkl) inclinado con respecto al plano (001). En este caso analizaremos la figura de polos de la reflexión 104, de la calcita. En esta figura, se observa un anillo concéntrico, ver **figura 2.9**. La separación de 44° , entre el centro del diagrama y el anillo, corresponde al ángulo, entre las caras (001) y

(104) de la calcita. La intensidad homogénea del anillo, indica que los cristalitos están completamente desordenados en azimut. Es decir los cristalitos están rotados, unos respecto de los otros, alrededor del eje de fibra, en una disposición turboestrática.

2.4 Cuantificación de la orientación preferencial

El índice, R , de Rietveld ¹⁴ es el parámetro corrientemente utilizado para estimar la existencia de orientación preferencial en un material policristalino. En éste, se compara las intensidades, I^{hkl} , de la muestra texturada, con las intensidades, I_{des}^{hkl} , de una muestra de referencia en polvo totalmente desordenada.

$$R = \frac{\sum I_{des}^{hkl} - \sum I^{hkl}}{\sum I^{hkl}} \quad [2.12]$$

Así, cuanto más difieran los valores de las intensidades del diagrama de una muestra con los de una muestra de referencia, totalmente desordenada, mayor será el valor de R y mayor la texturación. Sin embargo, este índice no nos da información sobre como están realmente orientados los cristalitos.

2.4.1 Índice de texturas

Una forma más adecuada de describir una orientación preferencial, o textura de tipo fibroso, es definiendo la dirección $[hkl]$, en la que se orientan los cristalitos preferentemente, o eje de fibra, y mediante un parámetro que nos informe de cuanto es la desviación media de los cristalitos, con respecto la orientación preferencial.

Si el perfil de la distribución de orientaciones es de tipo gaussiano. La distribución quedaría descrita de la forma:

$$f(\chi) = \text{Exp} \left[-\tau \cdot 10^{-3} (\chi - \chi_0)^2 \right] \quad [2.13]$$

donde χ_0 es el ángulo de inclinación del eje de fibra, con respecto a la normal de la superficie de la muestra. El índice de texturas τ , es el parámetro que determina cuan afilado va a ser el perfil de la distribución de orientaciones. De modo que cuanto mayor sea el valor de τ , más afilado será el perfil y mayor la orientación selectiva de los

crystalitos, dentro de la muestra. Por tanto, el índice τ puede ser propuesto como un parámetro simple, definiendo cuantitativamente el grado de texturación del espécimen.

El parámetro τ se calcula como la pendiente de la recta que se obtiene al representar el $\text{Ln} [f(\chi)]$ frente al cuadrado del ángulo, χ^2 . El índice τ se puede calcular también a partir de los valores de las intensidades relativas de las reflexiones, medidas con un difractómetro de polvo, que corresponden a valores discretos de la función de orientaciones, $f(\chi)$.

Tabla 2.1

<i>n° reflexiones</i>	<i>FWHM</i>	τ medido	Índice de texturas τ calculado (n° de reflexiones)					
			$\tau(2)$	$\tau(3)$	$\tau(4)$	$\tau(5)$	$\tau(6)$	$\tau(7)$
Gallina	52.0	1.02	0.35	1.43	1.17	0.93	0.69	0.51
Flamenco	45.0	1.50	1.77	1.05	1.29	0.99	0.61	-
Avestruz	19.5	7.29	8.43	3.05	-	-	-	-

En la **tabla 2.1**, se comparan los valores calculados a partir de las intensidades relativas y los medidos a partir de la distribución de orientaciones, medida con un difractómetro de texturas, para muestras, de cáscara de huevo, con diferente grado de orientación (ver **figura 2.3 y 2.4**). Se comprueba que, a medida que aumenta el grado de orientación de la muestra, hay que considerar menos reflexiones, para un cálculo adecuado del índice de texturas τ . El número óptimo de reflexiones a considerar es igual al número de éstas, que destacan sobre el fondo. El cada vez más restringido número de reflexiones, en muestras muy orientadas, hace más adecuada el estudio de su textura, con un difractómetro de texturas.

2.4.2 Anchura de la distribución de orientaciones

Así mismo, el grado de orientación se puede medir con la anchura angular a altura mitad, *FWHM*, de la distribución de orientaciones. La anchura, *FWHM*, de la distribución esta relacionado con el parámetro τ de la forma:

$$FWHM = \left(\frac{4 \text{Ln}2}{\tau 10^{-3}} \right)^{1/2} \quad [2.14]$$

En la **figura 2.10** se muestra la relación entre los índice de texturas, τ , y la anchura, $FWHM$, de la distribución.

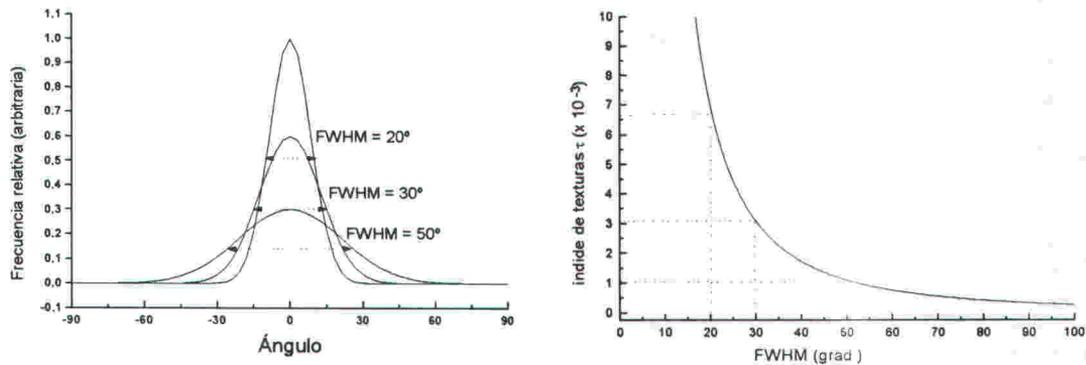


Figura 2.10. Relación entre los valores del índice de texturas τ y la anchura, $FWHM$, a altura mitad de la distribución de orientaciones. Un valor de τ menor de 1, corresponde una muestra poco texturada, en la que la anchura de la distribución es mayor de 50° . Un valor de τ mayor de 3, corresponde a una muestra bastante texturada, anchura menor de 30°

Hasta ahora solo se ha considerado, y descrito, el caso en el que los cristalitos se orientan alineando una dirección, o eje de fibra, y se suponía que estaban rotados, unos respecto a los otros, alrededor de esta dirección. Si los cristalitos están orientados en el plano (textura laminar), como en la muestra de la **figura 2.7**, la orientación preferencial de los cristalitos queda definida, por la dirección en la que se alinean los cristalitos, eje de fibra, y cuanto están rotados, unos respecto a los otros, alrededor de este eje. Por tanto para definir el grado de orientación, o alineación, según la dirección del eje de fibra se puede medir la anchura, $FWHM_\chi$, del perfil de un barrido según χ . La anchura $FWHM_\phi$, en un barrido según ϕ , definiría el grado de rotación de los cristales, alrededor del eje de fibra, o orientación en el plano, ver **figura 2.6**.

2.4.3 Medida del porcentaje de cristalitos con orientación en un intervalo.

Otro parámetro, que se puede utilizar para la cuantificación de la orientación preferencial, es el porcentaje de cristalitos con orientación dentro de un cierto intervalo angular.¹⁵ Dada una distribución de orientaciones, $f(\chi)$, se define el porcentaje de cristalitos, con orientación en el intervalo angular, $[\chi_0 - \Delta\chi/2, \chi_0 + \Delta\chi/2]$, como el porcentaje, del área total bajo la curva, en este intervalo, ver **figura 2.11**.

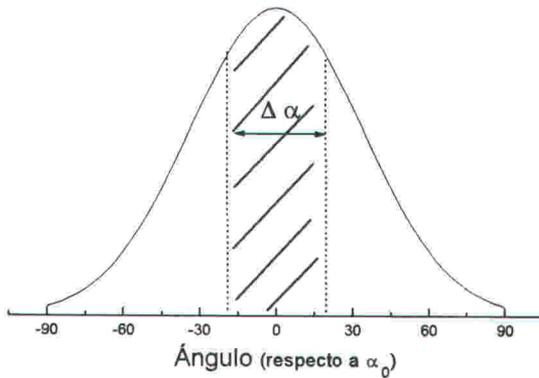


Figura 2.11. Porcentaje de cristalitas con orientación en el intervalo de anchura, $\Delta \alpha$, será igual al porcentaje del área total en este intervalo.

Este porcentaje se calcula integrando el área bajo la curva en este intervalo y se divide por el área total de la curva.

$$\% \text{ de cristalitas} = 100 \frac{\int_{-\Delta\alpha}^{\Delta\alpha} f(\alpha) d\alpha}{\text{área total}} \quad [2.14]$$

Como valor de referencia, para el caso en el que la distribución angular es de tipo gaussiano, el porcentaje de cristales orientados, en el intervalo angular de anchura igual a la anchura a altura mitad, *FWHM*, es del 76 %.

Si la distribución de orientaciones no tiene simetría cilíndrica, y la muestra está orientada en el plano, será función de dos ángulos, χ y ϕ . Dada la función de distribución de polos $f(\chi, \phi)$, el porcentaje de cristalitas con orientación en el intervalo $[\chi_0 - \Delta\chi/2, \chi_0 + \Delta\chi/2]$, y $[\phi_0 - \Delta\phi/2, \phi_0 + \Delta\phi/2]$, será igual al porcentaje, del área total bajo la curva, en estos intervalos;

$$\% \text{ de cristalitas} = 100 \frac{\int_{-\Delta\phi}^{\Delta\phi} \int_{-\Delta\chi}^{\Delta\chi} f(\chi, \phi) d\chi d\phi}{\text{área total}} \quad [2.15]$$

2. 5 Discusión

La función de distribución de orientaciones de polos, $f(\chi)$, obtenida a partir de los valores de las intensidades relativas de las reflexiones (ver figura 2.3), calculados a partir de datos medidos con un difractómetro de polvo convencional, es totalmente equivalente a la registrada en un barrido según psi, o omega, con un difractómetro de texturas. La figura de polos, calculada de esta forma, se supone que tiene simetría

cilíndrica, disposición turbostrática, por tanto solo se puede describir de esta forma, la orientación preferencial de los cristales con una textura fibrosa.

Este método, se podrá aplicar en los casos en los que, la sustancia cristalice en un sistema de no muy alta simetría. Si por el contrario, el sistema es de alta simetría, las reflexiones de planos no equivalentes son escasas y el nº de puntos de la figura de polos que se puede calcular, será bajo. Por ejemplo para el caso del diamante, en un diagrama de rayos X convencional, solo aparecen cuatro reflexiones, correspondientes a planos no equivalentes. Otro inconveniente, además del número tan bajo de reflexiones, es la gran e inhomogénea separación angular entre los planos asociados a las reflexiones, aparte de la dificultad, ya enunciada, de conseguir una muestra de referencia con perfecta desorientación.

Otro factor a considerar, es el grado de orientación preferencial de la muestra. Si la muestra está poco orientada, en el diagrama de rayos X aparecerán la mayoría de las posibles reflexiones. En este caso, el número de puntos del diagrama de orientaciones, que se puede obtener de los valores de las intensidades relativas, será máximo, pudiéndose obtener el perfil de la distribución con bastante fidelidad (ver **figura 2.3**). Por el contrario, si la muestra está muy orientada, es posible que solo aparezca una sola reflexión, en el diagrama de rayos X, no siendo posible, en este caso, determinar el perfil, o anchura, de la distribución, (ver **figura 2.4**). En tal caso, la anchura de la distribución será menor que la separación angular, entre la normal al plano de orientación preferencial y el siguiente más próximo. Esta situación empeorara cuanto mayor sea la simetría del material ó sustancia.

El análisis de la textura, se puede realizar, indistintamente, con un difractómetro de texturas o con uno de cristal único, utilizando el programa de control que permite hacer la exploración de tipo texturas, siendo la geometría de ambos esencialmente la misma. La diferencia más notable, entre ambos difractómetros, es el movimiento de vaivén de la muestra, en un difractómetro de texturas. Esto hace recomendable el uso del difractómetro de cristal único, para análisis de texturas de muestras pequeñas o de muestras con tamaño de grano pequeño. Con un difractómetro

de texturas, al contrario que con un difractómetro de polvo convencional, se puede medir directamente la figura de polos tridimensional y así determinar, como están realmente orientados los cristalitos dentro de la muestra. De este modo, se puede visualizar texturas de tipo laminar, en la que los cristalitos no solo alinean una dirección, o eje de fibra, sino que se puede determinar, cuanto están rotados los cristalitos, alrededor del eje de fibra. Cuando tienen una orientación casi completa (textura laminar), la fabrica es similar a la de un cristal mosaico, (ver **figura 2.7**).

En algunos casos, p. ej. en el refinamiento de la estructura, a partir de datos de un diagrama de polvo, basta con describir un cambio relativo de las intensidades, por efecto de la textura, con el uso de una función sencilla de un solo parámetro, tal como el índice Rietveld ¹⁴, anteriormente descrito. Sin embargo, este índice no nos da información sobre como están realmente orientados los cristalitos.

Una forma más adecuada de describir una orientación preferencial, textura de tipo fibroso, es definiendo la dirección $[hkl]$, en la que se orientan los cristalitos preferentemente, y mediante un parámetro, que nos informe de cuanta es la desviación media de los cristalitos, con respecto a la orientación preferencial, o cuan afilado es el perfil de la distribución de orientaciones. Este parámetro puede ser o bien el índice de texturas, τ , propuesto por nosotros, o bien la anchura, $FWHM$, de la distribución de orientaciones. Otro parámetro que se puede utilizar, para cuantificar la orientación preferencial, es el porcentaje de cristalitos con orientación dentro de un margen de desviación, de la dirección de orientación preferencial ¹⁵.

Para describir una textura de tipo laminar de los cristalitos en el plano se necesitan dos parámetros que describan el grado de alineamiento de los cristalitos con el eje de fibra y el grado de rotación alrededor de este. Por ejemplo, el $FWHM$ de un perfil de un barrido en χ y el de uno según ϕ .

Los diferentes parámetros, anteriormente descritos, se pueden utilizar indistintamente para cuantificar la textura y del valor de uno, se puede obtener el de los demás, (ver **figura 2.10**). Sin embargo, dependiendo del proceso que se quiere

describir será más conveniente un tipo de parámetro u otro. Por ejemplo, para el seguimiento de la evolución de la orientación preferencial, durante el proceso de crecimiento competitivo en una lamina policristalina, el uso del índice de texturas τ es más adecuado, pues su valor varia linealmente con el espesor de la lamina ¹⁶. Además, el índice de texturas supone un tipo de perfil, de la distribución de polos, de tipo gaussiano y no depende de la cantidad de muestra. Por contra, su valor no es tan intuitivo como el valor en grados de *FWHM*.

2. 6 Bibliografía

- ¹ Nye, J. F. *Physical properties of crystals*. (Oxford University Press, Oxford, 1985)
- ² J. L. Martín Vivaldi, M. Rodríguez Gallego, J. Martín Pozas. *Anal. R. S. E. Fis. Quim.* **64**, 101 (1968).
- ³ M. Rodríguez Gallego, J.D. Martín Ramos. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.* **12**, 119 (1989).
- ⁴ L. E. Weiss and H.R. Wenk. *Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks: An Introduction to Modern Texture Analysis*. (Academic Press, Orlando, 1985) pp. 7-10.
- ⁵ M Jarvinen. *J. Appl. Cryst.* **28**, 400 (1995).
- ⁶ H. J. Bunge. *Texture Analysis in Materials Science*. (Butterworths, London, 1980).
H. J. Bunge, M. Dahms and H. G. Brockmeler. *Cryst. Rev.* **2**, 67 (1989)
- ⁷ R. M. Sharp and H. Silyn-Roberts. *Biophys. J.* **46**, 175 (1984).
- ⁸ V. Vadova. *Powder Diffraction.* **1**, 28 (1986)
- ⁹ J. D. Martín Ramos. *Proc. Symp. G. E. C.* (1994)
- ¹⁰ A. Rodríguez Navarro, J. M. García Ruiz, J. D. Martín Ramos y R. Messier. *Proc. Symp. G. E. C. P 6.*
- ¹¹ L. G. Schulz. *J. Appl. Phys.* **20**, 1030 (1949).
- ¹² M. Rodríguez Gallego. *Difracción de rayos X*. (Alhambra, Madrid, 1982). p. 299.
- ¹³ B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, 1956) p. 289.
- ¹⁴ H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- ¹⁵ M. Rodríguez Gallego y J. M. Martín Pozas. *Cuad. Geol.* **2**, 15 (1971).
- ¹⁶ J.M. Garcia-Ruiz, A. Rodriguez Navarro, O. Kalin. *Mater. Sci. & Enginee. C* **3**, 95 (1995).

3. Modelo de crecimiento de una lámina policristalina: crecimiento competitivo.

En este capítulo, realizamos un estudio del crecimiento de una lámina policristalina y en particular del problema del crecimiento competitivo, mediante simulación de ordenador. Como una primera aproximación al problema, se considera la competencia entre cristales unidimensionales (agujas). Posteriormente, estudiamos la interacción de las superficies de las caras de monocristales bidimensionales, restringiendo en ambos casos el estudio a un espacio bidimensional. Con este modelo, se puede explicar la formación de una textura de fibra, en una muestra policristalina, resultante de una selección geométrica de la orientación de los cristalitos, durante su crecimiento. En el modelo, consideramos la influencia, en el desarrollo de la textura, de parámetros tan importantes como: el hábito del cristalito, que compone la lámina, las velocidades relativas de crecimiento de las caras, la forma del sustrato, la dirección de flujo de aporte de material y grado de colimación del flujo.

3.1 Introducción

El desarrollo de una orientación preferencial, o textura fibrosa, en una lámina policristalina, puede ser el resultado de un proceso de selección de las orientaciones de los cristalitos, durante el crecimiento de la lámina. Esta selección ocurre cuando una serie de cristales compiten, durante su crecimiento, por el espacio accesible, generándose unas fábricas de gran interés morfológico y textural. La microtextura final resultante, del crecimiento, va a determinar las propiedades físicas, del conjunto del agregado cristalino.

Estos patrones pueden encontrarse en varios procesos industriales, p. ej. en la producción de películas delgadas policristalinas,^{1, 2} láminas metálicas, en patrones biominerales (cascaras de huevo, bivalvos)^{3, 4} y en ambientes geológicos, tales como geodas, drusas, capas de evaporitas, texturas coloidales y en cementos de carbonatos^{5, 6}. La comprensión de las leyes que gobiernan el desarrollo de estas fábricas es de interés, tanto para controlar el tamaño de grano y orientación cristalográfica de materiales artificiales, como para la descodificación de la historia del crecimiento de un mineral en un medio natural.

El problema del crecimiento competitivo fue propuesto hace mucho tiempo por Lemmlein⁷, quien realizó una serie de experimentos, en los que comprobó, que sólo se desarrollan aquellos cristales orientados, con sus direcciones de crecimiento más rápidas, próximas a la normal al sustrato. Ésto es lo que se llama “ley de supervivencia de los más rápidos”. La misma ley fue independientemente encontrada por Van der Drift^{8, 9}, estudiando el crecimiento de películas delgadas de PbO sobre sustratos de vidrio. El trabajo experimental, desarrollado por Lemmlein, demostró que la selección geométrica, durante el crecimiento competitivo, hace que el número de cristales supervivientes, $n(h)$, decrezca inversamente con el espesor, h , de la muestra, $n(h) \sim 1/h$.

En este capítulo, realizamos una simulación por ordenador del crecimiento competitivo, de una lámina policristalina. En una primera aproximación al problema, se considera la competencia entre cristales unidimensionales (agujas), a continuación se

prosigue con la interacción de la superficies de las caras de los monocristales bidimensionales.

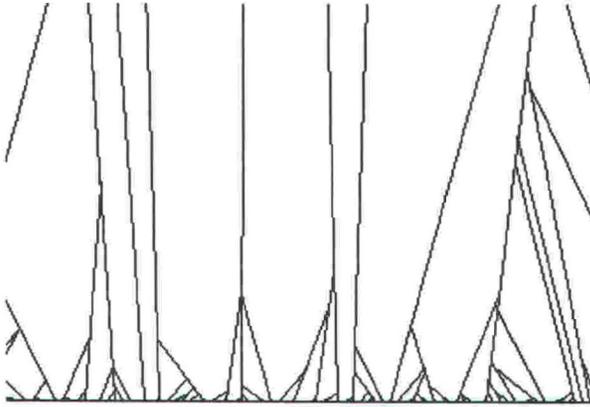
Los resultados morfológicos permiten realizar un estudio del grado de orientación preferente y compararlos con los datos de un índice de texturación, para casos reales, obtenidos a partir de análisis de texturas, por difracción de rayos X. Con este modelo, se puede explicar la formación de una textura fibrosa, en una muestra policristalina, resultante de una selección geométrica de la orientación de los cristalitos, durante su crecimiento.

3.2 Simulación por ordenador del crecimiento competitivo.

En este apartado pasamos a describir el modelo bidimensional del crecimiento de una lámina policristalina. Cada cristalito de la lámina esta representado por un polígono, que se coloca sobre una línea a modo de sustrato. Cada cristal está definido por una serie de caras y cada cara está representada por un segmento limitado por dos vértices. Básicamente, el crecimiento de los cristalitos, o polígonos, consiste en el desplazamiento de las caras de forma paralela, que es proporcional a la velocidad de crecimiento de éstas.

La simulación por ordenador del problema del crecimiento de una lámina policristalina se realizó usando el compilador "Borland Pascal 7.0".

3.2.1 Cristales unidimensionales



En este caso consideramos el crecimiento lineal de n_0 semillas unidimensionales (agujas) dispuestas sobre un sustrato y separadas entre si una distancia sep . Los cristalitas (semillas) crecen orientados aleatoriamente con un ángulo de inclinación en el intervalo de 0° a 180° (ver Figura 3.1). La velocidad de

crecimiento es constante. Un algoritmo *ad hoc* calcula el punto donde intersectan dos de las agujas y suprime el crecimiento de la última en llegar. El programa cuenta el número de cristales supervivientes $n(h)$ en función del espesor de la lámina h , o distancia desde el sustrato (ver Figura 3.2). La variación del número de cristalitas, que sobreviven a diferentes espesores, se describe como una función potencial del tipo:

$$n(h) \sim h^{-\beta} \quad [3.1]$$

donde el exponente β toma el valor de 0.47.

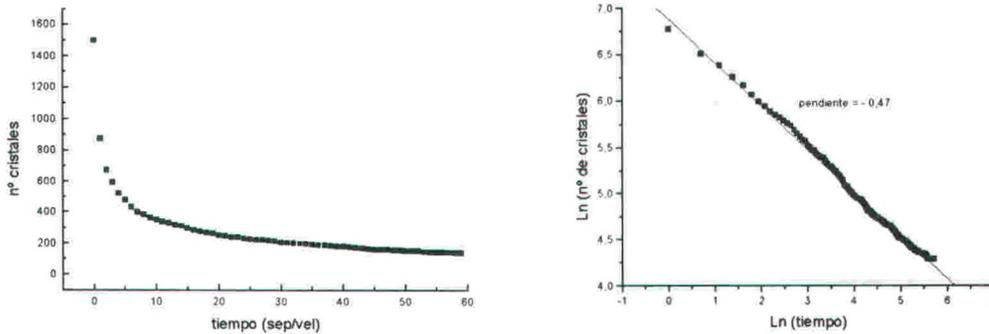


Figura 3.2. a) Número de cristales frente al tiempo para un modelo de cristales unidimensionales. b) regresión lineal para la obtención del coeficiente de la ley exponencial $n^\circ \text{ cristales} \sim h^{-\beta}$. Notese que es equivalente hablar de espesor o de tiempo de crecimiento, si la velocidad de crecimiento es constante.

Esta simulación no es muy realista, aunque considera, en una aproximación al problema muy simple, los aspectos fundamentales y puramente geométricos del problema de la selección, que se produce durante el crecimiento de los cristalitas. Sin embargo no

embargo no considera la morfología externa de los cristalitos, ni la diferencia en velocidad de crecimiento, de las diferentes caras de un cristal. Aunque se podría considerar como el caso extremo, en el que la velocidades de crecimientos de las diferentes caras sean muy diferentes y el hábito resultante de los cristales sea muy alargado. Las agujas que sobreviven son las que de partida están mejor orientadas, con sus direcciones de crecimiento más próximas a la normal del sustrato y que crecen más rápido, hacia el exterior de la lámina.

3.2.2 Cristales bidimensionales

Una aproximación más realista, es la que considera el crecimiento de una lámina policristalina, formada por cristalitos bidimensionales. Cada cristalito de la

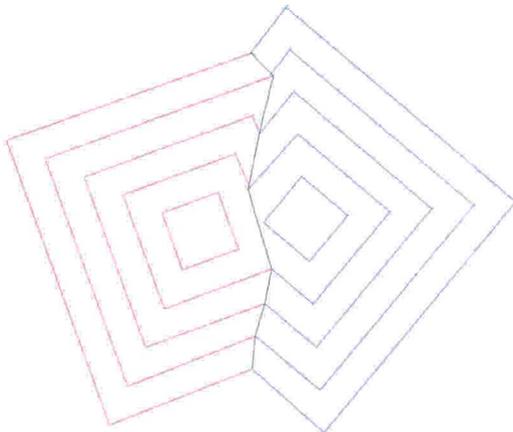


Figura 3.3. Crecimiento e interacción de dos cristalitos cuadrados. Los bordes entre cristales, se modifican durante el proceso.

lámina está representado por un polígono, que se coloca periódicamente sobre una línea a modo de sustrato. Cada cristal está definido por una serie de caras y cada cara está representada por un segmento, limitado por dos vértices. Básicamente, el crecimiento de los cristalitos, o polígonos, consiste en el desplazamiento de sus caras, o lados, de forma paralela. El desplazamiento de las caras es

proporcional a la velocidad de crecimiento de éstas. Primeramente, consideramos el caso en el que todas las caras $\{hk\}$ relacionadas por simetría, crecen con la misma velocidad. Durante el crecimiento, los bordes de los cristales se modifican al interaccionar unos cristales con otros, ver **figura 3.3**. Durante el proceso, toda la información de los cristalitos, y de cómo son modificados, se guarda en registros informáticos. Inicialmente, se colocan los cristalitos, o semillas, sobre el sustrato con orientación aleatoria y se hace crecer sus caras con velocidad constante. La distancia de separación, *sep*, entre semillas es siempre la misma.



Figura 3.4. Morfología columnar de la lámina policristalina, formada por cristalitas cuadradas.

En la **figura 3.4**, cada cristal se ha dibujado de diferente color y se observa claramente como van variando los bordes de contacto entre ellos. La idea de competición por espacio aparece de inmediato, en esta figura, donde se observa que unos cristales quedan enterrados por otros. El acceso de los primeros a la superficie externa desaparece y dejan de crecer al no recibir aporte de material. La fábrica columnar resultante es característica de un proceso de crecimiento competitivo.

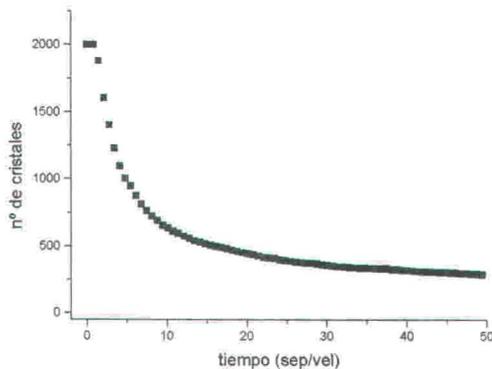


Figura 3.5. Variación del número de cristales supervivientes con el tiempo, en unidades de *sep/vel*. El número de semillas que inicialmente forman la lámina es de 2000, la separación, *sep*, entre semillas es de 60 y la velocidad, *vel*, de las caras es de 8.

En la **figura 3.5**, se representa la variación del número de cristales supervivientes en función del espesor de la lámina. La curva se ajusta a una forma potencial del tipo:

$$n^{\circ} \text{ de cristales} \sim \text{tiempo}^{-\beta} \quad [3.3]$$

donde el valor del exponente β es aproximadamente 0.52. Nótese que es equivalente hablar de espesores o de

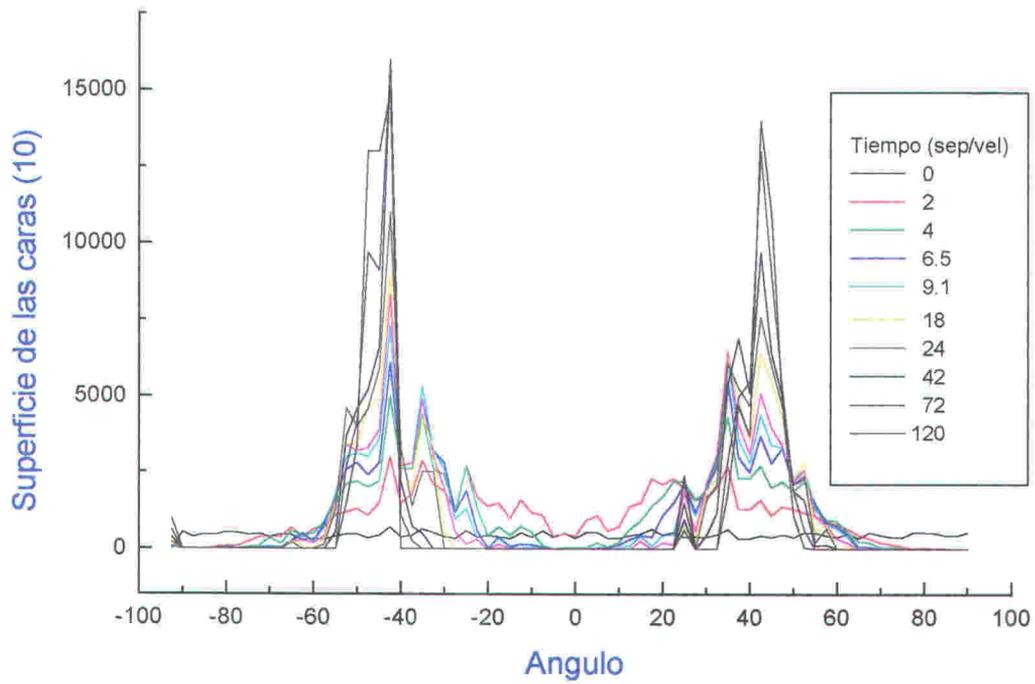
tiempo de crecimiento, si la velocidad de crecimiento es constante ($\text{espesor} = \text{vel} * t$).

En la gráfica el tiempo se expresa en unidades de *sep/vel*, donde *sep* y *vel* son la

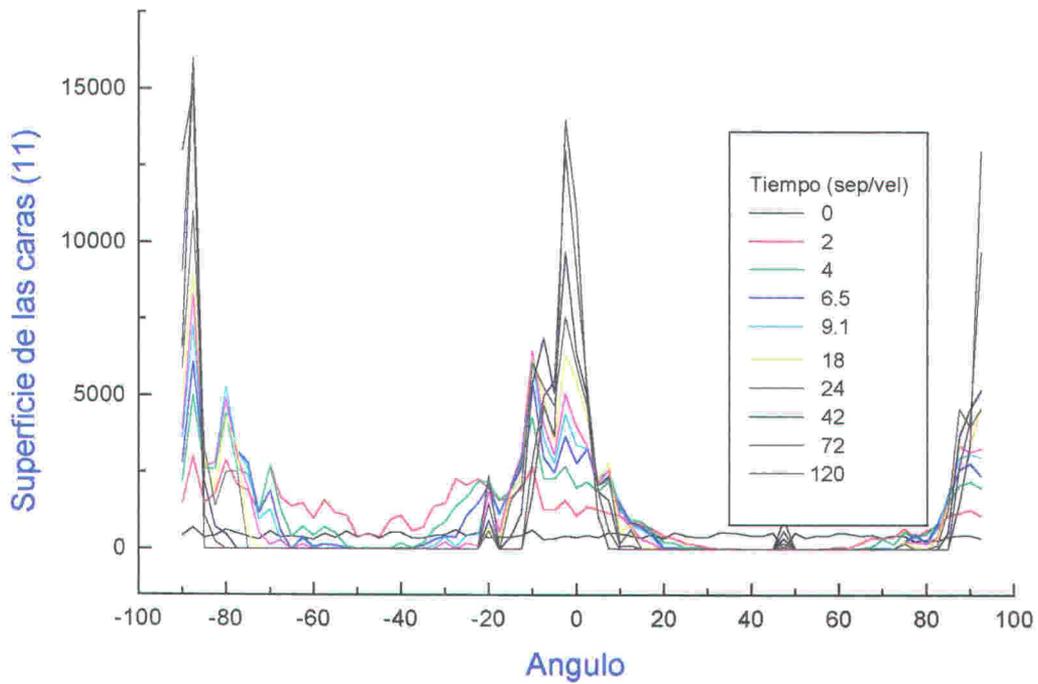
separación entre semillas y la velocidad de crecimiento de las caras de los cristalitos, respectivamente.

3.2.3 Evolución de la orientación de la superficie: texturación.

Con la finalidad de estudiar el desarrollo de la textura es conveniente seguir la evolución temporal de la orientación de los cristalitos, que forman la superficie externa de la lámina. La orientación espacial, de cada cara del cristalito queda definida con el ángulo χ , (ángulo entre la normal a la cara y el sustrato o de inclinación). Para este análisis calcularemos la superficie total $S(\chi)$, de las caras $\{hk\}$, que están orientadas con ángulo χ en el intervalo $[\chi - \Delta\chi, \chi + \Delta\chi]$. Inicialmente, se parte de una distribución homogénea de cristalitos totalmente desorientados. En principio, la superficie total $S(\chi)$ de las caras es la misma para cualquier orientación. Al crecer la lámina hacia fuera, empieza a destacarse una orientación preferencial de las caras. Ésto es consecuencia de que, los cristalitos favorablemente orientados se desarrollan, mientras los que tienen otras orientaciones quedan “enterrados” y dejan de contribuir a la superficie externa final. Las caras $\{10\}$ se orientan preferentemente con una inclinación de 45° , respecto a la normal del sustrato, resultando una orientación preferencial de la lámina, con las direcciones $\langle 11 \rangle$ perpendicular a la superficie del sustrato. Los valores calculados de $S(\chi)$ en función del tiempo (espesor) se muestran en la **figura 3.6**.



a)



b)

Figura 3.6. Evolución de la distribución de orientaciones de las caras: a) de tipo {10} y b) de tipo {11}. Experimento con 2000 cristalitas cuadradas.

Si ajustamos la distribución de orientaciones de la superficie de las caras $\{hk\}$ a una gaussiana, la variación del grado de orientación puede ser definida como la desviación estándar σ de la función siguiente:

$$S(\chi) = S_0 \exp[-\sigma (\chi - \chi_0)^2] \quad [3.4]$$

donde el ángulo χ_0 define la orientación preferencial de las caras. El índice de competencia σ es una medida del grado de texturación, consecuencia de la competición por espacio de los cristalitos que crecen. De tal forma que, cuanto mayor es el valor de σ , más estrecha es la distribución y por tanto mayor es el grado de orientación preferencial de los cristalitos, que forman la superficie de la lámina. La anchura a altura mitad, *FWHM*, de la distribución gaussiana está relacionada con el índice σ de la forma:

$$FWHM = 2 \left(\frac{\ln 2}{\sigma} \right)^{1/2} \quad [3.5]$$

En la **figura 3.7 a)**, se muestra la variación del índice de competencia σ , con el tiempo. Inicialmente, el índice aumenta linealmente, con el tiempo, y posteriormente se llega a un estado de saturación, en el que la selección no es tan rápida. Por otra lado, en la **figura 3.7 b)** se muestra la evolución de la anchura de la distribución de orientaciones con el tiempo.

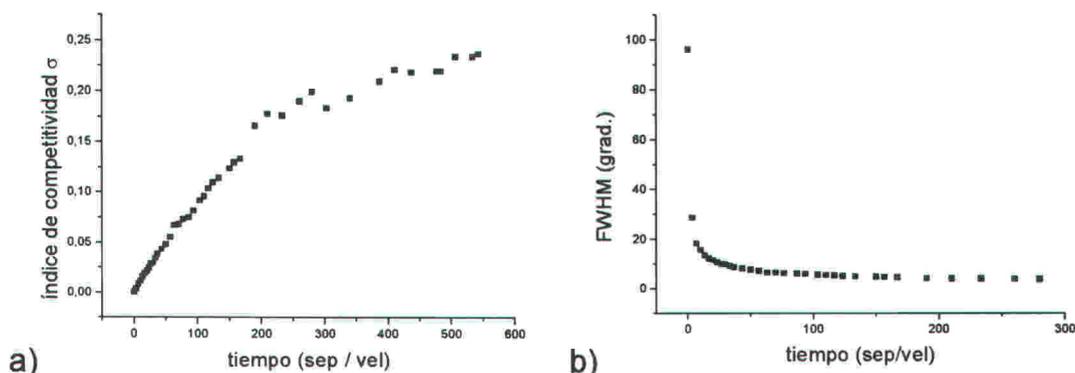


Figura 3.7. Variación con el tiempo de: a) índice de competitividad, σ , y b) anchura de la distribución de orientaciones de los cristalitos.

En definitiva, se demuestra que mientras mayor es el espesor de la lamina, menor es el *nº de cristales*, que forman parte de la superficie externa, y mayor la orientación

preferencial. El espesor necesario para obtener un determinado grado de preferencial es tanto menor, cuanto menor sea la separación, *sep*, entre semillas, o lo que es lo mismo, cuanto mayor sea la densidad de nucleación mayor será la texturación de la lamina, para un espesor dado. Nótese que nuestras expresiones están generalizadas y se expresan en unidades de *sep* y de *vel*.

3.3 Modificaciones de la simulación

Es conveniente considerar otros parámetros, que van a tener una gran influencia en el desarrollo de una orientación preferencial, como son: las velocidades relativas de crecimiento de las caras, la forma del sustrato, la dirección de flujo de aporte de material, grado de colimación del flujo y por supuesto del hábito de los cristalitos.

3.3.1 Otros hábitos del cristalito:

Hasta ahora solo hemos considerado cristalitos cuadrados, en los que las cuatro únicas caras $\{10\}$ eran equivalentes por simetría y crecían con la misma velocidad. En esta sección, estudiaremos diferentes casos, en los que consideramos otros hábitos del cristalito; compuesto por caras no equivalentes, que pueden crecer con velocidades diferentes unas de otras.

3.3.1.1 Octógono

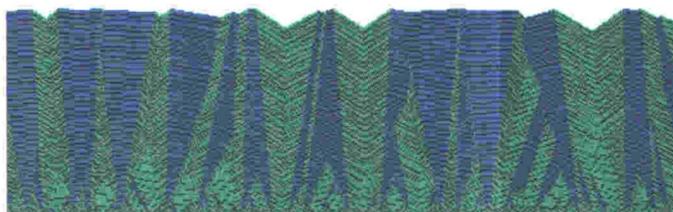
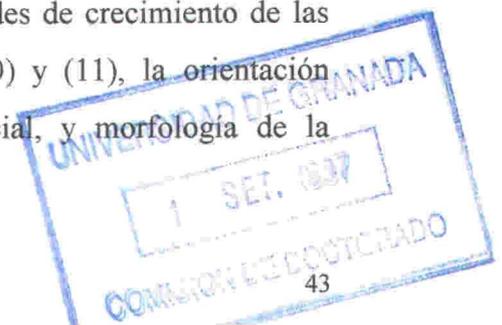


Figura 3.8. Detalle de la morfología de una lámina formada por cristales octogonales con razón $R = 0.8$. Las caras (10) y (11) están dibujadas de azul y verde, respectivamente. En este caso la superficie externa se compone de cristales con sus caras (10) paralelas a la superficie del sustrato. La orientación preferencial es según (10).

Si ahora consideramos cristalitos con morfología en las que aparezcan las formas $\{11\}$ y $\{10\}$, el hábito del cristalito será el de un octógono. Dependiendo de la relación entre las velocidades de crecimiento de las caras (10) y (11), la orientación preferencial, y morfología de la



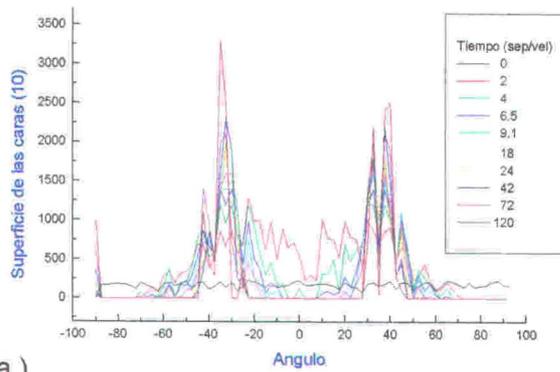
superficie externa, de la lámina, cambia. Para este análisis, definimos la razón R , entre velocidades de crecimiento de las caras (11) y (10), como:

$$R = \frac{v(11)}{v(10)} \quad [3.6]$$

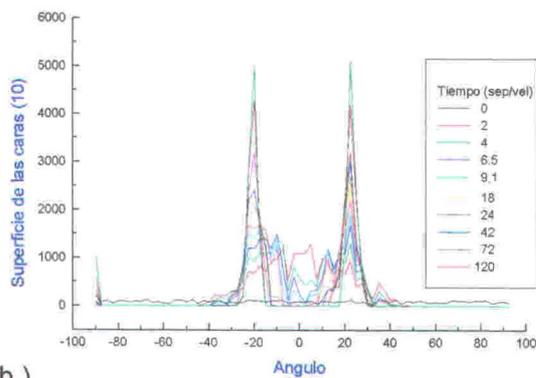
La morfología de la superficie externa de la lámina cambia al variar la razón R . Para valores de R menores que $1/\sqrt{2}$ o mayores de $\sqrt{2}$, la superficie externa es en forma de dientes de sierra. Por el contrario para valores de R intermedios, ambas caras coexisten y la superficie externa se aplanan. Cuando la velocidad de crecimiento de las caras (10) es mayor que las de las caras (11), $R < 1$, la superficie final está compuesta de caras (10). Estas caras se orientan paralelamente a la superficie del sustrato, para valores de R próximos, pero mayores, a $1/\sqrt{2}$, ver **figura 3.8**. Por el contrario, cuando $R > 1$, la superficie externa está formada por caras (11), que se orientan casi paralelamente al sustrato, para valores de R cercanos, pero menores, a $\sqrt{2}$.

Para valores de R menores que $1/\sqrt{2}$, las caras (11) desaparecen y lo mismo ocurre para las caras (10) cuando R es mayor de $\sqrt{2}$, siendo el hábito del cristalito el de un cuadrado. Por tanto, estas situaciones son equivalentes a las consideradas en la sección anterior. Para valores de R intermedios, [$1/\sqrt{2} < R < \sqrt{2}$], ambos tipos de caras coexisten y el hábito del cristalito será el de un octógono. Al aumentar la razón R en este intervalo, vamos a pasar de una situación en la que la orientación preferencial va a ser según las caras (11) a otra en que la orientación es según las caras (10), pasando por todas las situaciones intermedias que no se han considerado en la sección anterior.

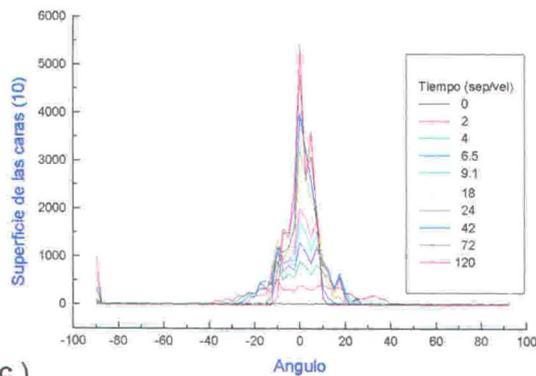
En la **figura 3.9**, se muestra una serie de diagramas de orientación, en los que se observa como evoluciona la orientación de los cristalitos, para diferentes valores de la razón R entre velocidades de las caras.



a)



b)



c)

Figura 3.9. Variación de la orientación de las caras (10) para diferentes valores de R : a) $R = 1.4$ b) $R = 1$, y c) $R = 0.8$.

3.3.1.2 Rectángulo.

Si ahora consideramos cristalitas en los que las formas $\{10\}$ y $\{01\}$ no sean equivalentes, y que estas puedan crecer con velocidad diferente, el hábito de los cristalitas será el de un rectángulo. Al igual que en caso anterior, dependiendo de la relación entre las velocidades de crecimiento de las caras (10) y (01), la orientación preferencial, y morfología, de la superficie externa de la lámina, cambia. Para este

análisis vamos a definir la razón R , entre velocidades de crecimiento de las caras (10) y (01) como:

$$R = \frac{v(01)}{v(10)} \quad [3.7]$$

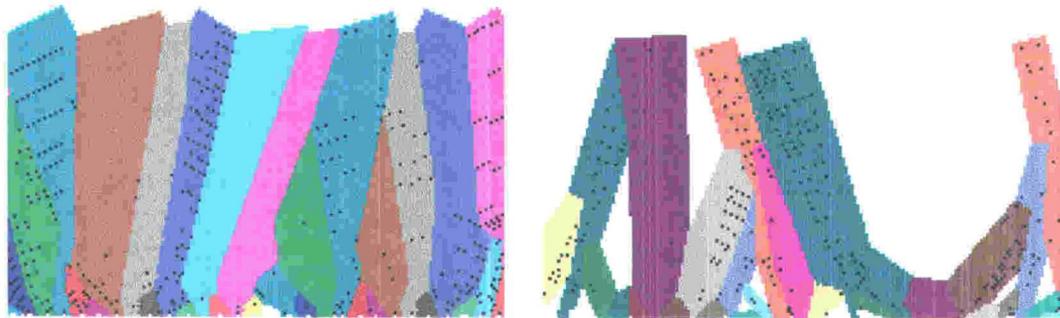
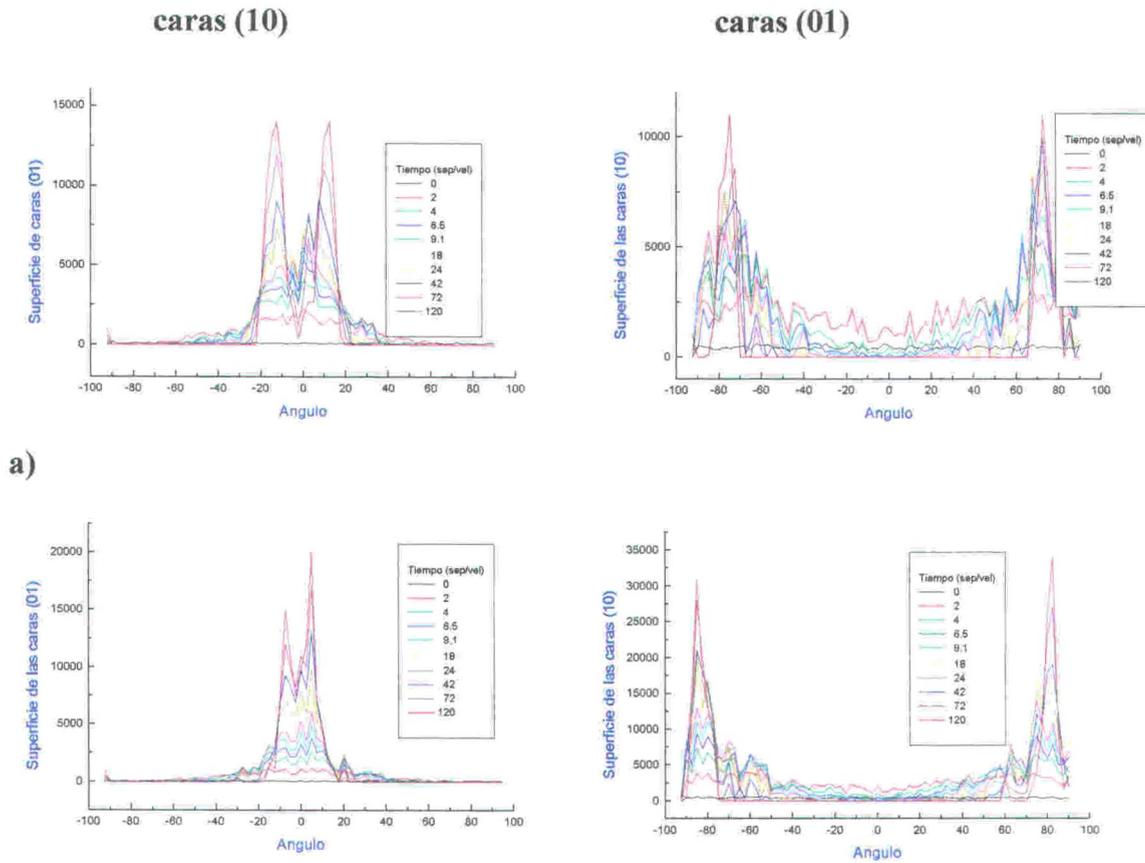


Figura 3.10. Detalle de la morfología de una lámina formada por cristalitas rectangulares con razón de forma: a) $R = 2$, y b) $R = 8$.

Para valores de R igual a 1, cuando las velocidades de crecimiento de las caras (10) y (01) son iguales, el hábito del cristalito es el de un cuadrado. Para valores de $R > 1$, cuando las caras (01) son las de crecimiento más rápido, el hábito del cristalito es el de un rectángulo, tanto más alargado cuanto mayor es R .¹ La morfología de la superficie externa de la lámina cambia al variar la razón, R . Para valores de R próximos a 1, la morfología de la superficie es en forma de dientes de sierra, ver **figura 3.5** Al aumentar R , la superficie de la lámina está formada por caras (01) y se aplanan cada vez más. Así mismo al aumentar R aparecen más espacios libres entre las columnas, haciéndose la lámina más porosa, ver **figura 3.10**. El caso límite será cuando los cristales sean agujas (ver **figura 3.1**).

La orientación preferencial de la lámina será siempre según [11], (dirección de crecimiento más rápido). Al aumentar la razón, R , la orientación preferencial es cada vez más próxima a la dirección [01].

¹ R es igual a la razón de forma (alto / ancho) del cristalito rectangular.



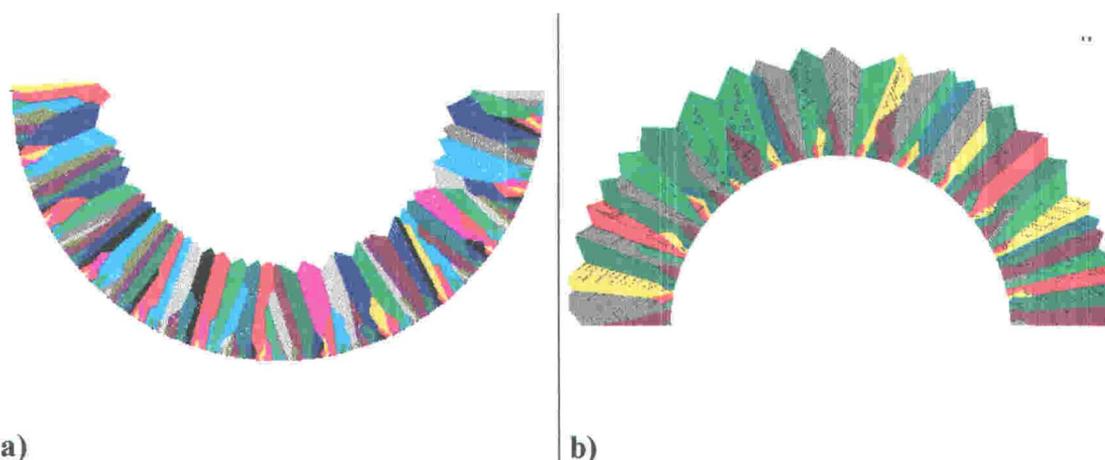
a)
b)
Figura 3.11. Evolución de la orientación de las caras de {10} y {01} para diferentes razones de forma: a) R=2, y b) R = 8

En la **figura 3.11**, se muestra una serie de diagramas de orientación, en los que se observa como evoluciona la orientación de los cristalitos, para diferentes valores de la razón R . En la distribución de orientaciones de las caras (01) aparecen dos picos muy acusados. Estos picos corresponden a una orientación preferencial de las caras (01) en la que se inclinan respecto a la normal del sustrato un ángulo igual a $\arctan(1/R)$.

3.3.2 Forma del sustrato

La forma del sustrato indudablemente tiene una gran influencia en el desarrollo de los cristalitos. En un sustrato convexo los cristalitos van a tener cada vez más espacio libre para desarrollarse, mientras que si crecen sobre un sustrato cóncavo, el espacio disponible decrece y por tanto la competencia va a ser mayor. Debido a la geometría del problema se utilizaron coordenadas polares, para el diseño de todos los algoritmos, del programa de simulación, en vez de un sistema de coordenadas

cartesiano, siendo por lo demás idéntico el desarrollo del programa, al anteriormente expuesto. La separación, sep , entre semillas en todos los casos es siempre la misma. El radio del sustrato se expresa en unidades de $n^\circ \text{ de semillas} * sep / \pi$. La separación, sep , entre semillas en todos los casos es siempre la misma.



a)
Figura 3.12. Morfología de una lámina crecida sobre sustratos de diferente forma: a) cóncavo (tipo geoda) y b) convexo (tipo drusa).

En la **figura 3.12**, donde cada cristalito se ha dibujado de diferente color, se muestra el crecimiento, sobre un sustrato convexo y otro cóncavo. La morfología, en ambos casos, es de tipo columnar y similar a la de una geoda o drusa, respectivamente. Sin embargo, se observa una diferencia notable en el desarrollo de los cristalitos, de una forma del sustrato u otra. Este diferente comportamiento, se puede comprobar en la **figura 3.13**, donde se representa la variación del tamaño medio de los cristales, en función del tiempo, para diferentes formas y radio de curvatura del sustrato. La curva se ajusta a una forma potencial del tipo:

$$\text{tamaño} \sim t^\beta \quad [3.8]$$

donde el valor del coeficiente β , de dilatación, varía, aproximadamente, de 0.62, para un sustrato convexo, a unos 0.52, para un sustrato plano, y casi se anula (0.04), para el caso de un sustrato cóncavo. Este tipo de ley potencial se ha descrita para el crecimiento de películas delgadas siendo el coeficiente $\beta = 0.5$.^{10, 11}

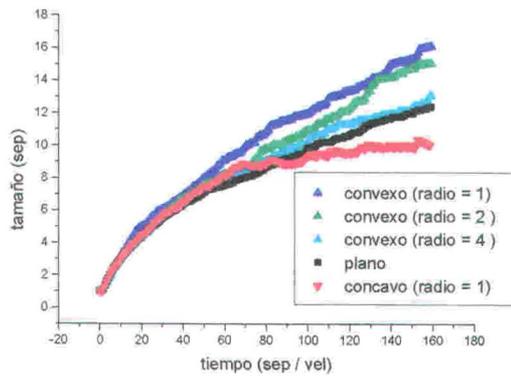


Figura 3.13. Evolución del tamaño medio de los cristalitas para diferentes formas y radio del sustrato. El radio se expresa en unidades igual al, $n^\circ \text{ semillas} * \text{sep}/\pi$.

resultado una orientación preferencial de la lámina, con las direcciones [11] perpendiculares a la superficie del sustrato. Para el caso en el que la forma del sustrato es convexa, la disposición de los cristales es esencialmente la misma. Sin embargo, la selección de orientaciones de los cristales, que crecen sobre un sustrato convexo, es menor, debido a que los cristales tienen una superficie accesible mayor.

En la **figura 3.14**, se muestra una serie de diagramas de orientación, en los que se observa como evoluciona la orientación de los cristalitas, para diferentes formas del sustrato. En el diagrama de orientación de las caras {01}, para un sustrato cóncavo, se observa que los cristalitas se orientan con sus caras {10} inclinadas 45° , respecto a la normal del sustrato,

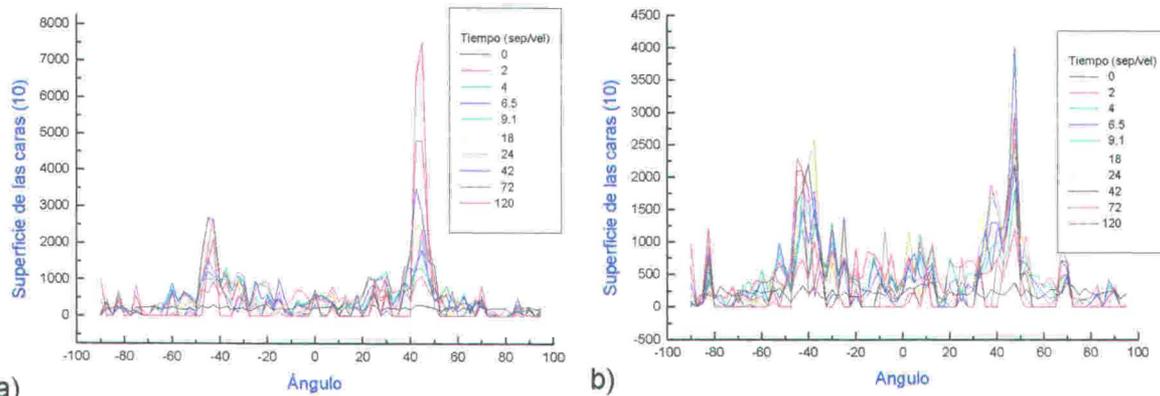


Figura 3.14. Evolución de la orientación de las caras (10) para un sustrato: a) cóncavo, y b) convexo

3.3.3 Dirección del flujo.

Hasta ahora, se consideraba que el aporte de material, que llegaba a la lámina, durante su crecimiento, era homogéneo y que todas las caras, equivalentes por simetría, independientemente de su orientación, crecían con la misma velocidad. Si ahora

consideramos que el aporte de material llega a la superficie de la lámina, con una determinada dirección, las caras orientadas hacia este flujo van a recibir aporte de material y van a crecer más rápidamente. Por el contrario, las caras con una orientación más alejada del flujo incidente, o en zonas de sombra, van a recibir un menor aporte de material y van a crecer más lentamente. La velocidad de crecimiento de una cara variará con el coseno del ángulo, que forma la normal a la cara con la dirección flujo. El aporte de materia, y por tanto la velocidad de crecimiento, es máximo, cuando este ángulo es cero, es decir cuando la normal a la cara es paralela a la dirección del flujo incidente. En el modelo consideramos que, las caras que quedan a espaldas del flujo, o en zonas de sombra, van a crecer con una velocidad mínima. Esta suposición será válida, si el crecimiento es a partir de un flujo de vapor, pero quizás no lo sea en un flujo líquido si no es laminar.



Figura 3.15. Detalle de la morfología de la lámina formada por cristalitas rectangulares de razón de forma 2 y ángulo de incidencia del flujo, respecto a la normal al sustrato, de: a) 0° , b) 45° , y c) 85° .

En la **figura 3.15**, se observa que la morfología de la lámina, en una sección transversal, es de columnas inclinadas hacia la dirección del flujo incidente. Al incidir el flujo más rasante (mayor α), el espesor de la lámina disminuye y su morfología se hace más irregular.

Por otra parte, en la **figura 3.16**, se muestra una serie de diagramas de orientación, en los que, se observa, como evoluciona la orientación de los cristalitas, para diferentes ángulos α , de incidencia del flujo, respecto a la normal del sustrato. Los cristalitas se inclinan, con sus caras (01) orientadas hacia el flujo incidente. Para ángulos de incidencia bajos, $\alpha \cong 0^\circ$ (ver **figura 3.16 a**), los cristalitas se orientan con sus direcciones [01] paralelas, a la dirección del flujo incidente, mientras que para

ángulos de incidencia muy rasantes, $\alpha \cong 85^\circ$ (ver **figura 3.16 c**), los cristalitas no se llegan a inclinar totalmente, hacia el flujo.

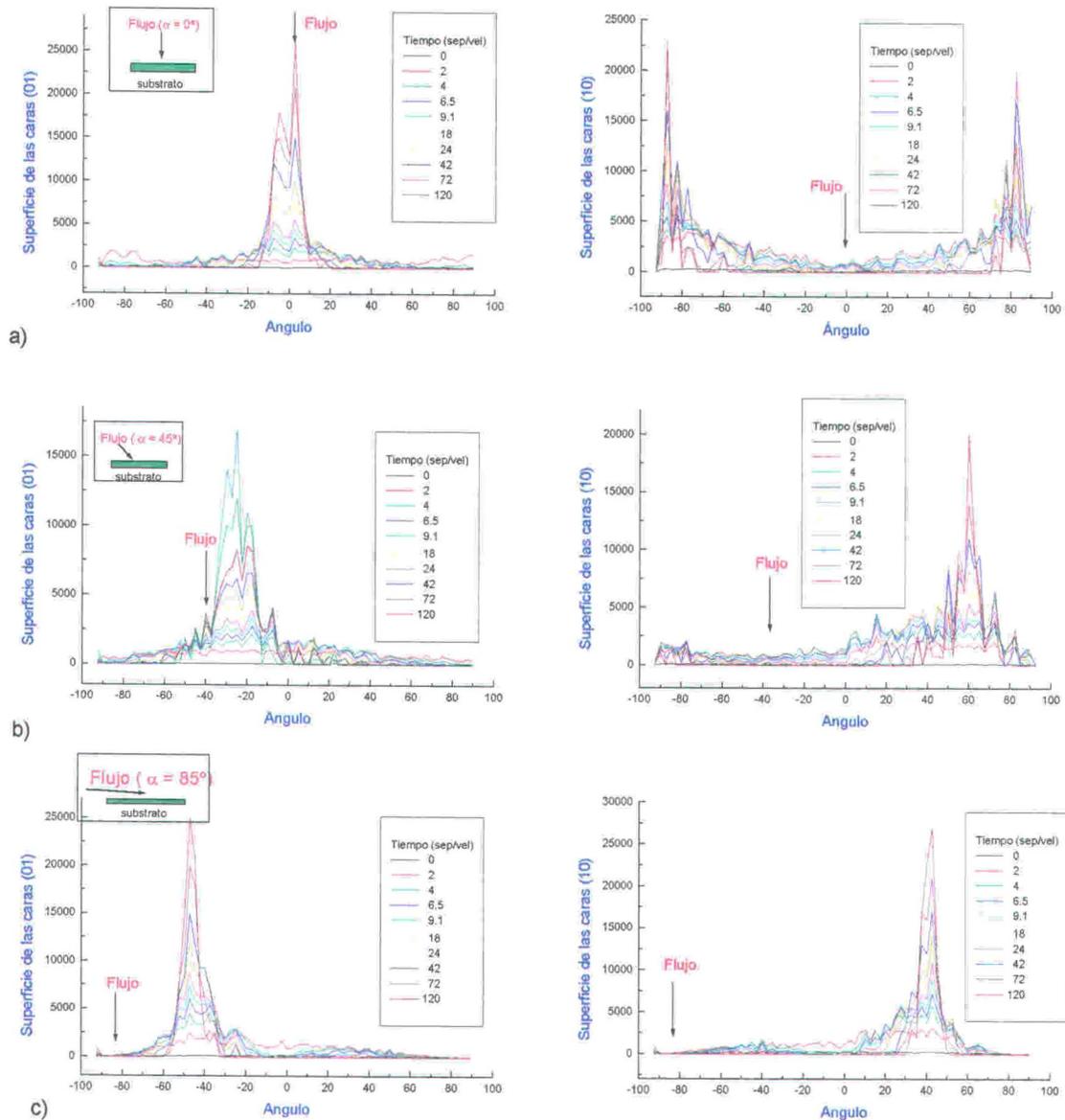
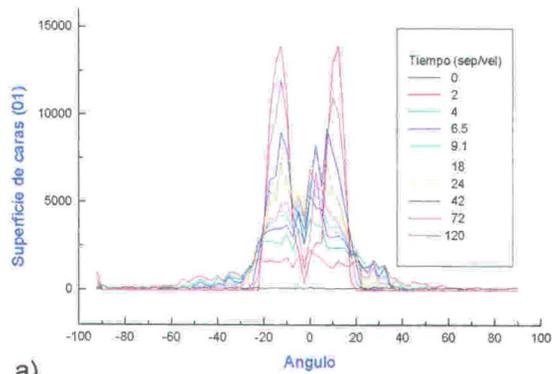
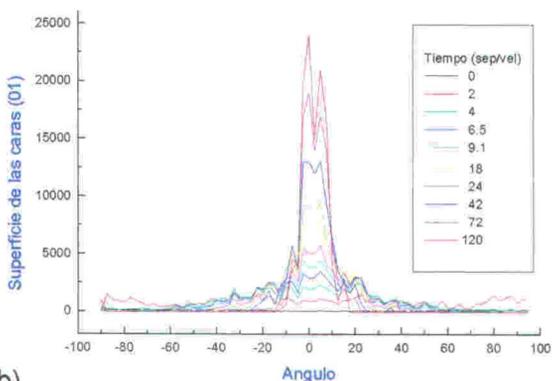


Figura 3.16. Evolución de la orientación de las caras, para cristalitas con razón de forma 2, y diferentes ángulos de incidencia del flujo, respecto a la normal al sustrato de: a) $\alpha = 0^\circ$, b) $\alpha = 45^\circ$ c) $\alpha = 85^\circ$.

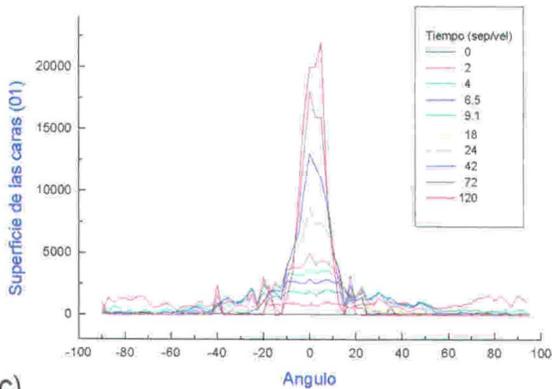
3.3.4 Direccionalidad del flujo. Colimación.



a)



b)



c)

Figura 3.17. Efecto del colimador. Evolución de orientación de las caras 01, para diferentes aperturas angulares del flujo: a) sin colimar, b) 90° , y c) 0° . La lámina está formada, por 2000 cristalitos rectangulares, con razón de forma 2.

incidente. En el diagrama de orientación de las caras (01), para un flujo totalmente colimado de anchura angular igual a 0° , aparece un único máximo central. Por el contrario, cuando el aporte de flujo es homogéneo en el diagrama de orientación de las caras (01) aparecen dos picos. Al aumentar el grado de colimación, es decir al disminuir la anchura angular del flujo, la orientación preferencial de la lámina cambia de (11) a (01). Se pasa de una situación en la que los cristalitos se orientan con sus direcciones

Un factor muy importante, a considerar en el modelo, es la direccionalidad, o grado de colimación, del flujo incidente, caracterizado por la anchura angular del flujo. La anchura de la distribución determina, el margen de la separación angular, entre el flujo y la orientación de normal a las caras, en las que éstas van a recibir aporte de material y van a desarrollarse. Con objeto de estudiar cómo afecta este parámetro a la orientación de las láminas policristalinas, se realizaron una serie de experimentos, en los que se hacía incidir el flujo perpendicular al sustrato. En cada experimento, se utilizó una anchura angular del flujo diferente, de modo que se simulaba el uso de un colimador, con el que se puede variar la direccionalidad del flujo incidente.

En la **figura 3.17**, se muestra una serie de diagramas de orientación, en los que se observa cómo evoluciona la orientación de los cristalitos, para diferentes anchuras angulares del flujo

[11] perpendicularmente al sustrato, a otra diferente en la que los cristalitas se orientan con sus direcciones de crecimiento [01] perpendicularmente al sustrato.

3.4 Discusión

El desarrollo de una orientación preferencial de los cristalitas, se debe a un proceso de selección geométrica de sus orientaciones, durante su crecimiento (crecimiento competitivo). Los cristalitas orientados con las direcciones de crecimiento más rápido, perpendicularmente al sustrato, crecen hacia el exterior y van a contribuir a la superficie externa de la lámina. Por el contrario, los cristalitas con otras orientaciones no se desarrollan y quedan enterrados, por otros más favorablemente orientados. Usando un modelo probabilístico, Kolmogorov ¹² encontró un resultado similar al nuestro, en el que el número de cristalitas superviviente variaba con una ley potencial $n(t) \sim 1/t^{1/2}$. La misma ley ha sido también obtenida recientemente por Thijsen et al ^{13, 14}, usando un modelo similar al nuestro.

En nuestro modelo, la morfología, y distribución de orientaciones de los cristales, que forman la lámina policristalina, cambia, durante el proceso de crecimiento. La fábrica columnar resultante es característica de un proceso de crecimiento competitivo. La evolución de morfología, y distribución de orientaciones de los cristalitas, que se observa en el desarrollo de películas delgadas de diamante crecidas, mediante la técnica de deposición química de vapor, es muy semejante a la obtenida en las simulaciones con cristalitas de hábito octogonal ^{15, 16, 17, 18}. Al igual que en nuestra simulación, al variar la velocidad relativa de crecimiento de las caras, {11} y {10}, la orientación preferencial, y la morfología, cambia. En nuestro modelo, para valores de R próximos pero mayores a 0.7, o menores que 1.4, la superficie externa se aplanan y está formada por caras de tipo {10}, o {11}, respectivamente. Para valores de R menores de 0.7, o mayores de 1.4, la superficie externa es en forma de dientes de sierra.

En nuestro modelo se demuestra que, mientras mayor es el espesor de la lamina, menor es el *nº de cristales*, que forman parte de la superficie externa y mayor su orientación preferencial. Asimismo, se demuestra que cuanto mayor es la densidad de

nucleación (menor separación entre semillas), mayor es la orientación preferencial de la lamina.

El índice de competencia σ , anteriormente definido en el modelo (eq. [3.4]), se pueden relacionar fácilmente con información, obtenida a partir del análisis de texturas por difracción de rayos X. De hecho, la intensidad de una reflexión hkl dada, de una muestra texturada, es proporcional a la fracción de volumen de los cristalitas orientados, en condiciones de difracción de Bragg¹⁹. Debido a la absorción de los rayos X, la mayor contribución a la intensidad de la reflexión vendrá de los cristalitas, que forman la superficie externa de la lámina. Si la texturación en una muestra es originada por el crecimiento competitivo, los cristalitas que forman la superficie tendrán una orientación preferencial, según una determinada dirección cristalográfica y la intensidad de la reflexión asociada variará en un barrido según ω , ó χ , de la forma:

$$I = I_0 \exp[-\tau (\omega - \omega_0)^2] \quad [3.9]$$

donde el parámetro τ esta relacionado con el grado de orientación de la muestra (para más detalles ver **capítulo 2**) y tiene un significado equivalente al índice de competencia σ , anteriormente definido en la simulación por ordenador (obsérvese la equivalencia entre las ecuaciones [3.4] y [3.9], que definen ambos índices). Por tanto, si la texturación de un material se ha originado debido a un proceso, donde el crecimiento competitivo es dominante, el índice τ de texturas, por similitud con el índice de competitividad σ , variará linealmente con el tiempo.

En muestras de cáscaras de huevo, se observa que dependiendo de la curvatura, el grado de orientación preferencial cambia (ver **capítulo 4**).⁴ El grado de orientación preferencial es siempre mayor en las zonas de menor curvatura y menor en las de más curvatura. Estas observaciones concuerdan con los resultados obtenidos con nuestro modelo. Esto se debe a que si el sustrato es convexo, los cristalitas tienen cada vez más espacio libre para desarrollarse, mientras que si crecen sobre un sustrato cóncavo, el espacio disponible decrece y la selección, y por tanto orientación preferencial de los

cristalitos, aumenta. Por otra parte, la morfología es de tipo columnar y similar a la de una geoda, cuando el sustrato es concavo y al de una drusa, para un sustrato convexo.

En materiales donde el tipo crecimiento de grano “grain growth” es dominante, se observa que el tamaño medio de los granos se escala con el tiempo, con una ley potencial $\text{tamaño} \sim t^\beta$, (con exponente $\beta = 0.5$)^{20, 11}. En este tipo de materiales, se observa también el fenómeno de autosimilitud. En nuestro modelo, dependiendo de la forma del sustrato, el valor del exponente β de dilatación varía, aproximadamente, de 0.62, para un sustrato convexo, a unos 0.51, para un sustrato plano, y casi se anula (0.04), para el caso de un sustrato cóncavo, donde los cristalitos llega un momento en el que colapsan, al reducirse cada vez más la superficie disponible.

La dependencia del tamaño de grano, con la forma del sustrato, ha sido descrita, para el caso de películas policristalinas de diamante, crecidas sobre sustratos de diferentes formas²¹. Se observa, que el tamaño de los cristalitos de láminas crecidas sobre sustratos convexos es mayor, que el de los que crecen sobre un sustrato cóncavo.

Al disminuir la apertura angular del colimador, utilizado para la deposición de películas delgadas de AlN, la orientación de éstas cambia de (10-11) a (0001), (el caso de películas de AlN lo trataremos en detalle en el **capítulo 5**).²² De modo similar en nuestro modelo, al variar el grado de colimación del flujo la orientación preferencial cambia de (11) a (10).

Al variar el ángulo de incidencia del flujo, los cristalitos se inclinan con sus caras (01) orientadas hacia el flujo. Para ángulos de incidencia rasante, los cristalitos no se llegan a inclinar totalmente hacia el flujo, mientras que para ángulos menores, incidencia normal, los cristalitos se orientan con su dirección [01] paralela a la dirección del flujo incidente. Al incidir el flujo más rasante (mayor α), el espesor de la lámina disminuye y la morfología de la lámina se hace más irregular debido a que las zonas de sombra aumentan^{23, 24}.

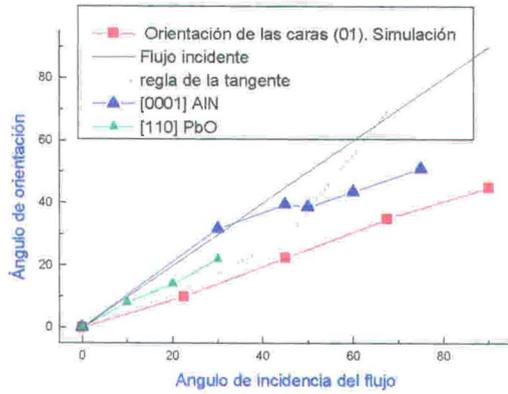


Figura 3.18. Variación del ángulo de inclinación de los cristalitas con la dirección del flujo incidente. Comparación con resultados experimentales.

En la **figura 3.18**, se muestra como varia el ángulo de los cristalitas al variar el ángulo de incidencia del flujo. En esta misma figura se compara los resultados del modelo con datos experimentales de muestras policristalinas crecidas a partir de un flujo incidente a ángulo oblicuo, (ver **capítulo 5**).^{7, 25, 26} Se observa que hay

una buena correlación entre los datos experimentales y los de la simulación. En particular para ángulos próximos a la incidencia normal al sustrato, la correlación es casi perfecta con la regla empírica de la tangente.²⁷

3. 5 Bibliografía

- ¹ C. Wild, N. Herres and P. Koidl. *J. Appl. Phys.* **68**, 973 (1990).
- ² R. Messier. *J. Vac. Sci. Tech. A* **4**, 490 (1990).
- ³ T. Ubukata. *Palaentology*. **37**, 241 (1994).
- ⁴ J.M. Garcia-Ruiz, A. Rodriguez Navarro, O. Kalin. *Mater. Sci. & Enginee. C* **3**, 95 (1995).
- ⁵ J. A. D. Dickson. *J. Sediment. Petrolo.* **63**, 1 (1993).
- ⁶ D. P. Grigoriev. *Ontogeny of minerals*. (IPST, Jerusalem, 1965) p. 215.
- ⁷ G. C. Lemmlein. *Dok. Akad. Nauk. SSSR.* **48**, 177 (1945).
- ⁸ A. van der Drift. *Phylips Res. Repts.* **21**, 289 (1966).
- ⁹ A. van der Drift. *Phylips Res. Repts.* **22**, 267 (1967).
- ¹⁰ V. G. Sursaeva. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **343**, 71 (1995).
- ¹¹ R. A. Roy and R. Messier. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **38**, 363 (1985).
- ¹² A.N. Kolmogorov. *Dok. Akad. Nauk. SSSR.* **65**, 681 (1949).
- ¹³ J.M. Thijssen, H.J.F. Knops and A.J. Dammers. *Phys. Rev.* **B45**, 8650 (1992).
- ¹⁴ J. M. Thijssen. *Phys. Rev. B* **51**, 1985 (1995).
- ¹⁵ W. A. Yarbrough and R. Messier. *Science* **247**, 688 (1990)
- ¹⁶ R. Samlenski, G. Flemig, R. Brenn, C. Wild, W. Müller-Sebert and P. Koidl. *Diamond. Relat. Mater.* **2**, 1091 (1994).
- ¹⁷ J. M. García-Ruiz, J.D. Martín-Ramos, R. Messier, y J. Martín-Calleja. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.* **14**, 1 (1991).
- ¹⁸ E.D. Sprecht, R.E. Clausing, and L. Heatherly. *J. Mater. Res.* **5**, 2351 (1990).
- ¹⁹ H.J. Bunge, M. Dahms and H. G. Brokmeier. *Cryst. Rev.* **2**, 67 (1989).
- ²⁰ V. G. Sursaeva. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **343**, 71 (1995).
- ²¹ V. J. Travaairoldi, E.J. Corat, A.F. Pena, N.F. Leite, V. Baranauskas, M.C. Salvadori. *Diamond Relat. Mater.* **4**, 1255 (1995)
- ²² A. Rodríguez-Navarro, W. Otaño-Rivera, R. Messier, and J.M. García-Ruiz. *J. Mater. Res.* **12** (7), 1850 (1997).
- ²³ D. O. Smith, M. S. Cohen, and G. P. Weiss. *J. Appl. Phys.* **31**, 1755 (1960).
- ²⁴ L. Dong, R. W. Smith, and D. J. Srolovitz. *J. Appl. Phys.* **80**, 5682 (1996).
- ²⁵ A. Rodríguez-Navarro, W. Otaño-Rivera, J.M. García-Ruiz, R. Messier and L. Pilione. *J. Mater. Res.* **12** (7), 1689 (1997).

²⁶ D. M. Evans and H Wildman. *Acta Cryst.* **5**, 731 (1959).

²⁷ D. L. Smith. *Thin-Film Deposition. Principles & Practice.* (Mac Graw-Hill, New York, 1995). P. 165.

4. Evolución de la textura. Caso estudiado: cáscara de huevo

En este capítulo, se describen como evoluciona la microestructura (morfología y textura) de la cáscara de huevo de diferentes aves, así como diferentes factores (curvatura de la cáscara, matriz orgánica, edad de las gallinas) y mecanismos (crecimiento competitivo), que controlan el desarrollo de una determinada orientación cristalográfica. Asimismo, se analiza, el efecto de la textura y la morfología, en las propiedades mecánicas de la cáscara.

4.1 Introducción

La cáscara de huevo es un biomaterial multifuncional. Sirve de recipiente y protege al embrión, permite el intercambio gaseoso, mantiene en su interior la humedad y la temperatura, y es el principal suministro de calcio, del sistema óseo del embrión¹. Es sin duda alguna un gran éxito de la naturaleza.

La estructura de la cáscara está compuesta por una matriz orgánica y una parte mineral (cristales agregados de calcita), que forman un material cerámico de una excelente resistencia mecánica. Se puede dividir en las siguientes regiones: las membranas interna y externa, la capa de los núcleos mamilares, la empalizada y la cutícula (ver **figura 4.4 c**)². Las membranas hacen de soporte de la parte mineral de la cáscara y es donde se inicia la nucleación de los cristalitas de calcita. La capa de los mamilares es el almacén de calcio del embrión y está formada por los núcleos, o conos mamilares, que son centros de nucleación. La empalizada comprende la mayor parte mineral de la cáscara y está formada por unidades columnares de cristales de calcita que arrancan en los núcleos mamilares. La cutícula está formada por vesículas, con un contenido de hidroxiapatito, al que se le atribuye la parada del crecimiento de la calcita y de la cáscara. Se pueden definir otras divisiones de la cáscara, dependiendo del tipo de la misma y del criterio de clasificación sea genético, o puramente descriptivo.

La cáscara se fabrica durante el paso del huevo por el oviducto (ver **figura 4.3**). El proceso de formación es secuencial y ocurre en un tiempo muy corto (< 24 horas). En el útero es, en particular, donde se produce la deposición de la parte mineral de la cáscara. Durante este periodo, la composición del fluido uterino cambia notablemente por lo que se deduce que esta glándula controla las condiciones de formación de la cáscara³.

Durante el crecimiento de la cáscara, la morfología y la textura cristalográfica cambia. En general, la orientación de los cristales, que la forman la cáscara, varía desde una orientación casi aleatoria, en las primeras etapas de crecimiento, hasta una orientación preferencial del eje *c* (textura de tipo fibroso), perpendicular a la superficie de la cáscara, en las etapas posteriores de crecimiento. Esta evolución varía, dependiendo del tipo de cáscara. Asimismo, durante el proceso de crecimiento, la morfología de los cristales cambia.

Las propiedades mecánicas de la cáscara dependen en gran medida de la microestructura y textura de ésta. De hecho, una de las causas que se atribuyen a la disminución del éxito reproductivo, en ciertas aves, es la defectuosa calidad textural de la cáscara de huevo, lo que hace que sean más vulnerables a la rotura, antes de que finalice el proceso de desarrollo del embrión (fallo en la eclosión).⁴

A lo largo de éste capítulo estudiaremos la evolución de la orientación y morfología de los cristales que componen la cáscara, así como los diferentes mecanismos que controlan la evolución de la textura y la morfología, durante el crecimiento de la cáscara de huevo. Utilizaremos para ello diferentes técnicas de microscopía y de análisis de texturas, por difracción de rayos X. Asimismo, consideraremos los mecanismos responsables de la selección de las orientaciones (crecimiento competitivo) y del control de la morfología de los cristales. Para ello analizaremos diferentes factores, que influyen en el desarrollo de la textura y morfología de los cristales (curvatura, matriz orgánica, edad del ave, etc...). Por último estudiaremos las propiedades mecánicas de la cáscara (resistencia a la rotura), con el fin de analizar la posible relación entre microestructura y resistencia a la rotura de la cáscara.

Es conveniente, para entender como evoluciona la morfología y como se desarrolla la textura, estudiar en detalle la cristalografía y morfología de la calcita. El siguiente apartado lo dedicaremos a su estudio.

4. 2 Estudio cristalográfico de la calcita.

4. 2. 1 Estructura cristalina.

La calcita cristaliza en el sistema trigonal, con el grupo espacial R-3 2/c. La celda unidad es romboédrica centrada, con parámetros $a = 6.37$ y $\alpha_R = 46^\circ 07'$, y el contenido de la celdilla es $Z = 2$. Los grupos carbonato se colocan apilados según la dirección del eje ternario, mientras que los átomos de calcio se colocan en el centro y en los vértices de la cara del romboedro.⁵ La celdilla así obtenida es una celdilla múltiple tal como se observa en la **Figura 4.1 a)**. También, en la misma figura se

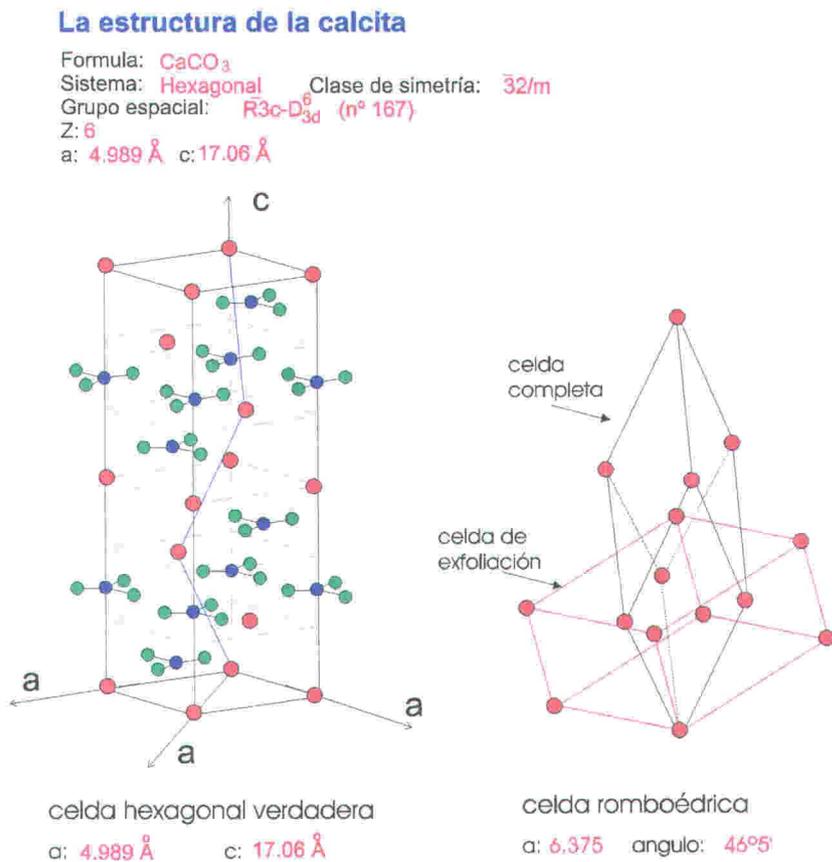


Figura 4.1. Estructura de la calcita. Representación de la celda hexagonal y la celda romboédrica morfológica de la calcita

muestra la celdilla simple romboédrica con ángulo $\alpha_R = 46^\circ 07'$.

Los parámetros de la red hexagonal verdadera son: $a = 4.989 \text{ \AA}$ y $c = 17.06 \text{ \AA}$, y el contenido de la celdilla es $Z = 6$. En ésta, el romboedro de exfoliación es la forma $\{10\cdot4\}$, y el escalonoedro es la $\{21\cdot4\}$.

4. 2. 2. Morfología de la calcita.

El grupo de simetría puntual, es decir la clase cristalina de la calcita es la escalonoédrica también llamada trigonal holoédrica. En esta aparecen las siguientes formas:

celda romboédrica morfológica	celda hexagonal verdadera	Formas
0001	001	<i>pinacoide</i>
10-10	100	<i>prisma</i>
11-20	110	<i>prisma</i>
10-10	104	<i>romboedro de exfoliación</i>
10-12	108	<i>romboedro obtuso</i>
40-41	102	<i>romboedro agudo</i>
21-31	214	<i>escalenoedro ditrigonal</i>

Dependiendo de los autores se utilizan distintos sistemas para indexar las caras. En este estudio utilizaremos la notación hexagonal utilizando solo 3 índices, hkl, hexagonales.

Se han descrito para el caso de la calcita multitud de combinaciones de formas, siendo los tres hábitos principales los siguientes:

- a) *Prismatico*: Prismas cortos o largos. En éste las caras de prisma $\{10\bar{1}0\}$ están bien desarrolladas y terminan con el pinacoide básico $\{0001\}$ o romboedro.
- b) *Romboédrico*: Predominan las formas romboédricas aunque la forma de exfoliación $\{10\bar{1}1\}$ no es la usual, siendo más común la $\{10\bar{1}2\}$.
- c) *Escalonoédrico*: Predominan los escalenoedros principalmente con caras de prisma y truncados por formas romboédricas con índices $\{21\bar{3}1\}$.

En la **figura 4.2** se muestran diferentes morfologías de la calcita con los índices asociados a las caras.

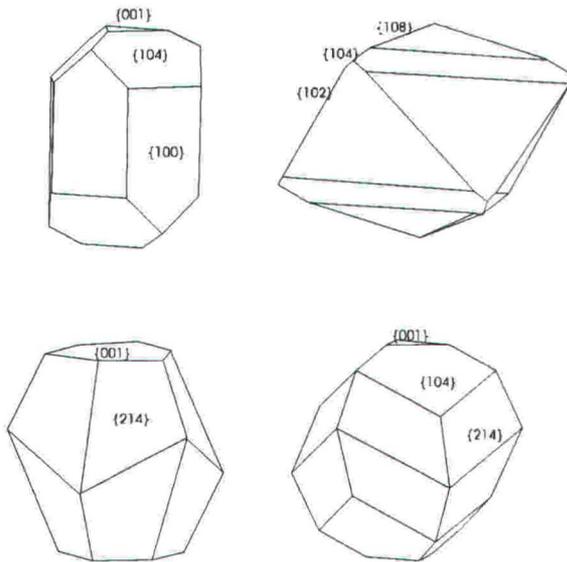


Figura 4.2. Diferentes formas y hábitos de la calcita.

4. 2. 3 Maclas

La calcita cristales presenta tres tipos de macla comunes.⁶ El plano de macla puede ser el {0001}, siendo *c* el eje de macla; o el plano de romboedro positivo {10-11}, dando maclas de penetración como las que se observan en cristales de magnesio.⁷ Otro tipo de macla muy común, en la calcita, es con plano de macla, el romboedro negativo {01-12}.

4.3 Parte experimental

4.3.1 Equipo experimental: El oviducto.

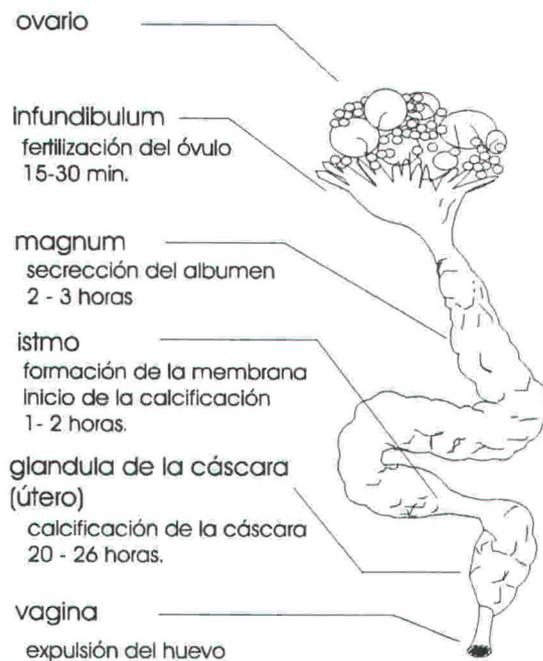


Figura 4.3. Esquema del oviducto de un gallina, con sus diferentes partes y función en la formación de la cáscara de huevo.

Desde la ovulación a la deposición del huevo, en el oviducto (**figura 4.3**), ocurren una serie de complicados procesos. Primero se deposita una capa de albumen en el óvulo, en la región del *infundibulum*. Conforme desciende el huevo por el *magnum*, se depositan más capas de albumen. En esta región es donde se deposita la mayor cantidad de proteínas junto con agua, carbohidratos e iones (particularmente sodio, magnesio y calcio). En la siguiente sección, el istmo, se producen e incorporan las membranas

al huevo. En el útero es donde se produce la deposición de la cáscara. En las primeras

5 horas de residencia del huevo, se incorpora más albumen y a continuación empieza la deposición de la parte mineral. Durante el periodo de 20 horas, en el que el huevo permanece en el útero hasta que es expulsado, se produce la calcificación de la cáscara y se añaden también glucosa, sodio y potasio.

En la **figura 4.3** se muestra un esquema del oviducto de la gallina, donde se produce la fabricación de la cáscara de huevo, y las diferentes partes que lo componen. También se muestra su función en la formación del huevo y cuanto tiempo permanece el huevo en cada parte del oviducto. Cada una de estas partes, realiza una función específica, en la formación de la cáscara de huevo. El tejido de cada sección está formado por células especializadas en la secreción de los componentes que se incorporan o hacen de control de la formación del huevo..

4.3.2 Procedimiento experimental

a) Láminas delgadas petrográficas.

Para el estudio de la morfología y textura de la cáscara de huevo, mediante microscopía óptica, se prepararon laminas delgadas de cortes tangenciales (paralelas a la superficie de la cáscara) y sagitales, (perpendiculares a la superficie de la cáscara). Asimismo, estas muestras fueron analizadas en el microscopio de barrido (SEM), previa metalización.

El procedimiento de preparación de las laminas delgadas es el que se describe a continuación. Se selecciona el trocito de una muestra previamente limpiada y a la que se ha eliminado la parte orgánica usando una solución de sosa. El siguiente paso consiste en embutir la muestra en resina y con la orientación deseada, dentro de un agujero, en un trozo de mármol. Se pule la primera cara del taquito utilizando polvo de carborundo de tamaño de grano decreciente. Se lava la muestra en un baño de ultrasonidos. Se monta la cara pulida sobre un soporte de vidrio y se pule la otra cara hasta conseguir una lamina de 15-20 μm de espesor.

b) Análisis de texturas.

Para estudiar la evolución de la textura, u orientación preferencial, de la cáscara de huevo se procedió a analizar muestras a diferentes etapas de desarrollo. Asimismo se analizaron muestras rebajadas, a diferentes espesores de la cáscara. El proceso de rebajado de las muestras consistía en pulir la muestra con carborundo hasta rebajarla a un determinado espesor. Posteriormente, se limpiaba la muestra en un baño de ultrasonidos, para eliminar el abrasivo. El espesor de la cáscara se medía utilizando un micrómetro digital.

El análisis de la textura y determinación de la orientación preferencial de las muestras se obtuvo a partir de datos medidos con un difractómetro de polvo convencional. En casos más complejos, o cuando se quiera obtener una mayor información, la distribución espacial de orientaciones de los cristalitos se determino utilizando un difractómetro de texturas. Para la cuantificación de la orientación preferencial, o textura, se utilizó el índice τ de texturas (los métodos de análisis de texturas se describen en detalle en el **capítulo 2**).

c) Medida de la curvatura

La curvatura del contorno, o perfil, de una figura se puede definir como el radio de curvatura de ésta. Una forma sencilla de medir la curvatura de una línea curva, en un punto dado, es ajustar una sección de la curva a una circunferencia, en un entorno del punto de medida. El valor de la curvatura será el radio, R , de la circunferencia que mejor se ajusta a la sección de la curva.

Con el objeto de medir la curvatura, de la cáscara de huevo, utilizamos el siguiente procedimiento: se seccionó la cáscara longitudinalmente, de polo a polo, en dos mitades, con un *scanner* se registro el perfil del huevo y mediante vectorización, se obtuvo el contorno de éste, definido por una serie de puntos equidistantes. Finalmente, con un programa informático especialmente diseñado se midió la curvatura

en cada punto del contorno de la cáscara, calculando una circunferencia de radio R que pasaba por el punto de medida y por dos puntos adyacentes del perfil.

Para estudiar el efecto de la curvatura en el desarrollo de la textura, se cortaron y analizaron segmentos tomados de diferentes zonas de la cáscara, de la zona del polo norte al polo sur, de diferente curvatura.

4. 4 Resultados

4.4.1 Análisis de la morfología y la textura mediante microscopía óptica y de barrido (SEM).

En esta sección pasamos a estudiar la arquitectura interna de la cáscara de huevo y la orientación de los cristalitos que la forman, mediante microscopía óptica, con luz polarizada plana ($//N$) y polarizadores cruzados ($\times N$). En particular en este apartado, se estudia en detalle la cáscara de huevo de águila imperial (*Aquila adalberti*).

El examen de la cáscara de huevo de águila imperial, con luz plana, nos sugiere la subdivisión de ésta en cinco zonas microestructurales. Aunque realmente la cáscara está formada por una única estructura y continua.

La capa 1, de unas 10 a 20 micras de espesor, esta constituida por los centros de cristalización o “núcleos mamilares”. En éstos se inicia el crecimiento de la cáscara a partir de la nucleación sobre la membrana interna. La morfología general de los núcleos mamilares, para el caso de un huevo eclosionado, es la de una semiesfera hueca de unos 40-60 micras de diámetro. Esta capa termina cuando se unen los núcleos mamilares, como se observa en la **Figura 4**.

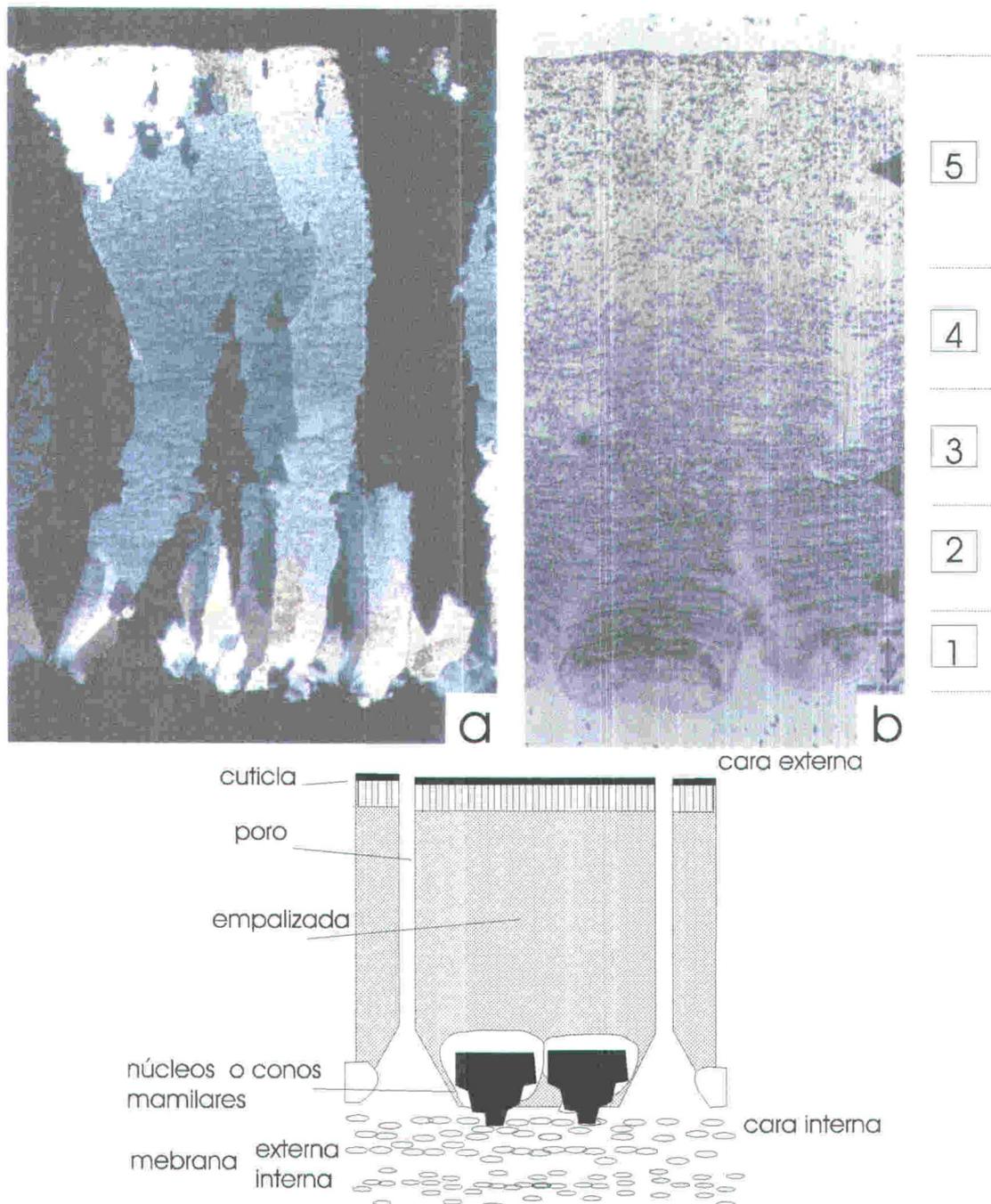


Figura 4.4. Sección transversal de la cáscara de huevo de águila imperial (muestra 3095⁴): arquitectura general de la cáscara y zonas microestructurales distinguidas (capas 1-5). a) (xN) polarizadores cruzados, y b) (//N) polarizadores paralelos. (Informe final⁸). c) Esquema de la cáscara de huevo con la división y terminología usualmente utilizada.

La capa 2, de unas 70 a 100 micras de espesor, empieza cuando se empiezan a tocar entre sí los edificios cristalinos, o columnas, que arrancan desde cada centro de nucleación.

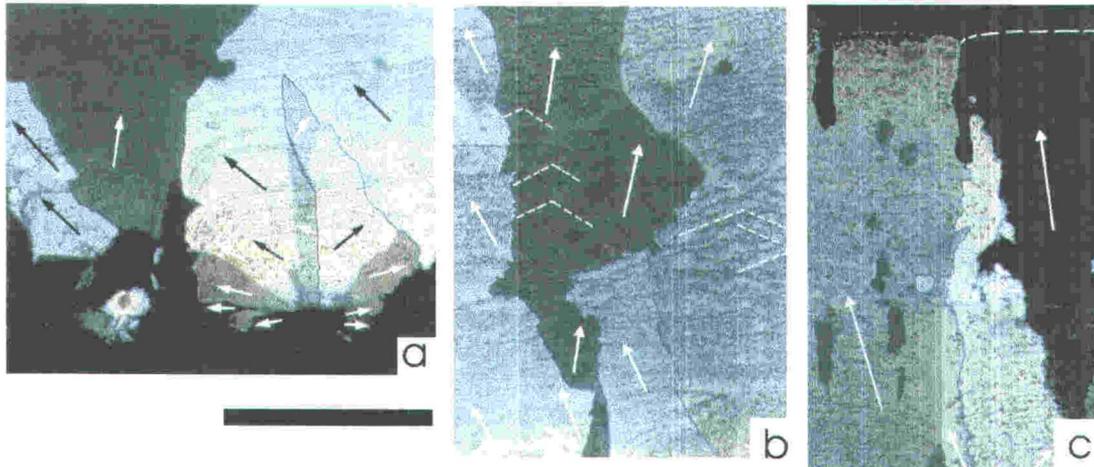


Figura 4.5. Vista de una sección transversal y detalles de diferentes zonas de la cáscara de águila imperial (muestra eclosionada 11468A): a) zona 1, b) zona 2 -3, las líneas discontinuas marcan la transición de la zona 2 a la 3, y c) zona 5 (muestra 10152A). La barra de escala es de 100 micras. (Informe final ⁸)

En la **figura 4.5**, se observa claramente el paso de la capa 1, a la capa 2 y la transición brusca a la capa 3. En la misma figura, se pone también de manifiesto el papel crucial de esta capa, en la selección de orientaciones de los cristalitos, asociado al crecimiento competitivo.

La capa 3, se caracteriza por un patrón de tipo de dientes de sierra y tiene un espesor de unos 75-100 micras. La orientación del eje *c* de las diferentes unidades cristalinas, determinados ópticamente, claramente sugieren que el patrón textural está controlado por la cristalografía de la calcita y que este perfil, en forma de dientes de sierra, corresponde a una sección de una forma romboédrica. Este patrón cambia en la denominada capa 4, volviéndose a observar un perfil de un bandeado plano de nuevo. Esta capa tiene numerosas inclusiones orgánicas y es más porosa.

Por último, la zona más externa de la cáscara es la capa 5 consiste en una capa de unos 150 a 200 micras y es donde se desarrolla un sistema de mesoporos, perpendiculares a la superficie de la cáscara, conectados entre sí por microporos. En esta capa aparecen esférulos de composición no calcítica, que son estructuras de crecimiento y que a veces taponan los mesoporos.

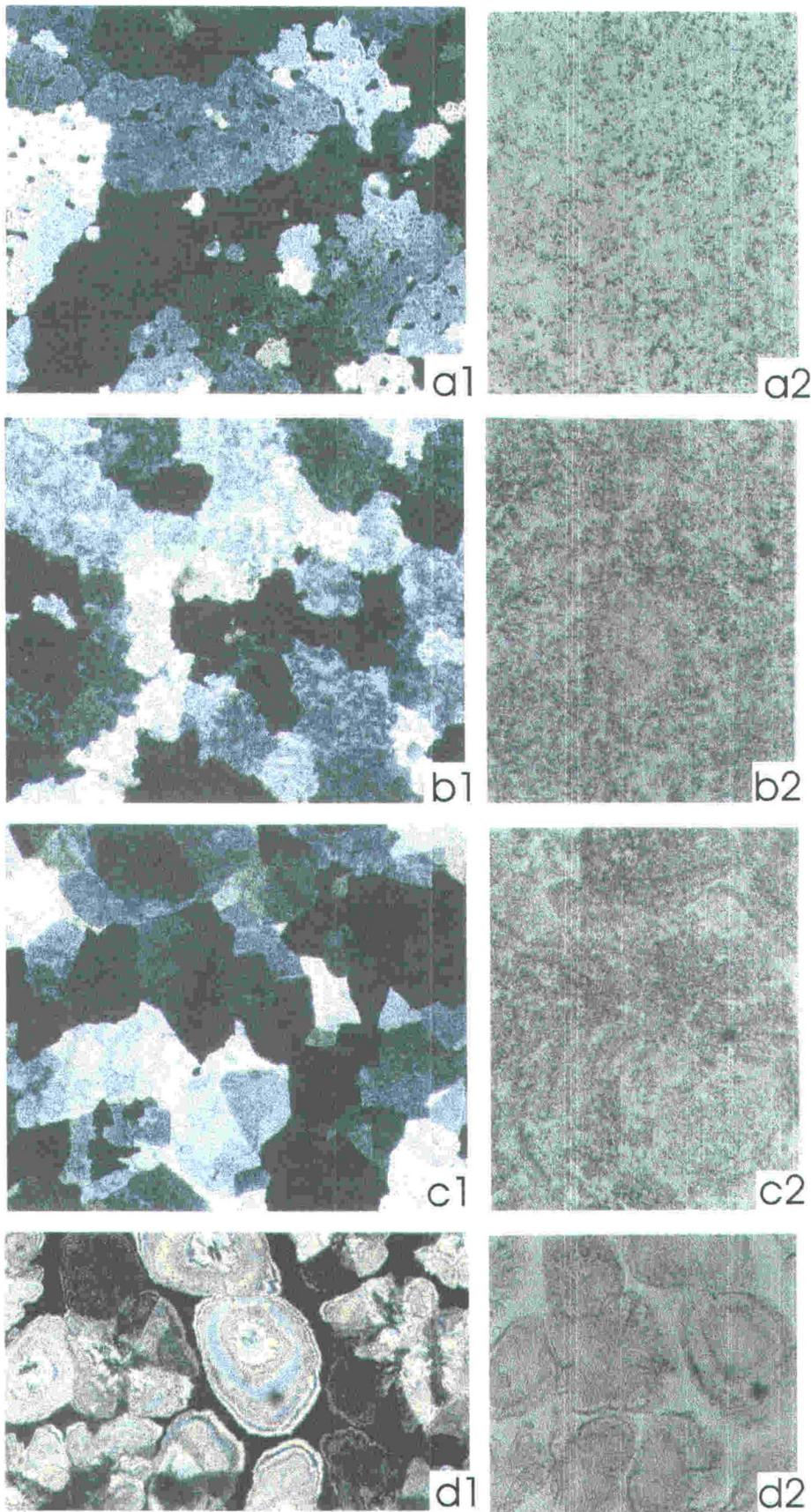


Figura 4.6. Sección tangencial de la cáscara de águila imperial (muestra 3095A), vista con polarizadores cruzados (1) y paralelos (2), en las zonas: a) mitad de la capa 5, b) capa 3, c) parte central de la capa 2, y d) capa 1 (conos mamilares). La barra de escala gráfica corresponde a 100 μm . (Informe final ⁸)

En la **figura 4.6**, se muestra secciones tangenciales de las diferentes zonas y se observa la disposición de los cristaliticos, en forma de enlosetado en las capas superiores. En la parte inferior, se observan los conos mamilares.

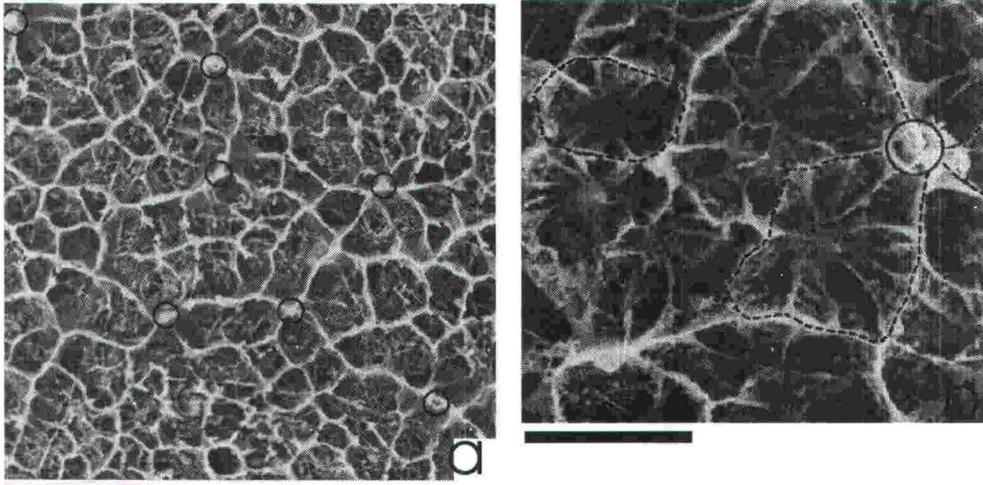


Figura 4.7. Imágenes de SEM de la membrana de la cáscara de huevo de águila imperial (muestra 10338A). a) aspecto general del tejido fibroso y disposición de los núcleos mamilares. Escala gráfica de 500 micras, y b) detalle de la disposición de la base de los conos y su subdivisión. Las circunferencias indican la posición de los núcleos mamilares. Escala gráfica de 100 micras. (Informe final⁸).

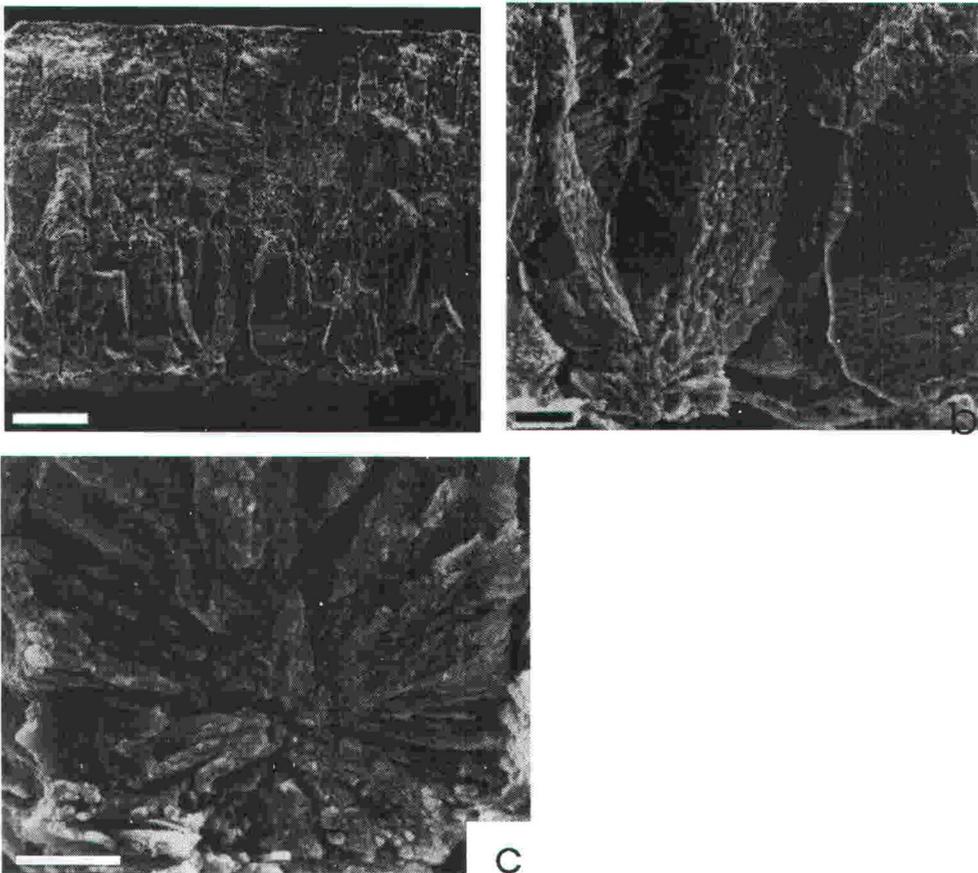


Figura 4.8. Imágenes de SEM de fracturas radiales de cáscara de huevo de águila imperial. a) arquitectura general. Escala grafica de 100 micras, b) detalle una unidad columnar., y c) detalle de la base de un núcleo mamilar. Escala gráfica de 20 micras. (Informe final⁸)

Las membranas interna y externa están pegadas una a otra a lo largo de todo el elipsoide que configura el huevo, excepto en el polo más achatado. La membrana externa, que hace de soporte físico para la nucleación de la cáscara de huevo, se apoya sobre la llamada membrana interna. Las membranas están formadas por un entramado de fibras, más finas y de menor malla, en el caso de la membrana interna que en la externa.

En la **figura 4.7**, se observa la membrana externa, formada por un entramado de fibras. En la superficie exterior de la membrana externa se observan pequeñas protuberancias distribuidas uniformemente, que actúan como centros de cristalización. En cada uno de estos centros se forma una esferita de calcita. Los cristales de calcita que la forman crecen radialmente en todas las direcciones, dando lugar a la capa de los conos mamilares y posteriormente a la empalizada, ver **figura 4.8**.

4.4.2 Análisis de texturas por difracción de rayos X.

En la **figura 4.9**, se muestra una serie de figuras de polos de la reflexiones 006 y 104, correspondiente a muestras de cáscaras de huevo de diferentes aves. Para las muestras de flamenco y avestruz, se observa un máximo central en la figura 006 y un anillo concéntrico en la figura 104, que corresponden a la difracción de cristalitos que están orientados con sus caras (001) paralelas a la superficie (eje c perpendicular a la superficie de la cáscara). La separación angular de 45° , entre el anillo concéntrico de la figura 104 y el máximo central de la figura 006, equivale al ángulo entre las caras (104) y (006) de la calcita. Estas fábricas, indican una textura fibrosa $[00^*1]$, perpendicular a la superficie del substrato. Para el caso de la avestruz (**figura 4.9 c**), el máximo tan acusado, de la figura de polos 006, indica que los cristalitos están muy orientados dentro de la muestra. La orientación preferencial de las cáscara de huevo de flamenco es menor. La intensidad homogénea del anillo concéntrico, de la figura 104, sugiere una orientación aleatoria de los cristalitos en el plano. En cambio para el caso del águila imperial (**figura 4.9 a**), el anillo concéntrico en la figura de polos 006 y el máximo central en la figura de polos 104, indican que los cristalitos se orientan con el eje c inclinado 45° , respecto a la normal de la superficie de la cáscara. Esta fábrica

corresponde a una textura fibrosa con eje de fibra la dirección [104]. Es decir los cristalitas se orientan preferentemente con sus caras (104) paralelas a la superficie de la cáscara.

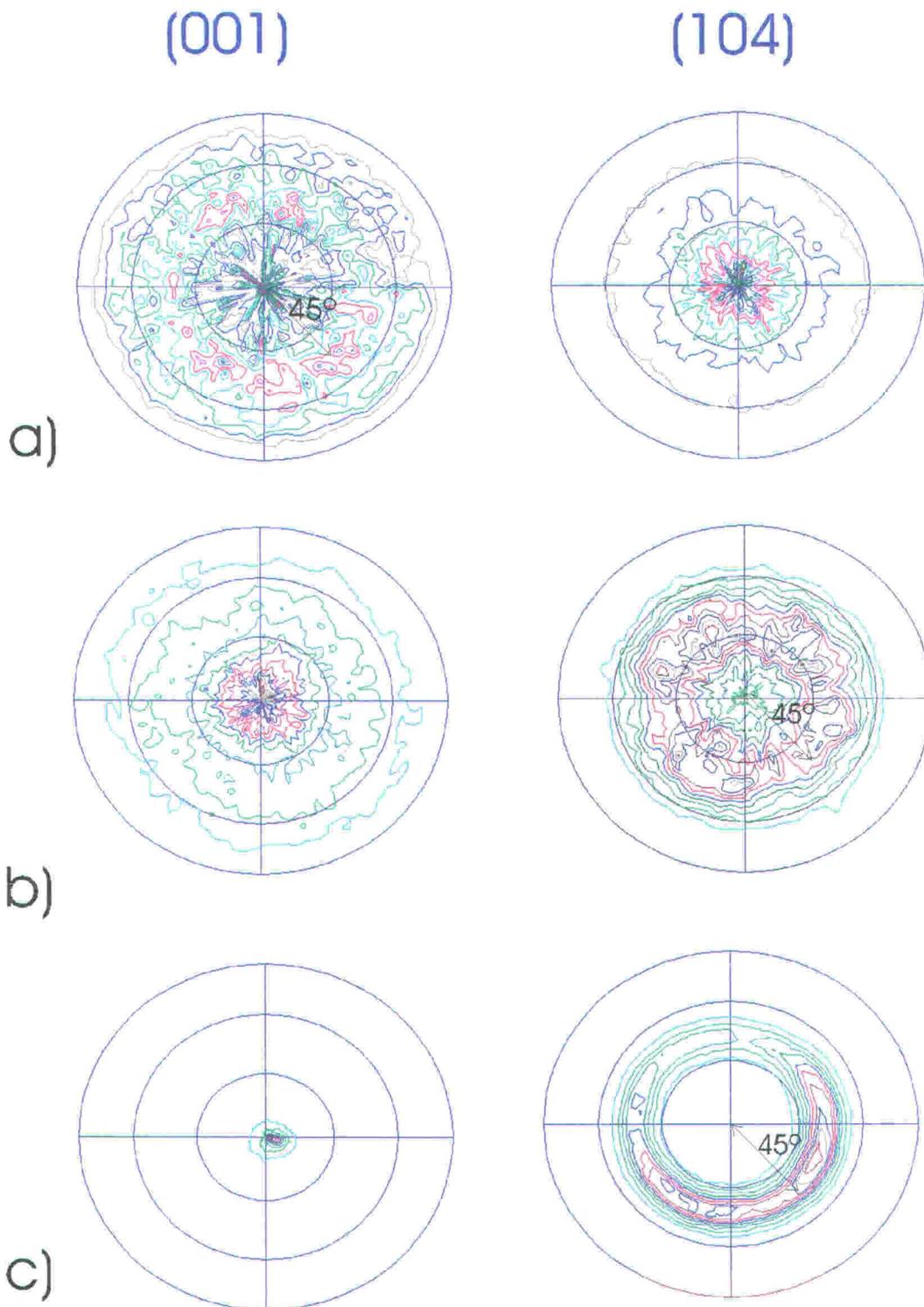


Figura 4.9. Serie de figuras de polos 006 y 104 correspondientes a muestras de cáscara de huevo de diferentes aves: a) águila imperial (muestra 3096A), b) Flamenco, y c) Avestruz. En el caso de la cáscara de huevo de avestruz, el máximo central tan acusado de la figura 006 y el anillo concéntrico de la figura 104, indican una fuerte textura fibrosa, en la que los cristalitas de calcita, que forman la cáscara, están orientados con el eje c perpendicular a la superficie externa.

4.4.3 Evolución de la textura durante el crecimiento

Para estudiar la evolución de la textura u orientación preferencial de la cáscara de huevo, durante su crecimiento, se procedió a analizar muestras a diferentes etapas de desarrollo (gallina), o rebajadas a diferentes espesores (flamenco, avestruz y águila imperial).

4.4.3.1 Distribución de orientaciones

En la **figura 4.10**, se muestra una secuencia de figuras de polos, registradas a tres espesores diferentes de una muestra de la región ecuatorial de la cáscara de huevo de *Aquila adalberti*. Para la parte interna de la cáscara (0 μm de espesor), el máximo central, que aparece en la figura de polos 104, corresponde a la difracción de los cristalitos de calcita, que se orientan en su mayoría con sus caras (104) paralelas a la superficie de la cáscara. Para una muestra de 120 μm de espesor y de la misma región, el máximo central, de la figura de polos 006, y el anillo concéntrico, que aparece en la figura de polos 104, corresponde a la difracción de cristalitos orientados con sus caras (104) inclinadas 25°. Para una muestra de 420 μm de espesor (cara externa), se observa la fábrica anterior, aunque en este caso la separación angular entre el anillo concéntrico y el centro de la figura es de 35°. Al aumentar el espesor, las caras (104) se inclinan más y la orientación preferencial se aproxima más a ser según (006), ángulo de 44°.

En definitiva, las figuras de polos indican que la orientación de los cristales cambia durante el crecimiento. Los cristalitos pasan de tener una débil orientación preferencial según (104) en la zona interna de la cáscara, a tener una orientación preferencial según (006) a mayores espesores.

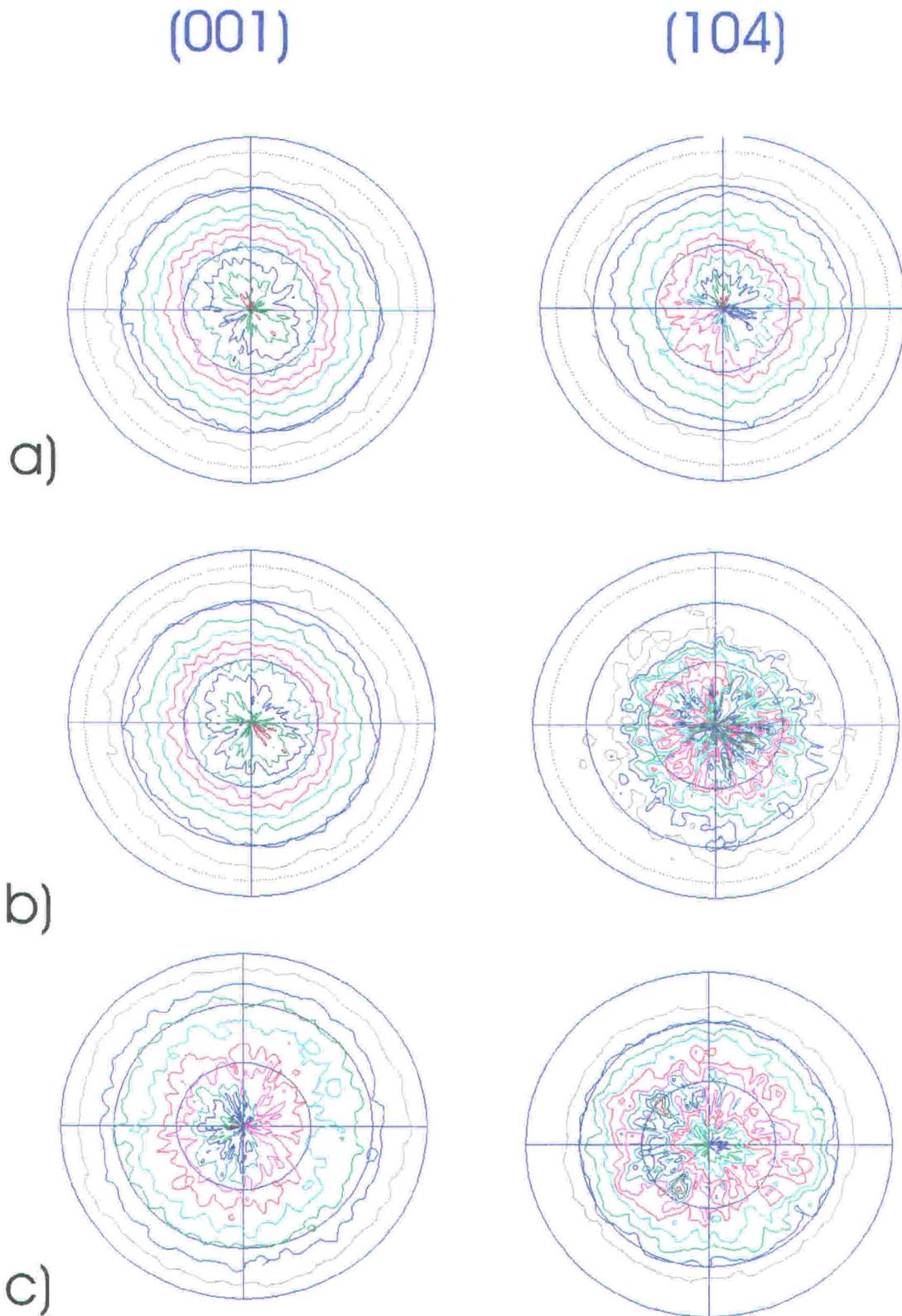


Figura 4.10. Secuencia de figuras de polos 006 y 104, registradas a tres espesores diferentes de un segmento de la región ecuatorial de la cáscara de huevo de águila imperial, (muestra 3096A): a) 0 μm (parte interna), b) 120 μm , y c) 430 μm (espesor máximo).

Para el caso de gallina (ver **figura 4.11**), se observa que en las primeras etapas de crecimiento (de 14 a 18 horas después de la ovulación), en la distribución de polos 006 aparecen dos máximos, uno a 0° grados y otro a unos 40° de inclinación de la muestra, indicando que hay una orientación mixta según (001) y (104). El primer

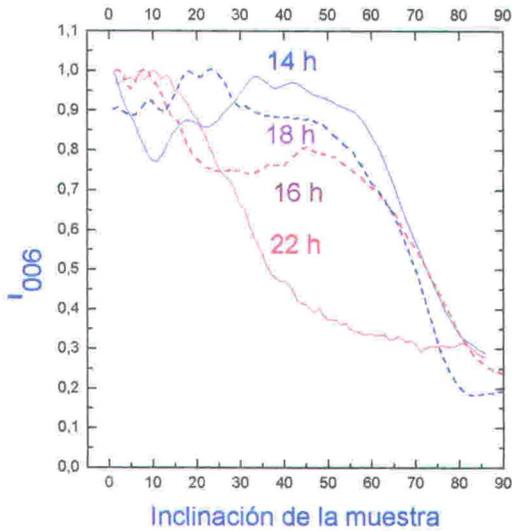


Figura 4.11. Distribución de las orientaciones de los polos 006 de los cristalitas de calcita, para el caso de una cáscara de huevo de gallina a diferentes etapas de crecimiento, a 14, 16, 18, y 22 horas después de la ovulación. Las figuras de polos 006 fueron medidas en un barrido χ con un difractor de cuatro círculos.

superficie de la cáscara.

máximo corresponde a cristalitas orientados con sus planos (001) paralelos a la superficie de la cáscara mientras que el segundo corresponde a la difracción de los cristalitas orientados con sus caras (001) inclinadas unos 40° , caras (104) paralelas a la superficie de la cáscara. En la etapa final de crecimiento (22 horas), se observa un único máximo central en la distribución de polos 006, indicando que la muestra tiene una textura fibrosa [001]. Es decir los cristalitas se orientan preferentemente con el eje c perpendicular a la

Para el caso de flamenco (ver **figura 4.12**), en las primeras etapas de crecimiento (cara interna, espesor 0), la distribución de orientaciones de los polos 006 es plana, indicando una orientación aleatoria de los cristalitas. Conforme aumenta el espesor, la distribución de orientaciones se hace cada vez más afilada, lo que indica que la orientación preferencial según (001) aumenta.

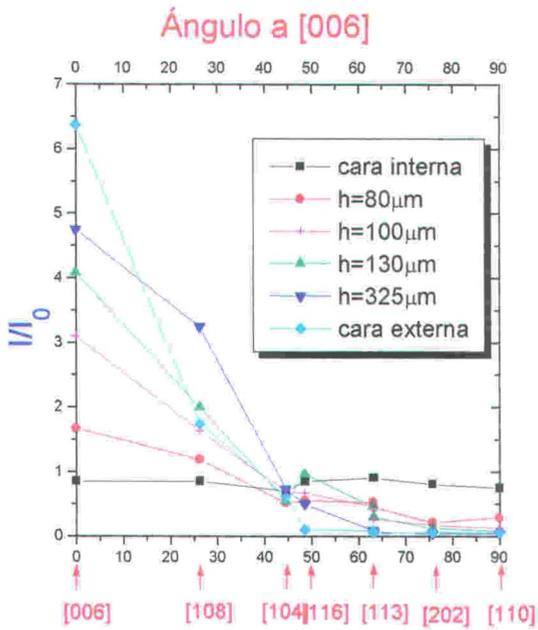


Figura 4.12. Distribución de polos 006 de una cáscara de huevo de flamenco, para diferentes espesores de la cáscara. Los valores discretos de la distribución se obtienen a partir de las intensidades relativas de las reflexiones registradas con un difractómetro de polvo.

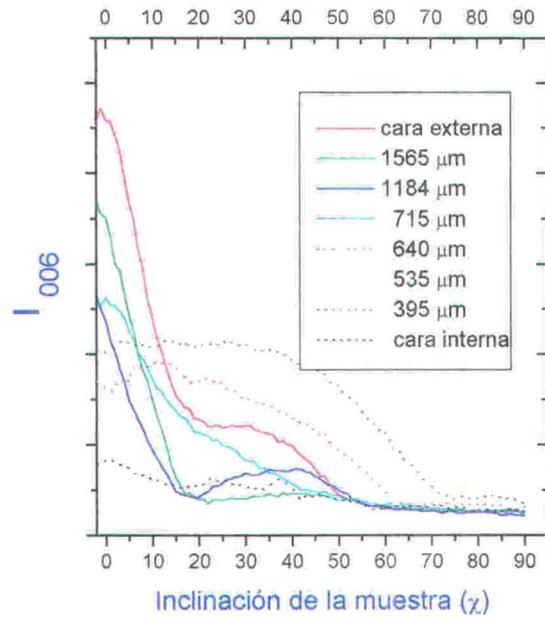


Figura 4.13. Distribución de polos 006 de una cáscara de huevo de avestruz, para diferentes espesores de la cáscara. La distribución se midió con un difractómetro de cuatro círculos a modo difractómetro de texturas.

Para el caso de avestruz (**figura 4.13**), se tiene que en las primeras etapas de crecimiento (cara interna), los cristales se orientan aleatoriamente. Conforme aumenta el espesor, la orientación preferencial de los cristalitas aumenta rápidamente. En las etapas posteriores de crecimiento, mayor espesor, la distribución de orientaciones se estrecha notablemente ($FWHM=19^\circ$), indicando un elevado grado de orientación de los cristalitas, que se orientan con el eje c perpendicular a la superficie de la cáscara, textura de tipo fibroso [00.1]. Por otra parte, el máximo, de menor intensidad, que aparece a 40° , indica que hay una proporción, aunque pequeña, de cristales que se orientan según (104).

4.4.3.2 Variación del índice de texturas con el espesor. Influencia de la matriz orgánica en el desarrollo de la textura.

El uso del índice de texturas τ , es más adecuado para el seguimiento de la evolución de la textura durante el crecimiento de la cáscara. Además de esta forma se

pude seguir más fácilmente la tendencia en la evolución y comparar resultados obtenidos para otras muestras.

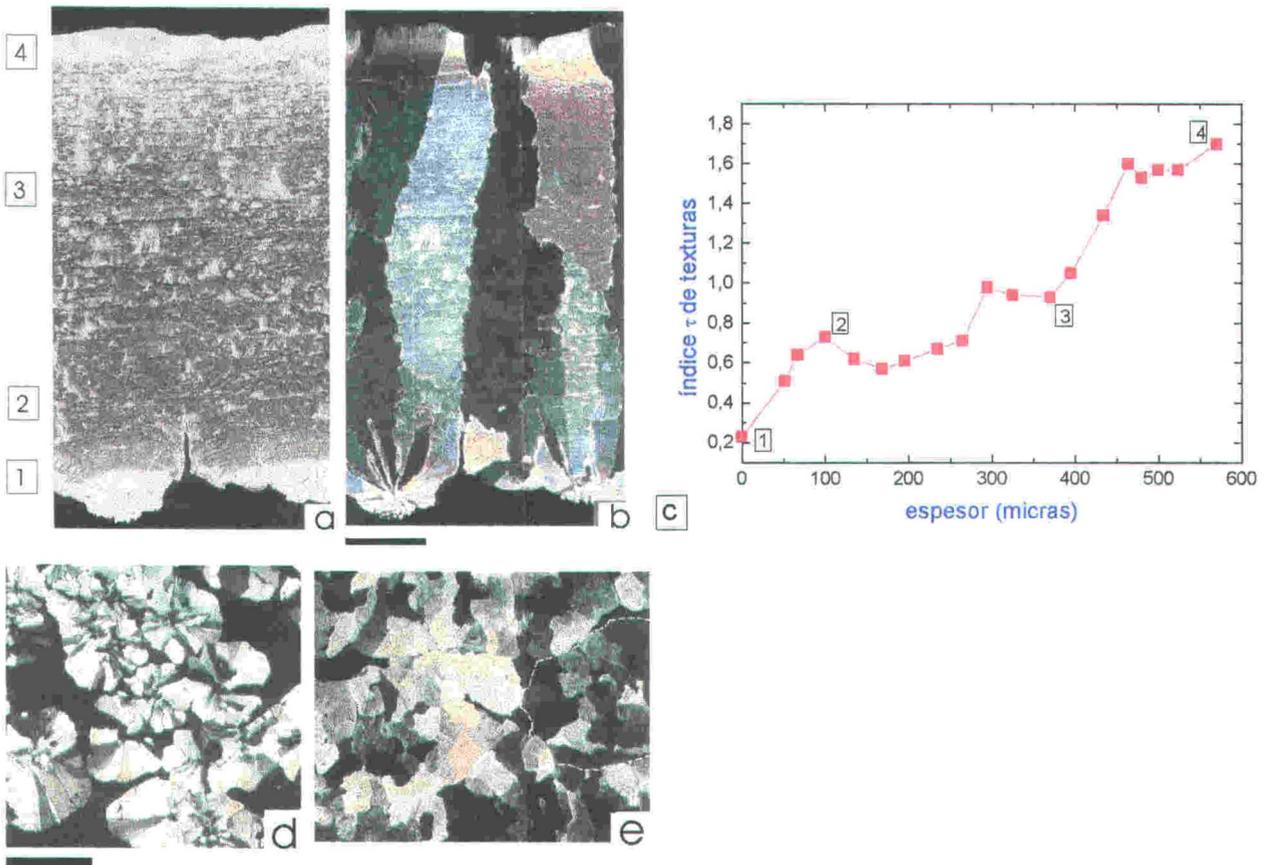


Figura 4.14. Muestra de cáscara de huevo de flamenco. Sección radial vistas con a) (xN) y b) (//N). Secciones tangenciales vistas con polarizadores cruzados (xN): d) base de los núcleos mamilares (sección [1] en a)), e) espesor de 150 μm , en la base de la empalizada (en [2] en a)). Barra de escala de 100 micras.

En las **figuras 4.14, 15 y 16**, se muestra una composición de fotos de laminas delgadas de varias aves, en las que se observa como varía la morfología y la distribución de materia orgánica dentro de la cáscara. En la misma figura, se muestra, como evoluciona el grado de orientación de los cristalitos, durante el crecimiento de la cáscara, representando el valor del índice τ de texturas a diferentes espesores de la cáscara.

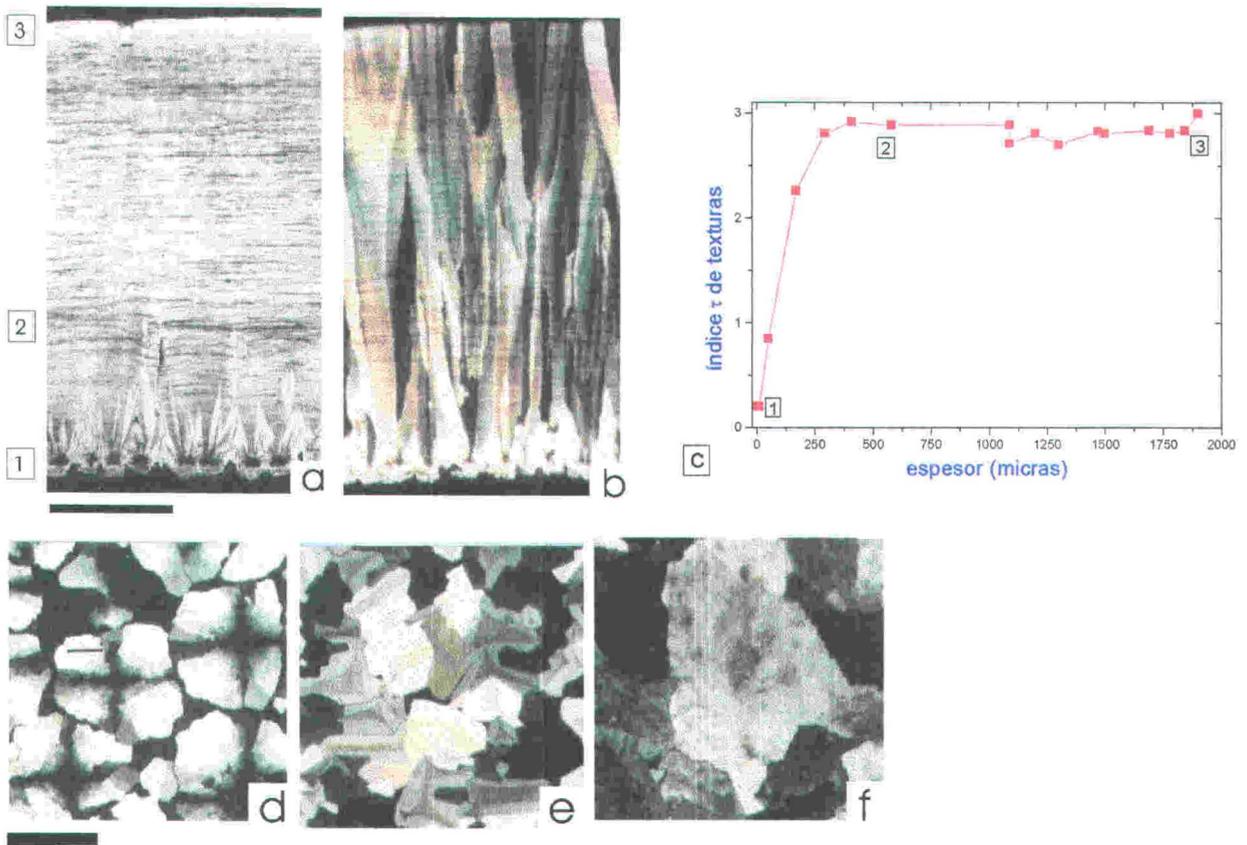


Figura 4.15. Muestra de cáscara de huevo de avestruz. Sección radial vistas con a) (xN) y b) (//N). Barra de escala de 500 μm . Secciones tangenciales vistas con polarizadores cruzados (xN): d) en la base de los núcleos mamilares, (espesor [1] en a)), e) a un espesor de 100 μm (entre [1] y [2] en a)), y f) a un espesor de 500 μm (entre [2] y [3] en a)).

Para el caso de la cáscara de flamenco, *flamingo*, (ver **figura 4.14 c**), el índice de texturas aumenta con el espesor, aunque se observan modulaciones a ciertos valores del mismo. En las primeras etapas de crecimiento (punto [1] a [2], en la **figura 4.14 a**), la orientación de los cristales aumenta, para luego decrecer ligeramente (por encima del punto [2]). En las etapas de crecimiento posteriores (mayor espesor, por encima del punto [3]), vuelve a aumentar la orientación, siendo máxima en la superficie externa de la cáscara (punto [4]). En cambio, para el caso de avestruz, *ostrich*, (**figura 4.15 c**), durante las primeras etapas de crecimiento (punto [1] a [2], en **figura 4.15 a**), el índice texturas τ crece rápidamente con el espesor hasta alcanzar un valor de saturación. Este comportamiento indica que, en las primeras etapas de crecimiento se produce una rápida selección de las orientaciones de los cristales y que en las etapas posteriores esta selección no ocurre. En la capa más externa (punto [3]), el valor del índice de texturas es máximo (valor del índice de texturas τ , mayor de 3), indicando una orientación muy elevada de los cristalitas

dentro de esta capa. Para el caso de la cáscara de ñandú (*rhea americana*, figura 4.16 c), en las primeras etapas de crecimiento (espesores de [1] a [2] de a)), el índice τ de texturas crece muy rápidamente con el espesor, indicando un rápido proceso de selección de orientaciones. A espesores medios la orientación preferencial es máxima, a continuación decrece rápidamente (espesor [3]) y vuelve a crecer hasta la superficie externa de la cáscara (espesor [4]).

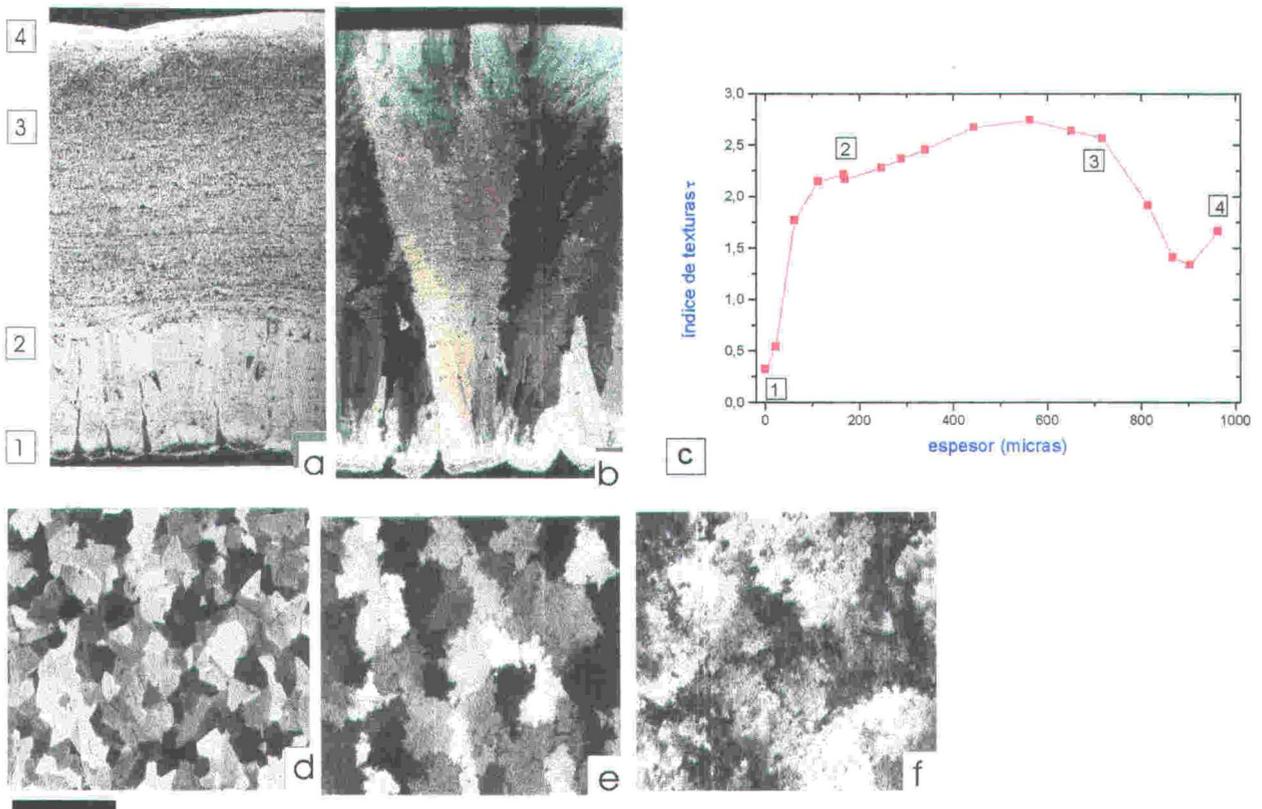


Figura 4.16. Muestra de cáscara de huevo de rhea: sección radial vistas con a) (xN) y b) (//N). Secciones tangenciales vistas con polarizadores cruzados (xN): d) a un espesor de 140 μm ([2] en a)), e) a un espesor de 500 μm (entre [2] y [3] en a)), y f) a un espesor de 850 μm (en [4] en a)). Barra de escala de 200 μm .

Para el caso de avestruz y ñandú, este comportamiento indica que en las primeras etapas de crecimiento se produce una rápida selección de las orientaciones de los cristales y sin embargo en las etapas posteriores esta selección no ocurre. Para el caso de flamenco, la selección de la orientaciones de los cristales se produce durante todo el proceso de crecimiento.

En todos los casos considerados, en las etapas iniciales de crecimiento es donde ocurre la mayor selección y la dependencia del índice τ de texturas con el espesor es lineal, típico de un proceso de crecimiento competitivo (ver capítulo 3).

En las láminas delgadas de las muestras de diferentes cáscaras de huevo, estudiadas con un microscopio óptico y analizador (xN), se observa claramente como evoluciona la morfología y la orientación de las unidades columnares de cristales de calcita, que forman la cáscara. En particular, en el caso del avestruz (figura 14.2), se observa que en las primeras etapas de crecimiento (punto [1] a [2]) es donde se produce la mayor selección en la orientación de los cristalitas. Posteriormente, los cristales columnares crecen sin interferir unos con otros (puntos [2] a [3]).

En el caso de flamenco (figura 4.14), se observa en las fotos tomadas con nícoles cruzados, que en todo el espesor hay una selección de los cristalitas durante el proceso crecimiento, aunque en las primeras etapas de crecimiento (punto [1] a [2]), esta selección es mayor.

Para el caso de ñandú (*rhea americana*, figura 4.16), se observa que la morfología sufre un cambio brusco a un espesor de 200 μm (punto [2]). En la proximidad de la cara externa (punto [3]), los cristalitas se abren en forma de abanico. Este cambio en la morfología se observa también en cortes tangenciales, a diferentes espesores de la cáscara. Para un espesor de 140 μm (figura 4.16 d), cerca del punto [2]), los bordes de los cristalitas son rectos y están bien definidos, en cambio a mayores espesores (figura 4.16 e y f), por encima de la mitad del espesor de la cáscara, la morfología de los cristales cambia y los bordes de contacto entre los cristalitas se hacen más difusos hasta que desaparecen en la partes más externas (punto [3]), de la cáscara.

En la fotos tomadas con luz plana (//N), se observa que la cantidad de materia orgánica varía con el espesor de la cáscara. Para el caso de la cáscara de flamenco (figura 4.14 b), la matriz orgánica empieza a depositarse en la parte superior de los núcleos mamilares (entre punto [1] y [2]), y la cantidad de ésta disminuye con el espesor, no apreciándose en la zona más externa (punto [4]). En el caso de la cáscara de ñandú (*rhea americana*, figura 4.16 b), se observa que la matriz orgánica se

empieza a depositar a unas 200 μm de espesor (punto [2]). A mayores espesores (entre puntos [3] y [4]), se observa un incremento de la cantidad de ésta muy notable y en la parte más externa de la cáscara (punto [4]), vuelve a disminuir. En cambio, para el caso de la cáscara de avestruz (**figura 4.15 b**), la cantidad de materia orgánica no varía apreciablemente, a lo largo del espesor (de [1] a [3]) y solo disminuye en la parte más externa de la cáscara (punto [3]).

En la **figura 4.17**, se muestra una composición de fotos de SEM de muestras de diferentes cascara de huevo, en la que se observa la evolución de su morfología. La arquitectura columnar, que aparece, es característica de un proceso de crecimiento competitivo (ver **figura 3.5**, del **capítulo 3**). Esta fábrica, es muy clara, en la parte inferior de la cascara de avestruz y ñandú. Asimismo, se ve un cambio de morfología, en la parte superior de las unidades columnares. Este cambio es muy marcado, en el caso de la cascara de ñandu.

Los espesores donde empieza a depositarse la materia orgánica, o en los que la cantidad de ésta varía sensiblemente, coinciden con cambios en la morfología de los cristales. Asimismo hay un cambio muy marcado en la tendencia del índice de texturas, asociado al inicio en la deposición, o cambio en la cantidad de materia orgánica. En las zonas donde la cantidad de materia orgánica es menor (mayores espesores), el desarrollo de la textura es mayor y más rápido, lo que confirma la función de control de la matriz orgánica sobre la orientación y morfología de los cristalitos.

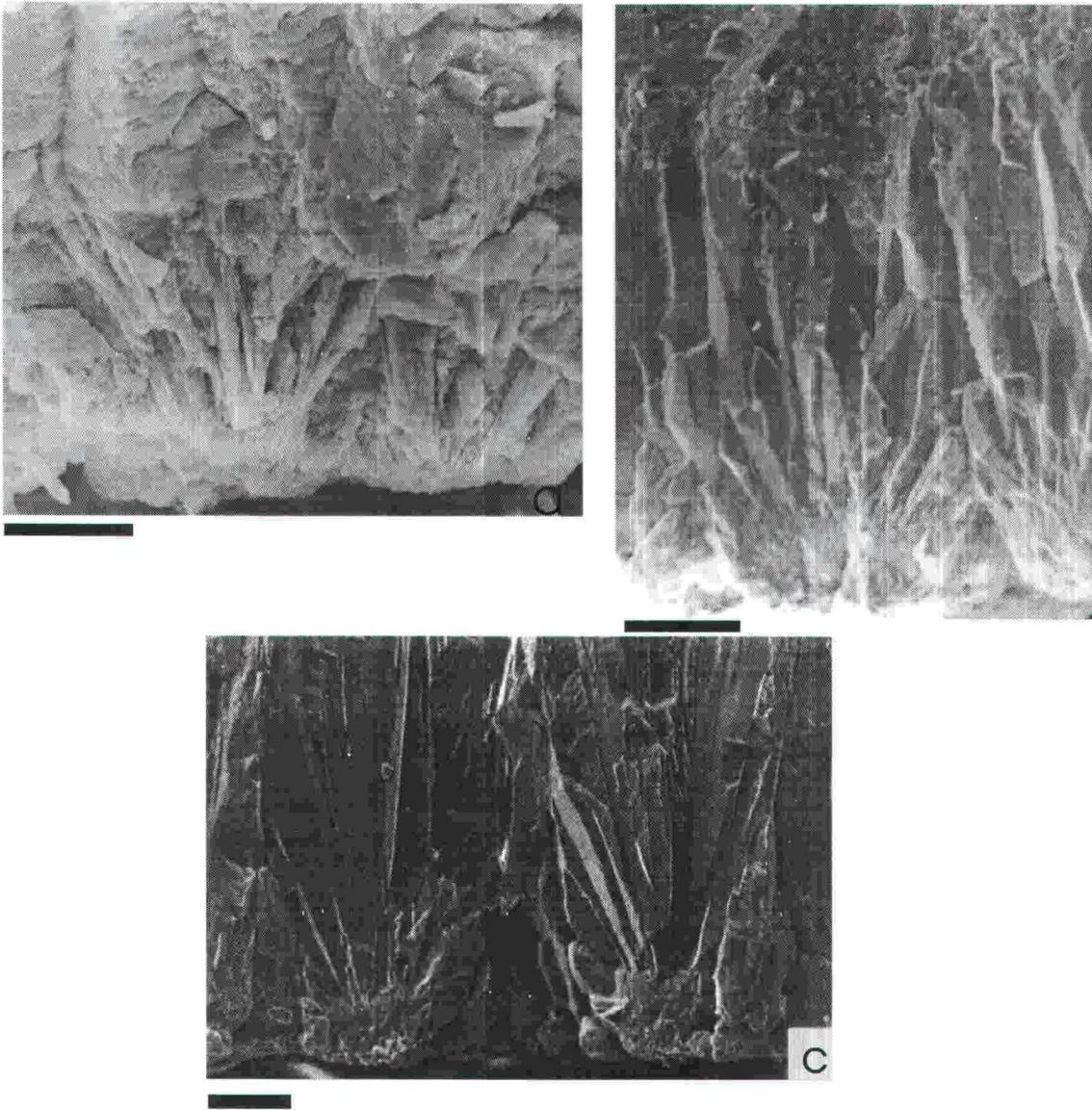


Figura 4.17. Fotos de SEM que muestran la arquitectura columnar, de la parte inferior de diferentes cáscaras de huevo: a) flamenco, b) ñandú, y c) avestruz. La barra de escala gráfica es de 20 μm , 50 μm y 50 μm , respectivamente.

En definitiva, nuestros resultados confirman una correlación, entre los cambios en la morfología y la tendencia de la evolución de la textura. Estos cambios, en la morfología y la textura, coinciden con el depósito de materia orgánica y sugieren que el mecanismo responsable de la selección de las orientaciones de los cristales no es puramente geométrico (crecimiento competitivo, ver **capítulo 3**) sino que hay otros mecanismos más sofisticados, asociados a la matriz orgánica, que controlan la morfología, y orientación de los cristales, y hacen que la selección se promocióne o se inhiba, como se observa al analizar la evolución modulada del índice de texturas.

4.4.4 Efecto de la curvatura de la cáscara

Con objeto de estudiar la influencia de la curvatura, en el desarrollo de la textura y en la morfología de los cristalitos, realizamos un estudio comparativo, mediante microscopía óptica y análisis de texturas por difracción de rayos X, de muestras tomadas, de diferentes regiones de la cáscara y que tienen diferente curvatura.

En la **figura 4.18** se muestra una serie de fotos, con analizador, de laminas delgadas, correspondientes a cortes transversales, tomados de diferentes regiones de una cáscara de huevo de águila imperial. La disposición de los cristalitos, que forman la cáscara, es de tipo columnar. La comparación de los patrones de extinción, de una misma muestra orientada *E-W*, con las orientadas *NE-SW* (misma lamina rotada 45° respecto la anterior), indican claramente una orientación preferente del eje *c* perpendicular a la superficie externa. Los cristales extinguidos (negros) indican coincidencia del eje *c* con la dirección N-S. Sabiendo que la dirección [104] está a 44° , con respecto al eje *c*, se deduce que en la parte inferior de la cáscara, la orientación dominante es según (104).

Por otra parte, se observa que la influencia de la curvatura, en la morfología de los cristalitos, es notable. En general, la disposición de los cristalitos, que forman la cáscara, es de tipo columnar, típico de un proceso de crecimiento competitivo. En las zonas donde la curvatura es mayor (región de los polos), la anchura media de las unidades cristalinas columnares, que constituyen la empalizada, es perceptiblemente mayor que en la zona ecuatorial, de menor curvatura. Comparar fotos de los segmentos 1 y 13, de los polos, con la del 5, del ecuador (**figura 4.18**).

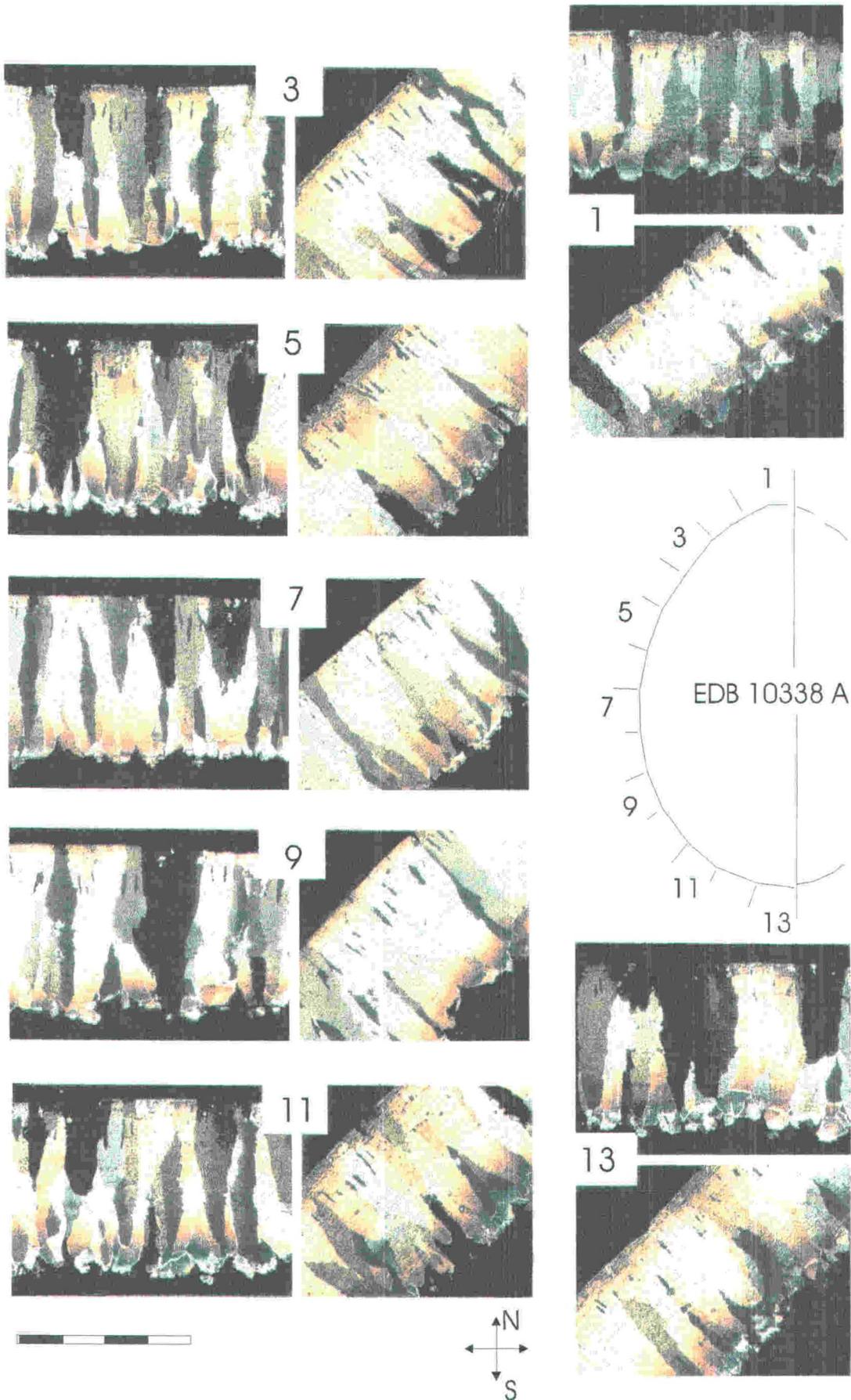


Figura 4.18. Variación de la microestructura y textura con la curvatura de la cáscara de águila imperial (muestra 3095^a): Composición de imágenes de microscopía óptica (xN), correspondientes a 7 secciones radiales de la cáscara tomadas de regiones de ésta, que tienen diferente curvatura. Las flechas cruzadas, que se muestran en la base de figura, representan la orientación de los polarizadores cruzados. La barra de escala gráfica corresponde a 500 micras, (composición de O. Kalin⁸)

En la **figura 4.19**, se muestra una secuencia de figuras de polos 006 y 104, correspondientes a secciones de la cáscara de huevo de águila imperial, tomadas de diferentes regiones de ésta y que tienen diferente curvatura. Para una muestra (segmento 7), tomada de la región ecuatorial (de poca curvatura), el máximo central de la figura 006 y el anillo de la figura 104, corresponde a la difracción de los cristalitas de calcita orientados, en su mayoría, con sus caras (006) casi paralelas a la superficie externa. La separación angular de 35° del anillo, que aparece en la figura de polos 104, indica que los cristalitas están orientados en su mayoría con sus caras (104) inclinadas con respecto a la superficie de la cáscara y tienen una orientación preferencial próxima a (006). Para una muestra (segmento 1) tomada de la región del polo norte (zona de máxima curvatura), el máximo central, en la figura (104), indica que los cristalitas se orientan preferentemente, con sus caras (104) de romboedro paralelas a la superficie de la cáscara.

En definitiva, las figuras de polos nos informan de que, la orientación preferencial, de los cristalitas de calcita, cambia, en las diferentes regiones de la cáscara. En la región ecuatorial, más plana, los cristalitas se orientan preferentemente con sus ejes c perpendiculares a la superficie de la cáscara, mientras que en la región de los polos, tal orientación preferente no es tan acentuada. Es más, en la zona del polo más afilado (polo norte, de mayor curvatura) los cristalitas se orientan con sus caras (104), de romboedro de exfoliación, paralelas a la superficie de la cáscara. Nótese que la interpretación resultante de microscopía óptica coincide con la deducida del análisis de texturas, como no podía ser de otra manera.

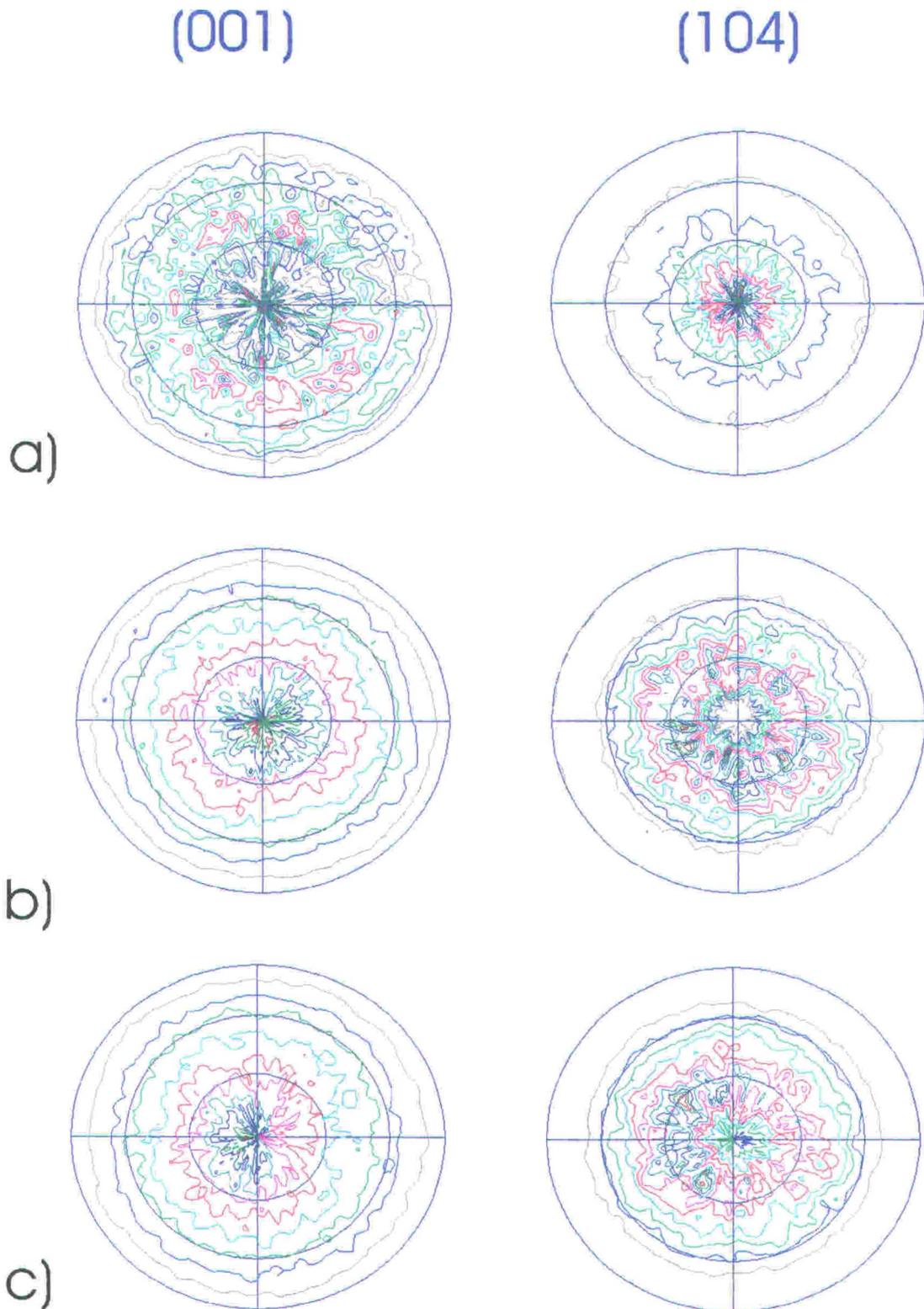


Figura 4.19. Secuencia de figuras de polos 006 y 104, correspondientes a segmentos de la cáscara de huevo de águila imperial (muestra 3096A) tomados de diferentes regiones de ésta y que tienen diferente curvatura. a) segmento 1 (polo Norte), b) segmento 5 (entre PN y el ecuador), y c) segmento 7 (ecuador).

(001)

(104)

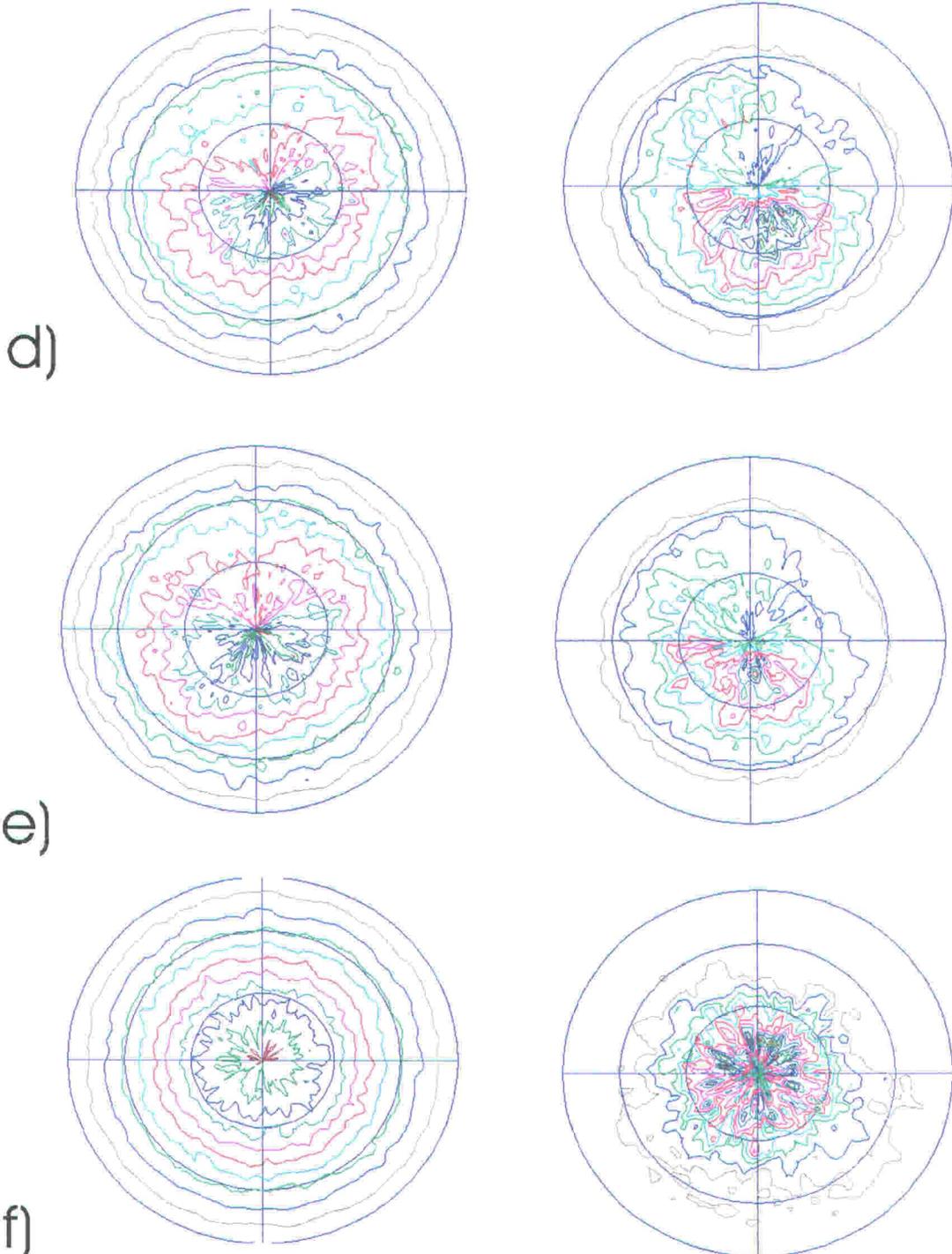
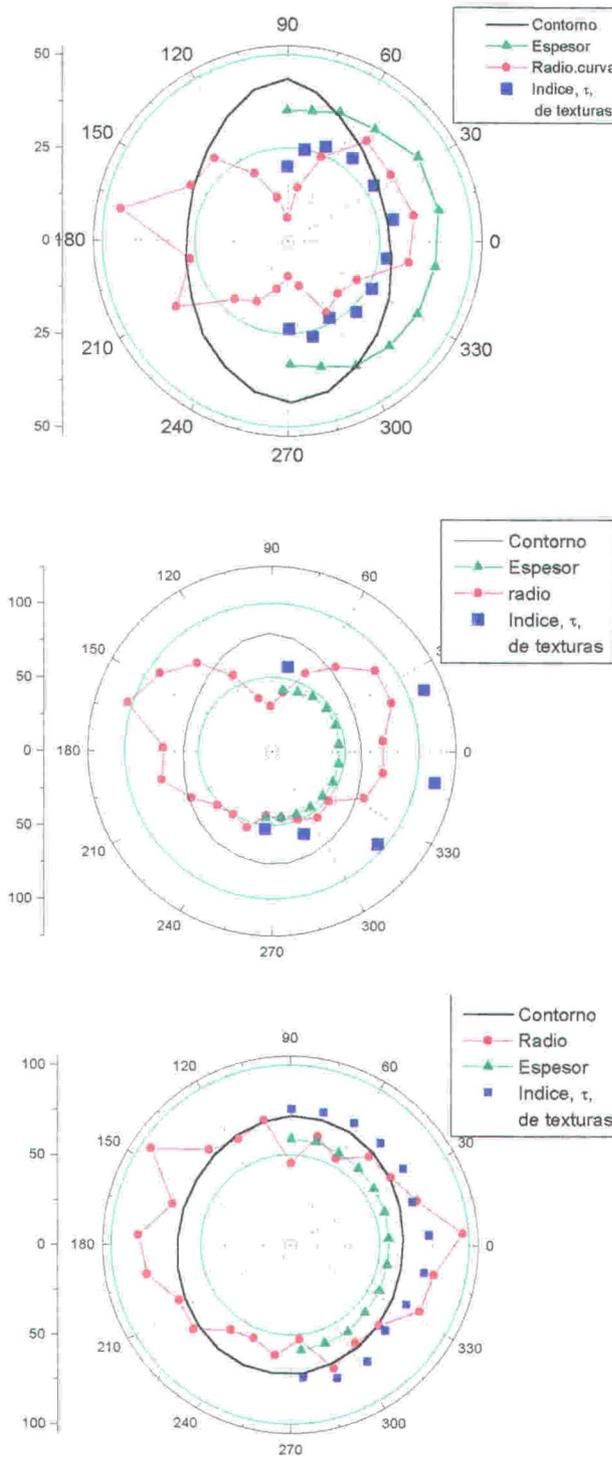


Figura 4.19 (cont.). d) segmento 9 (cerca del ecuador), e) segmento 11 (entre el ecuador y el polo Sur), y segmento 13 (polo Sur). De las figuras de polos correspondientes a los segmentos 5 y 7 (región del ecuador), se deduce que los cristalitas están orientados preferentemente con el eje c , perpendicular a la superficie externa. Por el contrario, de los diagramas correspondientes al segmento 1 y 13 (región del polo norte y polo sur), se deduce que los cristalitas se orientan con las caras (104), paralelas a la superficie externa.

Hasta ahora hemos hecho un estudio descriptivo, de la variación de la textura con la curvatura de la cáscara, para el caso del águila imperial. En este estudio comparábamos la información de la distribución de orientaciones de los cristalitas dentro de la cáscara, obtenida mediante microscopía óptica y diagramas de texturas.



Sin embargo, es más adecuado utilizar el índice τ de texturas, para analizar cuantitativamente, la dependencia del grado de orientación preferencial con la curvatura de la cáscara. De esta manera, podremos ver la tendencia y comparar resultados obtenidos para otras muestras.

En la **Figura 4.20**, se muestra como varía la orientación preferencial de los cristalitas con la curvatura, en cáscaras de huevo de diferentes aves (flamenco, águila imperial y avestruz). Para ello, se representa en un mismo gráfico polar: la variación del índice τ de texturas y del radio de curvatura, en las diferentes regiones de la cáscara (de polo norte a polo sur). En la misma figura, se representa el contorno y espesor total de la cáscara.

Figura 4.20. Variación del índice τ de texturas en función de la curvatura, para diferentes cáscaras de huevo: a) Flamenco b) Águila imperial, águila imperial (muestra 3096A) y c) Avestruz. Unidades arbitrarias de medida

Se observa que el radio de curvatura, del contorno de la

cáscara, disminuye desde la zona del ecuador a las zonas de los polos, siendo mínimo en el polo norte, parte más afilada y de mayor curvatura del huevo. La misma tendencia se observa para el valor del índice τ de texturas, siendo su valor mayor en las zonas más planas (ecuador), de menor curvatura, que en las zonas más afiladas (polo norte), de mayor curvatura, donde el valor de τ es mínimo. Esta dependencia, del grado de texturación con la curvatura es más clara, para el caso de las cáscaras de huevo de flamenco y águila, en las que la curvatura varía notablemente, en las diferentes regiones de la cáscara. Por el contrario, en el caso de la cáscara de huevo de Avestruz, que es más esférica, la variación del índice τ de texturas, de unas zonas a otras de la cáscara, es mínima.

En definitiva, de este estudio se deduce que hay una correlación positiva entre el índice τ de texturas (que es una medida del grado de orientación preferencial) y el radio de curvatura de la cáscara (medida de la curvatura). Cuanto mayor es la curvatura menor es el grado de orientación de los cristalitos que forman la cáscara. Estos resultados, nos sugieren la importancia de la geometría del sistema, en el desarrollo de la textura y confirman que un proceso selección geométrica de la orientaciones de los cristalitos, del tipo crecimiento competitivo (ver **capítulo 3**), es un factor importante en el desarrollo de la textura.

4.4.5 Resistencia a la rotura. Efecto de la edad de las gallinas.

Con objeto de analizar la influencia de la edad de las gallinas en las propiedades de la cáscara (resistencia a la rotura, textura y morfología de los cristalitos), realizamos un estudio comparativo de cáscaras de huevo, puestos por gallinas viejas y jóvenes. Asimismo estudiamos la posible relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas.

Para el caso de huevos puestos por gallinas viejas francesas (29 muestras, primer grupo), el valor de la resistencia a la rotura varía de 0.350 Kg a 2.300 Kg, con valor medio de 1.040 Kg. Para el caso de huevos puestos por gallinas jóvenes (25 muestras, segundo grupo), el valor medido de la resistencia a la rotura varía de 1.250

Kg a 3.250 Kg, con valor medio de 2.170 Kg. Los valores medidos reflejan una notable diferencia entre las cáscaras de huevo de gallinas jóvenes y viejas, siendo las primeras, aproximadamente, el doble de resistentes, que las segundas. Por otra parte, el valor de la resistencia a la rotura de la cáscara más débil, del primer grupo, es 10 veces menor que la más resistente del segundo. Sin embargo, la diferencia de espesor es de solo de unas 45 μm , correspondiente a un 11 %, del espesor de la capa de la empalizada.

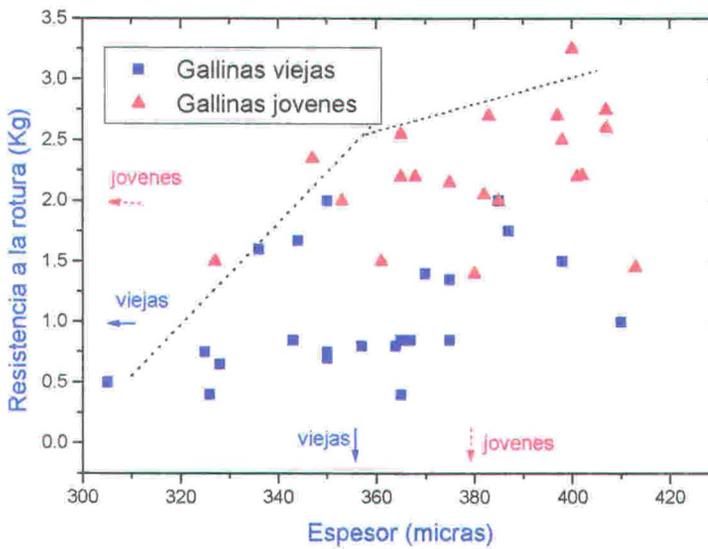


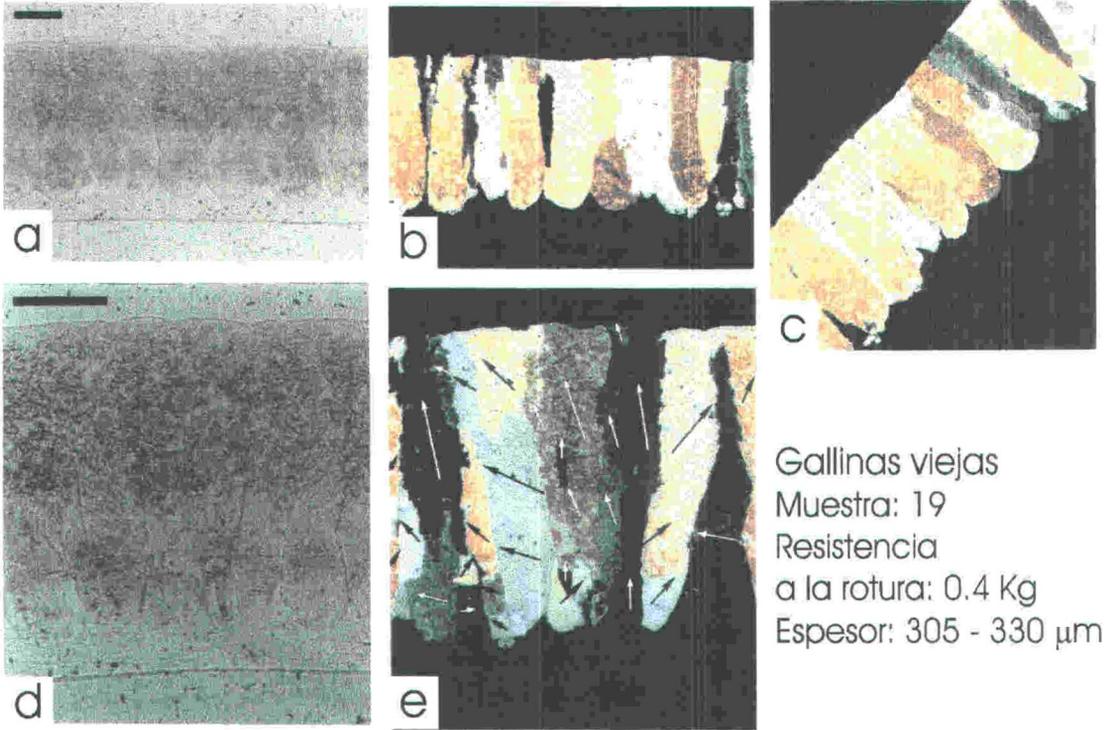
Figura 4.21. Variación de la resistencia a la rotura de la cáscara en función del espesor de la cáscara de huevo, para el caso de huevos puestos por gallinas viejas y jóvenes. Las flechas indican los valores medios de la resistencia y espesor para cada caso.

Al analizar la variación de la resistencia a la rotura con el espesor de la cáscara, se observa que en general, ésta aumenta con el espesor, aunque esta relación no siempre se cumple. En el caso de las gallinas jóvenes hay una dureza máxima asociada a un espesor dado, ver **figura 4.21**.

En un intento para poder analizar y explicar las causas de esta gran diferencia entre los valores medidos de la resistencia a la rotura, seleccionamos 4 muestras de cada grupo de las que se hicieron laminas delgadas, para el análisis comparativo de la microestructura y la textura mediante microscopía óptica. Por otra parte se analizó la

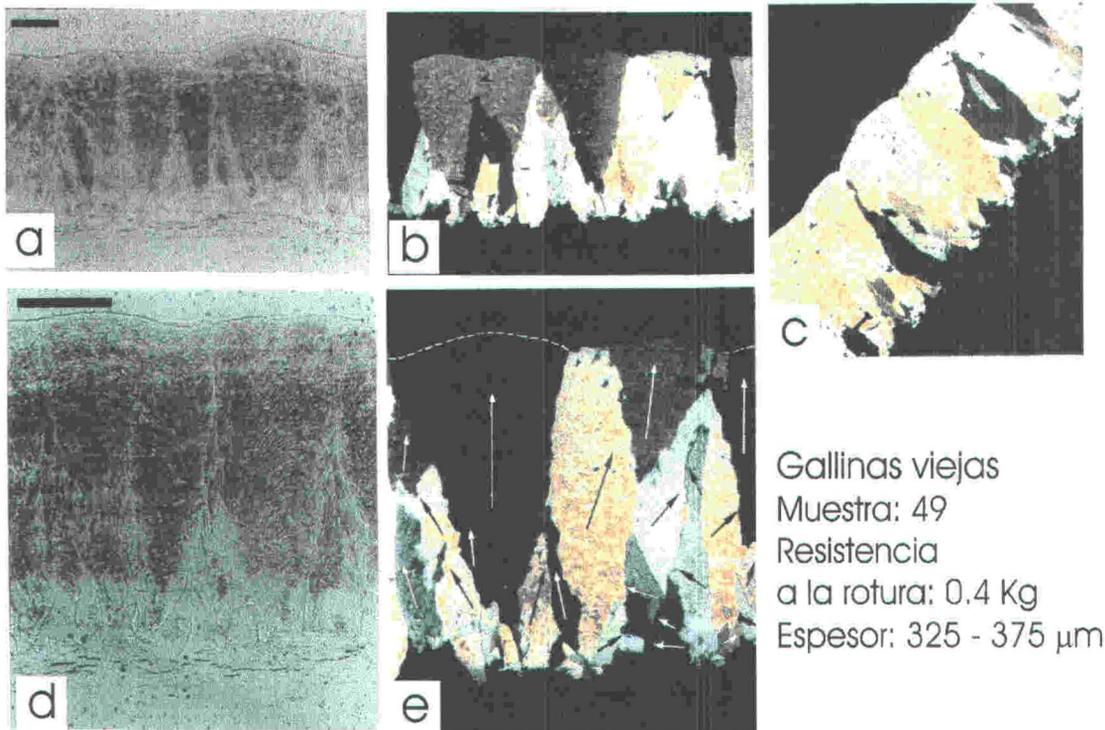
En las **figuras 4.22 a 4.25**, se intenta resumir las características de la microestructura y textura de las diferentes muestras, analizadas en detalle por microscopía óptica. Cada figura incluye tres vistas de las laminas delgadas. a) vista con luz plana, b) con polarizadores cruzados, y c) misma vista que b) pero con la muestra rotada 45° , con respecto a la orientación *N-S* y *W-E* de las direcciones del polarizador y analizador; d) y e) fotografías tomadas a una magnificación de 225 x (barra de escala de 100 μm).

En general, no hay diferencias claras entre la morfología de cáscaras mecánicamente resistentes y la de débiles, aunque en las más resistentes, el tamaño de las unidades cristalinas es menor. La razón alto / ancho de los cristales de calcita varía típicamente de 5 a 3. A lo que se refiere al tipo de fabrica, la muestra 49 difiere notablemente de la norma (**figura 4.23**). En esta muestra, hay un espaciado irregular de las columnas. Los cristales tienen forma de cono que terminan con una superficie externa convexa. Obstruyen el crecimiento de los demás y de otras unidades estructurales de la cáscara. Estos cristales con forma de cono se orientan por regla general con el eje *c*, perpendicular a la superficie externa de la cáscara.



Gallinas viejas
 Muestra: 19
 Resistencia
 a la rotura: 0.4 Kg
 Espesor: 305 - 330 μm

Figura 4.22. Corte transversal de la cáscara de huevo de una gallina vieja (muestra 19). La morfología y textura de la muestra ha sido analizada en detalle por microscopía óptica. Cada figura incluye tres vistas de las laminas delgadas. a) vista con luz plana ($//N$), b) con polarizadores cruzados ($\times N$), y c) misma vista que b) pero con la muestra rotada 45° con respecto a la orientación N-S y W-E de las direcciones del Polarizador y Analizador, respectivamente; d) y e) fotografías tomadas a una magnificación de 225 x (barra de escala de 100 μm). La flechas indican la orientación del eje c .



Gallinas viejas
 Muestra: 49
 Resistencia
 a la rotura: 0.4 Kg
 Espesor: 325 - 375 μm

Figura 4.23. Corte transversal de la cáscara de huevo de una gallina vieja (muestra 49). La morfología y textura de la muestra ha sido analizada en detalle por microscopía óptica. Cada figura incluye tres vistas de las laminas delgadas. a) vista con luz plana, b) con polarizadores cruzados, y c) misma vista que b) pero con la muestra rotada 45° con respecto a la orientación N-S y W-E de las direcciones del Polarizador y Analizador, respectivamente; d) y e) fotografías tomadas a una magnificación de 225 x (barra de escala de 100 μm). La flechas indican la orientación del eje c .

En general, al determinar la orientación del eje c , ópticamente, se observa que conforme aumenta el espesor hay un desarrollo de una orientación preferente. El número de cristales con una orientación no favorable se reduce notablemente en el primer tercio inferior del espesor de la cáscara (crecimiento competitivo).

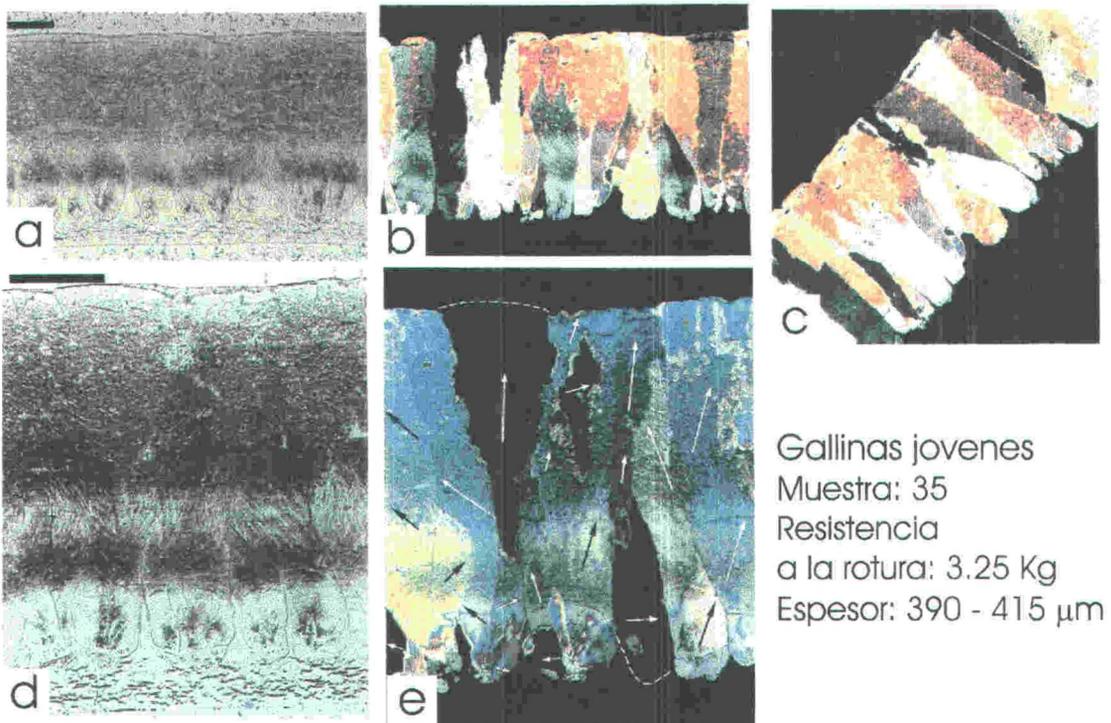


Figura 4.24. Corte transversal de la cáscara de huevo de una gallina joven (muestra 35). La morfología y textura de la muestra ha sido analizada en detalle por microscopía óptica. Cada figura incluye tres vistas de las laminas delgadas. a) vista con luz plana, b) con polarizadores cruzados, y c) misma vista que b) pero con la muestra rotada 45° con respecto a la orientación N-S y W-E de las direcciones del Polarizador y Analizador, respectivamente; d) y e) fotografías tomadas a una magnificación de 225 x (barra de escala de 100 μm). La flechas indican la orientación del eje c .

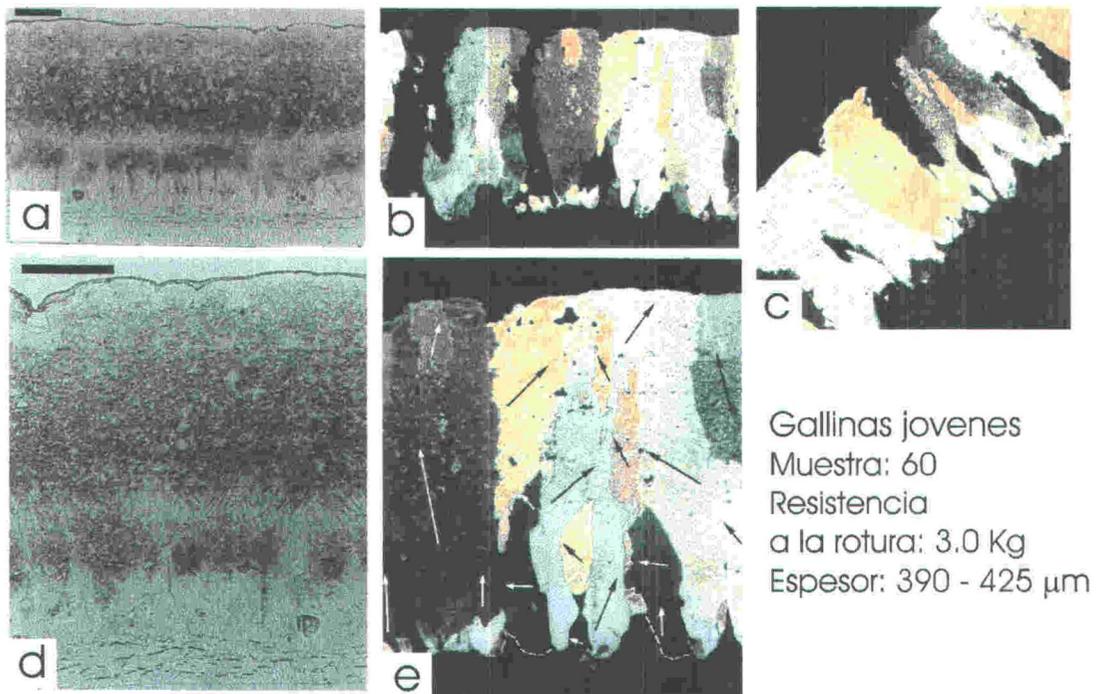


Figura 4.25. Corte transversal de la cáscara de huevo de una gallina joven (muestra 60). La morfología y textura de la muestra ha sido analizada en detalle por microscopía óptica. Cada figura incluye tres vistas de las laminas delgadas. a) vista con luz plana, b) con polarizadores cruzados, y c) misma vista que b) pero con la muestra rotada 45° con respecto a la orientación N-S y W-E de las direcciones del Polarizador y Analizador, respectivamente; d) y e) fotografías tomadas a una magnificación de 225 x (barra de escala de $100\ \mu\text{m}$). La flechas indican la orientación del eje c .

En la **figura 4.26**, se muestra la distribución de orientaciones de los polos 006, de cáscaras de gallinas jóvenes y viejas. En el caso de gallinas jóvenes (**figura 4.26 a**), se observa una orientación preferencial de las muestras según (001). No hay gran variación en cuanto al grado de orientación preferencial en este caso. Por el contrario, en el caso de las gallinas viejas (**figura 4.26 b**), se observan dos orientaciones preferenciales, según (006) y según (104). Además, en estas muestras, se observa una mayor variabilidad en cuanto al grado de orientación, habiendo muestras poco texturadas y otras muy texturadas, aunque en menor proporción.

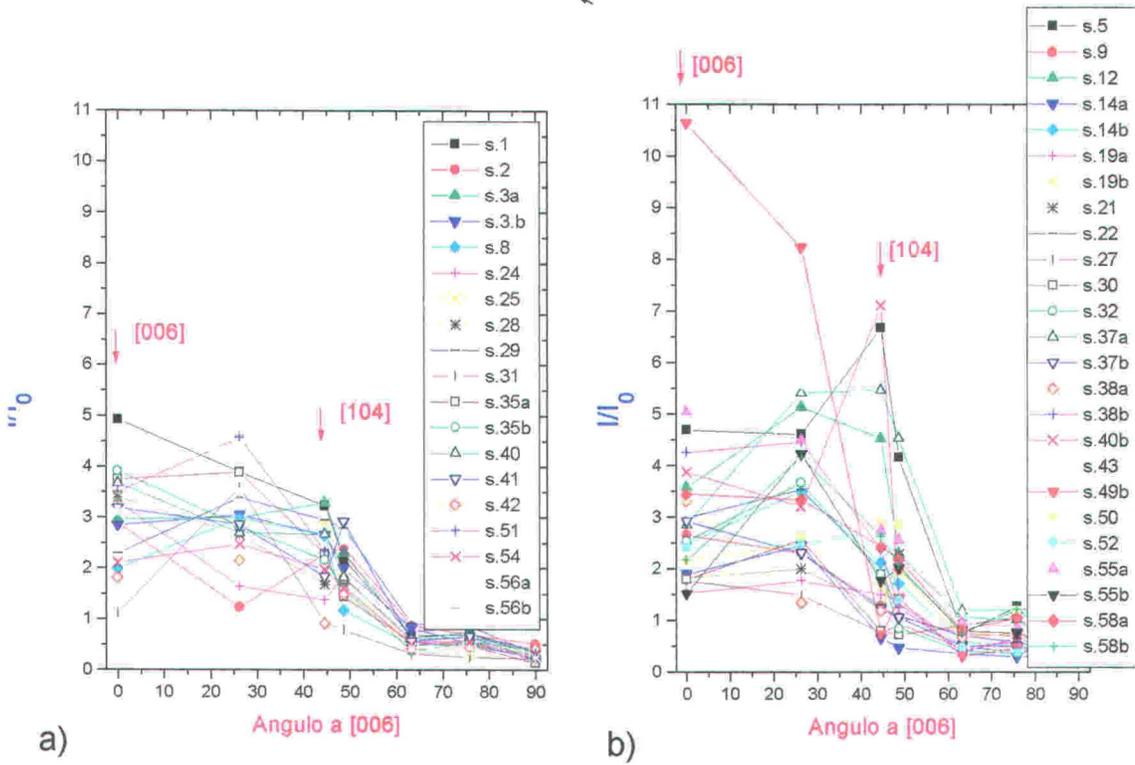


Figura 4.26. Distribución de los polos 006 para el caso de cáscaras de huevos puestos por gallinas: a) jóvenes, y b) viejas. Se observa una gran variabilidad, tanto en la orientación preferencial como en el grado de texturación, en el caso de las gallinas viejas frente a la homogeneidad de las jóvenes.

En definitiva, en las muestras de gallinas viejas (menos resistentes), se observa una mayor variabilidad, tanto en la morfología como en la textura, que en las muestras de gallinas jóvenes (mas resistentes).

4.5 Discusión

a) Crecimiento y desarrollo de la textura

En un proceso geológico, los agregados cristalinos de calcita se desarrollan con fabricas columnares, a partir de unos núcleos con orientación aleatoria. En estas fábricas se pueden distinguir tres etapas de desarrollo: 1) crecimiento aislado, 2) crecimiento competitivo, y 3) crecimiento paralelo^{9, 10}. Para el desarrollo de la textura final, resultante del crecimiento, la etapa critica es la de crecimiento competitivo (**ver capítulo 3**), en la que se seleccionan la orientaciones de los cristales, resultando una orientación preferencial de éstos. Los cristales se orientan con sus direcciones de

crecimiento más rápidas perpendiculares al sustrato. Dependiendo del habito de los cristalitas de calcita, esta segunda etapa de crecimiento será más duradera o menos.

A lo largo del crecimiento de la cáscara, la morfología y la textura cristalográfica evolucionan. En general para el caso de las aves estudiadas, la orientación de los cristales, que forman la cáscara, cambia, desde una orientación casi aleatoria de éstos, en las primeras etapas de crecimiento, hasta una orientación preferencial del eje c (textura de tipo fibroso [00.1]) perpendicular a la superficie de la cáscara, en las etapas posteriores de crecimiento. El número de cristales con una orientación no favorable se reduce notablemente, en las primeras etapas de crecimiento, parte inferior del espesor de la cáscara. Esta evolución varía dependiendo del tipo de cáscara. Asimismo, la morfología de los cristales cambia, durante el proceso de crecimiento.

Este proceso de selección varía de un tipo de cáscara a otro. Para el caso de la cáscara de avestruz y de ñandu, el proceso de selección de orientaciones es muy rápido y solo ocurre en la parte inferior de la cáscara. En la etapas posteriores de crecimiento, los cristales se desarrollan sin interferir unos con otros (crecimiento paralelo). Por el contrario, para el caso de cáscara de huevo de flamenco, águila y gallina, la selección de la orientaciones es más lenta y ocurre en todo el espesor.

En los casos estudiados, en las etapas iniciales de crecimiento, donde ocurre la selección mayor, la dependencia del índice τ de texturas con el espesor es lineal, típico de un proceso de selección geométrica de las orientaciones de los cristales (crecimiento competitivo, ver **capítulo 3**).

Por otra parte, Sharp et al.^{11, 12, 13}, que estudian como varía la orientación de los cristalitas, durante el crecimiento de la cáscara, para diferentes especies de *ratites* y observan un cambio en la tendencia de la evolución de la orientación, asociado a la deposición de materia orgánica (cambio de pigmentación). Aunque asumen que la material orgánica no es la que determina este cambio.

Durante el periodo en el que el huevo permanece en el útero hasta que es expulsado, se produce la calcificación de la cáscara. En el proceso de formación de ésta, la composición del fluido uterino cambia secuencialmente ³. Debido a esto, la composición de la matriz orgánica (depositada en la parte mineral de la cascara) varia en las diferentes partes de la cascara

Yves et al.¹⁴ y otros autores ¹⁵, demuestran en experimentos *in vitro*, que la precipitación de carbonato cálcico, se promueve o inhibe en presencia de la matriz orgánica, extraída de diferentes parte de la cáscara. Asimismo, la morfología de los cristales de calcita cambia. Addabi et al.^{16, 17} demuestran la implicación de proteínas con carácter ácido, en la regulación de la morfología y el tamaño de los cristalitas de calcita. El mecanismo propuesto consiste, en el reconocimiento molecular, mediante la interacción específica de la parte ácida de la proteína con calcio de determinadas caras del cristal. De este modo, se inhibe el crecimiento de estas caras y la morfología de los cristales cambia.

Nuestros resultados demuestran, una correlación entre los cambios en la morfología y la tendencia de la evolución de la orientación preferencial de los cristalitas, que componen la cáscara. Estos cambios en la morfología, y la textura, coinciden con el deposito de materia orgánica y sugieren que el mecanismo responsable, de la selección de las orientaciones de los cristales, no es puramente geométrico (crecimiento competitivo, ver **capítulo 3**), sino que hay otros mecanismos más sofisticados, asociados a la interacción entre matriz orgánica y la parte mineral de la cáscara, que controlan la morfología de los cristales. Esta interacción induce un cambio en la velocidad de crecimiento de las caras, se modifica la morfología de los cristalitas y esto hace que la selección varíe, como se observa al analizar la evolución modulada del índice de texturas. Para el caso de flamenco y de ñandu, la evolución de la orientación preferencial de los cristales, está claramente modulada, por este tipo de interacción.

En definitiva, nuestros resultados confirman, que hay una interacción, entre la matriz orgánica y los cristales. Esta interacción produce la inhibición del crecimiento

de determinadas caras, por lo que la morfología de los cristales cambia. Esto, modifica el proceso de selección de orientaciones y por tanto la evolución de la textura cambia.

Este tipo de interacción entre matriz orgánica y parte mineral, es común, en los procesos de mineralización y crecimiento de cristales en organismos vivos, que difieren de los procesos geológicos, en que, en aquellos hay un control genético, mediante una matriz orgánica. Los organismos crean la matriz orgánica, sobre la que se produce la nucleación y el crecimiento, asimismo controlan, la cinética y la dirección del crecimiento, mediante vectores biológicos, generalmente macromoléculas ¹⁸.

b) Efecto de la curvatura.

Se ha descrito, que el grado de orientación de las muestras de cáscara de huevo, varía, en las diferentes zonas de la cáscara ^{19, 20}. El grado de orientación preferencial es, siempre mayor, en las zonas planas de la cáscara, de menor curvatura, y menor, en las de mayor curvatura (zonas de los polos). Estas observaciones, concuerdan, con los resultados obtenidos, con nuestro modelo de crecimiento competitivo de una lamina policristalina, (ver **capítulo 3**) en el que se demostraba, que la orientación preferencial, era mayor, en una lamina crecida sobre un substrato plano, que la de una lamina crecida sobre un substrato convexo, en el que se observa, una arquitectura columnar abierta similar a la de una drusa. Por otra parte, la dependencia del tamaño de grano, con la forma del sustrato, ha sido descrita, para el caso de películas policristalinas de diamante, crecidas sobre substratos de diferentes geometrías ²¹. Como cabría esperar, se observa, que el tamaño de los cristalitos de laminas crecidas sobre substratos convexos, es mayor, que sobre un substrato cóncavo. Estas observaciones, concuerdan con los resultados obtenidos, mediante microscopía óptica, de muestras tomadas de regiones de la cáscara con diferente curvatura. Se observa, que el tamaño de las unidades de crecimiento, es mayor, en las regiones de mayor curvatura, donde el espacio disponible para el crecimiento de los cristalitos es mayor. Este mismo tipo de dependencia, se obtiene con nuestro modelo de crecimiento de una lamina policristalina descrito en el **capítulo 3**.

El efecto de la curvatura, se puede explicar, por el cambio en el espacio disponible que tienen los cristales para crecer. Una menor curvatura, restringe el espacio disponible, de manera, que los cristalitos no se desarrollan libremente, la competencia es mayor y por tanto la selección de las orientaciones es más rápida. Por el contrario, una mayor curvatura hace, que los cristalitos dispongan de más espacio libre para crecer, la competencia es menor y la selección de las orientaciones de los cristalitos es más lenta. Así, en las zonas de los polos, de mayor curvatura, donde no ha habido tanta competencia, se observa todavía la orientación (104), mientras que en la zona del ecuador, de menor curvatura, los cristalitos están orientados preferentemente según (006). Puesto que, al disminuir la curvatura, la selección de las orientaciones aumenta, el grado de orientación de las muestras aumenta, desde las zonas de mayor curvatura (polos) a las de menor curvatura (ecuador). La evolución de la orientación de los cristales, desde las regiones de mayor curvatura, a las de menor, es similar, a la evolución de las orientaciones de los cristalitos, resultante del crecimiento de la cáscara. Al aumentar el espesor de la cáscara, durante su crecimiento, la orientación de los cristalitos cambia de (104) a (006), como se observa en las **figura 4.10**.

c) Resistencia a la rotura. Efecto de la edad de las gallinas.

El espesor de la cáscara, y en particular, el espesor de la empalizada, generalmente, se considera el principal factor, pero obviamente, no el único, que determina la resistencia de la rotura de la cáscara ²². Por ejemplo, Dhanoa et al. ²³ observan que las propiedades mecánicas de la cáscara varían con la edad de las gallinas.

La correlación positiva de la resistencia, con el espesor, es más clara en el caso de las gallinas jóvenes, que en el de las viejas. Ni la pequeña variación del espesor, ni la correlación de éste con la resistencia a la rotura de la cáscara, que no siempre se da (gallinas viejas), permite explicar por sí solo, las grandes diferencias entre los valores medidos para la resistencia. más aún, se observa que hay un valor de la resistencia

límite para un espesor dado, ver **figura 4.21**. En nuestra opinión, este valor máximo de la resistencia, correspondería a una cáscara con las condiciones óptimas, más próximas al caso de las gallinas jóvenes. Asimismo para el caso de las gallinas viejas, se observa, que hay una mayor variabilidad en la resistencia y que los valores de ésta, no se correlacionan con los valores del espesor. Esta diferencia de los valores de la resistencia, respecto a los esperados para un espesor dado, podría deberse, a otros factores que determinan la resistencia, tales como, a una falta de organización de la estructura de la cáscara, propia de un fallo en el control de formación de ésta.

Para explicar estas diferencias tan sorprendentes, deben de considerarse otros factores. La morfología y tamaño de los cristalitas de calcita que componen la cáscara, así como, su disposición y orientación espacial, textura cristalográfica, que deben determinar las propiedades mecánicas de la cáscara.

La menor resistencia mecánica de las cáscaras de huevos puestos por gallinas viejas, se debe probablemente, a una combinación de los siguientes factores: :

1. *menor espesor:*

Así como durante el proceso de envejecimiento de los huesos, una de las razones a las que se atribuye la pérdida de resistencia mecánica y funcionalidad de éstos, es el aumento del tamaño de los cristalitas que forman la parte mineral (apatito) del tejido óseo.²⁴ Este aumento de la cristalinidad de la parte mineral del hueso dificulta su crecimiento y el intercambio de elementos (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ...) que almacena. De igual modo, el envejecimiento de la gallina, llevaría asociado, una pérdida de capacidad de aporte de calcio de los huesos (fuente principal de suministro de calcio), que daría lugar, a la formación de una cáscara de menor espesor y por tanto menor resistencia mecánica.

2. *tamaño y orientación de los cristalitas:*

Entwistle et al.²⁵, estudiando la resistencia a la rotura de la cáscara de huevo de gallina, comprobaron, que la parte interna, es más resistente que la parte externa, en un

34 %. En nuestra opinión, las diferencias en la microestructura, hacen que la resistencia difiera en ambas caras. La cara externa, está formada por cristales grandes, con una orientación preferencial según (001). En cambio, la cara interna de la cáscara, está formada por cristales de menor tamaño y con una orientación aleatoria.

En el caso de las gallinas viejas, se observa, un mayor tamaño de grano (comparar **figuras 4.22 y 4.24**) y en algunos casos, un mayor de orientación (ver **figura 4.26**), que podrían ser responsables, de la menor resistencia mecánica de las cáscaras de la que cabría esperar, para su espesor. Un buen ejemplo es, el caso de la muestra 49 (ver **figura 4.23**), donde el tamaño y forma de los cristalitos o unidades morfológicas es mayor de lo normal. La forma cónica de éstos, que termina en una superficie convexa, es bastante anómala y debe disminuir la resistencia de la cáscara, y facilitar su ruptura por presión externa. Asimismo, en esta muestra, la orientación de los cristales es elevada.

En materiales cerámicos se consigue una mayor resistencia mecánica cuando son amorfos o de tamaño de grano pequeño, nanocristalinos. Un menor tamaño de grano obviamente aumenta la cohesión del material y al mismo tiempo disminuye la porosidad. En el caso de la cáscara de huevo, un mayor tamaño de grano conllevaría una disminución de la cohesión, y compacidad, y por tanto una disminución de la resistencia mecánica de la cáscara. Por otra parte, una elevada texturación aumenta la fragilidad e influye negativamente en la resistencia de la cáscara.

La existencia de anomalías estructurales en la cáscara reducirá la resistencia mecánica a la rotura. En algunos casos extremos “patológicos”, la ausencia de organización estructural en la región calcificada de la cáscara reducirá en extremo la resistencia de ésta. Otro factor a considerar es la existencia de microporos, como por ejemplo en la parte externa de la cáscara de huevo de águila imperial. La distribución espacial de éstos y el volumen que ocupan, será un factor determinante para la resistencia mecánica. Un incremento de ellos debe claramente afectar negativamente a la resistencia de la cáscara.

3. *falta de control genético:*

La formación de la cáscara de huevo, es un proceso de biomineralización muy complejo, controlado por una matriz orgánica. Esta matriz orgánica, tiene la función, de controlar, la nucleación de la calcita y morfología de los cristalitos^{26, 27}.

Durante el envejecimiento, el organismo debe perder capacidad de control sobre éstos procesos. No produciendo la cantidad necesaria de controles, proteínas, que regulan la formación de la calcita o de sus precursores. El resultado de esto es que hay un deterioro y una pérdida de control biológico, de las condiciones que dan lugar a una determinada estructura. Esta falta de control, se refleja en la variabilidad de las propiedades (resistencia a la rotura, espesor, morfología y textura ...) de las cáscaras de gallinas viejas, frente a las de las jóvenes, que se pueden considerar como muestras controles.

4.6 Bibliografía

-
- ¹ R. G. Board. *Biol. Rev.* **57**, 1 (1982).
- ² J. E. Dennis, S. Xiau, M. Agarwal, D. J. Fink, A. H. Heuer, and A. I. Caplan. *J. Morphology*. **228**, 287 (1996).
- ³ Z. Arad, U. Eylath, M. Ginsburg, and H. Eyal-Giladi. *Am. Physiol. Soc.* **26**, R732 (1989).
- ⁴ L. M. González y F. Hiraldo. *Enviromm. Pollut.* **51**, 241 (1987).
- ⁵ F. Lippmann. *Sedimentary Carbonate Minerals*. (Springer-Verlag, Berlin, 1973) p. 6.
- ⁶ C. Klein and C. S. Hurlbut. *Manual of Mineralogy*. (John Wiley & Sons, New Jersey, 1993) p. 105.
- ⁷ I. Sunagawa. *Morphology of Crystals*. (Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 1987) p. 407.
- ⁸ J. M. García Ruiz, A. Rodríguez Navarro, O. Kalin, M. L. Novella. Informe Final del Proyecto de Investigación: “*Estudio de las Propiedades Estructurales de los Cascarones de Huevo de Aquila Adalberti*”. (sin publicar, 1996).
- ⁹ J. A. D. Dickson. *J. Sediment. Petrolo.* **63**, 1 (1993).
- ¹⁰ D. P. Grigoriev. *Ontogeny of Minerals*. (IPST, Jerusalem, 1965) p. 190.
- ¹¹ H. Silyn-Robert and R. M. Sharp. *Proc. R. Soc. Lond. B* **227**, 303 (1985).
- ¹² H. Silyn-Robert and R. M. Sharp. *J. Zool. Lond. A* **205**, 39 (1985).
- ¹³ H. Silyn-Robert and R. M. Sharp. *Proc. R. Soc. Lond. B* **235**, 347 (1989).
- ¹⁴ J. Gautron, H. Pain, S. Solomon, Y. Nys. *Brit. Poultry Sci.* **37**, 853 (1996).
- ¹⁵ D. E. Carrino, J. E. Dennis, T. Wu, J. L. Arias, M. S. Fernandez, J. P. Rodriguez, D. Fink, A. H. Heuer, and A. L. Caplan. *Conn. Tissue Res.* **35**, 325 (1996).
- ¹⁶ L. Addabi, G. Moradian, E. Shay, N. Maroudas, and S. Weiner. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84**, 2723 (1987).
- ¹⁷ J. Aizenberg, S. Albeck, S. Weiner, and L. Addabi. *J. Crystal Growth*. **142**, 156 (1994).
- ¹⁸ H. A. Lowenstam. *Science* **211**, 1126 (1981).
- ¹⁹ R. M. Sharp, and H. Silyn-Roberts. *Biophys. J.* **46**, 175 (1984).

-
- ²⁰ J.M. Garcia-Ruiz, A. Rodriguez Navarro, O. Kalin. *Mater. Sci. & Enginee. C* **3**, 95 (1995).
- ²¹ V. J. Travaairoldi, E.J. Corat, A.F. Pena, N.F. Leite, V. Baranauskas, M.C. Salvadori. *Diamond Relat. Mater.* **4**, 1255 (1995).
- ²² S. G. Tullet. *Egg Quality. Current Problems and Recent Advances*. (Butterworths, London, 1987) p. 132
- ²³ P. S. Dhanoa, V. M. Puri, R. C. Anantheswaran. *Transactions of the ASAE*. **39** (3), 999 (1996).
- ²⁴ M. Vallet-Regí. *Anales de Química*. **93** (1), S6 (1997).
- ²⁵ K. M. Entwistle, H. Silyn-Roberts and S. O. Abuodha. *Proc. R. Soc. Lond.* **B 262**, 169 (1995).
- ²⁶ D. J. Fink, A. J. Caplan, A. H. Heuer. *MRS. Bull.* **17** (n° 10), 27 (1992).
- ²⁷ L. Addadi and S. Weiner. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **38**, 4110 (1985).

5. Control de la morfología y textura. Caso estudiado: películas delgadas policristalinas de AlN.

A lo largo de este capítulo, se describen diferentes mecanismos, que intervienen en el desarrollo de una determinada orientación cristalográfica, en las películas delgadas de AlN, así como diferentes métodos, para controlar la orientación y morfología de estas películas policristalinas. Estas películas, se prepararon sobre sustratos de vidrio, usando un sistema de vacío “RF sputtering” de tipo diodo. El control de las propiedades (morfología, textura cristalográfica, etc..) de las películas, se puede conseguir siguiendo diferentes estrategias y una adecuada elección de las condiciones de preparación de estas. Por ejemplo: usando una combinación de colimadores y sustratos inclinados, a diferentes ángulos, se puede conseguir, un mayor grado de orientación preferencial y una orientación completa de las películas, en la que, los cristalitos, tienen alineados sus tres ejes al modo de un monocristal.

5. 1 Introducción

El nitruro de aluminio (AlN), de estructura hexagonal compacta similar a la de la wurzita (**figura 1 b**)), es un material de interés tecnológico para la fabricación de detectores de UV fotónicos ¹ así como de sensores y filtros de ondas acústicas superficiales (surface acoustic wave, SAW), ampliamente utilizados en telecomunicaciones ². Para muchas de las aplicaciones, es necesario, el control de la orientación cristalográfica y de la microtextura ^{2, 3}. Estos dispositivos requieren, para un adecuado funcionamiento, películas monocristalinas, que tienen que ser crecidas epitaxialmente sobre sustratos monocristalinos, que han de tener un tamaño de celdilla adecuado. Desafortunadamente, este requerimiento limita en gran medida la gama de materiales a utilizar, así como el tamaño de estos. Una alternativa es, el uso de películas policristalinas, que tengan un elevado grado de orientación. Recientemente, se citan en la bibliografía, películas delgadas de Nd y YSZ (yttria-stabilized zirconia), depositadas sobre sustratos amorfos, y que presentan diferentes grados de orientación en el plano ^{4, 5}. Durante el crecimiento, estas películas fueron sometidas al bombardeo de un cañón de iones (ion beam assisted deposition, IBAD), mediante el que se inducía, un alineamiento de los cristalitos, en una dirección cristalográfica y se conseguía, una orientación de las películas en el plano. Películas delgadas de YSZ, preparadas por este procedimiento, se utilizan como sustratos, para la deposición de películas de superconductores de alta temperatura, que presentan corrientes críticas de un orden de magnitud mayores, que aquellas que no están orientadas en el plano ^{6, 7, 8}.

Siguiendo la dinámica del capítulo anterior, en éste se describen diferentes mecanismos, que intervienen en el desarrollo de una determinada orientación cristalográfica, en las películas delgadas de AlN así como diferentes métodos, para controlar la orientación y morfología de estas películas policristalinas.

5.2 Estudio cristalográfico del AlN

5.2.1 Estructura cristalina

El AlN cristaliza en el sistema hexagonal, con el grupo espacial $P6_3mc$. Los parámetros de la celdilla son: $a_0 = 3.110 \text{ \AA}$ y $c_0 = 4.980 \text{ \AA}$, y el contenido de la celdilla es $Z=2$. La estructura del AlN es similar a la de la wurzita. En ésta, cada átomo de Al

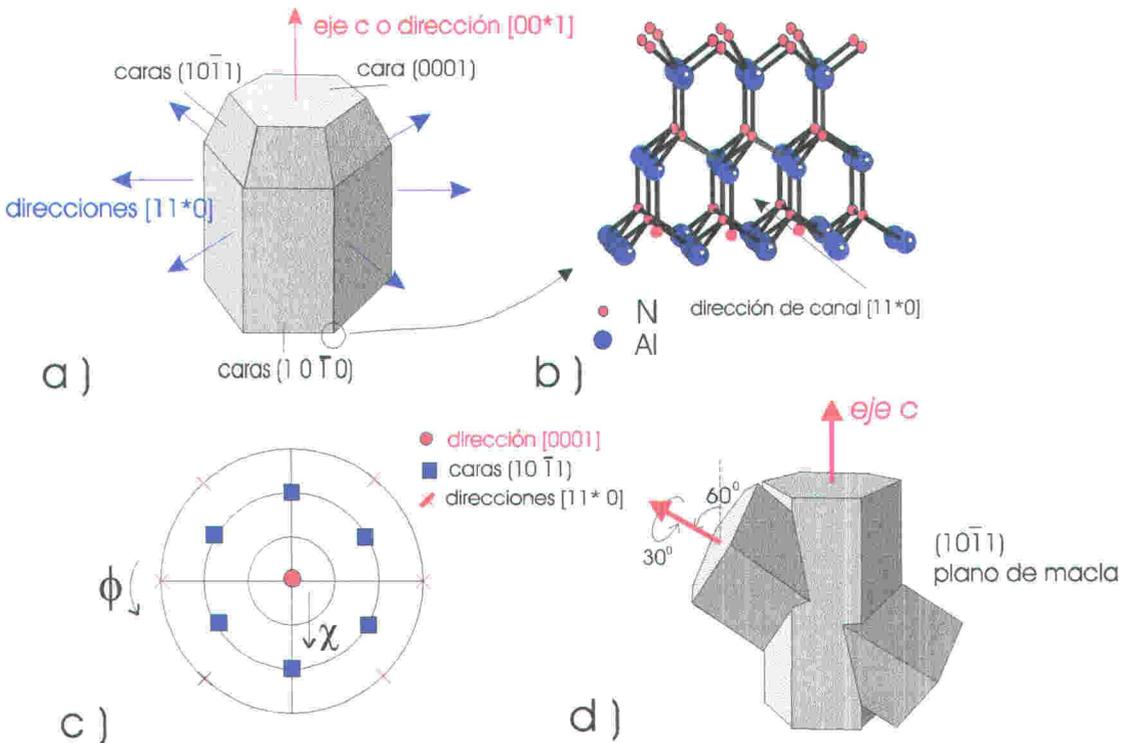


Figura 5.1. a) Algunas direcciones y planos, de un cristal de AlN, que son importantes para la discusión. b) La dirección de canales [11*0] se observa claramente en un modelo de bolas y palitos de la estructura del AlN. c) La distribución de polos de un monocristal de AlN se proyecta en el diagrama. También se representan los ángulos ϕ y χ . d) Macla de cristales de AlN, con plano de composición la cara de pirámide (10 $\bar{1}1$).

está rodeado de cuatro átomos N, y viceversa, formando un tetraedro deformado con tres enlaces Al-N_i ($i=1,2,3$) de distancia 1.885 Å y uno Al-N₀ de 1.917 Å a lo largo de la orientación [0001]. El ángulo que forman N₀-Al-N₁ es de 107.7° y el del N₁-Al-N₂ es de 110.5°. La coordinación del nitrógeno es similar pero el tetraedro es antiparalelo al de Al. La distorsión del tetraedro es debida al carácter de la hibridación sp^3 de estos dos elementos⁹. En la **figura 5.1**, se aprecia que la estructura del AlN está formada, alternativamente, por capas de átomos de N y Al según el eje c , lo que le confiere, un carácter polar (red no centrosimétrica). Según esta dirección, hay un

desplazamiento de cargas, responsable de la piezoelectricidad de este material. El AlN es un compuesto fuertemente covalente e isoelectrónico con el Si y tiene propiedades muy semejantes a éste, siendo un semiconductor aunque de banda ancha (6.2 eV).

5.2.2 Maclas

Los cristales hexagonales presentan tres tipos de macla comunes ¹⁰. El plano de macla puede ser el {0001}, siendo c el eje de macla; o el plano de rombohedro positivo {10-11}, dando maclas de penetración (ver figura 5.1 d) como las que se observan en cristales de calcita y magnesio ¹¹.

5.2.3 Calculo de la energía específica de las caras

La morfología externa que presenta un cristal en equilibrio, es la que minimiza su energía superficial. Hartman ¹² estudió la morfología de cristales polares con la estructura de la Wurzita. El análisis de los PBCs de la estructura considera, que hay las siguientes caras de tipo F, de crecimiento lento: {0001}, {10-11} y {10-10}. Desde el punto de vista estructural, las caras F se pueden dividir en dos grupos:

- a) Caras polares: las formas monoedro {0001} y piramidal {10-11}.
- b) Caras no polares: la forma prismática {10-10}.

a) Teoría de Bravais-Donnay-Harker

Según la teoría de Bravais, las caras más estables y las de mayor importancia morfológica, son las de crecimiento más lento, que corresponden a las que tienen un espaciado mayor o de menor ($1/d_{hkl}$). Esto nos daría, la secuencia de importancia de las caras del AlN que aparece en la tabla 5.1. De acuerdo con Donnay, hay que considerar, la corrección introducida por la presencia de un eje helicoidal 6_3 , que hace que el espaciado entre capas, según la dirección del eje c , se reduzca a la mitad. Hechas estas correcciones, la secuencia de importancia de las caras quedaría como: (100), (001), (101), (102) y (110).

Tabla 5.1

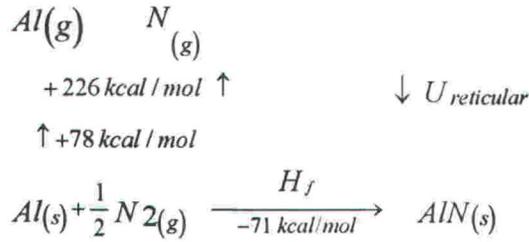
(hkl)	d_{hkl} (Å)	corrección	d (corregido)
(001)	4.99	1/2	2.49
(100)	2.69	1	2.69
(101)	2.37	1	2.37
(102)	1.83	1	1.83
(110)	1.56	1	1.56

b) Modelo de enlaces rotos

Para analizar la importancia de las distintas caras de un cristal, es conveniente, estimar la energía específica de estas caras. Cuando los enlaces cristalinos son covalentes, como en nuestro caso, o de tipo Van der Waals, el modelo de enlaces rotos, da resultados satisfactorios, a la hora de estimar la energía específica de las caras ¹³. Considerando solo la interacción con los primeros vecinos (primera esfera de coordinación), la energía específica de una cara, correspondería a la energía necesaria para romper los enlaces con los primeros vecinos, suponiendo, que no se produce deformación de la superficie. Entonces, la energía de una cara es $\gamma_{hkl} = n^{\circ}$ enlaces a romper / superficie hkl. Es decir, es, la energía necesaria para partir un cristal, según el plano de la cara.

El calculo de la energía del enlace AlN se puede realizar a partir de la energía reticular de la estructura cristalina del AlN. La energía reticular de un cristal es la energía que se desprendería al pasar los elementos aislados, en estado gaseoso Al (g) y N(g), a formar el cristal, AlN(s). Construyendo el siguiente ciclo de Born-Haber ¹⁴ (**diagrama 5.1**) y sabiendo que la entalpía de formación del AlN(s) es de -71 kcal/mol, la de sublimación del Al(s) es de 78 kcal/mol y la entalpía de formación de N(g) es de 226 kcal/mol ¹⁵.

diagrama 5.1



Tenemos que la energía reticular ($U_{\text{reticular}}$), o energía de enlaces por mol, es: - 375 kcal/mol. Este valor se calculó de la siguiente expresión:

$$H_f = U_{\text{reticular}} + H_{\text{dis}}N + H_{\text{vap}}Al \quad [5.1]$$

donde H_f es la entalpía de formación del $AlN_{(s)}$, $H_{\text{dis}} N$ es la entalpía de disociación del nitrógeno y $H_{\text{vap}} Al$ es la entalpía de sublimación del aluminio.

La energía por enlace ($U_{\text{reticular}} / N_A$) de Al-N es de 16.3 eV (la energía del enlace N-N es de 9.8 eV). La energía superficial será igual a la energía de un enlace por la densidad superficial de enlaces. Esta energía se calculo para las distintas caras en cal/m^2 : $62.26 \times \text{densidad enlaces (enlaces/ \AA}^2)$.

Tabla 5.2

cara (hkl)	densidad (enlaces/ \AA^2)	Energía superficial (cal/m ²)	dens. átom. sup. (átomos/ \AA^2)
(0001)	0.239	- 14.87	0.239
(10-11)	0.227	- 14.04	0.227
(10-10)	0.194	- 12.08	0,194
(11-20)	0.149	- 9.29	0.149

Por tanto, de la **tabla 5.2** se deduce, que la secuencia de importancia de las caras, considerando las de menor energía superficial, como las más estables, es la siguiente: (0001), (10-11), (10-10) y (11-20). Por este orden, estas caras, van a tener importancia, en los procesos de crecimiento en los que domina la cinética y en los que se trata de minimizar la energía superficial de los cristalitos. Según estas consideraciones, las caras más compactas, son las de menor energía y la orientación de

las películas cristalinas según estas orientaciones, debe favorecerse, en las primeras etapas de crecimiento.

5.3 Parte Experimental

5.3.1 Sputtering

La técnica de “sputtering”⁽ⁱ⁾ consiste en la vaporización de materiales sólidos, mediante su erosión por el bombardeo de iones positivos, generados a partir de una descarga luminosa o plasma entre la placa del material blanco y el sustrato. Este método, para la fabricación de películas delgadas, ya se utilizaba en 1842, para la elaboración de placas interferométricas ¹⁶. Este proceso se utiliza para la obtención de vapor de un material, que se deposita sobre una superficie recubriéndola. Además de su simplicidad, esta técnica tiene una serie de ventajas: mediante “sputtering” se puede volatilizar cualquier material sólido, la evaporación es estequiométrica y se consigue una deposición muy homogénea sobre grandes superficies. Además, la energía de los iones y partículas, así obtenidas, que bombardean la película es la suficiente para desplazar los átomos de la superficie de la película, sin llegar a dañar el interior de la misma.

Por otra parte, la erosión parcial, y selectiva, por “sputtering” de la superficie de una película (re-sputtering), sirve para modificar su superficie, siendo posible el recubrimiento homogéneo de superficies rugosas, así como la selección de una determinada orientación preferencial cristalográfica. También se utiliza para limpiar el sustrato y eliminar la contaminación.

5.3.1.1 Tasa de sputtering

La tasa de sputtering (*sputtering yield*), es el número de átomos del blanco que son arrancados por ion incidente (ver **Figura 5.2**). La tasa de sputtering varía con el ángulo de incidencia de los iones incidentes, siendo esta dependencia mayor, para

(i) Una traducción adecuada en castellano sería “espurréo”, termino algo mal sonante, pero muy descriptivo y fiel al vocablo inglés.

materiales que tienen una tasa de sputtering pequeña, p. ej. Al, Fe, Mo. La tasa de sputtering aumenta con el ángulo de incidencia de los iones, respecto a la normal del sustrato, presentando un máximo para ángulos entre 60°-80°, aumenta en un factor de 2 o 3 respecto al valor a 0°, y decrece rápidamente para ángulos mayores (ver **Figura 5.3**). Así mismo la estructura cristalina afecta fuertemente la tasa de sputtering: siendo esta baja, cuando el haz de iones incide paralelamente a una dirección con índices de Miller bajos (caras más compactas), (ver **Figura 5.4**) y puede disminuir hasta en un factor de 2 a 5, cuando estas direcciones coinciden con “canales” de la estructura; p. ej. las direcciones [00*1] y [11*0] de la estructura del AlN, (ver **Figura 5.1**)⁴.

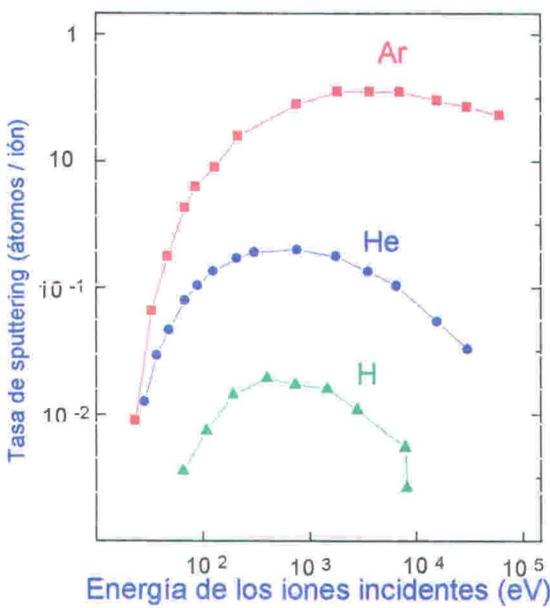


Figura 5.2. Tasa de sputtering de un blanco de Ni en función de la energía de diferentes iones incidentes (D.L. Smith¹⁷).

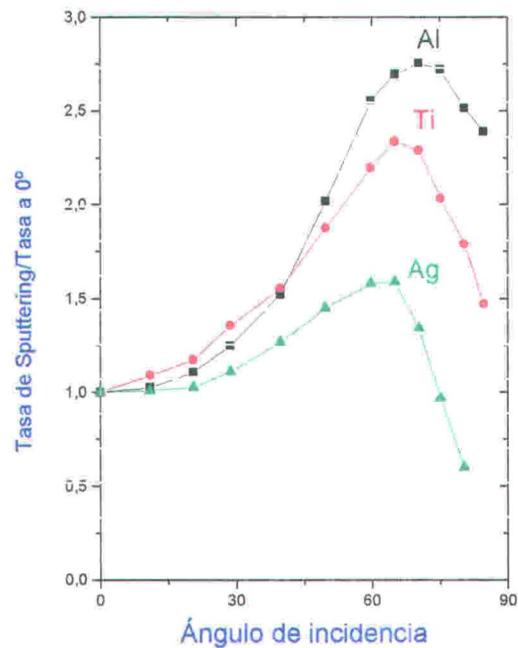


Figura 5.3. Dependencia de la tasa de sputtering con el ángulo de incidencia de un haz de iones de Ar⁺ de 1.05 KeV. Esta dependencia con el ángulo es mayor para metales ligeros, p. ej. Al. (D.L. Smith¹⁸)

Por otra parte, la energía de los átomos arrancados por sputtering es del orden de unos eV (ver **Figura 5.5**). La distribución angular de los átomos arrancados del blanco, responde normalmente a una ley de coseno θ ; sin embargo la dirección de eyección especular, tiende a dominar cuando la energía de los iones decrece¹⁹.

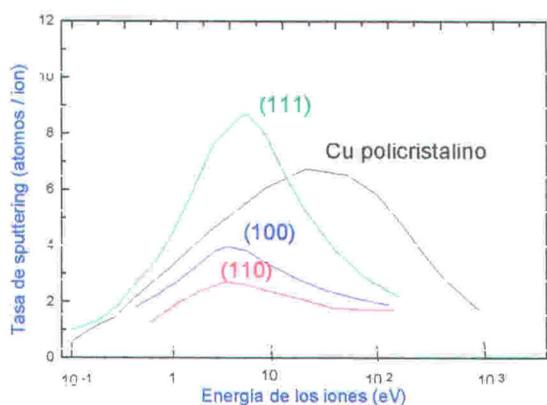


Figura 5.4. Dependencia de la tasa de sputtering con la energía de los iones de Ar⁺, para diferentes planos (110), (100) y (111) del Cu. La tasa de sputtering es mínima para la dirección de canal [110]. (D.L. Smith²⁰)

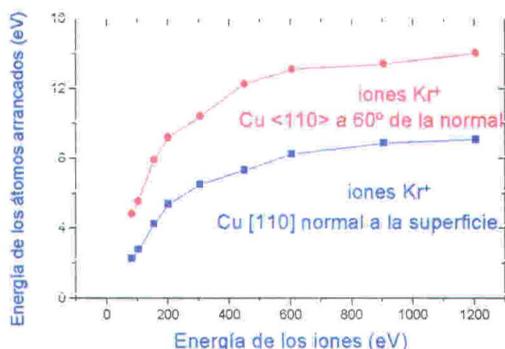


Figura 5.5. Energía media de los átomos arrancados por sputtering. (D.L. Smith¹⁹)

5.3.2 Plasma

Un plasma es, un gas, en el que una parte importante de los átomos, y moléculas, están ionizados y puede considerarse, como el cuarto estado de la materia, después del estado sólido, líquido y gaseoso. El plasma va a desempeñar un papel fundamental en el proceso de deposición de las películas delgadas. De éste, se extraen los iones que bombardean la superficie del blanco (vaporizándolo) y la superficie de la película. El bombardeo de estos iones va a determinar las características de la superficie de la película (morfología, orientación cristalina, etc.). Por otra parte, del plasma se extraen fragmentos neutros de moléculas, ó los radicales libres, que son muy reactivos y forman compuestos a temperatura mucho más baja que la necesaria para activar la reacción térmicamente. Lo expuesto anteriormente, explica la gran variedad de técnicas en las que se utiliza un plasma, para promover un cierto proceso químico o físico.

El plasma interactúa con los materiales, transfiriendo energía no térmica mediante los siguientes procesos:

— aceleración de electrones libres en el campo eléctrico aplicado.

_choques electrones-moléculas del gas; generan iones, electrones y radicales libres o moléculas en un estado excitado.

_difusión de las partículas energéticas fuera del plasma hacia las paredes y el sustrato.

_aceleración de los iones hacia las paredes y la superficie de las película producida por la caída de potencial entre el plasma y estas superficies.

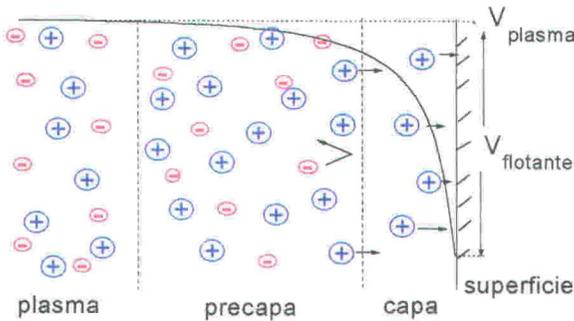


Figura 5.6. Distribución de carga y perfil de caída del voltaje cerca de una superficie en contacto con un plasma.

En el plasma, como los electrones se mueven más rápidos que los iones, se forma una carga superficial negativa en el sustrato u otras superficies en contacto con el plasma (ver **Figura 5.6**)²¹. De esta forma, sobre las superficie del sustrato, si está flotante, se genera un voltaje negativo que es el llamado

potencial de autopolarización (“carga imagen”). Los iones se aceleran hacia las superficies en contacto con el plasma, por la caída de potencial que hay entre los bordes del plasma y las superficies que lo rodean. Esto confiere una energía a los iones, al menos del orden de los 10 eV, que bombardean la superficie de la película con energía suficiente como para activar los procesos en ella, pero no para dañarla. Por otra parte, el flujo de iones que incide sobre la superficie de la película en crecimiento, va a tener, un efecto múltiple sobre las propiedades de las películas, ya que:

_aumenta la movilidad de las unidades de crecimiento en la superficie.

_favorece el crecimiento de algunas caras.

_destruye algunas caras no favorecidas.

Otra gran ventaja de la técnica de sputtering sobre otras métodos de deposición de vapor (*Physical Vapour Deposition*) es, que la energía y flujo de los iones que bombardean la superficie de la película, se puede controlar, este bombardeo es uno de los factores que más influye en las propiedades finales de la película.

La generación del plasma, puede hacerse, suministrando un campo eléctrico a partir de una fuente de voltaje DC (continua) o RF (alterna de radio frecuencia, 13.56 MHz). Cuando usamos una fuente DC, se aplica un potencial negativo (~ 1 kV) al blanco (si fuera positivo haríamos sputtering de las paredes de la cámara, que no del blanco). Si el material que se deposita es aislante (p. ej. AlN) es más adecuado utilizar una fuente de voltaje alterna de alta frecuencia (RF), pues de esta forma se impide que se cargue la superficie y disminuya la velocidad de deposición.

Para producir sputtering, el plasma es normalmente de un gas inerte (Ar). Los iones Ar^+ son extraídos del plasma y acelerados hacia el blanco, por la caída de voltaje entre los dos. Debido a la alta energía (~ 1 keV), estas partículas pueden arrancar varios átomos de la superficie del blanco, que posteriormente se depositan sobre el sustrato, después de difundirse a través del plasma. La presión de trabajo es la suficiente como para mantener el plasma, por “scattering” de electrones. La presión mínima, de trabajo, es del orden de 3 mtorr, para un sistema de tipo diodo, y de 0.3 mtorr, para un sistema de tipo magnetrón (en el que el plasma está confinado por un campo magnético y queda más próximo al blanco, por lo que la eficiencia es mayor). Así mismo, la presión debe ser suficientemente pequeña, como para asegurar el transporte de las partículas y el que no haya colisiones en el gas. Las colisiones en la fase gaseosa van a disminuir la energía de las partículas que bombardean la superficie de la película y van a ensanchar la distribución angular del flujo de partículas, que inciden en la superficie de ésta. Así, controlando la presión y composición del gas, se puede controlar el flujo y la energía de las partículas que bombardean la película, que va a determinar sus propiedades (morfología, orientación cristalina etc.).

5.3.3 Equipo experimental de sputtering.

El equipo de RF sputtering (de tipo diodo) utilizado, consiste en una cámara de vacío, en la que se hallan enfrentados dos electrodos: el blanco (cátodo), con el material a depositar, y un sustrato (ánodo). El sistema está conectado a una bomba de alto vacío, con la que se procede a evacuar la cámara, para evitar cualquier contaminación del proceso, por gases residuales. Posteriormente, se introducen los gases a utilizar, de alta pureza y en la proporción requerida. Entre el blanco y el

sustrato, se establece una diferencia de potencial, que genera la descarga luminosa, o plasma, al ionizarse los gases introducidos en la cámara del dispositivo experimental (ver **Figura 5.9**). El plasma va a desempeñar un papel fundamental en el proceso de deposición de las películas delgadas (activación energética de los procesos en la superficie de la película, medio difusor de partículas neutras e iones).

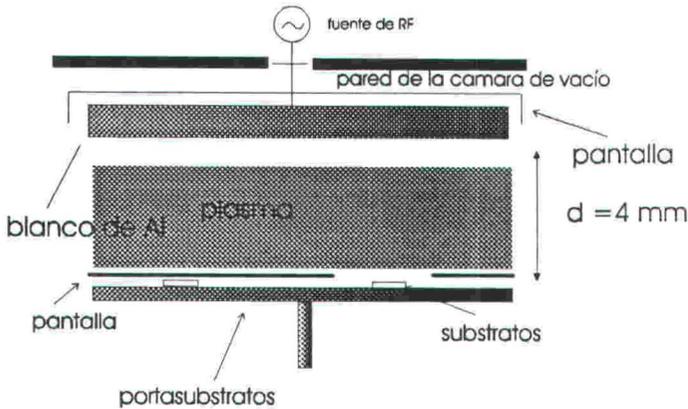


Figura 5.9. Geometría del dispositivo r.f. diode sputtering utilizado para la deposición de las películas de AlN. El plasma de descarga luminosa está localizado entre el blanco de Al y el sustrato.

5.3.4 Procedimiento experimental

Las películas delgadas policristalinas de AlN se depositaron sobre vidrio, usando un equipo ‘RF. (13.56 MHz) diode sputtering’ (**figura 5.9**), en condiciones de baja temperatura del sustrato ($<150^{\circ}\text{C}$)²². Mediante el empleo de una bomba criogénica se alcanzaba una presión de fondo de $2 \cdot 10^{-7}$ torr. El blanco de aluminio, de una pureza del 99.999 %, estaba refrigerado por agua. Se utilizó una mezcla de gases de Ar y N₂. Antes de cada serie de experimentos, se procedió a un limpiar el blanco de Al mediante dos procesos de presputtering, para evitar la contaminación de la capa de óxido que se forma cuando el blanco se expone al aire. Las condiciones generales de deposición se muestran en la **tabla 5.3**.

Para estudiar los procesos relacionados con el bombardeo iónico, se utilizó una sonda electrostática plana²³, montada sobre nuestro sustrato²⁴. Con este dispositivo, se midió el potencial de polarización (Vsb) que se crea en el sustrato, respecto a tierra.

Tabla 5.3

potencia R.F.:	100 - 200 W.
Presión total:	5 - 30 mTorr
Composición del gas:	20 - 100 % N ₂
Presión de fondo:	2 10 ⁻⁷ Torr
Sustrato:	vidrio
Distancia blanco-sustrato	40 mm
Presputtering:	15 y 5 minutos
Tiempo de deposición:	2 horas

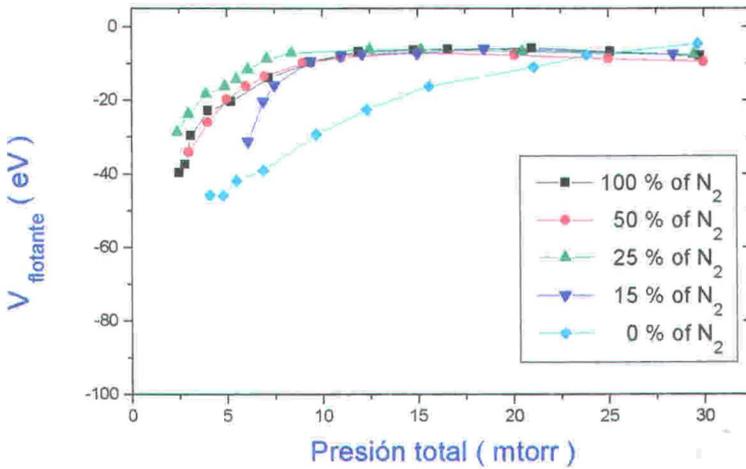
El análisis de la orientación tridimensional de los cristalitas de AlN que forman las películas, se ha realizado, utilizando un difractómetro de cuatro círculos de cristal único, controlado por un programa, diseñado especialmente para efectuar análisis de texturas (para más detalles sobre el análisis de texturas, ver **capítulo 2**). El tamaño del cristallito, fue determinado, usando la formula de Scherrer, a partir del análisis de difractogramas de rayos X. Las velocidades de deposición, se determinaron, midiendo el espesor de las películas con un perfilómetro Tencor. La morfología de las películas de AlN, se observaron, mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), previa metalización de las muestras con oro. La transparencia de las muestras se midió con un espectrometro UV-Visible.

5.4 Resultados

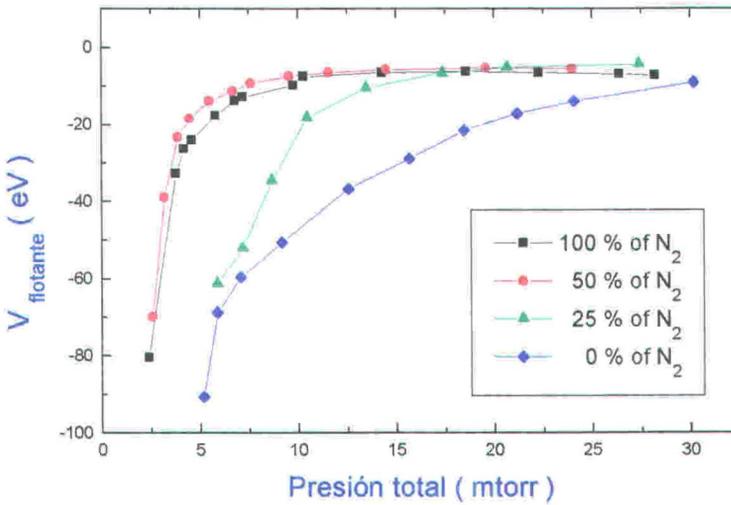
5.4.1 Influencia de las condiciones de deposición (Presión total, % N₂ y potencia de r.f.) en la orientación y morfología) de las películas.

Los iones positivos se aceleran hacia el sustrato con una energía proporcional al potencial flotante del sustrato (V_f), que es la diferencia entre el potencial de autopolarización (V_{sb}), del campo que se crea en la superficie del sustrato, y el potencial del plasma (V_p), (ver **figura 5.6**). Aunque no medimos el potencial del plasma, podemos estimar un valor constante y positivo de unos 10 eV²⁵. Con estas consideraciones, V_f aumenta fuertemente en valor negativo, cuando la presión decrece por debajo de 10 mTorr, mientras que es casi constante, para presiones por encima de 20 mTorr. El valor de V_f varía notablemente con la composición del gas, aunque en

en mayor medida a presiones bajas y a % N_2 bajos (ver **figura 5.10**). V_f también aumenta, en valor negativo, con la potencia de RF., alcanzando valores de unos -50 eV a 100 W y 5 mTorr; y unos -70 eV a 200 W y 5 mTorr.



a)



b)

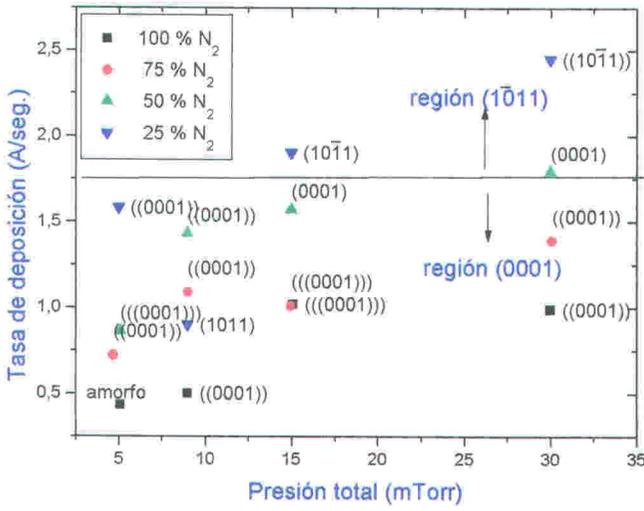
Figura 5.10. Potencial flotante (V_f) a diferentes condiciones de presión y % N_2 . A una potencia de r.f. de: a) 100 W b) 200 W.

En la **figura 5.11**, se muestra la dependencia de la velocidad de deposición (R_d) con la condiciones de deposición, junto con la orientación preferencial asociada a las películas. La tasas de deposición de las películas aumenta con la presión, siendo este aumento más acentuado, para concentraciones bajas de N_2 (mayores

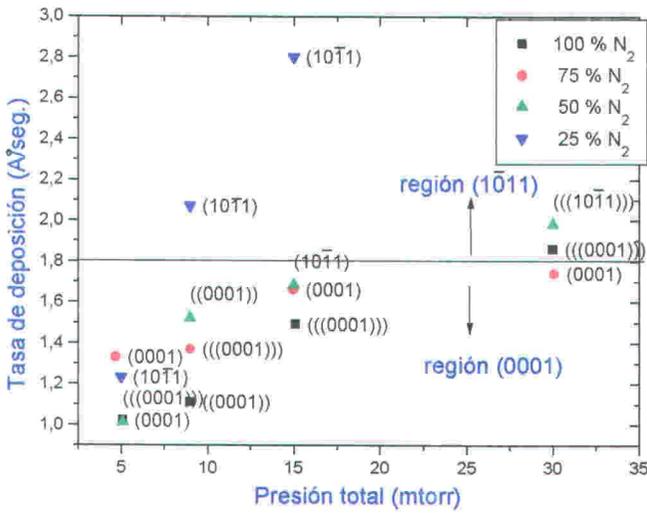
concentraciones de Ar). Sin embargo, solo se aprecia un aumento muy débil con la presión, para concentraciones altas de N₂. La tendencia de aumento de la tasa de deposición, va, desde presiones bajas, y % N₂ alto, a presiones altas y % N₂ bajo. El valor de Rd para AlN varían, en este estudio, en el intervalo de 0.5 a 3.5 Å/seg. (y hasta 7 Å/seg. para películas de Al puro). La orientación preferencial (0001), de las películas, predomina, para condiciones en las que, la tasa de deposición es baja (de aproximadamente <1.8 Å/seg.), mientras que la orientación (10-11), se observa para condiciones en las que, la tasa de deposición es alta (>1.8 A/seg.).

En la **figura 5.12**, se muestra, una secuencia de diagramas de texturas, correspondientes a tres de las muestras depositadas a diferentes condiciones. Para una película depositada a 5 mTorr y 75 % N₂, se observan un máximo central en la figura de polos de la reflexión 0002 y un anillo concéntrico en la figura de polos de la reflexión $10\bar{1}1$, que corresponden a la difracción de cristalitas que tienen sus planos (0001) orientados paralelamente a la superficie del sustrato (**figura 5.12 a**). La separación de 60° entre el máximo central y el anillo, equivale al ángulo que forman las caras (0001) y ($10\bar{1}1$). Estas fabricas indican una textura fibrosa [00*1], perpendicular a la superficie del sustrato. Es decir, la mayoría de los cristalitas, están orientados en una dirección, en este caso la definida por el eje *c* o la dirección [00*1]. En cambio, la figura de polos de la reflexión 0002 de películas crecidas a mayores presiones y menor % N₂, aparece un máximo central y un anillo concéntrico, a 60°, asociados a dos grupos de cristalitas con orientación diferente (**figura 5.12 b y c**). Un primer grupo de cristalitas (que llamamos **población-1**) se orientan con su eje *c* perpendicular al sustrato. Un segundo grupo de cristalitas (**población-2**), tienen orientado su eje *c* inclinados, unos 60° respecto a la normal del sustrato **figura 5.12**).





a)



b)

Figura 5.11. Tasa de deposición a diferentes condiciones de presión y % N₂. a) a una potencia de r.f. de 100 W y b) a una potencia de r.f. de 200 W. Se pueden distinguir dos regiones en las que las películas tienen una orientación cristalográfica diferente. En condiciones en las que la tasa de deposición es baja, las películas tienen una orientación preferencial según (0001) mientras que valores altos de la tasa de deposición coinciden con una orientación de las películas según (10 $\bar{1}$ 1). El mayor número de paréntesis indica un mayor grado de orientación preferencial.

Las relaciones angulares entre las orientaciones de cristalitas de la **población 1** y la **población 2**, sugiere, que éstas corresponden a una ley de macla muy común en cristales hexagonales ²⁶, con plano de macla $(10\bar{1}1)$, cara piramidal. Uno de los cristales tiene su eje **c** inclinado 60° , con respecto a el otro cristal, (**figura 5.1 d**).

figuras de polos 0002 figuras de polos $10\bar{1}1$

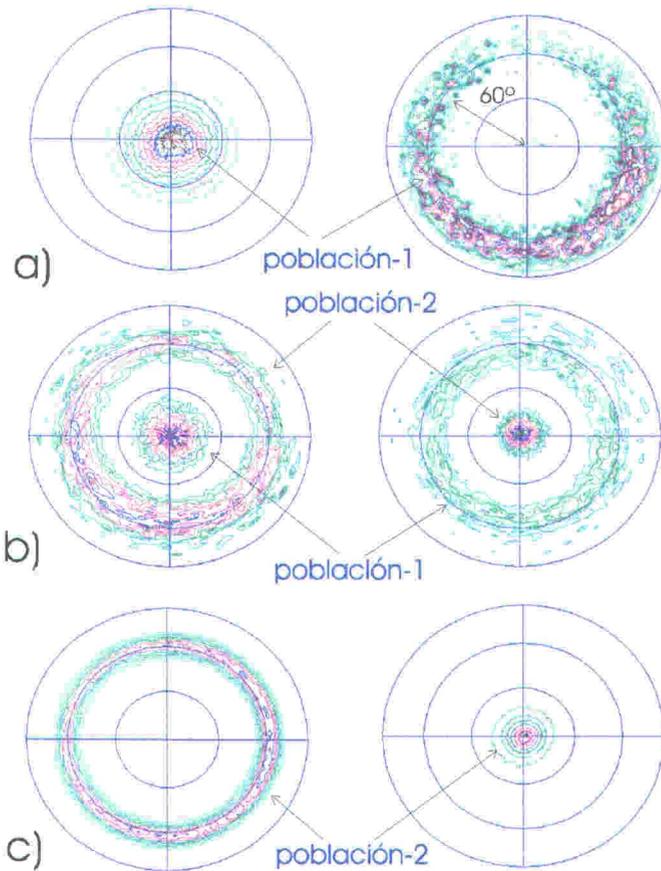
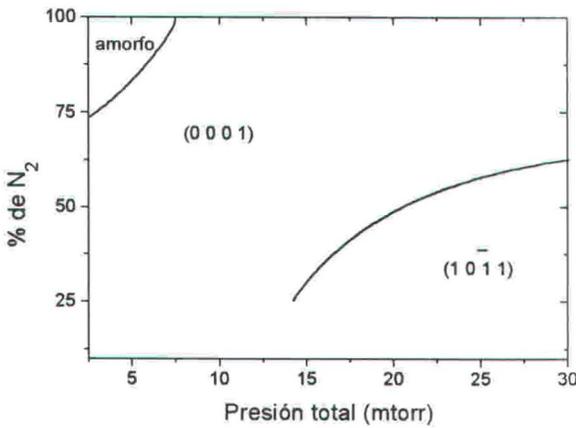
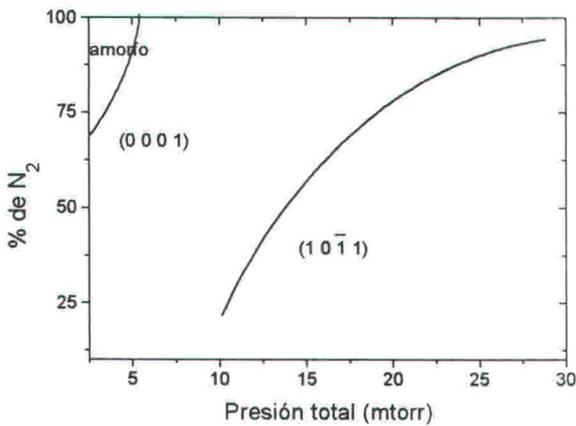


Figure 5.12. Secuencia de figuras de polos 0002 y $10\bar{1}1$ correspondiendo a películas depositadas a: a) 9 mtorr y 75 % de N_2 , b) 15 mtorr y 50 % de N_2 , y c) 30 mtorr y 25 % de N_2 . En la figura de polos 0002 a), un único máximo indica una fuerte textura fibrosa según el eje **c**. En la figura de polos 0002 b), un máximo central y un anillo concéntrico están asociados a dos poblaciones de cristalitas con orientación diferente. Los cristalitas de la **población 1**, orientados con el eje **c** perpendicular a la superficie del sustrato, predominan en condiciones de baja presión y/o % N_2 alto. Los cristalitas de la **población 2** tienen su eje **c** inclinado unos 60° , respecto de la normal al sustrato y predomina a altas presiones y % N_2 bajo. En la figura de polos 0002 c), aparece un anillo concéntrico, y en la figura $10\bar{1}1$ c) un máximo central, indicando una textura fibrosa fuerte según $[10\bar{1}1]$.

En la **figura 5.13**, se muestra esquemáticamente, el comportamiento textural completo, en función de las condiciones de deposición. Obsérvese, que hay una zona, a presiones medias, y % de N_2 alto, en la que la orientación (0001) es máxima. El aumento de la potencia RF aplicada (de 100 W a 200 W) hace, que la zona de transición del diagrama, donde predomina la orientación (0001) a la zona de la (10-11) se desplace a la región de mayores concentraciones de N_2 y menores presiones.



a)

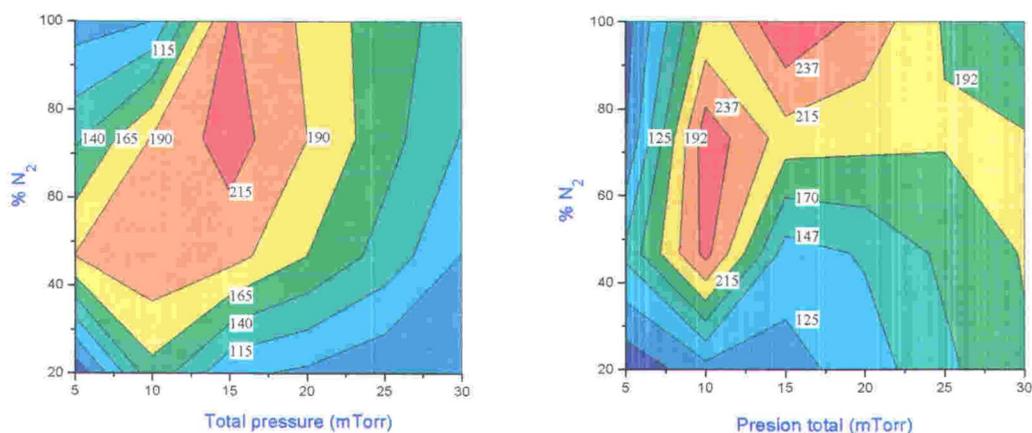


b)

Figura 5.13. Orientación preferencial de las películas de AlN en función de las condiciones de deposición, presión y % N_2 . a) a una potencia r.f. de 100 W y b) a 200 W.

En la **figura 5.14**, se representan los valores calculados del tamaño del cristalito, en función de las condiciones de deposición, (de 50 a 250 Å). Para

composiciones del gas constantes, el tamaño del cristalito que constituye la película, aumenta al disminuir la presión, alcanza un tamaño máximo, a presiones relativamente bajas, para finalmente volver a decrecer a presiones muy bajas. Además, este aumenta con la potencia de r.f. aplicada. El tamaño máximo de los cristales, tiene lugar con una composición de gas del 70 % de N_2 y a una presión de 10 mTorr, aproximadamente.



a)

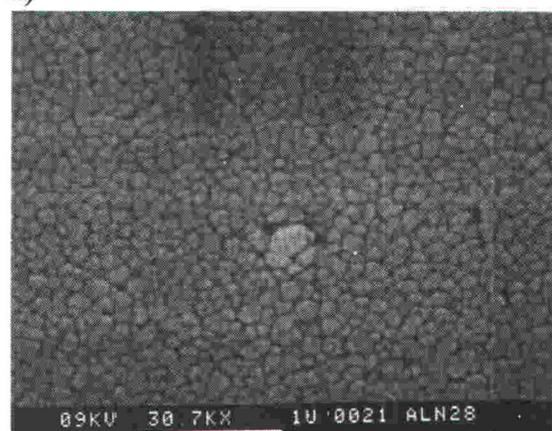
b)

Figura 5.14. Tamaño del cristalito (en Å), (calculado a partir de los picos de difracción 0002), a diferentes condiciones de presión y % N_2 . a) a una potencia r.f. de 100 W y b) a 200 W. Las líneas corresponden a isóneas de igual valor de tamaño del cristalito.

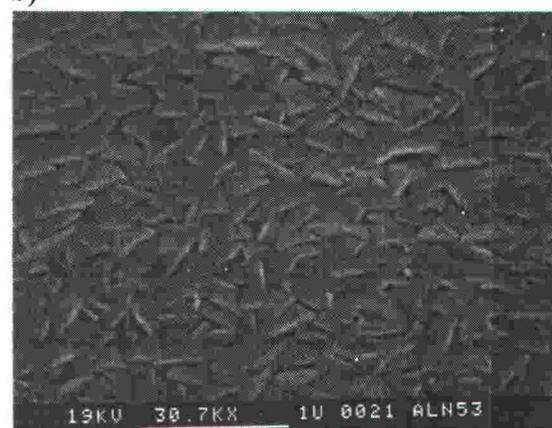
A partir de los estudios de la morfología mediante SEM, se observa una gran correlación, entre la morfología de la superficie y la orientación preferencial cristalográfica de las películas. A bajas presiones y/o altas concentraciones de N_2 , se observa una superficie similar a la de tipo botroidal, formada por granos o montículos redondeados (del aspecto de una coliflor). El tamaño de grano aumenta con la presión total observándose a presiones bajas, una superficie muy lisa y uniforme. En estas condiciones, la orientación preferencial es, según (0001). Por el contrario, a altas presiones y bajas concentraciones de N_2 , es una superficie formada por cristales facetados con caras triangulares, (ver **figura 5.15**). En estas condiciones la orientación preferencial es según (10-11).



a)



b)



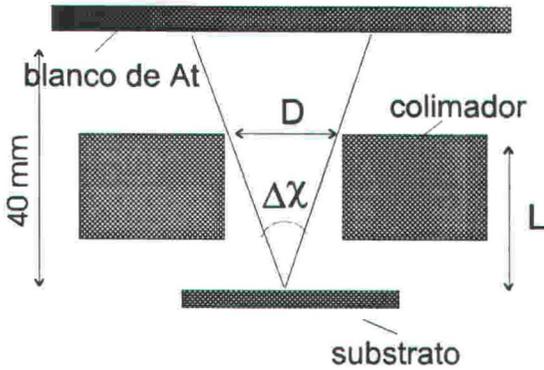
c)

Figura 5.15. Fotografías de SEM correspondientes a películas de AlN preparadas a: a) 5 mtorr y 50 % de N₂, b) 30 mtorr y 100 % de N₂, c) a 15 mtorr y 25 % de N₂.

5.4.2 Direccionalidad del flujo: Efecto del colimador.

Con objeto de estudiar el efecto de la direccionalidad del flujo de partículas, las películas de AlN se depositaron, a partir de un flujo colimado, que se hacía incidir

apertura angular, como el que se muestra en la **Figura 5.16**. Con éstos, se conseguía variar la direccionalidad, o anchura de la distribución angular, del flujo de partículas incidentes. Todas las películas se depositaron a 15 mtorr, y 50 % de N₂, y aproximadamente del mismo espesor (0.8 micras).



$$\Delta\chi = 2 \arctan (D / 2 L)$$

Figura 5.16. Colimador de apertura angular $\Delta\chi$. Este dispositivo, se utilizó para controlar la direccionalidad del flujo que llega al sustrato.

En la **figura 5.17**, se muestra una secuencia de diagramas de texturas, correspondientes a tres de las muestras depositadas con y sin colimador. Para una película depositada sin colimador (**figura 5.17 a**), en la figura de polos 0002, se observa un máximo que corresponde a la difracción de cristalitos, que tienen orientados sus ejes c , o la dirección $[00^*1]$, perpendicularmente a la superficie del sustrato. La anchura de este máximo, indica que la orientación preferencial de los cristalitos no es muy alta (ver **figura 5.17 a**). En la figura de polos 0002 de una película, depositada utilizando un colimador cilíndrico, con una apertura angular de 31°, un máximo central muy localizado sugiere una fuerte textura fibrosa $[00^*1]$, (ver **figura 5.17 b**). En la figura de polos 0002, correspondiente a una película depositada con un colimador rectangular de apertura angular de 54° x 141°, aparece un máximo alargado en la dirección más larga del colimador (ver **figura 5.17 c**), indicando que los cristalitos se orientan en forma de abanico, ensanchándose la distribución de orientaciones, según la dirección de apertura más ancha.

Figura de polos 0002

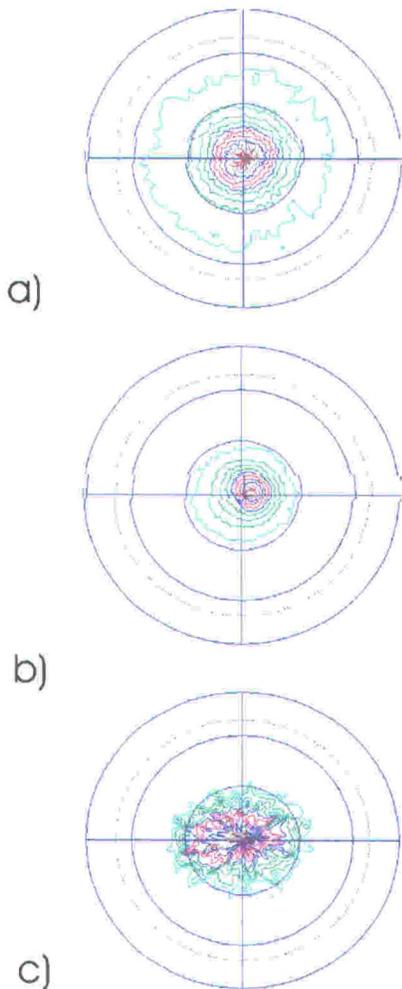


Figura 5.17. Figuras de polos 0002 correspondientes a películas de AlN depositadas a 15 mtorr y 50 % de N_2 : a) sin colimador. Un máximo central ancho indicando una textura fibrosa aunque débil. b) con colimador de 12.5 cm de diámetro y 32° de apertura. Máximo central muy acusado, indicando una muy fuerte textura fibrosa. c) colimador rectangular de 13 x 70 mm ($54^\circ \times 141^\circ$ de apertura). Aparece un máximo central que se ensancha en la dirección de mayor apertura del colimador.

El grado de orientación preferencial de los cristalitas, se caracteriza mediante la anchura a altura mitad (*FWHM*) de la distribución de orientaciones de las caras (0001), medida como el perfil de un barrido χ , de la figura de polos 0002. En la **figura 5.18** se observa, que al disminuir el ángulo de apertura del colimador, el valor de *FWHM* disminuye, indicando, que el alineamiento del eje *c* de los cristalitas en la muestra, aumenta.

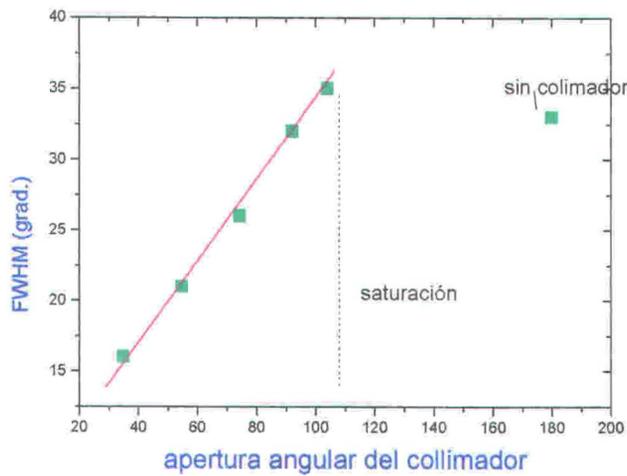


Figura 5.18. Variación de la anchura de la distribución de orientaciones (*FWHM*) de los polos 0002 para películas de AlN depositadas con colimadores de diferente apertura angular.

El *FWHM* decrece linealmente con la apertura angular del colimador, para aperturas menores de 100°. Para película preparadas con un colimador de 35° de apertura, el *FWHM* es mínimo y toma un valor de 15° (era 33° para una película depositada sin colimador, apertura de 180°). La importancia del efecto de la direccionalidad del flujo, se ve claramente, en la muestra preparada utilizando un colimador rectangular de apertura angular de (54° x 141°), en la que se limita el flujo según una dirección pero no en la otra. El *FWHM* de la figura de polos 0002 es de 22° x 40°. Por otra parte, sin colimador, los cristalitas de AlN forman maclas mientras que si usamos colimadores de menor apertura, la formación de maclas se suprime.

5.4.3 Ángulo de incidencia del flujo

Para estudiar el efecto del ángulo de incidencia del flujo, se depositaron una serie de películas en sustratos de vidrio, a baja temperatura ($< 150^\circ$) y una presión total de Ar/N₂ de 15 mtorr, a partir de un flujo de vapor colimado, que se hacía incidir oblicuamente en el sustrato, utilizando el dispositivo de la **figura 5.19**. El ángulo de incidencia del flujo se fijó a 0°, 30°, 45°, 50°, 60° y 75°, respecto a la normal del sustrato.

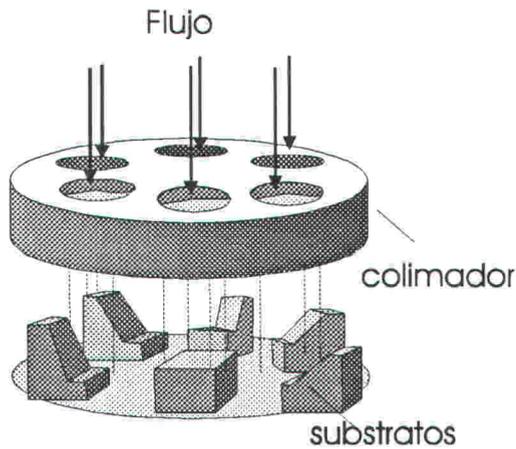


Figura 5.19. Montaje utilizado para la deposición de las películas de AlN a ángulo oblicuo de incidencia. Debajo de cada abertura del colimador se coloca un sustrato sobre bloques inclinados a diferentes ángulos.

En la **figura 5.20**, se muestra una secuencia de diagramas de texturas, correspondientes a muestras depositadas a diferentes ángulos de incidencia. Para las películas depositadas a ángulo de incidencia 0°, se observan un máximo central en la figura de polos de la reflexión 0002 y un anillo concéntrico en la figura de polos de la reflexión $10\bar{1}1$, que corresponden a la difracción de cristalitos que tienen sus planos (0001) orientados paralelamente a la superficie del sustrato (ver **figura 5.20 a**)). La separación de 60°, entre el máximo central y el anillo, equivale al ángulo que forman las caras (0001) y $(10\bar{1}1)$. Estas fábricas indican, una fuerte textura fibrosa $[00^*1]$, perpendicular a la superficie del sustrato. Es decir, la mayoría de los cristalitos están orientados en una dirección, en este caso la definida por el eje *c* o la dirección $[00^*1]$.

La intensidad uniforme del anillo, sugiere una orientación de los cristalitas aleatoria en azimut, típica de una película crecida sobre un sustrato amorfo. Es decir los cristalitas están rotados, unos respecto a los otros según el eje c .

Figuras de polos 0002 y $10\bar{1}1$

Orientación de los cristalitas

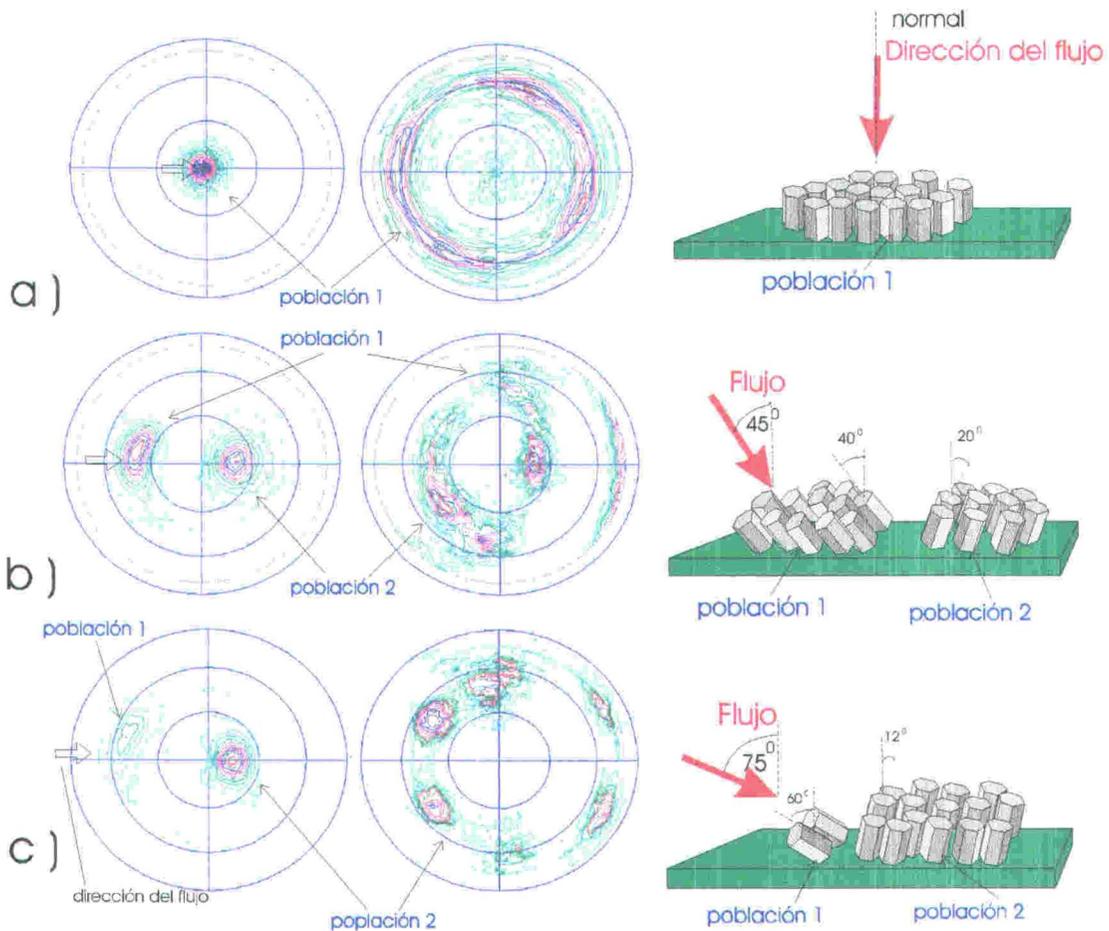


Figura 5.20. Secuencia de figuras de polos 0002 y $10\bar{1}1$, correspondientes a películas depositadas a un ángulo de incidencia de: a) 0° , b) 45° y c) 75° . En la figura de polo 0002 a), un único máximo central indica una fuerte textura fibrosa. En la figura de polos 0002 b) aparecen dos máximos, asociados a dos poblaciones de cristalitas con orientaciones diferentes (**población 1** y **población 2**). Los cristalitas de la **población 1** se orientan apuntando el eje c a la dirección del flujo incidente y predominan a ángulos bajas de incidencia. Los cristalitas de la **población 2** tienen su eje c inclinado hacia atrás unos 60° , de la dirección en que los cristalitas de la **población 1** orientan su eje c , y predominan a ángulos grandes, casi rasantes, de incidencia. En la figura de polos $10\bar{1}1$, c), aparecen seis únicos máximos con simetría hexagonal, indicando un gran alineamiento de los cristalitas en el plano.

En las figuras de polos (0002), aparecen dos máximos asociados a dos grupos de cristalitas con orientación diferente (ver **figura 5.20 b)** y c)). Un primer grupo de cristalitas (que llamamos **población 1**), se orientan con sus ejes c apuntando hacia la dirección del flujo incidente. Los cristalitas con esta orientación predominan, para

ángulos de incidencia pequeños, casi desapareciendo en películas depositadas a 75° , (ver **figura 5.20 c**). Un segundo grupo de cristalitos (**población 2**), tienen orientado sus ejes c inclinados hacia atrás, formando un ángulo de 60° con la dirección en la que orientan los cristalitos de la **población 1** sus ejes c , (ver **figura 5.20**). Estos cristalitos predominan para ángulos de incidencia grandes ($>50^\circ$).

Conforme aumenta el ángulo de incidencia en la secuencia, los cristalitos de la **población 2** se orientan con su eje c , hacia la normal del sustrato. A ángulos de incidencia grandes ($> 45^\circ$), estos cristalitos no solo alinean su eje c próximo a la normal sino que también tienden a alinear las otras direcciones cristalográficas, ejes a - b , en el plano del sustrato. Además, en la figura de polos $(10\bar{1}1)$, de las películas depositadas a 45° , se observa una incipiente simetría hexagonal, (ver **figura 5.20 b**), que llega a ser completa para las películas depositadas a 75° , donde solo se observan seis únicos máximos (ver **figura 5.20 c**). Esta fabrica indica una fuerte textura laminar y es similar a la que de un monocristal de AlN, (ver **figura 5.1 a y c**). Por otra parte, los cristalitos alinean la dirección $[11\cdot 0]$ paralela a la dirección del flujo incidente.

Las relaciones angulares entre las orientaciones de cristalitos de la **población 1** y la **población 2** corresponde, a una tipo de macla común en cristales hexagonales²⁶, con plano de composición $(10\bar{1}1)$. En ésta, uno de los cristales tiene su eje c inclinado 60° y esta rotado 30° en el eje c , con respecto a el otro cristal, (ver **figura 5.1 d**).

El grado de alineamiento, fuera del plano y en el plano de crecimiento se caracteriza mediante la anchura a altura mitad del máximo ($FWHM$) de los perfiles de un barrido χ y ϕ de la reflexión 0002 y $10\bar{1}1$, respectivamente. (ver **capítulo 2**) Al aumentar el ángulo de incidencia, el valor de $FWHM$ disminuye indicando que el alineamiento de los cristalitos dentro de la muestra aumenta. Para películas depositadas a 75° , los valores de $FWHM$ en χ y en ϕ se hacen mínimos, tomando un valor de 16° y 25° , respectivamente (ver **figura 5.21**).

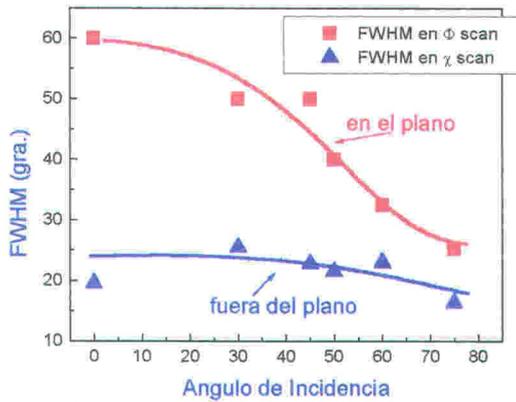


Figura 5.21. Evolución del alineamiento de las películas de AlN con el ángulo de incidencia del flujo. Al aumentar el ángulo de incidencia, el FWHM de los máximos en el perfil de un barrido ϕ disminuye, indicando que el alineamiento de los cristalitas en el plano aumenta.

En la **figura 5.22**, se muestra una secuencia de fotografías de SEM correspondientes a secciones transversales de muestras depositadas a diferentes ángulos de incidencia. Para las películas depositadas a ángulo de incidencia 0° , se observa una microestructura columnar, en la que las columnas están orientadas perpendicularmente al sustrato (ver **figura 5.22 a**). En las fotografías correspondientes a secciones de películas depositadas a otros ángulos de incidencia, se observa también, esta microestructura columnar, pero las columnas se inclinan, apuntando a la dirección del flujo incidente (ver **figura 5.22 b y c**). Conforme aumenta el ángulo de incidencia en la secuencia, las columnas se ven cada vez más definidas, indicando que las películas son más porosas.



c)

Figura 5.22. Fotografías de SEM de la sección transversal de películas de AlN depositadas a un ángulo de incidencia de: a) 0°, b) 45° y c) 75°.

5.4.4 Deposición dinámica

Con objeto de estudiar el efecto de la velocidad de translación del sustrato, se depositaron las películas de AlN sobre un sustrato de vidrio, que giraba sobre un plato. Para ello se utilizó el montaje experimental de la **figura 5.23**. La presión total de Ar/N₂ era de 9.0 mtorr. La velocidad de translación de las muestras variaba de 0 a 6 m/s. La velocidad se media en el extremo de la muestra, se calcula como $v = 2\pi r \omega$, siendo ω la

velocidad de giro del plato sobre el que se colocaba la muestra y r la distancia del extremo de la muestra al centro de giro del plato

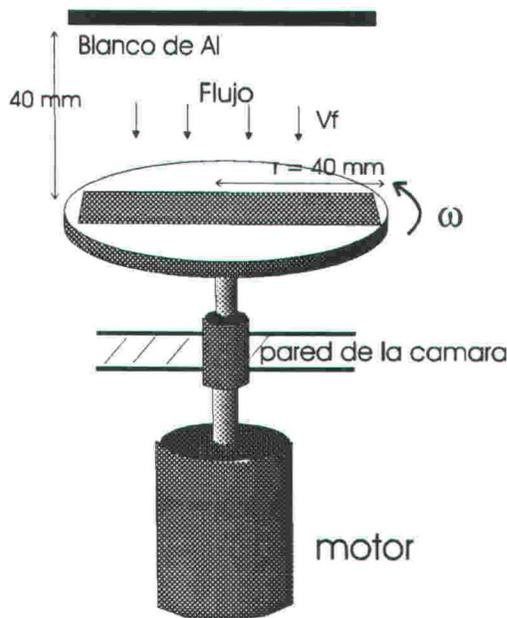


Figura 5.23. Montaje experimental utilizado para depositar muestras a diferentes velocidades de giro. El sustrato se coloca sobre un plato que gira y que está situado justo debajo del blanco de aluminio, dentro de la cámara de vacío.

En la **figura 5.24**, se muestra los diagramas de texturas, correspondientes a muestras depositadas en movimiento. La velocidad de translación de la muestra era de 6 m/s, aproximadamente.

Para el caso de una película depositada de forma estática en las mismas condiciones, se observa, un único máximo central en la figura de polos de la reflexión 0002. Estas figuras, indican una fuerte textura fibrosa $[00*1]$, perpendicular a la superficie del sustrato, la mayoría de los cristalitos, están orientados con el eje c perpendicular al sustrato (ver **figura 5.12**). En cambio, en las figuras de polos 0002 correspondientes a películas depositadas en movimiento, aparecen dos máximos, asociados a dos grupos de cristalitos con orientación diferente (ver **figura 5.24**). Un primer grupo de cristalitos (que llamamos **población-1**), se orientan con sus ejes c inclinado y apuntando hacia la dirección del movimiento. Un segundo grupo de cristalitos (**población-2**), tienen orientado sus ejes c perpendiculares al sustrato. En la

indicando, que los cristalitas de la **población-2** están orientados en el plano de crecimiento.

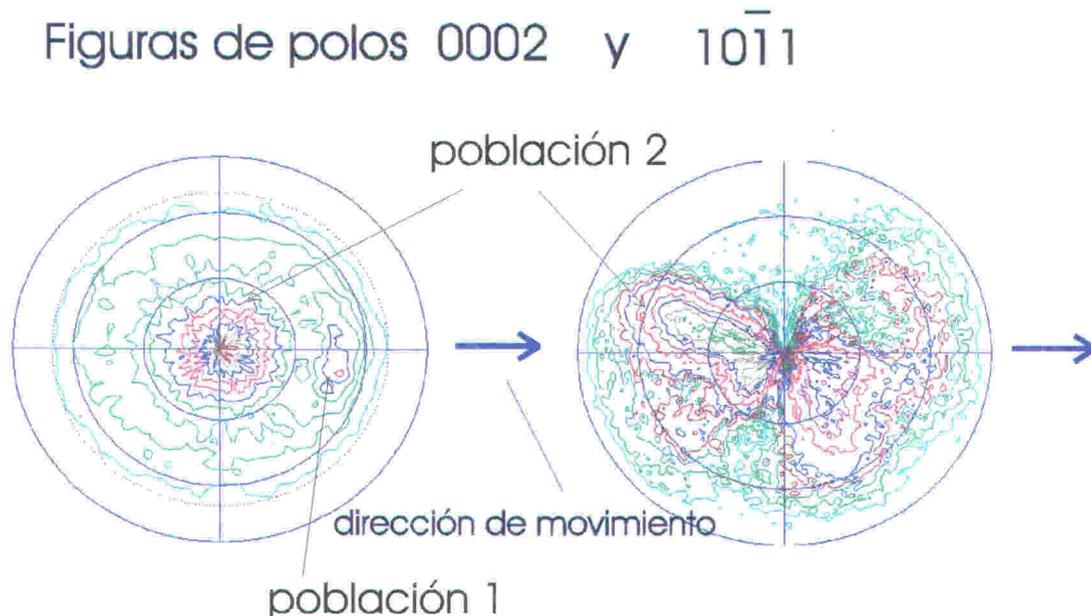


Figura 5.24. Película de AlN depositada a 9 mtorr, y 50 % de N_2 , sobre un sustrato que se desplaza a una velocidad de 6 m/s. En figura de polos 0002 aparecen un máximo central que indica que los cristalitas (**población 2**) se orientan con su eje c perpendicular al sustrato. Un segundo máximo corresponde a los cristalitas (**población 1**) que tienen inclinados sus eje c en la dirección de movimiento. En la figura de polos $10\bar{1}1$, una incipiente simetría hexagonal indica que los cristalitas están también orientados en el plano.

En la **figura 5.25** se muestra que, conforme aumenta la velocidad de translación de la muestra, los cristalitas de la **población-1**, inclinan más su eje c hacia la dirección de movimiento. Para una velocidad de translación de la muestra de 6 m/s, el ángulo de inclinación es de 50° . Así mismo, se observa que, al aumentar la velocidad, aumenta la **población-1**, se destaca mas, en las figuras de polos, correspondientes a películas depositadas a mayor velocidad. El mismo efecto se observó, para figuras de polos registradas en el extremo de muestras, depositadas a diferentes velocidades de giro y para figuras registradas, en la misma muestra, a diferentes distancias del centro de giro.

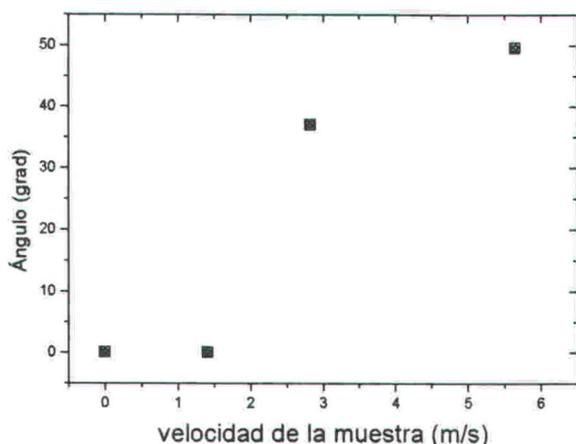


Figura 25. Ángulo de inclinación de los cristalitas de la población 1 en función de la velocidad de translación del sustrato. Al aumentar la velocidad, los cristalitas de la población 1 inclinan más su eje *c*, hacia la dirección de movimiento.

5.5 Discusión

La distribución angular del flujo de partículas, provenientes del blanco, y que inciden sobre la superficie de la película, varía sensiblemente con la presión ²⁷. A presiones relativamente bajas, 10 mtorr, la anchura de la distribución angular de las partículas neutras, que bombardean la superficie de una película, es relativamente estrecha, mientras que, para valores de la presión altos, > 50 mtorr, el ensanchamiento de la distribución es muy notable. Así, a bajas presiones, el flujo de partículas es muy direccionado e incide perpendicularmente a la superficie de la película. Este bombardeo energético favorece, la orientación según los planos (0001) ^{22, 28}, los cristalitas se orientan con el eje *c* perpendicular al sustrato. Por el contrario a presiones altas y % N₂ bajos, las colisiones de las partículas en la fase gaseosa, se hacen importantes y un mayor ensanchamiento en la distribución angular del flujo incidente, permite el desarrollo de los cristalitas, en las direcciones laterales, favoreciéndose la formación de maclas de cristalitas de AlN.

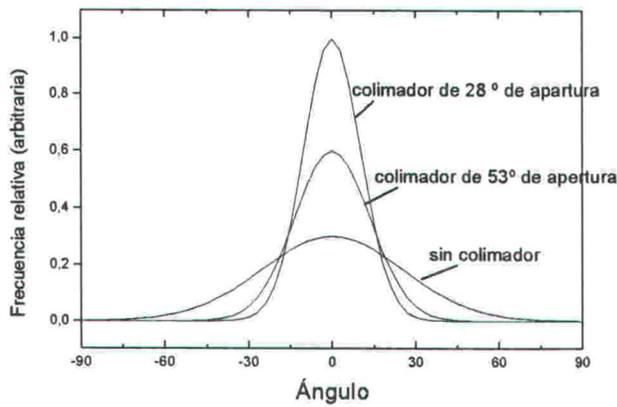


Figura 5.26. Distribución angular del flujo para diferentes aperturas angulares del colimador. Datos para una presión de Ar de 10 mtorr.

Asimismo, el efecto del colimador, se puede explicar, por el cambio en la distribución angular del flujo de partículas. Liu et al ²⁹, estudiaron el efecto del colimador, en la distribución del flujo que llega al sustrato. Para una presión de 10 mtorr, la anchura (*FWHM*) de la distribución del flujo, variaba de 60°, sin colimador, a 26° con

colimador, de apertura angular de 28° (razón de forma 2). De modo que, conforme se reduce el ángulo de apertura del colimador, la direccionalidad del flujo incidente, aumenta (ver **figura 5.26**).

La fuente de bombardeo energético, de alta direccionalidad, perpendicular, proveniente de la superficie del blanco de Al y en la dirección del flujo colimado (**figura 5.16**) incidente, es el responsable del alineamiento de los cristalitos. Los iones N_2^+ provenientes del plasma son las especies, que principalmente bombardean el blanco. Los resultados de Winters y Horne ³⁰ muestran, que hasta un 80 % de estos iones, dan lugar a átomos neutros, que son reflejados en el blanco. Aunque la energía de los átomos neutros de nitrógeno reflejados, puede ser tan alta como el potencial del cátodo (unos 800 eV) ³¹, si se consideran las correcciones que tienen en cuenta la incidencia a diferentes ángulos de las partículas y las dependientes de la energía, la energía media, de las especies reflejadas, es solo de un 15 % (unos 100 eV) ^{32, 33}. Las colisiones que se producen en la fase gaseosa, entre el blanco y el sustrato, reducirán más aún, la energía de las especies de nitrógeno reflejadas y deben considerarse en el análisis final.

Este bombardeo energético densifica y aplanla la superficie de la película, favoreciendo la orientación según planos de empaquetamiento compacto ²⁸. Además, los cristalitos orientados con planos de empaquetamiento compacto, p. ej. (0001),

paralelos a la superficie del sustrato, proporcionan más enlaces para los átomos de la superficie y por tanto su crecimiento se favorece, mientras que los cristalitas orientados de diferente manera, son corroídos selectivamente, por el bombardeo^{34, 19}. De modo que resulta una orientación preferencial de los cristalitas, con sus ejes c paralelos a la dirección del flujo incidente, y perpendiculares a la superficie del sustrato. Más aún, cuando el flujo es altamente direccionado, no hay formación de maclas. Por el contrario sin colimador, las colisiones en la fase gaseosa, se hacen importantes y el ensanchamiento de la distribución angular del flujo induce una menor orientación de los cristalitas.

Usando la técnica IABD (ion beam sputtering), Harper et al.³⁵ observaron que se obtenía una orientación del eje c perpendicular a la superficie del sustrato, cuando la energía de bombardeo de los iones N_2^+ era de 100-200 eV, mientras que, para energías mayores de 400 eV, el eje c , se orientaba paralelo a la superficie de la película. Windishmann,³⁶ obtuvo un resultado similar, con orientación preferencial del eje c perpendicular al plano del sustrato, para energías de 100 eV de los iones N_2^+ .

Nuestros resultados, a bajas presiones y usando el colimador, parecen ser consistentes con estos estudios. A bajas presiones, comprobamos que las películas tienen una orientación preferencial según (0001), eje c perpendicular al sustrato. Por otra parte, comprobamos que conforme disminuye la apertura angular del colimador, el grado de orientación de las películas aumenta, linealmente. Asimismo, comprobamos que para películas depositadas a diferentes ángulos de incidencia del flujo, los cristalitas se orientan con su eje c apuntando hacia la dirección del flujo incidente.

Este es el primer estudio sobre AlN en el que se ha investigado el efecto del ángulo de incidencia del flujo (hasta 75° de la normal), sobre la orientación de las películas. Es bien conocido, que la tasa de sputtering varía con el ángulo de incidencia, siendo esta dependencia mayor para materiales que tienen una tasa de sputtering pequeña, p. ej. Al, Fe, Mo. Para ángulos de incidencia entre 60°-80°, de la normal del sustrato, la tasa de sputtering, presenta un máximo, aumentando en un factor de 2 o 3, (ver **figura**

5.3) ¹⁸. Así, las películas depositadas a un ángulo de incidencia alto, sufrirán un mayor “re-sputtering”, o corrosión.

Al mismo tiempo, la tasa de sputtering varía sensiblemente con la estructura cristalina, pudiendo decrecer en un factor de 2-5, cuando las direcciones de canales de la estructura cristalina, están alineadas en la dirección del haz incidente de iones ¹⁹, ver **figura 5.4**. Para cristales hexagonales, la tasa de sputtering, es menor para las direcciones de canales, [00.1] y [11.0], siendo mínima para esta última. Por tanto, en condiciones en las que el proceso de “re-sputtering” sea dominante, se favorece el crecimiento de los cristalitas, con estas direcciones de crecimiento paralelas a la dirección del flujo incidente.

Esta dependencia de la tasa de sputtering con el ángulo de incidencia y la estructura cristalina, es consistente y explica los resultados obtenidos. Para películas depositadas a 75°, los cristalitas de la **población-2**, tienen sus direcciones de canal [11.0] (tasa de sputtering mínima), alineadas con la dirección del flujo incidente (y sus ejes *c* orientados perpendicularmente a la dirección del haz) y por tanto sobreviven al “re-sputtering”, no son corroídos (ver **figura 5.20**). Sin embargo, los cristalitas de la **población-1**, no tienen sus direcciones de canales favorablemente orientadas y son selectivamente corroídos por el “re-sputtering”. Este efecto, que lleva a una textura en el plano, ha sido también descrito por Yu et al.⁴, para películas de Nd crecidas con bombardeo simultáneo de iones Ar⁺ de 200 eV, que se hacía incidir a ángulo rasante (70°) sobre la superficie, usando un equipo de IBAD. Sin embargo, estos autores lo atribuyen a un efecto de canales a bajas energías.

En definitiva, en este estudio se demuestra, que la orientación en el plano, inducida en las películas de AlN depositadas a ángulo oblicuo, se debe, a un crecimiento direccionado de los cristalitas, inducido por la incidencia oblicua, y casi rasante, del flujo, al plano del sustrato. De forma que, los cristalitas crecen con sus direcciones [11.0] alineadas con la dirección del flujo incidente, mientras que, el eje *c* crece, en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato, dirección, en la que los cristalitas se pueden desarrollar libremente. El proceso de selección de las orientaciones de los

cristalitos, es mediante la corrosión selectiva, *re-sputtering*, de los cristalitos no orientados favorablemente, con respecto al flujo incidente.

Por otra parte, Ohuchi et al.³⁷ usando un equipo r.f. sputtering, observaron que al aumentar la tasa de deposición, la orientación de las películas de AlN cambia de (0001) a (10-12) y finalmente a (10-11). Estos resultados son similares a los nuestros, en los que observamos, una transición de una orientación preferencial (0001) a una (10-11) para condiciones en las que la tasa de deposición excede de 1.8 Å/s, ver **figura 5.12**. Esta dependencia de la orientación de las películas, con la tasa de deposición, sugiere que, la orientación de las películas, está controlada por el bombardeo^{38, 39} del flujo de partículas energéticas (Ar⁺, N₂⁺, N) que llegan a la superficie.

Si definimos el bombardeo como:

$$\text{Bombardeo} = p \times J_b / J_a \quad [5.2]$$

donde p es la cantidad de movimiento de partículas que bombardean la superficie, y J_b y J_a , son el flujo de partículas que bombardean la superficie y que se depositan en la superficie, respectivamente. Así, el *Bombardeo* será tanto mayor, cuanto menor sea la tasa de deposición, y cuanto mayor sea la energía de las partículas. A bajas presiones, la energía de las partículas es mayor (aumenta el potencial flotante) y la tasa de deposición es menor, y por tanto, el bombardeo va a ser importante⁴⁰. En estas condiciones, el crecimiento de los granos orientados según (0001) se favorece, mientras que los cristalitos con otras direcciones son corroídos por el bombardeo energético. Por otra parte, en condiciones donde el bombardeo no es tan importante, a altas presiones, y % de N₂ bajo, (tasas de deposición alta) se darán estas otras orientaciones favorecidas termodinámicamente. Como hemos visto en la sección 5.2.3, haciendo consideraciones energéticas, la secuencia de importancia de las caras es (0001), (10-11) y (10-10), siendo las caras (0001) las de menor energía superficial y las que van a estar favorecidas termodinámicamente. La orientación siguiente más favorecida sería según (10-11). Nótese que las orientaciones preferenciales habituales de las películas de AlN, son según las caras termodinámicamente más favorables.

Karpenko et al.⁴¹ observaron, que al depositar películas de Mo sobre un substrato en movimiento, crecían orientadas en el plano, mientras que las películas depositadas sobre un substrato estático, presentaban una orientación de los cristalitas aleatoria en azimut, típica de una película crecida sobre un substrato amorfo.

El que las muestras se desplacen a una determinada velocidad, tiene un efecto muy semejante, a la deposición de las películas a ángulo oblicuo. La composición de movimientos de la muestra, trasladándose a una velocidad v_s y el flujo de Al^0 , partículas poco energéticas, proveniente del blanco con una velocidad v_f , equivale a que el flujo incida oblicuamente. A mayor velocidad de giro, la muestra, en su extremo, se desplaza a mayor velocidad y hace que el flujo incida a ángulos mayores.

Los cristalitas de la **población-2** se orientan con el eje c perpendicular al substrato y con sus caras (10-11) inclinadas 60° , respecto la normal. Al incidir el flujo oblicuamente, éstas caras reciben un mayor aporte de material, favoreciéndose el desarrollo de los cristalitas lateralmente. Se favorece la formación de maclas según estas caras y el crecimiento de cristalitas de la **población-1** se incrementa. (los cristales de la **población-2** y de la **población-1** forman una macla).

El ángulo de incidencia de las partículas más energéticas ($v \sim 10^4$ m/s), no debe ser afectado por la velocidad de desplazamiento del substrato ($v_s \sim 6$ m/s), van a incidir perpendicularmente, de ahí que la mayoría de los cristalitas (**población-2**), se orienten con el eje c , perpendicular al substrato. Sin embargo, la hipótesis anterior no está clara, pues la velocidad de las partículas, incluso de las menos energéticas, Al^0 , se estima 2 ordenes de magnitud mayores que la velocidad del substrato.

Por otra parte, en las figuras de polos (10-11) de las películas de AlN depositadas sobre un substrato en movimiento, se observa una simetría hexagonal (ver **figura 5.24**). Esta fábrica indica que las películas están orientadas en el plano (textura laminar). El alineamiento de los cristales en el plano de crecimiento, debe de ser, consecuencia de la incidencia oblicua del flujo de Al^0 . Esta flujo, induce un crecimiento

direccionado de los cristalitas en el plano (sustrato). Durante el proceso de deposición de la película, se promueve el crecimiento de los cristalitas orientados con las direcciones de crecimiento más rápido hacia el aporte de material (dirección de movimiento). De este modo, se seleccionan los cristalitas orientados favorablemente, que crecen con más rapidez y alineados. La película resultante presenta una orientación casi completa de los cristalitas. El mecanismo de selección propuesto, es similar al proceso de crecimiento competitivo, (ver **capítulo 3**).

La morfología de la superficie de las películas crecidas a bajas presiones y altas concentraciones de nitrógeno, es similar, a la de una coliflor o del tipo botrioidal, (ver **figura 5.15**). Este tipo de morfología, es característica de películas crecidas en condiciones de baja movilidad ⁴². La rugosidad de la superficie, se debe, a que al aumentar la presión, aumentan las colisiones en la fase gaseosa, y las partículas inciden lateralmente a la superficie. Esto hace, que haya zonas de sombra en la superficie y que aumente la rugosidad de ésta. Por el contrario, la superficie de las películas crecidas a mayores concentraciones de nitrógeno, y presiones altas, esta formada por cristales facetados. Las caras que se observan, son las de la forma piramidal (10-11).

Existe una correlación, entre la orientación de las películas y su morfología. Así, las condiciones en las que la superficie es de tipo botrioidal, la orientación de las películas es según (0001), mientras en películas con caras facetadas piramidales (10-11), la orientación es según (10-11), como cabría esperar. Por otra parte, en una sección transversal, la morfología de las películas es columnar. El ancho de las columnas aumenta con el espesor, típico de un proceso crecimiento de grano "grain growth". Las columnas se inclinan hacia la dirección del flujo incidente.

5.6 Bibliografía

- ¹ P. K. Kuo, G. W. Auner and Z. L. Wu, *Thin Solid Films* **253**, 223 (1994).
- ² H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata and S. Nakano. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3446 (1992).
- ³ R. Rodríguez-Clemente, B. Aspar, N. Azema, B. Armas, C. Combescure, J. Durand and A. Figueras. *J. Cryst. Growth*, **133**, 59 (1993).
- ⁴ L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and D. A. Smith. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 443 (1986).
- ⁵ N. Sonnenberg, A. S. Longo, M. J. Cima, B. P. Chang, K. G. Ressler, P. C. McIntyre, and Y. P. Liu. *J. App. Phys.* **74**, 1027 (1993).
- ⁶ F. Yang, E. Namuri, S. Patel, D. T. Shaw. *Physica C* **244**, 304(1995).
- ⁷ Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, and O. Kohno and Y. Ikeno. *J. Appl. Phys.* **74**, 1905 (1993).
- ⁸ A. Goyal, E.D. Specht, D.M. Kroeger, J.E. Tkaczyk, C.L. Briant, and J.A. DeLuca. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2563 (1995).
- ⁹ R. Rodríguez-Clemente, B. Aspar, N. Azema, B. Armas, C. Combescure, J. Durand and A. Figueras. *J. Cryst. Growth*, **133**, 59 (1993).
- ¹⁰ C. Klein and C. S. Hurlbut. *Manual of Mineralogy*. (John Wiley & Sons, New Jersey, 1993) p. 105.
- ¹¹ I. Sunagagawa. *Morphology of crystals*. (Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 1987) pp. 407.
- ¹² P. Hartman. *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.* **82**, 158 (1959).
- ¹³ P. Hartman. *Crystal growth: an introduction*. (North-Holland, Amsterdam, 1974) p. 379
- ¹⁴ L. Smart y E. Moore, *Solid State Chemistry: An introduction*. (Chapman & Hall, London, 1995) p. 62.
- ¹⁵ datos tomados del *HandBook of Chemistry and Physics* (CRS Press, New York, 1979) p. F-21
- ¹⁶ O. S. Heavens, *Thin Film Physics*. (Science Paperbacks, Edinburgh, 1993) p. 11
- ¹⁷ D.L. Smith, *Thin Film Deposition* (McGraw-Hill, New York, 1995) p. 438
- ¹⁸ D.L. Smith, *Thin Film Deposition* (McGraw-Hill, New York, 1995) p. 443

-
- ¹⁹ K. J. Klabunde. *Thin films from free atoms and particles*. (Academic Press Inc., Orlando, 1985) p. 210.
- ²⁰ K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology*, (Noyes Publications, New Jersey, 1992) pp. 57-61.
- ²¹ D.L. Smith, *Thin Film Deposition* (McGraw-Hill, New York, 1995) p. 466.
- ²² G.L. Huffman, D. E. Fahline, R. Messier and L.J. Piloni. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 2252 (1989).
- ²³ R. H. Huddleston and S. L. Leonard. *Plasma Diagnostic Techniques*. (Academic Press, New York, 1965) Chapter 4.
- ²⁴ R.C. Ross and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **52**, 5329 (1981).
- ²⁵ R.A. Roy and R. Messier. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 312 (1984).
- ²⁶ C. Klein and C. S. Hurlbut. *Manual of Mineralogy*. (John Wiley & Sons, New Jersey, 1993) p. 105
- ²⁷ K. J. Klabunde. *Thin films from free atoms and particles*. (Academic Press Inc., Orlando, 1985) p. 288.
- ²⁸ R. Hergt and H. Pfeiffer, *Phys. Stat. Sol. (a)* **92**, K 89(1985).
- ²⁹ D. Liu, S. K. Dew and M. J. Brett. *J. Appl. Phys.* **74**, 1339 (1993)
- ³⁰ H. F. Winters and D. E. Horne, *Surf. Sci.* **24**, 587 (1971).
- ³¹ H. K. Hu, P.T. Murray, Y. Fukod, and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **74**, 2247 (1981).
- ³² H. Windischmann, *Thin Solid Films* **154**, 159 (1987).
- ³³ W. R. Gesang, H. Oechsner, and H. Schoof, *Nucl. Instrum. Methods* **132**, 687 (1976).
- ³⁴ F. Ying, R. W. Smith, and D. J. Srolovitz. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1996.
- ³⁵ J. M. E. Harper, J.J. Cuomo and H.T.G. Hentzell, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 547 (1983).
- ³⁶ H. Windischmann, *Thin Solid Films* **154**, 159 (1987).
- ³⁷ F.S. Ohuchi, P.E. Russell. *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 1630 (1987).
- ³⁸ D. J. Lester and R. Messier. *J. Appl. Phys.* **72**, 504 (1992).
- ³⁹ R. Messier and R. Roy. *J. Non-Crystal. Solids.* **28**, 107 (1978)
- ⁴⁰ R. C. Ross and R. Messier. *J. Appl. Phys.* **54**, 5744 (1983).
- ⁴¹ O.P. Karpenko, J.C. Bilello and S.M. Yasilove. *J. Appl. Phys.* **76**, 4610 (1994)

⁴² R. Messier and J.E. Yehoda. *J. Appl. Phys.* 58, 3739 (1985).

6. Conclusiones

Capítulo 2. Métodos de análisis de texturas

La distribución de orientaciones puede obtenerse, en determinados casos, a partir de datos obtenidos con un difractómetro de polvo convencional. Esto es adecuado cuando la simetría de la sustancia no es muy alta, o cuando el grado de orientación preferencial de la muestra no es muy elevado. En casos más complejos, o cuando se quiera obtener una mayor información, esta distribución se mide con un difractómetro de texturas, o con uno de cuatro círculos de monocristal con un programa de control adecuado.

Se han descrito diferentes métodos y definido varios parámetros para la cuantificación de la orientación preferencial. El índice de texturas, τ , propuesto es adecuado para el seguimiento de la evolución de la textura en un proceso de crecimiento competitivo.

Capítulo 3. Modelo de crecimiento de una lámina policristalina: crecimiento competitivo.

El modelo de simulación del crecimiento de una lámina policristalina explica el tipo de crecimiento competitivo, en el que los cristalitos crecen en un espacio limitado. El desarrollo de una orientación preferencial de los cristalitos, se debe a un proceso de selección geométrica de las orientaciones de éstos, durante su crecimiento.

La morfología de la superficie externa y la orientación preferencial cambia, dependiendo del hábito del cristalito. Al aumentar la razón de forma de los cristalitos rectangulares, la orientación preferencial cambia de (11) a (10).

En general, la textura aumenta al aumentar el espesor de la lamina, y la densidad de nucleación. Si la texturación en una muestra se debe a un proceso donde el crecimiento competitivo es dominante, el índice τ de texturas varía linealmente con el tiempo.

Tanto la morfología, como el grado de orientación de la lamina, depende de la forma del sustrato. La morfología es de tipo columnar y similar a la de una geoda cuando el sustrato es concavo y al de una drusa para un sustrato convexo. Si el sustrato es convexo, los cristalitos tienen cada vez más espacio libre para desarrollarse, mientras que si crecen sobre un sustrato cóncavo, el espacio disponible decrece y la selección, y por tanto orientación preferencial de los cristalitos, aumenta.

La variación del tamaño medio de los cristalitos responde a una ley potencial, $\text{tamaño} \sim t^\beta$. La evolución del tamaño varía dependiendo de la forma y curvatura del sustrato, sobre el que crecen la lamina. En nuestro modelo, dependiendo de la forma del sustrato, el valor del exponente β de dilatación varía aproximadamente de 0.62, para un sustrato convexo, a unos 0.51, para un sustrato plano, y casi se anula (0.04), para el caso de un sustrato cóncavo, donde los cristalitos llegan un momento en el que colapsan, al reducirse cada vez más la superficie disponible.

La orientación preferencial de la lámina cambia al variar la dirección del flujo de aporte de material. Los cristalitos se orientan inclinando el eje c , hacia la dirección del flujo. Al variar la direccionalidad de este flujo, la orientación de la lámina cambia.

Los resultados obtenidos con el modelo han sido contrastados con resultados experimentales obteniéndose un buen acuerdo.

Capítulo 4. Evolución de la textura. Caso estudiado: cáscara de huevo.

La orientación preferencial de los cristalitos, que forman la cascara, es el resultado de la selección de las orientaciones de los cristalitos, que ocurre durante el crecimiento de la cascara. El mecanismo de selección es el crecimiento competitivo.

Asimismo, la morfología columnar de la cascara, es resultado del mismo tipo de proceso.

Durante el crecimiento de la cascara, hay una interacción entre la matriz orgánica y los cristales. Esta interacción produce la inhibición del crecimiento de determinadas caras, por lo que la morfología de los cristales cambia. Este cambio modifica el proceso de selección de orientaciones y por tanto la evolución de la textura cambia.

La curvatura de la cascara influye en el desarrollo de la textura. Cuanto mayor es la curvatura menor es la selección y menor el grado de orientación preferencial de los cristalitos. Estas observaciones concuerdan con los resultados obtenidos con nuestro modelo de crecimiento competitivo de una lamina policristalina, ver capítulo 3, en el que se demostraba que la orientación preferencial dependía de la geometría del sustrato.

Las propiedades mecánicas (resistencia a la rotura) de la cascara, dependen de la morfología y la textura. La menor resistencia a la rotura de las cascara de huevo de gallinas viejas, se debe no solo a menor espesor de éstas, sino a una falta de control genético. Esta falta de control se traduce en mayor variabilidad en las propiedades de la cascara (morfología, textura, resistencia a la rotura, etc...). El mayor tamaño y mayor grado de orientación, observado en alguna de estas cascara, afecta negativamente a la resistencia.

Capítulo 5. Control de la morfología y textura. Caso estudiado: películas delgadas policristalinas de AlN.

En este capítulo se han descrito unos métodos nuevos y simples para producir películas cristalinas con un elevado grado de orientación, sobre sustratos amorfos. El alineamiento de los cristalitos, se controla variando la colimación del flujo incidente y el ángulo de incidencia de éste. El mecanismo de orientación de las películas es debido a un proceso de corrosión selectiva. Mientras se favorece el crecimiento de los

cristalitos orientados con sus direcciones de canales alineadas con el flujo incidente, los granos con otras orientaciones sufren una corrosión selectiva, por *re-sputtering*.

Ya que el mecanismo de selección de las orientaciones está determinado por la estructura cristalina del material, direcciones de canales, esta técnica, se puede utilizar para otros compuestos isoestructurales con el AlN, tales como: ZnO, GaN e InN, de gran interés por sus múltiples aplicaciones tecnológicas.

El control de la textura del AlN, y otros materiales relacionados, es de suma importancia, debido a la anisotropía de sus propiedades, p. ej. piezoelectricidad. Dependiendo de la aplicación será más adecuada una orientación preferencial u otras.

El efecto del colimador, se explica por el cambio en la distribución angular del flujo de partículas. Al igual que ocurre al disminuir la presión, al disminuir la apertura del colimador, la direccionalidad del flujo de partículas aumenta. Este flujo colimado de partículas energéticas induce una alineación de los cristalitos con su eje *c* paralelo a la dirección del flujo. Al aumentar la direccionalidad del flujo la orientación preferencial de las películas aumenta.

En condiciones, donde el bombardeo es dominante (bajas presiones y bajo % N₂), los granos se orientan con sus direcciones de canales, p. ej. [0001], paralelas al flujo incidente, mientras que en otras condiciones se darán otras orientaciones favorecidas termodinámicamente. Las direcciones de canales se caracterizan por una tasa de sputtering baja.

Mediante la deposición sobre sustratos en movimiento, se consiguen películas orientadas en el plano, debido a que se favorece el crecimiento de los cristalitos orientados, con sus direcciones de crecimiento más rápido, en la dirección del flujo incidente (dirección de movimiento).

Hay una gran correlación entre la morfología de la superficie de las películas y su orientación cristalográfica preferencial de las mismas. A bajas presiones y/o altas

concentraciones de N_2 se observa una superficie de tipo botroidal. El tamaño de grano aumenta con la presión. En estas condiciones, las películas presentan una orientación preferencial según (0001). Por el contrario, a altas presiones y bajas concentraciones de N_2 se observa una superficie formada por cristales facetados. La orientación preferencial es según (10-11). Por tanto variando los parámetros experimentales, se puede controlar la morfología de la superficie y obtener por ejemplo, a bajas presiones y alta concentración de N_2 , una superficie lisa y uniforme más adecuada, para aplicaciones en microelectrónica, donde se necesita imprimir un patrón mediante nanolitografía.

Índice temático

A

Absorción, corrección de, 21, 22
Agregados cristalinos, capas de, 3, 4, 5, 7, 61, 97
AIN, 4, 8, 22, 55, 112, 113, 115, 118, 119, 120, 122,
127, 130, 133, 135, 138, 140, 141, 142, 143, 152.
Aplicaciones tecnológicas, 6, 109, 152, 153

B

Blanco, 6, 114, 116, 118, 138, 139, 143
Bomba de vacío, 118, 119.

C

Calcita
 estructura, 63
 morfología, 62, 64, 73, 82
 maclas, 65
Cámara de vacío, 118, 119
Cáscara de huevo
 crecimiento de la, 5, 7, 62, 68, 79.
 de águila imperial, 68, 73, 75, 85, 87, 90, 91, 98, 103
 de avestruz, 23, 73, 75, 78, 80-83, 90, 91, 98
 de flamenco, 19, 73, 75, 77, 80-82, 90, 91, 98, 99
 de gallina, 18, 59, 66, 75, 77, 91, 92, 96, 97, 98, 101,
102, 103, 104, 151
 de ñandu, 83, 98, 99
Colimador, 52, 55, 107, 127, 128, 129, 130, 139, 140,
152
Corrosión, 141, 142, 151, 152
Crecimiento competitivo, 4-7, 30-54, 59, 62, 70, 81, 83,
84, 85, 97, 98, 99, 100, 149, 150, 151
Curvatura, 48, 54, 59, 62, 67, 68, 85, 87, 90, 91, 100,
101, 150, 151
Cutícula, 61

D

Deposición dinámica, 135
Diamante, 28, 53, 55, 100
Difractómetro
 de polvo, 11, 16, 18, 19, 20, 25, 29, 67, 92, 149
 de cristal único, 20, 28, 120
 de texturas, 11, 18, 19, 20, 28, 29, 67, 78, 149
Direcciones de canales, 110, 115, 141, 152

Distribución de orientaciones, 24-29, 47, 53, 77, 78, 90, 96, 128, 149

E

Edad, efecto de la, 58, 62, 91, 101
Empalizada, 61, 73, 79, 85, 92, 101
Epitaxia, 4, 109

F

Flujo
 ángulo de incidencia, 50, 56, 131, 132, 140, 143
 dirección, 33, 43, 50, 55, 132, 133, 134, 140, 141, 150
 direccionalidad, 33, 52, 55, 127, 139, 152
Fondo, corrección de, 21, 22
FWHM, 25-30, 42, 78, 129, 130, 133, 134, 139

G

Grado de orientación, 5, 25, 26, 28, 36, 42, 54, 78, 79, 90, 91, 96, 100, 101, 107, 109, 129, 140, 149, 150, 151

I

Índice de texturas τ , 11, 24-30, 54, 78, 79, 80, 81, 84, 90, 91, 98, 99, 149, 150

M

Macla, 65, 110, 111, 130, 133, 138, 140, 143
Matriz orgánica, 59, 61, 62, 78, 82, 83, 84
Membrana, 61, 65, 68, 73
Modelo de lámina policristalina, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 149, 150
Morfología
 botrioidal, 126, 153
 columnar, 39, 48, 53, 55, 83, 84, 85, 97, 100, 134, 144, 150, 151

N

Nitruro de Aluminio
 estructura, 109, 110
 morfología, 111, 126, 144
 maclas, 111, 130, 133, 138, 140, 143
Nucleación, 6, 43, 54, 61, 68, 73, 100, 104, 150
Núcleos mamilares, 61, 68, 72, 79, 82

O

Oviducto, 61, 65, 66
Orientación del cristalito, 14

P

Películas delgadas, 4-8, 22, 35, 48, 107, 109-141, 151

Piezoelectricidad, 3, 112, 152
Plasma, 114, 116, 117, 118, 120, 139
Porosidad, 70, 134
Potencial de autopolarización, 117, 120, 121
Proyección
 esterográfica, 21
 de Smith, 21, 22

R

Resistencia a la rotura, 62, 91, 92, 101, 102, 103, 104, 151
Re-sputtering, 7, 114, 141, 142, 151, 152

S

Sonda electrostática, 119
Sputtering, 6, 7, 114, 115, 117, 118
Sustrato
 cóncavo, 47, 49, 54, 55, 150
 convexo, 48, 150
 plano, 48, 55, 150

T

Tamaño del cristalito, 48, 55, 93, 100, 102, 103, 120, 125, 126, 150, 153
Tasa de deposición, 122, 142
Tasa de sputtering, 114, 115, 140, 141
Textura
 análisis de la, 7, 11, 20, 28, 36, 54, 62, 67, 68, 73, 85, 87, 92, 120, 149
 control de la, 4, 6, 8, 107, 109, 151, 152
 desarrollo de la, 4, 7, 33, 40, 43, 53, 68, 83, 85, 91, 97, 107, 109, 149, 151
 evolución de la, 4, 7, 11, 30, 40, 44, 47, 49, 50, 52, 53, 62, 67, 75, 78, 84, 100, 149, 150, 151
Tipo de textura
 extrínseca, 4, 13
 fibrosa, 4, 13, 23, 28, 35, 36, 73, 77, 122, 128, 131, 136
 intrínseca, 4, 13
 laminar, 3, 4, 13, 14, 26, 29, 133, 143

W

Wurtzita, 109, 110, 111