

TRANSMISION DE LAS CARACTERISTICAS ELECTRICAS DE LA SUPERFICIE DE UN SUBSTRATO A REPLICAS DE CARBONO

Irena DUMLER*

Elisa SILVA**

RESUMEN

Se efectuaron diversos experimentos para verificar la memoria eléctrica de réplicas de películas amorfas de carbono, obtenidas de monocristales de NaCl espectroscópicamente puros. Se condensó Au y también Ag sobre la superficie de contacto carbono-cristal de las réplicas, en vacío convencional y a diferentes temperaturas. Se usaron también monocristales de NaCl dopados con cationes divalentes de Ca, Cu y Cd, con el fin de comprobar en forma más precisa la transmisión a la réplica de las características del substrato, debido a la alta perturbación eléctrica de las capas superficiales del monocristal dopado. En ningún caso se observó epitaxia en las películas de Au o de Ag crecidas sobre las réplicas, en tanto que sí fue observada la epitaxia en las películas obtenidas directamente sobre los cristales de control, en cada caso. Con lo cual se puede concluir que, en las condiciones experimentales fijadas, la película amorfa se comporta como un medio inerte que no transmite información estructural.

* Investigadora de IDIEM.

** Investigadora del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

INTRODUCCION

Se ha desarrollado una línea de trabajo estudiando el rol de películas amorfas interfaciales en sistemas epitaxiales.¹⁻³

El problema se centra en la siguiente pregunta: ¿son solamente un medio inerte o son capaces de transmitir la información estructural del substrato? Si este último es el caso, debe aclararse si la información existe sólo cuando se mantiene un contacto constante entre la película interfacial y la superficie activa del sólido bajo ella, o si la información persiste independientemente de la superficie que la originó.

Algunos autores como Distler⁴ y Barna⁵ encontraron que la película interfacial no es inerte, y que es capaz de transmitir información a través de espesores que varían entre unos centenares de Å hasta 1500 Å. Distler⁶ explicó estos resultados aduciendo que la intensidad del campo eléctrico de conjuntos de defectos puntuales presentes en la superficie de cristales semiconductores y en haluros alcalinos, induciría una polarización del tipo eléctrico en la película interfacial que copiaría la distribución de potencial en la superficie del substrato. Es decir, se produciría una *memoria eléctrica*, siendo la película interfacial capaz de actuar como un duplicado del substrato que puede transmitir la información no sólo a través de ella, sino también por medio de la réplica.

Los primeros experimentos realizados para estudiar la transmisión de la información estructural por medio de réplicas, fueron los de Vermout y Dekeyser en 1959⁷ y Mietz en 1965⁸. En los trabajos de Vermout, películas de Ag depositadas en la superficie de contacto de réplicas de C extraídas de superficies de NaCl recientemente clivado, presentaron una orientación preferencial bien definida. Mietz obtuvo crecimiento orientado de películas de NaCl en la superficie de contacto de réplicas de carbono, extraídas de monocristales iónicos de KCl. Distler y Shenyaskaya⁹ sacaron réplicas de carbono de la juntura p-n de monocristales de silicio, evaporando AgCl sobre la superficie de contacto carbono-cristal. Observaron crecimiento epitaxial del AgCl sobre el lado positivo de la juntura y crecimiento policristalino sobre el lado negativo. Esto ocurría exactamente al evaporar AgCl directamente sobre el monocristal. Sin embargo, investigadores como Chopra¹⁰ y Hayek y Schwabe¹¹ repitieron algunas de estas experiencias no pudiendo reproducir los resultados. Surgió entonces una controversia que permanece vigente.

Para responder la pregunta planteada anteriormente, se estudió primero el sistema Au/C/Ag en vacío convencional² y en ultra-alto vacío³.

En seguida, otra serie de experiencias se desarrollaron trabajando sobre réplicas de carbono extraídas de cristales de cloruro de sodio puros y dopados con cationes divalentes^{12,13}.

En el caso de haluros alcalinos recientemente clivados se produce un desorden debido a defectos Schotky, es decir, número igual de vacancias positivas y negativas cuya distribución es afectada por las fuerzas superficiales existentes en la proximidad de la superficie, dando origen a capas eléctricas dobles o capas de

Debye-Frenkel.

En el caso de haluros alcalinos, el catión divalente se incorpora sustitucionalmente a la red. Al calentarse la muestra, todos los cationes divalentes forman dipolos que en una segunda etapa se agrupan en complejos de orden mayor.

Estos tipos de sustratos, cuya superficie presenta una alta perturbación eléctrica, nos parecieron adecuados para estudiar el problema de la memoria eléctrica de las réplicas.

PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se prepararon tres grupos de experiencias. En el primero, se evaporó oro sobre la superficie de contacto de réplicas de carbono, extraídas de un monocristal de NaCl espectroscópicamente puro, a cuatro temperaturas diferentes, a saber: ambiente, 200°C, 300°C y 450°C respectivamente y a la presión de 10^{-4} Torr. La condensación del oro sobre las réplicas se efectuó de preferencia a la temperatura ambiente, salvo en un caso en que la réplica se calentó a 200°C. Como control de la epitaxia se evaporó Au directamente sobre el NaCl tanto a temperatura ambiente como a 270°C.

Estas condiciones experimentales se presentan en la Tabla I.

TABLA I

DETALLES EXPERIMENTALES PARA ORO EVAPORADO EN VACIO CONVENCIONAL SOBRE MONOCRISTALES DE NaCl Y REPLICAS DE CARBONO

Monocristales de NaCl puro		Réplicas de carbono del NaCl		
Temperatura NaCl °C	Orientación del oro	Temperatura de réplica de carbono °C	Temperatura NaCl °C	Orientación del oro
Ambiente 270	Policristalina Epitaxia	Ambiente	Ambiente	Policristalina
		Ambiente	200	Policristalina
		200	200	Policristalina
		Ambiente	300	Policristalina
		Ambiente	450	Policristalina

Las películas de oro fueron observadas en un microscopio (Phillips EM 300) y en el caso de evaporación directa del oro sobre el monocristal de NaCl calentado a 270°C presentaron orientación $\{100\}$ junto con una ligera orientación al azar, en cambio las películas de Au crecidas a la temperatura ambiente no tenían orientación preferente, eran policristalinas. Las películas de oro crecidas sobre las réplicas de carbono no presentan epitaxia en ningún caso.

En la Fig. 1 se presentan los diagramas de difracción de área selecta correspondientes a una región de dos de las películas de oro:

1. Corresponde a la película de Au crecida sobre NaCl a 270°C.
2. Au crecido sobre réplica de C a 200°C, siendo la réplica de C/NaCl a 200°C.
3. Au crecido sobre réplica de C a temperatura ambiente, siendo la réplica de C/NaCl a 200°C.
4. Au crecido sobre réplica de C a la temperatura ambiente siendo la réplica de C/NaCl a 300°C.

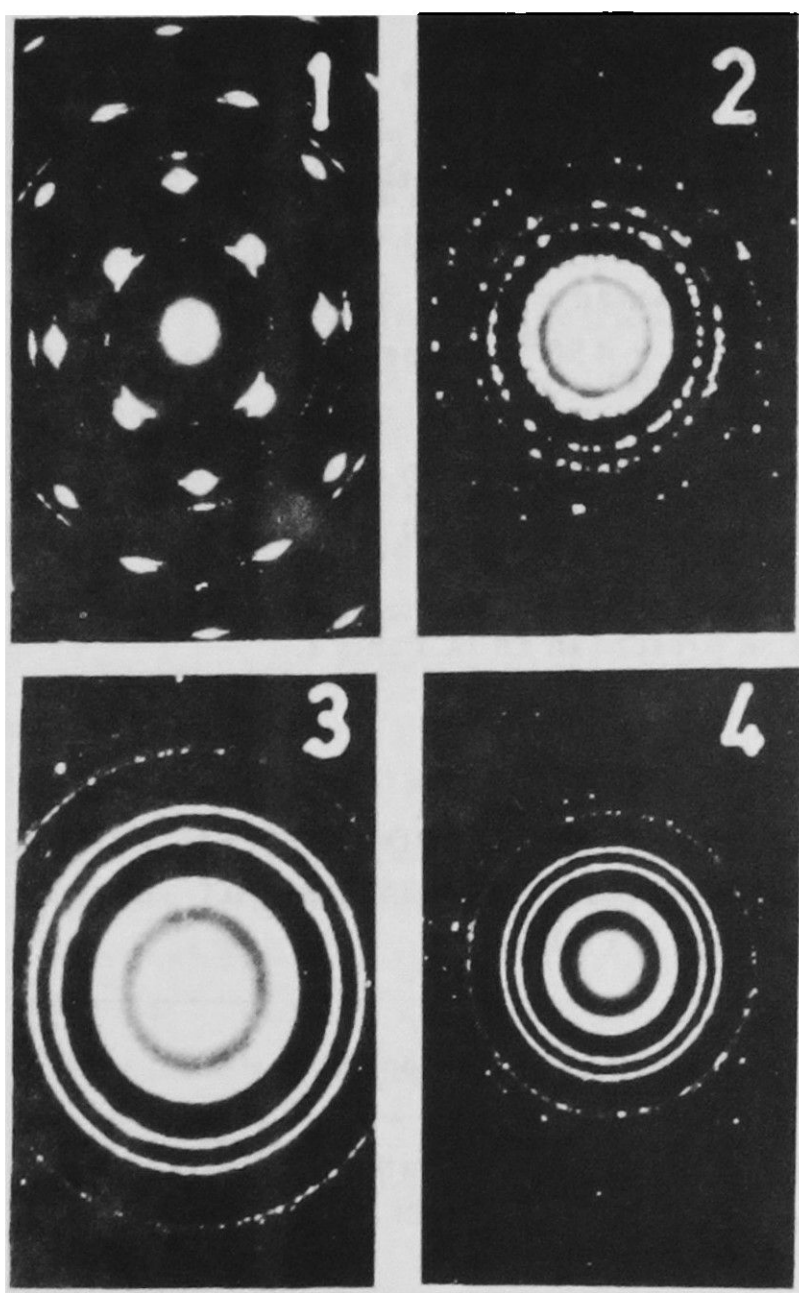


Fig. 1. Diagramas de difracción de área selecta de películas de Au. 1) Crecida sobre NaCl a 270°C. 2) Sobre réplica de C a 200°C, siendo la réplica de C/NaCl a 200°C. 3) Sobre réplica de C a temperatura ambiente, siendo la réplica C/NaCl a 200°C. 4) Sobre réplica de C a la temperatura ambiente, siendo la réplica de C/NaCl a 300°C.

En el segundo grupo de experiencias se depositó Ag, también en vacío convencional, sobre el lado de contacto de réplicas de carbón obtenidas del monocristal de NaCl, las cuales se encontraban a la temperatura ambiente, a 125°C y a 270°C. Las réplicas fueron extraídas de cristales de NaCl que se hallaban a las mismas temperaturas a las que se depositó la Ag sobre las réplicas, salvo el caso en que la réplica de carbono se obtuvo a 125°C y se evaporó Ag manteniendo el monocristal tanto a 125°C como a 270°C, y a la temperatura ambiente.

En este grupo de experiencias se aplicó la técnica recomendada por Soope y Tiller¹⁴, para epitaxia de Ag sobre NaCl: se precalentó el cristal a 125°C durante 1 hora y después se evaporó Ag o C según el caso. Una vez condensada la Ag se sometió a recocido térmico a 200°C por 15 min. En cada preparación de réplicas

se colocó la cara opuesta de un cristal de NaCl recientemente clivado sobre el cual se evaporó Ag como control de la epitaxia. Los monocristales de NaCl se precalentaron en vacío y en seguida se expusieron al aire antes de la deposición del carbón.

Estas experiencias se encuentran resumidas en la Tabla II.

TABLA II

DETALLES EXPERIMENTALES PARA PLATA EVAPORADA EN VACIO CONVENCIONAL SOBRE MONOCRISTALES NaCl Y REPLICAS DE CARBONO

Monocristales de NaCl			Réplicas de carbono del NaCl		
Temperatura NaCl °C	Temperatura de recocido °C	Orientación de la plata	Temperatura NaCl °C	Temperatura de réplica de carbono	Orientación de la plata
Ambiente	225	Policristalino	Ambiente	Ambiente	Policristalino
125	200	Epitaxia	125	Ambiente	Policristalino
270	270	Epitaxia	125	125	Policristalino
			125	270	Policristalino
			270	270	Policristalino

Las películas de Ag crecidas directamente sobre el monocristal de NaCl a 125°C y 270°C, presentan epitaxia y ligera orientación al azar, según el espesor. A la temperatura ambiente la Ag resultó policristalina. En ningún caso se detectó epitaxia en las películas de Ag crecidas sobre las réplicas de carbón.

En la Fig. 2 se observan los diagramas de difracción de la plata crecida directamente sobre NaCl a temperatura ambiente, 125°C y 270°C.

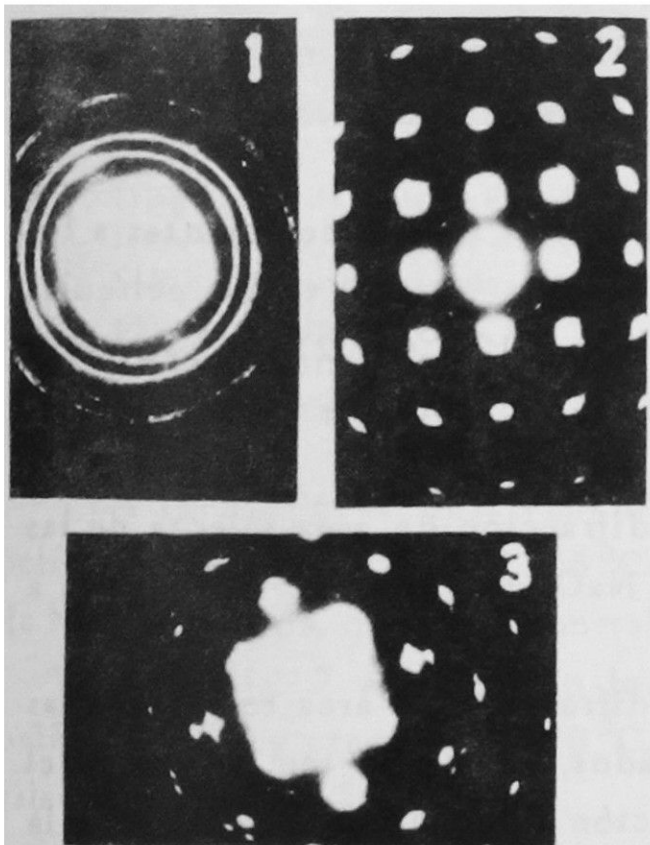


Fig. 2. Diagramas de difracción películas de Ag, crecidas directamente sobre NaCl: 1) a temperatura ambiente 2) a 125°C y 3) a 270°C.

En la Fig. 3 se observan los diagramas de difracción de la Ag crecidas sobre las réplicas de carbono a temperatura ambiente, a 125°C y a 270°C, siendo extraídas las réplicas de carbono de cristales de NaCl, calentadas a las temperaturas respectivas.

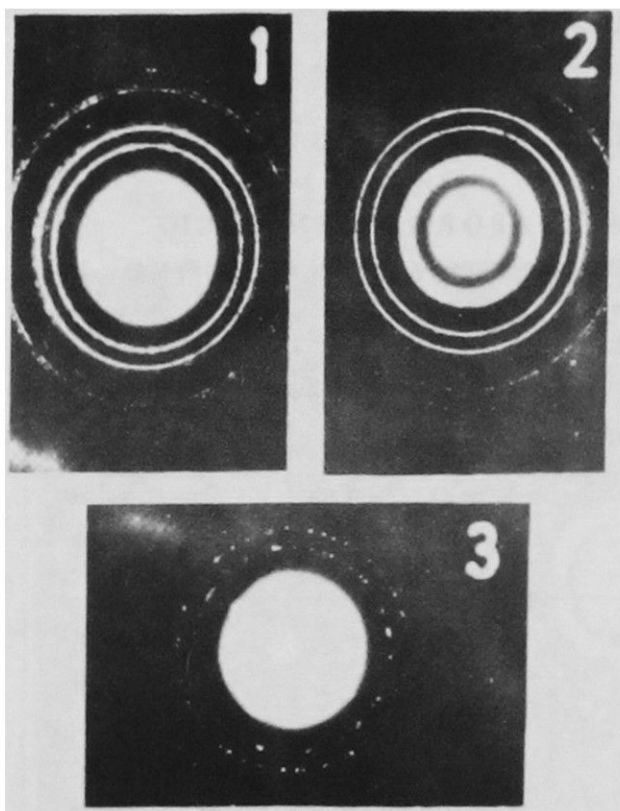


Fig. 3. Diagramas de difracción de la película de Ag crecidas sobre las réplicas de C: 1) a temperatura ambiente, 2) a 125°C y 3) a 270°C, siendo extraídas las réplicas de carbono de monocristales de NaCl calentados a las mismas temperaturas respectivamente.

La tercera serie de experiencias se realizó en forma semejante a la anterior, pero empleando monocristales de NaCl dopados con cationes divalentes de Ca, Cd, y Cu. Estos cristales fueron preparados usando el método de Kiropoulos en el aire¹⁵. A la sal fundida se le agregó respectivamente CaCl_2 en un 0.2%, CdCl_2 en un 0.3% y CuCl_2 en un 0.1%, en peso.

Se prepararon réplicas, evaporando carbono en vacío convencional, (10^{-4} Torr), sobre la serie de cristales dopados, clivados recientemente y precalentados a 125°C durante 1 hora, en vacío convencional. Se extrajeron las réplicas en agua y, en seguida, se evaporó Ag a temperatura ambiente, a 125°C y 270°C. Como control de la epitaxia se evaporó Ag directamente sobre otra serie de estos mismos cristales calentados a 125°C y 270°C y sometidos a idénticas condiciones.

En la Tabla III se resumen estas experiencias.

Los resultados en este tercer grupo de experiencias fueron semejantes a los anteriores. Se observó epitaxia y una ligera orientación al azar, en las películas de Ag crecidas directamente sobre la serie de cristales a 125°C y 270°C, en tanto que las películas de Ag crecidas sobre las series de réplicas no presentan epitaxia en ningún caso; son todas policristalinas.

En la Fig. 4 se observan los diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas sobre los cristales de NaCl dopados, y calentados a 125°C.

En la Fig. 5 se observan los diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas sobre los cristales dopados, siendo la temperatura del sustrato de 270°C. Se observa que la orientación depende del espesor de la película.

TABLA III

DETALLES EXPERIMENTALES PARA PLATA EVAPORADA SOBRE MONOCRISTALES DE NaCl DOPADOS Y REPLICAS DE CARBONO

Monocristales dopados de NaCl				Réplicas de carbono de los monocristales dopados de NaCl			
Cationes	Temperatura de monocristales °C	Temperatura de recocido °C	Orientación de la plata	Cationes	Temperatura de monocristales °C	Temperatura de la réplica °C	Orientación de la plata
Ca	125	200	Epitaxia	Ca	125	Ambiente	Policristalina
Cd	125	200	Epitaxia	Cd	125	Ambiente	Policristalina
Cu	125	200	Epitaxia	Cu	125	Ambiente	Policristalina
Ca	270	270	Epitaxia	Ca	125	125	Policristalina
Cd	270	270	Epitaxia	Cd	125	125	Policristalina
Cu	270	270	Epitaxia	Cu	125	125	Policristalina
				Ca	125	270	Policristalina
				Cd	125	270	Policristalina
				Cu	125	270	Policristalina

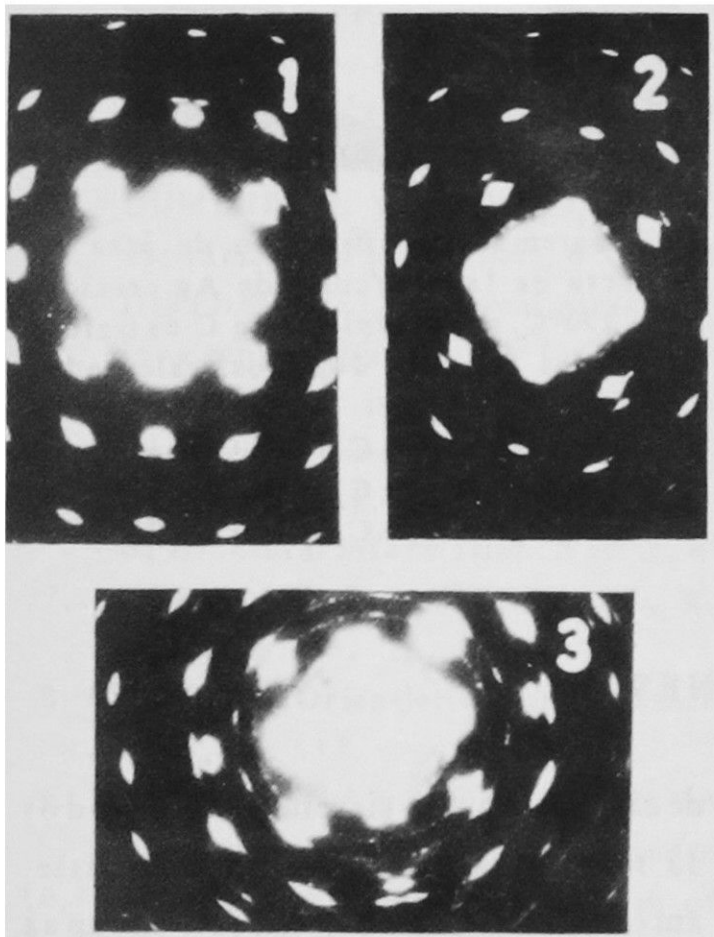


Fig. 4. Diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas sobre los monocristales de NaCl dopados y calentados a 125°C: 1) Ag/NaCl:Ca 2) Ag/NaCl:Cu y 3) Ag/NaCl:Cd.

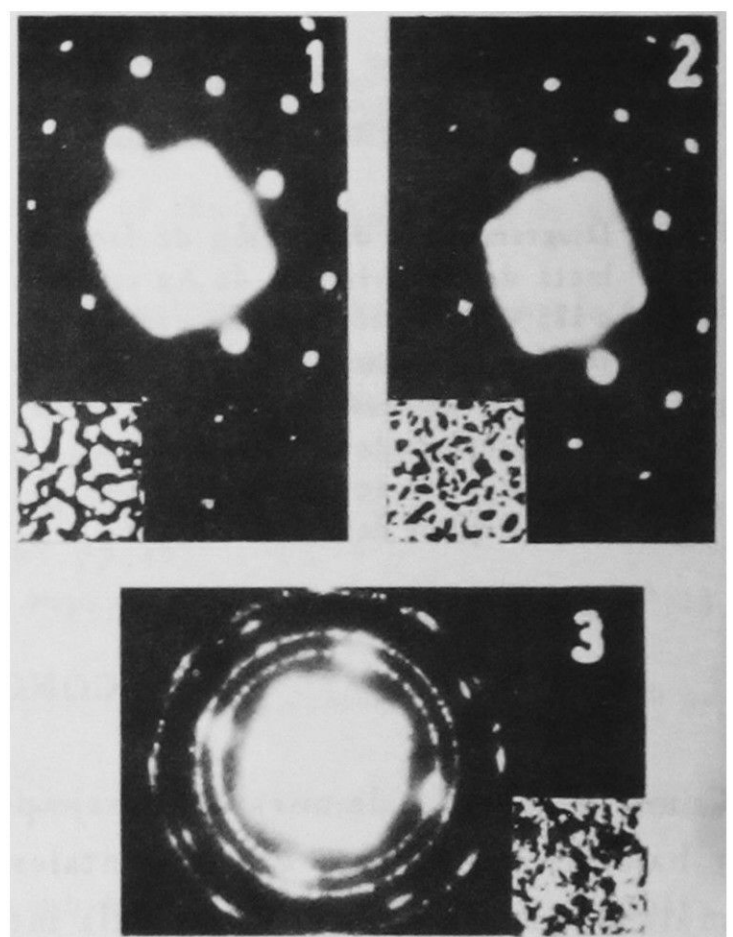


Fig. 5. Diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas sobre los cristales dopados, calentados a 270°C: 1) Ag/NaCl: Ca, 2) Ag/NaCl:Cu y 3) Ag/NaCl:Cd.

En la Fig. 6 se observan los diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas a 125°C, sobre réplicas de carbono extraídas de cristales de NaCl dopados, que se encontraban a 125°C.

En la Fig. 7 se observan los diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas a 270°C, sobre réplicas de carbono extraídas de los cristales dopados, a 125°C.

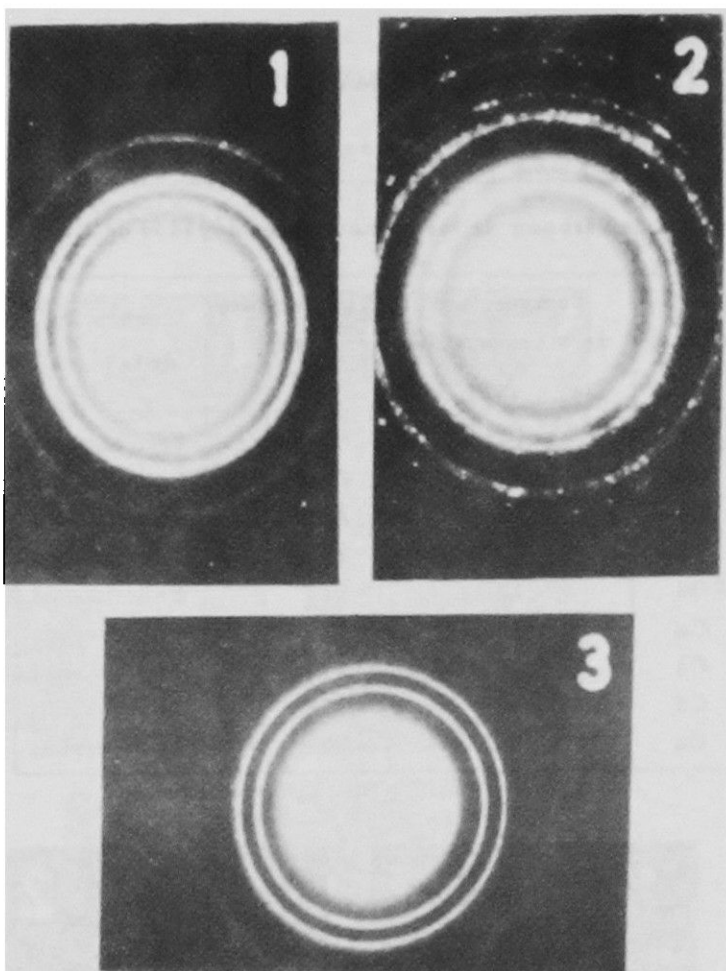


Fig. 6. Diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas a 125°C, sobre réplicas de carbón extraídas de monocristales de NaCl dopados y calentados a 125°C:

- 1) Ag/réplica de C de NaCl:Ca
- 2) Ag/réplica de C de NaCl:Cu y
- 3) Ag/réplica de C de NaCl:Cd.

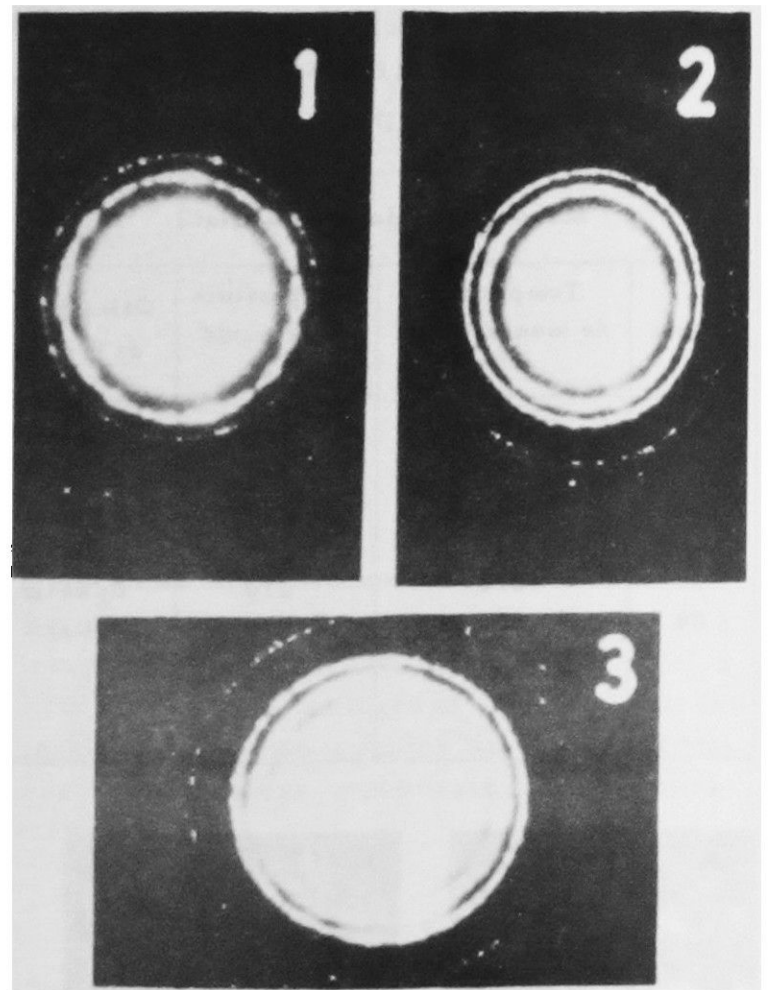


Fig. 7. Diagramas de difracción de área selecta de las películas de Ag crecidas a 270°C, sobre réplicas de C extraídas de los cristales dopados, calentados a 125°C:

- 1) Ag/réplica de C de NaCl:Ca
- 2) Ag/réplica de C de NaCl:Cu y
- 3) Ag/réplica de C de NaCl:Cd.

CONCLUSIONES

Como conclusión de nuestro trabajo podemos decir que en los sistemas estudiados y bajo las condiciones experimentales fijadas, la respuesta obtenida ha sido sistemáticamente la misma: la película interfacial amorfa es un medio inerte, incapaz de reproducir las características estructurales de la superficie del sustrato.

El fenómeno de epitaxia es muy complejo y en él intervienen numerosos parámetros. Cuando éstos sean conocidos mejor, probablemente se encuentre la respuesta a los resultados contradictorios obtenidos por diferentes investigadores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. M.J. Yacamán de la Universidad Nacional Autónoma de México (U.N.A.M.) por proporcionar los monocristales dopados de NaCl y a la Organización de Estados Americanos (OEA), por la ayuda para la mantención del Microscopio Phillips EM 300 del Departamento de Física.

BIBLIOGRAFIA

1. DUMLER, I. y KITTL, P. Influence of surface imperfections on the epitaxy of gold on silver and the coherence of a carbon film deposited on silver. *Journal of Material Sciences*, n° 4, 1969, pp. 89.
2. DUMLER, I. y MARRAPODI, M.R. The effect of amorphous intermediate layers on the epitaxial growth of gold evaporated onto silver single crystals. *Thin Solid Films*, n° 12, 1972, pp. 279.
3. DUMLER, I. y DONOSO, E. Epitaxial growth of the Ag/C/Ag system in ultrahigh vacuum. *Thin solid Films*, n° 37, 1976, pp. 143.
4. DISTLER, G.I. The real structure of crystals and selective nucleation at surface local long range active centre. *Journal of Crystal Growth*, n° 3-4, 1968, pp. 175.
5. BARNA, A.; BARNA, P.B. y POCZA, J.P. Some remarks on the epitaxial growth of films on substrates coated with amorphous deposits. *Thin Solid Films*, n° 4, 1969, R. 32.
6. DISTLER, G.I. y OBRONOV, V.G. Photoelectret mechanism of long range transmission of structural information. *Nature*, n° 224, 1969, pp. 261.
7. VERMOUT, P. y DEKEYSER, W. Surface imperfection and epitaxy. *Physica*, n° 25, 1959, pp. 53.
8. MIETZ, I. Orientierte Kristallisation auf amorpher Unterlage. *Naturwissenschaften*, n° 52, 1965, pp. 537.
9. DISTLER, G.I. y SHENYAVSKAYA, L.A. Polarization structure of interfacial amorphous films. *Nature*, n° 221, 1969, Londres, pp. 52.
10. CHOPRA, K.L. Epitaxial growth of films on substrate coated with amorphous deposits. *Journal of Applied Physics*. n° 40, 1969, pp. 906.
11. HAYEK, K. y SCHWABE. The effect of amorphous intermediate layers on nucleating and epitaxial growth of f.c.c. metal on Sodium Chloride. *Surface Science*, n° 19, 1970, pp. 329.
12. DUMLER, I. y SILVA, E. Transmisión de las características eléctricas de la superficie de un substrato a réplica de carbón. *Revista de Microscopía Electrónica*, vol. 3, n° 1, 1976, pp. 168.
13. DUMLER, I. y SILVA, E. Study of electrical memory in carbon replicas stripped from pure and doped NaCl crystals. *Thin Solid Films*, n° 43, 1977, L 1.
14. SLOOPE, B.W. y TILLER, C.O. Formation conditions and structure of thin epitaxial silver films on rocksalt. *Journal of Applied Physics*, n° 32, 1961, pp. 1331.
15. MUÑOZ, E.; RUIZ, C. y RIVEROS, H. Distribution coefficient of manganese in sodium chloride crystal determined by electron spin resonance. *Journal of Applied Physics*, n° 39, 1968, pp. 3654.

TRANSMISSION OF ELECTRICAL CHARACTERISTICS FROM
SUBSTRATE SURFACE TO CARBON REPLICAS

SUMMARY:

Some experiments were performed to verify the existence of electrical memory in amorphous replicas stripped from NaCl single crystals. Gold and also silver were evaporated onto the carbon-crystal contact side of replicas, at 10^{-4} Torr and at several different temperatures. Doped single crystal of NaCl were also used. These crystals were doped with divalent cations of calcium, copper and cadmium. Doped crystals enable to verify more accurately the transmission of structural characteristics from the substrate due to the high electrical disturbances of the crystal surface.

No epitaxy was observed in the silver gold films evaporated onto the carbon replicas. In spite that films grown directly over the control crystals presented a definite orientation. Therefore the conclusion is that in the experimental conditions fixed the amorphous film in an inert medium, unable to reproduce the structural characteristics.