

32
ley



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA
DE TRANSMISION DE LAS FASES OBTENIDAS
EN EL RECOCIDO DE PELICULAS DELGAS
AMORFAS DEL SISTEMA AL - Mn

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

ABRAHAM PITA LESTROPIA ANAGA



CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F.

1996

Facultad de Ciencias
UNAM

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Estudio por microscopía electrónica de transmisión de las fases obtenidas en el recocido de películas delgadas amorfas del sistema Al-Mn realizado por Pita Larrañaga Abraham

con número de cuenta 8853004-2 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. JOSE REYES GASGA

Propietario

DR. MIGUEL JOSE YACAMAN

Propietario

DR. ALFREDO GOMEZ RODRIGUEZ

Suplente

DR. LUIS DAVID ROMEU CASAJUANA

Suplente

M. EN C. SERGIO ADRIAN CANALES POZOS

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

Agradecimientos

Agradezco especialmente a mi asesor Dr. José Reyes Gasga por la dirección, confianza y amistad que me ofreció durante mi servicio social y mi trabajo de tesis. Su interés en mi formación me ha llevado a terminar mi tesis y a continuar mis estudios.

Así mismo agradezco a los Doctores Miguel José Yacamán, Alfredo Gómez y David Romeu, también al M. en C. Adrián Canales su dedicación y tiempo empleado en la revisión de esta tesis. Sus comentarios y sugerencias mejoraron en gran medida a la misma.

Cabe hacer mención a las personas que laboran en el Instituto de Física: M.C. Roberto Hernández, Sr. Pedro Mexía, Sr. Lamberto Quintero, M.C. Jaqueline Cuñetas, Sr. Edilberto Hernández, Sr. Luis Rendón, Sr. José Antonio Ramírez Perales, Ing. Samuel Tehuacnero e Ing. Cristina Zorrilla, por el apoyo técnico durante la realización de este trabajo.

A mis amigos y compañeros: Fermín Viniegra Hernández y familia por su apoyo, confianza y solidaridad a lo largo de toda mi carrera; Maximino Aldana González y Hugo Hernández Saldaña por animarme a terminar la tesis, y a Gilberto Mondragón su asesoría técnica para mi trabajo.

A Silvia Orlaineta por su apoyo, cariño y comprensión, que fueron indispensables para mí como una importante motivación para terminar esta tesis.

Indice General

Introducción

1

CAPITULO 1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

1.1 Empaquetamiento atómico	4
1.2 Vacancias	9
1.3 Difusión	14
1.4 Nucleación	16
1.5 Termodinámica de las fases en equilibrio	24
1.6 Películas delgadas	32
Referencias	36

CAPITULO 2 SISTEMA ALUMINIO-MANGANESO

Manganeso	37
Aluminio	38
Fases del Al-Mn	39
Estructura del Al_6Mn	40
Nuevas fases del Al-Mn	41
Estructura del $Al_{11}Mn_4$	43
Fases Al_3Mn y Al_4Mn	45
Fases Cuasicristalinas	46
Modelos teóricos de las fases cuasicristalinas	47
Referencias	54

CAPITULO 3 OBJETIVO, EQUIPO UTILIZADO Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

Introducción	55
3.1 Objetivos del presente trabajo	56
3.2 Equipo utilizado	57
3.3 Dispositivo Experimental	62
Referencias	65

CAPITULO 4 RESULTADOS

4.1 Película amorfa	66
4.2 Recocido de películas	67
4.3 Película recocida a 200 °C	73
4.4 Película recocida a 300 °C	78
4.5 Película recocida a 400 °C	81

4.6 Película recocida a 450 °C	85
4.7 Película recocida a 500 °C	88
4.8 Película recocida a 500 °C por 6 horas	90
4.9 Películas delgadas con estructuras cuasicristalinas	93
Referencias	98

CAPITULO 5 APROXIMACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION DE LA FASE Al_6Mn CON CONTRASTE DENDRITICO EN PELICULAS DELGADAS.

Regla de las fases	100
Sistemas de dos componentes	100
Modificación del diagrama de fases con el aumento de la presión	102
Construcción de la energía libre molar para películas delgadas	104
Efectos de superficie libre	105
Tamaño de grano	107
Calor latente	109
Cambio en el área molar	112
Calculo de la temperatura de transición de fase	114
Cálculo de la longitud de la dendrita	115
Referencias	118

CAPITULO 6 DISCUSION

Tratamiento térmico de películas delgadas	119
Fases cuasicristalinas en películas delgadas	121
Defectos presentes en las películas delgadas	121
Referencias	122

CONCLUSIONES	123
---------------------	------------

Introducción

El estudio y análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de diferentes materiales es actualmente de gran importancia tanto en la ciencia como en la tecnología. Su importancia científica radica en el estudio de los procesos físicos y químicos presentados por éstas puesto que sus propiedades son muy diferentes a las presentadas por sus correspondientes aleaciones volumétricas. Su importancia tecnológica radica en el aprovechamiento de estas propiedades principalmente en recubrimientos para varios tipos de aparatos electrónicos, como son, los detectores, transistores, circuitos electrónicos integrados, etc.

En el área de los cuasicristales, la teoría desarrollada ha permitido un enorme avance en el desarrollo de los conceptos de diferentes campos de la Ciencia de los Materiales y la Física del estado Sólido debido a que muestra la existencia de simetrías anteriormente prohibidas en los cristales como son por ejemplo el eje de rotación 5 [ref 1]. Sin embargo, hasta la fecha las fases cuasicristalinas carecen de aplicación tecnológica, principalmente por la fragilidad que presentan.

La obtención de fases cuasicristalinas en películas delgadas representa un campo con alta probabilidad de encontrar la aplicación tecnológica que pudieran tener este tipo de materiales. Si se producen películas delgadas con estructuras cuasicristalinas, sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas podrían ser fácilmente analizadas y su posible aplicación sería inmediata.

En estudios previos de películas delgadas del sistema Al-Mn se observaron resultados interesantes durante su tratamiento térmico *in situ* en el microscopio electrónico de transmisión (MET) [ref 2]. La conclusión de ese trabajo fué la necesidad de hacer un estudio más detallado de las transiciones de fase y de las variables presentes en un experimento de este tipo. El primer paso se dió con un experimento que consistió en la caracterización de las fases presentes durante el calentamiento de películas delgadas con diferentes concentraciones de aluminio y manganeso [ref 3].

El trabajo realizado como tesis de licenciatura por el Físico Gilberto Mondragón Galicia [ref 3] mostró que existen diferentes fases durante un proceso de calentamiento de películas delgadas de Al-Mn. Algunas de estas fases fueron las fases cuasicristalinas. Las fases cuasicristalinas icosaédral y decagonal respectivamente [ref 1], se encontraron a temperaturas de aproximadamente 600 y 700 °C a una presión de 10^{-7} torr. Sin embargo hasta la fecha tales películas presentan la fase cuasicristalina en dimensiones muy pequeñas, del orden de nanómetros, y para su aplicación tecnológica se requiere incrementar estas dimensiones al orden de centímetros.

El presente trabajo de tesis consistió básicamente en obtener películas delgadas de Al-Mn de tal forma que éstas presenten un estado amorfo a temperatura ambiente. Después las películas fueron sometidas a diferentes condiciones de temperatura y presión con el objetivo de analizar los procesos que ocurren en esta clase de experimentos al variar estos parámetros. Los cambios ocurridos en las películas fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión.

Iniciamos la tesis haciendo un estudio sistemático de los principales temas que tocaremos en la tesis. En el capítulo 1 se introduce la idea de empaquetamiento compacto y se caracterizan algunos tipos de defectos en una red cristalina como las fallas de apilamiento y el maclado. Más adelante se hace una discusión resumida de algunos tópicos que examinan a entender transiciones de fase de un arreglo cristalino a otro. En dicha sección se discuten los temas de vacancias en una red cristalina, el movimiento de éstas y la difusión. Estos procesos están íntimamente ligados a la nucleación y crecimiento de cristales.

Para finalizar el capítulo se hace una síntesis de todo lo anterior aplicado a un sistema en particular, **las películas delgadas**. Esto nos abre camino para entender los resultados de nuestro desarrollo experimental, ya que nuestro objetivo es entender las transiciones de fase que se dan durante el recocido de películas delgadas amorfas del sistema Aluminio-Manganeso (Al-Mn).

En el capítulo 2 elaboramos una revisión de lo que se ha trabajado en nuestro sistema con anterioridad para tener una base teórica y experimental que nos sirva de guía en nuestro trabajo de tesis y a futuro. Aquí se describe el sistema Aluminio Manganeso comentando las características de las fases que se han encontrado en dicho sistema. Para finalizar este capítulo se da una introducción al estudio de las estructuras cuasicristalinas. Esto es de suma importancia ya que es uno de los objetivos que perseguimos el obtener películas delgadas cuasicristalinas y hacerlas crecer.

En el capítulo 3 se presenta todo el material utilizado en el experimento desarrollado en esta tesis, su uso y aplicación a la obtención de las películas delgadas así como al recocido de éstas. Dentro de este material se encuentran evaporadoras, hornos, etc., . Por último se hace mención del microscopio electrónico de transmisión como herramienta fundamental para el estudio de las películas.

En el capítulo 4 presentamos los resultados que se obtuvieron a partir de las fotografías tomadas con el microscopio electrónico. Aquí se muestran las imágenes de campo claro y oscuro de las películas a diferentes temperaturas y presión así como sus patrones de difracción electrónica. Con estos últimos se hace una primera caracterización de las fases presentes en el sistema.

En el capítulo 5 se hace una discusión sobre la termodinámica de la fase Al_6Mn con contraste dendrítico, encontrada en una de las películas. Se hace énfasis en las razones teóricas que llevan a concluir que existe un cambio en la temperatura de transición de fase

debido al cambio de presión durante el recocido.

El capítulo 6 tiene como finalidad hacer una discusión de los resultados obtenidos en conexión con todo el marco teórico que hasta ahí se ha desarrollado. Con esto se llega a las conclusiones que sintetizan todo el trabajo.

Referencias

- [1] Shechtman D. Blech J., Phys.Rev.Lett 53, 1951 (1984)
- [2] José Reyes y M.J. Yacamán, J.Vac. Sci.Tech., A8(4), 3455 (1990)
- [3] Gilberto Mondragón "Transiciones de fase en películas delgadas del sistema $AlMn$ observadas *in situ* por microscopía electrónica de transmisión", Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM. (1993)

Capítulo 1

Conceptos fundamentales

El objetivo de este capítulo es presentar una revisión de los conceptos de la Ciencia de materiales que se utilizarán a lo largo del desarrollo de la presente tesis, con la finalidad de definir el vocabulario utilizado. Los temas a tratarse son: vacancias, difusión, nucleación y crecimiento, y transiciones de fase entre otros, los cuales cubren los procesos observados y analizados durante el desarrollo del presente trabajo. Este capítulo lo finalizaremos haciendo la referencia de estos temas en el campo de las películas delgadas.

1.1 Empaquetamiento atómico en cristales fcc y hcp

La estructura atómica de los cristales se describe refiriendo la disposición atómica a una red cristalina. Se puede describir también la estructura atómica de los cristales desde un enfoque diferente. Un modelo del átomo muy utilizado en física es el de una esfera. Este modelo es adecuado ya que las superficies equipotenciales para los electrones contenidos en los átomos se ajustan a una superficie esférica. Consideraremos los átomos de los cristales metálicos como esferas del mismo tamaño. Al considerar a los átomos como esferas, surge la pregunta ¿de cuántas maneras se pueden acomodar esferas de igual tamaño y minimizar los espacios vacíos entre ellas? La estructura resultante se llama **estructura de empaquetamiento compacto** (figura 1.1). Es evidente que si las dos filas se mantienen unidas y la fila superior se empuja hacia la posición 1.1b, las dos filas estarán tan cerca una de la otra como es posible. Si se dibuja de nuevo la figura 1.1b como en la figura 1.2 los átomos tienen sus centros dispuestos sobre una malla hexagonal en un empaquetamiento compacto bidimensional. Obsérvese que esta malla unitaria hexagonal puede imaginarse como seis triángulos equiláteros y que los centros de los seis triángulos coinciden con los centros de los seis huecos en el empaquetamiento. La figura 1.19a muestra que los seis huecos pueden dividirse en dos grupos, B y C, los cuales forman triángulos equiláteros.

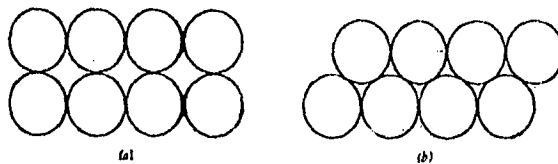


Fig 1.1:Empaquetamiento compacto bidimensional

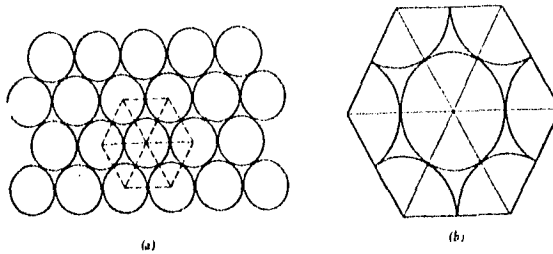


Fig 1.2 :Forma hexagonal en empaquetamiento compacto bidimensional

Al apilar la segunda malla de tal modo que sus átomos caigan en los huecos B, se obtiene un apilamiento tridimensional de empaquetamiento compacto según se muestra en la figura 1.3b. Alternativamente, se puede apilar la segunda malla en las posiciones C para obtener el empaquetamiento compacto tridimensional mostrado en la figura 1.3c. Si las posiciones de los átomos en la malla inferior se denominan posiciones A, entonces la figura 1.3b es un apilamiento A-B y la figura 1.3c es un apilamiento A-C. Para obtener un modelo de estructura cristalina, las mallas de los átomos deben apilarse para obtener un orden de largo alcance. Hay cuatro posibilidades obvias: 1) -A-B-A-B-A-B-, 2) A-C-A-C-A-C-, 3) -A-B-C-A-B-C-, 4) -A-C-B-A-C-B-. La diferencia de las secuencias de apilamiento 1) y 2) en dos cristales diferentes no se podría distinguir. Lo mismo es cierto para 3) y 4). Por lo tanto hay dos tipos sencillos de empaquetamiento compacto en el primero las mallas se repiten cada segundo plano, -A-B-A-B-A-B-, y en el segundo cada tercer plano -A-B-C-A-B-C-. Las estructuras cristalinas hexagonales de empaquetamiento compacto (hcp) y cúbica centrada en las caras (fcc) de empaquetamiento compacto corresponden a los tipos de secuencias y apilamientos discutidos aquí .

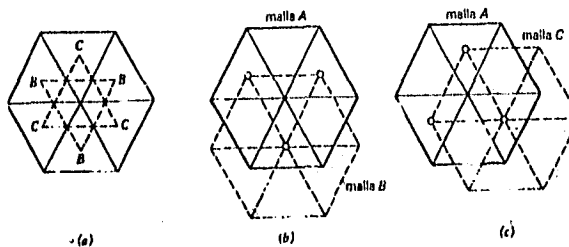


Fig 1.3 :Situación de huecos y apilamiento de mallas bidimensionales.

Fallas en el apilamiento

En cristales de empaquetamiento compacto una interrupción en la secuencia de apilamiento de largo alcance puede producir dos tipos comunes de defectos cristalinos: 1) una región de macla y 2) una falla de apilamiento. Se ilustrará esto para los cristales cúbicos centrados en caras fcc.

1. Maclas. Considérese una secuencia de apilamiento como la que sigue:

-A-B-C-A-B-C-A-C-B-A-C-B-A-C-B

↑
Punto
donde cambia la
secuencia de
apilamiento

Con el objeto de describir el efecto de ese cambio en la secuencia de apilamiento sobre la geometría de la estructura cristalina, es útil dibujar una vista de borde de los planos compactos (111). La figura 1.4a muestra la traza de los planos (111) y $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ sobre la celda unitaria fcc. La vista del plano $(\bar{1}10)$ se muestra en la figura 1.7b. El plano (111) se llamará plano B y el plano $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ plano C. Entonces los planos paralelos a través de los átomos 1 y 3 de la figura 1.4b serán planos A.

Ahora se toma la sección rectangular del plano $(\bar{1}10)$ de la figura 1.4b y se gira de modo que los planos (111) estén horizontales como en la figura 1.5. Estos son los cuatro planos (111) que tocan la celda unitaria de la figura 1.4b y los átomos sobre estos planos definen la localización de los sitios A, B y C. Para transformar cualquier plano en un plano B, pongase simplemente átomos de este plano directamente sobre los sitios B. Por lo tanto el cambio deseado en el apilamiento, se produce colocando los átomos superiores como se muestra. Nótese que los átomos sobre el plano marcado como plano de macla forman una imagen de espejo de los átomos bajo ese plano. De aquí que la estructura cristalina sobre ese plano es un gemelo de la que está debajo y el cambio en la secuencia de apilamiento ha producido una región gemela sobre el plano de macla.

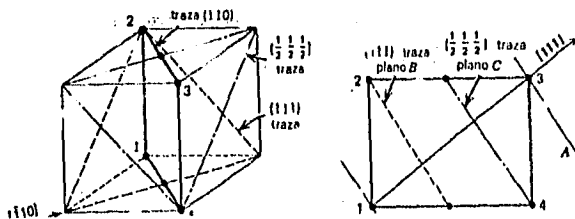


Fig 1.4 :a) Una celda unitaria fcc en la que se aprecia la traza $(\bar{1}10)$ b) La traza $(\bar{1}10)$ da una vista de borde de los planos compactos

2. **Fallas de apilamiento.** Considerese una secuencia de apilamiento como la que se muestra en la figura 1.11

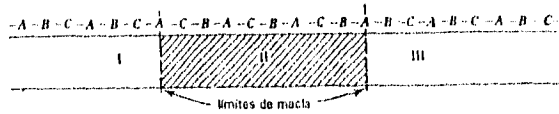


Fig 1.5

A partir de lo anterior, es obvio que la región II tendrá una orientación de macla respecto a las regiones I y III, las cuales tienen orientaciones idénticas. La región II está separada de las regiones I y III por dos fronteras llamadas límite de macla. Si estos límites están separados tal que la secuencia cristalina se repita varias veces, la región II se llamará macla. Sin embargo, si estos límites están separados por unos cuantos espaciamentos atómicos, como se muestra en el modelo anterior, a dicha región se le llamará falla de apilamiento. En cierto sentido la falla de apilamiento es dos límites de macla.

Dislocaciones

Los cristales de los metales no son perfectos, sino que presentan defectos de diferente naturaleza. Además de maclado y fallas de apilamiento existen defectos que reciben el nombre de dislocaciones. Los tipos de dislocación más importantes son las de borde y tornillo.

Dislocación de borde

La dislocación de borde puede visualizarse muy fácilmente como un medio plano extra de átomos en una red cristalina. Esto se muestra en dos dimensiones en la figura 1.6a y en tres dimensiones en la figura 1.6b.

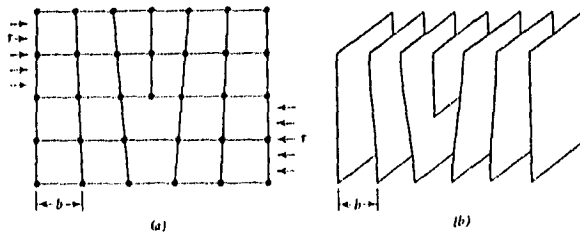


Fig 1.6: Dislocación de borde a) Dos dimensiones b) Tres dimensiones

La figura 1.7 ilustra como se mueve la dislocación anterior a través del cristal bajo un esfuerzo de corte aplicado que se indica por los vectores τ . Como resultado del esfuerzo aplicado, el átomo c puede moverse a la posición marcada c' .

El vector de deslizamiento se llama generalmente vector de Burgers y en el caso de la dislocación de borde es un vector que es perpendicular a la línea de dislocación. El plano de deslizamiento quedará perfectamente determinado por un vector en la línea de dislocación y el vector de Burgers.

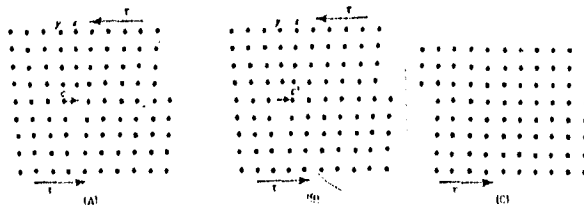


Fig 1.7: Tres fases en el movimiento de una dislocación de borde a través de un cristal

Dislocación helicoidal o de tornillo

La dislocación de tornillo, es más difícil de visualizar geométricamente. Supóngase que se toma una placa y se le aplica un esfuerzo cortante como se muestra en la figura 1.8a. El desplazamiento mostrado en la figura 1.8b es una representación de la geometría de una dislocación de tornillo. Notese que la mitad superior del bloque se mueve (se disloca) con respecto a la mitad inferior por un *vector de deslizamiento* a través de un *plano de deslizamiento*.

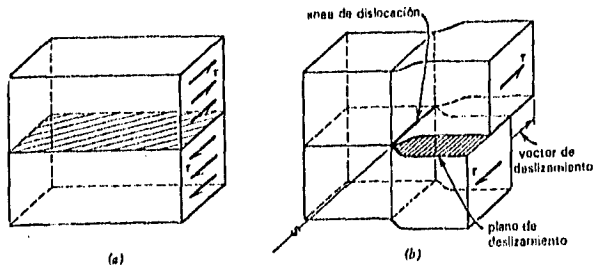


Fig 1.8: La dislocación de tornillo

El vector de Burgers se define como se hizo en las dislocaciones de borde. Esto puede ilustrarse muy bien utilizando la cara frontal del cristal de la figura 1.8 como el plano perpendicular a la línea de dislocación. La figura 1.9b muestra el circuito de Burgers en este plano.

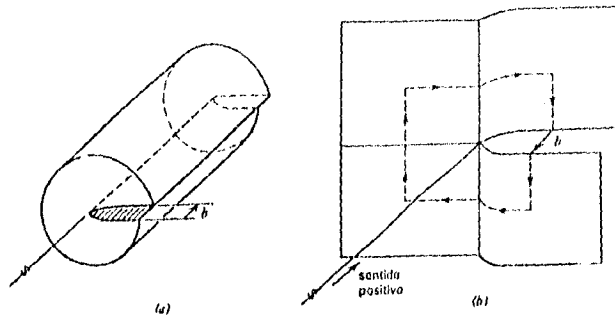


Fig 1.9:a) El deslizamiento helicoidal producido por dislocaciones de tornillo. b) Un circuito de Burgers para una dislocación de tornillo

1.2 VACANCIAS

Una vacancia es un átomo ausente en la estructura cristalina. En el presente trabajo de tesis estudiaremos las transiciones de fase observadas en una película delgada de Aluminio-Manganeso al variar la temperatura y manteniendo constante la presión. Al variar la temperatura algunos átomos de las redes cristalinas presentes pueden desplazarse a otros sitios dejando un espacio libre y dando origen a una vacancia. Si otro átomo llega y ocupa esta vacancia dejará otra en su lugar de procedencia y podemos ver el fenómeno como un movimiento de vacancias. A partir de estos movimientos se dan otros fenómenos físicos como son la difusión la nucleación y el crecimiento de cristales.

La segunda ley de la termodinámica dice que el cambio de entropía para cualquier proceso espontáneo más el cambio de entropía en el medio afectados por el proceso debe ser positivo. Por lo tanto el proceso ocurrirá en forma espontánea si $\Delta S_{proceso} + \Delta S_{medio} > 0$. Esta información está contenida dentro del potencial termodinámico G conocido como energía libre de Gibbs. El potencial G se define como sigue

$$G = U + PV - TS \quad (1.1)$$

donde U también es un potencial termodinámico llamado energía interna y es una cantidad de energía almacenada en un sistema que puede liberarse en forma de calor o bien el sistema podrá efectuar trabajo mecánico.

La forma diferencial de G es:

$$dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS$$

La primera ley de la termodinámica establece que $dU = PdV - TdS$ que es el principio de conservación de la energía. Así que la diferencial de G puede escribirse de la siguiente forma:

$$dG = VdP - SdT \quad (1.2)$$

De aquí se deduce que cuando hay una transformación de fase a temperatura y presión constante $dG = 0$ o $G = \text{const.}$ Esto es de gran utilidad para trazar la curva de frontera entre una fase y otra.

La espontaneidad de un proceso depende de la función $\Delta G = \Delta U - P\Delta V - T\Delta S$ para un proceso a temperatura y presión constante como se puede deducir de la ecuación (1.1). En la mayoría de los procesos que implican sólidos y líquidos a presión atmosférica el término $P\Delta V$ es muy pequeño ya que los sólidos y los líquidos son en la mayoría de los casos incompresibles. No así los gases que sí sufren una expansión o una contracción considerable. De modo que se tiene :

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S \quad (1.3)$$

Según la mecánica estadística la entropía puede expresarse como:

$$S = k \ln \Omega \quad (1.4)$$

donde k es la constante de Boltzmann y Ω es el número de microestados por macroestado. El macroestado es simplemente el estado observable del sistema. El número de microestados puede significar diferentes cosas: puede ser el número de formas en que se llenan los estados cuánticos de energía en un metal o también puede significar el número de formas en que se pueden distribuir los átomos de un elemento en los sitios intersticiales de un metal. El primer caso está relacionado con una distribución de energías y el segundo implica una distribución geométrica. La entropía se separa frecuentemente en dos partes relacionada con este tipo de distribuciones y se les llama entropías vibracional y configuracional respectivamente. Si el número de formas en que se puede satisfacer la distribución es grande, se dice que el sistema presenta una gran aleatoriedad, y si es pequeño el sistema tiene un gran orden.

Formación de vacancias.

Dada una red de N sitios reticulares, la energía libre de Gibbs se ve afectada en función del número de vacancias, n , introducidas en ella. Si la introducción de n vacancias hace disminuir G , entonces las vacancias serán termodinámicamente estables y si no las vacancias podrían emigrar hacia la superficie de la red reparándose el defecto introducido en la estructura cristalina. El cambio de energía libre debida a la introducción de n vacancias, donde $G_{perfecta}$ es la energía de la red perfecta, se escribe

$$\Delta G = G - G_{perfecta} = \Delta U - T\Delta S \quad (1.5)$$

Definiendo enseguida

$U_v =$ energía por vacancia.

$S_v =$ entropía vibracional por vacancia.

$S_c =$ entropía configuracional de cristal completo.

Por lo tanto se tiene la siguiente expresión para la energía libre

$$\Delta G = n\Delta U_v - T(n\Delta S_v + \Delta S_c) \quad (1.6)$$

El valor de ΔS_c se determina a partir de la ecuación (1.4), pero antes conviene aclarar los siguientes puntos

Macroestado : Un cristal de n vacancias.

Microestado : Un arreglo particular de n vacancias en los N sitios reticulares.

De modo que Ω está dado por la siguiente expresión

$$\Omega = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Y a partir de la ecuación (1.4) se obtiene

$$\Delta S_c = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (1.7)$$

Y ya que los valores de N y n son bastante grandes los logaritmos de los factoriales se pueden aproximar usando la fórmula de Stirling $\ln X! \approx X \ln X - X$. Con esto y algunas operaciones algebraicas se obtiene

$$\Delta S_c = -k \left(N \ln \frac{N-n}{N} + n \ln \frac{n}{N-n} \right) \quad (1.8)$$

Notemos lo siguiente:

$$\frac{N-n}{n} = \frac{\text{No. de átomos en la red}}{\text{No. de sitios en la red}} \leq 1$$

$$\frac{n}{N-n} = \frac{\text{No. de vacancias en la red}}{\text{No. de átomos en la red}} < 1$$

Así de la ecuación (1.8), ΔS_c debe ser positivo, lo cual significa que el cambio de entropía configuracional para el proceso de introducir vacancias en una red perfecta es positivo, es decir se favorece el proceso.

Usando métodos de la mecánica estadística se puede demostrar que una forma aproximada de la entropía vibracional por átomo es:

$$\Delta S_v \approx 3k \ln \frac{\nu}{\tilde{\nu}} \quad (1.9)$$

donde $\tilde{\nu}$ es la frecuencia final de los átomos que rodean la vacancia y ν es su frecuencia original. La vacancia tiende a aumentar la amplitud de la vibración y a disminuir ν de modo que $\frac{\nu}{\tilde{\nu}} > 1$ y ΔS_v es positivo. De modo que el cambio de entropía total asociado con la introducción de vacancias, $\Delta S_c + \Delta S_v$, debe ser positivo.

La figura 1.10 es una gráfica de los términos de la ecuación (1.6), como una función del número de vacancias n . Puede verse que el término de la energía eleva la energía libre

de Gibbs, pero la energía libre total baja realmente al principio debido al incremento de entropía que resulta de la formación de vacancias.

La función de energía libre tiene un mínimo. En este mínimo se obtiene la máxima disminución de energía libre, y el valor de n en este punto representa el número de vacancias de equilibrio n_e . Para determinar n_e la derivada de la función de energía libre

$$\frac{d(\Delta G)}{dn} = 0 = \Delta U_v - T \Delta S_v - T \frac{d(\Delta S_v)}{dn} \quad (1.10)$$

usando la ecuación (1.8) para encontrar $\frac{d\Delta S_v}{dn}$ y después de algunas manipulaciones algebraicas obtenemos finalmente:

$$\frac{n_e}{N} = \exp \left\{ -\frac{\Delta U_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k} \right\} \quad (1.11)$$

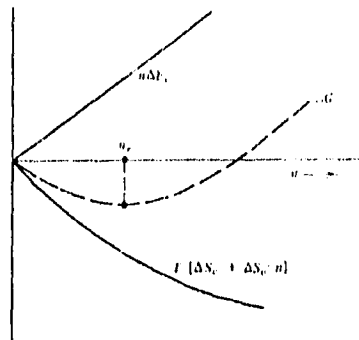


Fig. 1.10: Gráfica de los términos de cambio de energía libre por formación de vacancias como función del número de vacancias formadas.

Este resultado ilustra dos cosas. 1) Un metal perfecto no es termodinámicamente estable. 2) El número de vacancias es una función de la temperatura.

1.3 DIFUSIÓN.

Si en una fase se encuentra presente un gradiente de concentración, la difusión tenderá a eliminarlo. La difusión es un proceso de transferencia de masa a escala atómica o molecular. Supongamos que la región de alta concentración de partículas es la región A con n_A partículas y concentración C_A que es el número de partículas por unidad de volumen, y la de baja concentración es la región B con n_B partículas y concentración C_B (ver figura 1.11). El flujo de partículas de la región A a la B, J_{AB} , es:

$$J_{AB} \equiv \frac{1}{A} \frac{dn_A}{dt}$$

Adolf Fick en un artículo publicado en 1855 estableció que el flujo J_{AB} es proporcional al gradiente de concentración $\frac{dC_A}{ds}$. Esta es la primera ley de Fick que puede escribirse como sigue:

$$J_{AB} = \frac{1}{A} \frac{dn_A}{dt} = -D_A \frac{dC_A}{ds} \quad (1.12)$$

D_A es la constante de proporcionalidad y se le da el nombre de constante de difusión. El signo negativo muestra que el flujo es positivo en la dirección donde disminuye la concentración.

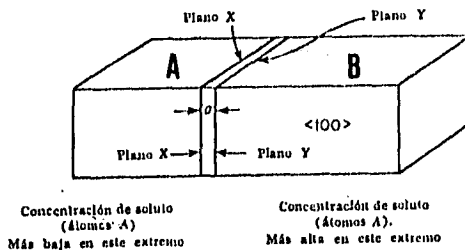


Fig 1.11: difusión de partículas de la región A a la región B

Para un elemento de volumen de sección transversal unitaria ($A = 1$) y espesor Δs , el flujo entrante será $(-D_A \frac{dC_A}{ds})_s$, y el flujo que sale será $(-D_A \frac{dC_A}{ds})_{s+\Delta s}$. La diferencia

entre los flujos es el aumento en la cantidad de n_A dentro del elemento de volumen

$$\frac{dn_A}{dt} = \Delta S \frac{dC_A}{dt} = \left(-D_A \frac{dC_A}{ds} \right)_s + \left(-D_A \frac{dC_A}{ds} \right)_{s+\Delta s}$$

y cuando Δs tiende a cero

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{d}{ds} \left(D_A \frac{dC_A}{ds} \right) \quad (1.13)$$

Esta es la segunda ley de Fick. En el caso especial en que D_A sea independiente de s la ley posee la forma más simple

$$\frac{dC_A}{dt} = D_A \frac{d^2 C_A}{ds^2} \quad (1.14)$$

La segunda ley de Fick no es entonces otra cosa que una ecuación de continuidad: lo que se pierde de partículas en un volumen de la región A es precisamente el número de partículas que fluyen a través de una superficie que envuelve a ese volumen. También puede interpretarse como una ley de conservación de la masa.

Velocidad de difusión.

Una manera de generar vacancias en un material es mediante una excitación térmica. Por lo tanto la difusión y la velocidad de ésta tienen una dependencia directa con la temperatura. Si se grafica el logaritmo de la velocidad contra una función inversa de la temperatura se observa una línea recta como la mostrada en la figura 1.12. La ecuación para esta función lineal se llama ecuación de Arrhenius y se escribe como:

$$R = Ae^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} \quad (1.15)$$

donde A es la intersección con el eje y ΔG_A es la energía de activación para el proceso de difusión.

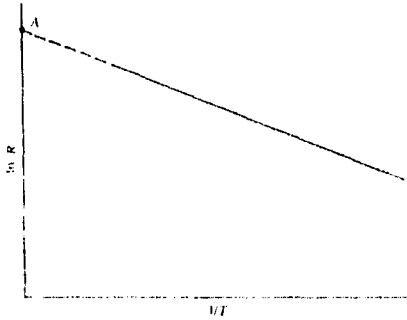


Figura 1.12: La gráfica de Arrhenius.

1.4 NUCLEACIÓN.

Esencialmente, todas las transformaciones de fase se presentan por nucleación y crecimiento de estos núcleos. La nucleación implica la reunión de átomos de origen semejante por difusión u otros tipos de movimientos para producir un cambio de fase dentro de uno de los tres estados o una redistribución estructural simple dentro de una fase. El crecimiento implica la transferencia de materia por difusión de la fase antigua, a través de la frontera de la nueva fase. Estos procesos son generalmente activados térmicamente.

Definimos la velocidad de nucleación I como:

$$I \equiv \frac{\text{No. de regiones } \gamma \text{ formadas/unidad de tiempo}}{\text{volumen de fase } \alpha}$$

La figura 1.13 muestra la nucleación de la fase γ en una fase α .

La fase nueva, se forma generalmente en alguna discontinuidad de la fase matriz, como un límite de grano o una dislocación pero puede formarse también dentro de una región uniforme de la fase matriz. La distinción entre estos dos tipos de nucleación es bastante importante y se define como sigue:

NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA: La nueva fase se forma uniformemente en todo el volumen de la fase antigua.

NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA: La nueva fase no se forma uniformemente en la fase antigua.

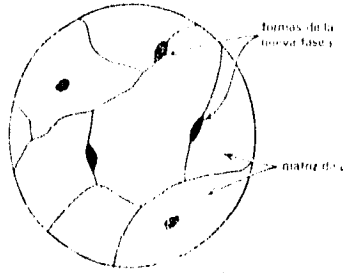


Fig 1.13: Nucleación de la fase γ en la fase α

Nucleación homogénea

Consideremos una transformación de fase líquido – sólido para ilustrar la nucleación homogénea. En este caso el sólido empieza a formarse como regiones muy pequeñas a través del volumen del líquido. Estos pequeños granos son llamados núcleos y se considerarán en forma esférica y su relación superficie-volumen es muy alta. Como habrá una energía libre asociada en la formación de la superficie del núcleo, esta energía superficial actuará como una barrera para la formación de los núcleos. Para tomar en cuenta este efecto superficial se escribe el cambio de energía libre para formar un núcleo como:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.16)$$

donde la energía libre superficial se ha tomado simplemente como la tensión superficial σ , y ΔG_V es el cambio de energía de volumen. La anterior solo es correcto en materiales puros, pero introduce un pequeño error en las aleaciones que por lo general no se considera. Los dos términos de la ecuación 1.16 se grafican en la figura 1.14. Se puede observar de la gráfica que el cambio de energía libre total tiene un máximo en r^* .

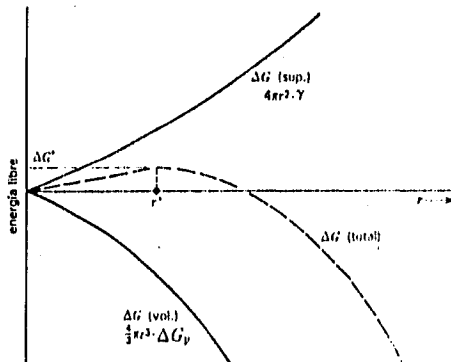


Fig 1.14 : Energía libre de formación de un núcleo como una función de su radio.

Al observar la figura 1.14 se puede ver que para todos los valores $r > r^*$ se tiene un cambio negativo de energía libre; es decir arriba de r^* el crecimiento del núcleo disminuye la energía libre. Por consiguiente, r^* es un radio crítico y su valor se determina derivando la ecuación 1.16

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (1.17)$$

El cambio de energía libre para formar un núcleo de tamaño crítico, ΔG^* , se encuentra sustituyendo (1.17) en (1.16)

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (1.18)$$

La nucleación resulta del crecimiento de aglomerados, siempre que un aglomerado llegue a abarcar el tamaño crítico se convierte en el núcleo de la nueva fase. Ahora tomando la siguiente expresión para la velocidad de nucleación

$$I = C_n \frac{dn}{dt} = \frac{(\text{nucleaciones})}{\text{seg.vol.}} \quad (1.19)$$

donde C_n es un coeficiente que denota el número de núcleos de tamaño crítico r^* por unidad de volumen y $\frac{dn}{dt}$ es el número de átomos que se unen a un núcleo por segundo. Definiendo ΔG_A como la energía libre de activación para un átomo que pasa del líquido hacia el núcleo sólido se tiene

- 1) $e^{-\frac{\Delta G_A}{kT}}$ = fracción de átomos del líquido con energía libre mayor que que ΔG_A . (Ver sección 1.3, ecuación 1.15).
- 2) ν = frecuencia de vibración de un átomo del líquido.
- 3) s = número de átomos del líquido que revisten un núcleo sólido a través de la interfase.
- 4) $p = fA$

f = probabilidad de que el átomo del líquido vibre hacia el núcleo.

$A =$ probabilidad de que rebote debido a una colisión elástica con un átomo sólido.

Si cada vez que un átomo de líquido que vibrara en la interfase saltara hacia el sólido, se tendría $\frac{dn}{dt} = \nu s$. Sin embargo se debe de reducir este número por el factor de probabilidad p del punto 4 y la probabilidad de que un átomo tenga suficiente energía para saltar, punto 1. De aquí se tiene:

$$\frac{dn}{dt} = \nu s p e^{-\frac{\Delta G}{kT}} A \quad (1.20)$$

En la sección 1.2 ecuación 1.10 o 1.11 se determinó una expresión para el número de vacancias en equilibrio

$$\frac{n_v}{N} = e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} \quad (1.21)$$

dividiendo el numerador y denominador del lado izquierdo de la ecuación (1.21) entre el volumen v , obtenemos:

$$\frac{C_v}{d} = e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} \quad (1.22)$$

donde $C_v = \frac{n_v}{v}$ es una concentración volumétrica de vacantes y $d = \frac{N}{v}$ es una densidad. De manera análoga podemos escribir

$$\frac{C_n}{d} = e^{-\frac{\Delta G_n^*}{kT}} \quad (1.23)$$

donde ΔG^* es la energía de formación de núcleos de tamaño crítico, C_n es concentración volumétrica de átomos de tamaño crítico y d es una densidad local.

Una vez que empieza la nucleación, se espera que la concentración volumétrica de aglomerados varíe lentamente de sus valores de equilibrio. Combinando las ecuaciones 1.19, 1.20, y 1.21 para obtener

$$I = K_v \exp \left\{ -\frac{\Delta G_A + \Delta G^*}{kT} \right\} \quad (1.24)$$

donde $K_p = \nu s^2 p d$

Existe un interés especial en la dependencia de la temperatura en la ecuación 1.24, ya que las transformaciones de fase se regulan y se manipulan por el control de la temperatura. Se ha estimado que el término $\frac{K_p}{p}$ es del orden de una o dos potencias de 10 para muchos casos de interés. De aquí que se tomará el término K_p como una constante y se considerará la dependencia de la temperatura contenida en los términos exponenciales. El término que implica ΔG_A se grafica en la figura 1.15 y se puede ver que la dependencia con la temperatura de este término es similar a la de los coeficientes de difusión (ecuación 1.15). Se puede tomar ΔG_A como independiente de la temperatura y por lo tanto la función $e^{-\frac{\Delta G_A}{kT}}$, se eleva rápidamente con la temperatura. La magnitud de este término da una medida de la movilidad de los átomos.

El término que implica ΔG^* es más difícil de tratar ya que este sí depende de la temperatura. La ecuación 1.18 demuestra que ΔG^* depende de la tensión superficial σ y de ΔG_V . La tensión superficial es solamente una función débil de la temperatura de modo que se tiene:

$$e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \sim e^{-\frac{1}{T \Delta G_V^*}} \quad (1.25)$$

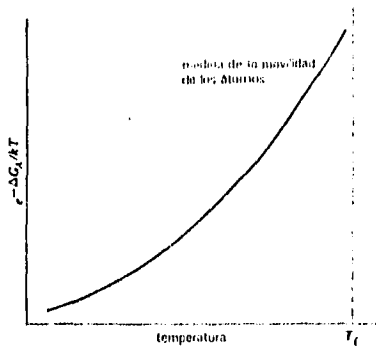


Fig 1.15 : Dependencia de la temperatura del término ΔG_A de la ecuación 1.24

ΔG_V es cero a la temperatura de solidificación ya que ΔG_V es simplemente la energía libre del sólido menos la del líquido, que en el momento de darse la transición líquido-sólido coinciden. Por lo tanto la ecuación 1.25 debe ser cero a la temperatura de transformación de fase, T_f , y se incrementa conforme cae la temperatura, según se muestra en la figura 1.16. Notemos que este término es proporcional al término ΔG_V , el cual es realmente el origen de la fuerza impulsora que hace que ocurra la transformación. Así, este término $e^{-\frac{\Delta G_A}{kT}}$, es una medida de la fuerza impulsora.

Como se ve en la figura 1.17, la nucleación es nula a bajas temperaturas debido a la baja movilidad atómica. A altas temperaturas la fuerza impulsora se hace cada vez más pequeña eliminándose también la nucleación. Por lo tanto se espera que la velocidad de nucleación alcance un máximo a temperaturas intermedias entre la temperatura de transformación y el cero absoluto.

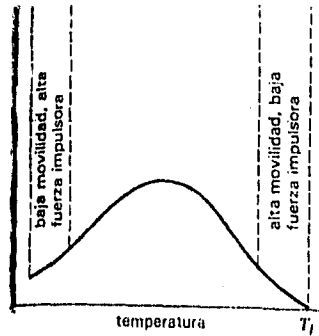


Fig 1.16: Dependencia de la temperatura del término ΔG^* de la ecuación 1.24

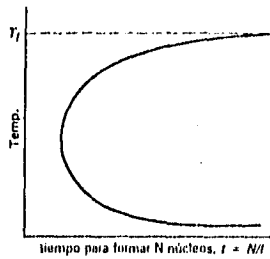


Fig 1.17: Dependencia con la temperatura de la velocidad de nucleación predicha por la ecuación 1.27

Nucleación heterogénea.

Consideremos ahora la formación de una fase β fuera de la fase antigua α , en la pared de un recipiente o un sustrato. La figura 1.18a muestra la nueva fase β formándose como una cubierta esférica sobre la pared, es decir, la fase β es una porción de la esfera que tiene radio $r_{\alpha\beta}$. Tomando la energía libre superficial igual a la tensión superficial $\sigma = \Delta G(sup)$, se tiene

$$\Delta G(sup) = [A_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta} + A_{\beta\omega}\sigma_{\beta\omega}] - A_{\beta\omega}\sigma_{\alpha\omega} \quad (1.26)$$

donde $A_{\alpha\beta}$ es el área de la interfase $\alpha - \beta$ y $\sigma_{\alpha\beta}$ es su tensión superficial. $A_{\beta\omega}$ es el área de la interfase $\beta - \omega$ y $\sigma_{\beta\omega}$ es su tensión superficial. En este caso ω es la pared que forma el sustrato que se utilice con la fase β .

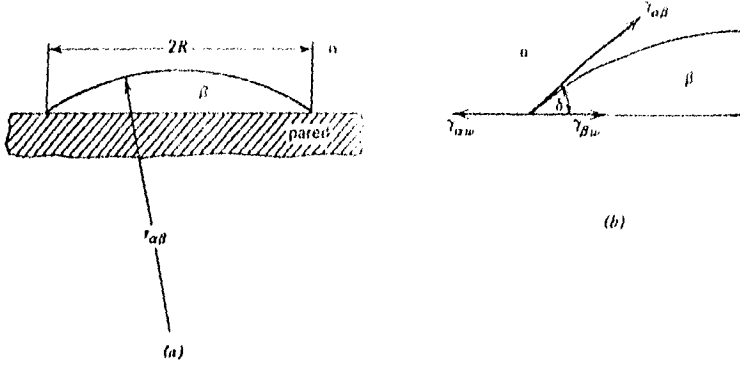


Fig 1.18: a) Geometría de la cara esférica. b) Diagrama de tensión superficial en el borde de la cubierta

Notemos que se debe restar la energía libre superficial de la interfase $\alpha - \omega$ que fué borrada cuando se formó la fase β y el área de esta interfase $\alpha - \omega$ borrada es exactamente $A_{\beta\omega}$. A continuación se construye el balance de fuerzas de tensión superficial en el borde de las tres fases como se muestra en la figura 1.18b)

$$\sigma_{\alpha\omega} = \sigma_{\beta\omega} + \sigma_{\alpha\beta}\cos\delta \quad (1.27)$$

Sea $S = \cos\delta$ y haciendo $A_{\beta\omega} = \pi R^2$, al combinar las ecuaciones 1.21 y 1.22 obtenemos

$$\Delta G(sup.) = A_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta} - \pi R^2(\sigma_{\alpha\beta}S) \quad (1.28)$$

La expresión para el cambio total de energía libre en la formación del núcleo de la cubierta esférica se escribe como

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G(\text{Volúmen}) + \Delta G(sup.) \\ &= V_{\beta}\Delta G_V + (A_{\alpha\beta} - \pi R^2S)\sigma_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (1.29)$$

Para ampliar esta última ecuación se necesitan las expresiones siguientes para el volumen y el área de la superficie de una cubierta esférica de radio R que envuelva a las fases (ver figuras 1.18a y 1.18b):

$$V_{\beta} = \pi r_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{2 - 3S + S^3}{3} \right]$$

$$A_{\alpha\beta} = 2\pi r_{\alpha\beta}^2 [1 - S] \quad (1.30)$$

$$R = r_{\alpha\beta} \sec \delta$$

sustituyendo en la ecuación 1.29 se obtiene

$$\Delta G = \pi r_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{2 - 3S + S^3}{3} \right] \Delta G_V + [2\pi r_{\alpha\beta}^2 (1 - S) - \pi r_{\alpha\beta}^2 (\sec^2 \delta) S] \sigma_{\alpha\beta} \quad (1.31)$$

Como $\sec^2 \delta$ es $1 - S^2$, haciendo un poco de álgebra, se obtiene

$$\Delta G = \left[\frac{4}{3} \pi r_{\alpha\beta}^3 \Delta G_V + 4\pi r_{\alpha\beta}^2 \sigma_{\alpha\beta} \right] \left[\frac{2 - 3S + S^3}{4} \right] \quad (1.32)$$

Comparando este resultado con la ecuación 1.19 se ve que la única diferencia es el término entre corchetes del lado derecho. Para obtener el valor crítico de $r_{\alpha\beta}^*$ se deriva y en forma similar a los resultados de la ecuación 1.16, se obtiene:

$$r_{\alpha\beta}^* = - \frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{\Delta G_V} \quad (1.33)$$

Comparemos nuevamente este resultado con el que se obtiene en la ecuación 1.17 podemos concluir que el radio de curvatura de la cubierta esférica es idéntico al radio de la esfera que se obtendría por nucleación homogénea. Por lo tanto obtenemos también una energía libre crítica

$$\Delta G^*(hct) = \Delta G^*(hom) \left[\frac{2 - 3S + S^3}{4} \right] \quad (1.34)$$

el término entre corchetes varía desde cero hasta 1 conforme el ángulo diedro δ de la figura 1.18b varía desde 0 a π . Desde luego $\Delta G^*(het) < \Delta G^*(hom)$, lo cual demuestra que para la nucleación heterogénea se requiere menor energía y, por consiguiente, se presenta con mayor facilidad. Este resultado puede verse también si se observa que:

$$R^* = -\frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{\Delta G_V} \cos\delta = r^* \cos\delta \quad (1.35)$$

Cuando δ disminuye, el valor de R^* se reduce también, lo cual indica que el volumen del núcleo heterogéneo se hará más y más pequeño y, por lo tanto, requerirá cada vez menos átomos para su formación. En $\delta = 0$, el volumen se hace cero, de modo que se espera que se produzca la nucleación sin que se requiera ningún sobreenfriamiento.

1.5 Termodinámica de fases en equilibrio.

El estado termodinámico de un sistema unicomponente (una sustancia pura) en una fase dada se determina si se conocen dos cualesquiera variables termodinámicas, tales como presión "P", temperatura "T", volumen "V" etc. El número de componentes es el número mínimo de especies independientes necesarias para definir la composición química de todas las fases presentes en el sistema. Conociendo un potencial termodinámico en sus variables naturales como la energía libre de Gibbs "G" en términos de P y T podemos obtener cualquier información acerca del sistema.

Cuando sólo una fase está presente, los valores de P y T pueden variarse independientemente en un intervalo de valores sin provocar un cambio de fase: existen dos grados de libertad.

Cuando dos fases están presentes en equilibrio solo una de las variables puede variar independientemente. Cuando son tres las fases presentes, no hay libertad para seleccionar ni la presión ni la temperatura.

En general la temperatura y la presión se emplean como dos variables requeridas, mientras que las composiciones de las fases proporcionan las restantes.

Transiciones de fase a temperatura y presión constantes

Las transiciones de fase son generalmente clasificadas de acuerdo al procedimiento desarrollado por Ehrenfest, quien sugirió que una transición de fase de primer orden es aquella para la cual la energía libre de Gibbs, como función de una variable de estado dada (V, P, T), es continua mientras que su primera derivada con respecto a la variable de estado dada es discontinua. Algunos ejemplos de cambios de este tipo son la fusión y la sublimación que son de amplio interés en la Física de los materiales.

Al pasar de un arreglo cristalino a otro, la temperatura y la presión permanecen constantes mientras que varían el volumen y la entropía. En esta sección complementaremos la idea de transición de fase enfocándonos en las que son de primer orden.

Consideremos n_0 moles de sustancia en la fase i con entropía molar s^i y volumen molar v^i . Tanto el volumen molar como la entropía molar son funciones de T y P , que permanecen constantes durante el cambio de fase, que finaliza cuando la sustancia se encuentra en la fase f con entropía molar s^f y volumen molar v^f . Si suponemos que χ es la fracción transformada de la fase i hacia f en un instante cualquiera entonces el volumen V y la entropía de la mezcla vienen dados por

$$V = n_0(1 - \chi)v^i + n_0\chi v^f \quad (1.36)$$

$$S = n_0(1 - \chi)s^i + n_0\chi s^f \quad (1.37)$$

de donde se puede ver que S y V son funciones lineales de χ .

Si la transformación de fase tiene lugar en forma reversible, (aunque esto generalmente no se da), el calor transferido por mol conocido comúnmente como calor latente viene dado por

$$l = T(s^f - s^i) \quad (1.38)$$

Por lo tanto la existencia de un calor latente significa que hay un cambio de entropía. Dado que

$$dg = -sdT + vdP \quad (1.39)$$

y de aquí se deducen las siguientes expresiones ya que dg es exacta

$$s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \quad (1.40)$$

donde "g" es la energía libre de Gibbs molar.

Se puede caracterizar a los cambios de fase mas conocidos por cualquiera de los siguientes enunciados equivalentes:

1) Existen cambios de entropía y volumen.

2) Las derivadas de primer orden de la función de Gibbs presentan discontinuidades.

Para tales cambios de fase, las variaciones de G , S , V , y C_P con la temperatura se representan en la figura 1.19. La figura 1.19d muestra el comportamiento de C_P , el cual es particularmente importante puesto que el C_P de las mezclas de dos fases durante el cambio de estas se hace infinito:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \infty$$

Debemos observar, sin embargo que este enunciado solo es cierto cuando están presentes ambas fases como muestra la figura 1.19d, el C_P de la fase i permanece finito hasta la temperatura de transición.

Para un cambio de fase a T y P constantes el potencial químico o función molar de Gibbs permanece constante, pero al considerar una sola sustancia esto es equivalente a decir:

$$g^i = g^f \quad (1.41)$$

y para un cambio de fase a $T + dT$ y $P + dP$

$$g^i + dg^i = g^f + dg^f \quad (1.42)$$

restando 1.41 de 1.42 obtenemos:

$$dg^i = dg^f \quad (1.43)$$

o bien usando las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$-s^i dT + v^i dP = -s^f dT + v^f dP \quad (1.44)$$

por lo tanto se obtiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^f - s^i}{v^f - v^i}$$

y finalmente

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^f - v^i)} \quad (1.15)$$

Esta es la llamada ecuación de Clapeyron que se aplica a cualquier cambio de fase de primer orden.

Al tratar de los cambios de fase es necesario indicar de forma sencilla las fases inicial y final, así como el correspondiente calor latente o calor de transición.

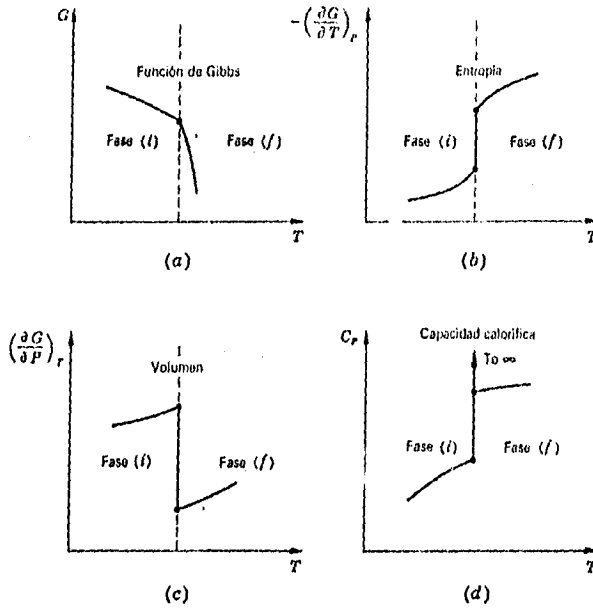


Fig 1.10: Características de un cambio de fase de primer orden a) Función de Gibbs; b) entropía; c) volumen; d) Capacidad calorífica

La mayor parte de los procesos metalúrgicos ocurren a temperatura y presión con-

stante. Si analizamos la ecuación (1.2) que es la forma diferencial de la función de Gibbs, $dG = VdP - SdT$, ésta sugiere que G es solo función de P y T, y que cuando estas se mantienen constantes $dG = 0$. Sin embargo esto no es cierto en todos los casos; a P y T constantes $dG = dn_A \mu_A$. Esto significa que en condiciones de presión y temperatura constantes el cambio de la función de Gibbs entre estados específicos proporcionan el máximo trabajo disponible diferente del trabajo de expansión ($-W = -\Delta G$).

La función de Gibbs es función de la composición de los componentes del sistema al igual que la presión y la temperatura. Así pues un cambio general para un sistema de tres componentes que designaremos por A, B y C está dado por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B, n_C} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B, n_C} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B, n_C} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_A, n_C} dn_B + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)_{P, T, n_A, n_B} dn_C \quad (1.46)$$

G depende de las composiciones y de las variables intensivas (P,T) que determinan el estado del sistema, y los coeficientes en la expansión de (1.46) dependen de las composiciones de cada una de las componentes además de la presión y temperatura.

Consideremos la respuesta en G a cambios infinitesimales en la presión y la temperatura manteniendo la temperatura y la presión constantes durante el proceso, tenemos:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B, n_C} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B, n_C} dT \quad (1.47)$$

y sabemos por la ecuación (1.2) que $dG = VdP - SdT$ bajo las mismas condiciones y como dG es una diferencial exacta, podemos identificar los coeficientes como sigue

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B, n_C} &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B, n_C} &= -S \end{aligned} \quad (1.48)$$

Ahora supongamos que la sustancia A esta presente. Se deduce que a temperatura y presión constantes $dG = \mu_A dn_A$ donde se define:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T} \quad (1.49)$$

a μ_A se le llama potencial químico de la sustancia A y éste proporciona información de como cambia G cuando se agrega la especie A. Introduciendo la definición de potencial químico en la expresión general para dG se obtiene

$$dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C \quad (1.50)$$

Bajo las condiciones de presión y temperatura constantes la expresión de la ecuación (1.50) se reduce a

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C \quad (1.51)$$

Integrando esta última ecuación desde una cantidad de solución cero, con la condición de que los potenciales químicos sean aproximadamente constantes durante el proceso considerado, obtendremos la energía libre de Gibbs total de una solución compuesta de n_A moles de componente A, n_B moles de componente B y n_C moles de componente C:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C \quad (1.52)$$

diferenciando la ecuación (1.52) obtenemos

$$dG = \mu_A dn_A + n_A d\mu_A + \mu_B dn_B + n_B d\mu_B + \mu_C dn_C + n_C d\mu_C \quad (1.53)$$

que si comparamos las ecuaciones 1.53 con 1.51 se concluye que

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + n_C d\mu_C = 0 \quad (1.54)$$

La ecuación (1.54) da una relación entre el número de moles por cada componente de una solución de tres componentes y los potenciales químicos parciales. Todo esto obviamente se puede generalizar para una fase de dos componentes o más de tres componentes.

Si consideramos un sistema binario con dos fases en equilibrio, la energía total para una fase i es:

$$G^i = n_A \mu_A^i + n_B \mu_B^i \quad (1.55)$$

mientras que para la otra fase f es:

$$G^f = n_A \mu_A^f + n_B \mu_B^f \quad (1.56)$$

Si una pequeña cantidad dn_A de componente A es transferida de la fase i a la fase f durante una transición de fase, disminuirá la energía de la fase i a la fase f , por lo que el cambio en energía libre es

$$dG = dG^i + dG^f = \mu_A^i(-dn_A) + \mu_A^f(dn_A) \quad (1.57)$$

pero en el caso que las fases estén en equilibrio se tiene por lo tanto:

$$\mu_A^i = \mu_A^f$$

y análogamente se puede demostrar que:

$$\mu_B^i = \mu_B^f$$

Esto significa que durante la coexistencia de fases en equilibrio los potenciales químicos permanecen constantes. De este hecho se puede determinar una curva que marcará la frontera entre una fase lo cual nos permitirá más adelante dibujar un diagrama de fases.

Consideremos ahora los cambios de fase para un sistema unicomponente. En este caso se mide el calor específico a presión constante (C_p) y con esto se puede medir la energía libre de Gibbs de las fases que intervengan en el sistema como función de la temperatura. La energía libre de Gibbs de una sustancia pura está dada por la ecuación (1.1). Definiendo el potencial termodinámico entalpía de variables naturales presión y entropía como sigue

$$H = U + PV \quad (1.58)$$

se obtiene G en términos de la entalpía como sigue:

$$G = H - TS \quad (1.59)$$

Entonces se hace necesario conocer H y S para calcular la energía libre de Gibbs a cierta temperatura. Ambas cantidades se pueden encontrar en función de C_p . Recordemos que C_p

$$C_p = \left(\frac{dQ^*}{dT} \right)_p \quad (1.60)$$

donde $*$ significa diferencial inexacta.

Diferenciando la ecuación (1.58) tenemos:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.61)$$

y para un proceso tomado a presión constante la ecuación (1.60) se simplifica

$$dH = dU + PdV \quad (1.62)$$

de la primera ley de la termodinámica se tiene para la diferencial de la energía interna

$$dU = dQ^* - PdV \quad (1.63)$$

sustituyendo (1.63) en (1.62) obtenemos:

$$dH = dQ^* \quad (1.64)$$

lo cual nos lleva a concluir que en un proceso a presión constante el cambio de entalpía es igual al calor absorbido o transferido por el sistema. Esto es de suma importancia debido a que dQ^* no es una diferencial exacta y para calcular el calor transferido o absorbido por el sistema necesitamos conocer en detalle la trayectoria por la cual atraviesa dicho sistema. Sin embargo este calor es igual al cambio de entalpía, la cual solo depende del estado final e inicial del sistema. La entalpía es una transformación de Legendre de la energía interna cambiándole la variable volumen por presión (ver ec. 1.58). La función de entalpía es por lo tanto una función de punto. Sustituyendo la ecuación (1.64) en (1.60) tomando siempre presente que se trata de un proceso a presión constante obtenemos:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right) \quad \text{o bien} \quad dH = C_p dT \quad (1.65)$$

integrando la ecuación (1.65) obtenemos finalmente

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (1.66)$$

Por definición tenemos para la entropía:

$$\Delta S = \frac{dQ^*}{T} = \frac{(C_p dT)}{T} \quad (1.67)$$

integrando la ecuación (1.67) obtenemos:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{(C_p dT)}{T} \quad (1.68)$$

De esta manera tenemos que los cambios de las energías libres para las fases se pueden escribir en términos de las capacidades caloríficas de las fases las cuales pueden ser medidas por métodos calorimétricos y esto lleva de manera directa hacia la posibilidad de trazar un diagrama de fases para el sistema que se este trabajando. Los cambios en las energías libres para cada una de las fases consideradas se expresan finalmente en las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^i = \int_0^T C_p^i dT - T \int_0^T \frac{(C_p^i) dT}{T} \quad (1.69)$$

$$\Delta G^f = \int_0^T C_p^f dT - T \int_0^T \frac{(C_p^f) dT}{T} \quad (1.70)$$

1.7 Películas delgadas

Una película delgada metálica tiene un espesor que va de unas cuantas capas atómicas del metal, hasta alrededor de unas cuantas décimas de micra. La estructura de estas películas depende fuertemente de los métodos de obtención, de la aleación metálica que se trate y de los parámetros de deposición, como son por ejemplo, la temperatura a la cual se evapora la aleación sobre el sustrato, la distancia a la cual se encuentra el sustrato de la aleación en el momento de la evaporación y la atmósfera a la cual se hace la evaporación.

El medio de transporte es de gran importancia y puede influir en los mecanismos de nucleación y crecimiento en el momento en que se haga un recocido de dicha película. Por

ejemplo la evaporación a alto vacío de algunos metales hace posible que los átomos de baja energía (1 eV) se impregnen en el sustrato haciendo más consistente la película.

Finalmente la rapidez de condensación es la que influye fuertemente en el comportamiento de nucleación y crecimiento. Las razones de deposito están en el intervalo de 0.1 a 10 mm/min con técnicas de evaporación típicas mientras que con la técnica de sputtering se pueden obtener valores de 10mm/s. En general a alta rapidez de deposito se logra obtener altas densidades de nucleación, esto puede reflejarse en la obtención de pequeños tamaños de grano. A baja rapidez de deposito las partículas prefieren nuclear a orientaciones cristalográficas sencillas, dando origen al llamado crecimiento epitaxial.

La nucleación en películas delgadas

El método de evaporación para la producción de películas delgadas permite obtener el crecimiento de estas debido a los procesos de nucleación y crecimiento que se efectúan en estas.

La aleación que se desea evaporar para producir la película se deposita en un crisol al cual irán conectados dos electrodos a cada una de sus terminales . Se hace pasar una corriente por el crisol. Al subir la temperatura hasta un cierto punto crítico la aleación o el metal se empiezan a evaporar. Al suceder esto se impregnarán partículas de la aleación sobre un sustrato colocado arriba del crisol a una distancia previamente determinada y a temperatura mas baja. Ciertas partículas llegan al sustrato con la energía necesaria para colisionar con átomos del sustrato o bien iones si se trata de un sustrato de arreglo cristalino iónico. En nuestro caso se utilizó un sustrato de NaCl. Las partículas que llegan al sustrato colisionan con los iones de NaCl mandando algunos de estos iones positivos o negativos a posiciones intersticiales de la red produciendo un defecto de Frenkel en la red cristalina del sustrato. (figura 1.20).

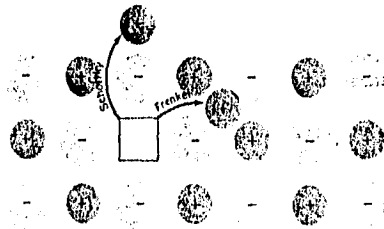


Fig 1.20:Defecto de Frenkel en un cristal iónico

Los defectos de Frenkel se producen en un tiempo dado por la siguiente ecuación

$$\tau_0 = \tau_0 \exp(E_{a_i}/kT) \quad (1.71)$$

donde τ_0^{-1} es la frecuencia de vibración o de salto en la red cristalina del sustrato. Por ejemplo en un segundo los átomos de la aleación logran vencer la barrera de potencial adecuada para empujar un ion del sustrato a una posición intersticial de la red. E_{a_i} es la energía de activación del proceso.

La expansión de los átomos de la aleación en la red del sustrato puede darse por procesos de difusión superficial, ya que debido a la invasión de átomos en la superficie del sustrato se produce un gradiente de concentración entre los átomos de la aleación y los iones del sustrato.

Como vimos en secciones anteriores el proceso de difusión en general puede expresarse por la ley de Fick, que tiene la forma.

$$J_N = -D \nabla N \quad (1.72)$$

En donde recordamos que J_N denota el flujo de partículas de una región a otra de la red del sustrato, y D denota el coeficiente de difusión de la aleación. El coeficiente de difusión puede expresarse en términos de la frecuencia de salto τ^{-1} como sigue:

$$D = \tau^{-1} a^2 \exp(-E_{a_x}/kT) \quad (1.73)$$

donde "a" es la longitud de un salto en la red del sustrato. Diferentes clases de átomos muestran generalmente diferentes coeficientes de difusión y diferentes energías de activación para la difusión superficial. Consideremos dos grupos de átomos X y Y. Si se evapora un metal puro se puede expresar el coeficiente de difusión en una forma más precisa

$$D_x = \left(\frac{a^2}{4\tau_0} \right) \exp(-E_{d,x}/kT) \quad (1.74)$$

Debido a la existencia de procesos difusivos en el sustrato en el momento de la evaporación de la aleación sobre el, puede empezarse a presentar un proceso de nucleación y crecimiento, dentro del sustrato. Las ecuaciones que controlan los cambios de concentración están dadas como sigue:

$$\frac{dN_x}{dt} = R_x - \frac{N_x}{\tau} - N_x \sum_{j=1}^{jmax} K_{rxj} N_j \text{ (Una sola componente)} \quad (1.75)$$

$$\frac{dN_{xy}}{dt} = K_{xy} N_x N_y - N_{xy} \sum_{\nu=1}^n K_{\nu xy} N_{\nu} \text{ (Aleaciones)} \quad (1.76)$$

En esta ecuación N_x y N_y son las concentraciones originales de cada tipo de átomos que conforman una aleación XY, N_{xy} es la concentración superficial de agregados o núcleos formados de la aleación XY sobre el sustrato. Las constantes K_{xy} y $K_{\nu xy}$ son constantes para ajustar las dimensiones en la ecuación, están asociadas con la razón de cambio de las concentraciones que denotan sus subíndices. La ecuación (1.76) puede entenderse como una ecuación de conservación de masa. La concentración de masa de la aleación que se evapora con el tiempo está cuantificada por las concentraciones de cada componente puro, como lo muestra el primer término del lado derecha de la ecuación (1.76). Podemos ver que en este término estamos cuantificando la cantidad original de masa que se tenía antes de la evaporación. El segundo término a la derecha de la ecuación (1.76) cuantifica la cantidad de masa de la aleación que se va depositando en el sustrato. Al restar de la masa original la masa depositada por la evaporación en el sustrato obtenemos la cantidad de masa sobrante de la aleación dN_{xy} , las constantes K son razones de cambio de las concentraciones con el tiempo. Por lo tanto a partir de las ecuaciones (1.75) y (1.76) se puede intentar encontrar una ecuación que determine el proceso de nucleación y crecimiento que se dará de la aleación en el sustrato.

Para el caso de agregados atómicos estables, su nucleación estará dada por el primer término de la ecuación 1.76.

$$J = \sum_{xy} K_{xy} N_x N_y \quad (1.77)$$

Durante las etapas iniciales de la nucleación, cuando las concentraciones de los agregados es muy pequeña los valores de concentraciones de equilibrio son:

$$N_x = R_x \tau_x \quad N_y = R_y \tau_y \quad (1.78)$$

Y la razón de nucleación total J es determinada por los productos binarios de las razones de depósito R.

$$R_x^2, R_y^2, R_{xy}$$

Las constantes K pueden ponerse en biyección con números σ (secciones transversales) y los coeficientes de difusión superficial

$$K_{xy} = \sigma_{xy}(D_x + D_y) \quad (1.79)$$

Los números σ_{xy} pueden ser aproximados por los diámetros que ocupan las concentraciones de cada tipo.

$$\sigma_{xy} = \sigma^*(d_x + d_y) \quad (1.80)$$

donde σ^* es una constante asociada a la geometría del orden de la constante de la red recíproca del cristal unitario del sustrato.

Combinando las ecuaciones (1.77 y 1.80) se obtiene que la razón de nucleación de una reacción binaria AB puede ser explícitamente calculada

$$J = C_A R_A^2 \exp\{(2E_{aA} - E_{dA})/kT\} \\ + C_B R_B^2 \exp\{(2E_{aB} - E_{dB})/kT\} \\ + 0.5(C_A + C_B)R_A R_B \left[\exp\{(E_{aA} + E_{aB} - E_{dA})/kT\} + \exp\{(E_{aA} + E_{aB} - E_{dB})/kT\} \right]$$

con constantes $C_{AB} = \sigma^* a^2 d_{A,B} \tau_0^{-1}$. Los dos primeros términos describen la nucleación para aleaciones de una sola componente y los demás para más de una componente.

De todo lo anterior podemos concluir que el crecimiento de películas delgadas se da mediante un proceso de nucleación. De igual forma la nucleación puede hacer que crezcan partículas que conformarán las fases de Al-Mn cuando las películas sean recocidas.

Referencias

- [1.1] Verhoeven John. "Fundamentos de Metalurgia Física" Editorial Limusa, (1987).
- [1.2] Atkins. "Fisicoquímica" SITESA, (1987).
- [1.3] Callen Herbert. "Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics" Wiley, (1992)
- [1.4] Zemansky M. "Calor y Termodinámica" Mc Graw Hill, (1992).

Capítulo 2

Sistema Aluminio-Manganeso

El objetivo de este capítulo es presentar las características principales del sistema que estudiaremos en este trabajo de tesis. Iniciaremos esta presentación con una descripción de los componentes del sistema: el Aluminio y el Manganeso. Continuaremos con una descripción de las fases que presentan estos elementos al entrar en combinación formando una aleación. Las fases que aquí se describen son las encontradas en nuestro trabajo de películas delgadas de este sistema durante un tratamiento térmico. Así mismo comentaremos un poco sobre el diagrama de fases de este sistema con la idea de mostrar los avances que se han obtenido.

Manganeso

El manganeso es uno de los elementos de transición del primer periodo de la tabla periódica. Se encuentra en el grupo VIII con número atómico $Z = 25$, densidad de $7430 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ y su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Aunque es poco conocido o usado en su forma pura, tiene gran importancia en la manufactura del acero. El manganeso de 97-98 % de pureza es fácilmente producido a escala comercial mediante la reducción con aluminio de alto grado de minerales de manganeso que tienen muy bajo contenido en hierro. El manganeso de alta pureza es hecho por electrólisis usando una solución de sulfato de manganeso coloreado con sulfato de amonio y empleando un ánodo de la aleación y como cátodo una aleación de acero. El manganeso se funde a 1244°C aproximadamente y se evapora a 2095°C . En el estado sólido existe en cuatro modificaciones alotrópicas con las siguientes transformaciones de fase de acuerdo con la temperatura:

$$\alpha \rightarrow \beta \quad 700^\circ\text{C}$$

$$\beta \rightarrow \gamma \quad 1079^\circ\text{C}$$

$$\gamma \rightarrow \delta \quad 1143^\circ\text{C}$$

La estructura cristalina del α -manganeso es cúbica con parámetro $a_0 = 0.891$ nm y grupo de simetría $I\bar{4}3m$. La estructura del β -manganeso es también cúbica simple con parámetro $a_0 = 0.631$ nm y grupo de simetría $P4_{1,3}$ y la γ -manganeso es cúbica centrada en las caras que sobre el enfriamiento forma cristales tetragonales de cara centrada con parámetros $a_0 = 0.267$ nm y $c_0 = 0.355$ nm y con grupos de simetría I_4/mmm . La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ es extremadamente inestable y por esta razón la reacción durante el calentamiento parece ocurrir a más altas temperaturas que durante el enfriamiento. El manganeso electrodepositado comúnmente sufre la transformación γ durante el depósito

pero se transforma a α al mantenerse a temperatura ambiente. El manganeso δ solo es estable a altas temperaturas, por arriba de 1143 °C.

El manganeso, en cualquiera de sus modificaciones α o β a temperatura ambiente, es duro y quebradizo y no puede ser deformado plásticamente, sin embargo su ductibilidad está asociada con la estructura simple de γ -manganeso. Fácilmente se oxida en el aire para formar una capa de óxido y también fácilmente se oxida a temperaturas elevadas.

Las aleaciones del manganeso pueden clasificarse como **ferrosas** y **no ferrosas**. En las aleaciones ferrosas el manganeso se usa como desoxidante y aditivo desulfurante en la industria del acero. Todos los grados de acero comercial contienen manganeso como un menor pero esencial constituyente de la aleación, cuya presencia influye en la limpieza del acero y su disponibilidad para trabajarse estando caliente. Pequeñas cantidades de manganeso introducidas al acero mejoran su resistencia a impactos, especialmente a bajas temperaturas. En las aleaciones no ferrosas el manganeso es un efectivo desoxidante de aleaciones a base de cobre y mejora sus propiedades mecánicas. Las aleaciones cobre-manganeso y cobre-manganeso-níquel tienen propiedades muy interesantes, por ejemplo, la aleación que contiene 84% cobre, 4% níquel y 12% manganeso (manganin) es muy conocida por sus usos eléctricos.

Aluminio

El Aluminio se encuentra en el grupo IIIA de la tabla periódica, su número atómico es $Z = 13$ tiene una densidad de $2700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. El Aluminio puro es blando y débil, pero puede, al ser mezclado con otros elementos, incrementar su resistencia. Las aleaciones del aluminio son ligeras, resistentes y altamente maleables por distintos procesos. Con una densidad de $\frac{1}{3}$ de la de las aleaciones ferrosas, el aluminio es utilizado en muchas aplicaciones estructurales y en la transportación, en donde el peso es un parámetro importante.

El aluminio cristaliza en la estructura cúbica centrada en las caras, con parámetros de red 0.405 nm y grupo de simetría $O_H^5-F_{M3M}$. Su punto de fusión es de 660.37°C y su punto de ebullición es de 2494 °C; su difusividad térmica es de $0.969 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ a 25 °C. Es estable en aire y resistente a la corrosión por agua de mar, por muchas soluciones neutras y otros agentes químicos. Esto es debido principalmente a la protección del metal por una resistente película impermeable de óxido. El crecimiento de esta película de óxido natural está limitada (por ella misma) a un espesor de alrededor de 5 nm en aire seco a temperatura ambiente, dependiendo de las condiciones de tiempo y exposición. El metal fundido es también protegido por una espesa piel de óxido; esa oxidación del líquido también se produce muy lentamente sin agitación.

La utilidad del metal es incrementada por la tendencia a formar una superficie adherente de óxido que resiste la corrosión. La tecnología más comúnmente utilizada para

producir aluminio presenta dos pasos: la extracción y purificación de la alúmina de minerales, y la electrólisis del óxido después de haber sido disuelto en criolita fundida.

Fases del sistema Al-Mn

El sistema Al-Mn es de un interés especial porque da la posibilidad de que cualquier concentración puede retenerse en solución sólida.

Las aleaciones del Aluminio que contienen Manganese son utilizadas por su resistencia metálica moderada son utilizados en la fabricación de utensilios de cocina, tubos, empaques, y aplicaciones litográficas. La resistencia del Al-Mn con pequeñas adiciones de Magnesio (Mg) es utilizada en aplicaciones arquitectónicas, para tanques de almacenaje y especialmente para envases de bebidas como la cerveza y los refrescos.

El sistema Al-Mn presenta varias fases, entre las más importantes destacan Al_6Mn , Al_4Mn , Al_3Mn y $Al_{11}Mn_3$. A continuación se muestra un diagrama de fases dado por Hansen [ref 2.1 y 2.2] donde aparecen algunas de las fases mencionadas además de una fase intermedia que él llamó fase X

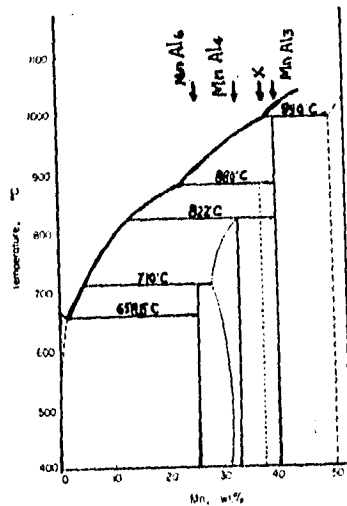


Fig 2.1 :Diagrama de fases de Hansen para el Al-Mn sometido a tratamiento térmico ref[2.2]

Estructura del Al_6Mn

La existencia de la fase Al_6Mn fué determinada por primera vez por Köster y Bechthold en 1938 [ref 2.2 y 2.3] y después fué confirmada en forma más precisa por los investigadores Phillips en 1943 [ref 2.3 y 2.4], Raynor y Home-Rothery en 1943 [ref 2.3]. Usando algunos cristales simples Hoffmann en 1938 encontró una celda ortorrómbica para esta fase con las dimensiones aproximadas a las que hoy son aceptadas. [ref 2.4]

Las dimensiones de la celda unitaria del Al_6Mn fueron determinadas por Nicol en 1953 utilizando métodos bidimensionales de Fourier sobre un patrón de difracción de rayos X de los cristales [ref]. La celda unitaria es ortorrómbica con dimensiones:

$$a = 0.64978 \pm 0.00005, \quad b = 0.75518 \pm 0.00005, \quad c = 0.88703 \pm 0.00005 \text{ nm}$$

los cuales son muy parecidos a los encontrados por Hoffmann que fueron $a = .651$, $b = .757$ y $c = .887$ nm. La densidad encontrada fué de $0.00327 \pm 0.00001 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Como puede verse apartir del diagrama de fases de la figura 2.1 reportado por Hansen, el Al_6Mn puede encontrarse a temperaturas alrededor de 850°C .

Como podemos ver de la figura 2.2, la estructura de la celda unitaria es centrosimétrica, lo cual da lugar a que el grupo espacial holoidal C_{mmm} sea asignado a esta fase.

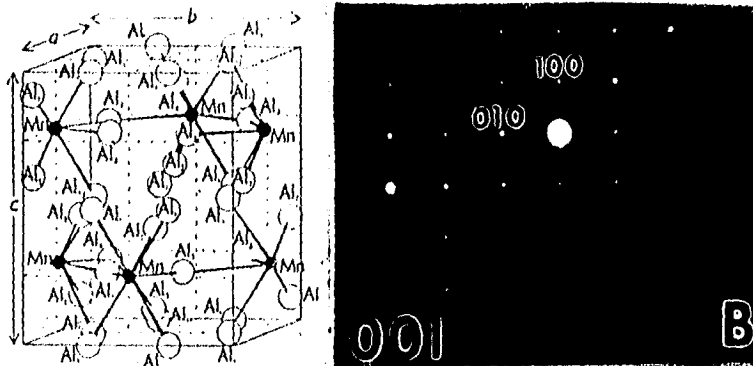


Fig 2.2: a) Distribución de los átomos en la celda unitaria del Al_6Mn . b) Patrón de difracción electrónica de la fase Al_6Mn

La figura 2.2 también muestra la distribución de los átomos en la celda unitaria de Al_6Mn . Los átomos de manganeso se encuentran en láminas paralelas al plano (0 0 1) a las alturas de $\frac{1}{4}c$ y $\frac{3}{4}c$, cada uno de estos tiene en el mismo plano átomos vecinos de Al_4 . Otro conjunto de ocho átomos de Al_1 se encuentran en planos deslizados a una fracción de c de altura separados por dos átomos de manganeso, uno en cada uno de los planos espejo de (0 0 1). Hay ocho átomos restantes de Al_2 que permanecen en los planos espejo (0 0 1).

Cada átomo de Al_2 tiene un átomo de manganeso en el mismo plano como próximo vecino. La estructura de la celda unitaria consiste por lo tanto de un átomo de manganeso contenido dentro de un complicado poliedro formado por diez átomos de aluminio, ocho de los cuales son compartidos entre poliedros que son próximos vecinos.

Algo muy interesante es el estudio de las pequeñas distancias interatómicas entre los átomos de manganeso y los átomos compartidos de Al_2 , las distancias $Al_2 - Al_2$ son verdaderamente cortas. La distancia reportada para $Al_2 - Al_2$ tiene un valor de alrededor de .268 nm, los átomos de Al_3 tienen una distancia menor con los átomos de Mn de aproximadamente .254 nm. En la tabla 2.1 que se muestra a continuación se dan las coordenadas atómicas para la celda unitaria del Al_6Mn .

Tabla 2.1
Parámetros atómicos del Al_6Mn

Átomos	x	y	z
Mn	0.4567	0	0.25
Al_1	0	0.3240	0
Al_2	0.1402	0	0.1020
Al_3	0.2838	0.3170	0.25

Nuevas fases en el Al-Mn

M.A Taylor [ref 2.2] desarrolló un estudio del sistema binario Al-Mn sometido a un tratamiento térmico, utilizando métodos clásicos de cristalografía como por ejemplo la difracción de rayos X. Él mejoró los resultados obtenidos anteriormente por Hofmann y Hansen. [ref 2.1]

En un metal con el 34.6% de Manganeso y el resto de Aluminio, Taylor encontró a 850 °C cristales hexagonales con parámetros de red

$$a = 0.1995 \pm 0.0001 \text{ mm}$$

$$c = 0.2452 \pm 0.0001 \text{ mm}$$

A esta fase se le dió el nombre de $\mu(AlMn)$. Un segundo metal ahora con concentración de 40% de Mn a la misma temperatura de 850 °C también se observan cristales hexagonales con parámetros de red

$$a = 0.754 \pm 0.01 \text{ mm}$$

$$c = 0.790 \pm 0.01 \text{ mm}$$

A esta fase se le dió el nombre de $\phi(AlMn)$. Aumentando un poco la temperatura en las dos muestras alrededor de 900 °C se encontró en ambas la fase Al_3Mn .

Taylor empezó su investigación conociendo los resultados anteriormente obtenidos por Hofmann y Hansen. Este último en uno de sus trabajos reportó la existencia de la fase Al_3Mn y una que se da a menor temperatura que en su momento la llamó fase X. Hansen no pudo determinar en forma satisfactoria la estructura de estas dos fases, sino que solo se conformó con dar un diagrama de fases del sistema, el cual muestra desde luego el intervalo de temperaturas en el cual aparecen cada una de las fases que él encontró en función de la concentración en peso de Manganeso (ver figura 2.1).

Otro investigador, A. Phillips elaboró un análisis químico de algunos cristales aislados de Al-Mn con cierta historia técnica y diferentes concentraciones de Manganeso [ref 2.4]. Las concentraciones de Manganeso que él utilizó estaban contenidas entre un 33.7 y un 44%. La fase que Hansen llamó X fué encontrada de nueva cuenta por Phillips bajo las condiciones mencionadas arriba, sin embargo lo único que pudo decir al respecto es que se trataba de una celda triclínica o monoclínica. Poco después Hofmann y Bland determinaron con buena precisión nuevamente a partir de la difracción de rayos X que se trataba de una celda triclínica [ref 2.4]. La fase X que era desconocida cambió de nombre y pasó a llamarse $\delta(AlMn)$ o más recientemente $Al_{11}Mn_4$ [ref 2.4]. Se sabe ahora que esta fase es estable a temperaturas un poco arriba de la temperatura a la que aparece la fase Al_3Mn (ver figura 2.3). La fase $\delta(AlMn)$ tiene diferencias con las fases $\mu(AlMn)$ y $\phi(AlMn)$. Hansen también encontró con sus investigaciones la fase Al_4Mn (ver figura 2.1). En el diagrama de fases de la figura 2.3 aparecen todas las fases hasta ahora encontradas en la aleación (AlMn).

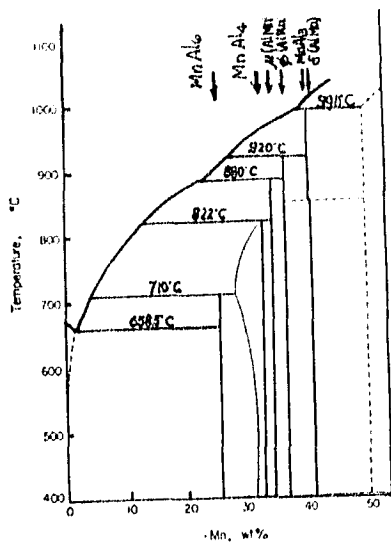


Fig 2.3 : Diagrama de fases de Al-Mn encontrado por Taylor [ref 2.2]

Estructura del $Al_{11}Mn_4$

La estructura del $Al_{11}Mn_4$ llamada anteriormente $\delta(AlMn)$ fué determinada por Bland reportandola en 1957 [ref 2.5]. El utilizó métodos de difracción de rayos x con cuatro zonas de reflexión. Esta fase es triclínica con simetría $P\bar{1}$ y las constantes de la red son:

$$\begin{aligned}
 a &= 0.5092 \text{ nm}; & b &= 0.8862 \text{ nm} \\
 \alpha &= 85^{\circ}19'; & \beta &= 100^{\circ}24' \\
 c &= 0.5047 \text{ nm} \\
 \gamma &= 105^{\circ}20'
 \end{aligned}$$

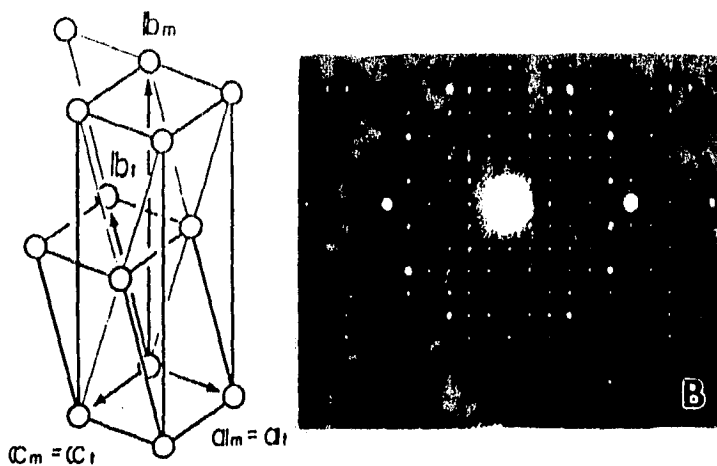


Fig 2.4 a)Celda unitaria de la fase $Al_{11}Mn_4$ b) Patrón de difracción electrónico de la fase.

Pero esta celda triclinica puede ser considerada como una pseudo-monoclinica (ver figura 2.4), de lado centrado en C al tomar un nuevo conjunto de ejes, los cuales están relacionados con la triclinica en la forma siguiente:

$$a_m = a_t, \quad b_m = a_t + 2b_t, \quad c_m = c_t$$

$$\text{con } V_m = 2V_t$$

por lo que las constantes de red de la celda pseudo-monoclinica calculadas son:

$$a_m = 0.5092 \text{ nm}, \quad b_m = 0.17098 \text{ nm}, \quad c_m = 0.5047 \text{ nm}$$

$$\alpha_m = 88^\circ 14', \quad \beta_m = 100^\circ 24', \quad \gamma_m = 88^\circ 39'$$

La estructura contiene capas consistentes de átomos de Al y Mn con espaciamientos de $0.22nm$ (ver figura 2.4a). Después de un corto tiempo como ya comentamos en la sección anterior Taylor (1960) [ref 2.4] encontró en otra muestra con diferente concentración de Manganeso la fase Al_3Mn y propuso que la fase $Al_{11}Mn_4$ es estable abajo de $850\text{ }^\circ\text{C}$ y que el Al_3Mn existe arriba de esta temperatura [ref 2.5].

Bland [ref 2.6] encontró los parámetros atómicos haciendo proyecciones sobre el plano [101] para determinar las coordenadas x y y , mientras que al hacer la proyección sobre el plano [100] se obtienen las coordenadas y y z combinando ambas proyecciones se pueden dar las coordenadas atómicas que a continuación se muestran en la tabla 2.2

Tabla 2.2
Coordenadas atómicas para la fase $Al_{11}Mn_4$

Átomos	x	y	z
Mn_1	0.3926	0.1334	0.3390
Mn_2	0.8590	0.4022	0.7099
Al_0	0	0	0
Al_1	0.5339	0.1226	0.8462
Al_2	0.8911	0.1264	0.4906
Al_3	0.3420	0.3716	0.5778
Al_4	0.7242	0.3714	0.1960
Al_5	0.1869	0.3200	0.0574

Fases Al_3Mn y Al_4Mn

Hasta la fecha se desconocen con exactitud los parámetros atómicos de las fase Al_3Mn y Al_4Mn pero se ha encontrado que la fase Al_4Mn es semejante a la fase $\mu(AlMn)$ encontrada por Hansen (ver figura 2.3) con celdas unitarias hexagonales y con parámetros de red $a = 2.84nm$ y $c = 1.24nm$ [ref 2.1]. También contiene unidades icosaedrales. Esto fue encontrado por el científico Bendersky basandose en similitudes del patrón de difracción de la fase μ con una fase icosaedral. Por este hecho poderamos pensar que dicha fase es una aproximante a la fase cuasicristalina icosaedral [ref 2.6].

Fitz-Gerald estudiaron la fase ortorrómbica P_{nma} ($a = 1.479nm$; $b = 1.242nm$ y $c = 1.259nm$), conocida como la fase Al_3Mn , la cual resultó ser una fase aproximante de la fase cuasicristalina decagonal [ref 2.4].

Fases Cuasicristalinas

El diagrama de fase del sistema Al-Mn es bastante complejo. Este sistema muestra

fases cuasicristalinas, cuya posición en el diagrama de fase no ha sido delimitada. En esta sección comentaremos los detalles generales de las fases cuasicristalinas. Revisaremos un modelo importante para su estudio: el modelo geométrico de Penrose [ref 2.7].

En 1981 Shechtman [ref 2.6] encontró experimentalmente una aleación cuya estructura violaba las reglas de simetría traslacional de los cristales. Observó que la aleación $Al_{66}Mn_{34}$ presentaba orden orientacional de largo alcance pero con simetría icosaedral. Esta simetría icosaedral se presentó a largo alcance, mostrando un tipo de orden entre las fases amorfa y cristalina. En la figura 2.5 se muestra el patrón de difracción de la fase icosaedral. La fase icosaedral aparece regularmente en un arreglo dendrítico tipo coral cuando es observada al microscopio electrónico. La forma dendrítica de la fase icosaedral indica que su contenido de manganeso es grande. Originalmente se le atribuyó la estequiometría de la fase Al_6Mn y últimamente se han obtenido varios resultados que muestran que la concentración de manganeso es de un 20% en un lingote de aleación $AlMn$ siendo más cercana a la estequiometría de la fase Al_4Mn [ref 2.7].

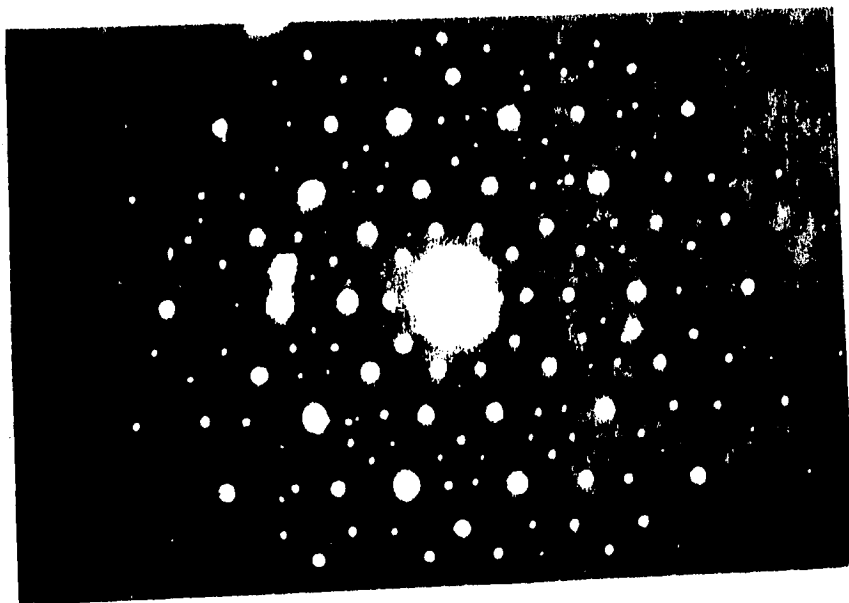


Fig 2.5: Patrón de difracción de la fase icosaedral en la dirección de la simetría prohibida

En la aleación de aluminio con 10% de Mn han reportado que la fase icosaedral crece en la dirección preferencial específicamente a lo largo de la simetría tres del icosaedro.

Con respecto a la estabilidad térmica de la fase icosaedra! Shechtman en 1984 [ref 2.6] recoció muestras durante 2.5 horas a una temperatura de 300 °C y una hora a 350 °C y reportaron que la fase icosaedra! no se destruía, pero después de 6 horas a 350 °C se transformaba en una fase ortorrómbica (Al_6Mn). El calor de transformación de la fase icosaedra! se ha reportado alrededor de 0.5 kcal/mol, pero este valor fué reportado para aleaciones que contienen alta concentración de Aluminio como matriz [ref 2.8].

En 1985 se reportaron dos nuevas fases con estructura cuasiperiódica: La fase decagonal o T y la fase T" [ref 2.7]. Estas fases se obtienen cuando la velocidad de solidificación es del orden de $50 \frac{cm}{s}$ que es más pequeña que la necesaria para obtener la fase icosaedra! que es de aproximadamente de $200 \frac{cm}{s}$. La fase T tiene periodicidad unidimensional a lo largo del eje de simetría diez y cuasiperiódicidad en las otras dos direcciones. La estructura de la fase T está muy relacionada con la estructura de la fase icosaedra! ya que algunos patrones de difracción de ambas fases muestran algunas similitudes. De hecho la fase T crece epitaxialmente sobre la fase icosaedra! [ref 2.7]. Por otro lado la fase T está relacionada directamente con la fase Al_4Mn [ref 2.7], la cual se describió en la sección anterior. Se le llama fase T" a las áreas que muestran alta densidad de defectos estructurales en la fase Al_4Mn [ref 2.7]. Como mencionamos en su momento hasta la fecha la estructura de dicha fase no está perfectamente definida, pero se asegura que esta no presenta ejes de simetría cinco.

Modelos teóricos de las fases cuasicristalinas

A partir del descubrimiento de Shechtman de la fase icosaedra! [ref 2.6] se inició una gran cantidad de trabajo teórico en la búsqueda de la explicación de la estructura atómica de este fenómeno.

La mayoría de estos modelos se han basado en argumentos puramente geométricos. De esta forma tenemos modelos basados en la proyección de una red periódica en el espacio de seis dimensiones al de tres. Recientemente D. Romeu reportó un modelo de la fase icosaedra! basado en los mecanismos físicos de crecimiento de cristales en 1987 y que consiste en la forma de crecimiento de conglomerados atómicos [ref 2.8].

El modelo que nos permita explicar de forma sencilla y clara el arreglo atómico de las fases cuasicristalinas es el arreglo tridimensional del azulejo de Penrouse [ref 2.7]. Y aunque los patrones de difracción presentan la simetría icosaedra!, hay diferencias con los patrones de difracción obtenidos experimentalmente tanto en las localizaciones de sus puntos como en sus intensidades. Aquí discutiremos este modelo. Para hacerlo necesitaremos los conceptos de división aurea y secuencia de Fibonacci.

La división aurea

Al construir un pentágono de lado unidad, todas sus diagonales son iguales a τ , la división aurea de los griegos. Los triángulos isóceles semejantes (ver fig 2.6) QTU y SRU se relacionan de la siguiente forma:

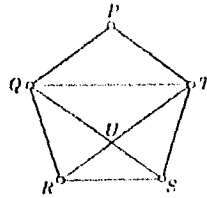


Fig 2.6: Construcción de un pentágono. Todas sus diagonales son proporcionales a la división aurea

$$\frac{QU}{US} = \frac{QT}{RS} = \tau = \frac{QS}{PT} = \frac{QS}{QU}$$

ya que PT y QU son los lados opuestos del rombo $PQUT$. Como $QU = PT = 1$ y $QS = \tau$, por lo tanto $US = \tau^{-1}$ y obtenemos la relación:

$$1 + \tau^{-1} = \tau \implies \tau^2 - \tau - 1 = 0$$

obteniendo la raíz tenemos:

$$\tau = (\sqrt{5} + 1)\left(\frac{1}{2}\right) = 1.618\dots$$

Este número irracional está relacionado íntimamente por lo tanto con el icosaedro. Las caras que rodean a cada uno de los vértices del icosaedro pertenecen a una pirámide cuya base es un pentágono y dos aristas del icosaedro pertenecen a un rectángulo cuyos lados mayores son las diagonales de dichos pentágonos. Puesto que la diagonal de un pentágono de lado unitario τ , el rectángulo es aureo. de hecho los doce vértices del icosaedro (ver fig 2.7) son los doce vértices de tres rectángulos aureos que se muestran en planos perpendiculares entre sí (ver figura 2.7b)

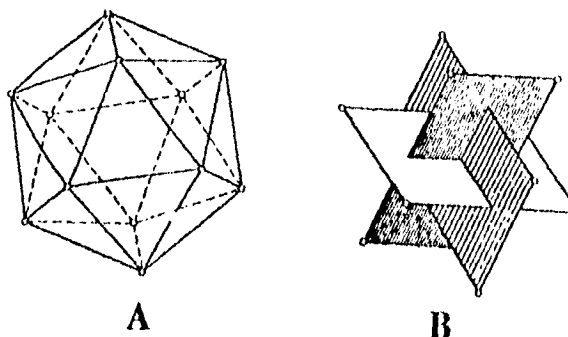


Fig 2.7 : Los doce vértices del icosaedro (a) representación por medio de los doce vértices de tres rectángulos aureos que están perpendiculares entre sí .

En coordenadas cartesianas, los doce vértices del icosaedro tienen la forma:

$$(0, \pm\tau, \pm 1); (\pm 1, 0, \pm\tau); (\pm\tau, \pm 1, 0)$$

La secuencia de Fibonacci

La división aurea también está relacionada con la secuencia descubierta por Leonardo de Pisa (Fibonacci), en 1202. Esta secuencia de números enteros f_n , se puede tabular de la siguiente manera (Tabla 2.3)

Tabla 2.3
Secuencia de Fibonacci

n	:	0	1	2	3	4	5	6	7	...
f_n	:	0	1	1	2	3	5	8	13	...
f_{n+1}/f_n	:		1	2	1.5	1.6	1.6	1.625	1.615	...

de tal forma que esta secuencia se genera con la siguiente fórmula de recursión $f_0 = 0$, $f_1 = 1$, $f_k = f_{k-1} + f_{k-2}$.

Además de la tabulación anterior podemos observar que la razón anterior $\frac{f_{n+1}}{f_n}$ se aproxima a τ cuando n se incrementa.

El azulejo de Penrose

La teoría de los azulejos desarrollada por Penrose es una herramienta adecuada para comprender el orden icosaedral de largo alcance ya que pueden llegar a hacer una buena analogía de la estructura cuasicristalina. Al igual que los cristales, los azulejos llenan el espacio tanto en forma bidimensional como tridimensional y son varias las propiedades de las redes cristalinas que se les pueden asociar a ellos. Es razonable por lo tanto, suponer que algún tipo de azulejo puede ser asociado con las estructuras cuasicristalinas.

El azulejo de Penrose apareció en el año de 1974, produciendo una forma de llenar el plano de una forma no periódica usando un número finito de unidades. Este azulejo necesitó solo de dos unidades: un rombo con ángulos internos de 36° y 144° y otro rombo con ángulos internos de 72° y 108° . Los lados de estos rombos miden la división áurea. Las áreas de las figuras están en razón de τ . Esta proporción también se aplica al número de piezas que se necesitan de cada unidad para llenar el espacio en un azulejo de tamaño infinito. Estos rombos son unidos respecto de ciertas reglas de unión para evitar que se formen por casualidad arreglos periódicos "solo se pueden unir los lados que sean del mismo contraste" como se muestra en la figura 2.8.

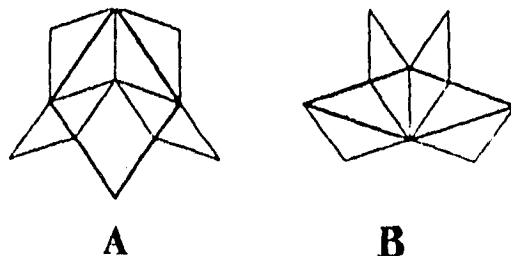


Fig 2.8: Rombos unidad del azulejo de Penrose tienen lados iguales. El rombo a) tiene ángulos internos de 72° y 108° mientras que el rombo b) de 36° y 144°

El azulejo de Penrose no es análogo a un cristal en el sentido convencional, pero tiene varias propiedades cristalinas como son: a) orden orientacional de largo alcance, ya que es posible localizar varios decágonos mostrando todos la misma orientación como se muestra en la figura 2.9; b) orden traslacional, ya que si sombreamos todos los rombos que tienen sus lados paralelos a una dirección dada se forman una serie de líneas irregulares que, en promedio, se aproximan a una línea recta como lo muestra la figura 2.10. Así como la fase icosaedral el azulejo de Penrose tiene simetría 5. Esto se puede observar en la figura 2.10 en donde las líneas corren en direcciones paralelas a los lados de un pentágono regular y se intersecan en ángulos múltiplos de $\frac{2\pi}{5}$. El azulejo de Penrose se puede generalizar de manera directa al espacio de tres dimensiones, usando dos romboedros como unidades (ver

fig 2.10)

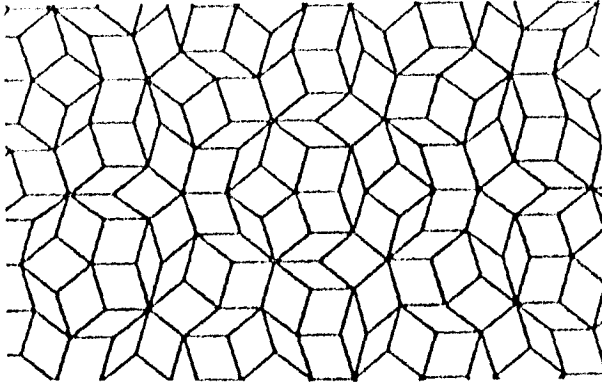
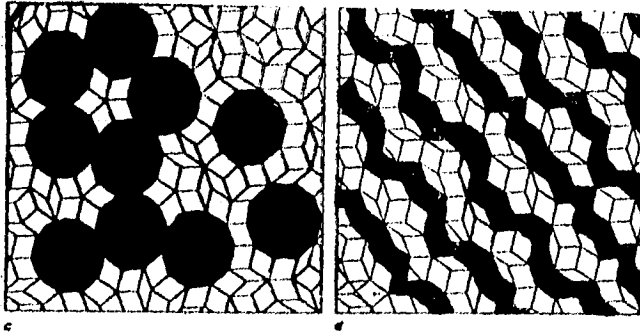


Fig 2.9: Azulejo de Penrose construido con los rombos unidad de la figura 2.8

El azulejo tridimensional de Penrose permite comprender mucho del arreglo atómico de la fase icosaedral. Este también permite entender la cristalografía de simetrías no completamente icosaedrales.



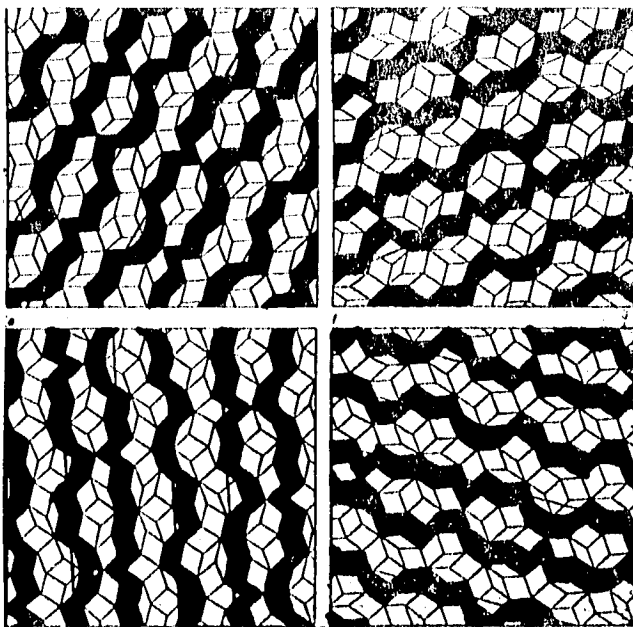


Fig 2.10: Orden cinco de largo alcance en el azulejo de Penrose. Se observan varios decagonos con la misma orientación a) lo que demuestra la simetría orientacional de largo alcance. Si se colorean de negro todos los rombos que tienen sus lados paralelos a una dirección dada se obtienen una serie de líneas (b - f) que se intersecan en ángulos múltiplos de 72° . Esto muestra la simetría traslacional de largo alcance obtenida para este azulejo.

La figura 2.11 muestra una imagen de alta resolución de la fase icosaedral que encontramos en una película delgada de *AlMn* a 700°C . Comparandola con la figura 2.10 se puede observar que el modelo del azulejo de Penrose se ajusta con bastante precisión a la fase cuasicristalina icosaedral.

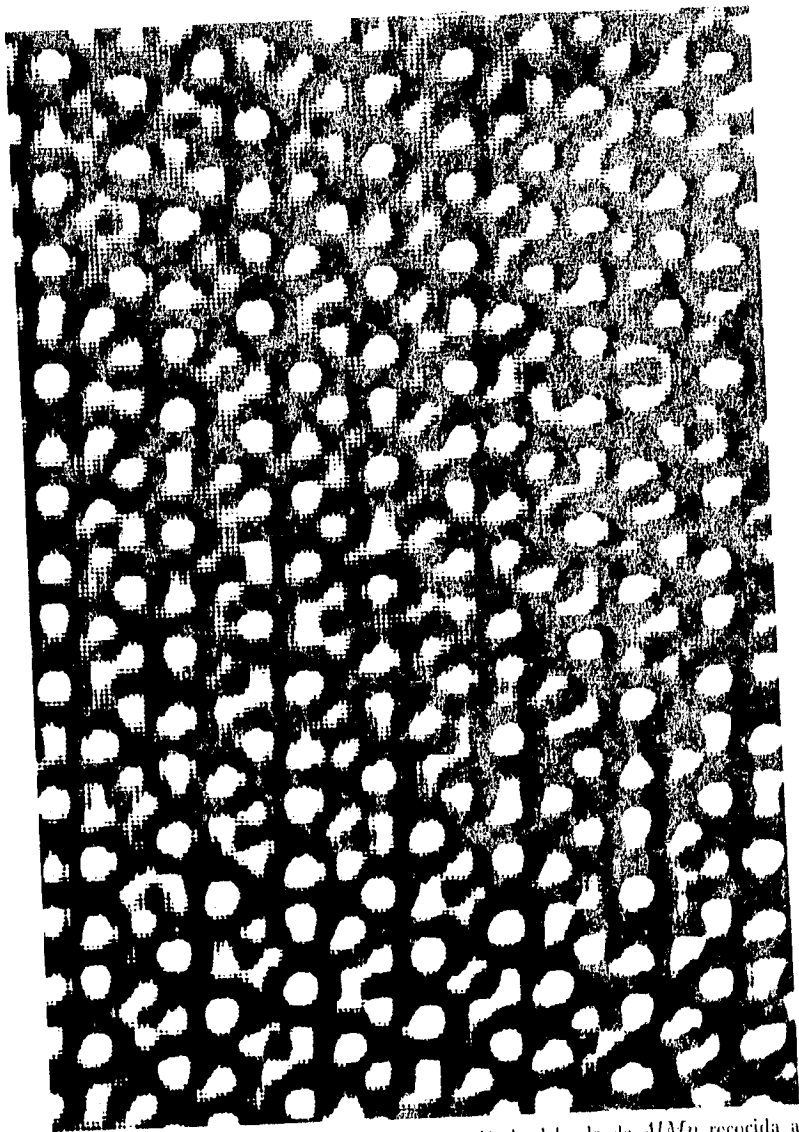


Fig 2.11 : Imagen de alta resolución de una película delgada de $AlMn$ recocida a $700^{\circ}C$.

Referencias

- [2.1] M.Hansen, Constitution of Binary Alloys. Mc Graw Hill, New York (1958).
- [2.2] Taylor "Intermetallic phases in Aluminium Manganese Binary System" Acta Metallurgica, vol 8, 1960.
- [2.3] W Koster and W Bechthold Z Metallic 30,294 (1938).
- [2.4] H.W.L Phillips. J.inst. Met . 69, 275
- [2.5] J. A. Bland The Crystal Structure of $\delta(\text{Mn-Al})$ - $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, Acta Cryst (1958) 11, 236.
- [2.6] D Shetman R J Schaefer, and F.S Biancaneillo, Metall Trans. A 15, 1987 (1984)
- [2.7] José Reyes, "Estudio de las fases cuasicristalinas en la aleación $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ " Tesis doctoral. CICSE 1988
- [2.8] Gilberto Mondragon "Transiciones de fase en películas delgadas del sistema AlMn observadas *in situ* por microscopía electrónica de transmisión", Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM.

Capítulo 3

Objetivo, equipo utilizado y Dispositivo Experimental

En este breve capítulo se presentarán los objetivos perseguidos en el presente trabajo de tesis. También describiremos los instrumentos utilizados para preparar las películas delgadas a estudiar. Además se hablará de los pasos experimentales que se llevaron a cabo para lograr el objetivo del presente trabajo.

Introducción

En 1993 Gilberto Mondragón desarrolló el trabajo de tesis de licenciatura "Transiciones de fase en películas delgadas del sistema Al-Mn observadas *in situ* por microscopía electrónica de transmisión" [ref 3.1]. En su trabajo se obtuvieron aleaciones de Al-Mn con diferentes concentraciones, a partir de las cuales las películas delgadas fueron producidas mediante evaporización. Las aleaciones fueron preparadas de tal forma, que las películas delgadas que de ellas se obtuvieron, presentaron una estructura casi amorfa a temperatura ambiente.

Una vez obtenidas las películas con diferentes espesores, se prepararon muestras para microscopía electrónica de transmisión utilizando el método que describiremos más adelante. Posteriormente dentro del microscopio electrónico, con un vacío de 10^{-7} torr, dichas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico (calentamiento *in situ*) y se observaron al microscopio electrónico. Con esta técnica Mondragón pudo someter a cada una de las muestras a cambios de temperatura en un intervalo que comprendía desde temperatura ambiente hasta los 750°C .

Llevando a cabo el calentamiento de las películas lentamente, pudo por lo tanto observar en el modo imagen y patrón de difracción las diferentes fases presentadas por una película a presión constante. Durante su investigación fué caracterizando cada una de las fases con su correspondiente patrón de difracción, algunos de los cuales correspondían a fases cuasicristalinas.

Como conclusión de su trabajo presentó en una tabla todas las fases cristalinas obtenidas así como cuasicristalinas. Cada una con su patrón de difracción característico y la temperatura de transición de fase aproximada con una incertidumbre absoluta de 50°C .

3.1 Objetivos del presente trabajo

Las muestras estudiadas en el trabajo arriba descrito no pueden volverse a estudiar ya que cada muestra era sometida al calentamiento desde temperatura ambiente hasta arriba de 700°C, quedando las películas con la última fase presentada. Como los procesos no son reversibles no pueden recuperarse las fases intermedias. Con la técnica de recocido en una evaporadora, puede calentarse una película en una forma más homogénea y uniforme, manteniendo además una temperatura prefijada constante durante un tiempo prolongado sin saltos bruscos en la temperatura. Con esta técnica se obtendrán películas a diferentes temperaturas con las fases correspondientes, distribuida homogéneamente a lo largo de las dimensiones de la película completa. Dentro de este contexto nuestra labor fundamental será crecer en una película delgada algunas de las estructuras cuasicristalinas presentes en el sistema Al-Mn. Si se cumple este objetivo puede ser posible en lo futuro realizar algunas pruebas con estas películas para determinar propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas ópticas etc., y encontrar alguna posible aplicación tecnológica de los cuasicristales.

Nuestro segundo objetivo fué analizar y caracterizar las fases cristalinas y cuasicristalinas que se presentaron durante el proceso de calentamiento al que se sometieron cada una de las películas delgadas. Esas fases, y los valores de temperatura y presión a los cuales se obtuvieron serán comparados con los resultados de Mondragón, para intentar obtener alguna posible correlación.

Como tercer y último objetivo determinaremos las temperaturas características de transición de fase en función de la presión a la cual se sometería la muestra durante el recocido. La presión de recocido es una de las variables que manejamos en nuestro trabajo, ya que en el trabajo anterior se mantuvo siempre la presión constante, la que corresponde al microscopio electrónico $1.3 \times 10^{-5} \frac{N}{m^2}$. El tratamiento térmico que se le hizo a las películas fué a dos presiones diferentes. En el primer caso se utilizó el máximo vacío dado por nuestra evaporadora que es de $1.3 \times 10^{-4} \frac{N}{m^2}$. En el segundo caso se utilizó una atmósfera de Argón a la presión $0.13 \frac{N}{m^2}$. Como era de esperar a partir de las leyes de la termodinámica existe un corrimiento en la curva de frontera de fase en un diagrama P vs T cada vez que la presión se modifica, la temperatura de transición de fase por lo tanto también se vió modificada. Para obtener esta relación aproximada se realizará un tratamiento termodinámico de la transición de fase teniendo en cuenta los cambios de concentración química que se dan en la transición de fase, así como el hecho de que el potencial químico permanece constante en la coexistencia de dos fases. También será necesario tomar en cuenta algunos datos calorimétricos reportados para las fases hasta ahora encontradas, tales datos serán por ejemplo calores específicos molares, y cambios de entalpías de formación para cada una de las fases desde la temperatura ambiente.

La ecuación que se obtenga será comprobada con las presiones y temperaturas que se

mancjaron en el presente trabajo para alguna fase.

3.2 Equipo Utilizado

Evaporadora

Uno de los métodos más frecuentemente utilizados para la producción de películas delgadas es la evaporación. Consiste generalmente en la formación de capas del material evaporado sobre un sustrato dentro de una campana de vacío (ver figura 3.1). En nuestro caso se trató de un sustrato de sal (NaCl). Por tal motivo la evaporadora fué el equipo fundamental en este trabajo de tesis.

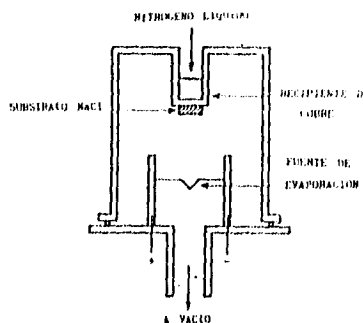


Fig 3.1 Esquema del sistema de vacío utilizado para la evaporación y recocido de películas delgadas.

Una evaporadora o sistema de vacío consiste de dos partes fundamentales:

1. **El sistema de vacío**, que tiene como función principal la extracción del aire contenido en la cámara de vacío o campana. Siempre se realiza primero un vacío previo, usando una bomba mecánica, antes de utilizar bombas de vacío más potentes. Si se utiliza una bomba de difusión de aceite, se alcanza un vacío de $1.3 \times 10^{-3} \frac{N}{m^2}$.

Bomba mecánica

La bomba mecánica o de prevacío tiene como primera función disminuir la presión interna desde la atmosférica, hasta un valor en el cual las bombas de alto vacío comiencen a ser eficientes; una vez que se inicia el proceso de bombeo que permita obtener alto vacío, la bomba es indispensable para comprimir el gas y expulsarlo a la atmósfera. Una de

las bombas que más se usa es la rotatoria de paletas deslizables, que emplea aceite como lubricante y sello dinámico a la atmósfera.

Bombas de Difusión

Las bombas de difusión son bombas de alto vacío de chorro, en las que el denso vapor (del orden de 10^{12} moléculas/ m^3 del fluido de trabajo, ya sea aceite o mercurio sale de las toberas con una velocidad supersónica en una dirección preferencial hacia abajo, al encontrarse moléculas de gas les transfieren ímpetu, arrastrándolas hacia la región de bajo vacío, (hecho previamente con la bomba mecánica) en donde son evacuadas por la bomba de apoyo. En la figura 3.2 se muestra el corte de una bomba de difusión de aceite:

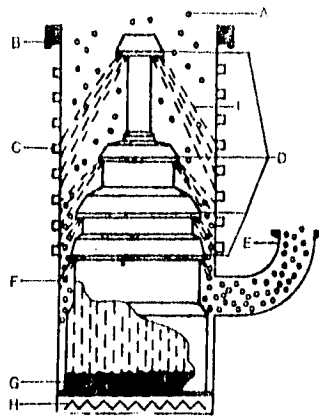


Fig 3.2(A) partículas de gas (B) conexión para alto vacío (C) serpentín refrigerante (D) sombrillas, (E) conexión a la bomba de apoyo, (F) cuerpo de la bomba, (G) hervidor para aceite, (H) calefactor e (I) jet de vapor.

El calefactor de aceite está en la base de la bomba y el vapor generado asciende por la tobera en forma de chimenea. Vertical y concéntricas se encuentran dispuestas las toberas anulares con sus correspondientes sombrillas. La tobera superior está diseñada para trabajar a presión más baja y constituye la primera etapa de compresión. El vapor sale por las toberas y se dirige hacia la pared enfriada por agua. Debido a la forma especial de las sombrillas, allí se condensa y retorna al hervidor. El gas bombeado se evacúa a través de la línea de vacío previo. Con estas bombas se han logrado obtener presiones de $4.8 \times 10^{-7} \frac{N}{m^2}$ a partir de una presión de $1.3 \frac{N}{m^2}$. [ref 3.2]

2. Cámara de evaporación.

Para tener una mínima difusión de gases dentro de ella, está hecha de acero inoxidable. Esta cámara tiene los arreglos necesarios para medir el vacío alcanzado en términos de corriente o voltaje. Tiene instalados termopares en su interior para poder medir la temperatura. La cámara también tiene ya instalados cuatro electrodos donde se pueden conectar pequeños hornos para colocar el material a evaporar. Los hornos son construidos con alambre de Tungsteno enrollados en una cerámica la cual tiene un pequeño depósito en su parte superior para depositar en éste el material que va a ser evaporado o recocido (ver figura 3.3). Este horno está conectado a una fuente de corriente eléctrica que al pasar por el alambre de Tungsteno se calienta subiendo así la temperatura de la rejilla evaporando el material para obtener una película delgada del mismo.



Fig 3.3 interior de la cámara de evaporación.

Para fabricar la película delgada en estudio el sistema de vacío utilizado para evaporar la aleación está formado por una campana de acero donde se ha adaptado un dedo frío en la parte superior de la misma, permitiéndonos tener un depósito del material a temperatura ambiente o a temperatura del nitrógeno líquido sobre un sustrato de sal (ver figura 3.1). El vacío alcanzado dentro de la campana es del orden de 10^{-5} torr, el cual es realizado mediante una bomba mecánica y una difusora conectadas en serie. Dentro de la cámara se colocó una lámina de Tungsteno que está conectada a una fuente de corriente eléctrica que al pasar por la lámina, calienta la aleación que contiene esta evaporandola.

Microscopio Electrónico de Transmisión

Existen varios tipos de diseños para un microscopio electrónico que dependen de la información que se quiere extraer de la muestra observada. Es decir, los procesos de interacción entre los electrones y el sólido al que lleguen, determinan diferentes procesos de análisis y por ende, diferentes instrumentos detectores. No obstante podemos decir que la forma de obtener el haz de electrones es prácticamente la misma para todos los microscopios, y la diferencia entre estos estriba en el sistema de formación de la imagen.

Cuando un haz electrónico interactúa con una muestra cristalina, existen electrones difractados y transmitidos. Los electrones difractados se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formando un patrón de difracción. Más adelante se reunirán todos los haces de electrones que provienen de un punto creándose una imagen real. La forma de amplificar estos resultados en los dos modos de operación se muestran en la figura 3.4. Una vez que los electrones dejan la lente objetiva, puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo de manera que sólo se permita pasar uno de los haces enfocados ahí. Si se deja el transmitido, se dice que hacemos microscopía de campo claro; y si es uno de los difractados el que formará la imagen, se denomina campo oscuro. La amplificación de la imagen real formada atrás del objetivo (primera imagen intermedia) se lleva a cabo por las lentes intermedia y proyectora dispuestas como se muestra en la figura 3.4a. Una pantalla fluorescente (o placa fotográfica) se coloca en el plano imagen de la lente proyectora, de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llega a cada punto, se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. Variaciones en la amplificación usualmente se llevan a cabo cambiando la corriente de la lente objetiva y/o proyectora.

Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia, sino en el plano focal del objetivo y la abertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción formado allí. El área de la que se obtiene patrón de difracción es la misma que la que se ve en el modo imagen. Por lo tanto, para localizar dicha área con precisión se coloca un diafragma en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción de área selecta y se muestra en la figura 3.4b).

Cuando el microscopio se opera para obtener una imagen, las lentes amplifican la

misma por factores del orden de: objetiva $\sim 25\times$, intermedia $1 \times a 80\times$, y proyectora $100\times$ lo que permite una amplificación en la pantalla desde $2500\times$ a $200,000\times$. Los microscopios con mayor poder de resolución son capaces de dar una amplificación directa de $10^6\times$ y resolver distancias de 0.17 nm .

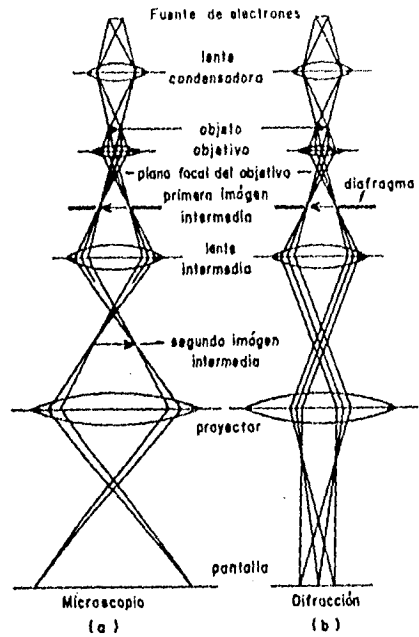


Fig 3.4 Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión: a) imagen, b) difracción.

3.3 Dispositivo experimental

Las aleaciones en estudio se obtuvieron a partir de una primera aleación cuya concentración en peso fué de Aluminio 68% - Manganeso 32%. El lingote de esta aleación se cortó en cinco partes con una cortadora de disco de diamante. Una parte se conservó con la concentración original y a las restantes se les cambió su concentración de manganeso al añadirle diferentes cantidades de aluminio con 99.9% de pureza. Las composiciones nominales de las aleaciones obtenidas fueron 10, 14, 20, 25, y 32% en peso de Manganeso.

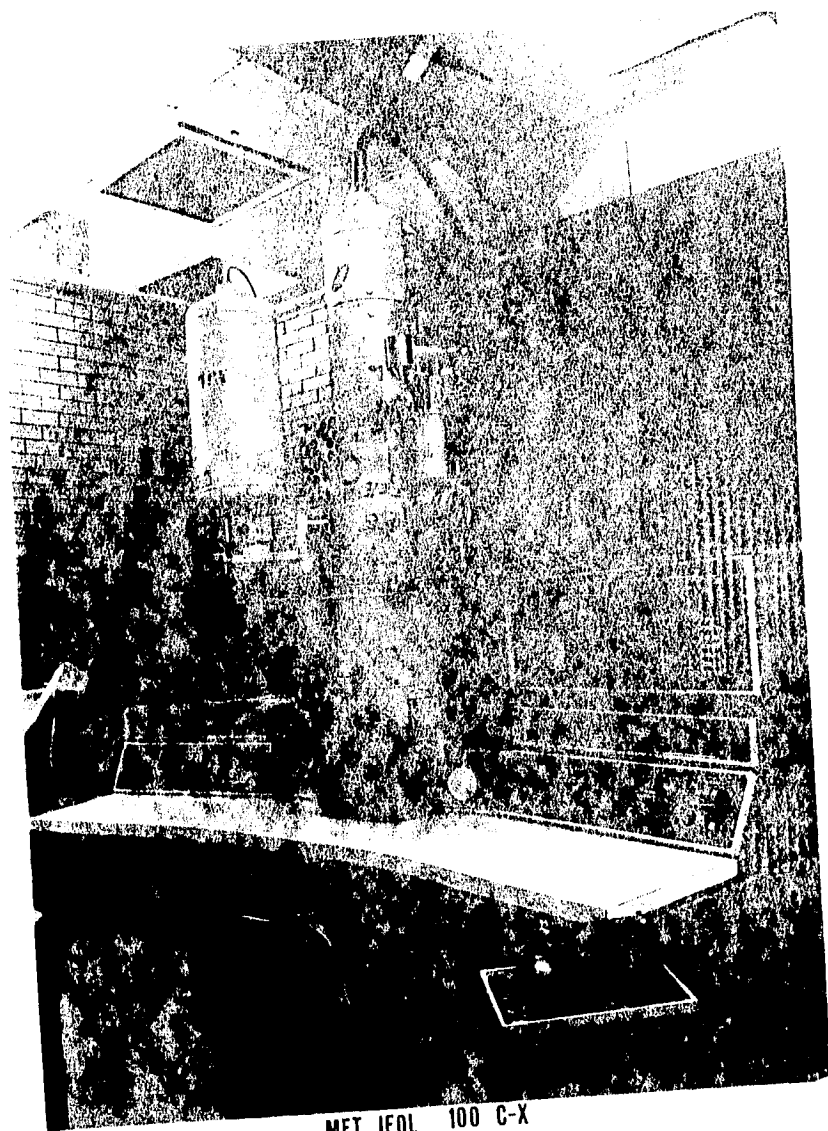
Una vez obtenidas las aleaciones se procedió a producir películas delgadas a partir de éstas. El método empleado fué evaporación sobre un sustrato de cloruro de sodio (NaCl). El dispositivo utilizado fué la evaporadora mostrada en la figura 3.1. La campana del sistema de vacío fué evacuada a aproximadamente a $1.3 \times 10^{-3} \frac{N}{m^2}$. El sustrato se encontraba a la temperatura del nitrógeno líquido ($-196^{\circ}C$) durante la evaporación, se obtuvieron películas de 100 nm de espesor para cada aleación.

Antes de poder sacar el sustrato con la película se esperaba el tiempo necesario para que la temperatura de éste fuera la misma que la del medio ambiente, aproximadamente una hora. En caso contrario al admitir aire al sistema, corríamos el riesgo de que se oxidara la película y se condensara agua sobre su superficie.

El sustrato con la película se colocó en un pequeño horno dentro del sistema de vacío, se evacuó la campana hasta obtener un vacío de 10^{-5} torr y se procedió a variar la temperatura de 100 a $700^{\circ}C$. El tiempo de recocido fué de dos horas al final del cual se dejaba nuevamente enfriar la muestra a la temperatura del medio ambiente durante una hora.

La película recocida se coloca sobre una rejilla de cobre de tres milímetros de diámetro. Para esto se cortó por clivaje un pequeño cuadrado de NaCl con la película de aproximadamente el tamaño de la rejilla. Este cuadrado se introdujo en un recipiente con agua destilada y al contacto con el agua, la sal empieza a disolverse y la película se desprende flotando sobre la superficie del agua. Tomando la rejilla con unas pinzas de relojero se "pesca" la película y se deja secar sobre un papel filtro.

Una vez seca la película se observa al microscopio electrónico de transmisión (MET). El MET JEOL 100-CX fué el utilizado para obtener imágenes de campo claro y campo oscuro de diferentes regiones de la muestra utilizando diferentes ampliaciones al mismo tiempo fueron tomados los patrones de difracción de esas regiones. El microscopio cuenta con un portamuestras llamado de doble inclinación que permite inclinar la muestra a diferentes ángulos para obtener un estudio en más detalle de cada una de las fases que presentaron las películas durante su tratamiento térmico. Se utilizó un poco de microscopía de alta resolución para ciertas muestras utilizando el microscopio de alta resolución JEOL 4000-EX. En las páginas siguientes se muestran fotografías de estos dos microscopios.



MET JEOL 100 C-X

63



MET. ALTA RESOLUCION

JEOL 4000 E-X
64

Referencias

[3.1] Gilberto Mondragón "Transiciones de fase en películas delgadas del sistema $AlMn$ observadas *in situ* por microscopía electrónica de transmisión", Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM. (1993).

[3.2] J. Guadalupe Bañuelos "Caracterización y optimización de un sistema de de alto vacío", Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM. (1992).

[3.3] R.A. Barrio Paredes "Formación de imágenes en el microscopio electrónico ", Cuadernos del instituto de investigación en materiales 3. UNAM.

[3.4] Feynman "Lectures on Physics", Adison Wesley, Misachusetts (1976), II, 29-2f.

Capítulo 4

Resultados

Películas delgadas del sistema Aluminio-Manganeso (Al-Mn) fueron producidas por evaporación de la aleación $Al_{17}Mn_2O_{51}$. Una vez producida la película se sometió a un tratamiento térmico a un vacío de $1.3 \times 10^{-4} \frac{N}{m^2}$. Esto es, se hace un vacío de $1.3 \times 10^{-3} \frac{N}{m^2}$ y se reduce la muestra a este vacío. En otro experimento se introduce gas Argón a la campana de la evaporadora y se hace un vacío a $0.13 \frac{N}{m^2}$ sin evacuar todo el Argón antes de recocer. Así tendremos dos tipos de muestras con y sin Argón. Como se mostrará en esta sección, el cambio en la presión a la cual se recocieron las muestras ocasiona que las fases aparezcan a temperaturas determinadas diferentes. Las fases que se obtienen sin embargo son las mismas y éstas crecen en la misma forma para ambos casos. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión utilizando un microscopio electrónico analítico JEOL 100CX. Las observaciones por microscopía electrónica de alta resolución de estas fases se hicieron utilizando el microscopio JEOL 4000EX. Los resultados obtenidos en estos experimentos son presentados en este capítulo.

1. Película amorfa

Se utilizaron sustratos de cloruro de sodio (NaCl), los cuales se encontraban a temperatura del nitrógeno líquido ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) al momento de la evaporación. Cuando estas películas se observan al microscopio electrónico presentan un patrón de difracción con un anillo intenso producido por la periodicidad que más se presenta en la muestra. Este anillo representa la existencia de distancias interatómicas de 14.8 nm (fig 4.1B). Este patrón de difracción es característico de las estructuras amorfas.

La imagen de campo claro nos muestra que la película obtenida presenta un contraste casi amorfo, sin embargo la imagen de campo oscuro presenta un contraste en el cual se pueden ver pequeñas estructuras policristalinas (fig 4.1B). Estos cristales, cuando son observados por microscopía electrónica de alta resolución, presentan dimensiones de 15 a 20 nm (fig 4.1C). Por lo tanto las películas delgadas obtenidas presentan al microscopio electrónico un contraste amorfo con algunos granos policristalinos que se encuentran separados uno del otro y cuyo tamaño de grano es nanométrico.

Cuando estas películas son sometidas a un tratamiento térmico tienen cambios de contraste producidos principalmente por las transiciones de fase que se presentan durante el cambio amorfo-cristal. En nuestro caso tenemos una película delgada Al-Mn con nanocristales distribuidos en una matriz amorfa. Los cambios observados durante el calentamiento de estas películas *in situ* a una presión de $1.3 \times 10^{-5} \frac{N}{m^2}$ en el microscopio electrónico, fueron discutidos en el trabajo de tesis de licenciatura del Físico Gilberto Mondragón [Ref 4.1]. Aquí presentamos las fases obtenidas durante el recocido de las películas

delgadas a una presión de $1.3 \times 10^{-3} \frac{N}{m^2}$ y con argón a $0.13 \frac{N}{m^2}$. Las fases observadas fueron las mismas en el caso sin Argón que con Argón y también para el caso de calentamiento *in situ*. Lo único que cambia es la temperatura a la cual aparecen dichas fases. Estos resultados son condensados en las tablas 4.1 y 4.2 y discutidos a continuación.

2. Recocido de las películas

En general iniciando el tratamiento térmico de las películas descritas en la sección anterior, al alcanzar una determinada temperatura los anillos del patrón de difracción mostrados en la figura 4.1A aumentan en intensidad como resultado de la nucleación de una nueva fase. De ahí en adelante cualquier incremento en la temperatura implica el crecimiento de esta nueva fase. En el experimento descrito en este trabajo de tesis las películas se han recocido por dos horas en un vacío de $1.3 \times 10^{-3} \frac{N}{m^2}$ o en una atmósfera de Argón con un vacío de $0.13 \frac{N}{m^2}$ con el objetivo de obtener la estructura desarrollada homogéneamente distribuida en toda la película. Las fases que se presentan durante la transición amorfo-cristal observadas en un experimento de calentamiento *in situ* son reportadas en la tesis de Mondragón [Ref 4.1].

Como un resultado importante de este trabajo de tesis se reprodujeron los resultados obtenidos en trabajos previos [Ref 4.1,4.2] sobre el tema pero bajo condiciones experimentales diferentes. En nuestro caso las fases observadas fueron exactamente las mismas que las reportadas en la referencia [4.1], pero estas fases se presentan homogéneamente en toda la película. Esto representa un avance enorme en el proyecto de obtener películas delgadas con estructuras cuasicristalinas con dimensiones del orden de centímetros.

Las fases que se obtuvieron fueron Al_6Mn (fig 4.2), Al_3Mn (fig 4.3), Al_4Mn (fig 4.4), y la fase cuasicristalina decagonal (fig 4.5); presentando en varios casos una densidad variable de defectos estructurales dependiendo de la temperatura a la cual se recoció la película. La indexación de los patrones de difracción mostrados en las figuras 4.2 a la 4.5 se hizo siguiendo el método normal de indexación ($\lambda L = Rd$) y comparando las distancias calculadas con las presentadas en las fases mencionadas (tarjetas de rayos X). Los parámetros de red concuerdan con los reportados en el capítulo 2 para estas fases. Las fases encontradas no muestran un crecimiento epitaxial ni preferencial sino que son granulares. Con la ayuda de un portamuestras de inclinación, y debido a lo anterior, fué posible obtener patrones de difracción en diferentes orientaciones de una misma fase, tal como se muestra en las figuras 4.2 a la 4.5.

En cada valor de temperatura dado la estructura observada fué practicaamente independiente del tipo de atmósfera en que se encontraba. Esto es, la estructura fué la misma tanto en el vacío puro como en la atmósfera de Argón salvo una pequeña variación en la temperatura del orden de $50^{\circ}C$. Los detalles en cada caso los describiremos a continuación

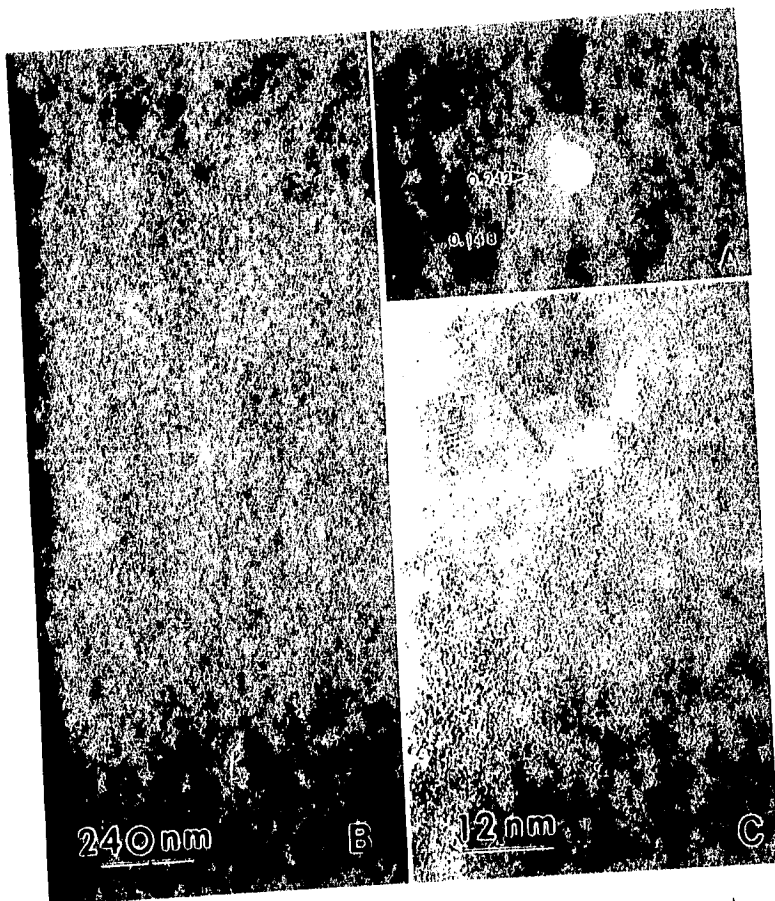


Fig 4.1: A) Patrón de difracción de la película "amorfa" B) En el modo de imagen de campo claro se muestra la película obtenida al evaporar la aleación Al-Mn. C) Microcristales contenidos en la película amorfa vistos con alta resolución.

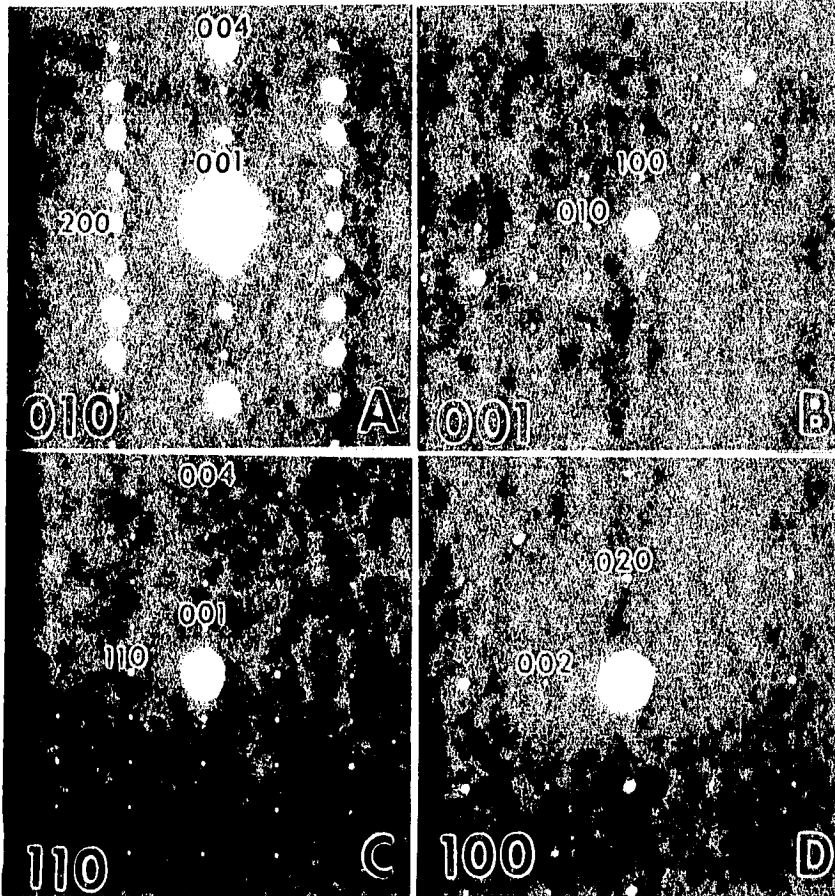


Fig 4.2: Patrones de difracción característicos de la fase Al_3Mn

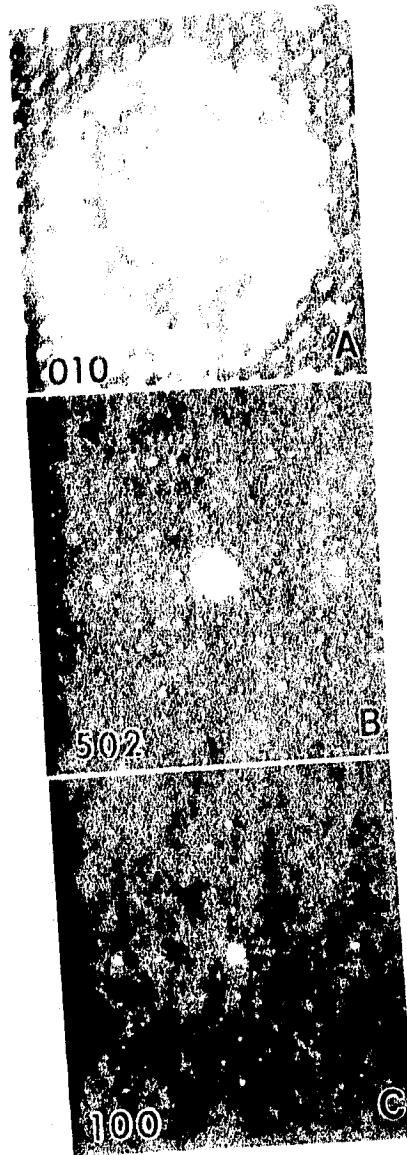


Fig 4.3: Patrones de difracción característicos de la fase Al_3Mn

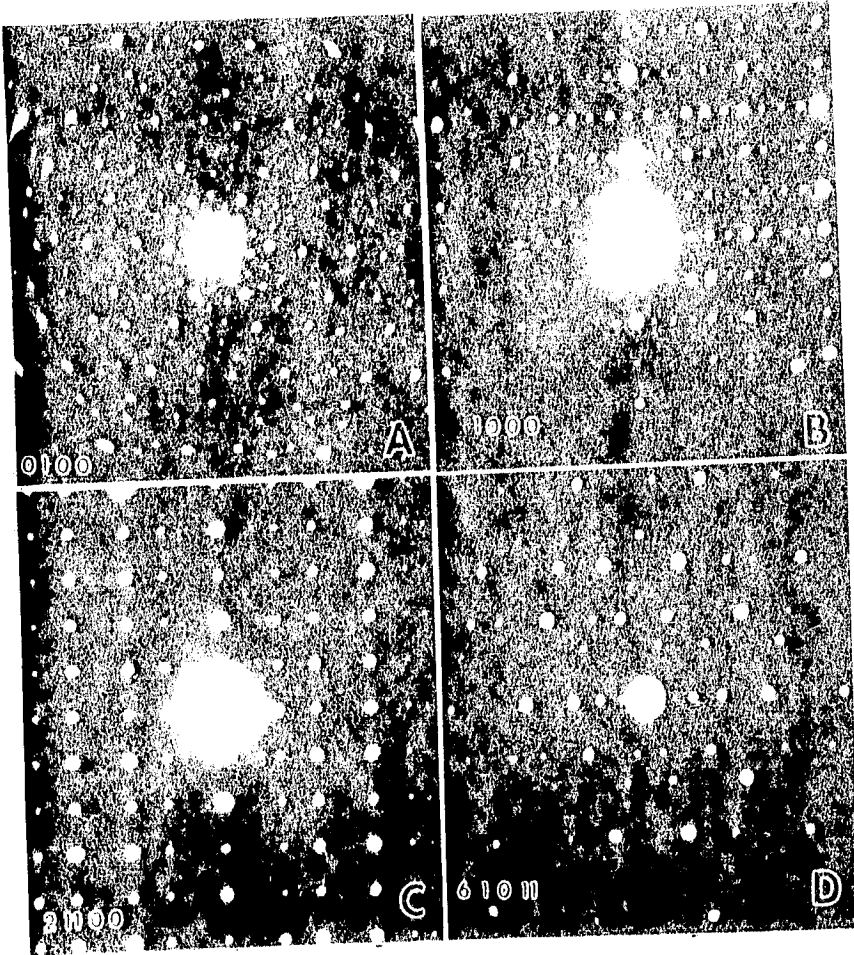


Fig. 4.4: Patrones de difracción característicos de la fase Al_3Mn

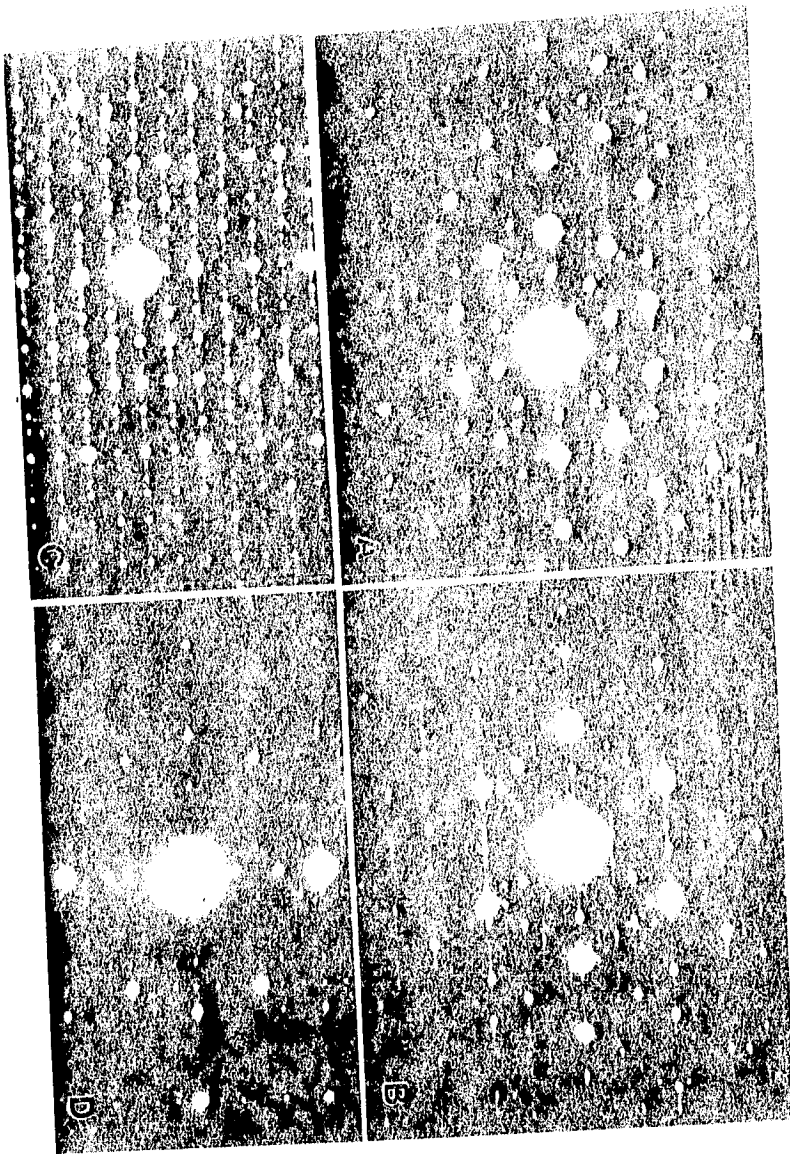


Fig 4.5: A) Patrones de difracción de la fase cuasicristalina decagonal

3. Película recocida a 200°C

Las película recocidas a 200°C sin Argón y 250°C con Argón presentaron un contraste dendrítico (fig 4.6). Los patrones de difracción electrónicos de las dendritas mostraron que la estructura de éstas corresponde a las fases Al_6Mn (fig 4.2). En la figura 4.7 se muestra el campo claro y el campo oscuro de una de estas películas. Las imágenes de campo oscuro mostraron que las dendritas están formadas por cristales embebidos en una matriz amorfa. Es posible localizar zonas donde estos cristales se unen para formar una "roseta". La relación de orientación que presentan los cristales que forman estas rosetas es principalmente la de maclado (fig 4.8) existiendo lugares en donde coinciden 10 maclas (fig 4.8 A) dando lugar a patrones de difracción semejantes a los cuasicristalinos (fig 4.8B). El patrón de difracción mostrado en la figura 4.8 B se obtiene fácilmente si rotamos alrededor del eje de incidencia cada 36°, el patrón de difracción con eje de zona [112] de la fase Al_6Mn . Las figuras 4.8C (campo claro) y 4.8D (campo oscuro) demuestran claramente esta relación de orientación de maclado.

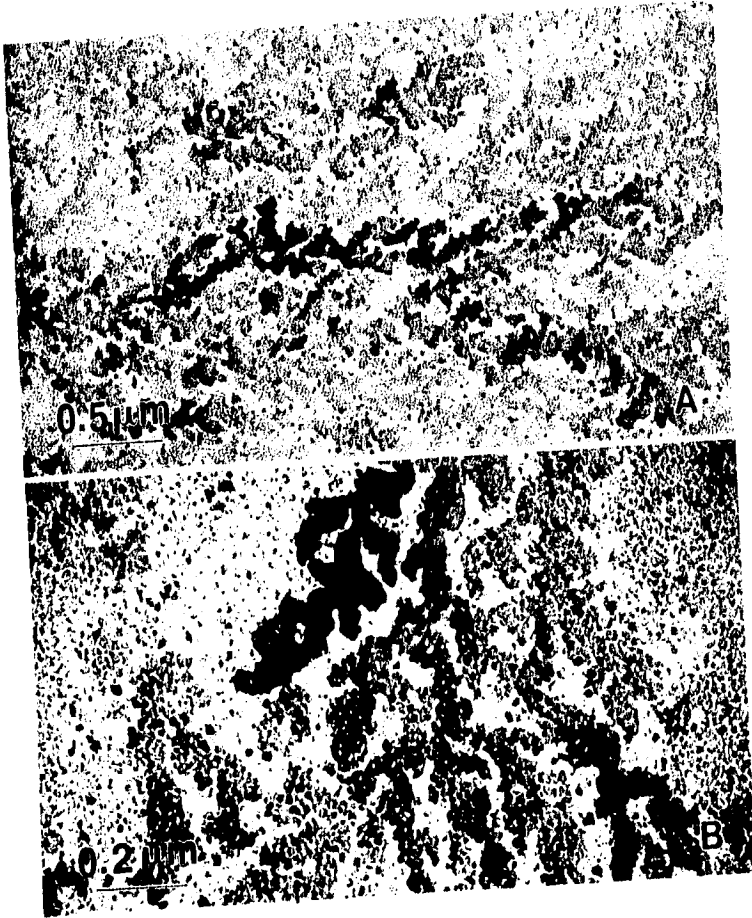


Fig 4.0: A) Campo claro de la muestra recocida a 250 °C con Argón, se muestra la fase Al_6Mn . Se presenta un contraste idéntico a lo largo de las dimensiones de la película.
B) Campo claro de la misma zona de la muestra a mayor ampliación



Fig 4.7: A) Imagen de campo claro de la muestra recocida a 200°C sin Argón. Se muestra el contraste de dendritas de la fase Al_3Mg uniformemente distribuidas en toda la película. B) Imagen de campo oscuro de (A).

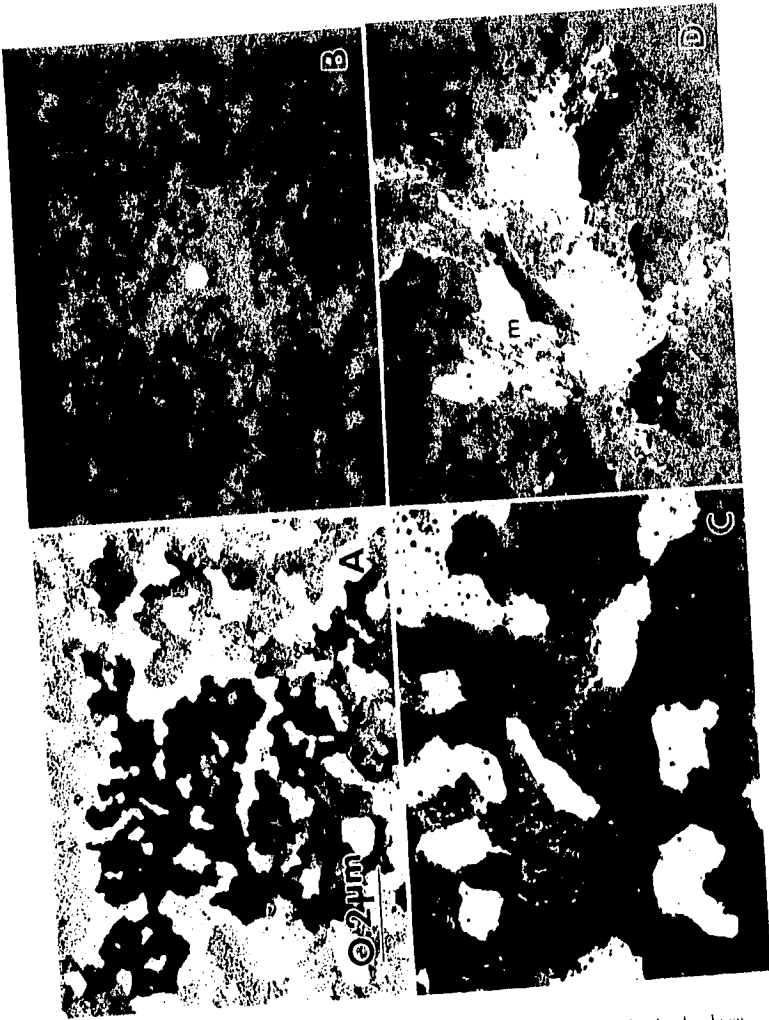


Fig 4.8: A) Imagen de campo claro de la muestra recocida a 200°C sin Argón donde se muestra la fase Al_6Mg con un contraste dendrítico. B) Patrón de difracción de área selecta de las dendritas marcadas con M en la imagen c. C) Imagen de campo claro que refleja la orientación de formación de machala. D) Imagen de campo oscuro de (C).

4. Películas recocidas a 300°C

En estas películas no se observaron dendritas sino un contraste muy parecido al presentado por las películas amorfas sin recocer pero con una mayor densidad de partículas pequeñas (fig 4.9A). Estas partículas presentan la misma orientación con respecto al haz electrónico como lo muestra la imagen de campo oscuro. Los patrones de difracción mostraron las características de la fase Al_6Mn pero con ciertas modificaciones (fig 4.10). En algunos casos se observó aumento en la dispersión difusa y cambios en la intensidad de los puntos. Todo esto implica cambios en la estructura Al_6Mn en donde la densidad de defectos estructurales aumenta y existe un contraste claro de maclado (fig 4.9C). Las imágenes de campo oscuro muestran esto claramente. Es necesario comentar aquí el contraste observado por la estructura desarrollada en la película delgada a esta temperatura. La imagen de campo claro no muestra contrastes producidos por dispersión a alto ángulo, sin embargo la imagen de campo oscuro sí. Esto debe ser producto de una gran dispersión a bajo ángulo producida, tal vez, por la cantidad de defectos existentes, en la fase Al_6Mn , evidenciados en la imagen de campo oscuro. La figura 4.9 pone en evidencia que el contraste mostrado por estas películas se debe principalmente a la dispersión de bajo ángulo de su estructura, dando como resultado que la imagen de campo claro sea muy parecida a la presentada por las películas amorfas sin tratamiento térmico (fig 4.9A). Las imágenes de campo oscuro (figs 4.9 A, 4.9 B) muestran la alta densidad de defectos de la estructura desarrollada. Las películas recocidas a 350 °C con Argón presentaron prácticamente las mismas características de las películas recocidas a 300 °C sin Argón (fig 4.11)

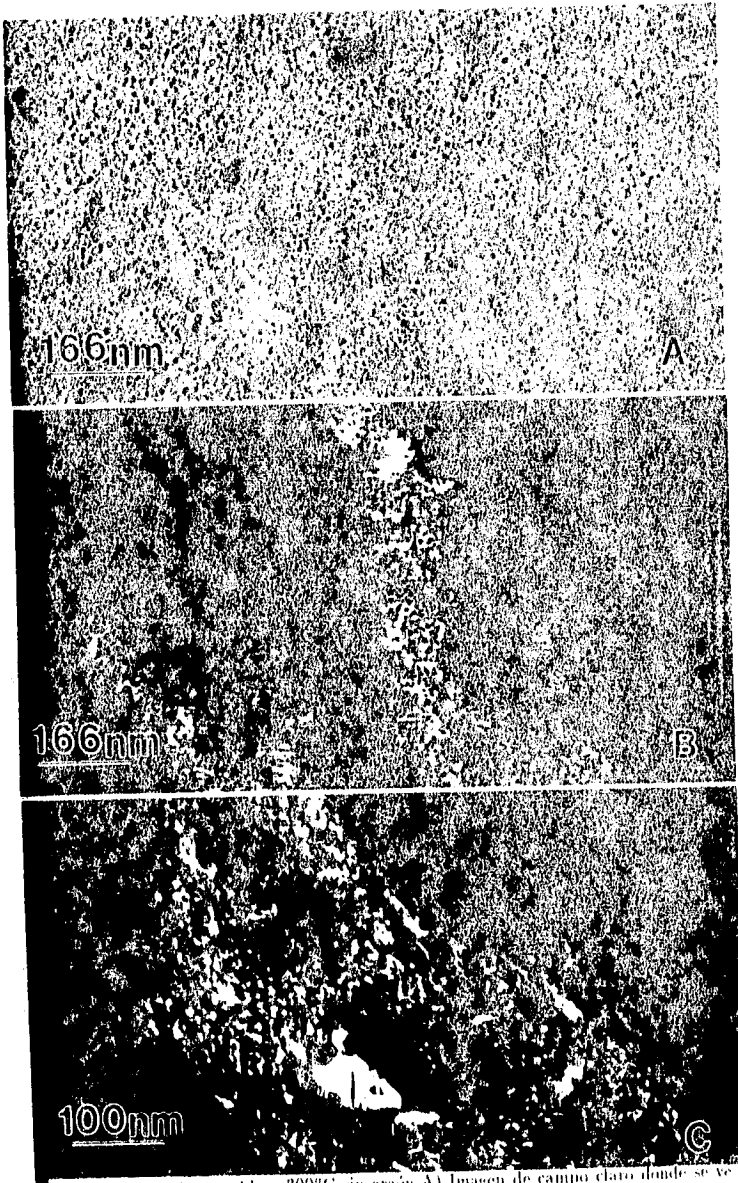


Fig 4.9: Película recocida a 300°C sin argón A) Imagen de campo claro donde se ve que la película se parece a la película amorfa B) Imagen de campo oscuro de (A) donde se puede ver una alta densidad de defectos de la estructura desarrollada. C) Imagen de campo oscuro de (A) a mayor ampliación que en (B).

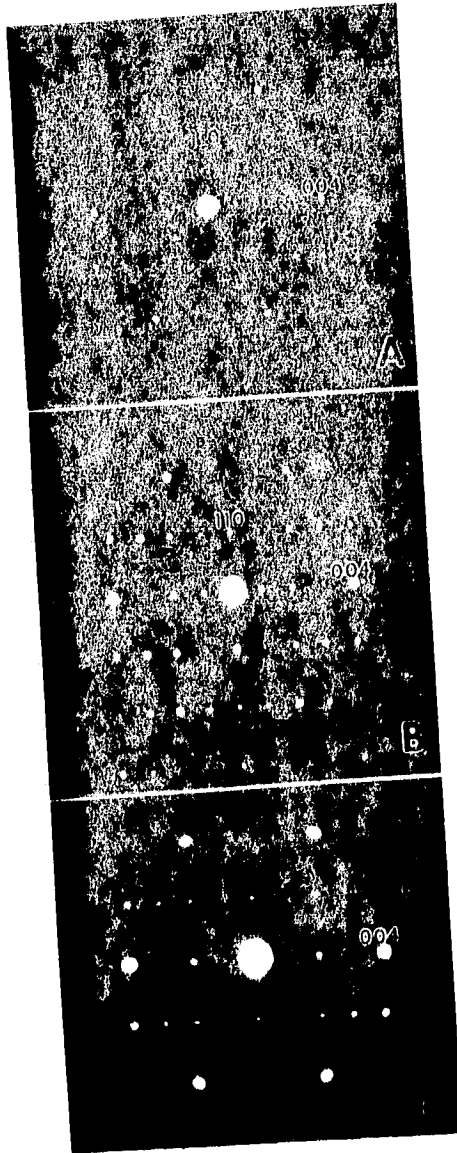
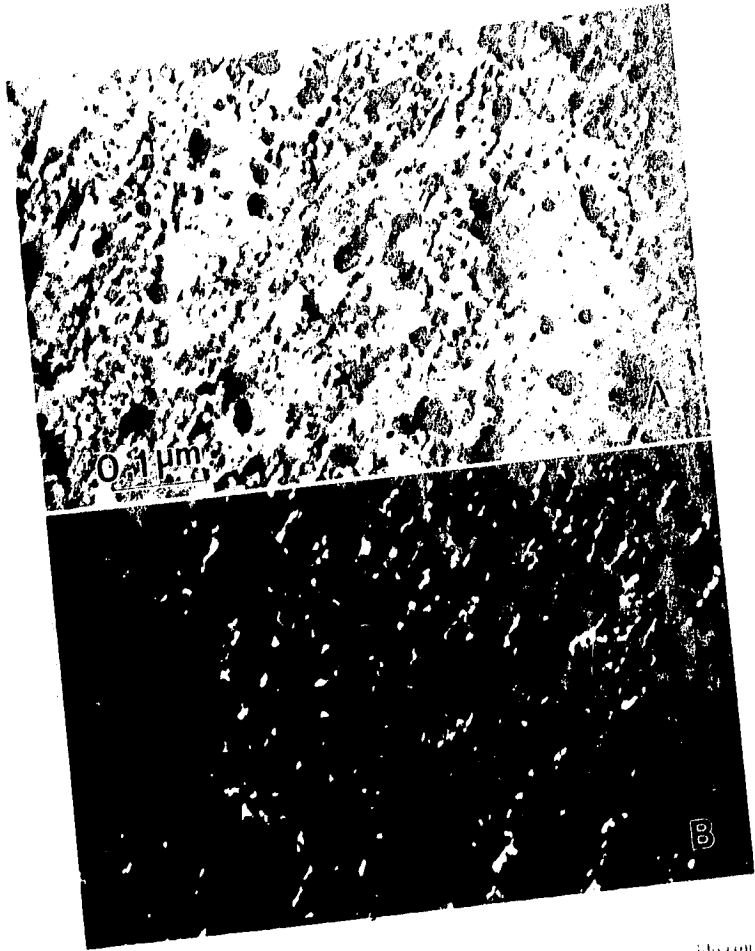


Fig 4.10: Diferencias en los patrones de difracción [110] de la fase Al_6Mn A) Patrón de la película recocida a $200^\circ C$ B) y C) Patrones obtenidos en zonas de la película recocida a $300^\circ C$.



4.11: Película recocida a 350°C con Argón donde se observa un enorme parecido con la muestra anterior (300°C) sin argón. A) Imagen de campo claro B) Imagen de campo oscuro de (A)

5. Películas recocidas a 400°C

Las películas recocidas a 400 °C sin Argón mostraron un contraste formado por pequeños granos de aproximadamente 200 nm en tamaño (fig 4.12). El análisis realizado a estos granos muestran de nuevo las características de la fase Al_6Mn , pero nuevamente con modificaciones estructurales, principalmente presentan una gran densidad de maclas (fig 4.13). Por esta razón, la mayoría de los patrones de difracción de estos granos presentan características de estructuras macladas. El patrón de difracción de la figura 4.14 es el resultado de la superposición de cristales que guardan una relación de maclado en la dirección [112] de la fase Al_6Mn , como se muestra en forma clara en el patrón de difracción óptico de la figura 4.14b) y el cual ha sido obtenido por técnicas de filtraje espacial. Las imágenes de campo claro de microscopía electrónica de alta resolución de estos granos presentan la estructura de maclado que estos tienen (fig 4.14).

Es importante, por lo tanto señalar el hecho en el aumento en el número de maclas observadas con respecto a las estructuras observadas en las películas recocidas a 300°C sin Argón y 350°C con Argón. En el caso de las películas recocidas a 400 °C la densidad de maclas es mayor.



4.12: Película recocida a 400°C sin Argón. A) Imagen de campo claro donde se muestra un contraste formado por pequeños granos cuya estructura cristalina correspondió a la fase Al_6Mn . B) Imagen de campo oscuro de (A). Esta imagen nos muestra que existe una alta densidad de defectos en el grano principalmente marcado.



Fig 4.13: Imagen de campo obscuro de la muestra de la figura anterior (peltita recocida a 100°C sin argón) donde se muestra un grano con una alta densidad de defectos los cuales se reconocen como rayado en el grano.

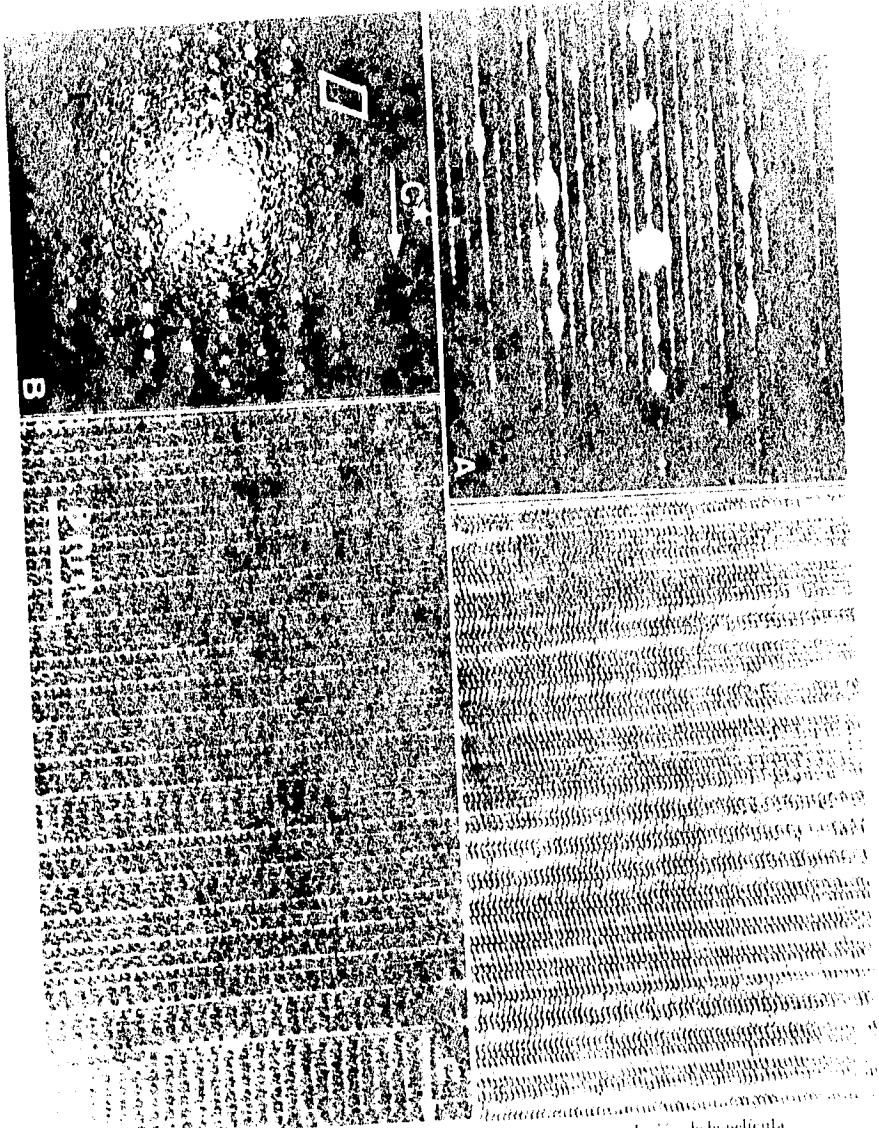


Fig. 4.14: Imágenes tomadas con microscopía electrónica de alta resolución de la película recocida a 400°C sin Argón. A) y C) Patrón de difracción de la fase Al_2Mn . B) y D) zona de mojado.

6. Películas recocidas a 450 °C

Las películas recocidas a 450 °C sin Argón presentan nuevas fases y, por lo tanto diferentes contrastes (fig 4.15). La estructura que presentan mostraron patrones de difracción que corresponden a las fases Al_3Mn (fig 4.3) y Al_4Mn (fig 4.4). Estas fases son muy importantes en el estudio de las fases cuasicristalinas puesto que se ha demostrado que sus estructuras atómicas representan una buena aproximación a las estructuras cuasicristalinas, motivo por el cual se les llama "fases aproximantes cuasicristalinas". El contraste de estas películas presenta una disminución en la densidad de defectos y llenan completamente las dimensiones de la película (fig 4.16).

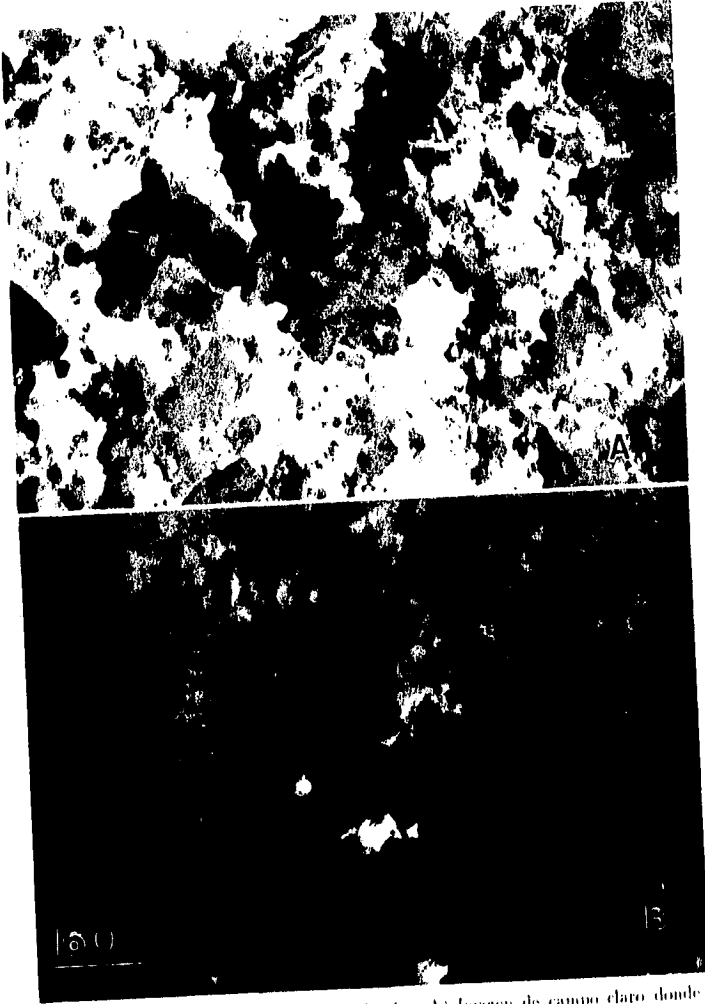
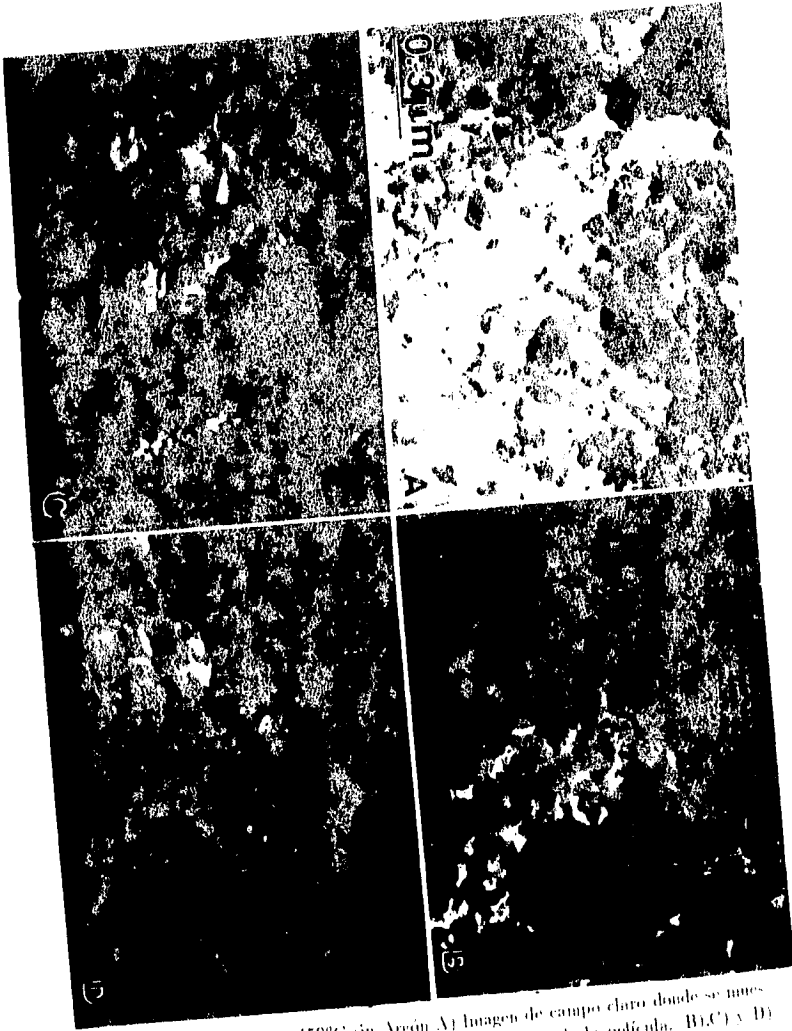


Fig 4.15: Película recocida a 450°C sin Argón. A) Imagen de campo claro donde coexisten las fases Al_3Mn y Al_1Mn las cuales son aproximantes cuasicristalinas. Se observa una disminución en la densidad de defectos B) Imagen de campo oscuro de (A)



4.16: Película recocida a 450°C sin Argón. A) Imagen de campo claro donde se muestra un contraste granular uniformemente distribuido en toda la película. B), C) y D) Imágenes de campo oscuro de (A) tomadas con diferentes puntos de su patrón de dilatación.

7. Películas recocidas a 500 °C

Las películas recocidas a 500 °C muestran de nuevo un cambio en el contraste con respecto a las películas recocidas a 450 °C (fig 4.17). Los patrones de difracción se modificaron drásticamente volviendo a asemejarse a los presentados en la fase Al_6Mn (fig 4.2). Las imágenes de campo claro de estas películas se vuelven a parecer a las mostradas a las películas sin tratamiento térmico (fig 4.7A), pero con mayor densidad de partículas pequeñas.

Esto implica en este caso, y a diferencia de las películas recocidas a 300°C, que su estructura dispersa fuertemente el haz electrónico a ángulos pequeños. Sin embargo la imagen de los granos se observa mejor solo en las imágenes de campo oscuro (figs 4.17B, y C). Las imágenes de campo oscuro presentan un contraste producido por pequeños granos cuyas dimensiones son de aproximadamente 50 nm (fig 4.17C). Notese la aparente disminución de defectos en estas películas (figs 4.17B y 4.17C).

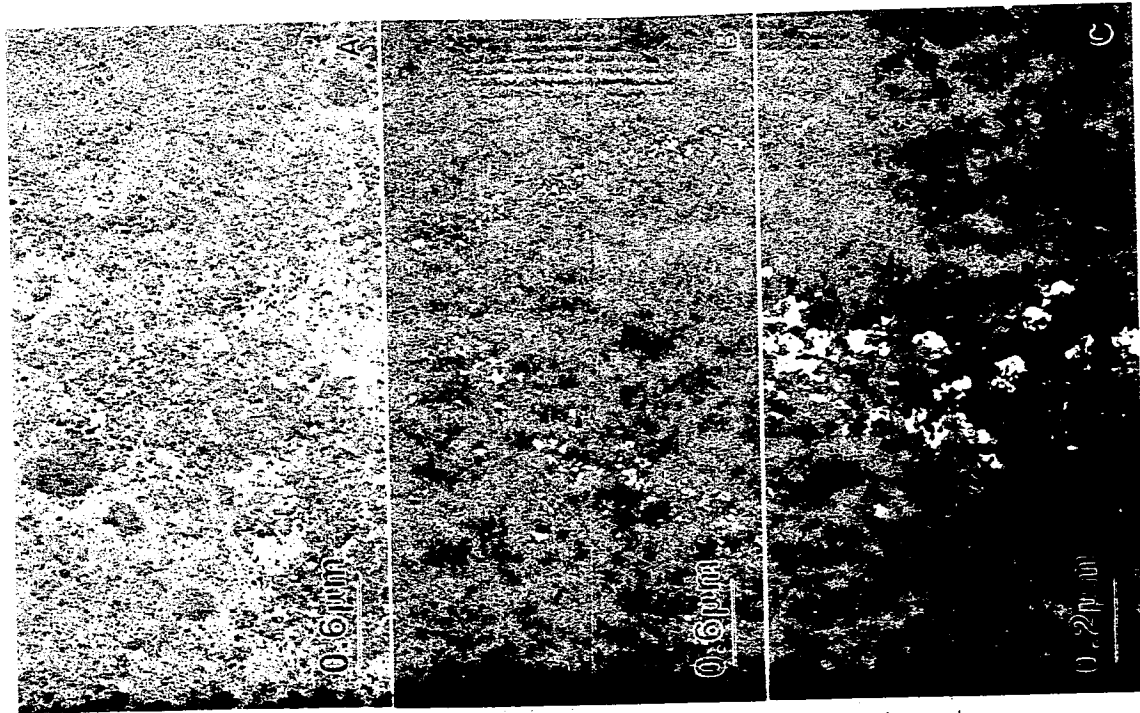


Fig 4.17: Película recocida a 500°C sin Argón A) Imagen de campo claro donde se puede observar nuevamente una semejanza con la película amorfa sin tratamiento térmico, B) y C) Imágenes de campo oscuro de (A) donde se observa una estructura granular nuevamente con la base Al_3Mg .

8. Película recocida a 500 °C por 6 horas

Cuando calentamos las películas a 500 °C por 6 horas sin Argón en lugar de dos horas, el contraste mostrado presenta una gran diferencia. La estructura de la película es completamente granular llenando completamente las dimensiones de ésta (fig 4.18). Las dimensiones de estos granos son en promedio de 300 nm y la densidad de defectos observada en las otras películas, principalmente maclas disminuye apreciablemente (fig 4.19). El análisis estructural por difracción electrónica de estas películas muestra que la estructura de estos granos corresponde a la fase Al_6Mn (fig 4.2). Si comparamos el contraste mostrado por esta película con la anterior (500 °C durante 2 horas), el cambio es grande. Lo segundo consiste de partículas pequeñas y una estructura que no es visible en las imágenes de campo claro. Este resultado implica que la estructura estable de las películas producidas corresponde a la fase Al_6Mn (fig 4.2) y que requiere de un tiempo de 6 horas a esta temperatura para lograr su estabilización.

No se recocieron películas con argón durante 6 horas.



Fig 4.18: Película recocida a 500°C por 6 horas sin Argón. El contraste observado es completamente granular llenando densamente las dimensiones de la película. La densidad de defectos disminuye apreciablemente.

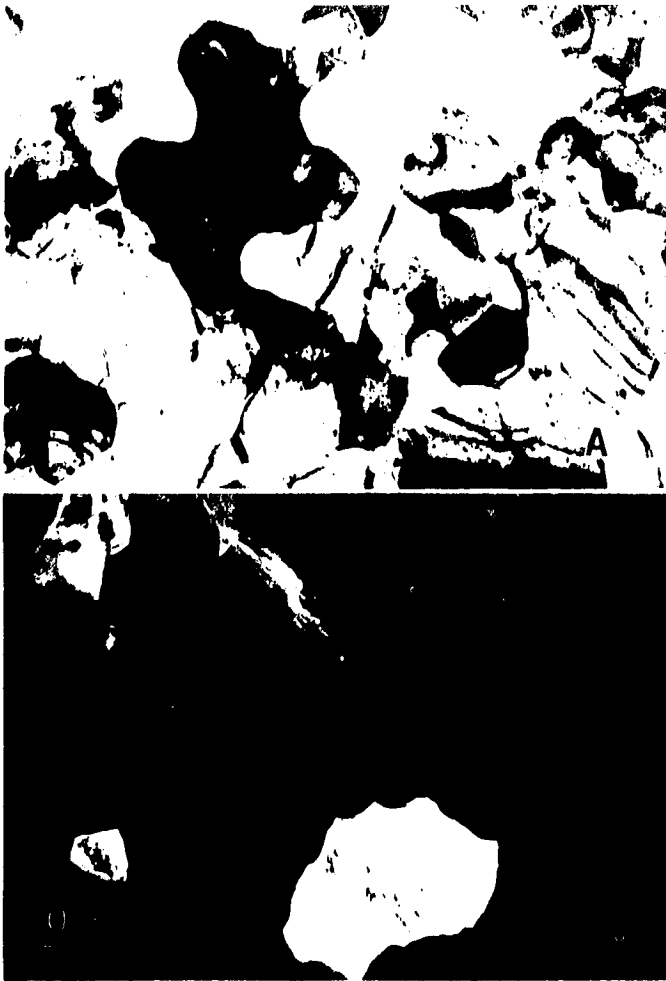


Fig 4.10: Película recocida a 500°C por 6 horas sin argón. A) Imagen de campo claro donde se ve la estructura granular. B) Imagen de campo oscuro de(A).

9. Películas delgadas con estructuras cuasicristalinas

Al calentar las películas a 700 °C sin Argón durante 2 horas se observaron estructuras cuasicristalinas (fig 4.20). En el caso de las películas calentadas a menor temperatura se obtuvieron las fases cristalinas del sistema Al-Mn en forma homogénea a lo largo de las dimensiones de éstas. Sin embargo en el caso de la fase cuasicristalina, éstas siempre se presentaron en coexistencia con otras fases, las llamadas aproximantes cuasicristalinas como son Al_3Mn y Al_4Mn . Esto se muestra claramente en la figura 4.21 donde se muestra a la imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la zona, que produce un patrón de difracción, con simetría semejante al eje de rotación 5 de la fase cuasicristalina icosaédrica, o al eje de rotación 10 de la fase cuasicristalina decagonal. Esta figura nos muestra que esta zona está formada de pequeños granos con estructura completamente cuasicristalina, como lo muestra la figura 4.22 pero rodeada de granos cuya estructura corresponde a las fases llamadas aproximantes cuasicristalinas. La frontera entre estas fases no está bien definida sino que una fase se mezcla con la otra sin delimitar claramente un límite o tamaño. (fig 4.21). Por otra parte, el límite entre estas fases y la matriz amorfa (fig 4.20b) si está claramente definida.

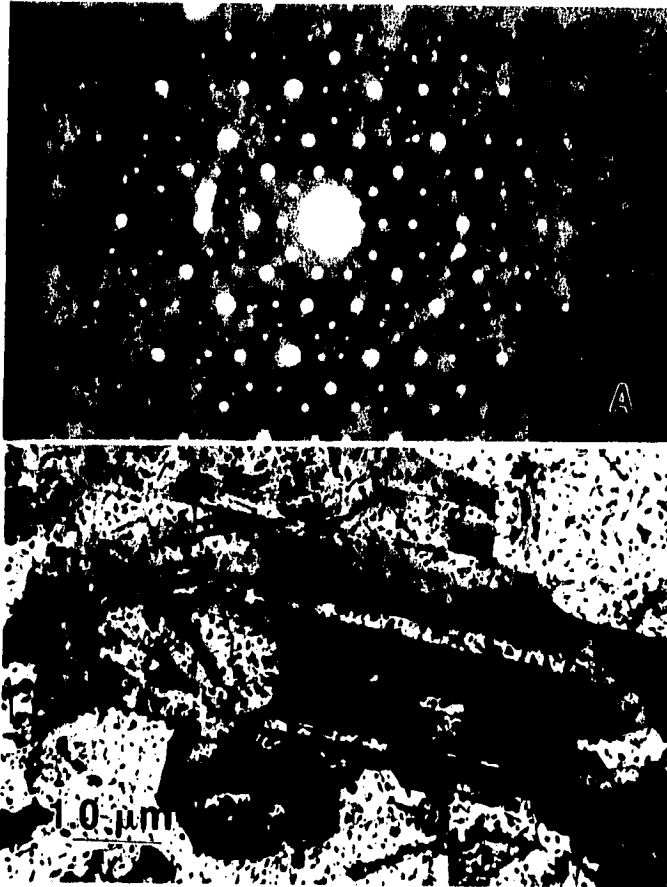


Fig 4.20: Película recocida a 700°C sin Argón A) Patrón de difracción de la fase cuasicristalina decagonal. B) Imagen de campo claro donde se observan pequeños granos con fase cuasicristalina.

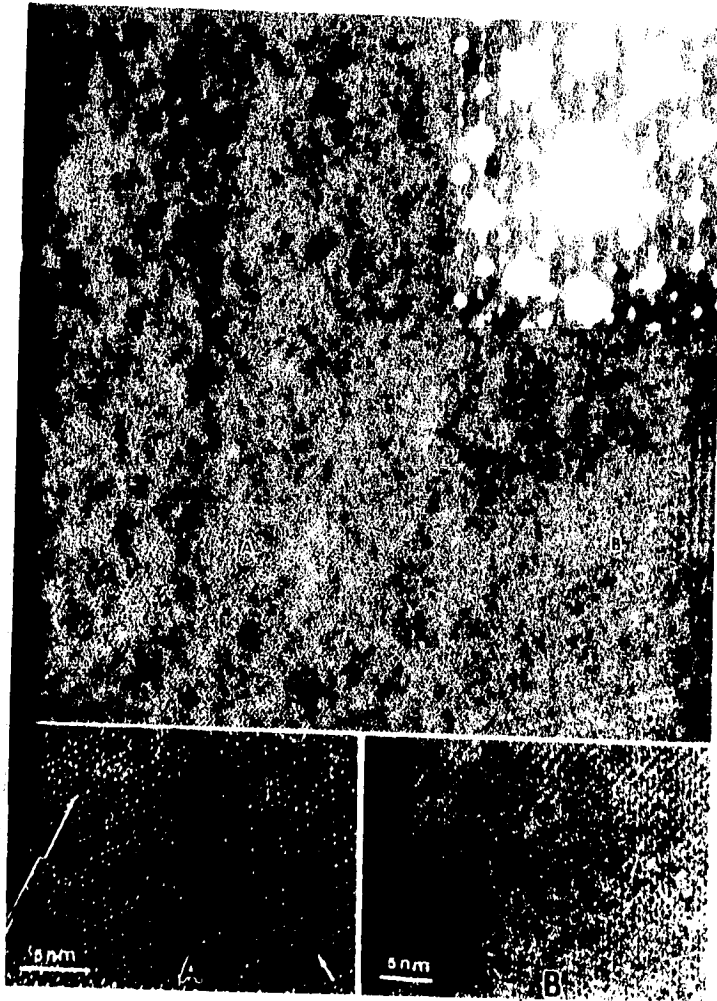


Fig 4.21: Imagen de campo claro de la película recocida a 700°C con microscopía electrónica de alta resolución. En esta imagen se puede observar la fase cuasicristalina (región A) coexistiendo con aproximantes cuasicristalinos Al_3Mn y Al_7Mn (región B)

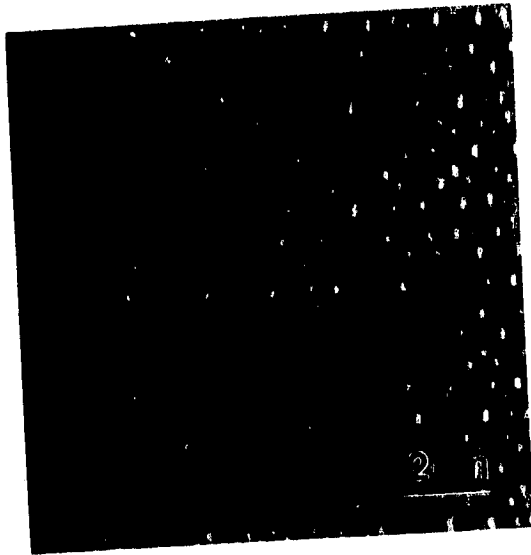


Fig 4.22: Esta figura muestra una imagen de alta resolución de la fase cuasicristalina (región A en la figura 4.21)

Resumen de resultados

En forma de resumen de los resultados presentados en este capítulo a continuación se muestra una tabla en la cual se dan las fases observadas a su temperatura correspondiente.

Tabla 4.1 En las primeras dos columnas se muestran las temperaturas a las cuales se recocieron las muestras con Argón y sin Argón respectivamente durante un tiempo de dos horas, con excepción del último recuadro que fué de seis horas. En la tabla 4.2 se muestran los resultados de Gilberto Mondragón [ref 4.1], sólo por comparación. Recordemos que el recocío las películas *in situ* en el microscopio electrónico de transmisión, lo que significa una presión de 10^{-7} torr. El tiempo de recocido fué el suficiente para tomar las imágenes de campo claro y campo oscuro y sus respectivos patrones de difracción. Este tiempo fué de alrededor de 30 minutos.

T °C sin Argón	T °C con Argón	Fases	Observaciones
200	250	Al_6Mn	Dendritas, maclado
300	350	Al_6Mn	aparición de partículas pequeñas con alta densidad de defectos
400	450	Al_6Mn	cambia la morfología, granos con alta densidad de defectos
450		Al_4Mn Al_3Mn	Desaparece la evidencia de maclado. Existen granos grandes llenando toda la película
500		Al_6Mn	Estructura granular baja densidad defectos
700		Cuasicristalina	Estructura cuasicristalina consistiendo con aproximantes cuasicristalinas
500 por 6 horas		Al_6Mn	Contraste granular homogéneo completamente diferente a las anteriores

Tabla 4.2

Fases observadas durante el calentamiento *in situ* en el microscopio electrónico de transmisión de películas delgadas del sistema $AlMn$ evaporadas sobre un sustrato que se encontraba enfriado con nitrógeno C/N o sin nitrógeno S/N , es decir el sustrato se encontraba a la temperatura ambiente durante la evaporación.

Tipo de muestra	Temp ($^{\circ}C$)	Fases observadas
S/N	370	Al_6Mn
	380	$Al_{11}Mn_4$
	660	Al_3Mn y huecos
	700	Fases cuasicristalinas
	800	$AlMn$ y dispersión difusa
C/N	340	$Al_{11}Mn_4$
	380	Al_6Mn
	550	Al_3Mn y canales
	620	Fases cuasicristalinas
	650	$AlMn$
	700	$AlMn$ y dispersión difusa

Referencias

[4.1] Gilberto Mondragón., " Transiciones de fase en películas delgadas del sistema $AlMn$ observadas *insitu* por microscopía electrónica de transmisión". Tesis. Facultad de Ciencias. UNAM. (1993)

[4.2] José Reyes y M.J.Yacamán, J. Vac. Sci. Tech., A8(4), 3455 (1990)

Capítulo 5

Aproximación de la temperatura de transformación de la fase Al_6Mn con contraste dendrítico en películas delgadas

En este capítulo se describen los parámetros termodinámicos involucrados en un experimento de calentamiento y recocido de películas delgadas. También se presentan los valores de estos al ser calculados bajo las condiciones experimentales del trabajo realizado en esta tesis. Los resultados obtenidos, aunque reproducen en cierta forma los resultados experimentales, deben de tomarse como una primera aproximación al tema puesto que se hacen varias suposiciones durante el análisis. De cualquier forma, el material presentado aquí puede representar algo significativo al tomar en cuenta que los parámetros involucrados son susceptibles de ser medidos experimentalmente.

Temperatura de transformación

En esta sección haré uso de conceptos presentados en el capítulo 1 para explicar porqué varía la temperatura de transición de fase con la presión a la cual es recocida una película delgada. Demostraré a continuación en forma teórica la variación de dicha temperatura con la presión para la transformación de fase desde $Al_{69}Mn_{18}O_3$ (amorfa) a Al_6Mn con contraste dendrítico. La temperatura de transición a un vacío de 10^{-5} torr fué de aproximadamente 200 °C; pero cuando se hace el recocido con una atmósfera de argón y aumentando la presión a 10^{-3} torr la temperatura de transición de fase cambia a aproximadamente a 250 °C.

Todas las fases encontradas y reportadas en la tabla 4.1, cambian sus temperaturas de aparición con la presión, pero cada una de estas fases necesitan de un tratamiento teórico particular para explicarlas. Aquí solo mencionaremos el caso de Al_6Mn con contraste dendrítico debido a que cada una de las fases necesita de ciertos parámetros característicos de cada una de ellas, y la mayoría de estos datos no fueron encontrados en la literatura. Esta es una de las razones por las cuales debemos considerar este desarrollo como una primera aproximación al tema. Otra razón es que suponemos que la fase que analizaremos es la única que llega al equilibrio a las temperaturas mencionadas. Esta suposición está basada en lo siguiente: Se recocieron algunas películas a 200 °C sin argón en tiempos un poco por arriba y por abajo de 2 horas y se observó la misma fase en todas ellas, por eso elegimos el tiempo de 2 horas de recocido para todas las demás muestras a otras temperaturas, esperando que las fases obtenidas estuvieran en equilibrio, pero posteriormente se observó que no era así para todas las temperaturas.

Regla de las fases

En nuestro trabajo tratamos con transiciones de fase sólido-sólido en películas delgadas de Al-Mn. Este es un sistema de dos componentes. Al fabricar la aleación se produjo una fase que consistió de partículas nanométricas embebidas en una matriz amorfa a temperatura ambiente. Al cadentar las películas delgadas de esta aleación durante dos horas a una temperatura de aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, no encontré cambio alguno. Entre $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a presión de 10^{-5} torr se encontró la fase Al_6Mn con contraste dendrítico. (ver figura 4.7).

El sistema que analizaré a continuación es un sistema de dos componentes por lo siguiente: el número de componentes es el número mínimo de especies independientes necesarias para definir la composición molar de todas las fases presentes en el sistema. La definición de componente es fácil de aplicar cuando las especies no reaccionan, ya que entonces nos limitamos a contarlas. Por ejemplo el agua es un sistema de un componente y una mezcla de agua y etanol es un sistema de dos componentes. Si las especies reaccionan, y están en equilibrio hemos de tener cuidado en la expresión "todas las fases" con la definición anterior. Así en el caso de NH_4Cl en equilibrio con su vapor (NH_3 HCl), como ambas fases tienen la composición formal " NH_4Cl " es un sistema de un componente. En contraste, el $CaCO_3$ en equilibrio con su vapor (CO_2) es un sistema de dos componentes porque debemos especificar " CO_2 " para la fase gaseosa y " $CaCO_3$ " para la fase sólida. De esta forma la concentración molar de la fase del vapor se vuelve independiente de la concentración de la fase sólida.

Para el caso de muestras películas delgadas tenemos la aleación original de $Al_{89}Mn_8O_3$ (amorfa). Al recocer la muestra por dos horas tendremos dos fases amorfa con composición de Al prácticamente y dendritas de composición Al_6Mn . El poco oxígeno que contenían las películas al inicio se libera sin producirse ningún óxido al final del recocido. Esto fue probado experimentalmente por G. Mondragón trabajando la misma película a diferentes temperaturas haciéndoles análisis química a temperaturas altas [ref 5.1]. Por lo tanto podremos considerar este sistema como de dos componentes, Al y Mn sin considerar al oxígeno y que habrá dos fases en él dendritas de Al_6Mn y partículas pequeñas de Al en matriz amorfa, para simplificar a esta última fase le llamaré amorfa. El sistema por lo tanto es un sistema en el que habrá dos fases dendritas y amorfo y dos componentes Al y Mn.

Sistemas de dos componentes

En la sección 1.6 se empezó a visualizar una regla de fases. Cuando solo una fase está presente en el sistema que nos interesa (películas delgadas de $AlMn$), los valores de P y T pueden variarse independientemente en un intervalo de valores sin provocar un cambio de fase. Se dice por lo tanto que nuestro sistema es bivariante porque a las dos variables, P

y T, se les permite variar independientemente. La varianza es igual a 2, $\xi = 2$

Cuando dos fases están presentes en equilibrio solo una de las variables puede variar independientemente. Si se selecciona la temperatura no hay libertad para seleccionar ni la presión, ni otro parámetro, si se quiere que las dos fases coexistan. El sistema es invariante cuando están presentes dos fases; hay solo un grado de libertad, $\xi = 1$

Si el número de fases es η , estas observaciones se resumen en la regla de las fases de Gibbs

$$\xi = 3 - \eta \quad (5.1)$$

(para un sistema de un componente)

Podemos hacer una interpretación cualitativa de la regla de las fases como sigue. Cuando solo hay una fase presente el potencial químico μ de esta puede variar a medida que P y T cambien. Cuando dos fases están presentes α y β se tiene la igualdad en el equilibrio

$$\mu(\alpha; P, T) = \mu(\beta; P, T) \quad (5.2)$$

como mostramos en la sección 1.6. La ecuación 5.2 puede interpretarse como una función de P con respecto a T y, por lo tanto, solo hay un grado de libertad, P o T. El número de grados de libertad es un reflejo del número de ecuaciones que deben satisfacer la temperatura y la presión: cuanto más ecuaciones del tipo 5.2, más pequeña es la varianza. Generalizando la ecuación (5.2) a un sistema de λ componentes se obtiene la regla de las fases de Gibbs

$$\xi = \lambda - \eta + 2 \quad (5.3)$$

Si tenemos un sistema de dos componentes de la ecuación 5.3 obtenemos:

$$\xi = 4 - \eta$$

Si en el proceso que efectuamos en las películas delgadas se mantiene constante la presión la varianza estará expresada por la ecuación:

$$\xi' = 3 - \eta$$

donde ξ' denota que un grado de libertad ha sido descartado; (ξ'' denota que dos grados de libertad han sido descartados).

En todas nuestras películas se elevó la temperatura ambiente hasta una cierta temperatura de transición T^* la cual se mantuvo constante durante dos horas. Se puede pensar que el equilibrio entre dos fases se da a temperatura y presión constantes. En este caso dos grados de libertad son descartados y la ecuación para la varianza queda expresada en la forma

$$\xi'' = 2 - \eta$$

La temperatura es un grado de libertad que queda descartado pero no en esta forma sino como sigue: Llamemos a las dos componentes del sistema A y B con número de moles N_A y N_B respectivamente. Las fracciones molares quedan definidas como sigue

$$\chi_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad \text{y} \quad \chi_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

de la ecuación de arriba se puede deducir fácilmente que

$$\chi_A + \chi_B = 1 \tag{5.4}$$

Si nosotros hacemos variar una de las fracciones mol la otra variará según la ecuación 5.4, y debido a la igualdad de los potenciales químicos en el equilibrio la temperatura de transición dependerá de una de las fracciones mol Así que en realidad se tiene un grado de libertad. En este caso la varianza es 1. Utilizando la ecuación (5.3) se tiene:

$$\eta = 3 - \xi' = 3 - 2 = 1$$

Así que el número de fases que pueden existir en equilibrio para nuestras películas es de dos. De hecho esto fué lo que se observó en todas nuestras películas como el número máximo de fases, en ninguna hubo más de dos fases (ver tabla 4.1), a excepción de las fases cuasicristalinas.

Modificación del diagrama de fase T vs χ cuando se aumenta la presión

Como ya lo mencionamos, realizamos dos experimentos con nuestras películas delgadas. En el primero se recoció una película "amorfa" a una presión de 10^{-5} torr dandose

una transición de fase a 200°C . En el segundo experimento se introdujo en la evaporadora donde se realizó el recocido con una atmósfera de Argón que trajo consigo el aumento de la presión a 10^{-3} torr. Se observó que la temperatura de transición se desplazó a 250°C . Obviamente el cambio de la presión puede ser el único evento culpable del desfazamiento de esta temperatura. Para estudiar este fenómeno desde el punto de vista de la termodinámica sustituiré el proceso de los dos experimentos por un solo proceso termodinámico pensando que la evaporadora no contenía el Argón y que solo se variaba la presión de alguna forma. Introduciendo el Argón una cantidad insignificante de calor se libera, como calor latente de transformación. Elevando la temperatura a 250°C se realiza la transición de fase. En este cambio de proceso la información física que nos da la termodinámica será la misma que para el proceso original, debido a que a la termodinámica nos proporciona variables con las cuales podemos estudiar el cambio neto de presión sin tomar en cuenta el proceso.

En este proceso termodinámico podemos considerar que no existen cambios de concentración, debido a que existen sólo dos fases en equilibrio. En este caso se cambió el grado de libertad concentración χ por P . Según la regla de las fases para un sistema de dos componentes, solo debe haber un grado de libertad para que existan dos fases en equilibrio.

Si tenemos un diagrama de fases de T vs χ_A para la atmósfera sin Argón (fig 5.1a) al variar la presión la curva tendrá un desplazamiento vertical hacia arriba como se muestra en la figura 5.1b

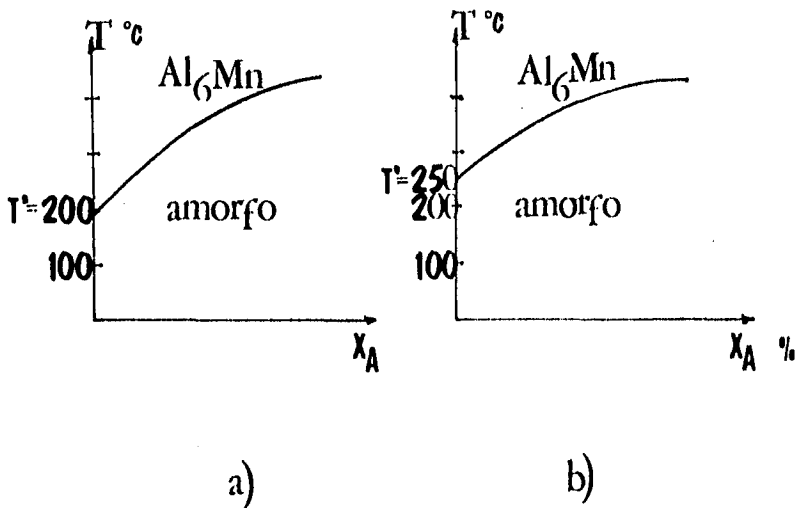


Fig 5.1: Diagrama de fase T vs χ_A a) sin argón b) con argón

Construcción de la energía libre molar para las películas delgadas

Como vimos la energía libre molar de una aleación volumétrica está dada por la ecuación 1.47

$$dg = -sdT + vdP$$

sin embargo en este caso el volumen de la película delgada será demasiado pequeño como para que éste se pueda cuantificar. La energía que contribuye en una forma más importante a la energía libre de la película delgada es la energía asociada a la superficie, la cual está dada en términos de tensión superficial y área como sigue:

$$\text{energía superficial molar} = \sigma da$$

propondremos la energía libre molar de la película delgada de la siguiente forma:

$$dg = -sdT + \sigma da + \mu dX$$

donde μdX es la energía libre asociada al cambio de concentración dX . Como vamos a analizar el proceso en el cual cambiaremos la presión, cambiará la temperatura sin que cambien las concentraciones debido a que tenemos un sistema de dos componentes. En equilibrio el potencial químico permanece inalterado y por lo tanto $dg = 0$. Cuando se igualan los potenciales químicos de la fase amorfa con la de dendritas de Al_6Mn se obtiene la ecuación de Clapeyron que ya analizamos en el capítulo 1. (Ec 1.54). Aquí se presenta una modificación ya que en la ecuación que aparece a continuación no contiene de manera explícita a la presión

$$(s^f - s^i) \frac{dT}{da} = \sigma^f - \sigma^i \quad (5.5)$$

dividiendo entre T el miembro izquierdo de la ecuación 5.5 tenemos

$$\Delta h \frac{dT}{T} = \Delta \sigma da \quad (5.6)$$

Δh que en este caso se trata de sólidos, depende débilmente de la temperatura. Integrando la ecuación (5.6) con respecto a la temperatura desde una temperatura T^* a la presión inicial hasta una temperatura T a la presión final, se obtiene:

$$\Delta h \ln \frac{T}{T^*} = \Delta \sigma \Delta a \quad (5.7)$$

En esta ecuación Δa representa la fracción transformada de amorfo a cristalino por unidad de superficie y por unidad de mol durante el cambio de presión. Despejando T de la ecuación 5.7 obtendremos una expresión para T en función de T^*

$$T = T^* \exp\left(\frac{\Delta \sigma \Delta a}{\Delta h}\right) \quad (5.8)$$

En la siguiente sección obtendremos una expresión para escribir $\Delta \sigma$ en función de la presión.

Efectos de superficie libre

La geometría de la película puede jugar un papel importante en el crecimiento de grano. Los límites de grano cerca de cualquier superficie libre, por ejemplo en una probeta de metal tienden a quedar perpendiculares a la superficie de la probeta, lo cual tiene el efecto de reducir la curvatura neta de los límites próximos a la superficie. Esto quiere decir que la curvatura se vuelve cilíndrica en lugar de esférica. Las superficies cilíndricas suelen moverse a velocidades menores que las superficies esféricas. [ref 5.6].

Consideremos un elemento de superficie cilíndrica como se muestra en la figura 5.2 con un radio de curvatura r , una vista de perfil de la parte curva se muestra en la figura 5.2b. Supongamos que el esfuerzo superficial es igual en magnitud a la tensión superficial para que se de un estado de equilibrio estable. La fuerza que actúa sobre la superficie es σl , según se muestra en la figura 5.2b. Existen dos de esas fuerzas y ambas tienen una componente horizontal hacia la izquierda que serán perpendiculares a la superficie curva que contiene el grano. Si tenemos un ángulo $d\theta$ pequeño la magnitud de cada una de estas componentes es $\sigma l \sin(d\theta/2)$. El equilibrio mecánico requiere que la presión del lado cóncavo de la superficie sea levemente más alto que del lado convexo con el objeto de balancear estas fuerzas superficiales. Si la presión es P se tiene para el equilibrio mecánico

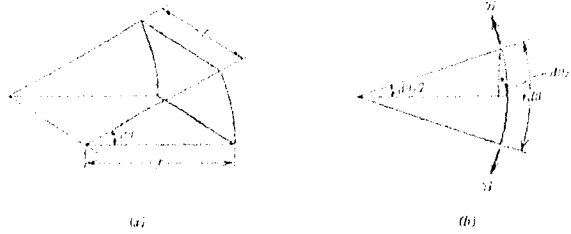


Fig 5.2: Configuración estable de límite de grano sobre una película delgada aproximada sobre una capa esférica.

$$2 \sigma \left(\frac{d\theta}{2} \right) = P l r d\theta$$

para un ángulo pequeño $\text{sen}(d\theta/2)$ se aproxima a $d\theta/2$ y se obtiene

$$P = \frac{\sigma}{r}$$

En general, las superficies ocupadas por los granos en una película no están sobre un cascarón perfectamente cilíndrico. Se definen dos radios de curvatura principales para el grano de la siguiente manera: Se construyen dos planos perpendiculares que pasen por la misma normal a la superficie y estén a ángulos rectos uno con respecto al otro. El radio de curvatura de las intersecciones de las superficies sobre estos planos definen dos radios principales de curvatura r_1 , que será aproximadamente igual al espesor de la película, y r_2 que tendrá una magnitud aproximadamente igual al radio promedio del grano sobre la superficie de la película, por lo tanto:

$$P = \sigma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (5.9)$$

Para el caso de nuestra película el radio promedio de los granos que conforman las dendritas es aproximadamente igual al espesor de la película, así que haciendo $r_1 = r_2 = r$ en la ecuación 5.9 obtenemos una ecuación muy parecida a la que se obtiene para el caso de las superficies de jabón

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (5.10)$$

Despejando de la ecuación anterior a σ se obtiene

$$\sigma = \frac{rP}{2}$$

Para considerar la tensión superficial total debemos de multiplicar por el número de partículas cristalinas, o granos n_s . Así obtenemos la siguiente expresión para la tensión superficial

$$\sigma = \frac{n_s P r}{2}$$

Tomando en cuenta los incrementos que se dan al cambiar la presión, el espesor de la película y el radio promedio de los granos que conforman la dendrita no cambian, como puede demostrarse comparando las fotografías de las figura 4.7 y 4.8. Por lo tanto obtenemos la siguiente ecuación

$$\Delta\sigma = \frac{n_s \Delta P r}{2} \quad (5.11)$$

Sustituyendo la ecuación 5.11 en la 5.8 obtenemos la expresión final

$$T = T^* \exp\left\{ \frac{n_s(r)\Delta P \Delta a}{2\Delta h} \right\} \quad (5.12)$$

Tamaño del grano

Para el caso de las dendritas r , es el radio de curvatura de cada grano que conforma la dendrita, este radio de curvatura coincidirá aproximadamente con el espesor de la película que para nuestro caso fué de 100 nm o bien 0.1 μm

Con nuestro método de recado la fase se presentó en forma homogénea esto quiere decir que la fase se presentó en casi toda la película. Cada grano contenido en la película tiene un diámetro aproximado de 0.2 μm (ver figura 4.8d). Considerando cada grano como un pequeño círculo de diámetro 0.2 μm (ver figura 5.3), se puede determinar en forma aproximada el área que ocupa un solo grano con la fórmula

$$\frac{\pi d^2}{4}$$

donde d es el diámetro promedio del grano. Haciendo el cálculo obtenemos un área para el grano promedio de: $0.0314 \times 10^{-12} m^2$, y el área de la película es de $9 \times 10^{-6} m^2$ ya que era un cuadrado de 3 mm de diámetro. Esto nos conduce al resultado de que caben 286×10^6 granos en la película. El número de granos n_s es en realidad menor debido a que existe fase amorfa y también ocupa una determinada área en la película.

Para obtener una estimación del área total que ocupan los granos cristalinos en la película procedimos a hacer una aproximación como sigue. Si encerramos cada grano, de la dendrita en un pequeño cuadrado de lado igual al diámetro medio del grano el área concentrada hacia las esquinas del cuadrado fuera del círculo que delimita al grano corresponderá a fase amorfa (ver figura 5.3). Esto significa que los granos que conforman las dendritas están rodeados de fase amorfa como se muestra en la fotografía de la figura 4.7.

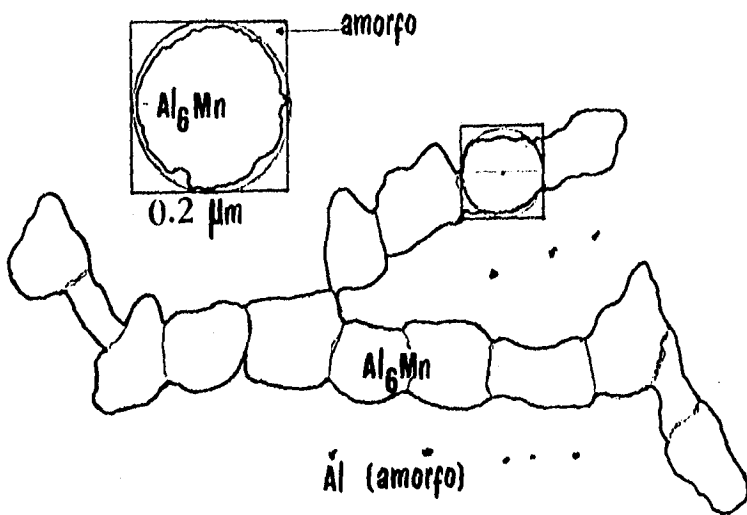


Fig 5.3 Área de la película ocupada por fase cristalina y la fase amorfa en forma aproximada

Se puede demostrar fácilmente que el área del círculo encerrado en el cuadrado ocupa el 78.53% del área del cuadrado. De este análisis podemos concluir que si las dendritas se distribuyen en forma homogénea por toda la película alrededor del 80% de la película

tiene fase Al_6Mn . Así que del área total de la película que es de $9mm^2$, las dendritas ocuparán un área total de $7.2mm^2$ aproximadamente. Dividiendo este último valor entre el área estimada que ocupa una partícula obtenemos que caben del orden de 230×10^6 partículas que será el valor del parámetro n_s .

Calor latente

Para calcular el calor latente usaremos una de las ecuaciones presentadas en el capítulo 1.

$$dh = c_p dT + v dP$$

Como se demostró esta ecuación coincide con el calor transferido o absorbido por un sistema, cuando este experimenta un proceso a presión constante. Pero como podemos ver de la ecuación anterior, si despreciamos el volumen de la película el segundo término desaparece y por lo tanto tendremos

$$dh = c_p dT$$

Para obtener el calor latente se debe de considerar el cambio en el C_p por lo tanto el calor latente estará dado por la expresión siguiente

$$\Delta h = \int_{T^*}^T \Delta C_p dT \quad (5.13)$$

para calcular el calor latente para el proceso que estamos estudiando se recurrió a capacidades caloríficas molares medidas y reportadas en la literatura [ref 5.2] para diferentes fases.

Las capacidades caloríficas de los sólidos dependen de la temperatura, pero se puede demostrar a partir de conceptos de la mecánica estadística, que para algunos sólidos la capacidad calorífica molar a presión constante depende de T como sigue:

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (5.14)$$

donde $\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 (E_F)$ donde E_F es el nivel de energía de Fermi y $\beta = \frac{12}{5} \pi^4 k_B N (\theta_D)^{-3}$, donde N es el número de Avogadro y k_B es la constante de Boltzmann y θ_D es la temperatura de Debye.

En un cristal metálico las posiciones de la red están ocupadas por átomos aislados que están vibrando. Sin embargo además de las vibraciones de la red, hay electrones libres cuyo número es del mismo orden de magnitud que el número de átomos, y cuyos movimientos se asemejan mucho a las moléculas de un gas ideal. Aplicando la teoría clásica del gas ideal conjuntamente con la mecánica estadística cuántica (Fermi Dirac) se puede llegar a la ecuación 5.14. La mayoría de estos trabajos son acreditados a Sommerfeld y a Debye. En estos trabajos también se prueba que las capacidades caloríficas molares prácticamente son iguales a bajas temperaturas es decir por debajo de los $100^{\circ}K$ [ref 5.3]. Pero inclusive a temperaturas menores de $500^{\circ}K$ para algunos metales el valor de c_v y c_p no difieren más que $1 \frac{kJ}{K \cdot mol}$ Como se muestra para el caso del cobre en la figura 5.4

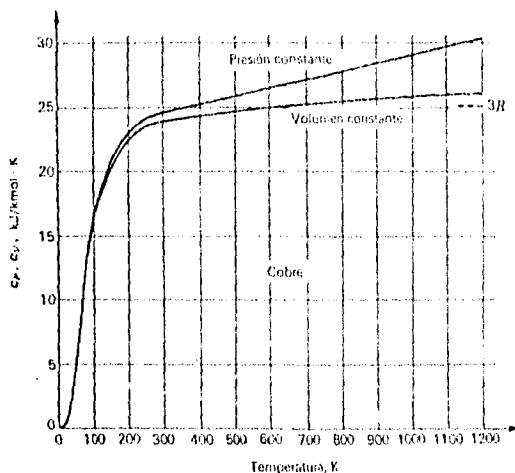


Fig 5.4: Variación con la temperatura de c_p y c_v

Además de la figura 5.4 podemos observar que la capacidad calorífica molar presenta un comportamiento lineal para el cobre arriba de los $200^{\circ}K$ por lo cual el término βT^3 de Debye puede ser despreciado para integrar la capacidad calorífica molar por arriba de los $473.15^{\circ}K$ y obtener el calor latente. Esto es válido también para el caso de las fases presentadas por las películas delgadas de $AlMn$. En las gráficas de la figura 5.5 de algunas de las fases de $AlMn$ se muestra que la capacidad calorífica molar depende del término T^3 de Debye a temperaturas realmente bajas. De hecho en una forma más general para que el término T^3 de Debye tenga una importancia significativa tenemos que trabajar en el intervalo de temperaturas donde la siguiente relación se cumpla

$$T < \frac{\theta}{25} \quad (5.15)$$

Para nuestro trabajo este no es el caso ya que para Al_6Mn $\theta = 531$ $^{\circ}K$ [ref 5.2], si dividimos este valor entre 25 obtenemos el valor de 21.24 $^{\circ}K$. El intervalo de temperaturas que trabajamos va de 473.15 $^{\circ}K$ a 523.15 $^{\circ}K$ que es mucho mayor a 21.24 $^{\circ}K$, por lo tanto despreciaremos el término T^3 de Debye y solo trabajaremos con el término lineal de la ecuación 5.14. De esta manera el calor específico molar estará dado por la relación

$$c = \gamma T \quad (5.16)$$

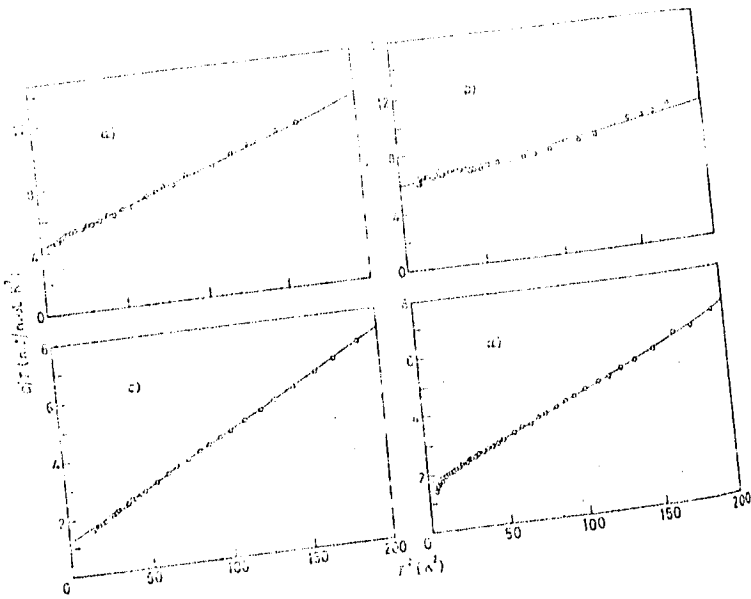


Fig 5.5: Calor específico (c/T) vs T^2 para a) $Al_{61}Mn_{16}$, b) Al_1Mn , c) $Al_{71}Fe_{19}Si_{10}$ y d) $Al_{50}Mn_{12}Si_7$. [ref 5.2]

Los valores reportados de γ en la literatura [ref 5.2] para el calor específico molar a volumen constante son:

$$Al_6Mn \quad \gamma = 1.38 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$$

$$Al \text{ (solución sólida)} \quad \gamma = 1.37 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$$

por lo tanto $\Delta c = (0.01 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol})T$. Sustituyendo este valor en la ecuación 5.13 se obtiene para el calor latente

$$\Delta h = (0.01) \frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{ mol}} \int_{T_0}^T T dT$$

integrando obtenemos:

$$\Delta h = (0.01) \frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{ mol}} \frac{T^2}{2} \Big|_{T_0}^T.$$

Hay que evaluar la integral desde 473.15 K hasta 523.15 K.

Para realizar este cálculo estamos suponiendo que conocemos el valor final de la temperatura cuando se alcanzó la presión de 10^{-3} torr , (523 K), indispensable para obtener el valor específico del calor latente para el proceso que estamos analizando. De otro modo tendríamos que dejar el calor latente como una función de la temperatura e introducirlo así en la ecuación de Clapeyron para hacer una integración. Entonces resolver la ecuación para T, donde interviene un término cuadrático de T y otro término donde interviene como el argumento de una función logaritmo, es sumamente difícil analíticamente y se tendría que recurrir a algún método numérico para resolverla hasta el grado de aproximación que se desee. Sin embargo nuestro objetivo fundamental es demostrar que al tener el calor latente en una forma experimental, por ejemplo con técnicas calorimétricas, es posible determinar el corrimiento de temperatura de transición de fase haciendo uso de la ecuación 5.12 (al equilibrio).

Concluyendo el cálculo anterior obtenemos que el calor latente de transformación es: $\Delta h \approx 250 \text{ mJ/mol}$ o bien $\Delta h \approx 0.25 \text{ J/mol}$

Cambio en el área molar

Se evaporaron 0.0016 gr de una aleación de AlMn (que fueron medidas con una balanza analítica) y se obtuvieron películas delgadas de $Al_{89}Mn_8O_4$. Si suponemos que la mayor parte de la masa evaporada se depositó sobre el sustrato tenemos que el número de moles totales es

$$\frac{\text{masa}}{\text{peso molecular de } Al_{89}Mn_8O_4}$$

los pesos moleculares del Al , Mn y O son (26.98, 54.94 y 15.99) $\frac{g}{mol}$ respectivamente. Así que el número de moles es

$$\frac{0.0016gr}{[89(26.98) + 8(54.94) + 3(15.99)]gr/mol}$$

$$moles\ de\ Al_{89}Mn_8O_3 = 5.5 \times 10^{-7}$$

Estequiométricamente, por cada mol de $Al_{89}Mn_8O_3$ tenemos 89 moles de Al , 8 moles de Mn y 3 moles de O . El oxígeno que contenía la muestra se evaporó durante el recorrido y no se encontró ningún óxido en las fases que se presentaron posteriormente. Por lo tanto tenemos: El número de moles de manganeso es el mismo número de moles de Al_6Mn . Haciendo el cálculo obtenemos:

$$moles\ de\ Al_6Mn = moles\ de\ Manganeso = 8(5.5 \times 10^{-7}) = 4.4 \times 10^{-6}\ moles$$

Ahora por cada mol de Al_6Mn tenemos 6 moles de Al , multiplicando el número de moles obtenido para Al_6Mn por 6, obtenemos el número de moles de Al contenidos en las dendritas de Al_6Mn . Haciendo el cálculo obtenemos:

$$moles\ de\ Al\ contenidos\ en\ Al_6Mn = 6(4.4 \times 10^{-6}\ moles) = 26.4 \times 10^{-6}\ moles$$

El número de moles de Al restantes fuera de la fase Al_6Mn los calculamos restando el número anterior al número total de moles de Al , que se calcula multiplicando por 89 el número de moles de $Al_{89}Mn_8O_3$. Haciendo el cálculo, obtenemos:

$$moles\ totales\ de\ Al = 89(5.5 \times 10^{-7}\ moles) = 48.95 \times 10^{-6}\ moles$$

restando 26.4×10^{-6} moles obtenemos el número de moles de partículas libres de Al que forman la fase amorfa. Haciendo el cálculo obtenemos 22.55×10^{-6} moles de Al (amorfo).

El número de moles totales que consideraremos $N = N_{Al_6Mn} + N_{Al}$ es de 26.5×10^{-6} moles.

Con esta información podemos calcular el área molar de la fase Al_6Mn a presión de $1.3 \times 10^{-3} \frac{N}{m^2}$ y temperatura de $473.15^{\circ}K$. El área de la película ocupada por la fase a estas condiciones fué de $7.2 \times 10^{-6} m^2$. Así que el área molar al inicio es de

$$a_i = \frac{7.2 \times 10^{-6} m^2}{26.5 \times 10^{-6} molcs} = 0.2716 \frac{m^2}{mol}$$

Cuando se cambia la presión a $0.13 \frac{N}{m^2}$ los granos que conforman las dendritas crecen en tamaño muy poco, su radio promedio cambia de $0.1 \mu m$ a $0.11 \mu m$ dando un incremento al área que ocupa el Al_6Mn no más allá de un 5% adicional al área ocupada en la etapa inicial. Por lo tanto el área molar final es de

$$a_f = \frac{7.65 \times 10^{-6} m^2}{26.5 \times 10^{-6} molcs} = 0.2886 \frac{m^2}{mol}$$

Por lo tanto $\Delta a = 0.017 \frac{m^2}{mol}$. Este resultado concuerda en forma cualitativa con el hecho de que se ve exactamente la misma fase en el caso con Argón y sin Argón tanto en forma como en el área de la película ocupada.

Cálculo de la temperatura de transición

Ya teniendo los parámetros necesarios, utilizamos la ecuación 5.12 para encontrar la temperatura final de transición. Los datos hasta ahora obtenidos son: El número de partículas o granos que conforman las dendritas de Al_6Mn , $n_s = 230 \times 10^6$. El espesor de la película $r = 0.1 \mu m$. La diferencia de presión $\Delta P = [0.13 - 1.3 \times 10^{-3}] \frac{N}{m^2} = 0.13 \frac{N}{m^2}$. El cambio en el área molar $\Delta a = 0.017 \frac{m^2}{mol}$. El calor latente de transformación molar $\Delta h = 0.25 \frac{J}{mol}$. La temperatura T^* es la inicial = $473.15^{\circ}K$. Por lo tanto la temperatura final es

$$T_f = (473.15K) \exp \left\{ \frac{(230 \times 10^6)(0.1 \times 10^{-6}m)(0.13 \frac{N}{m^2})(0.017 \frac{m^2}{mol})}{2(0.25 \frac{J}{mol})} \right\}$$

$$T_f = (473.15K)(1.107) = 523.78^{\circ}K$$

De esta forma el incremento de temperatura ΔT es de $(523.78 - 473.15)^{\circ}K = 50.63^{\circ}K$, que coincide con el incremento de temperatura en grados centígrados. Por lo tanto la temperatura a la cual se da la transición de fase con el Argón es de $250.63^{\circ}C$, lo cual concuerda perfectamente con los resultados experimentales. Sin embargo debemos de tener en mente que se han hecho varias aproximaciones para llegar a este resultado.

5.2 Cálculo de la longitud de la dendrita

En esta sección haremos un análisis teórico sobre el crecimiento de una dendrita en una película delgada en función del tiempo de recocido.

Consideraremos a las dendritas como un juego de placas paralelas cuya composición varía linealmente sobre esta zona de composición, como se indica en la figura 5.6. La línea de trazos horizontal en esta figura representa la composición promedio de la aleación n_{Bav} . En el centro de cada ramificación dendrítica, punto m , la composición es menor que el promedio por la cantidad Δn_B . A la mitad entre las ramificaciones dendríticas, punto n , es mayor que el promedio por Δn_B . La distancia desde el centro de una ramificación dendrítica hasta un punto a la mitad de entre un par de ramificaciones se supone que es igual a l . Esta cantidad es igual a la mitad del espaciamiento de una ramificación dendrítica; la distancia entre los centros de dos ramificaciones.

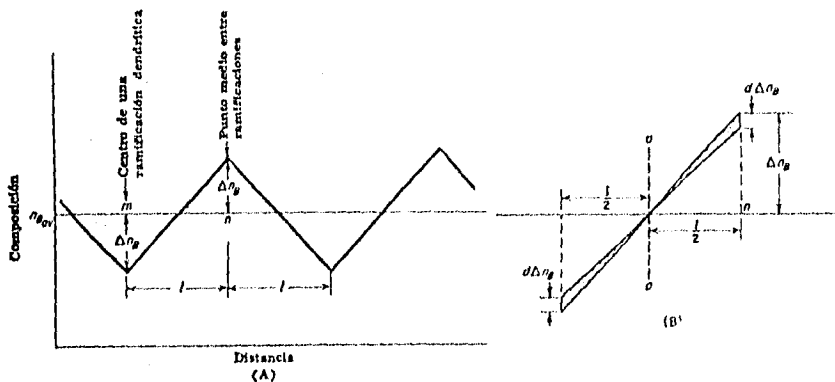


Fig 5.6: Un supuesto gradiente de concentración lineal en una probeta de metal con segregación dendrítica

En un intervalo de tiempo dt , puede suponerse que la concentración en el punto m aumenta por Δn_B , mientras que en el punto n debe decrecer por la misma cantidad. Para que esto suceda, un número de átomos B igual a

$$d(\Delta n_B) \frac{l}{2} A$$

tiene que pasar por la sección transversal aa , donde $d(\Delta n_B) \frac{l}{2}$ es el área transversal de la película. Este número puede ser igualado a Jdt , donde J es el flujo de átomos B por segundo que pasan por la sección aa (fig 5.6b). Como se supone que el gradiente de concentración es lineal y, por lo tanto, igual a Δn_B dividido por $\frac{l}{2}$, podemos escribir

$$d\Delta n_B \frac{l}{2} A = Jdt = -DA \left(\Delta n_B / \frac{l}{2} \right)$$

donde D es el coeficiente de difusión. Esta ecuación se reduce a

$$\frac{d(\Delta n_B)}{dt} = -\frac{4D\Delta n_B}{l^2}$$

integrando la ecuación anterior respecto del tiempo obtenemos

$$\Delta n_B = \Delta n_{B_0} e^{-(4D/l^2)t}$$

Donde Δn_{B_0} es la diferencia de concentración cuando el tiempo es cero. La cantidad $l^2/4D$ es equivalente al tiempo de relajamiento que es del orden del tiempo de recocido de la muestra. Este tiempo se está considerando como sigue: La muestra se calienta hasta que llega a una cierta temperatura, cuando a esta la dejamos constante en ese momento empezamos a cuantificar el tiempo de recocido τ , por lo que podemos escribir también

$$\Delta n_B = \Delta n_{B_0} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Una aproximación un tanto mejor es suponer que la concentración varía en forma sinusoidal con la distancia más bien que en forma lineal. La figura 5.7 muestra este tipo de variación que corresponde al tiempo de recocido

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D} \quad (5.17)$$

Como puede deducirse de esta última ecuación la longitud de la dendrita va a irse extendiendo en forma homogénea por toda la película cuando se aumenta el tiempo de recocido. Esto concuerda con nuestras observaciones. En la película calentada a $500^\circ C$ y calentada por seis horas se obtuvieron granos con muy baja densidad de defectos y homogéneamente distribuida la fase. Lo mismo ocurre con las dendritas, en este caso

con la ecuación anterior podremos encontrar el tamaño medio o el radio promedio de las dendritas.

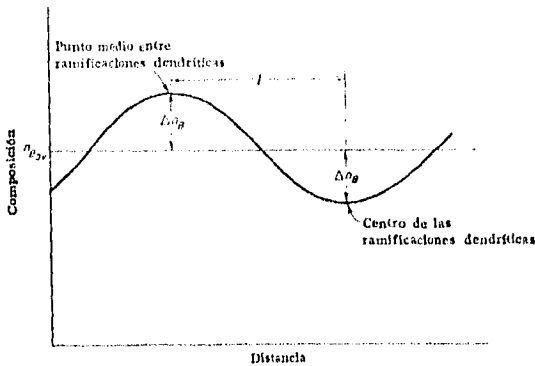


Fig 5.7:Comportamiento senoidal

Por último calcularemos la longitud de la dendrita utilizando el dato par el coeficiente de difusión del Mn en Al encontrado por Hood [ref 5.7] para temperatura de $400^{\circ}C$

$$D = 10^{-13} \frac{cm^2}{s}$$

este resultado es utilizado en la ecuación 5.17, encontramos para la longitud de la dendrita

$$\begin{aligned} l &= \sqrt{\pi^2 D \tau} = \\ &= \sqrt{\pi^2 (10^{-13}) \frac{cm^2}{s} (7200s)} \\ l &= 84.29 \times 10^{-6} \text{ cm} = 0.84 \mu m \end{aligned}$$

La longitud promedio de las dendritas medidas sobre las fotografías de las figuras 4.7 y 4.8 fué aproximadamente de $0.6 \mu m$. Como vemos estamos de acuerdo con los resultados experimentales. Así que aumentando el tiempo de recocido podremos aumentar el tamaño

de nuestras dendritas siempre y cuando las condiciones de temperatura y presión favorezcan el crecimiento de estas.

Referencias

[5.1] Gilberto Mondragón Galicia, "Transiciones de fase en películas delgadas del sistema $AlMn$ observadas *in situ* por microscopía electrónica de transmisión", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias. UNAM (1993).

[5.2] J. Van Den Berg and J. A. Mydosh., "Specific Heat of Icosahedral $AlMn$ and Related Crystalline phases.", *Europhys. Lett.*, 3 (10), pp. 1103-1108 (1987).

[5.3] Mark W. Zemansky y Richard H. Dittman "Calor y Termodinámica", sexta edición en español. Ed Mc Graw Hill., (1990)

[5.4] Atkins "Físicoquímica" SITESA., (1990).

[5.5] Jhon D. Verhoeven "Fundamentos de Metalurgia Física", Ed Limusa. (1987)

[5.6] Robert E. Reed Hill "Principios de Metalurgia Física" Segunda edición en español, ed CECSA. (1982)

[5.7] José Reyes "Estudio de las fases cuasicristalinas en la aleación $Al_{86}Mn_{14}$ ", Tesis de Doctorado. CICESE Ensenada, B.C.N., (1988).

Capítulo 6

Discusión

Como muestran los resultados, es relativamente fácil producir películas delgadas con estructuras cristalinas a partir de estructuras amorfas por el método de tratamiento térmico (recocido). El tipo de estructura que se obtiene depende de varios parámetros entre los que se encuentran el tiempo de recocido, la temperatura y la presión. En tiempos de recocido cortos, como son dos horas, las fases obtenidas presentan una alta densidad de defectos estructurales como son dislocaciones, maclas, fallas de apilamiento, etc.. En tiempos largos las fases que se presentan tienden a disminuir los mencionados defectos y además la fase se presenta en una forma más homogéneamente distribuida. La presión modifica el valor de la temperatura a la cual se observan las transiciones de fase y la temperatura tiende a disminuir la densidad de defectos que presenta una fase dada. Los resultados muestran que la fase estable correspondiente es Al_6Mn . En este trabajo de tesis hemos analizado el sistema Al-Mn que fue el primer sistema en el que se hallaron las fases cuasicristalinas [ref 6.1]. Lo mismo puede ser realizado con cualquiera de las muchas aleaciones que hasta el momento se han reportado como cuasicristalinas. Los únicos problemas que podrían presentarse en cualquiera de estas aleaciones para realizar un experimento como el reportado serían de carácter técnico. En este capítulo comentaremos los resultados más relevantes de tal forma que las conclusiones obtenidas, que serán presentadas al final de esta sección, se visualicen claramente.

Tratamiento térmico de películas delgadas

El experimento descrito en este trabajo de tesis consistió en el recocido de películas delgadas del sistema Al-Mn con estructura amorfa a diferentes temperaturas durante dos horas. Los resultados obtenidos concuerdan completamente con los obtenidos en experimentos anteriores. Si comparamos por ejemplo la lista de las fases mostradas en la tabla 4.1 con el trabajo de tesis de Mondragon Galicia [ref 6.2] (mostradas en la tabla 4.2), concluimos una gran similitud entre ellas. En el trabajo de Mondragon Galicia las fases reportadas fueron obtenidas durante el calentamiento *in situ* (en el microscopio electrónico) de películas delgadas "amorfas". Esto demuestra que ambos experimentos el calentamiento *in situ* y el *recocido* son semejantes.

Si comparamos las temperaturas a las cuales se obtuvieron las fases con las correspondientes a las reportadas en las tablas 4.1 y 4.2, se presentan diferencias notables en los valores de temperatura. Esto se explica al tomar en cuenta las diferencias en presiones entre ambos experimentos. En el caso del calentamiento *in situ* el experimento se realizó con el vacío del microscopio electrónico de transmisión JEOL 100CX que es de 1.3×10^{-5} $\frac{N}{m^2}$.

El análisis termodinámico (capítulo 5) fue realizado para el caso de Al_6Mn con contraste dendrítico, suponiendo que la fase ya a alcanzado la estabilidad en dos horas a 200 °C. Esto en general no se puede realizar para cualquiera de las fases de $AlMn$ ya que algu-

nas de ellas pueden ser muy inestables, y no es posible utilizar termodinámica de equilibrio solamente.

Un problema con el que nos encontramos en nuestro análisis termodinámico es la falta de los valores correspondientes de los parámetros utilizados, en la literatura. Por lo tanto se hace necesario realizar experimentos con el objetivo de medir estos. A partir del análisis hecho en el capítulo 5 podemos concluir también que la temperatura de transición de fase se modifica dependiendo del espesor de la película, lo cual también coincide con los resultados experimentales. Otro resultado importante obtenido de ese capítulo es que la fase dendrítica se presentará más homogénea conforme aumenta el tiempo de recocido. Además se tiene una expresión para determinar la longitud promedio de la dendrita en función del tiempo de recocido y un coeficiente de difusión.

Fases cuasicristalinas en películas delgadas

Con respecto a la fase cuasicristalina la película que la presenta no es completamente homogénea, sino que coexiste con otras fases, las llamadas aproximantes cuasicristalinas [ref 6.3]. Por lo tanto la película delgada se presenta con una estructura granular donde el tamaño de grano es de aproximadamente 200 nm y la estructura atómica de estos granos es la de las fases cuasicristalinas. Las fronteras de los granos no son fáciles de delimitar puesto que el contraste no presenta un cambio abrupto entre dos granos vecinos sino que es una intercalación continua de sus contrastes. Esto nos lleva a la conclusión, de que el sistema Al-Mn no es el indicado para obtener una película delgada de dimensiones de centímetros con estructura cuasicristalina uno de los objetivos del presente trabajo de tesis y nos sugiere fuertemente la utilización de aleaciones en las cuales la fase cuasicristalina ha presentado características de mayor estabilidad como lo es, por ejemplo, la aleación ternaria Aluminio-Manganeso-Silicio, o la que actualmente se está trabajando a nivel mundial Aluminio-Manganeso-Paladio, ya que es relativamente fácil realizar los tipos de experimentos reportados en la presente tesis. Salvo el tiempo de realización, el analizar otro sistema cuasicristalino no representa problema alguno.

Defectos presentes en las películas delgadas observadas

Los resultados presentan en todos los casos, independientemente de la temperatura, la fase Al_6Mn con excepción de la película recocida a 500°C por dos horas. Si analizamos la tabla 4.1 podemos concluir que las películas delgadas presentan la fase Al_6Mn con diferentes grados de densidad de defectos. Por ejemplo en el caso de 200°C sin Argón el contraste mostrado por la película delgada es de dendritas con la estructura de la fase Al_6Mn . Sin embargo a 300°C la película presenta un contraste completamente diferente, pero su estructura sigue mostrando la fase Al_6Mn . A medida que aumenta la temperatura de recocido apenas 100°C, es decir a 400°C la película delgada incrementa su densidad de defectos, principalmente se origina el maclado y la estructura sigue siendo Al_6Mn . Por lo

tanto la fase Al_6Mn experimenta una serie de modificaciones en la estructura de su celda unitaria, tales como vacancias, superestructuras, intersticios, etc., los cuales producen las características observadas en los patrones de difracción.

En el caso de la película recocida a $450^{\circ}C$ se observa un cambio drástico. La densidad de defectos ha sido tal que la estructura de la película delgada ha cambiado. El análisis muestra la existencia de las fases $Al_{11}Mn_4$ y Al_3Mn . Estas fases son muy importantes en el estudio de las fases cuasicristalinas ya que son elementos del conjunto de fases llamadas fases aproximantes cuasicristalinas, que en investigaciones anteriores se han presentado en coexistencia con fases cuasicristalinas principalmente con la fase cuasicristalina decagonal.

A $500^{\circ}C$ la película delgada recocida volvió a presentar la estructura de la fase Al_6Mn , de nuevo con alta densidad de defectos.

Resumiendo los resultados comentados hasta aquí podríamos pensar que la estructura de la fase Al_6Mn sufre severas modificaciones con respecto a la base atómica de su celda unitaria de tal forma que en un momento determinado sufre una transición hacia una fase más estable. Es decir, esto lo podemos imaginar como la transición de fase de la fase Al_6Mn hacia una fase estable a altas temperaturas como lo es por ejemplo la fase X [ref 6.4].

Esto sería la descripción completa de lo que está ocurriendo durante el proceso de recocido de las películas delgadas a diferentes temperaturas. Sin embargo hay que tomar en cuenta un resultado clave para la interpretación de los resultados obtenidos. Este es el que nos muestra la película delgada recocida a $500^{\circ}C$ durante seis horas y no a dos horas como en los demás casos. Este resultado nos muestra que recociendo la película delgada con estas condiciones se obtiene la fase Al_6Mn con un contraste completamente granular y casi libre de defectos. Tomando en cuenta esto podemos decir que lo que está sucediendo realmente es que estamos obteniendo fases metaestables durante el recocido a dos horas para esta temperatura, no así para temperaturas más bajas de $300^{\circ}C$, donde con seguridad se llega al equilibrio termodinámico con un recocido de dos horas *. La fase más estable en todo el intervalo de temperaturas analizado es la fase Al_6Mn . Por lo tanto, hay que aumentar el tiempo de recocido a 6 horas por ejemplo, a temperaturas por arriba de $300^{\circ}C$ para analizar nuevamente las fases del sistema Al-Mn en equilibrio. Esto podría significar un gran paso en nuestra búsqueda de películas delgadas con estructuras cuasicristalinas y estables.

(*) En un experimento reciente se analizaron películas delgadas de Al-Mn con las mismas especificaciones que se utilizaron en este trabajo de tesis. Las muestras se sometieron a un tratamiento térmico in situ con el microscopio electrónico JEOL 100CX, manteniendo las películas a una temperatura constante durante 6 horas. El intervalo de temperaturas que hasta la fecha se ha analizado, es el de temperaturas menores a los $300^{\circ}C$, y se observó que la fase Al_6Mn aparece en un tiempo menor a dos horas, permaneciendo estable durante todo el tiempo de observación, sin ningún tipo de cambio notable. Por lo tanto

se puede decir que para estas temperaturas el equilibrio termodinámico se da antes de dos horas.

Referencias

[6.1] Shetman D.,Bleech J., Phys.Rev. Lett 53, 1951 (1984)

[6.2] Gilberto Mondragón "Transiciones de fase en películas delgadas del sistema *AlMn* observadas *in situ* por microscopía electrónica de transmisión". Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM.

[6.3] José Reyes y M. J Yacamán, J. Vac.Sci.Tech.,A8(4) (1990)

[6.4] M Hansen. Constitution of Binary Alloys. Mc Graw Hill, New York (1958)

[6.5] R. Pérez J. Reyes y M. José Yacamán, J. Materials Science 27,575 (1992)

Conclusiones

El someter a un tratamiento térmico a una película delgada con estructura amorfa, dependiendo del espesor de la película [ref 6.2], produce procesos muy interesantes, propios de nucleación, crecimiento y transiciones de fase. Aquí resumimos los resultados más importantes del presente trabajo de tesis.

1.- Tiempos cortos de recocido de las películas delgadas (2 horas) producen fases metaestables para temperaturas por arriba de los 300°C las cuales se caracterizan por una alta densidad de defectos cristalinos, principalmente maclas. Los tiempos largos de recocido producen fases estables a estas temperaturas, que en nuestro caso fué Al_6Mn , y disminuye considerablemente la densidad de defectos cristalinos (6 horas).

2.- De acuerdo a los resultados presentados, el mecanismo de transformación debe estar basado en el maclado que se observa en la mayoría de las películas analizadas. De hecho algunos patrones que observaron "simetría decagonal" pueden ser fácilmente interpretados a través de maclado y existe evidencia experimental de que el mecanismo de transición de una fase cuasicristalina a una cristalina es maclado [ref 6.5].

3.- En el experimento de recocido de películas delgadas reportadas en este trabajo de tesis se obtuvieron las mismas fases que las observadas en el calentamiento *in situ* en el microscopio electrónico [ref 6.1]. La diferencia entre estos dos experimentos radicó solamente en la temperatura en la cual se presentan las fases del sistema AlMn . Esta diferencia en temperatura es el resultado de la variación en presión entre ambos experimentos. Esto indica que la temperatura de transición T_f con respecto a la variación de presión guardan una relación al equilibrio:

$$T_f \approx \exp\left\{\frac{n_s r \Delta P \Delta a}{2\Delta h}\right\}$$

tal y como se discutió en el capítulo 5 de este trabajo.

4.- La variación en temperatura con respecto a la presión implica también modificaciones en los valores de temperatura del diagrama de fases del sistema bajo estudio. Por lo tanto, es necesario presentar en la literatura el diagrama de fases que incluya la influencia de la presión en las temperaturas de transición de fase.

5.- En la búsqueda de la película delgada cuasicristalina cuyas dimensiones sean tales que cubran toda la extensión de la película ($\approx 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$), se encontró que el sistema AlMn no es el sistema adecuado y debe experimentarse con otros sistemas en los cuales las fases cuasicristalinas se han reportado como más estables que en el caso de AlMn . Por ejemplo AlMnPd .