

00347 2
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO.

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Caracterización por TEM de las fases presentes en el
calentamiento in situ de películas delgadas de Al-Mn

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A
GILBERTO MONDRAGON GALICIA



DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSE REYES GASGA

MEXICO, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**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.

DEDICATORIA

En especial, quiero dedicar esta tesis a mi familia por ser tan unida y que me ha brindado su apoyo desinteresado durante toda mi vida, por la cual siento admiración, respeto, cariño y amor y de la cual orgullosamente formo parte. Así como por los sabios consejos que han sido la base de mi formación como ser humano.

A MIS PADRES:

**GILBERTO MONDRAGON ARRIAGA
ESPERANZA GALICIA PINEDA**

A MIS HERMANAS:

EMMA, ELENA Y MIREYA

A MI SOBRINA:

DULCE MARIA

GRACIAS

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas quiero agradecer a las personas que de alguna manera contribuyeron a la culminación de este trabajo.

En especial al Dr. José Reyes Gasga por la acertada dirección de esta tesis, quién además de ser mi director, es un gran amigo en quien se puede confiar, así también agradezco su apoyo, sus valiosos consejos durante mi formación académica, y por su confianza en la culminación de este trabajo.

A los Dres.: Luis David Fernando Romeu, Victor Castaño, Hector Murrieta, Juan M. Méndez, Julio Alberto Juárez y Alfredo Gómez, por el valioso tiempo que le dedicaron a la lectura del presente trabajo, ya que con sus comentarios y sugerencias lo enriquecieron.

A las personas que laboran en el Instituto de Física: M.en C. Roberto Hernández, Sr. Pedro Mexía, Sr. Jesús A. Flores, Sr. Lamberto Quiteiro, Ing. Samuel Tehuacanero, Ing. Cristina Zorrilla, M. en C. Jaqueline Cañetas, Sr. Luis Rendón, Sr. Edilberto Hernández y Alfredo Sánchez por el apoyo técnico.

A mis amigos y compañeros por su amistad y apoyo moral: Jesús A. Arenas, Ventura Rodríguez, Salvador Viquez, José Guadalupe Bañuelos, Demetrio Méndez, Daniel Peña, Rodolfo Estrada, Javier Padilla, Ma. Isabel Muñoz, Raúl Pérez, Lauro Bucio y Vicky Vázquez

Al CONACYT por el apoyo económico que me brindó como becario durante el tiempo que realicé la maestría.

Al Instituto de Física de la UNAM por la oportunidad brindada durante la elaboración de este trabajo.

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	i
Objetivos del presente trabajo	iii
Presentación de la tesis	iii
CAPITULO I Conceptos fundamentales	
I.1 Soluciones sólidas	1
I.2 Difusión en soluciones sólidas	3
I.3 El efecto Kirkendall	4
I.4 Teoría de Darken	6
I.5 Mecanismos de crecimiento	8
I.6 Transiciones de fase	13
I.7 Maclas	14
I.8 Importancia de las películas delgadas	16
I.9 Películas delgadas del sistema Al-Mn	18
I.9.1 Aleaciones Al-Mn	18
I.9.2 Películas delgadas de Al-Mn	19
I.9.3 Diagrama de fase del sistema Al-Mn	20
CAPITULO II Procedimientos experimentales	
II.1 Obtención de las aleaciones	24
II.2 Obtención de las películas delgadas	24
II.3 Análisis químico	25
II.3.1 RBS	25
II.3.2 Difracción de rayos X	26
II.3.3 Microscopía electrónica	26
II.3.4 Simulación de imágenes	27
CAPITULO III Resultados	
III.1 Análisis químico y caracterización	29
III.1.1 Aleaciones del sistema Al-Mn	29
III.1.2 Películas delgadas	30

III.2 Calentamiento in situ en el MET	
de películas delgadas	34
III.2.1 Nucleación y crecimiento de las fases	34
III.2.2 La fase Al ₆ Mn	40
III.2.3 Fases cuasicristalinas	62
III.2.4 Maclas	62
III.2.5 El fenómeno de los canales	63
CAPITULO IV Discusión	
IV.1 Composición química	92
IV.2 La película "amorfa"	93
IV.3 El diagrama de fase del sistema Al-Mn	
para películas delgadas	94
IV.4 Maclas	95
IV.5 Los canales	96
CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	103

INTRODUCCION

En 1984 se descubrieron las fases cuasicristalinas⁽¹⁾ provocando una gran revolución no sólo en la ciencia de los materiales sino también en la física del estado sólido. Esto se debió principalmente a la observación de materiales con estructura cristalina de orden cinco, prohibida cristalográficamente⁽²⁾. Esta prohibición es clara si tomamos en cuenta la definición de estructura cristalina cuyas propiedades de traslación y rotación no nos permiten utilizar el pentágono (en dos dimensiones) ó el icosaedro (en tres dimensiones) como posibles celdas unitarias de los cristales.

La teoría desarrollada alrededor de los cuasicristales⁽³⁾, por lo tanto, ha permitido un enorme avance en el desarrollo de nuevos conceptos en diferentes campos de la ciencia de materiales y de la física del estado sólido y no sólo en la cristalografía. Esto se debió principalmente a que matemáticos, físicos, químicos, ingenieros e inclusive biólogos han unido esfuerzos para el completo entendimiento y aplicación de estos nuevos materiales. Sin embargo, a pesar del gran avance en la ciencia básica y del gran número de artículos que aparecen anualmente en revistas internacionales, el principal problema en el que se encuentran actualmente los cuasicristales es la carencia de aplicación tecnológica, principalmente por la fragilidad que presentan⁽⁴⁾.

La obtención de estructuras cuasicristalinas también ha sido reportadas en 1986 en películas delgadas del sistema Al-Mn⁽⁵⁾. Con el objetivo de estudiar estas fases J. Reyes Gasga y M. Yacamán produjeron películas delgadas casi amorfas en la concentración de 10 a 21 %at.Mn y analizaron su evolución durante un tratamiento térmico⁽⁶⁾. Como resultado, observaron que el tipo de proceso no era simple y, aunque obtuvieron fases cuasicristalinas, era necesario un estudio más a fondo de este tipo de sistema.

En 1993 como tema de tesis de licenciatura⁽⁷⁾ estudié las transiciones de fase que se producen durante el calentamiento de películas delgadas del sistema Al-Mn *in-situ* en el microscopio electrónico de transmisión. Para obtener las películas delgadas tuve primeramente que producir diferentes aleaciones de AlMn con

composiciones distintas. Las películas delgadas fueron producidas por evaporación, depositadas a temperatura ambiente (S/N) y a temperatura de nitrógeno líquido (C/N). Durante el calentamiento observé y analicé un gran número de fases, principalmente Al₆Mn y la fase cuasicristalina decagonal. También noté una diferencia entre las temperaturas de transición reportadas en el diagrama de fases y las obtenidas durante el experimento. La fase cuasicristalina, se presentó completamente policuasicristalina y en conjunto con varias fases de las llamadas aproximantes cuasicristalinas.

Debido a la complejidad del sistema que se tiene en un experimento de calentamiento, in situ, de películas delgadas de Al-Mn, era necesario realizar experimentos paralelos que nos permitieran conocer más los parámetros involucrados. En 1995 Abraham Pita Larrañaga, en su trabajo de tesis de licenciatura⁽⁸⁾ produjo y calentó películas *ex-situ* en un horno con atmósfera controlada a diferentes presiones y tiempos de recocido. Las películas que él obtuvo fue evaporando parte de las aleaciones que obtuve para mi tesis de licenciatura, obteniendo los mismos resultados que en mi tesis, salvo los valores de temperatura. Por lo tanto, en su tesis él presenta el modo de dependencia que existe con respecto a la presión y temperatura de recocido para la obtención de diferentes fases del sistema Al-Mn en películas delgadas.

La obtención de fases cuasicristalinas en películas delgadas representa un campo con alta probabilidad de aplicación tecnológica. Si se tuvieran películas delgadas con estructuras cuasicristalinas que cubrieran completamente las dimensiones de la película, las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de los cuasicristales podrían ser fácilmente analizadas y su posible aplicación sería inmediata. Sin embargo hasta la fecha tales películas presentan las fases cuasicristalinas en conjunto con fases aproximantes⁽⁹⁾ y con tamaño de grano nanométrico⁽¹⁰⁾ y para diseñar un experimento, en el cual se midan las propiedades antes mencionadas, se requiere incrementar estas dimensiones al orden de centímetros.

Objetivos del presente trabajo

Este trabajo de tesis tiene su origen, por lo anteriormente dicho, tanto en el trabajo realizado en 1976 por el investigador japonés Kentaro Yoshida⁽¹¹⁾, de la Universidad de Kobe, como en los trabajos arriba mencionados.

De este modo, como una continuación del trabajo de Reyes Gasga y M.J. Yacamán⁽⁶⁾, de mi trabajo de licenciatura, del trabajo de tesis de Abraham Pita, la idea que se persigue en el presente trabajo es realizar un estudio más detallado de los diferentes fenómenos observados durante estas transiciones de fases que se presentan, al someter a un tratamiento térmico películas delgadas del sistema Al-Mn dentro del intervalo de composición de 10 a 30% at. Mn y que inicialmente presentan el estado amorfo como estructura. Por lo tanto, el objetivo de la presente tesis es el análisis de los tipos de defectos y procesos cinéticos que se presentan durante el calentamiento in situ de estas películas delgadas.

Presentación de la tesis

La presentación de la tesis ha sido dividida en 4 capítulos. En el capítulo I se hace una revisión de los temas involucrados en la presente tesis tales como soluciones sólidas, difusión en soluciones sólidas, el efecto Kirkendall, mecanismos de crecimiento, transiciones de fase y maclado, para poder entender la discusión de los resultados, también comentamos el panorama actual de la tecnología de las películas delgadas resaltando su importancia. También comentamos el estado del arte de las películas delgadas del sistema Al-Mn y las fases que presentan el diagrama de fase Al-Mn. El capítulo II está enfocado a comentar los pasos realizados durante el procedimiento experimental del trabajo, es decir, la obtención de las aleaciones, de las películas delgadas y su calentamiento in situ en el microscopio electrónico. En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos resaltando principalmente la nucleación y crecimiento de las fases, los defectos estructurales y el fenómeno que se

presentó durante una de estas transiciones y que consistió en la producción y cierre de canales en ciertas películas delgadas. El capítulo IV va dirigido a discutir los resultados del presente trabajo de tesis y sus conclusiones.

CAPITULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En el capítulo I de mi tesis de licenciatura⁽⁷⁾ hice una revisión de los temas de la ciencia de materiales que se observan durante el desarrollo del experimento descrito en ésta y esta tesis. Los temas que se trataron de una manera sencilla fueron: nucleación, crecimiento, solificación, fases, transformaciones de fases, diagramas de fases y recocido. Ahora realizo una revisión de temas tales como soluciones sólidas, difusión en soluciones sólidas, el efecto Kirkendall⁽¹²⁾, la teoría de darken, mecanismos de crecimiento, transiciones de fase, maclas. También realizo una revisión de películas delgadas en general y de las películas delgadas del sistema Al-Mn. Estos temas permiten entender aún más la descripción de los fenómenos que se presentan durante el tratamiento térmico de películas delgadas.

I.1 Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas son mezclas homogéneas de dos o más clases en el estado sólido. Las proporciones de los componentes pueden variar dentro de los límites fijados y las mezclas no se separan de manera natural. Las soluciones sólidas ocurren de dos maneras distintas. El primero es el de solución sólida sustitucional, en donde ocurre una sustitución de un tipo de átomo por otro. Aquí los átomos de soluto penetran en el cristal para tomar posiciones ocupadas por átomos solventes. El segundo es el de solución sólida intersticial, en donde el átomo de soluto no desplaza a un átomo solvente sino que penetra en uno de los intersticios entre los átomos solventes (fig.1a y 1b).

Las estructuras cristalinas o fases en las aleaciones son diferentes de las estructuras de los componentes elementales. Estas

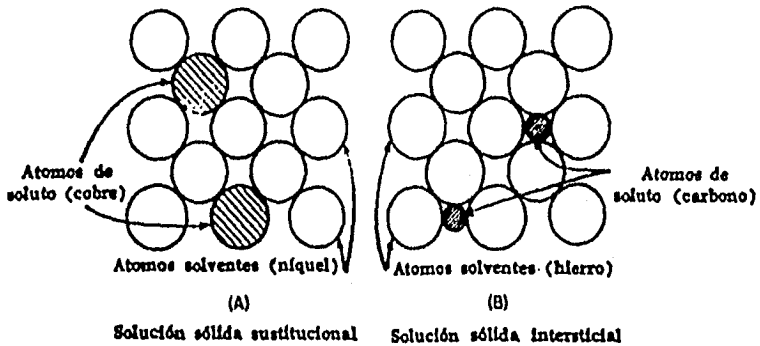


Figura 1 a) Solución sólida sustitucional, b) Solución sólida intersticial.

estructuras se producen en una gama de composiciones y en todos los aspectos son soluciones sólidas.

En la figura 1a) se muestran los átomos de cobre y de níquel con los mismos diámetros, pero en realidad la diferencia es pequeña y sólo se produce una ligera distorsión en la red cuando un átomo de cobre penetra en un cristal de níquel o viceversa. El criterio para la solubilidad se conoce como factor de tamaño, que se relaciona a las deformaciones producidas en la red del solvente por los átomos de soluto. En éste, se señala que sólo ocurre una solubilidad sólida de un metal en otro sí, los diámetros de los metales difieren en menos del 15%, aunque el factor de tamaño no es una condición suficiente porque además se deben satisfacer otros requerimientos, como por ejemplo, el considerar las posiciones relativas de los elementos en la serie electroquímica. Esto como consecuencia de que dos elementos que quedan muy separados no se alearán en el sentido normal, sino que se combinarán de acuerdo a las reglas de la valencia química. Existen otros factores importantes, como el que ambos componentes tengan la misma valencia y que cristalicen en la misma forma reticular.

La figura 1b) muestra que en las aleaciones intersticiales,

los átomos de soluto tienen que ser de tamaño pequeño. Hume-Rothery ha estudiado, tanto las soluciones sólidas como las soluciones intersticiales, encontrando que las soluciones sólidas intersticiales sólo ocurren si el átomo de soluto tiene un diámetro aparentemente menor de 0.59 que el del solvente. El tamaño no es el único factor que determina si se formará una solución sólida o no. Los átomos de soluto intersticiales se disuelven fácilmente en los metales de transición que en otros metales. La habilidad de los elementos de transición para disolver átomos intersticiales se cree que se deba a su estructura electrónica. Todos los elementos de transición poseen una capa electrónica incompleta dentro de la capa electrónica exterior o de valencia. Los metales que no son de transición tienen capas llenas por abajo de las capas de valencia.

Los átomos intersticiales se pueden difundir fácilmente a través de la red del otro (del solvente) y sus efectos sobre las propiedades del solvente son mayores que de lo que se podría esperar. La difusión en este caso, no ocurre por un mecanismo de lugar vacante, sino por los átomos de soluto saltando desde una posición intersticial a otra.

1.2 Difusión en soluciones sólidas

Se entiende por difusión al movimiento de átomos dentro de una disolución, por lo que sólo nos ocuparemos en los movimientos atómicos que tienen lugar en las soluciones sólidas binarias.

La difusión en los metales no es sencilla, ni la respuesta es trivial. Se conocen los mecanismos de movimiento de los átomos o moléculas en los fluidos; en los gases las moléculas se desplazan en línea recta hasta que chocan y el cambio de su trayectoria puede ser deducida. El movimiento resultante de estas moléculas queda determinado por los parámetros de colisión, obteniendo las propiedades difusivas del gas.

En una mezcla, como el de una aleación binaria, tiene lugar el proceso de interdifusión y el mecanismo más probable es el de vacancias. Cuando las vacancias están presentes, la energía de activación es solamente la requerida para que un átomo salga de un

conjunto de vecinos y se mueva a un lugar vacante de otro conjunto. Se ha encontrado que existe una relación directa entre las difusidades observadas y las calculadas cuando se toma de base este modelo.

La difusión depende del coeficiente de difusión D , del área efectiva a través de la cual se difunden los átomos y de la densidad de flujo dada por:

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

I.3 El Efecto Kirkendall

En un experimento realizado por Smigelskas y Kirkendall⁽¹²⁾ se mostró que en una solución sólida binaria, cada una de las dos formas atómicas puede moverse a una diferente velocidad. La figura 2 esquematiza un par difusor tridimensional Kirkendall de un bloque metálico, formado al soldar dos metales de composiciones diferentes.

Smigelskas y Kirkendall estudiaron la difusión de átomos de cobre y zinc en la zona de latón alfa, es decir, donde el zinc se disuelve en el cobre y la aleación retiene la estructura del cobre (f.c.c.). En el plano de la soldadura se coloca un cierto número de alambres de metal refractario (que no se disuelve en el sistema de la aleación) en el par difusor, que sirven como indicadores con los que se estudia el proceso de difusión.

Suponiendo que el metal A puro está del lado derecho de la soldadura, mientras que el metal B puro se encuentra en el lado izquierdo. Se calienta la barra a una temperatura cercana al punto de fusión de los metales y se mantiene esta temperatura durante un periodo de tiempo relativamente largo (días). Una vez enfriada la barra, se cortan capas delgadas paralelas a la intercara de la soldadura y cada una de ellas se analizan químicamente. Cuando se grafica la composición en función de la distancia a lo largo de la barra, se puede observar el flujo de átomos de A del lado derecho de la barra hacia el izquierdo y el flujo de átomos de B en la dirección contraria.

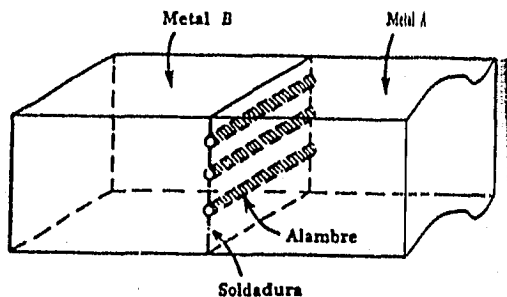


Figura 2. Esquematiza un par difusor Kirkendall.

Un resultado interesante que se obtuvo fue en donde se aprecia el desplazamiento de los alambres indicadores, durante el proceso de la difusión, y que este desplazamiento es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de recocido. La figura A) nos muestra este tipo de movimiento, la figura superior (A) representa a l par difusor antes del tratamiento isotérmico (recocido) y la inferior (B) a la misma barra después de la difusión, además se nota que los alambres se han desplazado una distancia x hacia la derecha. La explicación posible del movimiento de los alambres, durante el proceso de difusión, es porque los átomos A se difunden con mayor rapidez que los átomos B. Por lo que se esperaría que pasen más átomos A que átomos B por unidad de tiempo, a través de la sección transversal (en donde están los alambres), causando un flujo neto de masa a través de ellos desde la derecha hacia la izquierda.

El efecto Kirkendall se puede tomar como una confirmación del mecanismo de difusión por lugares vacantes. Aquí el mecanismo de difusión de intercambio y el mecanismo cíclico son excluidos debido a que en presencia de ellos los coeficientes propios de difusión de los componentes son iguales, mientras que para el mecanismo de vacancias esa igualdad no es imprescindible, ya que

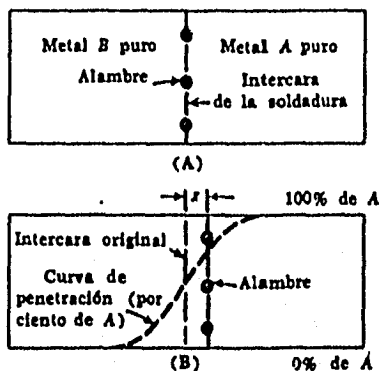


Figura 3 Representación el movimiento de los indicadores en un par difusor Kirkendall.

las frecuencias de intercambio de los átomos de diferente calidad con las vacancias pueden ser distintas. Aunque esto también sucede en el mecanismo intersticial.

I.4 Teoría de Darken

Darken realizó una descripción para explicar el efecto Kirkendall. Darken supuso que toda la expansión y contracción volumétrica durante la difusión, debido al flujo de masa desigual, ocurre solamente en una dirección perpendicular a la intercara de la soldadura. Esto se produce, cuando el par difusor es de un tamaño grande comparado con la zona de difusión. También supone que el número total de átomos (n_1 y n_2) por centímetro cúbico es una constante, es decir, que $n_1 + n_2 = \text{cte}$. Entonces se tiene que:

$$j_1' = j_1 + V_k n_1 = -j_2' = -(j_2 + V_k n_2) \quad (2)$$

donde j'_1, j'_2 son los flujos en el sistema de coordenadas fijo del laboratorio. Los flujos en coordenadas en movimiento son j_1, j_2 . V_k es la velocidad del desplazamiento de los indicadores.

De la primera ley de Fick se tiene:

$$-D_1 \frac{\delta n_1}{\delta x} + V_k n_1 = D_2 \frac{\delta n_2}{\delta x} - V_k n_2 \quad (3)$$

donde D_1 y D_2 son los coeficientes propios de difusión del primero y segundo componente. Como el número total de átomos es cte se tiene $\frac{\delta n_1}{\delta x} = - \frac{\delta n_2}{\delta x}$ y de las fracciones molares de las componentes $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ se obtiene:

$$V_k = (D_1 - D_2) \frac{\delta N_1}{\delta x} \quad (4)$$

en donde la velocidad del movimiento se determina por la diferencia de los coeficientes propios de difusión de los componentes. Si D' es el coeficiente de difusión mutua, como medida de la velocidad del flujo en el sistema inmovil de coordenadas se tiene:

$$D' = - \frac{j_1 + V_k n_1}{\delta n_1 / \delta x} = - \frac{j_2 + V_k n_2}{\delta n_2 / \delta x} \quad (5)$$

sustituyendo la velocidad V_k se obtiene el coeficiente de difusión mutua por medio de los propios:

$$D' = D_1 N_2 + D_2 N_1 \quad (6)$$

Dentro de la teoría de Darken las vacancias no figuran directamente en el desarrollo de ésta. Sin embargo, Bardeen y Herring relacionaron el efecto Kirkendall con el de los procesos de surgimiento y desaparición de las vacancias en la zona de difusión, al suponer que el sistema binario contiene vacancias al lado de las dos clases de átomos y que la diferencia de las corrientes de los átomos se compensa con el flujo de las vacancias, que va dirigido hacia el lado del componente más rápido, es decir:

$$j_v = - (j_1 + j_2) \quad (7)$$

cuando $D_1 > D_2$ salen más átomos A de izquierda a derecha que átomos B llegan de derecha y el número de vacancias a la izquierda del plano inicial de separación aumenta. Esto puede verse como el flujo de vacancias dirigido de derecha a izquierda. Como resultado surge un exceso de vacancias en comparación con su concentración de equilibrio termodinámico, a la izquierda del plano y las vacancias sobrantes deben desaparecer.

Por lo que el efecto Kirkendall es una consecuencia de que el sistema establezca un equilibrio de concentración de vacancias por todas partes, por lo tanto, la desviación de los indicadores es debida a la diferencia de los coeficientes propios de difusión de los componentes.

I.5 Mecanismos de crecimiento

Para entender el crecimiento de películas delgadas al utilizar cualquier técnica de deposición, requiere de información acerca de los procesos fundamentales: la nucleación de un cristal y su crecimiento. Ambos son afectados grandemente por tres parámetros termodinámicos en el frente de crecimiento: La temperatura, la presión y el potencial químico (composición). La composición química representa el grado de libertad más grande en el proceso de crecimiento, significando la principal razón del por qué la composición superficial cambia ampliamente⁽¹³⁾.

El movimiento de átomos sobre la superficie ha sido un área de continuo interés para los físicos, no sólo porque el movimiento refleja la naturaleza de las barreras e interacciones en las superficies, sino también, y quizás aún más importante, porque la difusión es uno de los parámetros esenciales para controlar el crecimiento del cristal. En un artículo que podemos calificar de histórico, William Burton, Nicolas Cabrera y Charles Frank⁽¹⁴⁾ identificaron varios de estos mecanismos en base a un modelo llamado de terraza-borde-hueco. Este modelo describe la morfología de la superficie en términos de terrazas, escalones atómicos, sumideros en estos escalones, adátomos (átomos del material a depositarse) y vacancias; y visualiza los factores microscópicos que influyen en el movimiento de átomos en un

diagrama esquemático de crecimiento cristalino (fig.4).

El crecimiento cristalino comienza con la creación de un exceso de adátomos, sobre la superficie producidos por la deposición. El átomo en la superficie realiza un movimiento aleatorio, explorando varios sitios hasta encontrar un escalón u otro adátomo.

La magnitud del coeficiente de difusión y la velocidad de depósito determinan el tamaño de la "caja", que un adátomo puede explorar antes de encontrar otro adátomo. Si encuentra otro adátomo, juntos pueden formar el núcleo de un nuevo cristal

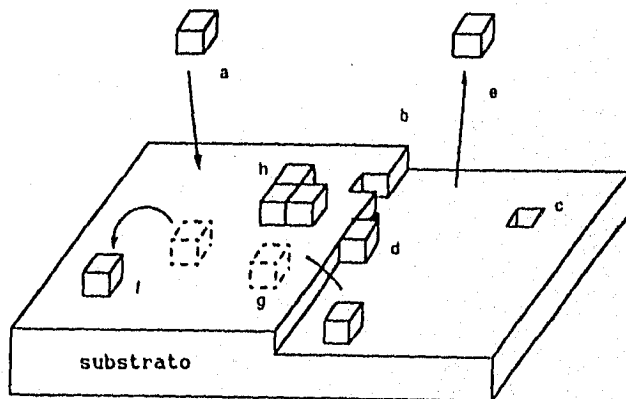


Figura 4 Mecanismo atómico del crecimiento cristalino en el modelo terraza-borde-hueco. El arribo de átomos a la superficie (a) la cual tiene escalones (b), vacancias (c) y pliegues (d). Los átomos pueden ser evaporados (e), moverse sobre la terraza (f), cruzar sobre los escalones (g), nuclear nuevas islas sobre las terrazas (h) ó incorporarse dentro de los escalones (d).

bidimensional (una "isla"). Por otro lado el adátomo también puede encontrar un escalón en la superficie. Así, un átomo absorbido es sujeto de dos categorías de procesos cinéticos: el movimiento sobre una terraza plana interaccionando con escalones, lo cual incluye que se adhiera al escalón, se transporte sobre o a lo largo del escalón; y desorción del escalón.

La importancia de la primera categoría es obvia, ya que los átomos formarán el núcleo de un cristal. La segunda es la esencia del crecimiento cristalino, el cual procede como aglomeración de átomos a los escalones. Si los escalones están ampliamente separados uno del otro, se nuclearán islas sobre las terrazas y formarán escalones adicionales sobre los cuales se presentará un crecimiento futuro. El flujo escalonado produce películas con mejor cristalinidad. Toda superficie real contiene escalones. Por ejemplo, una tableta semiconductor de alta calidad presenta un escalón por cada 100 nm⁽¹⁵⁾. Un cuidadoso pulido incrementa esta separación a 500 o 1000 nm.

Ya que un adátomo vagabundo se puede encontrar, tanto una orilla existente o crear nuevas islas, la densidad de islas en condiciones de deposición específicas, es una medida del coeficiente de difusión en estas condiciones. A mayor movilidad, a una velocidad de depósito fija, mayor número de adátomos encuentran bordes existentes y pocos forman islas. Para una movilidad dada, a mayor velocidad de depósito, un alto número de islas se formarán, debido a que una "lluvia" fuerte de átomos hacia la superficie, incrementan la probabilidad de que se encuentren. Para difusión isotrópica, la densidad N de islas depende, para una velocidad de depósito R , del coeficiente de difusión D de acuerdo a la siguiente relación:

$$N^2 \propto \frac{R \theta}{D} \quad (8)$$

donde $\theta = Rt$ es el número total de átomos depositados en el tiempo t .

Contando el número de islas formadas a una velocidad de depósito, dada en función de la temperatura del sustrato, se puede determinar el coeficiente de difusión de átomos individuales. Por ejemplo, para átomos de silicio difundiendo sobre Si(001), la

barrera migracional para el movimiento es $E_A \approx 0.65$ eV en el rango de temperatura ambiente a 300 C⁽¹⁶⁾. El coeficiente de difusión del átomo a temperatura ambiente es de aproximadamente 10^{-14} cm²/seg., bastante grande para un movimiento significativo y producir un crecimiento ordenado. De hecho hay que enfriar la superficie de Si(001) a la temperatura de 200 K para congelar el movimiento de adátomos de Si sobre ella.

La anisotropía presente es relevante, debido a que una superficie cristalina tiene estructura y simetría, y es aquí donde puede haber trayectorias de movimiento fácil ó difíciles. La anisotropía difusional puede ser cuantificada. Un adátomo vagando sobre la superficie explorará sitios dentro de la "caja" definida, por el coeficiente de difusión y la velocidad de difusión antes de que encuentre otro átomo o un escalón. Esta caja, también define el rango de captura de un escalón que está relacionado con la probabilidad de que un átomo, que vaga por la superficie encuentre un escalón antes de que encuentre otro átomo y forme una nueva isla. Esto provoca que exista una región cerca del escalón en la cual no haya islas, que es grande si, para una velocidad de deposición dada, el coeficiente de difusión es grande. Otro mecanismo de difusión alternativo para los átomos que emigran sobre una superficie del mismo material, se conoce como intercambio de sitio. En este intercambio de sitio un átomo cambia el sitio con un átomo adyacente el cual comienza a moverse. Recientemente la teoría ha explicado la plausibilidad de este modo de difusión en metales aún en superficies muy planas⁽¹⁷⁾. El argumento para esto es muy simple: debería ser energéticamente favorable escoger una trayectoria de difusión en la cual nuevos enlaces se puedan formar al mismo tiempo que otro se rompen. Es probable que tales movimientos difusionales complejos ocurran en varios materiales.

El transporte de átomos sobre y a lo largo de escalones es el factor a controlar en la tecnología del crecimiento epitaxial de películas delgadas, debido a su influencia en la calidad cristalina del cristal. Uno de los mayores problemas es la rugosidad del frente de crecimiento. La evolución de la rugosidad en el frente de crecimiento, tanto en películas epitaxiales, como no epitaxiales es un área de investigación extremadamente activa

tanto experimental como teóricamente. El interés experimental reside en el hecho de que la rugosidad interfacial, entre películas de diferente composición, influye en las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y mecánicas de la película. El interés teórico reside en el descubrimiento de posibles relaciones universales en la cinética de la rugosidad entre dos puntos tanto temporales como espaciales.

Los cambios estructurales en los metales son debidos a la nucleación y el crecimiento. En la nucleación, los átomos semejantes se reúnen por algún tipo de movimiento para producir un cambio de fase dentro de otra fase, formando un límite que separa a ambas fases. En el crecimiento, la materia se transfiere por difusión a través de la fase, a través del límite de la fase con el de la nueva y a través del interior de la nueva fase.

En la naturaleza, la nucleación heterogénea es la más probable que ocurra. En ésta, las imperfecciones sobre la superficie del cristal ofrecen con frecuencia lugares preferenciales para la formación de una unidad o núcleo estable. En la nucleación heterogénea, se hace la suposición de que los núcleos sólidos, se forman sobre la superficie del sustrato en forma de capa esférica (fig.5a), y de que existe un estado de casi equilibrio entre las fuerzas de superficie, que se producen en la dirección paralela al de la superficie del cristal (fig.5b). En la dirección normal a la superficie, las tensiones no están balanceadas, implicando una atracción neta sobre la superficie. Las ecuaciones que relacionan las fuerzas de superficie paralelas a la superficie son:

$$\gamma^{lm} = \gamma^{sm} + \gamma^{ls} \cos \theta \quad (9)$$

donde γ^{lm} , γ^{sm} y γ^{ls} son las tensiones de superficie, entre el líquido y la superficie del sustrato, del sólido y la superficie del sustrato y del líquido y el sólido, respectivamente. El ángulo entre la superficie del núcleo con la superficie del sustrato es θ . La ecuación de la energía libre del núcleo está dada, en términos del radio de la superficie del casquete esférico, por:

$$\Delta F^{hot} = V_c \Delta f_v + A_{ls} \gamma^{ls} + A_{ss} (\gamma^{ss} - \gamma^{ls}) \quad (10)$$

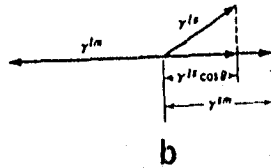
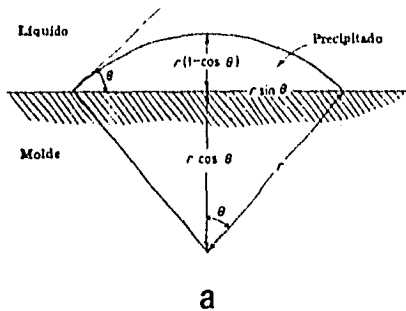


Figura 5 a) un núcleo de casquete esférico, b) Las fuerzas de superficie asociadas al núcleo en a).

donde la energía asociada con el núcleo heterogéneo es ΔF^{het} , el volumen del núcleo de casquete esférico es $V_c = 1/3 \pi r^3 (2-3\cos\theta + \cos^3\theta)$, $A_{ls} = 2\pi r^2 (1-\cos\theta)$ es el área del casquete que encara con el líquido, $A_{sm} = \pi r^2 \sin^2\theta$ es el área de la intercara entre el núcleo y el sustrato, Δf es la energía libre por unidad de volumen asociada con el proceso de solidificación. De la ecuación (9), de la ecuación (10) y de los valores anteriores se obtiene:

$$\Delta F^{\text{het}} = 4/3 \pi r^3 \frac{(2-3\cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \Delta f_v + 4\pi r^2 \gamma'_{ls} \frac{(2-3\cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (11)$$

I.6 Transiciones de fase

Una transición de fase de primer orden, según Ehrenfest, es aquella para la cual la energía libre es continua, cuando es una función de una variable de estado (V,P,T). Sin embargo, su

primera derivada con respecto a la variable de estado dada es discontinua.

Algunas transiciones de fase de primer orden son: la fusión, la evaporación y las transformaciones alotrópicas.

En las transiciones de fase de segundo orden, la energía libre de Gibbs y su primera derivada con respecto a la variable de estado son continuas, pero su segunda derivada es discontinua. Algunas de estas fases son las transformaciones de fase orden-desorden observadas en las aleaciones, la aparición del ferromagnetismo o del antiferromagnetismo, la aparición de ferroelectricidad y la aparición de superconductividad.

En una transición de tercer orden las funciones G , S y C_p , son continuas, pero es discontinua en $\left(\frac{\delta C_p}{\delta T}\right)_p$. Hasta el momento ninguna transición de tercer orden o de más alto grado se conocen.

I.7 Maclas

El maclado es un fenómeno que se ha observado, tanto en la deformación plástica como en la recristalización. En el maclado, los átomos dentro de los volúmenes cristalinos finitos de la fase original, se realinean como redes cristalinas nuevas. Este realineamiento reproduce la estructura cristalina original, pero con una nueva orientación. La orientación en la macla se obtiene rotando la orientación de la matriz por 180 grados sobre el plano de macla normal, esta dirección es conocida como el eje de macla. El plano perpendicular al eje de la macla es el plano de macla. El proceso de formación de maclas, durante el crecimiento del cristal, se produce por un corte homogéneo de planos atómicos sucesivos, que tiene una magnitud igual al valor del maclado, que se encuentra en forma paralela al plano de maclado (fig.6).

Las maclas se forman en direcciones definidas para cada estructura cristalina, sobre planos específicos (tabla I), así que el patrón de difracción electrónica es obtenido por la difracción de la matriz, más la difracción de varias de sus maclas, siendo un patrón de difracción compuesto. Por lo que el patrón resultante es una superposición de los patrones de cada uno de los cristales

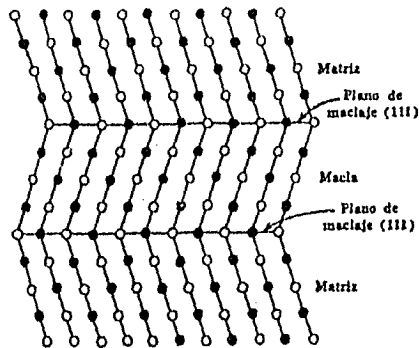


Figura 6 Disposición atómica de un plano de maclaje en un metal cúbico centrado en las caras.

(matriz y macla) que se encuentran en distintas orientaciones. En algunos casos los puntos extras que surgen de las maclas aparecen como satélites alrededor de las reflexiones de la matriz. También se encuentran presentes las reflexiones prohibidas, que surgen cuando un haz difractado del cristal, (matriz) es difractado de nuevo por la macla. Además, si los planos de las maclas son estrechos, o si hay cualquier esfuerzo elástico en la interfase de macla, los puntos de la red recíproca pueden ser elongados, dando origen a líneas o puntos extras. Por lo que se considera al maclado como un mecanismo en la introducción de estructura fina en patrones de difracción.

El maclado ocurre también durante las transformaciones de fase, tales como las martensíticas. En estas transformaciones de

ESTRUCTURA CRISTALINA	PLANO DE MACLADO	DIRECCION DE MACLADO
b. c. c	(112)	111
h. c. p.	(10 $\bar{1}$ 2)	$\bar{1}0\bar{1}1$
f. c. Tetragonal	(101)	112

TABLA I Algunas estructuras cristalinas con dirección de maclado.

fase producidas por maclaje, el material realineado sufre un cambio en su forma que distorsiona la matriz que lo rodea. Los cambios en la forma son similares y toman la forma de pequeños cristales o placas. Algunos resultados experimentales en precipitados⁽¹⁸⁾, relacionan a la estructura de la macla con la morfología de éste. Proponen un mecanismo de crecimiento para la formación de las diferentes morfologías de precipitados, que observaron basados en el maclado, debido a que éste estuvo presente en casi todos los precipitados, por lo que creen que están íntimamente relacionados con la nucleación y crecimiento de éstos. En otros estudios se ha encontrado que el maclado se da como una consecuencia del esfuerzo en la matriz, el cual es creado debido a la distorsión de las estructuras que se están formando. El maclado tiene una considerable importancia en el control de las propiedades mecánicas.

I.8 Importancia de las películas delgadas

La nueva generación de aparatos electrónicos y ópticos incluye la síntesis de diversos materiales en forma de películas delgadas⁽¹⁹⁾. Estos aparatos involucrarán diversas áreas de la ciencia de materiales como son los superconductores, materiales ferro-eléctricos, electro-ópticos, ópticos, diamante, nitruros, semiconductores, aislantes y metales.

El estudio y análisis de las propiedades estructurales, ópticas, mecánicas y eléctricas de las películas delgadas, son actualmente de gran importancia en ciencia de materiales y en la tecnología. Desde el punto de vista científico, su importancia está basada en su comportamiento a nivel atómico, durante los procesos de nucleación y crecimiento y en la comparación de estos estudios con sus predicciones teóricas. Tecnológicamente hablando, las películas delgadas son más interesantes que sus correspondientes cristales simples, debido a su uso en microelectrónica⁽²⁰⁾, en catálisis heterogénea⁽²¹⁾ y en la protección⁽²²⁾ a la corrosión. Sin embargo la enorme dificultad en la caracterización de superficies de películas puras, comparado con la de los cristales simples, puede ser particularmente

responsable de la escasa atención que reciben.

Las propiedades físicas macroscópicas de películas delgadas (eléctricas, magnéticas, ópticas y actividad química) dependen fuertemente de la estructura y composición en la escala microscópica. Por ejemplo, las propiedades del diamante, las cuales incluyen su dureza, su inercia química, su alta conductividad térmica, su bajo coeficiente de fricción, su transparencia óptica y sus propiedades semiconductoras, han tendido a un número considerable de investigaciones en el área de películas delgadas de diamante⁽²³⁾.

Una película delgada formada por multicapas, tales como GaAs-AlAs, es un sistema metaestable⁽²⁴⁾; el estado estable se obtiene cuando estas capas se mezclan formando una aleación uniforme. El mezclado puede ocurrir por intercambio directo de átomos o via interacción, con un defecto intrínseco, como son una vacancia, un defecto intersticial o un defecto de anti-sitio (Ga en el sitio de As). Normalmente las grandes barreras de energía para el movimiento atómico y las pequeñas concentraciones en equilibrio de defectos puntuales intrínsecos inhiben significativamente el mezclado a temperaturas moderadas⁽²⁵⁾. Las películas delgadas sujetas a procesos de recocido e implantación de iones, elevan significativamente la concentración de defectos puntuales, por lo tanto, es importante investigar la estabilidad de las películas delgadas contra el intermezclado durante su producción.

En el campo de los superconductores, desde el primer éxito en el depósito de películas delgadas superconductoras LaSrCuO⁽²⁶⁾ en 1987, se han realizado estudios intensivos en la fabricación de dispositivos y películas delgadas superconductoras. Se ha tenido éxito en obtener algunos dispositivos⁽²⁷⁾, no así en la fabricación de una unión SIS (superconductor aislante superconductor) que muestre una histéresis clara en las características de los grupos I-V a temperaturas por arriba de 77 K⁽²⁸⁾. Presumiblemente tales uniones son la clave para un alto número de dispositivos electrónicos que utilicen superconductores de alta temperatura. El advenimiento de técnicas, tales como epitaxia de haz molecular y depósito por evaporación han permitido el desarrollo de aparatos útiles, y prometen muchos más, en la

electrónica, en la optoelectrónica, en los superconductores, en los materiales magnéticos, en bioelectrónica y óptica por nombrar algunos ejemplos. En la última década y debido al gran desarrollo en la microelectrónica y discos magnéticos, existe la necesidad de predecir, controlar y entender el comportamiento mecánico de películas delgadas. Principalmente tomando en cuenta que la mayoría de importantes fallas en circuitos integrados, por ejemplo, son de naturaleza mecánica tales como el esfuerzo y la electromigración de vacancias⁽²⁹⁾.

Las películas delgadas de moléculas orgánicas⁽³⁰⁾ pueden ser producidas por una gran variedad de técnicas, en cada caso la molécula componente es una molécula simple que puede o no tener propiedades importantes que faciliten la formación de una película o un conjunto molecular ordenado. Este tipo de películas delgadas ofrece aplicaciones en el dominio del reconocimiento molecular y química biomimética. En varios casos, la formación de películas de este tipo pueden ser usadas para preparar especies o agregados supramoleculares, las cuales no pueden ser preparadas a partir de sólidos o soluciones convencionales⁽³¹⁾. Estas películas actúan como un puente entre los sólidos cristalinos y las soluciones y pueden ser utilizados como un medio a partir del cual obtener una variedad de aplicaciones.

I.9 Películas delgadas del sistema Al-Mn

I.9.1 Aleaciones Al-Mn

Hay una amplia variedad de aleaciones de aluminio y a su vez una variedad de propiedades, las cuales determinan la selección de la aleación para un uso particular. El silicio, cobre y magnesio, son usados como los principales elementos aleantes solos o en combinación⁽³²⁾. Frecuentemente pequeñas cantidades de otros elementos son añadidos, incluyendo manganeso, zinc, titanio y níquel.

Los productos de aluminio forjado (hojas, hojas metálicas, varas, barras, alambre, metales por extrusión y tubos) no pueden ser clasificados tan simplemente como las aleaciones de molde, en

las cuales el código de letras y figuras indica la forma del producto y el tipo del tratamiento de calor que ha sido dado. Las composiciones de las aleaciones de aluminio forjado son clasificadas en 8 grupos, de acuerdo al principal elemento aleante. Cada uno tiene 4 enteros y cuando se refieren a los constituyentes, ellos son establecidos así, 1XXX, 2XXX continuando hasta 8XXX como lo muestra la tabla II.

Solamente una cantidad de manganeso, arriba de alrededor del 1.5 %, puede ser mezclada con el aluminio, así solo hay unas pocas composiciones en el grupo 3XXX; éstas tienen moderadamente buena resistencia, pero excelente maleabilidad y buena resistencia a la corrosión⁽³²⁾.

Series	Principal constituyente de la aleación
2XXX	Cobre
3XXX	Manganeso
4XXX	Silicio
5XXX	Magnesio
6XXX	Magnesio y Silicón
7XXX	Zinc
8XXX	Litio y otros

Tabla II Series y principales constituyentes en el Al

Las aleaciones del Aluminio que contienen Manganeso, son utilizadas tecnológicamente por su resistencia mecánica moderada y por ser altamente manejables. Se usan en utensilios de cocina, tubos, empaques, y aplicaciones litográficas principalmente.

1.9.2 Películas delgadas de Al-Mn

Como podemos concluir de lo anteriormente dicho, las películas delgadas Al-Mn no tienen, hasta el momento, aplicación tecnológica. Al menos no dentro de un rango mayor al 2% Mn, como las películas que hemos utilizado en este trabajo de tesis. La aplicación que tienen es completamente en el campo de la

investigación básica. Las películas delgadas Al-Mn nos han permitido conocer varios aspectos estructurales, físicos y químicos de los cuasicristales. Además, todavía existen varios procesos y fenómenos que no han sido estudiados y/o comprendidos. Los canales observados en este trabajo de tesis son un buen ejemplo de esto.

Desde que la fase cuasicristalina icosaedral fue descubierta en las aleaciones rápidamente solidificadas del Al-Mn, se han hecho investigaciones para preparar y estudiar la formación de las estructuras cuasicristalinas, así como el de sus propiedades. En varios de estos estudios se aplica el concepto del proceso de difusión para analizar y describir la formación de éstas fases metaestables. Varios investigadores están de acuerdo en que la difusión del Al desempeña un papel importante en la formación de las fases cuasicristalinas.

El sistema Al-Mn parece ser el sistema en donde se puede obtener buenas estructuras de las fases icosaedrales, porque permite una alta estabilidad de sus celdas unidad, que son relevantes en la formación de éstas.

I.9.3 Diagrama de fase del sistema Al-Mn

En la tabla III se muestran los parámetros de red y estructura de algunas fases del sistema Al-Mn.

El sistema Al-Mn fue investigado, por primera vez, por Hofmann⁽³³⁾ en 1938. Sin embargo, aunque el lado rico en aluminio del diagrama de fase ha sido estudiado en detalle, no todas las fases observadas del sistema han sido incluidas en éste.

En la figura 7 se presentan versiones del diagrama de fase del sistema Al-Mn. En a) la versión de Taylor (1960)⁽³⁴⁾ y en b) la de Goedecke y Koester (1971)⁽³⁵⁾ en éste último, afirman que las fases llamadas μ y ϕ por Taylor no corresponden al diagrama de fases. Por lo que ninguna reacción peritética se muestra a las temperaturas de 880 °C y 822 °C. Identificaron la fase ϕ como una fase metaestable, que participa en 2 reacciones peritética $L+Al_{11}Mn_4(HT) \rightarrow \phi$ y $L+\phi \rightarrow Al_{11}Mn$, pero no cuestionan la estabilidad de la fase μ .

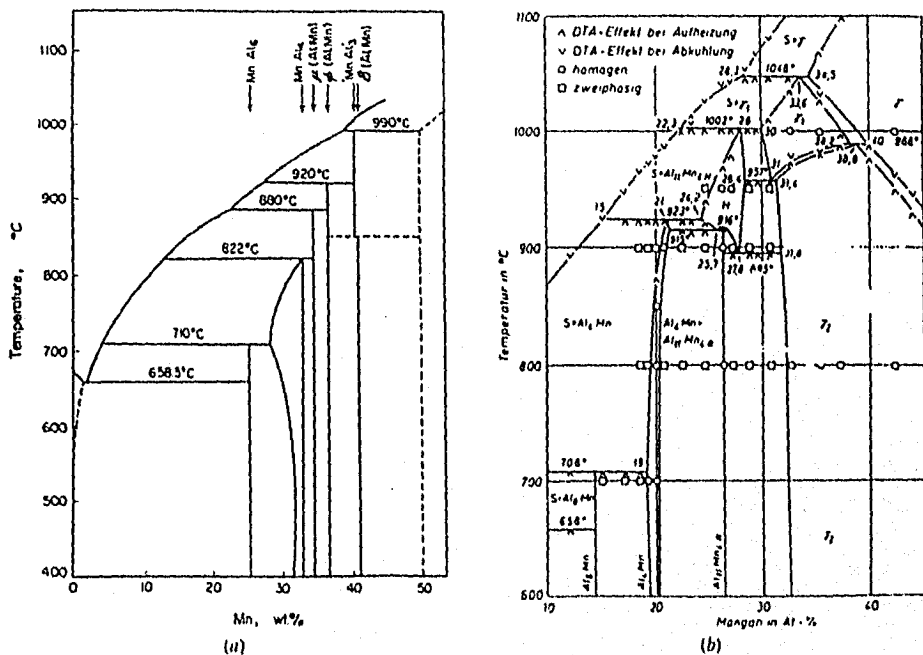


Figura 7. Diagrama de fase del Al-Mn. a) De acuerdo a Taylor y b) Goedecke and Koester.

Al comparar los 2 diagramas de equilibrio (fig. 7), vemos que el diagrama de Goedecke y Koester necesita algunas modificaciones, tales como el de incluir las fases encontradas por Taylor, estables o metaestables. Hay discrepancias, acerca de la temperatura peritética a la cual el Al₆Mn se forma y por último la interpretación hecha por ellos de las dos reacciones de 880 °C y 860 °C como reacciones peritéticas metaestables $L + Al_{11}Mn(HT) \leftrightarrow \phi$ y $L + \phi \leftrightarrow \mu$, las cuales, no son termodinámicamente permitidas como reacciones metaestables.

Debido a que varias reacciones han sido reportadas desde 670 °C a 690 °C (en el enfriamiento) y alrededor de 710 °C (en el

calentamiento), varios investigadores han colocado la isoterma peritética de equilibrio del Al₆Mn entre los 700 °C y 710°C⁽³⁶⁾. Phillips⁽³⁷⁾ la encontró a 680 °C durante el calentamiento y enfriamiento, no a los 710 °C. Cuando Murray et.al.⁽³⁸⁾ incorporaron la fase λ (fase Al₄Mn) dentro del diagrama, se supuso que la fase Al₆Mn puede ser formada por cualquiera de las siguientes reacciones Líquido + μ o Líquido + λ pudiendo estar cerca de los 700 °C. Murray et.al. modificaron de nuevo el diagrama de fase en 1987 al tratar de colocar las fases consideradas de no equilibrio. La figura 8 nos muestra el diagrama de equilibrio de fase estable propuesta por Murray et.al.

Goedecke y Koester, identificaron como Al₄Mn (fase λ) a la fase en 20 at.Mn a temperatura ambiente, mientras que para Murray et.al. a bajas temperaturas, la fase a 20 at.pct es la fase μ y proponen además que la fase λ se forma durante la reacción peritectoide: Al₆Mn + μ ↔ λ a 693 ± 2 °C.

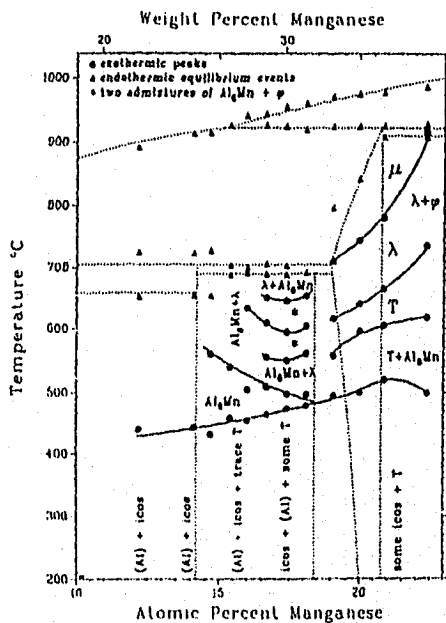


Figura 8 Diagrama de fases del sistema Al-Mn propuesto por Murray et.al. T es la fase decagonal.

FASE	SISTEMA	PARAMETROS (en nm)
Al	Cúbica	a = 0.40494
Al ₆ Mn	Ortorrónica	a = 0.75518 b = 0.64978 c = 0.88703
λ (Al ₄ Mn)	Hexagonal	a = 2.841 c = 1.238
μ (Al-Mn)	Hexagonal	a = 1.995 c = 2.452
φ (Al ₁₀ Mn ₃)	Hexagonal	a = 0.7543 c = 0.7898
Al ₃ Mn	Ortorrónica	a = 1.479 b = 1.242 c = 1.259
Al ₁₁ Mn ₄	Triclínica	a = 0.5092 α = 85°19' b = 0.8862 β = 100°24' c = 0.5047 γ = 105°20'
AlMn (no ferromag.)	Hexagonal	a = 0.269 c = 0.438
AlMn (ferromag.)	Tetragonal	a = 0.394 c = 0.358
Al ₃ Mn ₅	Rombohedral	a = 0.906 α = 89°3'
Al ₂ MnO ₄	Cúbica	a = 0.8258
αMn	Cúbica	a = 0.8908
βMn	Cúbica	a = 0.6302
Fase Icosedral	Icosaedral	
Fase Decagonal	Decagonal	

Tabla III. Fases del sistema Al-Mn

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo describiremos en forma breve el equipo utilizado y el procedimiento experimental desarrollado para la obtención, caracterización y calentamiento de las películas delgadas utilizadas en el presente trabajo de tesis.

II.1 Obtención de las aleaciones

Las aleaciones se obtuvieron de un lingote que tenía una concentración en peso de Al-32 %wtMn, se cambió la concentración de Mn al agregarle Aluminio de 99.99% de pureza. Para realizar esto, se utilizó el horno de inducción, modelo Platicast 150 que se encuentra en el Instituto de Física de Cuernavaca. Las aleaciones de Al-Mn que se obtuvieron tienen composiciones nominales de 10, 14, 20 y 25 % wtMn y de Al-32 %wtMn.

II.2. Obtención de las películas delgadas

El método empleado para la producción de las películas delgadas fue por la evaporación del material sobre un sustrato de NaCl (fig.9), el cual se encontraba a temperatura de Nitrógeno líquido o a temperatura ambiente. Llamando a las películas (C/N) y (S/N) respectivamente. Previamente, el sustrato se clivó en la dirección [100], evitando un mínimo de rugosidades en la cara en donde se depositaría el material.

Las películas se obtuvieron de dos diferentes maneras para cada aleación; las obtenidas a temperatura ambiente (S/N) y las obtenidas a temperatura de Nitrógeno líquido (C/N). Las películas obtenidas tienen un espesor promedio de 150 nm. La fórmula

utilizada en el cálculo del espesor de las películas fue:

$$d = \frac{M}{\pi \rho h^2 (1 + (1/h)^2)^2} \quad (12)$$

donde M es la masa del material a evaporar, ρ su densidad, h la distancia que separa al sustrato de la fuente de evaporación y d el espesor deseado de la película.

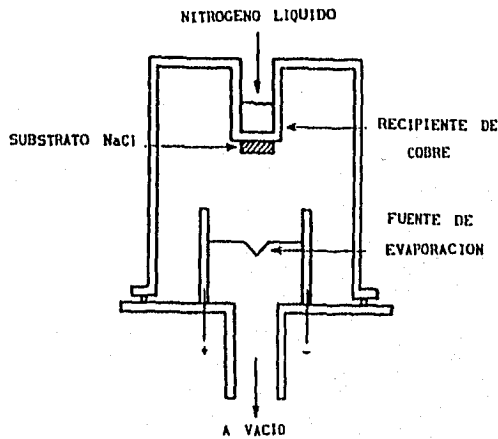


Figura 9 Dibujo representativo del dispositivo utilizado para la producción de las películas delgadas.

II.3 Análisis químico

II.3.1 RBS

Se utilizó la espectroscopía RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) en la determinación de las composiciones químicas de las aleaciones, así como de las películas. El análisis se realizó en el acelerador de 5 Mev, que se encuentra en el Instituto.

de Física de la UNAM. El bombardeo se lleva a cabo en un vacío de aproximadamente de 10^{-5} torr.

II.3.2 Difracción de rayos X

En el caso de las aleaciones, se realizó, además del análisis por RBS, la difracción de rayos X para saber las concentraciones de éstas. Se empleó el difractómetro Siemens D-500 del Instituto de Física de la UNAM, por lo que fue necesario hacer un polvo fino de cada una de las aleaciones, para poder así encontrar cualquiera de los planos cristalinos que se encontraban orientados en todas las diferentes direcciones.

II.3.3 Microscopía electrónica

Las películas delgadas obtenidas por evaporación son montadas sobre rejillas de cobre de 3.0 mm de diámetro. Para hacer ésto se cliva un pequeño cuadrado del NaCl con la película de dimensiones próximas a las de la rejilla. En un recipiente de petri con agua destilada, se sumerge este cuadrado y al contacto con el agua la sal se disuelve y la película se desprende. Esta se mantiene en la superficie del agua y es "pescada" por la rejilla. Una vez hecho esto, se espera a que se seque la rejilla que contiene a la película delgada, antes de meterla al microscopio electrónico para su observación.

Con el fin de poder observar, tanto las transformaciones de fase como el crecimiento de grano o disoluciones de partículas, que sufren las películas delgadas durante el calentamiento, se realizó el calentamiento in situ en el microscopio electrónico Jeol 100Cx del Instituto de Física de la UNAM, usando un portamuestras de calentamiento, siguiendo la misma zona durante todo el experimento.

Primeramente, el calentamiento se realizó subiendo la temperatura a una razón de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, hasta que se formaba una fase. La muestra se dejaba el tiempo de 1 hora a esa temperatura,

hasta que se estabilizaba esta fase. Después se volvía a subir la temperatura hasta que se encontraba una nueva.

Una vez localizadas las temperaturas en las que sufrían un cambio de fase las películas, se procedió a calentar muestras a cada una de estas temperaturas, manteniéndolas hasta que el calentamiento era homogéneo, procediendo a enfriarlas, para después con un portamuestras de doble inclinación poder caracterizar las fases presentes en cada una de ellas.

Cuando se localizaba una fase, se procedía a tomar imágenes de campo claro, patrones de difracción en diferentes ejes de zona, así como series de imágenes en campos oscuros para cada una de las películas delgadas.

Para poder hacer tanto un mapeo químico, como un análisis más completo por microscopia electrónica convencional, así como de alta resolución al fenómeno de los canales, se procedió a calentar varias muestras de la película con concentración $\text{Al}_2\text{Mn}_{10}\text{O}_{18}$ para obtener la fase en donde se presentaba este fenómeno.

La microscopia electrónica de alta resolución se realizó en el microscopio electrónico de alta resolución Jeol 4000EX del Instituto de Física de la UNAM.

II.3.4 Simulación de imágenes

La interpretación de imágenes de alta resolución no es directa, ya que deben tomarse en cuenta todos los parámetros ópticos del microscopio electrónicos, al momento de tomarse la imagen, así como los procesos producidos durante la interacción del haz electrónico con la muestra. Incluso, por así decirlo, debe de tomarse en cuenta la habilidad del operador del microscopio.

Para facilitar esta interpretación, se simula en la computadora el funcionamiento del microscopio electrónico y se introducen los valores de los parámetros, como son el voltaje, la aberración esférica, la apertura objetiva utilizada y el valor de desenfoque utilizado para tomar la imagen.

La muestra se simula introduciendo las posiciones atómicas de su celda unitaria y los parámetros cristalográficos que la

caracterizan. Así se pueden simular imágenes en distintas direcciones con sus correspondientes patrones de difracción electrónica, pudiendo modificar esta celda para simular defectos estructurales. Las imágenes simuladas se comparan con las experimentales y de esta manera se conocen los detalles de los contrastes que presentan estas últimas.

El programa utilizado se conoce con el nombre de Mactempas el cual fue diseñado para una computadora Machintosh.

CAPITULO III

RESULTADOS

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos en este trabajo de tesis: Análisis químico de las películas delgadas, el calentamiento in situ en el MET, el tipo de fases observadas, la simulación tanto de la celda unitaria de la fase Al₆Mn como de sus defectos y los procesos dinámicos que se presentaron durante el proceso de calentamiento de las películas delgadas. Asimismo presentamos algunos de los resultados obtenidos durante la realización de mi tesis de licenciatura, ya que éstos son fundamentales para el entendimiento y discusión de los resultados en la presente tesis. Consideramos que su omisión repercutiría en una falta de completos de la presentación del trabajo.

III.1 Análisis químico y caracterización

III.1.1 Aleaciones del sistema Al-Mn

En la tabla IV se presentan los resultados obtenidos por RBS para las aleaciones, mostrando la composición química promedio de éstas. Puede verse que en tres de ellas el análisis muestra la presencia de oxígeno. También en el análisis hecho por RBS a las películas delgadas se encontró oxígeno. Pero durante el calentamiento de las películas las fases desarrolladas no muestran la presencia de algún óxido del sistema Al-Mn, ni de los elementos.

Los resultados del análisis por rayos x de las aleaciones mostró la presencia de más de una fase (Tabla V). Así, los resultados de rayos x y de RBS nos permiten saber que las aleaciones utilizadas se encuentran en el rango de 8 a 30 % At.Mn del diagrama de fase del sistema Al-Mn.

Aleación	Resultado
1.	Al ₇₃ Mn ₃ O ₂₄
2.	Al ₄₇ Mn ₂ O ₅₁
3.	Al ₆₇ Mn ₁₁ O ₂₂
4.	Al ₉₁ Mn ₉
5.	Al ₇₈ Mn ₂₂

Tabla IV. Análisis químico por RBS de las aleaciones. Ref. (7)

MUESTRA	FASES
1/	<u>Al₆Mn</u> , <u>Al</u>
2/	<u>Al</u> , <u>Al₆Mn</u>
3/	<u>Al₆Mn</u> y <u>Al</u>
4/	<u>Al</u> , <u>Al₆Mn</u>
5/	<u>Al₆Mn</u> y <u>Al</u>

Tabla V. Fases Observadas por Rayos X. señal intensa, señal intermedia y ---- señal débil. Ref. (7)

III.1.2 Películas delgadas

Los resultados obtenidos por RBS para las películas delgadas, se presentan en la tabla VI. En esta tabla se observa que en las películas obtenidas de la muestra 3, es decir (S/N) y (C/N), hay impurezas de Mo, de hecho en la mayoría de las películas se encontraron impurezas tanto de Mo como de W pero en cantidades muy pequeñas. El origen de estas impurezas se debió a que en la evaporación se usaron como fuentes de evaporación filamentos de Mo y W.

Estos resultados también nos muestra la aparición de oxígeno

MUESTRA	S/N	C/N
1	Al ₆₈ Mn ₈ O ₂₄	Al ₄₄ Mn ₁₀ O ₄₆
2	Al ₈₉ Mn ₈ O ₃	Al ₆₂ Mn ₆ O ₃₂
3	Al ₇₇ Mn ₁₃ O ₅ Mo ₅	Al ₇₅ Mn ₁₇ Mo ₈
4	Al ₇₀ Mn ₈ O ₂₂	Al ₇₂ Mn ₁₀ O ₁₈
5	Al ₆₁ Mn ₂₂ O ₁₇	Al ₆₈ Mn ₁₇ O ₁₅

Tabla VI Análisis por RBS de las películas delgadas utilizadas en este trabajo de tesis. Ref. (7).

en todas las películas. El oxígeno se presentó a pesar del vacío realizado en nuestra cámara de evaporación (10^{-5} Torr). Pero en el análisis por microscopía electrónica y principalmente por difracción electrónica, las estructuras obtenidas durante el proceso de calentamiento no presentan oxígeno como elemento componente.

Las imágenes de campo claro de microscopía electrónica de las películas delgadas obtenidas en el sustrato a temperatura del N₂ líquido (C/N), presentan un contraste amorfo, el cual es comprobado por su patrón de difracción (fig.10a y 10b). Por otro lado las películas obtenidas en el sustrato a temperatura ambiente (S/N) presentan una alta densidad de partículas pequeñas (fig.10c y 10d). Sin embargo al calentar ambos tipos de películas, las transiciones de fase que se observan son muy similares.

Las imágenes de campo oscuro (fig.11), sin embargo, muestran que tanto las películas obtenidas a temperatura de N₂ líquido (C/N) como a temperatura ambiente (S/N), están formadas por partículas pequeñas. Por lo tanto la película que habíamos llamado "amorfa" es en realidad una película formada por partículas nanométricas inmersas en una matriz amorfa.

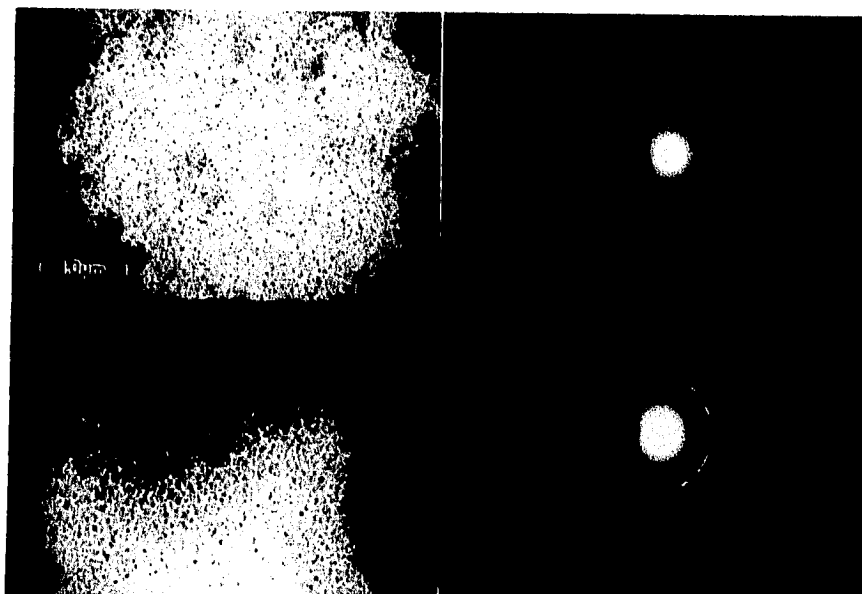


Figura 10. Imágenes de las películas obtenidas a) a temperatura de nitrógeno líquido (C/N) con b) su patrón de difracción y c) a temperatura ambiente (S/N) con d) su patrón de difracción.

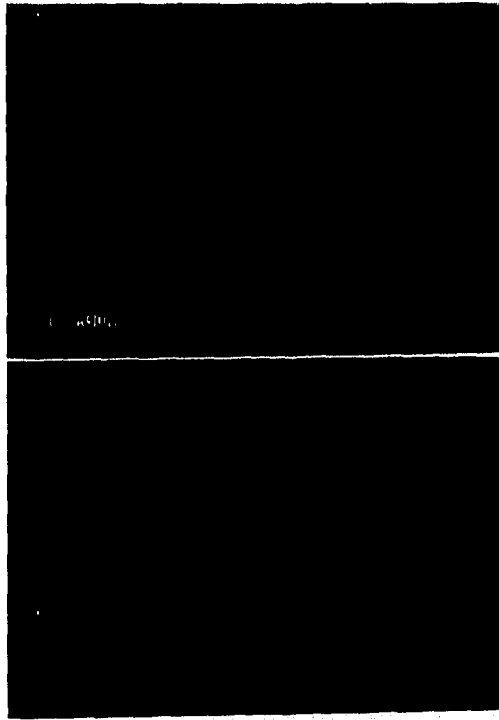


Figura 11 Imágenes de campo oscuro de las películas a) obtenidas a temperatura de Nitrógeno líquido y b) obtenidas a temperatura ambiente. En ambas, se observan pequeñas partículas que las constituyen.

III.2 Calentamiento in situ en el MET de películas delgadas

Una vez obtenidas las películas, éstas fueron sometidas a un tratamiento térmico en el microscopio electrónico de transmisión analítico JEOL 100CX haciendo posible la observación *in situ* de las transiciones de fase presentadas por éstas. Las fases generadas de esta manera presentan un proceso irreversible, lo cual nos permite caracterizarlas estructuralmente utilizando un portamuestras de doble inclinación, tanto en el MET convencional como en el de alta resolución. Las observaciones de alta resolución se hicieron usando un microscopio electrónico de alta resolución JEOL 4000EX.

Para realizar el calentamiento, primeramente las películas producidas son montadas sobre rejillas de cobre, procediendo a tratarlas térmicamente por medio de un portamuestras de calentamiento, el calentamiento se realizó subiendo la temperatura a una razón de 10 grados centígrados/minuto, hasta que una fase era desarrollada. Entonces se mantenía la temperatura 1 hora (calentamiento homogéneo). Las figuras 12 y 13 muestran los tipos de cambio en contraste, característicos que se presentan en las películas delgadas C/N y S/N respectivamente al ser sometidas a este tipo de tratamiento térmico.

Habiendo realizado el proceso térmico a todas las películas y analizado las estructuras generadas, las fases que se identificaron por difracción electrónica fueron Al_6Mn , Al_4Mn , Al_3Mn , $Al_{11}Mn_4$ y la fase cuasicristalina decagonal. En los recuadros de las figuras 12 y 13 se muestran algunos de los patrones de estas fases. Las fases observadas en cada muestra están en las Tablas VII y Tabla VIII. Las gráficas 1a y 1b presentan las fases observadas en las películas S/N y C/N, éstas muestran un rango de temperatura a la cual es observada cada fase y no presentan un comportamiento lineal con respecto a la concentración de Mn.

III.2.1 Nucleación y crecimiento de las fases

La nucleación y crecimiento de las fases cristalinas es un

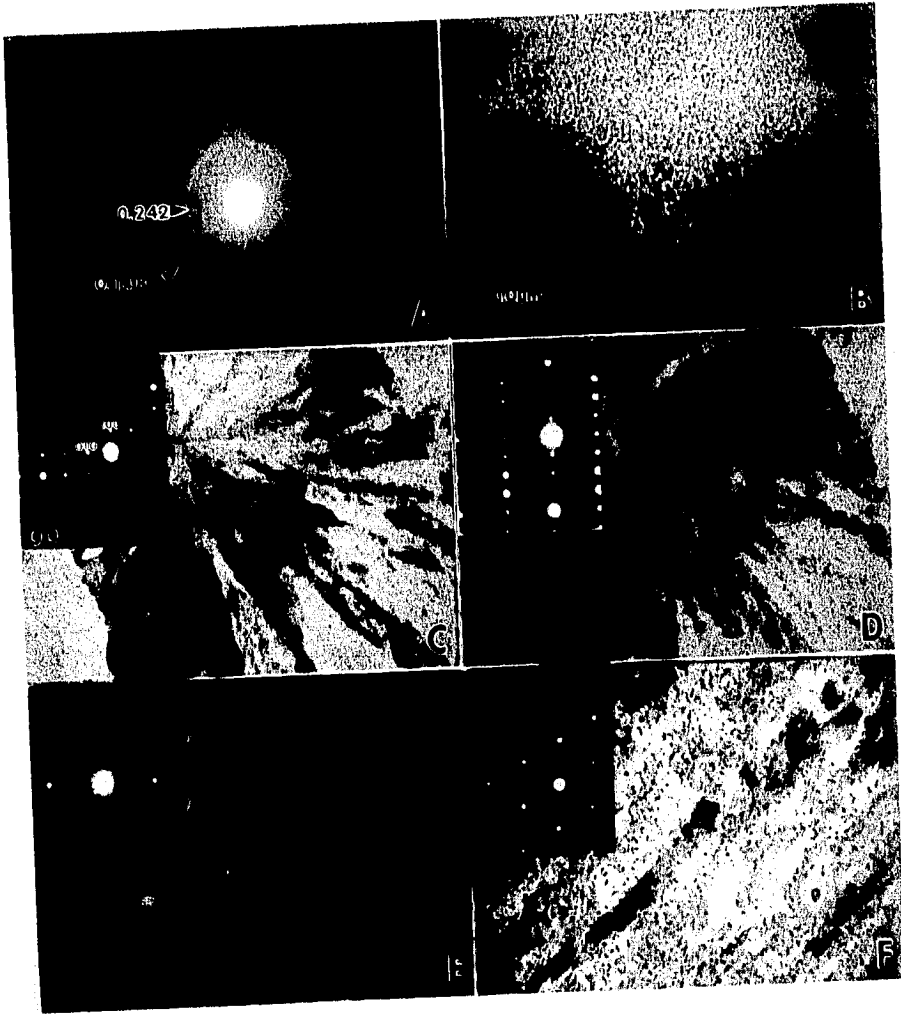


Figura 12 Secuencia característica de los cambios de contraste en la muestra 1 (C/N) al momento de calentarla. A) patrón de difracción a temperatura ambiente, B) Imagen a Temperatura ambiente, C) Imagen a $T= 370^{\circ}\text{C}$, D) Imagen a $T= 520^{\circ}\text{C}$, E) Imagen a $T= 570^{\circ}\text{C}$ y F) a $T= 700^{\circ}\text{C}$. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria. (Imagen tomada de la referencia 7).



Figura 13 Algunos cambios de contraste observados durante el calentamiento en la muestra 3 S/N. A) Imagen a temperatura ambiente, B) a 370°C, C) a 400°C, D) a 550°C, E) a 650°C y F) a 700°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria. (Imagen tomada de la referencia 7).

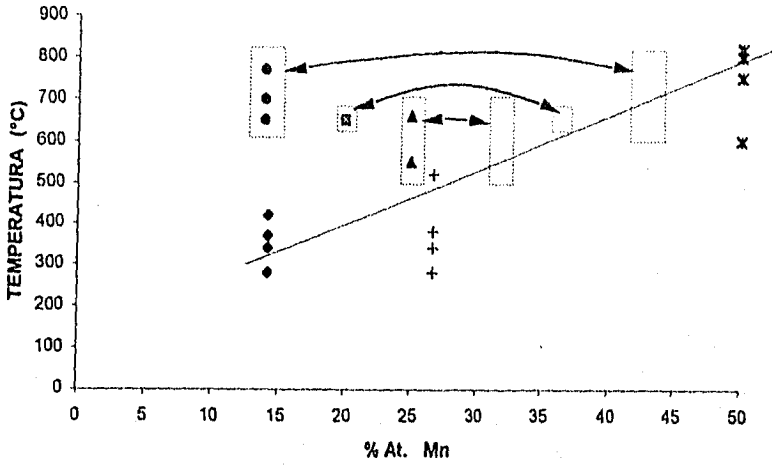
MUESTRAS S/N	TEMPERATURA (°C)	FASES OBSERVADAS
1	340	Al ₆ Mn
	340	Al ₁₁ Mn ₄
	660	Al ₃ Mn
	770	Fases cuasicristalina
	820	AlMn y Dispersión difusa
2	370	Al ₆ Mn
	550	Al ₃ Mn
	650	Al ₄ Mn
	700	Fases cuasicristalina
	800	AlMn y Dispersión difusa
3	370	Al ₆ Mn
	380	Al ₁₁ Mn ₄
	660	Al ₃ Mn y "Huecos"
	700	Fases cuasicristalina
	800	AlMn y Dispersión Difusa
4	280	Al ₆ Mn, Al ₁₁ Mn ₄
	650	Fases cuasicristalina
	750	AlMn y Dispersión Difusa
5	420	Al ₆ Mn
	520	Al ₁₁ Mn ₄
	600	AlMn y Dispersión Difusa

Tabla VII. Fases observadas en las películas sin nitrógeno (S/N) durante el tratamiento térmico. (tabla tomada de la referencia 7).

MUESTRAS C/N	TEMPERATURA (°C)	FASES OBSERVADAS
1	370 570 600 700	Al ₆ Mn Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₃ Mn Fases cuasicristalinas AlMn y Dispersión Difusa
2	390 600 650 700 750	Al ₆ Mn Al ₃ Mn Al ₄ Mn Fases cuasicristalinas AlMn y Dispersión Difusa
3	260 520 740 800	Al ₆ Mn Al ₁₁ Mn ₄ Fases cuasicristalinas AlMn y Dispersión difusa
4	340 380 550 620 650 700	Al ₁₁ Mn ₄ Al ₆ Mn Al ₃ Mn y "Canales" Fases cuasicristalinas AlMn AlMn y Dispersión difusa
5	290 660 700	Al ₆ Mn Al ₁₁ Mn ₄ AlMn y Dispersión difusa

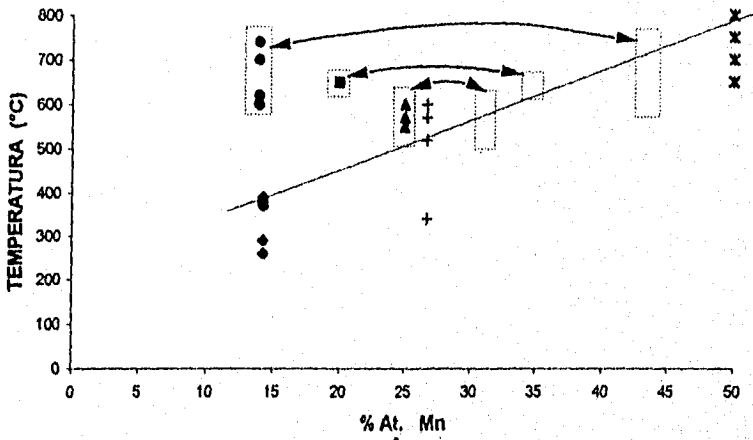
Tabla VIII. Fases observadas en las películas con nitrógeno (C/N) durante el tratamiento térmico. (tabla tomada de la referencia 7).

FASES OBTENIDAS EN LAS PELICULAS S/N



a

FASES OBTENIDAS EN LAS PELICULAS C/N



b

◆ Al₆Mn ■ Al₄Mn ▲ Al₃Mn + Al₁₁Mn₄ ✕ AlMn ● Al₈₆Mn₁₄

Gráfica 1a) fases observadas en las películas S/N y en 1b) fases observadas en las películas C/N.

fenómeno muy impresionante cuando se tiene la oportunidad de observarlo directamente. La nucleación y crecimiento de una fase en películas delgadas, son gobernados por la energía superficial así como por la cantidad de material presente. Esto da como resultado un crecimiento bidimensional que nos permite, por lo tanto, analizarlo por microscopía electrónica.

La transición de la fase "amorfa" a la primera fase cristalina que aparece en forma dendrítica, es de una gran belleza. La nueva fase surge mostrando una morfología circular (fig 14a) o semicircular (fig.14b), las cuales crecen en forma radial. Estos círculos presentan líneas de doblez y en las imágenes de campo oscuro se pueden distinguir dislocaciones (fig.15). Al observar estos círculos por MET de alta resolución se distingue su arreglo cristalino el cual está compuesto de pequeños dominios cuya orientación cristalina es muy cercana entre ellos (fig.16).

El crecimiento continúa de forma radial mientras no se encuentre en su camino a otro de estos círculos (fig.17a), al cual se une y forma fronteras de grano (fig.17b). El resultado final es una película delgada con contraste policristalino (fig.18) que en este caso la fase producida es Al_6Mn (fig.19).

La transición entre dos fases cristalinas después del proceso descrito anteriormente, transcurre de manera tal que la nueva fase reemplaza a la vieja fase hasta cambiarla completamente. Estos procesos pueden ser descritos por mecanismos de difusión controlada.

III.2.2 La fase Al_6Mn

Como se comentó anteriormente (sección III.4), la fase cristalina surge de la película "amorfa" circularmente después de su nucleación, la cual crece dependiendo de la composición de la película, manteniendo su forma circular o de manera irregular, siguiendo un crecimiento tipo avalancha⁽¹¹⁾. La secuencia de las fases cristalinas corresponde principalmente a la de Al_6Mn con diferencias estructurales producidas principalmente por la

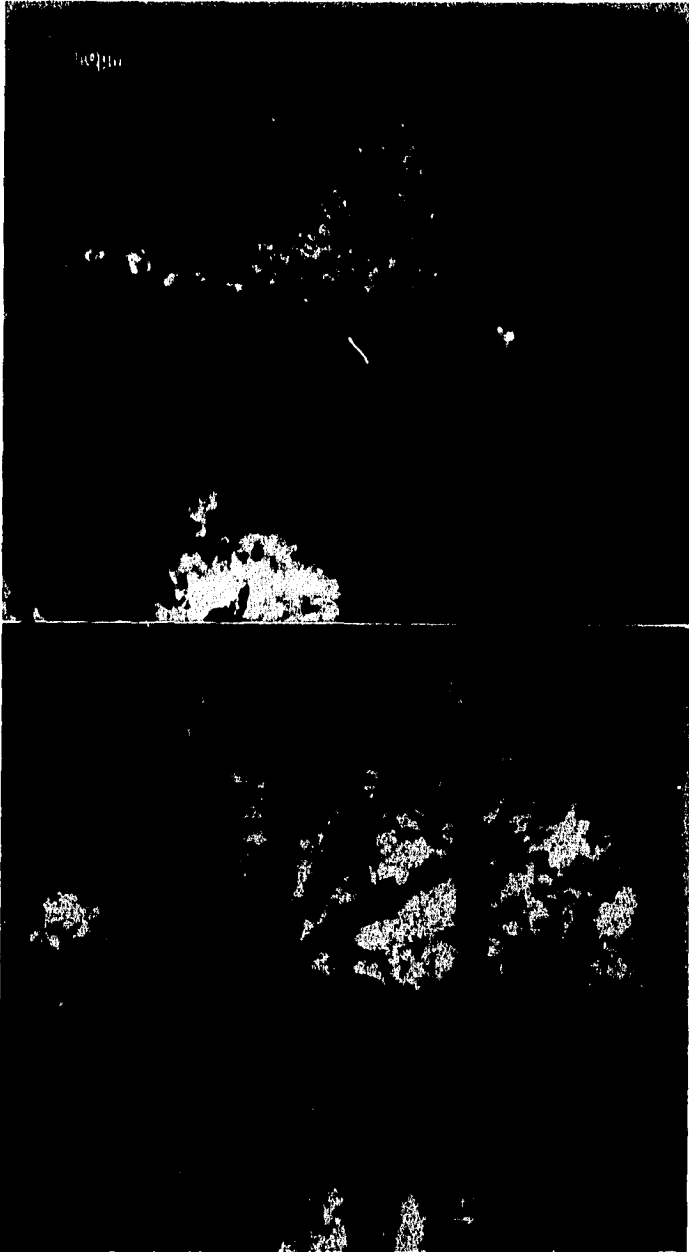


Figura 14 Imagen del crecimiento de la primera fase cristalina a) de forma circular y b) semicircular.

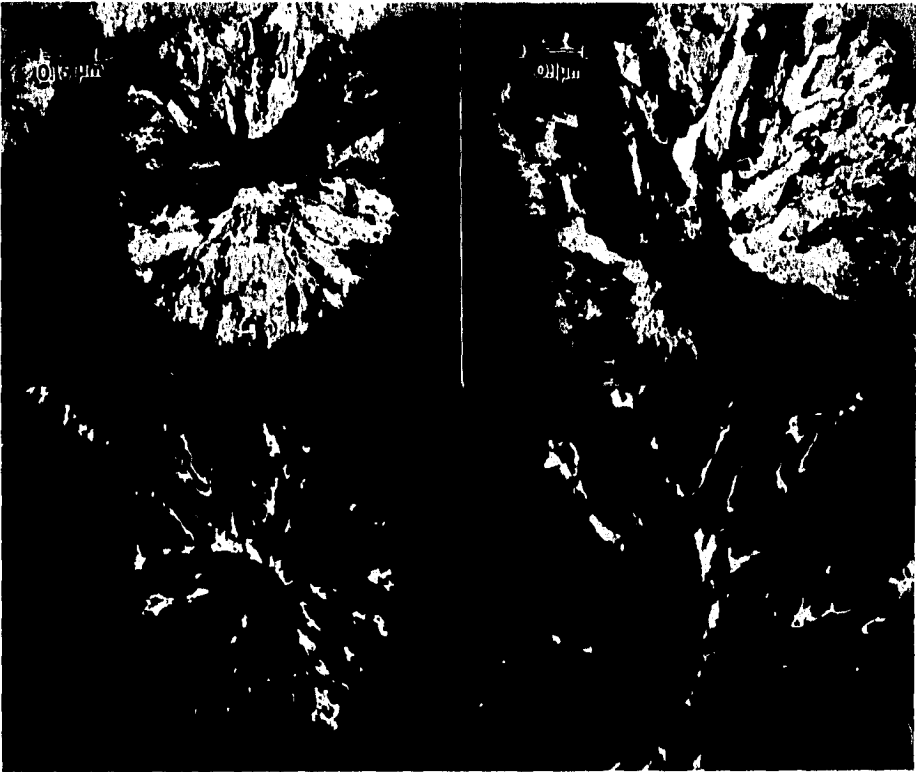


Figura 15 a) Imagen de campo claro del crecimiento circular b) Imagen de la misma zona a mayor amplificación c) Imagen de campo oscuro de a) y d) Imagen de campo oscuro de b) en donde se muestran algunas dislocaciones.

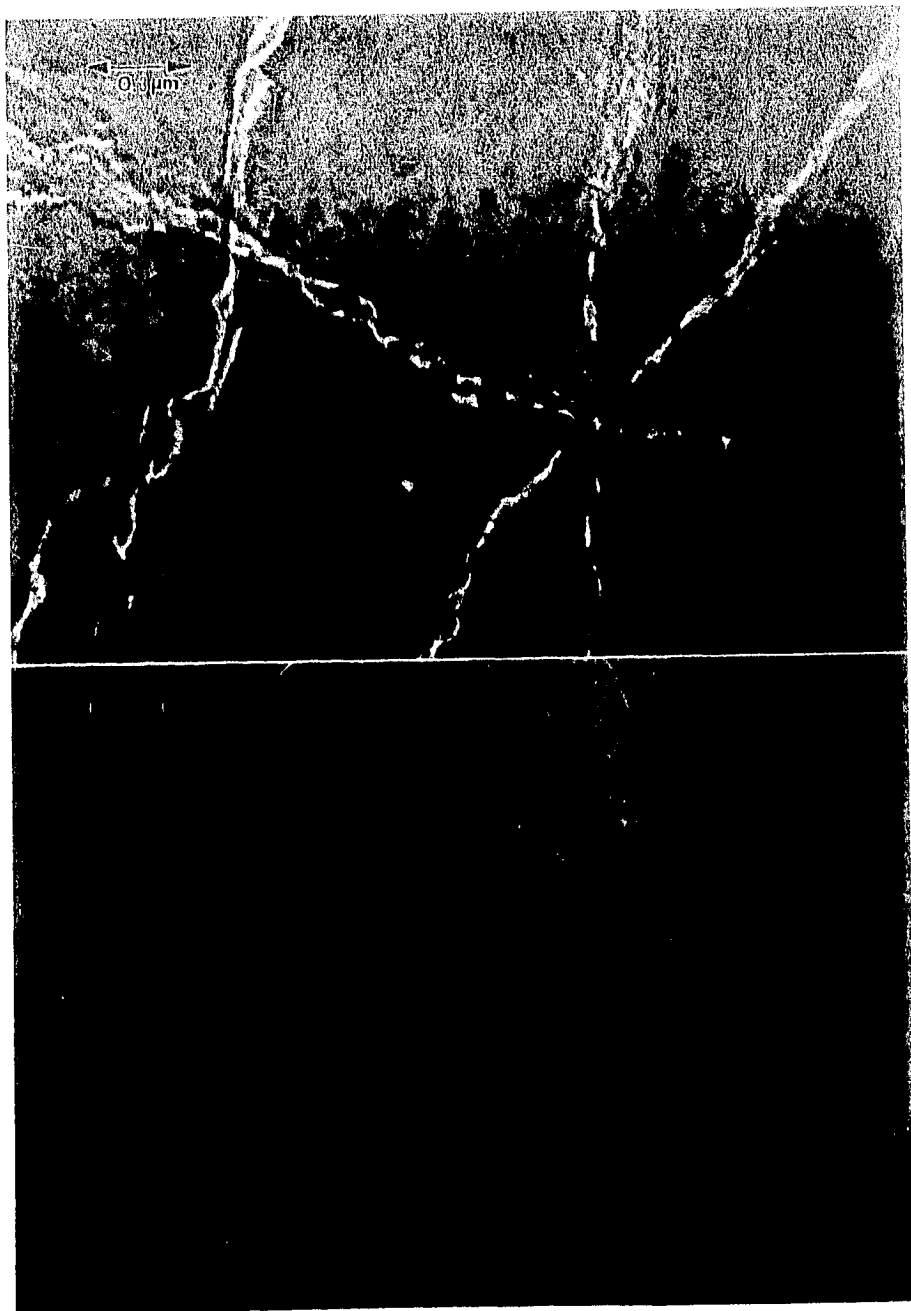


Figura 16 Imágenes de alta resolución del crecimiento circular a) en desenfoco y b) su arreglo cristalino .

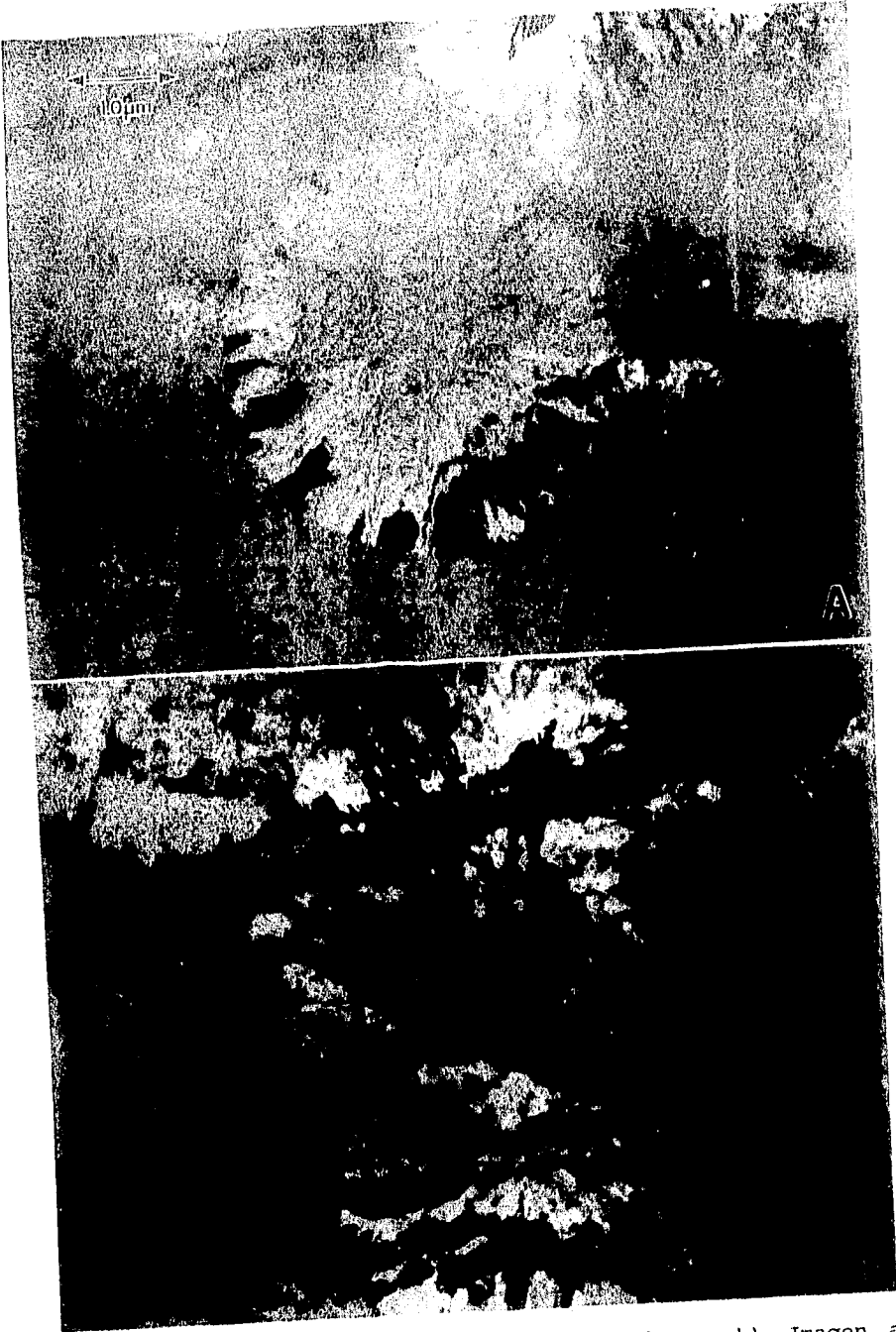


Figura 17 a) Imagen del crecimiento circular y b) Imagen al momento en que se une con otro crecimiento circular.

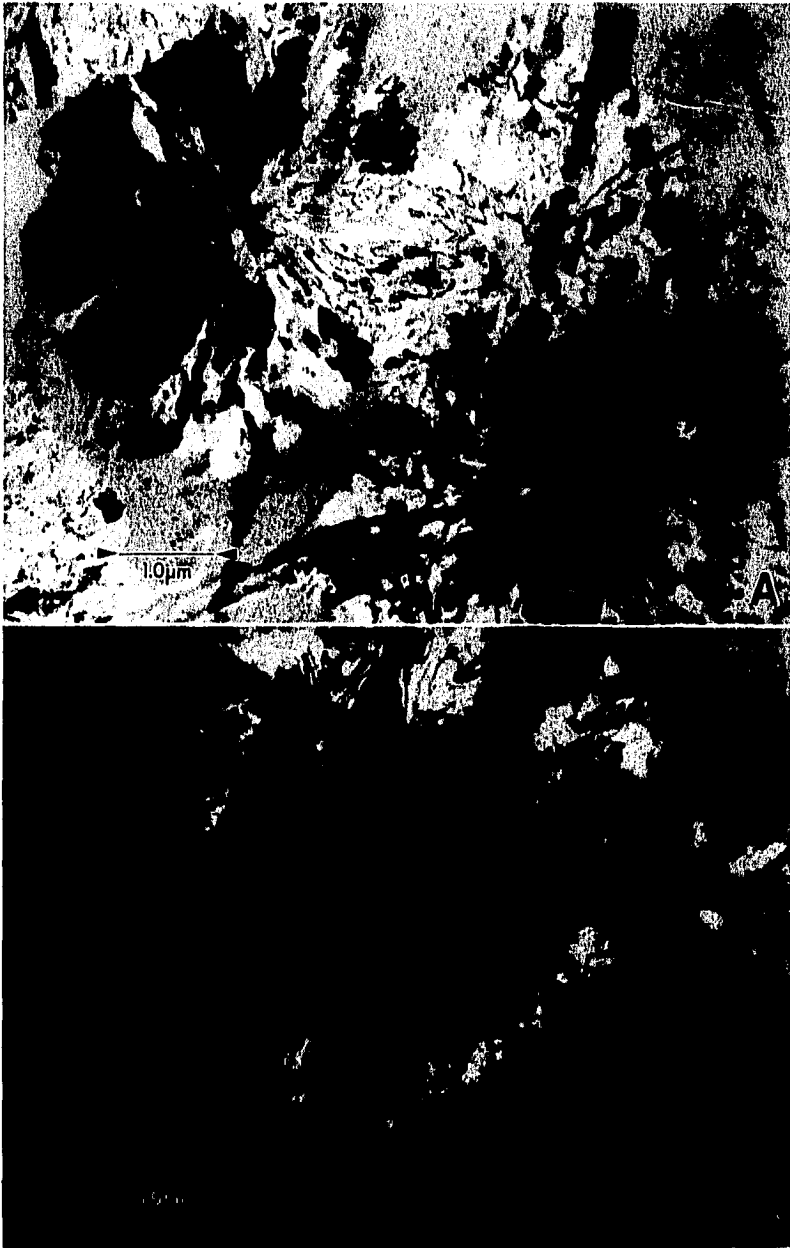


Figura 18 a) Una vez unidos estos círculos continúan su crecimiento hasta mostrar una película policristalina.
b) Imagen de otra unión de estos círculos.

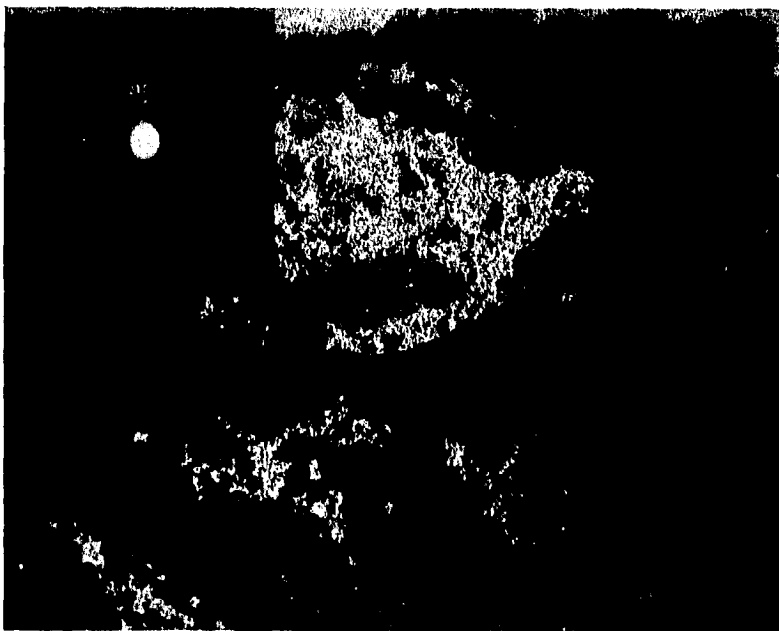


Figura 19 Contraste mostrado por la fase Al_6Mn con su patrón de difracción en $[110]$.

dehsidad de defectos. Esta densidad de defectos disminuye con la temperatura.

En todos los tratamientos térmicos, la fase Al_6Mn estuvo presente independientemente de la estequiometría de las películas. Pero los patrones de difracción de esta fase presentan algunas diferencias, principalmente a lo largo de la dirección $[110]$. Algunos de estos patrones muestran reflexiones extras (como los producidos por superestructuras), dispersión difusa o cambios en la intensidad de los puntos (fig.20). Yoshida et al⁽¹¹⁾ sugieren que estas diferencias pueden deberse al resultado de un desorden

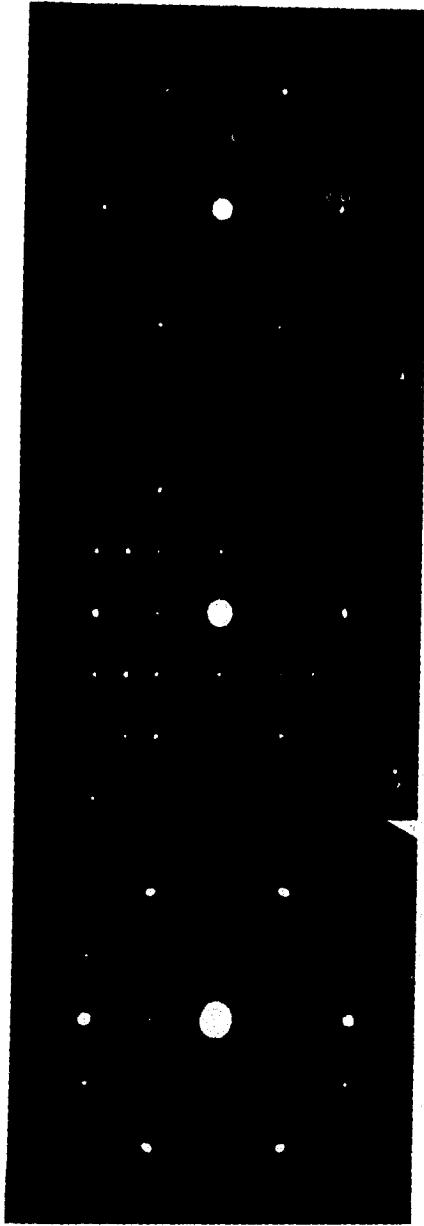


Figura 20 Patrones de difracción del AlMn en la dirección [110] a diferentes temperaturas. Notese las diferencias en las reflexiones presentes.

en el apilamiento de los planos atómicos de la fase Al₆Mn en la dirección [100] y que este desorden es una consecuencia de la estequiometría de cada película. Por lo que para analizar este punto se procedió a hacer la simulación de imágenes de la fase Al₆Mn y a analizar los cambios presentados al modificar su celda unitaria.

La fase Al₆Mn, tiene una celda unitaria ortorrómbica centrada en la cara. Con un total de 28 átomos distribuidos en la celda unitaria (fig 21), de los cuales 24 son de Aluminio y 4 átomos de manganeso, algunos de estos átomos son compartidos. Su grupo espacial es C_{2mh}, en donde la celda unitaria presenta dos planos espejo, uno que pasan por su origen y el otro por la mitad del eje b y son paralelos al plano (010). También presenta un eje helicoidal 2₁ paralelo al eje c que pasa por el origen y por el centro del plano (001). Por lo que las reflexiones 00l, con l impar no deberían aparecer en los patrones de difracción, principalmente a lo largo del eje de zona [110] de esta fase, debido a su simetría. En la tabla IX se encuentran las posiciones atómicas de la fase Al₆Mn.

Las figuras 22 a la 25 muestran las posiciones atómicas en la celda unitaria del Al₆Mn y el patrón de difracción en las direcciones [100], [010], [001] y [110] respectivamente. En el

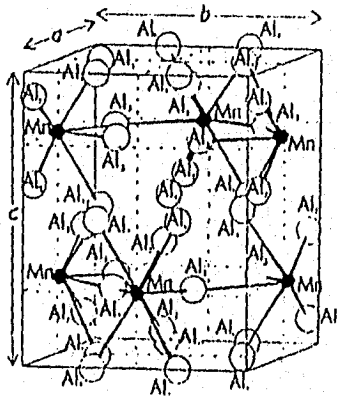


Figura 21 Celda unitaria del Al₆Mn

MnAl6 ORTHOROMBIC

1

6.497800 7.551800 8.870300 90.000000 90.000000 90.000000

2.000000

0 0 1

1 1

44 2

1 Mn 0.456700 0.000000 0.250000 3.600000 0.500000

1 Mn 0.456700 1.000000 0.250000 3.600000 0.500000

1 Mn 0.543300 0.000000 0.750000 3.600000 0.500000

1 Mn 0.086600 0.500000 0.750000 3.600000 1.000000

1 Mn 0.543300 1.000000 0.750000 3.600000 0.500000

1 Mn 0.913400 0.500000 0.250000 3.600000 1.000000

2 Al 0.500000 0.162500 0.000000 3.600000 0.500000

2 Al 0.000000 0.324000 0.000000 3.600000 0.250000

2 Al 0.000000 0.648000 0.000000 3.600000 0.250000

2 Al 1.000000 0.324000 0.000000 3.600000 0.250000

2 Al 0.500000 0.837500 0.000000 3.600000 0.500000

2 Al 1.000000 0.648000 0.000000 3.600000 0.250000

2 Al 0.000000 0.324000 0.500000 3.600000 0.500000

2 Al 0.500000 0.162500 0.500000 3.600000 1.000000

2 Al 1.000000 0.324000 0.500000 3.600000 0.500000

2 Al 0.000000 0.648000 0.500000 3.600000 0.500000

2 Al 0.500000 0.837500 0.500000 3.600000 1.000000

2 Al 1.000000 0.648000 0.500000 3.600000 0.500000

2 Al 0.000000 0.324000 1.000000 3.600000 0.250000

2 Al 0.500000 0.162500 1.000000 3.600000 0.500000

2 Al 1.000000 0.324000 1.000000 3.600000 0.250000

2 Al 0.000000 0.648000 1.000000 3.600000 0.250000

2 Al 0.500000 0.837500 1.000000 3.600000 0.500000

2 Al 1.000000 0.648000 1.000000 3.600000 0.250000

2 Al 0.140200 0.000000 0.102000 3.600000 0.500000

2 Al 0.640200 0.500000 0.102000 3.600000 1.000000

2 Al 0.140200 1.000000 0.102000 3.600000 0.500000

2 Al 0.859800 0.000000 0.602000 3.600000 0.500000

2 Al 0.359800 0.500000 0.602000 3.600000 1.000000

2 Al 0.859800 1.000000 0.602000 3.600000 0.500000

2 Al 0.140200 0.000000 0.398000 3.600000 0.500000

2 Al 0.640200 0.500000 0.398000 3.600000 1.000000

2 Al 0.140200 1.000000 0.398000 3.600000 0.500000

2 Al 0.859800 0.000000 0.898000 3.600000 0.500000

2 Al 0.359800 0.500000 0.898000 3.600000 1.000000

2 Al 0.859800 1.000000 0.898000 3.600000 0.500000

2 Al 0.283800 0.317000 0.250000 3.600000 1.000000

2 Al 0.783800 0.317000 0.250000 3.600000 1.000000

2 Al 0.783800 0.634000 0.250000 3.600000 1.000000

2 Al 0.283800 0.634000 0.250000 3.600000 1.000000

2 Al 0.216200 0.317000 0.750000 3.600000 1.000000

2 Al 0.716200 0.317000 0.750000 3.600000 1.000000

2 Al 0.716200 0.634000 0.750000 3.600000 1.000000

2 Al 0.216200 0.634000 0.750000 3.600000 1.000000

Tabla IX posiciones atómicas de la fase Al6Mn

caso del patrón de difracción [010] (fig.23), las reflexiones 001, l impar no están presentes como era de esperarse. Sin embargo en el patrón de difracción [110] (fig.25) si están, aunque su intensidad es pequeña comparado con el resto de las reflexiones.

En este ejercicio de simulación es de notarse que cualquier cambio que se produzca en una sola de las posiciones atómicas, ya sea del Aluminio o del manganeso cambian drásticamente las características de los patrones de difracción. Por ejemplo, una de las modificaciones que se le hicieron a la celda unitaria fue el quitar dos átomos de manganeso, uno en la posición (0.4567,0.0,0.25) y otro en la posición (0.3271,0.5,0.0) (fig.26). Otra de las simulaciones fue quitar 3 átomos de Mn, los dos anteriores más otro en la posición (0.8271,0.5,0.0) (fig.27). En ambos casos las reflexiones 001, con l impar, presentan la misma intensidad que las demás reflexiones.

Como se ve, la existencia de vacancias en la celda unitaria produce el rompimiento del grupo cristalográfico de la fase original y por lo tanto cambios en los patrones de difracción. Sin embargo, no es la única forma en que estos cambios se pueden producir. Efectos de doble difracción también los originan. De este modo, la aparición de estas reflexiones prohibidas quizá se debe a que, como una capa atómica de la red de la fase AlMn es bastante gruesa y compleja, existe más de un tipo de capa atómica en la red. También podría ser un resultado de la existencia de superestructuras en esta fase.

Otro efecto estructural que puede originar la presencia de reflexiones prohibidas en los patrones de difracción es el tamaño de grano. Ha sido demostrado que a medida que el tamaño de los granos cristalinos disminuye, el grupo cristalográfico cambia y la transformada de Fourier presenta estas reflexiones⁽³⁹⁾. En el caso de las películas delgadas, analizadas en este trabajo de tesis, este efecto también está presente. La figura 28 muestra las imágenes de campo oscuro obtenidas con diferentes puntos del patrón de difracción y las cuales demuestran que la fase está constituida de varios granos, que en conjunto forman una estructura tipo mosaico. Las figuras 29 y 30 presentan las imágenes de alta resolución de los granos mostrados en la figura

28. En éstas se observa que los granos cristalinos se encuentran inmersos en una matriz amorfa y que su tamaño es nanométrico.

La figura 28 presenta el caso de la fase Al₆Mn obtenida a 260 C, pero el mismo efecto, en donde la fase se encuentra constituida por varios granos, se observó en el caso de la fase obtenida a 440 C (fig.31).

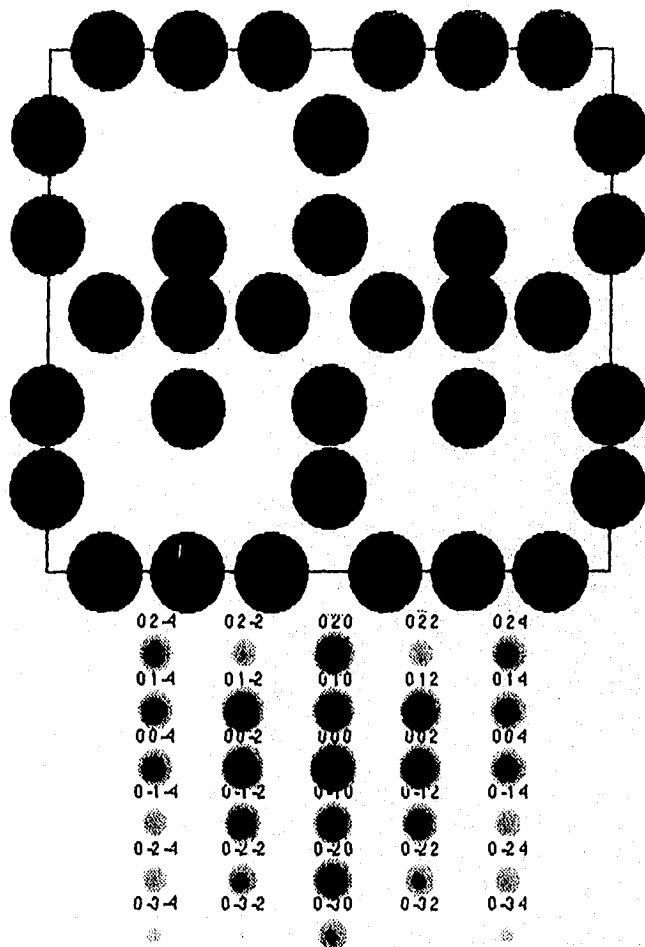


Figura 22 Simulación de imágenes del arreglo atómico de la fase Al₆Mn en la dirección [100], junto con su patrón de difracción.

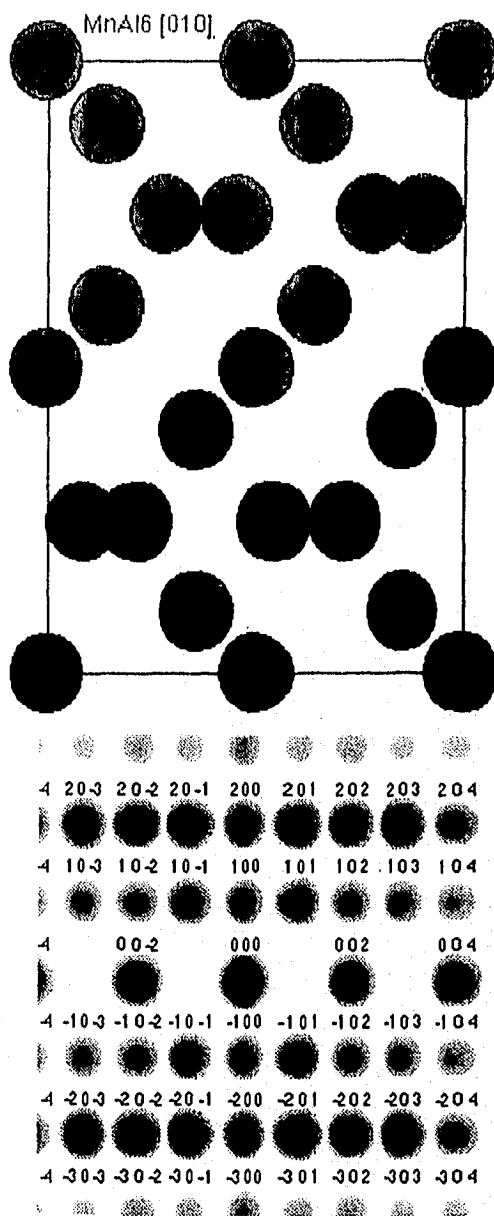


Figura 23 Simulación de imágenes del arreglo atómico de la fase Al6Mn en la dirección [010], junto con su patrón de difracción.

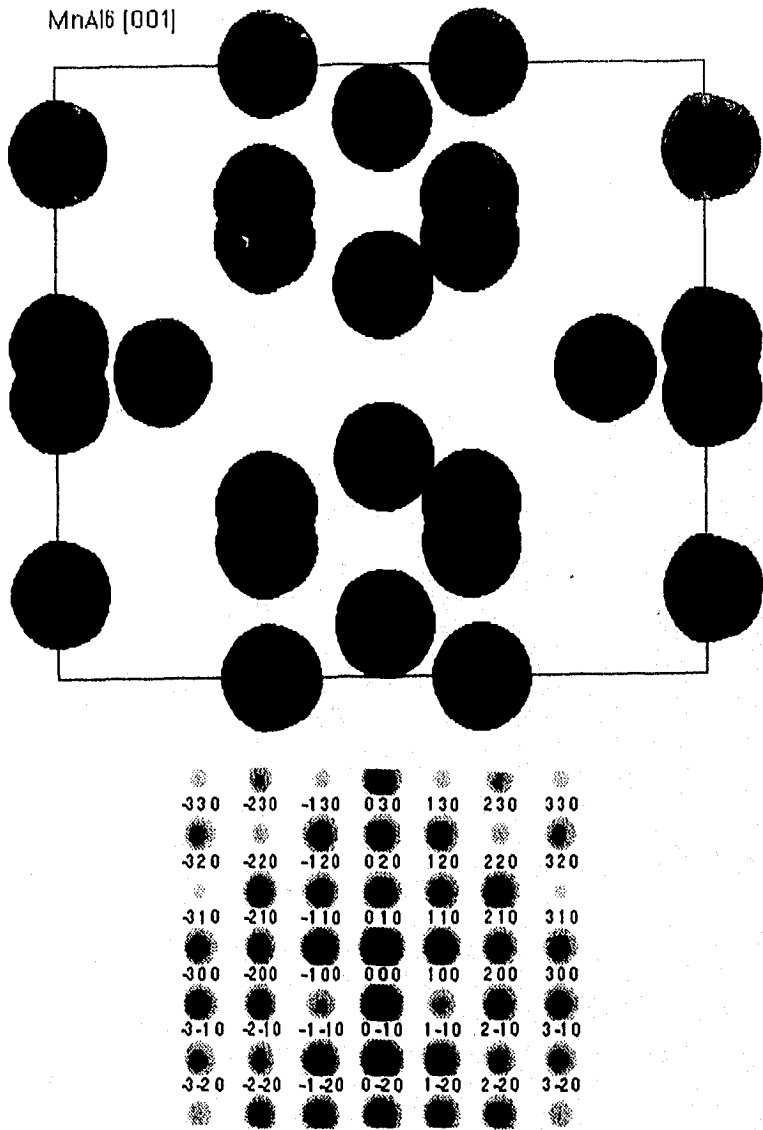


Figura 24 Simulación de imágenes del arreglo atómico de la fase Al₆Mn en la dirección [001], junto con su patrón de difracción.

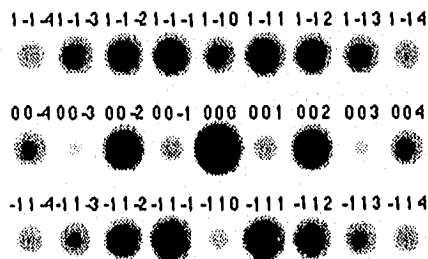
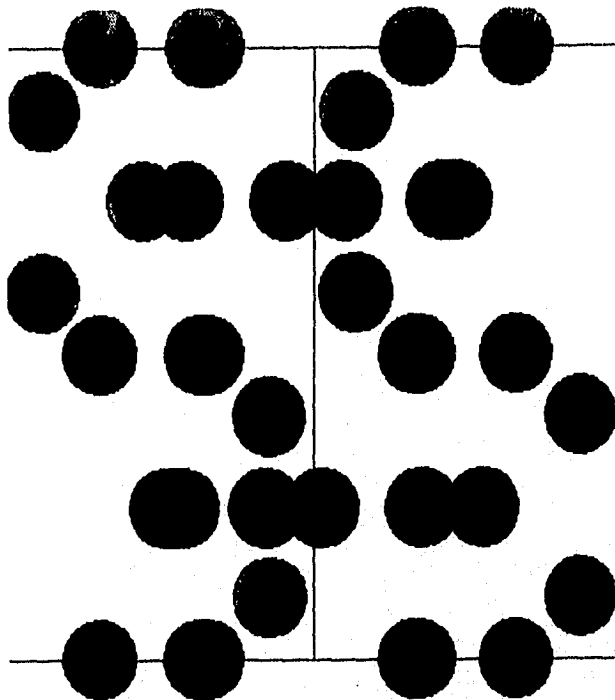


Figura 25 Simulación de imágenes del arreglo atómico de la fase Al_6Mn en la dirección $[110]$, junto con su patrón de difracción.

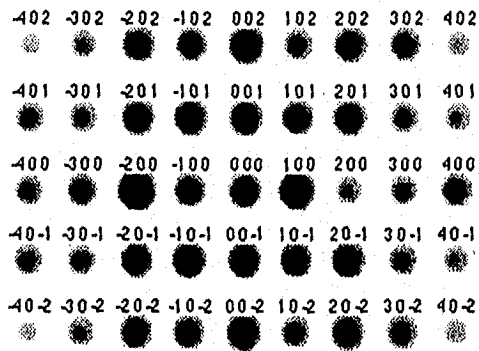
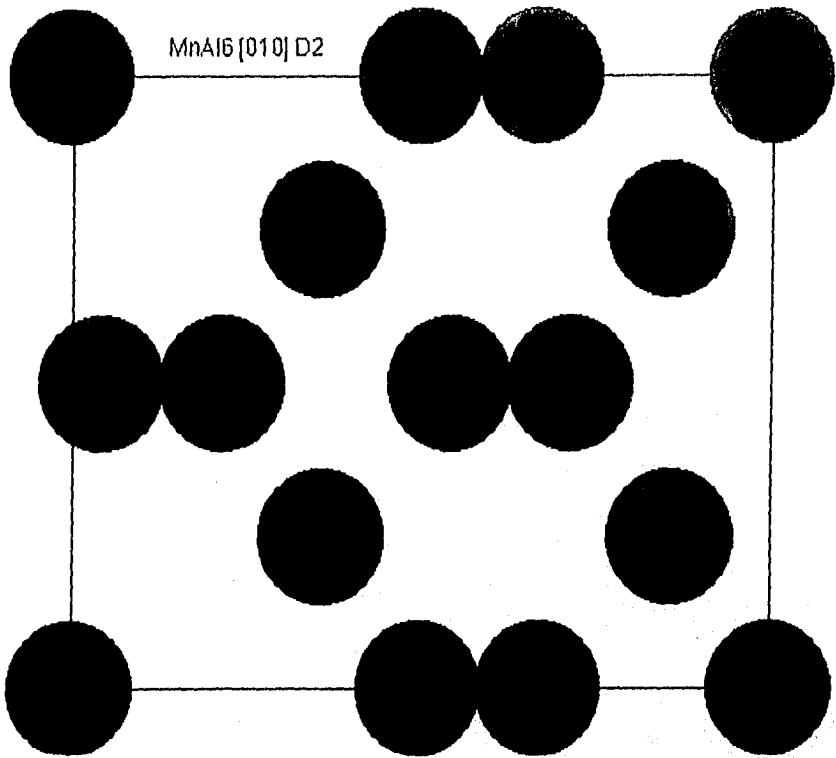


Figura 26 Simulación de imágenes del arreglo atómico de la fase Al6Mn en la dirección [010] al quitar dos átomos de manganeso. También se muestra su patrón de difracción.

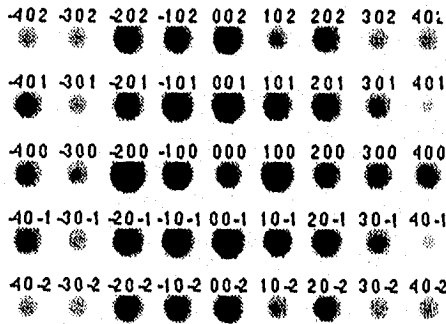
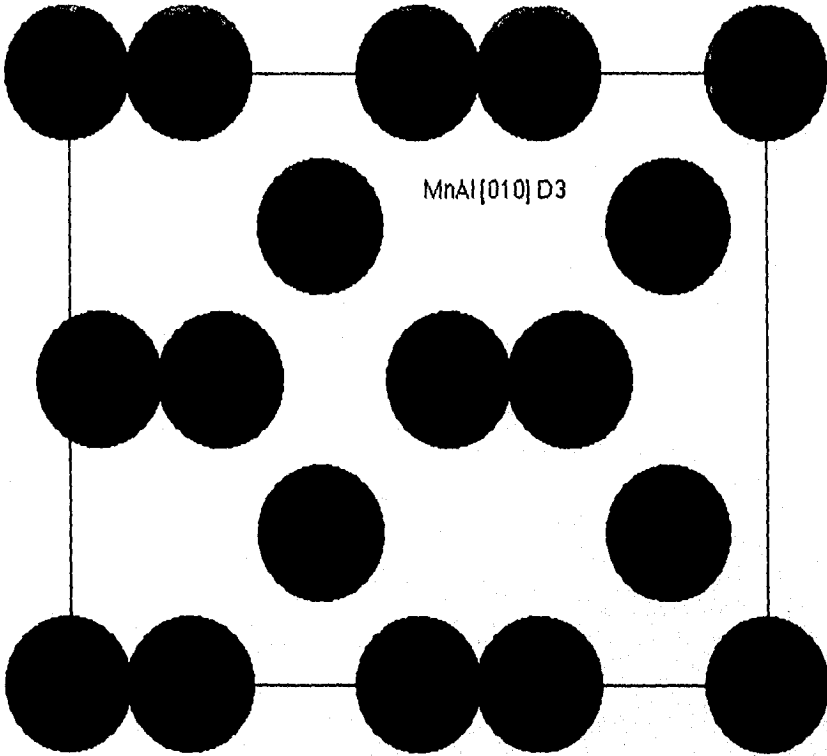


Figura 27 Simulación de imágenes del arreglo atómico de la fase Al_6Mn en la dirección [010] al quitar tres átomos de manganeso. También se muestra su patrón de difracción.

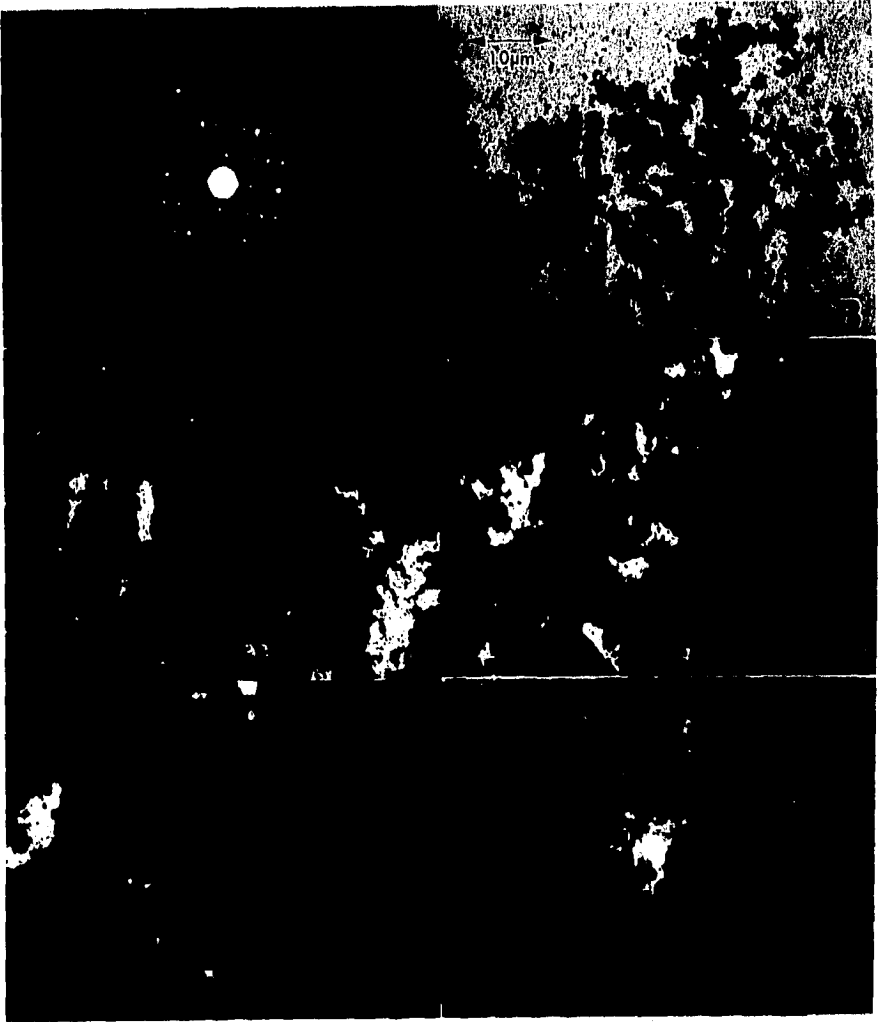


Figura 28 Serie de campos oscuros de diferentes puntos difractados de la fase Al_6Mn , mostrando varios granos.

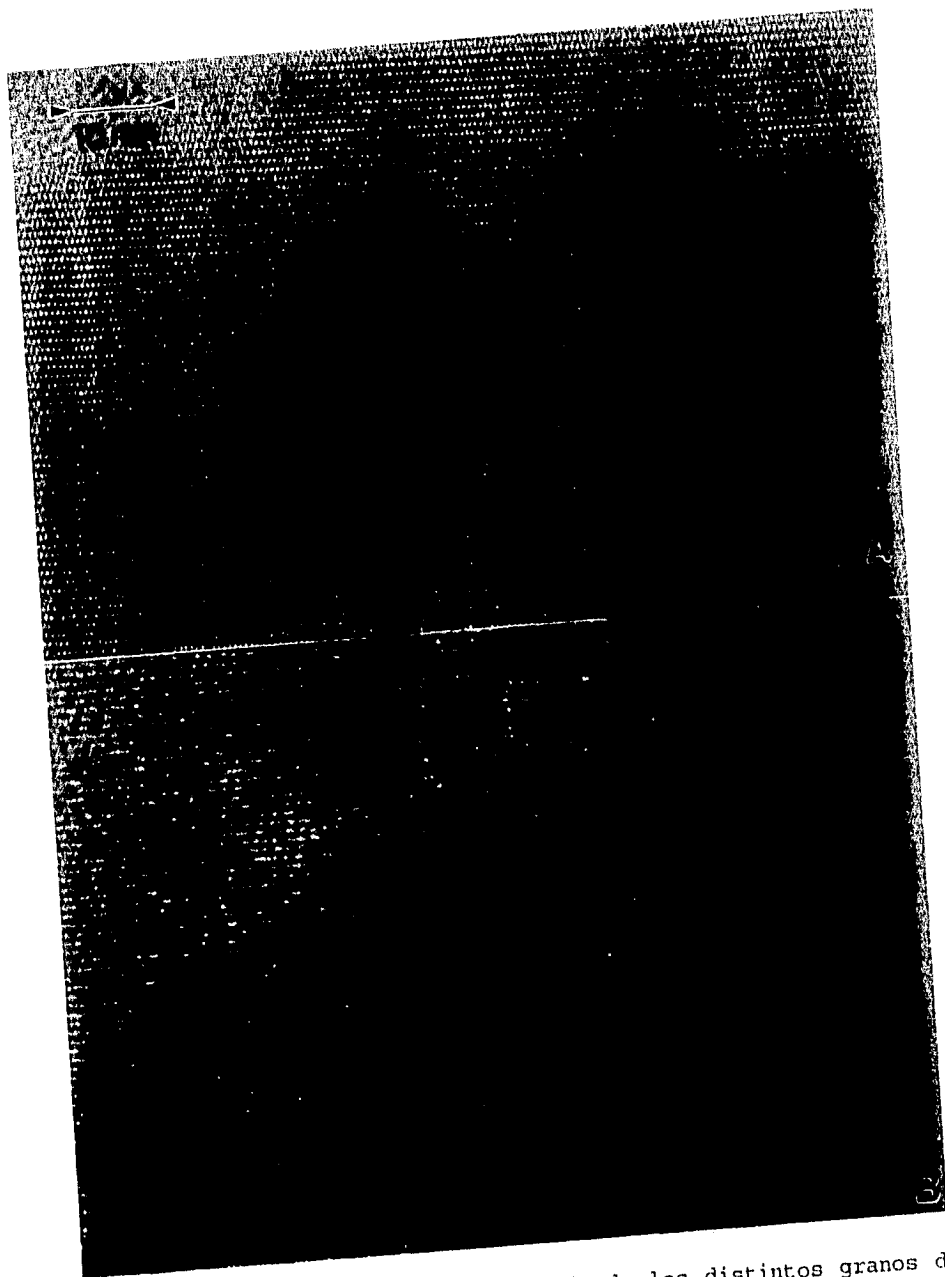


Figura 29 Imágenes de alta resolución de los distintos granos de la figura 28.

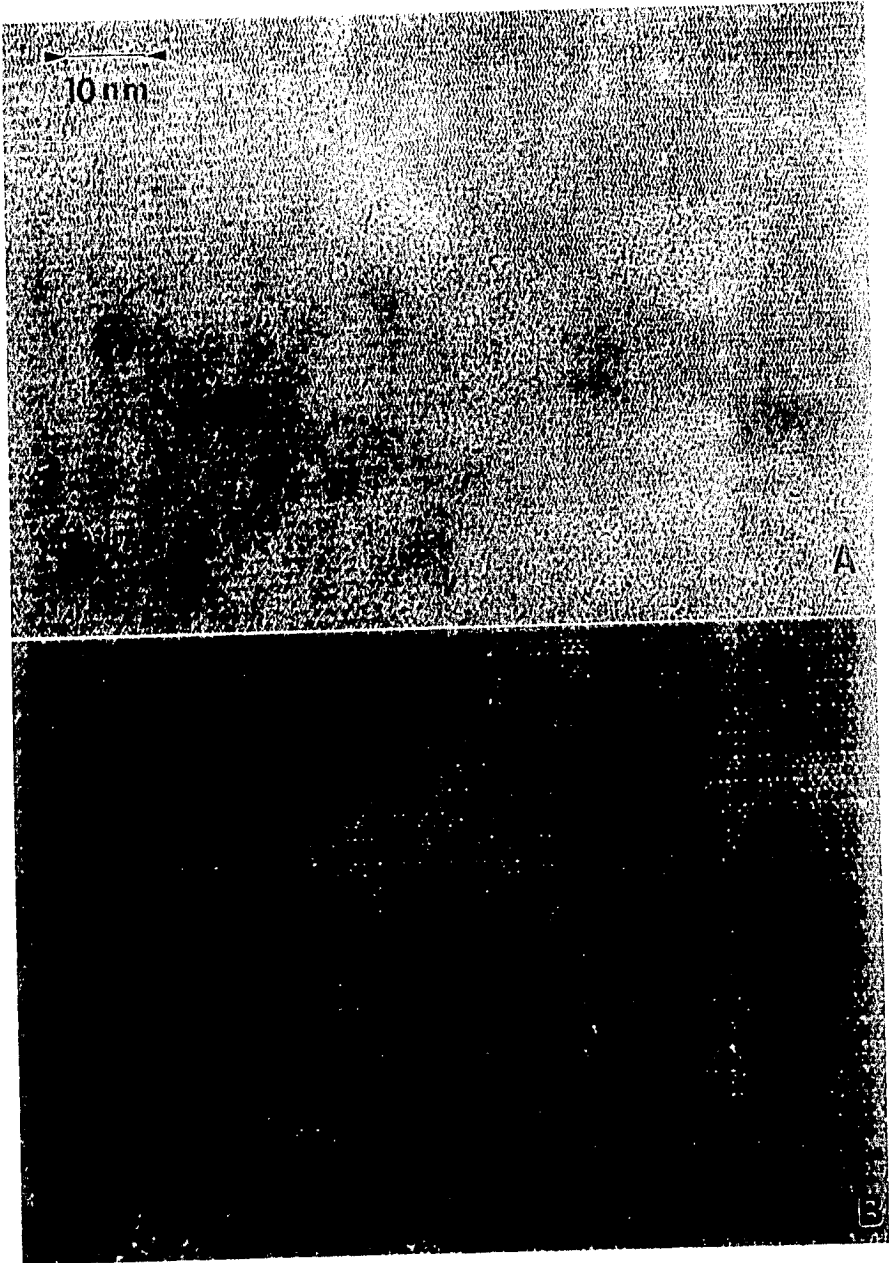


Figura 30 Imágenes de alta resolución de los distintos granos de la figura 28.



Figura 31 Serie de campos oscuros tomados de diferentes puntos difractados de mostrando la diferente orientación de los granos.

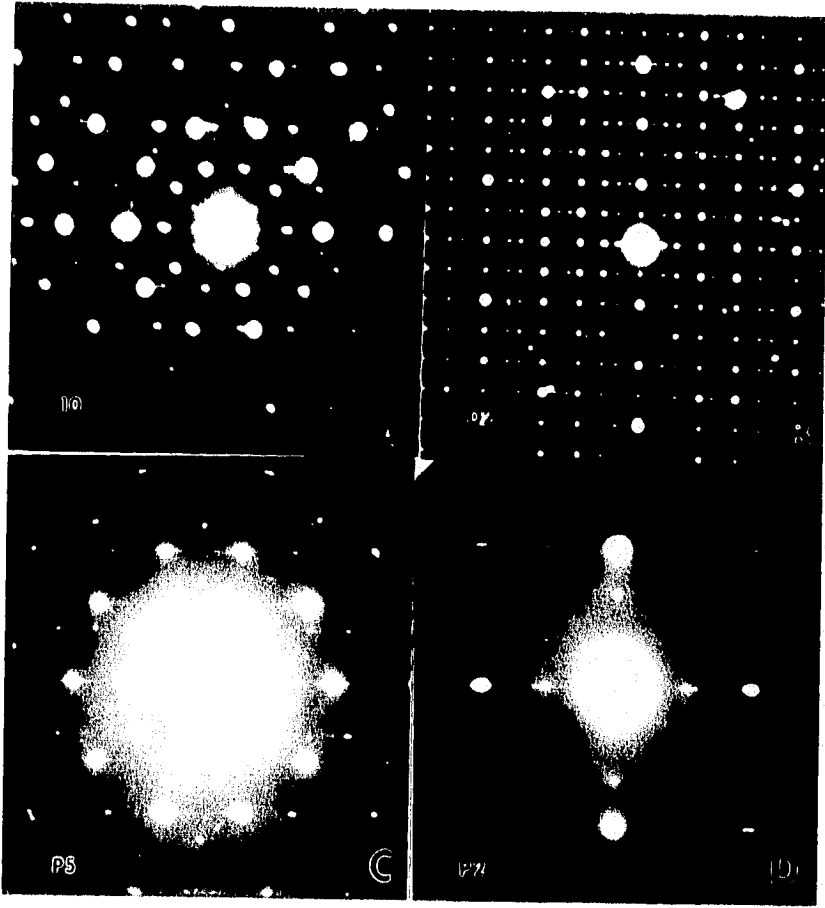


Figura 32 Patrones de difracción de la fase cuasicristalina decagonal.

III.2.3 Fases cuasicristalinas

Es importante notar que las fases cuasicristalinas siempre se observaron a muy altas temperaturas (>700 °C). La fase cuasicristalina identificada corresponde a la fase cuasicristalina decagonal (fig.32). También se observaron algunas fases aproximantes cuasicristalinas, como se verá más adelante, y no obtuvimos ningún indicio de la fase cuasicristalina icosaedra.

III.2.4 Maclas

Durante el calentamiento se observaron fases a diferentes temperaturas, las cuales presentan una alta densidad de defectos en cada una de ellas. Aparte de la estructura tipo mosaico observada en la mayoría de las fases desarrolladas durante el proceso de calentamiento en las películas delgadas, otro contraste característico que fue observado es el de maclas. La figura 33 muestra este caso y la fig.34 presenta un acercamiento de las maclas observadas en campo oscuro. Las maclas juegan un papel importante en las transformaciones de fase⁽⁴⁰⁾ y no es de extrañarse que éstas estén presentes. La fig.35 presenta las imágenes de alta resolución de estas maclas.

En algunos casos las maclas siguen un arreglo tal que se produce un patrón decagonal. Este patrón es muy parecido al presentado por las fases cuasicristalinas y de ahí la hipótesis de que las fases cuasicristalinas no eran más que arreglos de maclas⁽⁴¹⁾. Sin embargo, las imágenes de campo oscuro de estos arreglos y de las fases cuasicristalinas son completamente diferentes. En el caso de las maclas los campos oscuros presentan diferentes regiones de la muestra que corresponden a las maclas del arreglo. En el caso de las fases cuasicristalinas (fig.36) las imágenes corresponden a las mismas zonas, demostrando que los patrones de difracción cuasicristalinos son producto de un solo arreglo cristalino, el cuasicristalino.

III.2.5 El fenómeno de los canales

Durante el calentamiento de las películas delgadas aparece un fenómeno de formación y cierre de canales. Esta formación de canales ocurre a una temperatura de 550 °C en la película cuya composición por RBS es de $Al_{72}Mn_{10}O_{18}$ y empieza a cerrarse a una temperatura de 600 °C (fig.37). Estos canales surgen por toda la película avanzando en tal forma que van sustituyendo a la fase anterior. Se grabó un video tape cuando este fenómeno se estaba desarrollando y las figuras 38 y 39 muestran la secuencia temporal de éste, es decir, son la secuencia temporal del fenómeno. De momento, cuando aparecieron los canales pensamos que la película se partiría en varios pedazos, pero cuando dos canales se iban a cruzar éstos se "rechazaban"; es decir, paraban su movimiento y preferían cambiar de dirección antes de cruzarse (fig.40). Como veremos más adelante la formación de los canales se da como una consecuencia de la transición de fase que se está llevando a cabo en ese momento.

Este fenómeno de "rechazo" es muy similar al observado cuando dos partículas de la misma carga se encuentran muy cerca entre sí y sienten una repulsión. Mientras, que en este fenómeno cuando un canal encuentra a otro ya desarrollado, éste detiene su movimiento, cambia su dirección y corre de nuevo (fig.40). Sin embargo este fenómeno no es producido por un efecto de cargas ya que un efecto de tal tipo daría origen a contrastes muy característicos en el microscopio electrónico. Los cuales para su observación se requiere de técnicas especiales ya que las cargas de la muestra interaccionarían con la carga de los electrones que forman el haz electrónico⁽⁴²⁾. Este tipo de interacción no fue observado en este caso.

Las figuras 38 y 41 muestran la nucleación y crecimiento de los canales, mientras que en la figura 39 se observa que cuando dos canales recién nucleados van a tocarse, forman un gran canal sin movimiento (indicado por las flechas). Los dos extremos de los canales muestran un diferente comportamiento: que en el lugar donde el canal ha sido nucleado está fijo, mientras que el otro está en movimiento. Algunas veces el contraste de la franja no es

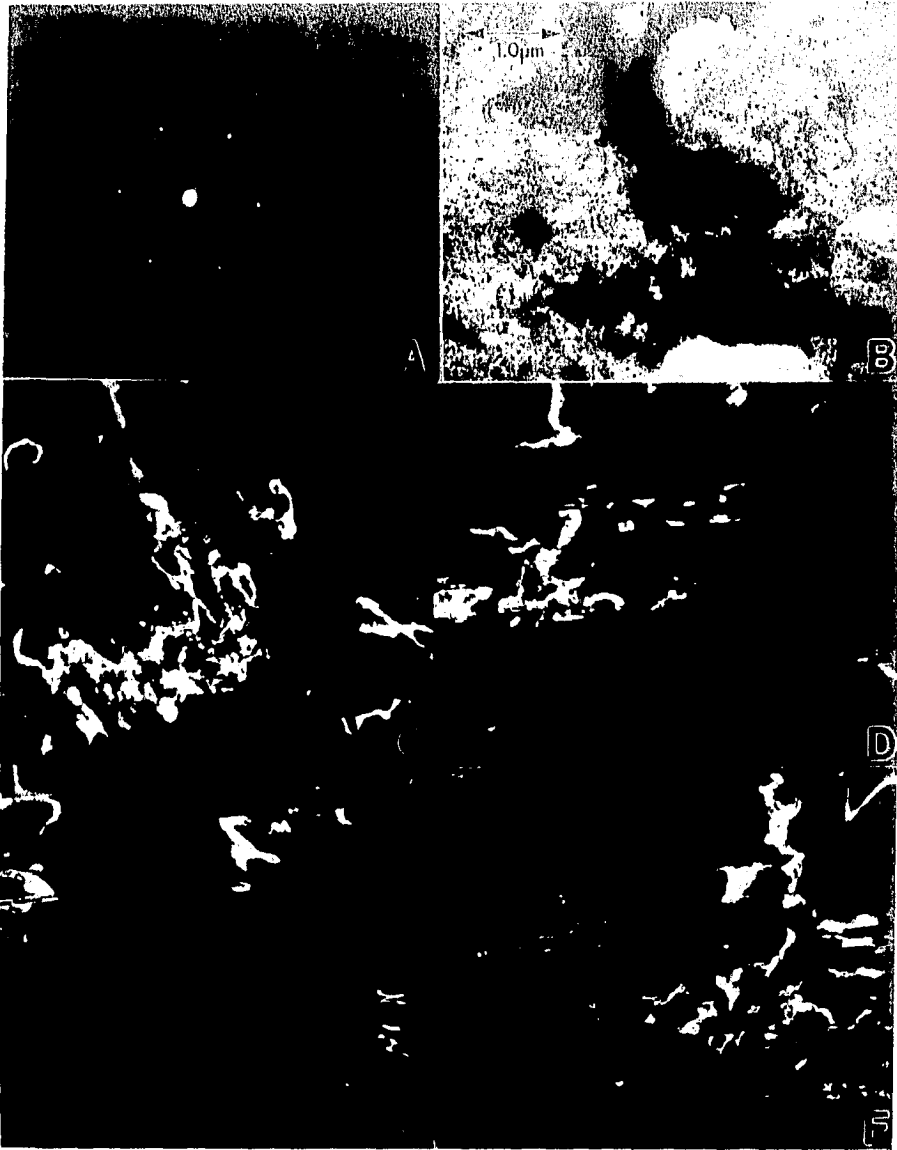


Figura 33 Serie de campos oscuros de diferentes puntos difractados, observese el maclado.



Figura 34 Maclas en imágenes de campo oscuro a una mayor amplificación.

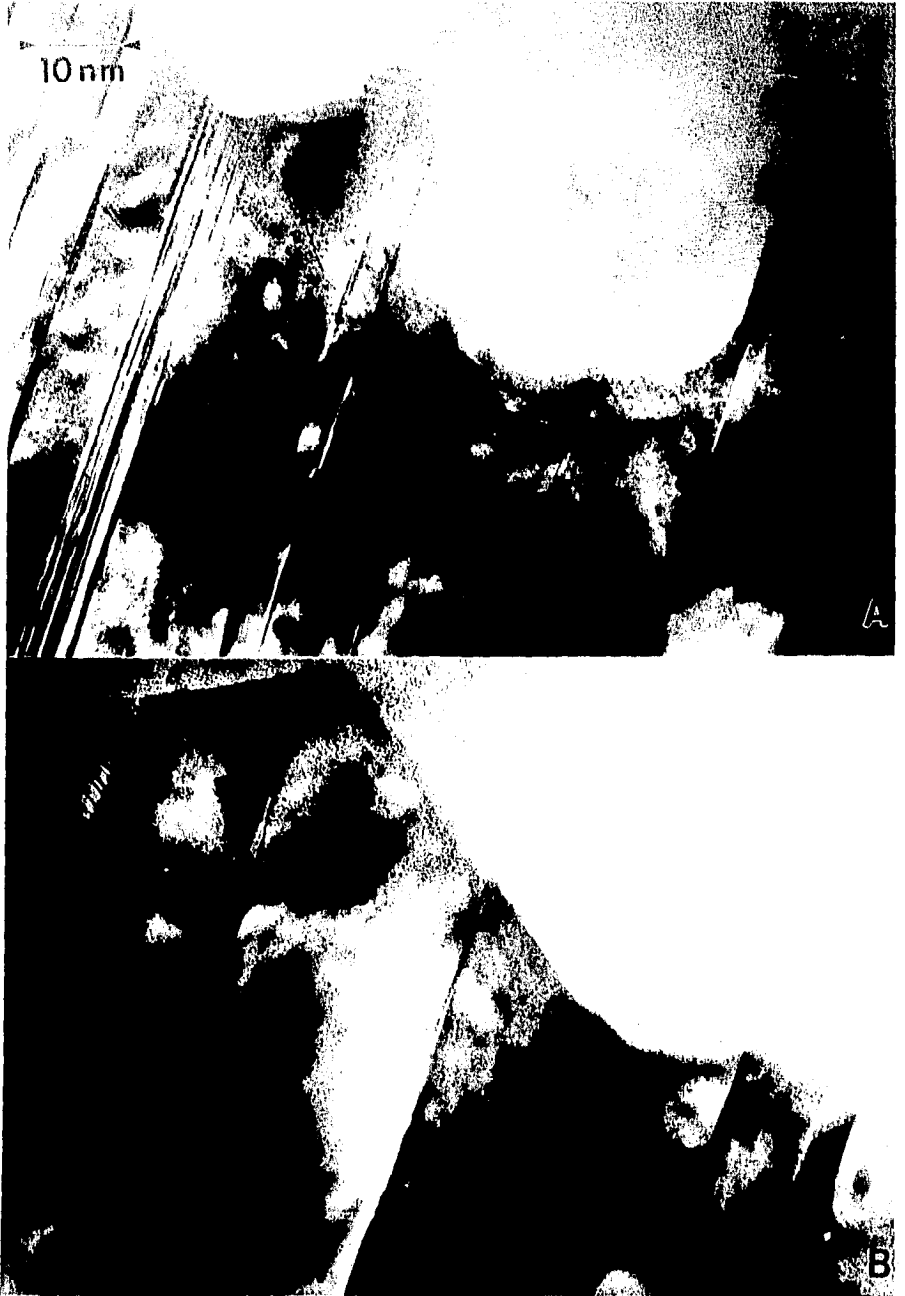


Figura 35 Imágenes de alta resolución de las maclas.

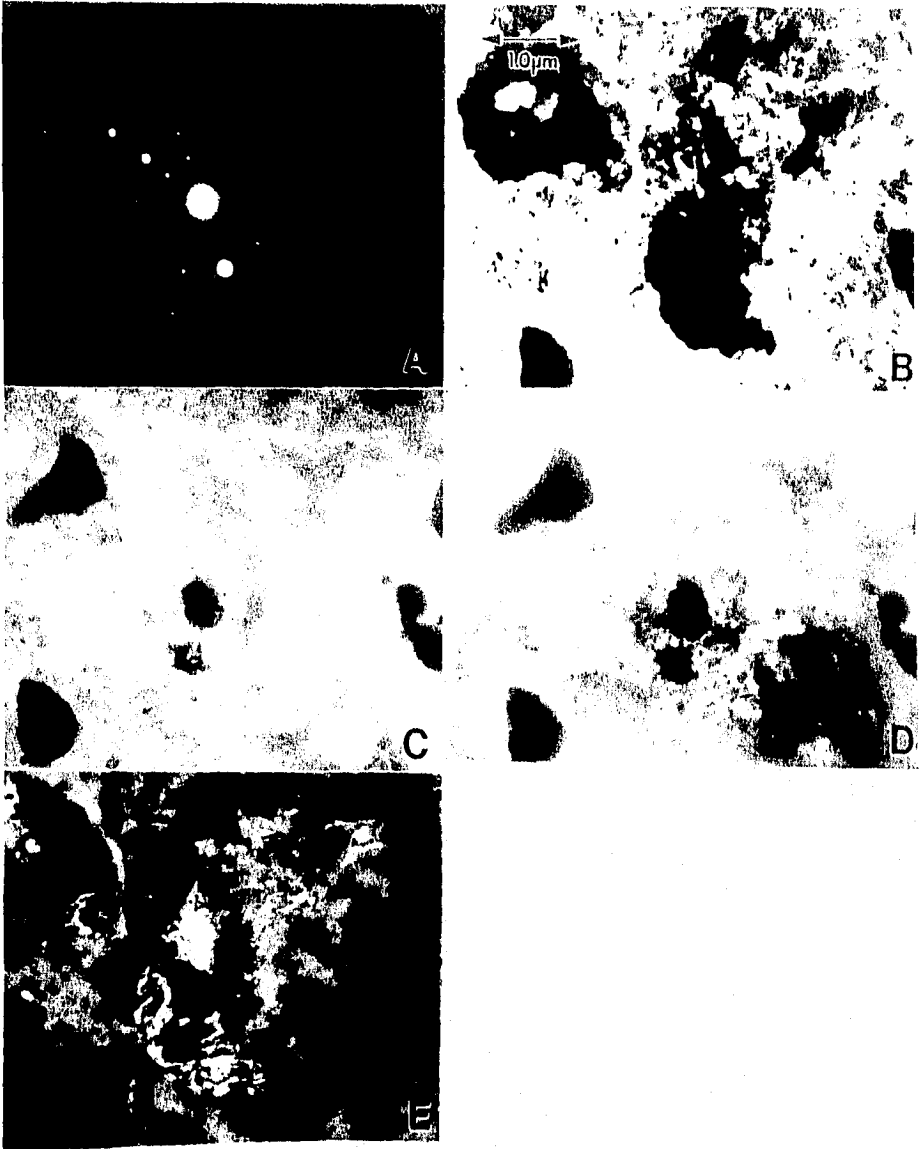


Figura 36 En A) Se tiene un patrón de difracción cuasicristalino de la región en B) y se puede ver que al hacer campos oscuros con distinto puntos de difracción como en C), D) y E), la imagen no cambia.

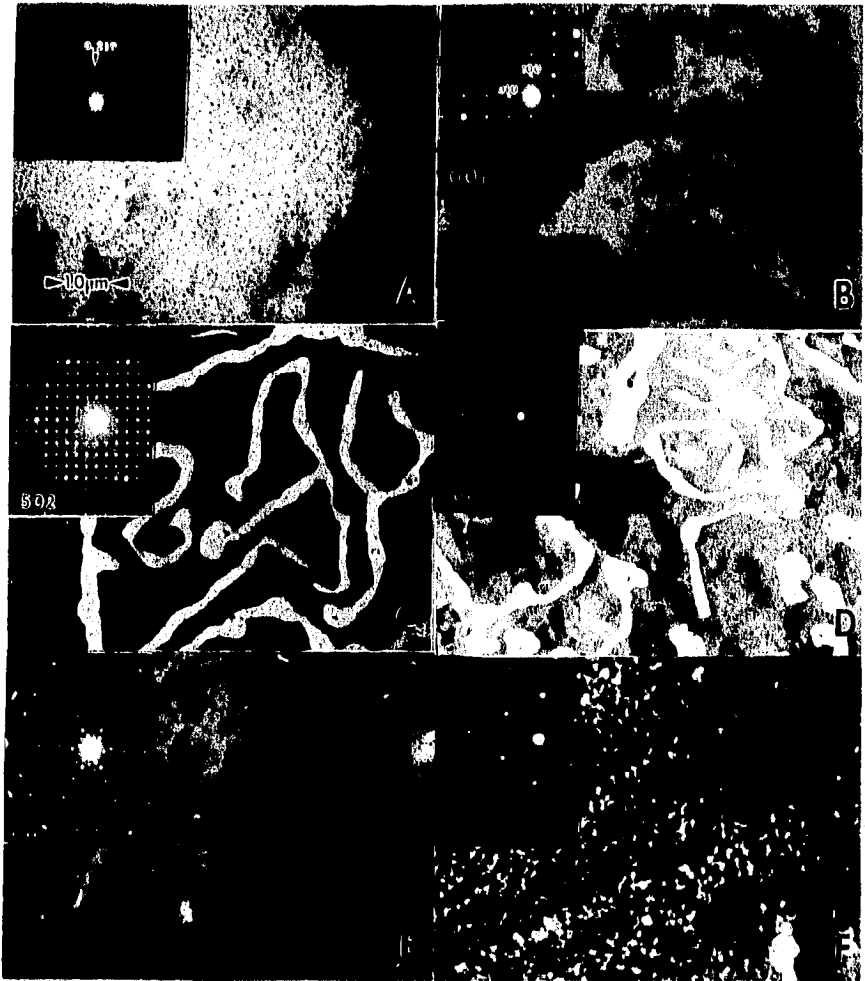


Figura 37 Secuencia de los cambios de la muestra 4 C/N desde A) T=Temp.Ambiente, B) 380°C, C) 550°C, D) 600°C, E) 620°C y F) 700°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Los canales surgen en C) y se cierran en D). Referencia (7).

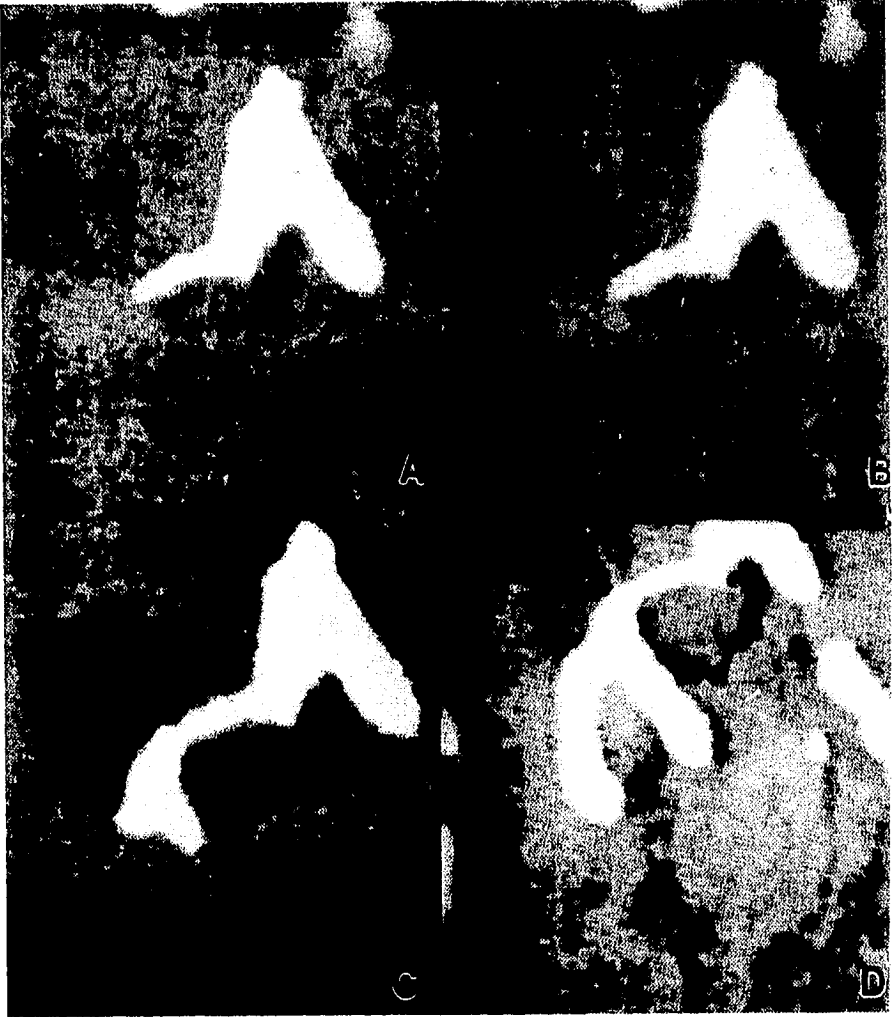


Figura 38 Secuencia tomada del video al momento en que surgen los canales, nótese como va creciendo el canal desde A) hasta C) para dividirse más tarde en D).



Figura 39 Otra secuencia tomada del video al momento en que los canales empiezan a "tapizar" la película en A) hasta C) hasta que la película en D) se encuentra completamente llena de canales.



Figura 40 Secuencia de la creación de canales observada en la muestra 4 C/N a 550 C. El tiempo transcurrido entre [A y C] y [D y F] es de 3 minutos. Obsérvese la franja clara que rodea al canal y que es indicada por las flechas en B.

más clara que la vieja pero más oscura como se muestra en la figura 40 (indicado por las cabezas de flechas).

Después de un tiempo, aproximadamente 4 minutos, el contraste que presenta la película es el mostrado en la figura 40f. Es importante notar que hay una pequeña franja de contraste más claro alrededor de los canales que corre junto con ellos. Esta franja es más fácilmente observada en las figuras 41 y 42 en donde su límite ha sido indicado por las cabezas de las flechas. Esta franja se extiende a lo largo del canal, mientras el contraste pre-existente es cambiado dentro de la franja. La figura 41 muestra la franja que rodea a un canal recién nucleado. La secuencia mostrada en esta figura indica que esta franja aumenta con el tiempo, también muestra la no existencia de la franja en la punta del canal, la cual es la parte del canal que va avanzando. De hecho la franja no es un listón alrededor del canal sino es un área que está creciendo durante el movimiento de los canales. La figura 42a muestra la nucleación de un nuevo canal y hay que notar que el lugar en donde este canal nucleó es una frontera entre el nuevo y el viejo contraste. Inmediatamente el canal corre hacia donde existe el viejo contraste, cambiándolo. La no existencia de la franja en la punta del canal, explica porqué la punta puede tocar la franja de un canal ya formado y después de esto se detiene o cambia la dirección de su movimiento (fig.40). Por lo tanto, estos canales aparecen como el resultado del desarrollo de una nueva fase.

Al alcanzar la temperatura de 600 °C pasaba otro fenómeno aún más interesante: los canales se cerraban dejando a la película como un continuo de nuevo (fig. 43). La fase que se obtuvo en este caso fué AlMn. Es más asombroso seguir el proceso de cierre de los canales. Después de que toda la película exhibe un contraste similar al presentado en la figura 40F y de que la temperatura es lentamente incrementada, los canales empiezan a cerrarse. Este proceso puede ser visto como una película de la aparición de los canales, descrita anteriormente, pero en forma inversa: así como aparecieron los canales, así desaparecieron (fig.43). Nótese como el contraste cambia de nuevo durante este proceso.

Los canales son un vacío completo formado entre dos capas

delgadas amorfas. De hecho hay pequeñas partículas sostenidas sobre estas capas amorfas (fig. 44). El patrón de difracción tomado del área de los canales exhibe solamente una estructura amorfa (fig. 45b), aún cuando estas pequeñas partículas son incluidas en la apertura de área selecta (fig. 45c). Las imágenes de alta resolución tomadas de los canales (fig. 46) claramente muestran las pequeñas partículas cristalinas sostenidas en una capa amorfa. Las imágenes de los microscopios de transmisión y de barrido (fig. 47) revelan la existencia de la capa amorfa cubiertos por los canales.

Las fases que estuvieron presentes cuando los canales aparecen fueron Al_6Mn y $Al_{11}Mn_4$, y durante su aparición una nueva fase crece, la fase Al_3Mn (fig. 48a). A la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, cuando el contraste presente es como el mostrado en la figura 40f, las fases que se encontraron fueron Al_3Mn (fig. 48a), Al_4Mn (fig. 49) y la fase cuasicristalina decagonal (fig. 32). Durante la desaparición de los canales, se detectaron otras fases, las fases $(AlMn)_H$ (fig. 50a) y $(AlMn)_T$ (fig. 50b). Hemos denotado por $(AlMn)_H$ la estructura hexagonal de la fase $AlMn$, cuyos parámetros son $a=0.269\text{ nm}$, y $c=0.438\text{ nm}$, y por $(AlMn)_T$ la estructura tetragonal de la fase $AlMn$, cuyos parámetros son $a=0.394\text{ nm}$ y $c=0.360\text{ nm}$. Cuando la temperatura alcanza los $710\text{ }^\circ\text{C}$, pequeñas partículas negras aparecen (fig. 51). Los parámetros de la celda unitaria encontrados para ellas fueron $a=1.289\text{ nm}$ y $c=1.603\text{ nm}$ sobre una base hexagonal ó $a=0.96\text{ nm}$ y $\beta=89.3^\circ$ sobre una base rómbica, ambas correspondientes a la fase Al_6Mn .

Debemos notar que durante este proceso de calentamiento la fase cuasicristalina decagonal fue observada a altas temperaturas (arriba de $600\text{ }^\circ\text{C}$), en casi todas las películas estudiadas. De hecho, las fases observadas durante el proceso de los canales descrito arriba, las fases Al_3Mn y Al_4Mn , son consideradas ahora como fases racionalmente aproximantes de las fases cuasicristalinas.

El análisis cualitativo de la distribución de Al y Mn en la región de los canales muestra una mayor concentración de Mn que de Aluminio (fig. 52). Por lo tanto, cuando los canales están presentes, la película es más rica en Mn. Este resultado es en

parte producido por alguna evaporación y/o difusión de Al.

El incremento relativo de Mn y disminución de Al es también confirmado por el análisis de difracción electrónica. Este análisis muestra que la fase observada antes de la aparición de los canales fue Al_6Mn y durante el desarrollo de los canales las fases fueron Al_4Mn , Al_3Mn y la fase cuasicristalina decagonal. Esto significa que la composición química de la película delgada ha cambiado de Al_6 a la de Al_4 y a la de Al_3 .

Las figuras 53 y 54 muestran el contraste granular presente, alrededor de los canales con tamaño de grano de aproximadamente de 200 nm. El contraste mostrado nos indica una alta densidad de defectos en algunos de estos granos y que se ejemplifica mejor en la figura 55. La figura 56 muestra algunos de los patrones de difracción observados en los granos cercanos a los canales. Estos patrones de difracción corresponden a la fase Al_4Mn (fig. 57), la cual ha sido clasificada como una fase aproximante de las fases cuasicristalinas. Cabe mencionar que esta fase fue identificada como la fase "N" por José Reyes Gasga en 1986⁽⁵⁾ y después se demostró que correspondía al aproximante cuasicristalino "fase λ "⁽⁴³⁾. Otros granos presentan patrones de difracción de la fase cuasicristalina decagonal.

La observación de canales en la película delgada depende fuertemente de la composición de ésta, ya que se buscó este fenómeno en películas delgadas con distinta composición y en ninguna de ellas apareció. En un caso, las películas con composición $Al_{77}Mn_{19}O_5$, un fenómeno muy cercano a éste, fue observado, sin embargo en lugar de canales se produjeron huecos. En la muestra 3 S/N los "huecos" aparecen al llegar a la temperatura de 660 °C y se cierran a los 700 °C. En este caso las fases que coexistían con los huecos también fueron las fases cuasicristalinas. Por lo tanto, estos huecos presentaron el mismo comportamiento que el de los canales; ellos aparecen a 660 °C y desaparecen a 700 °C. Casi las mismas fases que se encontraron en el caso de los canales, se encontraron aquí.



Figura 41 Secuencia tomada del video cuando se crean los canales en donde se puede observar la franja que corre al lado del canal.

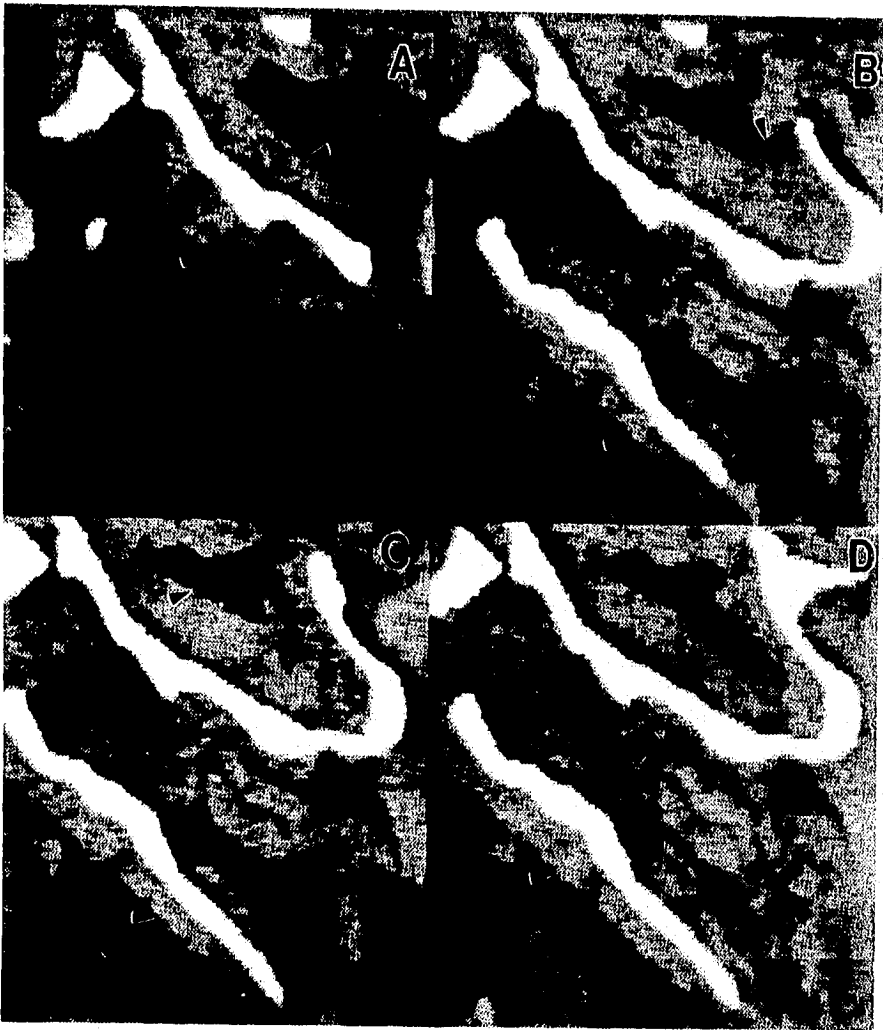


Figura 42 Otra secuencia tomada del video en donde muestra la nucleación de otro canal en donde se distingue el contraste de la vieja fase con la nueva.

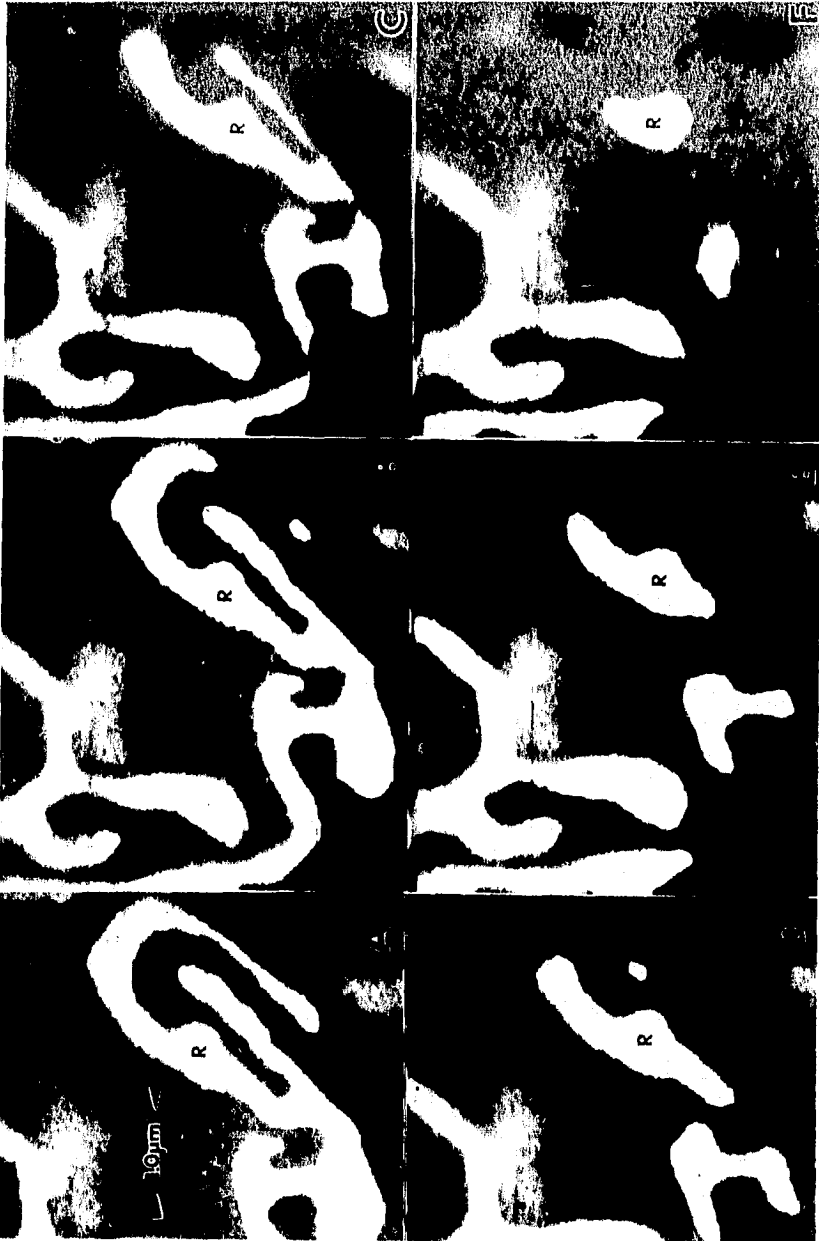


Figura 43 Nos muestra el cierre de los canales en la muestra 4 C/N a 600 C. El tiempo transcurrido entre A y F fue de 5 minutos. R representa un punto de referencia.



Figura 44 Pequeñas partículas sobre la capa amorfa que cubre al vacío entre canales.

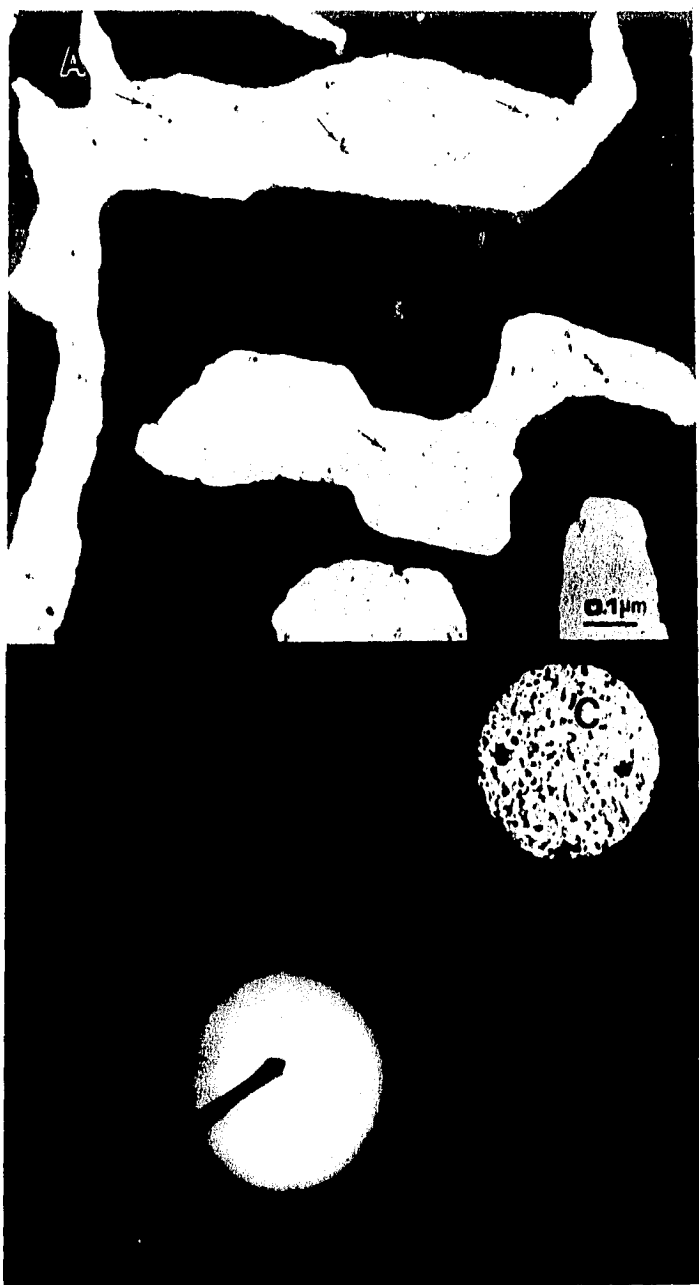


Figura 45 a) Imagen mostrando partículas pequeñas dentro de los canales, b) patrón de difracción dentro de los canales, c) Imagen del área del canal cuyo patrón se muestra en b).



Figura 46 Imágenes de alta resolución de las partículas pequeñas observadas dentro de los canales.



Figura 47 Imágenes de los canales en a) transmisión y en b) de barrido. Nótese que existe una capa amorfa en los canales.

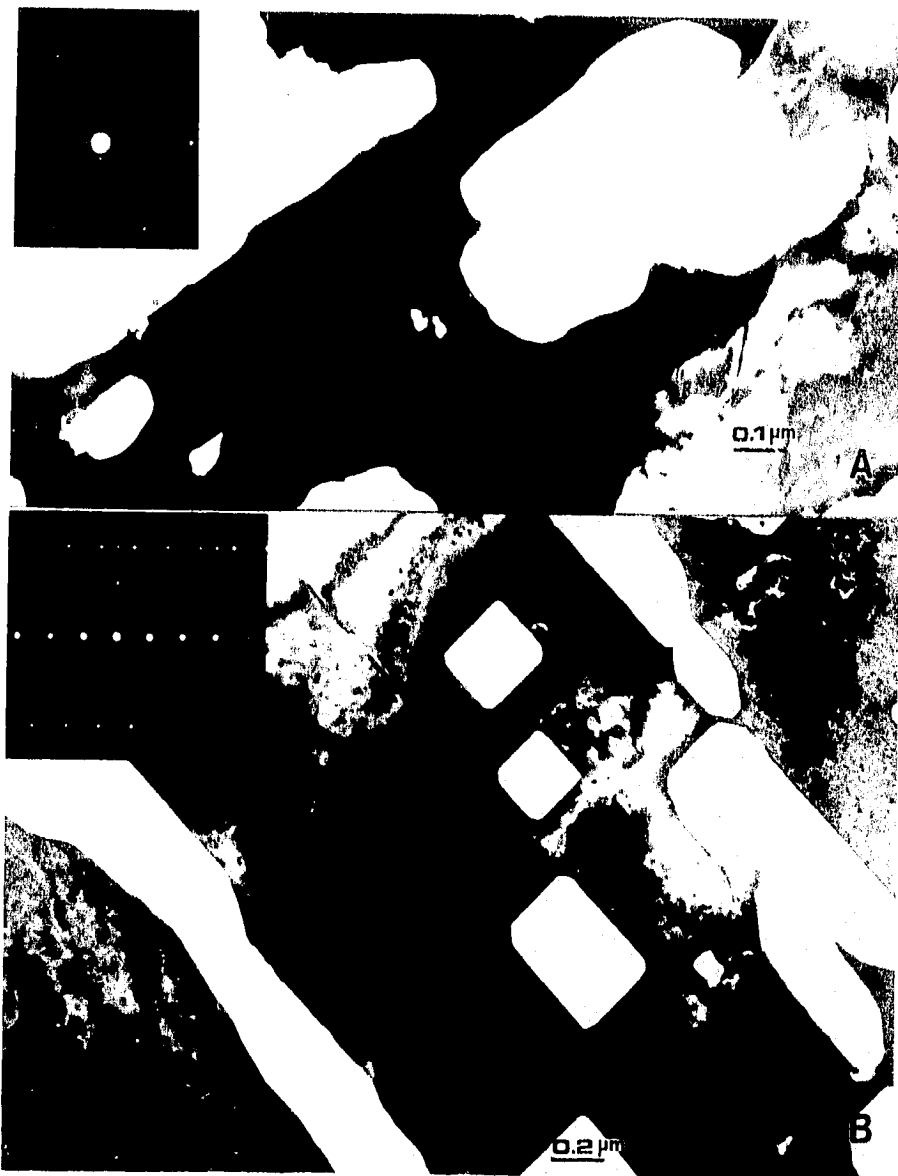


Figura 48 Contraste exhibido por la fase a) Al_3Mn y en b) por la fase Al_4Mn .

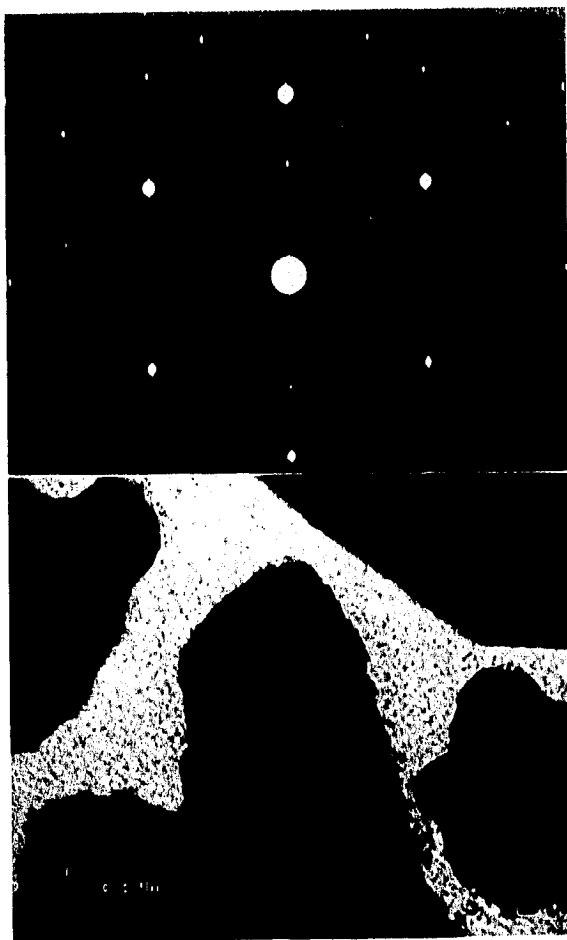


Figura 49 a) Patrón de difracción de la fase Al_4Mn y en b) el contraste mostrado por dicha fase.



Figura 50 Contraste exhibido por a) la fase $(AlMn)_n$ y b) contraste de la fase $(AlMn)_r$.



Figura 51 Pequeñas partículas de la fase Al_6Mn y en el recuadro su patrón de difracción.

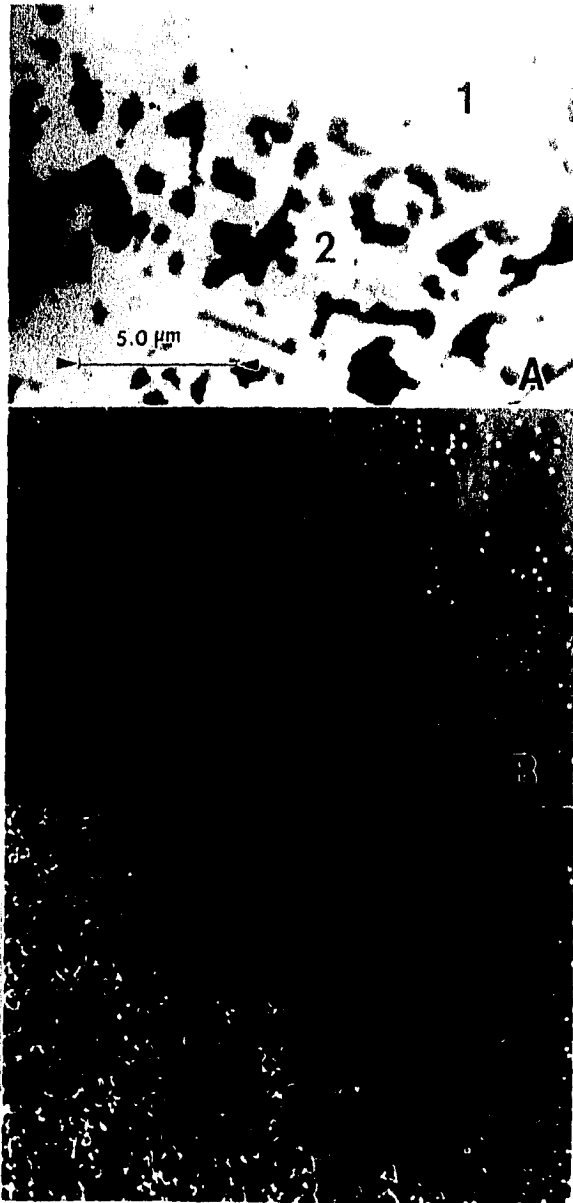


Figura 52 Mapeo químico por rayos X en la frontera entre la zona cristalina (1) y la zona del canal (2). a) Imagen de SEM, b) mapeo químico del Aluminio, c) mapeo químico del Mn.



Figura 53 Nos muestra en contraste granular alrededor de los canales.



Figura 54 Contraste granular alrededor de los canales en donde el grano en C) corresponde a la fase Al_4Mn .

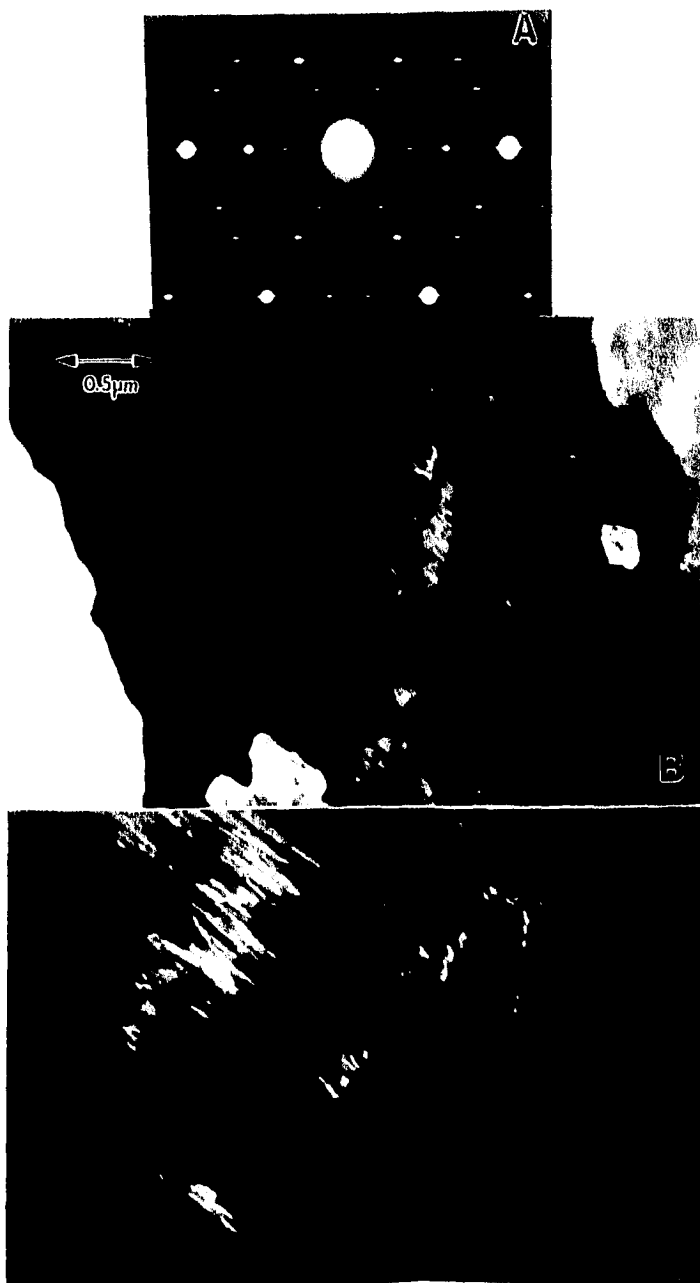


Figura 55 Nos muestra el contraste exhibido en los alrededores del canal en donde se aprecian algunos defectos, en a) se muestra el patrón de difracción de la fase Al₄Mn.

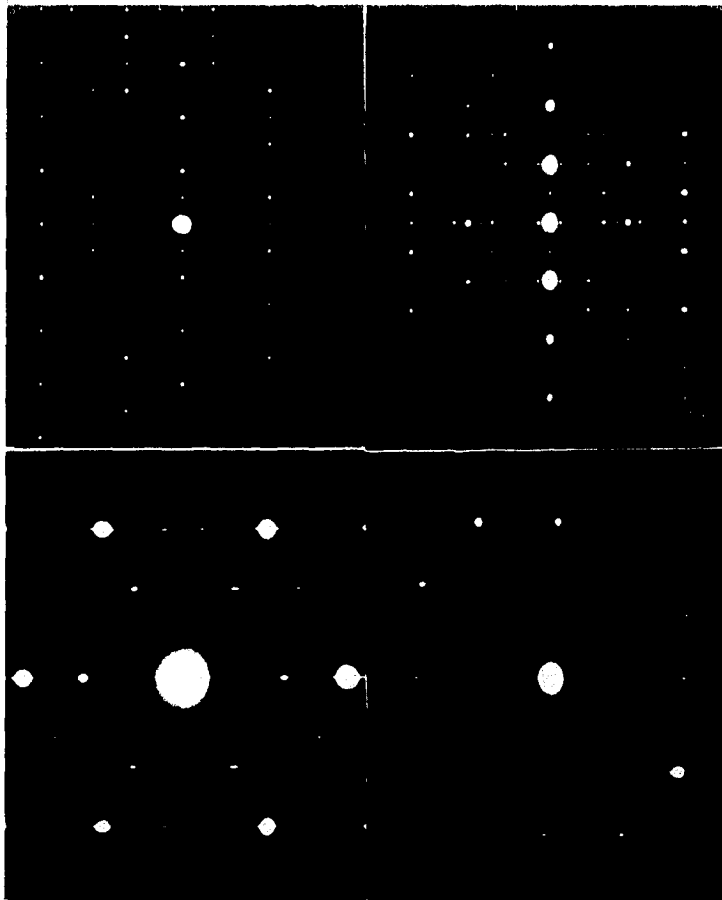


Figura 56 Patrones de difracción de los granos más cercanos a los canales y que corresponden a la fase Al₄Mn.

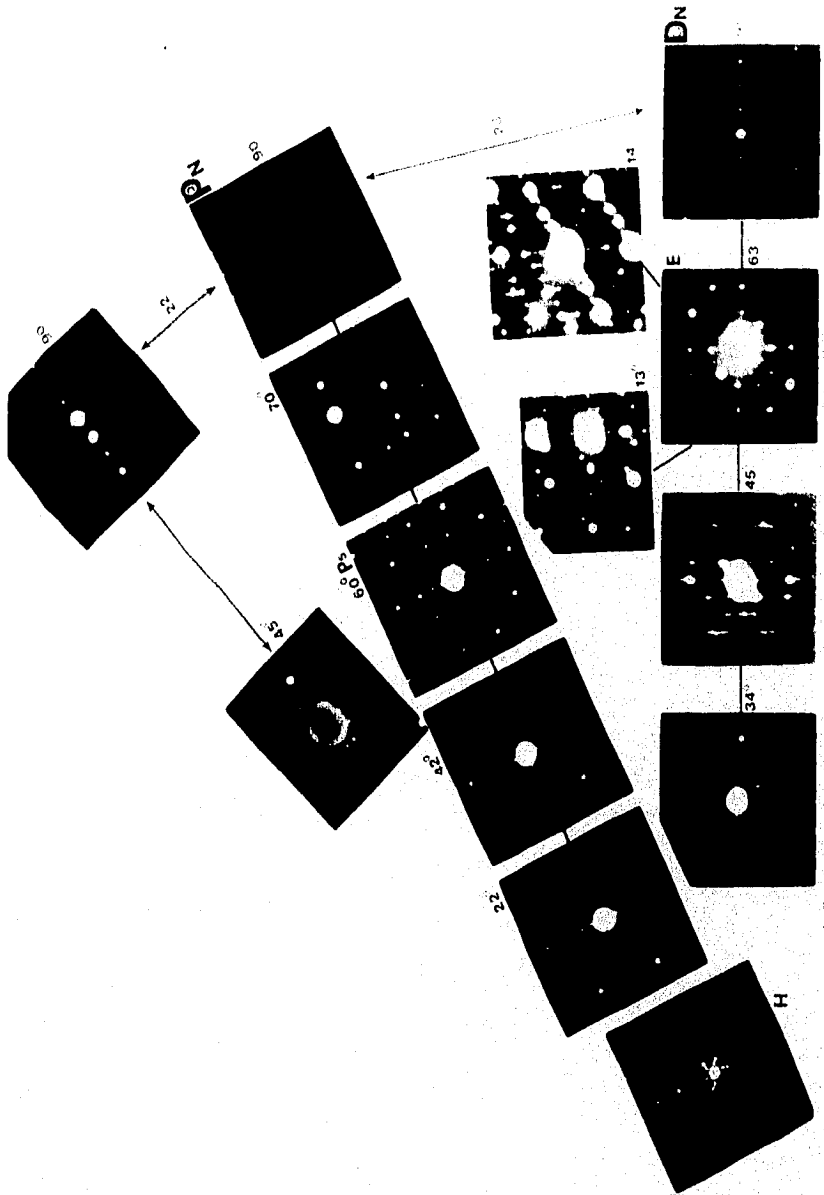


Figura 57 Proyección estereográfica de la fase Al₄Mn

CAPITULO IV

DISCUSION

La caracterización de las fases, estructuras y defectos durante una transición de fase en películas delgadas, como lo demuestran los resultados, es bastante compleja. Pero con la ayuda de los trabajos anteriores en este tema, la caracterización se hace más fácil. De este modo, los primeros resultados que obtuvimos en este campo se presentaron en los trabajos de Reyes Gasga y colaboradores,⁽⁶⁾ dando origen a mi trabajo de tesis de licenciatura⁽⁷⁾. A su vez los resultados ahí presentados sirvieron de base para el trabajo de tesis de licenciatura de A. Pita Larrañaga⁽⁸⁾. Ahora los resultados presentados en este trabajo de tesis son la continuación de los trabajos anteriores y cada vez la caracterización de las películas delgadas del sistema Al-Mn se facilita más.

A continuación analizaremos los resultados presentados en el capítulo anterior y es seguro que este análisis servirá de base a los futuros trabajos no sólo del sistema Al-Mn sino de todos aquellos que tengan como objetivo la nucleación, crecimiento y caracterización de fases en películas delgadas.

IV.1 Composición química

El resultado de la concentración del análisis, hecho por RBS de las aleaciones que obtuvimos es un promedio de las fases y no nos permite conocer las fases que co-existen en éstas, sino sólo los elementos. Por lo que, el análisis por rayos x es el más apropiado, puesto que nos permite conocer las fases que se encuentran presentes de una manera rápida.

Sin embargo, el análisis químico por RBS para el caso de las películas delgadas, es más representativo ya que éstas son más

homogéneas que las aleaciones. Aunque durante todo el proceso posterior al calentamiento, las fases que se observaron por microscopia electrónica fueron solamente del sistema Al-Mn y no se observó ningún óxido de las fases o de los elementos aluminio y manganeso. Por lo que nos hace pensar que probablemente el óxido se encuentre de manera amorfa dentro de la matriz de Al-Mn.

IV.2 La película "amorfa"

Debido al hecho de que bajo condiciones de equilibrio, muchos pares de elementos metálicos no se disuelven apreciablemente uno en otro, se limita severamente la oportunidad de estudiar las propiedades físicas de las soluciones sólidas formadas por un metal con varios otros elementos. El método para la preparación de soluciones sólidas metaestables es el de condensación de vapor sobre un sustrato, el cual está lo suficientemente frío como para eliminar apreciablemente la movilidad atómica y absorber el calor de la condensación sin un aumento apreciable en la temperatura.

La técnica usada en nuestro experimento, es decir, el mantener la temperatura del sustrato a temperatura de nitrógeno líquido, es una de las técnicas más comunes para producir películas delgadas con estructura "amorfa". Pero al producir éstas, obtuvimos películas con nanoestructura, es decir, películas con granos cristalinos del orden de nanómetros dentro de una matriz amorfa del sistema Al-Mn, y por eso, que mencionemos la palabra amorfa entre comillas. Sin embargo, la película obtenida a temperatura ambiente (S/N) presenta partículas tres veces mayores que las obtenidas en el caso de las muestras C/N. Por lo que para obtener películas realmente amorfas, se tiene que utilizar una técnica que nos permita tener velocidades de enfriamiento mayores para tener temperaturas menores al momento del depósito que las obtenidas con esta técnica.

Debemos mencionar que, a pesar de que las películas S/N muestran partículas mayores que la que presenta las películas C/N, las estructuras que se desarrollan durante el calentamiento de estas dos clases de películas producidas son idénticas. Un factor

que sí hemos notado, con una gran influencia en el desarrollo de las estructuras observadas, es el espesor de las películas: las películas deben de presentar un espesor mayor a 50 nm para observar las fases que se reportan en el presente trabajo, en otro caso, sólo se obtienen partículas pequeñas.

IV.3 El diagrama de fase del sistema Al-Mn en el caso de las películas delgadas

Debemos recordar que, el diagrama de fase del sistema Al-Mn ha sido elaborado para muestras volumétricas a presión y temperatura estandar y que aún está incompleto. Goedecke y Koester⁽³⁵⁾ incluyeron dentro del diagrama de fase de Al-Mn las posiciones de las fases estables que se consideraban como metaestables, pero en su investigación olvidaron incluir la composición y temperatura de las fases cuasicristalinas. Sin embargo, Murray et al.⁽³⁸⁾ incluyeron las fases metaestables así como las fases estables en el diagrama de fase Al-Mn en concordancia con Goedecke y Koester⁽³⁵⁾, pero incluyeron por primera vez las posiciones de las fases cuasicristalinas y sus fases aproximantes, así como un mapa de fases metaestables sucesivas.

Al comparar nuestros resultados con el diagrama de fase propuesto por Murray et al.⁽³⁸⁾, observamos que en nuestro caso, a bajas temperaturas (<500 °C) obtenemos la estructura cristalina correspondiente a la composición del diagrama de fase. Pero a mayores temperaturas (mayores de 650 °C) tenemos un corrimiento hacia la derecha del diagrama de fase. La única explicación posible a esto, es que nuestra película aumenta en el contenido de Mn al calentarse a altas temperaturas. Esto puede deberse a que el Al se esté evaporando, sin importar la concentración de cada una de las películas.

Al comparar la posición de las fases cuasicristalinas en el diagrama de fase, observamos que Murray et al. obtienen las fases cuasicristalinas a bajas temperaturas (<400 °C), tal vez como resultado del procedimiento experimental que utilizaron para

obtener sus muestras, mientras que nosotros obtenemos las fases cuasicristalinas a temperaturas altas, generalmente a 700 °C, tal vez también como resultado de nuestro procedimiento experimental. En general, estas fases cuasicristalinas se presentaban después de que la fase Al₆Mn se presentaba y estaba en coexistencia con la fase Al₃Mn, la cual es una de las fases que están fuertemente relacionadas con la fase cuasicristalina decagonal. En nuestros resultados experimentales sólo observamos la fase cuasicristalina decagonal.

En las gráficas mostradas en la y 1b hemos intentado graficar la concentración de las fases observadas durante el calentamiento en función de la temperatura de observación. Como puede observarse, en estas gráficas el calentamiento in situ realizado sobre la película no presenta un comportamiento lineal. La línea que se ha trazado sobre éstas es una primera aproximación de la secuencia de las fases observadas. Si esta secuencia fuera lineal, las fases encerradas en el rectángulo punteado deberían ser observadas en la posición mostrada por la flecha correspondiente. Sin embargo, la concentración de Mn no sería la estequiométricamente reportada en el diagrama de fase del Al-Mn. Esto nos indica, en conclusión, que la secuencia de las fases observadas durante el calentamiento de películas delgadas sigue un proceso no lineal, de hecho complejo, hacia el aumento de concentración de Mn.

Como conclusión de esto, es que el diagrama de fase obtenido a partir de aleaciones, no se puede aplicar a los resultados obtenidos a partir de películas delgadas.

IV.4 Maclas

Las maclas son unas de las estructuras presentes en la mayoría de las fases desarrolladas durante este experimento de calentamiento. Tomando en cuenta que éstas representan un mecanismo para transformar una fase en otra, podemos pensar que ellas son el mecanismo de transformación de fase en las películas delgadas. Esto es de gran importancia en el estudio que aquí

presentamos, principalmente en el campo de las estructuras cuasicristalinas.

Debido a que las maclas son un mecanismo de relajamiento de los esfuerzos producidos en un material⁽⁴⁴⁾, y que éstas están presentes en la mayoría de las fases que observamos durante el proceso de calentamiento, las transformaciones de fase deben producir campos de esfuerzos, los cuales deben de eliminarse por medio de maclas. En este caso la temperatura proporciona, tanto la energía de activación para las transformaciones de fase como la energía necesaria para liberar los esfuerzos por maclaje.

Debemos mencionar que el maclado y las fases cuasicristalinas siempre han estado interrelacionados. Varias veces se ha propuesto la transición de las fases cuasicristalinas a las fases cristalinas, las cuales presentan una alta densidad de maclas⁽⁴⁵⁾. Inclusive se han realizado estudios de transición cuasicristal a cristal y se ha demostrado que un conglomerado cuasicristalino se transforma en una partícula múltiplemente gemelada⁽⁴⁶⁾. Por otro lado, la densidad de defectos estructurales que presenta una fase cuasicristalina, ya sea icosaedra, decagonal o aproximante, se reduce por medio de la generación de maclas⁽⁴⁷⁾.

En nuestro caso, no sólo las fases cuasicristalinas sino también las fases cristalinas, principalmente Al₆Mn, mostraron maclaje. Por lo tanto, el maclado debe jugar un papel importante en las transiciones de fase y crecimiento bidimensional de éstas, que se observan en películas delgadas.

IV.5 Los canales

En mi trabajo de tesis de licenciatura, reporté la observación de la aparición de canales y de huecos que se dan durante una transición de fase en las películas delgadas, en ese entonces, sólo di una posible explicación, así como la temperatura en la cual surge este fenómeno, aún no observado hasta ese día. Por lo que ahora discutiremos un poco más este fenómeno.

Este fenómeno es muy interesante, debido a que después de un pequeño incremento de temperatura los canales y huecos se cierran

y dejan otra vez la película como un continuo.

En un trabajo de Barna et al.⁽⁴⁰⁾ sobre películas delgadas de Al-Mn, se muestra una foto muy parecida a los canales presentados en este trabajo, en donde la dinámica de éstos no se menciona. Ellos explican que los huecos aparecen por difusión del Al hacia el Mn para generar la fase cuasicristalina icosaedral.

Los canales se forman durante la transición de fase del Al₆Mn a Al₃Mn y fase cuasicristalina decagonal. La región donde la transición se ha llevado a cabo es una banda alrededor del canal con un ancho de aproximadamente 0.3 μm . Al terminar el proceso de la producción de los canales la transición de fase también termina. Cuando se incrementa la temperatura estos canales se cierran, pero también este proceso es acompañado de una nueva transición de fase, ahora hacia AlMn.

La observación de los canales depende fuertemente de la composición de la película, debido que sólo en la muestra 4, la cual se obtuvo a temperatura del nitrógeno líquido, se observó este fenómeno. La composición de la muestra en el diagrama de fase se localiza entre los 10 y 15 % At. en Mn. entre los límites de la fase Al₆Mn y Al₄Mn. Los huecos, que tienen un comportamiento igual a los canales, se observaron en la muestra 3 obtenida a temperatura ambiente, cuyo rango de composición en el diagrama de fase es el mismo que en el caso de los canales. Al igual que en los canales, los huecos fueron acompañados de la transición de Al₆Mn a Al₃Mn y fases cuasicristalinas. En ninguna otra película fue observado un fenómeno similar a éste.

La no intersección de los canales, es una de los hechos más impresionantes en este fenómeno. Nuestra interpretación de este resultado está basada en la formación de la banda alrededor de los canales y que constituye la nueva fase. Por lo que el surgimiento de los canales es el resultado de la nucleación de esta fase, en donde el aluminio se difunde de una región a otra, ya que a 550 °C el elemento de mayor difusión es el Al. De esta manera, cuando dos canales se encuentran y están a punto de intersectarse, uno de ellos toca primero la banda de la fase nueva del otro, que es la fase de equilibrio a esa temperatura, y al no haber material de la fase antigua ocasiona que no haya difusión por lo que los canales

detienen su movimiento, sin intersectarse. Después de ésto, la única dirección de avance es hacia donde existe todavía fase "vieja", y ésto produce el desdoblamiento del canal.

Debido a la presencia de las fases cusicristalinas en el desarrollo de los canales, la idea sugerida puede estar de acuerdo con la discusión presentada recientemente por Barna et. al.⁽⁴⁸⁾ en películas delgadas de Al-Mn. Sus películas delgadas, sin embargo, consisten de capas de Al sobre capas de Mn, es decir, una película de multicapas. De hecho, ellos obtienen una imagen muy similar a la presentada aquí por lo que interpretamos los canales como el resultado de la difusión de Al al Mn para dar origen a alguna fase cuasicristalina o alguna aproximante a ellas.

La formación de huecos durante la transición de fase, ha sido también observada indirectamente por Suryanarayana et. al.⁽⁴⁹⁾ y Barna et. al. Sus experimentos estuvieron también relacionados con las fases cuasicristalinas; Suryanarayana et. al. en la transición de fase cuasicristalina a la cristalina en la aleación de $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$; y Barna et. al. en la formación de fases cuasicristalinas en películas de capas delgadas del sistema Al-Mn. Estos reportes sugieren que los fenómenos de canales y huecos no son exclusivos de las películas delgadas de Al-Mn. En ambos reportes, consideran que los huecos son producidos por una relativa difusión rápida de uno de los componentes, resultado de la nucleación y crecimiento de una nueva fase. En el experimento de Barna et. al. los vacíos fueron producidos por la coalescencia de un gran número de vacancias, este es el conocido efecto Kirkendall⁽¹²⁾.

En la formación de los canales, el efecto Kirkendall pudiera ser uno de los fenómenos involucrados: el Al puede estar presentando alta difusión hacia el Mn, dando lugar a una nueva fase, cuasicristalina y/o aproximante. En el experimento de Barna et. al., sin embargo, los vacíos son un resultado de la evaporación del Al que reacciona con el Mn dentro de la interfase, produciendo una nueva fase. Por lo tanto, los canales podrían ser el resultado de una difusión excesiva de un componente de la aleación, muy similar al famoso efecto Kirkendall, lo cual concuerda muy bien con el comportamiento observado durante la

formación de los canales.

Sin embargo, debemos reconocer que el crecimiento de las fases cuasicristalinas y de sus fases aproximantes, no están completamente envueltas en la historia de la formación de estos canales. Hemos observado casi las mismas fases en varias películas de diferentes concentraciones, incluyendo las fases cuasicristalinas, pero este fenómeno estuvo presente, en sólo dos de ellas, cuyas concentraciones fueron muy similares, indicando que existe una zona específica en el diagrama de concentraciones del sistema Al-Mn donde este fenómeno está presente. Por lo tanto tenemos que tomar en cuenta algunos otros parámetros, tales como las energías interfacial y superficial, esfuerzos y otras propiedades mecánicas de estas películas que deben estar involucradas en este proceso. Es probable que la formación de los canales, esté conectada a la interacción de la superficie con el volumen de la película. Recordaremos que el espesor de la película es de 150 nm. Por supuesto, la minimización de ambas energías superficial e interfacial debe ser la fuerza motriz de este fenómeno.

Antes de todo, debe notarse que el comportamiento de los canales es muy similar al observado en un fluido estático⁽⁵⁰⁾, porque la tensión superficial produce un gradiente de presión a lo largo de la nueva estructura de la fase. Este movimiento va junto con un incremento de densidad. Es importante notar que la aparición de los canales ocurre a una temperatura dada y después de ésta desaparecen, la temperatura es del tipo de borde, muy similar a la del comportamiento de una Delta alrededor de 550 °C y 600 °C.

En el cierre de los canales, a temperatura más alta, las películas tienen que mostrar una dilatación interna, junto con un aumento de la tensión superficial a lo largo de los canales. Esta tensión es más alta en la punta de los canales producidos que a lo largo de sus bordes y por lo tanto, el cierre de ellos ocurre en la dirección ontraria.

Se ha supuesto que este fenómeno está relacionado con las fases cuasicristalinas, porque la fase cuasicristalina decagonal estuvo presente, así como las fases Al₃Mn y Al₄Mn. Las fases Al₃Mn

y AlMn son muy bien conocidas ya que están relacionadas a las fases cuasicristalinas. De hecho son consideradas como aproximantes racionales cuasicristalinas. Sin embargo, el crecimiento de las fases cuasicristalinas no están completamente involucradas en la historia de la formación de estos canales. Porque, hemos observado también el crecimiento de fases cuasicristalinas en películas delgadas de Al-Mn de diferente composición (ver tabla VII y VIII); pero el fenómeno de los canales fué observado en sólo dos de ellas. Por lo tanto la observación de canales puede implicar la presencia de fases cuasicristalinas, mientras que la observación de fases cuasicristalinas no necesariamente implica la presencia de canales

Muchas ideas han sido recibidas sobre el probable origen de la aparición y desaparición de estos canales. Mucho trabajo teórico en Ciencia de Materiales tiene que ser elaborado y tal vez nuevos conceptos deban ser desarrollados, antes de encontrar la solución al problema de los canales.

CONCLUSIONES

Al someter a un tratamiento térmico una película delgada con estructura casi amorfa, procesos cinéticos muy interesantes propios de las transiciones de fase ocurren. A partir del capítulo anterior, podemos concluir lo siguiente:

1. Para modelar los procesos cinéticos, que se presentan durante el calentamiento de las películas delgadas, deben tomarse en cuenta diferentes parámetros propios de las películas delgadas, como son el volumen de ésta, su composición química, la energía superficial y la energía interna. De igual manera, los parámetros externos como son la temperatura y la presión. La combinación tanto de los parámetros internos como de los parámetros externos deben de presentar los fenómenos que hemos descrito en este trabajo (transiciones de fase, maclaje, producción y cierre de canales, etc.) de forma directa.

2. La fase que más se presenta durante el calentamiento de las películas delgadas del sistema Al-Mn es Al_6Mn . Esta fase se presenta, independientemente de la concentración de la película, con una variabilidad grande en contrastes, producida principalmente por la densidad de defectos en su estructura. Estos defectos van desde vacancias, dislocaciones y sustituciones, hasta efectos de tamaño de grano. Las modificaciones en su estructura son observadas directamente en sus patrones de difracción principalmente a lo largo del eje de zona 110.

3. Las fases y temperaturas observadas, no concuerdan completamente con el diagrama de fase del sistema Al-Mn, principalmente a altas temperaturas. De hecho, la posición en éste de las fases cuasicristalinas, las cuales siempre están presentes

durante el calentamiento de películas delgadas de este sistema, no está definida. La no concordancia de las fases observadas con el diagrama se debe principalmente a la evaporación, y por lo tanto pérdida de aluminio. Por lo que existe un aumento en la concentración de Mn. Esto podemos interpretarlo, como un corrimiento de la concentración de Mn hacia la derecha del diagrama de fase del sistema Al-Mn.

4. El maclado juega un papel importante en las transiciones de fase observadas durante el calentamiento de películas delgadas. Las maclas deben de ser el mecanismo por el cual la fase desarrollada tiende a eliminar la alta densidad de defectos que presenta y los esfuerzos presentes. La temperatura, en este caso, suministra la energía de activación para la formación de las maclas. Las maclas son importantes en el proceso de transición de las estructuras cuasicristalinas a las cristalinas. Esta es la razón por la cual existe una densidad alta de maclas en las fases aproximantes y fases cristalinas que guardan cierta relación con las fases cuasicristalinas.

5. Durante el proceso de transición amorfo-cristal existe un fenómeno interesante de formación y cierre de canales y huecos en un rango pequeño de concentración (aproximadamente 70% at. Al). Los canales nunca se cruzan, de hecho se comportan como si se rechazaran (al modo de repulsión de cargas). Y al cerrarse lo hacen en forma casi inversa a como se van formando. Hemos dado una primera aproximación a la interpretación de este fenómeno en base a la transición de una fase a otra. Entre los fenómenos presentes, durante este fenómeno se encuentra el efecto Kinkendall que significa una difusión excesiva de aluminio durante la producción de los canales. Para la interpretación de la formación de los canales también tenemos que tomar en cuenta el papel que juegan las energías superficial e interna, la concentración, la presión y la temperatura. Esperamos desarrollar ésta en un futuro cercano.

REFERENCIAS

1. Shechtman D., Bleck J., Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)
2. Proceedings of China-Japan Seminars Quasicrystals, Tokio 1989, Edited by K. H. Kuo and T. Ninomiya, World Scientific, Beijing (1991).
3. Urban K., Mayer J. Rapp M., Wilkens M., Csanady A., and Fidler J., J. Phys. (Paris) 47, C3-465 (1986).
4. Proceedings of the Fourth International Conference on Quasicrystals, St. Louis, MO, USA 1992, Edited by K.F. Kelton, P.C. Gibbons and A.I. Goldman, North-Holland, St. Louis (1993).
5. Schaefer R.J., and Bendersky L., Scripta Metall., 20, 745 (1986).
6. Reyes J. and Yacamán M.J., J. Vac. Sci. Tech., A8(4), 3455 (1990).
7. Mondragón G., Tesis Licenciatura, Transformaciones de fase en películas delgadas del sistema Al-Mn observadas in situ por microscopia electrónica de transmisión, México (1993).
8. Pita A., Tesis de Licenciatura, Estudio por microscopia electrónica de transmisión de las fases obtenidas en el recocido de películas delgadas amorfas del sistema Al-Mn, México (1996).
9. Bendersky L., Phys. Rev. Lett. 55, 1461 (1985).
10. Reyes-Gasga J., Acta Micros., 2, 138 (1993).
11. Yoshida K., Takekawa A., Thin Solid Films, 48, 293, (1978).
12. Smigelskas A., and Kirkendall E., Trans. AIME 171, 130 (1947).
13. Fujita J., Yoshitake T., Igarashi H., and Satoh T., Appl. Phys. Lett. 56, 295 (1990).
14. Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C., Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A243, 299 (1951).
15. Lagally M.G., ed. Kinetics of Ordering and Growth at surfaces, Plenum, New York (1990).
16. Mo Y.W., Kleiner J., Webb M.B., Lagally M.G., Phys. Rev. Lett. 66, 1998 (1991).
17. Feibelman P.J., Phys. Rev. Lett. 65, 729 (1990).

18. J. Douin, U. Dahmen and K.H. Westmacott, On the formation of twinned precipitates in Al-Ge alloys, submitted to Phil. Mag.
19. Auciello O., Kingon A.I., Lichtenwalner D.J. and Krauss A.R., In Multicomponent and Multilayered Thin Films for advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and devices, **234**, edited by Auciello O. and Engeman J., 151, (1993).
20. Auciello O., Gifford K.D., and Kingon A.I., Appl. Phys. Lett., **64**, (1994).
21. Yacaman M. J., Diaz G., and Gomez A., Catalysis Today **23**, 161 (1995).
22. Thin Metal Films and Gas Chemisorption, edited by Wissmann P., V. 32, Ed. Elsevier, Amsterdam 1987.
23. Yarbrough W.A., and Messier R., Science, **247**, 689, (1990).
24. Kim Y., Ourmazd A., Bode M., and Feldman R.D., Phys. Rev. Lett. **63**, 636 (1989).
25. Ourmazd A., Taylor D.W., Bode M., and Kim Y., Science **246**, 1571 (1989).
26. Koinuma H., Kawasaki M., Funabashi M., Hasegawa T., Kishio K., Kitazawa K., Fueki K., and Nagat S., J. Appl. Phys. **61**, 1524 (1987).
27. Dimos D. Chaudhari P., Mannhart J., and LeGoues F.K., Phys. Rev. Lett. **61**, 219 (1988).
28. Daly K.P., Dozier W.D., Burch J.F., Coons S.B., Hu R., Platt C.E., and Simon R.W., Appl. Phys. Lett. **58**, 543 (1991).
29. Thin Films: Stresses and Mechanical Properties, edited by Bravman J.C., Nix W.D., Barnett D.M., and Smith D.A., Mater Res. Soc. Symp. Proc. **130**, Pittsburgh, PA (1989).
30. Taki S., Ishida K., Okabe H., and Matsushige K., J. Cryst. Growth **131**, 13 (1993).
31. Zachariasse K.A., and Whitten D.G., Chem. Phys. Lett. **22**, 527 (1973).
32. Alexander W., and Street A., Metals in the service of man, ed. Penguin Group, 9th edition, England (1989).
33. Hofmann W., Aluminium Berlin, **20**, 865 (1938).
34. Taylor M.A., Acta Metall., **8**, 256 (1960).
35. Goedecke T. and Koester W., Z. Metallfd, **62**, 727 (1971).
36. Elliot R. P., Constitution of Binary Alloys, First supplement, McGraw-Hill, New York (1965).

37. Phillips H. W. L., *J. Inst. Metals*, 69, 275 (1943).
38. Murray J. L., McAlister A. J., Schaefer R. J., Bendersky L.A., Biancanello F. S. and Moffat D.L., *Metallurgical Transactions*, 18A, 385 (1987).
39. Reyes-Gasga J., Benaissa M and Romeu D., enviado a *Journal of Materials research*, (1996).
40. Ryba E. Song S., and Wang L., *Journal of Non-Crystalline Solids* 153, 623 (1993).
41. Pauling L., *Nature*, 317, 471 (1985).
42. Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R. B., Pashley D.W., and Whelan M.J., *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths London, Fourth edition, Great Britain (1965).
43. Bendersky L.A., Biancanello F.S., and Schaefer R.J., *J. Mater. Res.*, 2, 427 (1987).
44. Reed-Hill E.R., *Principios de Metalúrgia Física*, ed. Continental, México (1982).
45. Aragón J.L., *Chem. Phys. Lett.*, 226, 263 (1994).
46. Romeu D., *Phil. Mag. B*, 7, 77 (1993).
47. Yu D.P., Staiger W., and Kléman, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 153, 453 (1993).
48. Barna P.B., Csanady A., Timmer U. and Urban K., *J. Mater. Res.*, 7, 1115 (1992).
49. Suryanarayana C., Chandra S. and Menon J., *J. Mater. Res.*, 3, 34 (1988).
50. McCormack P.D. and Crane L., *Physical Fluid Dynamics*, Academic Press, New York and London, 1973, Chapters 2 and 7.