28
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TRANSICIONES DE FASE EN PELICULAS DELGADAS DEL SISTEMA Al-Mn OBSERVADAS IN SITU POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

GILBERTO MONDRAGON GALICIA

MEXICO, D. F. 1993

FALLA DE ORIGEN

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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 está 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.

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I CONCEPTOS FUNDAMENTALES	
I.1 Nucleación y crecimiento	3
I.2 Solidificación	8
I.3 Fases	9
I.4 Termodinámica de las fases en equilibrio	10
I.5 Transiciones de fase	17
I.6 Diagramas de fase	21
I.7 Recocido	23
CAPITULO II EL SISTEMA AL-Mn	
II.1 Manganeso	25
II.2 Aluminio	27
II.3 Sistema Al-Mn	28
II.3.1 Aplicación tecnológica	28
II.3.2 Estructura	29
II.3.2.1 Estructura del Al_6Mn	30
II.3.2.2 Estructura del $Al_{11}Mn_4$	31
II.3.2.3 Al_4Mn y Al_3Mn	32
II.3.2.4 Fases cuasicristalinas	32
II.4 Diagrama de fases del sistema Al-Mn	37
II.5 Termodinámica del sistema	40
CAPITULO III OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	
III.1 Introducción	43
III.2 Fases cuasicristalinas	43
III.3 Objetivo	46
CAPITULO IV EQUIPO UTILIZADO	
IV.1 Microscopio electrónico	47
IV.1.1 Componentes del microscopio electrónico de transmisión	49
IV.1.2 Microscopio electrónico de barrido	52
IV.2 R.B.S.	53

IV.3 Difractómetro de rayos X 55
IV.4 Horno de inducción 59
IV.5 Evaporadora 60

CAPITULO V DESARROLLO EXPERIMENTAL
V.1 Obtención de las aleaciones 62
V.2 Obtención de las películas delgadas 63
V.3 Preparación de las películas delgadas para su observación por TEM 64
V.4 Análisis químico de las películas delgadas 66

CAPITULO VI RESULTADOS
VI.1 Análisis químico 67
VI.2 Dependencia de la estructura observada con el espesor de la película 77
VI.3 Estructuras observadas en las películas de 150 nm. 80
VI.4 La fase Al6Mn 81
VI.5 Fases cuasicristalinas 103
VI.6 El fenómeno de los canales 104

CAPITULO VII DISCUSION
VII.1 Análisis químico 110
VII.2 La película amorfa 111
VII.3 El espesor de la película y la estructura observada 112
VII.4 Las fases observadas y el diagrama de fase del sistema Al-Mn 114
VII.5 Los canales 115

CONCLUSIONES 118

REFERENCIAS 120

INTRODUCCION

El estudio y análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de varios materiales es actualmente de gran importancia tanto en la ciencia como en la tecnología. Su importancia científica radica en el estudio de los procesos presentados por éstas. Generalmente las propiedades que presentan son muy diferentes a las presentadas por muestras volumétricas del mismo material. Su importancia tecnológica radica en el aprovechamiento de sus propiedades, principalmente en recubrimientos para varios tipos de aparatos electrónicos, como son los detectores, transistores, circuítos electrónicos, etc.

En estudios previos de películas delgadas del sistema Al-Mn, realizados en el laboratorio de Microscopia electrónica del Instituto de Física, se observaron resultados interesantes durante su tratamiento térmico in situ en el Microscopio electrónico de Transmisión[1]. El objetivo en aquel entonces era la búsqueda de estructuras cuasicristalinas en películas delgadas. La conclusión en dichos trabajos fue la necesidad de hacer un estudio más detallado de las transiciones de fase y la caracterización de las fases presentes durante un experimento de este tipo. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es realizar la caracterización de las fases presentes durante el calentamiento de películas delgadas del sistema Al-Mn con diferentes concentraciones y elucidar por medio de este estudio los tipos de procesos que ocurren en esta clase de experimentos.

Hemos dividido esta tesis en 7 capítulos: En el capítulo I se habla sobre los aspectos teóricos que explican los cambios estructurales que se efectúan en los materiales al pasar de una fase a otra, así como los distintos procesos de transporte de materia a través de estas fases. En el capítulo II se mencionan las características generales del Sistema Al-Mn, tales como las estructuras de sus distintas fases, la temperatura en que aparecen éstas y los logros obtenidos hasta la fecha para poder ubicarlas en un diagrama de fases confiable. También se hace mención de las

fases cuasicristalinas, las cuales fueron primeramente obtenidas en este sistema. En el capítulo III se dan los objetivos del presente trabajo. En el capítulo IV se mencionan los diferentes equipos que se utilizaron durante la realización de esta tesis. El capítulo V trata sobre el procedimiento experimental del trabajo, es decir la obtención de las aleaciones, de las películas delgadas, así como la caracterización de estas películas. En el capítulo VI se dan los resultados obtenidos y finalmente en el capítulo VII se discuten los resultados del trabajo y se dan las conclusiones del mismo.

CAPITULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

El objetivo de este capítulo es hacer una revisión, en forma clara y sencilla, de los temas y conceptos de la ciencia de materiales que se utilizarán a lo largo del desarrollo de la presente tesis, con el único fin de definir hasta cierto punto el conjunto de palabras que forman el vocabulario utilizado. Los temas a tratarse son Nucleación, Crecimiento, Solifificación, Fases, Transformaciones de Fases, Diagramas de Fases y Recocido, los cuales cubren los procesos observados y analizados durante el desarrollo del presente trabajo. Las referencias usadas para este capítulo fueron (2),(3) y (4).

I.1. Nucleación y Crecimiento

Los cambios estructurales que ocurren en los sistemas metálicos se efectúan usualmente por nucleación y crecimiento. La nucleación implica la reunión de átomos de origen semejante por difusión u otros tipos de movimiento para producir un cambio de fase dentro de uno de los 3 estados o una redisposición estructural simple dentro de una fase. El crecimiento implica la transferencia de materia por difusión a través de la fase antigua, a través del límite de la fase dentro de la nueva fase y en el interior de la nueva fase. Estos procesos son generalmente activados térmicamente.

La difusión es un mecanismo de transporte de materia a través de ella misma. Es irreversible, por lo que hay un incremento entrópico. En una mezcla donde hay interdifusión, la difusión de uno de los componentes se realiza a través de la red cristalina del otro. Por lo tanto la barrera cinética de este tipo de movimiento es mayor que la del movimiento por un líquido o gas lo que se refleja en una energía de activación más elevada para la difusión a través de un sólido que la correspondiente para un

líquido o gas. Estos tipos de difusión dependen además 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

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \qquad (1)$$

En sólidos, el mecanismo de difusión no es muy claro, pero de una manera u otra, un átomo en cierta posición de la red es transferido a un lugar adyacente. El mecanismo más probable parece ser por vacancias, en donde un átomo se mueve a la siguiente posición de la red ocupando un lugar vacante o vacancia. Otro mecanismo probable es el defecto puntual llamado intersticial, esto es cuando un átomo ocupa una posición fuera de la red. Cuando las vacancias están presentes la energía de activación para la difusión es únicamente la requerida para que un átomo salga de un conjunto de vecinos y se mueva al lugar vacante.

En un proceso normal de nucleación se crea una nueva fase dentro de otra fase en donde se forma un límite que separa ambas fases. La transformación va frecuentemente acompañada por cambios de volumen y los núcleos crean campos de tensión de largo y corto alcance, produciendo un incremento de la energía libre. Por lo que todas las regiones de la nueva fase pueden no ser estables y desaparecer en lugar de crecer. Existe un tamaño crítico para las partículas sobre el cual se vuelven partículas estables, comunmente llamadas núcleos, y debajo de este tamaño se vuelven partículas inestables, llamadas embriones.

Considerando la nucleación desde la fase vapor tenemos que la nucleación homogénea es la formación de un núcleo estable de la substancia cristalizada en el vapor fuera del contacto con líquidos y sólidos. La nucleación heterogénea es la formación de una unidad o núcleo estable sobre una superficie preexistente de crecimiento cristalino de un material diferente, generalamente se da en imperfecciones ó de regiones severamente deformadas.

En la nucleación homogénea se crea una superficie entre un estado y otro . En la etapa inicial, la energía requerida para crear la superficie es más grande que la disponible para el cambio de estado. El crecimiento procede de un decremento en la energía

libre por unidad de volumen que contribuye a la estabilización de la región.

Suponiendo que los núcleos son esféricos, la ecuación para el cambio de la energía libre que acompaña la formación de un núcleo esférico de radio r es:

$$\Delta G = +4/3(\pi r^3 \Delta G_{vol}) + 4\pi r^2 \sigma \qquad (2)$$

donde ΔG es negativo, ya que si se disminuye súbitamente la temperatura por debajo del punto de fusión, la variación de energía libre por unidad de volumen solidificado será negativo. ΔG_{vol} es la diferencia de la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de las dos fases y se define como:

$$\Delta G_{vol} = -\frac{kT}{\Omega} \mathrm{Ln}(\alpha) \qquad (3)$$

donde $\alpha = P/P_o$ es la razón de supersaturación, P es la presión de vapor, P_o es la presión de vapor en equilibrio, Ω es el volumen atómico o molecular. σ es la energía libre específica positiva de la interfase vapor-sólido. Derivando la ecuación (2) con respecto a r e igualando a cero, tenemos que :

$$r^* = -2\sigma/\Delta G_{vol} \qquad (4)$$

Por lo tanto tenemos de las ecuaciones anteriores que :

$$\Delta G^* = 16\ \pi\sigma^3/3\Delta G^2_{vol} \qquad (5)$$

En donde r^* es el radio del núcleo crítico y ΔG^* es el incremento máximo en la energía libre, que es la energía de activación.

ΔG_{vol} se incrementa con el sobreenfriamiento ΔT, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{vol} = (\Delta H \Delta T)/T_e \qquad (6)$$

En donde ΔH es la entalpía o calor de la transformación de fase; T_e es la temperatura de equilibrio del cambio de fase.

Sustituyendo en r^* tenemos:

$$r^* = -2\sigma T_e/\Delta H \Delta T \qquad (7)$$

En donde ΔT es negativa. De la ecuación anterior vemos que a enfriamientos altos se obtiene el radio del núcleo estable más pequeño y de la ecuación (6) se tiene que con un sobreenfriamiento ΔT grande ,la energía libre disponible ΔG_{vol} para formar un núcleo estable es alta. Por lo tanto la probabilidad de una nucleación homogénea se incrementa con el sobreenfriamiento.

Ahora, tenemos que la velocidad de nucleación medida en unidades de núcleo por segundo es:

$$\dot{N} = n^* \nu m^* \qquad (8)$$

donde n^*es el número de total de núcleos y está dado por : $n^* = n_o\ e^{-\Delta G^*/kT}$. Aquí n_o es el número total de partículas de la nueva fase sólida, ν es la frecuencia de movimiento dentro de los núcleos y es porporcional a $e^{-\Delta G_d/kT}$ con ΔG_d la energía de difusión; m^*es el número de átomos. Por lo tanto: $\dot{N}$ es proporcional a $m^* e^{-(\Delta G + \Delta G_d)/kT}$.

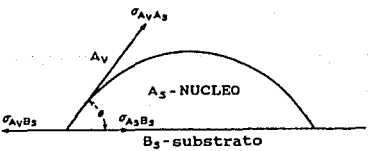


Figura 1 .Relación de la energía interfacial en la Nucleación Heterogénea

La Nucleación heterogénea es más probable que ocurra que la Nucleación homogénea porque una pequeña ΔG_{vol} es requerida para formar un núcleo estable sobre una impureza del cristal o una superficie extraña.

El núcleo es establecido en parte por el contacto con la superficie o sustrato. La nucleación heterogénea es ilustrada en la Figura 1, en la cual un núcleo sólido A_s ha crecido de la fase vapor A_v sobre un sustrato B_s. El radio de curvatura de la capa esférica en la intersección vapor-núcleo-sustrato determina la facilidad de la nucleación. Este radio está relacionado al ángulo de contacto θ derivada de las 3 energías interfaciales específicas por:

$$\sigma_{AvBs} = \sigma_{AsBs} + \sigma_{AvAs} \cos\theta \qquad (9)$$

La nucleación heterogénea es posible para todos los valores de θ, a excepción de 180°; θ es pequeña cuando la energía interfacial entre A_s y B_s es mucho menor que entre A_v y B_s. Así una pequeña energía interfacial σ_{AsBs} es favorable para la formación de una película epitaxial. Para el caso de una nucleación superficial en el crecimiento por capas se tiene que la energía libre disponible requerida en términos del tamaño del núcleo es:

$$\Delta G = = \pi r^2 t \Delta G_{vol} + 2\pi r t \sigma \qquad (10)$$

Donde r es el radio y t el espesor del núcleo. Derivando con respecto a r, igualando a cero y resolviendo para r se tiene:

$$r^* = -\sigma / \Delta G_{vol} \qquad (11)$$

Notamos que r^* en la nucleación heterogénea es la mitad del valor obtenido en la nucleación homogénea, sin embargo la energía libre requerida es menor que la de la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea es más probable sobre una superficie. En los sólidos esta forma de nucleación va acompañada por deformaciones y distorsiones que incrementan la energía de activación del proceso.

Después de la aparición de un núcleo se reduce la energía libre total debido al crecimiento continuo de éste. El material se transfiere por difusión a través de la fase antigua cruzando el límite de la fase y dentro del núcleo. La nucleación no tiene lugar en las regiones que ya han sido transformadas, el crecimiento cesará cuando dos límites de fases se reunen, completando la transformación en ese punto. La fracción total transformada del nuevo material está dada por :

$$X = 1 - \exp\left(- 4\pi\nu^3 \int_0^t (\dot{N}/V_0)(t-t_0)^3 dt_0 \right) \qquad (23)$$

En donde ν es la velocidad del frente de solidificación, t_0 el tiempo en que se formó el núcleo, V_0 el volumen total transformado y $\dot{N}dt_0$ núcleos que se forman. A temperaturas bajas la velocidad de crecimiento disminuye ya que el crecimiento necesita una difusión a través de la interfase. Para temperaturas menores la velocidad de nucleación es grande pero la de crecimiento es muy pequeña por lo que la transformación produce una estructura de grano fino.

Los límites de las fases, de grano, las dislocaciones y otros tipos de defectos , tienen sus propios efectos que a veces se cancelan en parte por la nucleación de la nueva fase. Además la difusión se realiza más facilmente a lo largo de dichos defectos que a través de la red cristalina.

I.2 Solidificación

La solidificación es el paso de un cuerpo del estado líquido al sólido; es decir, es el proceso inverso de la fusión. En cada material la solidificación tiene lugar a una temperatura determinada, con desprendimiento de calor y acompañada de una disminución de volumen.

Cuando se crece un monocristal (es decir toda la muestra tiene la misma orientación cristalina) el procedimiento de solidificación generalmente involucra poner una semilla del cristal en contacto con una solución líquida, obviamente a alta temperatura, y simplemente buscar el punto donde coexistan en

equilibrio las dos fases, el líquido y el sólido. A una temperatura ligeramente menor que la del equilibrio (o a una concentración ligeramente mayor que la del equilibrio), se producirá la solidificación en forma de monocristal.

En el caso de aleaciones, durante la solidificación el líquido se vierte en un molde y al enfriarse generalmente se busca producir un material a una concentración dada y con ciertas propiedades específicas. El flujo del calor siempre es perpendicular a la superficie de las paredes del molde por lo tanto el primer material que solidifica es el cercano a éstas. Algunos de los granos de la superficie se desarrollan conforme al flujo del calor, teniendo una estructura columnar. En general estas estructuras crecen más rapidamente en ciertas direcciones. A veces los granos columnares ramifican y las ramas lo hacen de nuevo, a estas estructuras se les conocen como dendritas.

Al solidificar rápidamente un metal líquido se producen cristales muy pequeños de manera que el metal resultante será una colección de pequeños granos cristalinos. El tamaño del grano (es decir el tamaño del cristalito) es un parámetro muy importante en las aleaciones. Muchos de los tratamientos que se dan a los metales después de solidificarlos, tienden a aumentar o disminuir el tamaño del grano mediante fenómenos difusivos. A temperaturas bajas se forman durante la solidificación granos finos ya que las velocidades de nucleación y crecimiento son pequeñas, mientras que a temperaturas altas hay mayor velocidad de crecimiento y menor de nucleación, por lo que hay un tamaño de grano más grueso.

Por otro lado si solidificamos a mayor velocidad una aleación, es decir, si enfriamos violentamente un líquido desde temperatura de fundente hasta temperatura ambiente, el sistema no logrará estar en equilibrio, es decir, no se formarán fases de mínima energía. Cuando esto sucede se pueden obtener fases que en enfriamientos normales no son estables. A estas se les llama fases metaestables.

I.3. Fases

Una fase se define termodinámicamente como un cuerpo de

materia macroscópicamente homogénea. Ciertos metales son polimorfos (alotrópicos), es decir cristalizan en varias estructuras, cada una de ellas estable en una zona de temperatura diferente. Por lo tanto estos metales son capaces de existir en más de una fase sólida. El estado gaseoso es de poco interés en la formación de las aleaciones de metales ya que una sola fase se forma al mezclarse los gases. En el estado líquido, algunos elementos no son miscibles por lo que se tienen varias fases líquidas. Ciertos metales no se disuelven apreciablemente uno en el otro en el estado líquido ni en sólido, por lo que hay 2 fases sólidas que están demasiado cerca de ser un metal puro.

En la mayoría de las aleaciones las fases sólidas son soluciones sólidas de cualquiera de los 2 tipos básicos, soluciones sólidas extremas (fases basadas sobre las estructuras cristalinas de los componentes) ó las que pueden formar estructuras cristalinas diferentes de las de cualquiera de sus componentes a ciertas proporciones, estas se conocen como fases intermedias.

Las fases estables son aquellas que no cambian su composición ni su estructura cristalina aunque se les transfiera energía. Las fases metaestables son aquellas que surgen cuando las condiciones de solidificación del material no son de equilibrio y cuya energía de Gibss no es un mínimo absoluto, por lo que al absorber energía se transforman en otra fase sin que el proceso inverso sea necesariamente reversible.

Los sistemas bifásicos son sistemas formados por 2 fases. El sistema usual bifásico metalúrgico es comparable a una emulsión de gotas de aceite en una matriz de agua. Es común llamar a la fase (agua) que rodea a la otra fase como matriz y a la fase (aceite) que es rodeada como fase discontinua o segunda fase simplemente. La estructura de un sistema de 2 fases puede ser interconectada de manera que ambas fases sean continuas.

I.4. Termodinámica de las Fases en Equilibrio.

La energía libre de una fase es una variable que depende del estado termodinámico de ésta. El estado termodinámico de un

sistema unicomponente (una substancia pura) en una fase dada, se determina si se conoce cualquiera de dos de sus propiedades termodinámicas tales como la temperatura (T), la presión (P), el volumen (V), la entalpía (H), la entropía (S), y la energía libre (F). Así, en un sistema unicomponente si se especifican las 2 variables temperatura y presión, el volumen del sistema tendrá un valor fijo definido. Al mismo tiempo su energía libre, entalpía y otras propiedades tendrán también valores fijos y determinables.

En una aleación de varias fases se tienen más grados de libertad que en el caso de una sola fase, y es necesario especificar valores para más de 2 valores con el propósito de definir el estado termodinámico de la aleación. En general la temperatura y la presión se emplean como 2 de las variables requeridas, mientras que la composición de la fase proporciona las restantes. El número de variables que son independientes es una menos que el número de componentes, puesto que

$$N_A + N_B + N_C = 1 \qquad (12)$$

donde N_A, N_B y N_C son las fracciones molales. De esta expresión se puede calcular el valor de cualquier expresión molal, una vez que se conocen los otros 2.

La mayor parte de los procesos metalúrgicos ocurren a temperatura y presión constantes y por lo tanto, se puede considerar que el estado de una aleación de más de 1 fase es una función de su composición, por lo que cualquiera de sus funciones de estado, tal como la energía libre puede considerarse como una de las funciones de las variables de su composición. En el caso de un sistema de tres componentes, la energía libre total (F) de una fase se escribe:

$$F = F(n_A, n_B, n_C) \text{ (a temperatura y presión constantes)} \qquad (13)$$

En donde n_A, n_B y n_C son el número de moles de los componentes A, B y C. Diferenciando parcialmente tenemos:

$$dF = \frac{\delta F}{\delta n_A} x\, dn_A + \frac{\delta F}{\delta n_B} x\, dn_B + \frac{\delta F}{\delta n_C} x\, dn_C \qquad (14)$$

Las derivadas parciales son las energías libres molales parciales de la solución y se designan como $\bar{F}_A$, $\bar{F}_B$ y $\bar{F}_C$. La integración de la ecuación anterior desde una cantidad de solución cero, con la condición de que las energías libre molales parciales sean constantes, nos da la energía libre total de una solución compuesta de n_A moles de componente A, n_B moles de componente B y n_C moles de componente C :

$$F = n_A\bar{F}_A + n_B\bar{F}_B + n_C\bar{F}_C \tag{15}$$

al diferenciar la ecuación anterior tenemos:

$$dF = n_A d\bar{F}_A + \bar{F}_A dn_A + n_B d\bar{F}_B + \bar{F}_B dn_B + n_C d\bar{F}_C + \bar{F}_C dn_C \tag{16}$$

Pero para que esta ecuación sea cierta (y de la ecuación (15)) vemos que es válida si:

$$n_A d\bar{F}_A + n_B d\bar{F}_B + n_C d\bar{F}_C = 0 \tag{17}$$

La ecuación (17) da una relación entre el número de moles por cada componente en una solución de tres componentes y las derivadas de las energías libres molales parciales. Similarmente se puede deducir para una fase de 2 componentes y para una fase de más de tres componentes.

Considerando un sistema binario con 2 fases en equilibrio, la energía libre total para una fase digamos α es:

$$F^{\alpha} = n_A^{\alpha}\bar{F}_A^{\alpha} + n_B^{\alpha}\ \bar{F}_B^{\alpha} \tag{18}$$

mientras que para la otra fase β es:

$$F^{\beta} = n_A^{\beta}\ \bar{F}_A^{\beta} + n_B^{\beta}\ \bar{F}_B^{\beta} \tag{19}$$

Si una pequeña cantidad dn_A de componente A es transferida de la fase α a la fase β, disminuirá la energía libre de la fase α y aumentará la de la fase β, por lo que el cambio en energía libre es:

$$dF = dF^{\alpha} + dF^{\beta} = \bar{F}_A^{\alpha}(-dn_A) + \bar{F}_A^{\beta}(dn_A) \tag{20}$$

pero como consideramos que las fases estan en equilibrio entonces:

$$\bar{F}_A^{\alpha} = \bar{F}_A^{\beta} \tag{21}$$

análogamente se puede demostrar que :

$$\bar{F}_B^{\alpha} = \bar{F}_B^{\beta} \tag{22}$$

Esta ecuación es válida para el caso en que se tiene M componentes con μ fases en equilibrio teniendo:

$$\begin{aligned} \bar{F}_A^{\alpha} &= \bar{F}_A^{\beta} = \bar{F}_A^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_A^{\mu} \\ \bar{F}_B^{\alpha} &= \bar{F}_B^{\beta} = \bar{F}_B^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_B^{\mu} \\ \bar{F}_C^{\alpha} &= \bar{F}_C^{\beta} = \bar{F}_C^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_C^{\mu} \\ &\vdots \\ \bar{F}_M^{\alpha} &= \bar{F}_M^{\beta} = \bar{F}_M^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_M^{\mu} \end{aligned} \tag{23}$$

Para un completo entendimiento de la aleación es necesario conocer las condiciones que determinan el número de fases en un sistema de equilibrio. En un sistema unicomponente bajo condiciones de presión constante, solo pueden coexistir 2 fases a aquellas temperaturas que tengan un cambio de fase: el punto de ebullición, el punto de fusión y las temperaturas a las cuales ocurren cambios de fase de estado sólido. En todas las demás temperaturas solo es estable una sola fase.

Consideremos ahora los cambios de fase para un sistema unicomponente, un ejemplo de estos cambios es la transformación alotrópica del estaño blanco al estaño gris. En este caso se ha medido el calor específico a presión constante y a partir de ella es posible calcular la energía libre de ambas fases en función de la temperatura, puesto que la energía libre de Gibbs de una

$$dF = dF^{\alpha} + dF^{\beta} = \bar{F}_A{}^{\alpha}(-dn_A) + \bar{F}_A{}^{\beta}(dn_A) \tag{20}$$

pero como consideramos que las fases estan en equilibrio entonces:

$$\bar{F}_A{}^{\alpha} = \bar{F}_A{}^{\beta} \tag{21}$$

análogamente se puede demostrar que :

$$\bar{F}_B{}^{\alpha} = \bar{F}_B{}^{\beta} \tag{22}$$

Esta ecuación es válida para el caso en que se tiene M componentes con μ fases en equilibrio teniendo:

$$\begin{aligned}
&\bar{F}_A{}^{\alpha} = \bar{F}_A{}^{\beta} = \bar{F}_A{}^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_A{}^{\mu} \\
&\bar{F}_B{}^{\alpha} = \bar{F}_B{}^{\beta} = \bar{F}_B{}^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_B{}^{\mu} \\
&\bar{F}_C{}^{\alpha} = \bar{F}_C{}^{\beta} = \bar{F}_C{}^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_C{}^{\mu} \\
&\quad . \\
&\quad . \\
&\quad . \\
&\bar{F}_M{}^{\alpha} = \bar{F}_M{}^{\beta} = \bar{F}_M{}^{\gamma} = \ldots = \bar{F}_M{}^{\mu}
\end{aligned} \tag{23}$$

Para un completo entendimiento de la aleación es necesario conocer las condiciones que determinan el número de fases en un sistema de equilibrio. En un sistema unicomponente bajo condiciones de presión constante, solo pueden coexistir 2 fases a aquellas temperaturas que tengan un cambio de fase: el punto de ebullición, el punto de fusión y las temperaturas a las cuales ocurren cambios de fase de estado sólido. En todas las demás temperaturas solo es estable una sola fase.

Consideremos ahora los cambios de fase para un sistema unicomponente, un ejemplo de estos cambios es la transformación alotrópica del estaño blanco al estaño gris. En este caso se ha medido el calor específico a presión constante y a partir de ella es posible calcular la energía libre de ambas fases en función de la temperatura, puesto que la energía libre de Gibbs de una

substancia pura es:

$$F = H - TS \tag{24}$$

Por lo tanto para calcular la energía libre a cierta temperatura, es necesario conocer la entalpía y la entropía, ambas cantidades se pueden hallar en función de C_P. En un proceso reversible a presión constante, el cambio de calor (q) entre el sistema y sus alrededores es igual al cambio de entalpía del sistema, q = dH. Pero para una mol de una substancia:

$$q = \int C_P \, dT \tag{25}$$

entonces:

$$H = E + PV = H_o + \int_o^T C_P \, dT \tag{26}$$

donde E es la energía interna. Similarmente para la entropía:

$$dS = dq/T = (C_P dT)/T \tag{27}$$

y la integración conduce a:

$$S = S_o + \int_0^T (C_P dT)/T = \int_0^T (C_P dT)/T \tag{28}$$

Puesto que S_o puede ser promediada a cero en la temperatura a cero absoluto suponiendo una cristalinidad perfecta y vibraciones térmicas en sus niveles inferiores y no hay desorden de ninguna clase (la tercera ley de la termodinámica nos dice que la entropía de una substancia cristalina pura es cero a la temperatura del cero absoluto). De este modo la energía libre de las fases del estaño son:

$$F^{\alpha} = H_o^{\alpha} + \int_o^T C_P^{\alpha} dT - T\int_o^T (C_P^{\alpha} dT)/T \tag{29}$$

$$F^{\beta} = H_o^{\beta} + \int_o^T C_P^{\beta} dT - T\int_o^T (C_P^{\beta} dT)/T \tag{30}$$

y las cuales han sido graficadas en la Fig.2. En esta Fig.

podemos observar que el estaño gris posee la energía libre menor, por debajo de los 286°K por lo tanto observaremos esta fase a temperaturas menores de la mencionada mientras que el estaño blanco es más estable a temperaturas superiores.

Una característica interesante que observamos en la Fig.2 es que la energía libre de ambas fases decrece con el aumento de la temperatura. Esta es una propiedad general de las curvas de energías libre, lo cual demuestra la importancia del término TS.

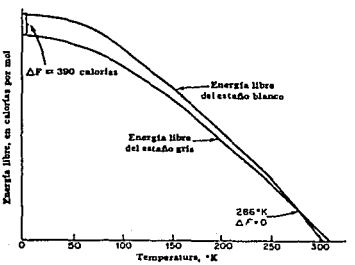


Fig.2 Curvas de Temperatura-Energía libre para dos formas sólidas del estaño.

Tan pronto como nos movemos de un sistema unicomponente a sistemas de más de un componente se encuentra que estamos implicados en el estudio de las soluciones. El más sencillo es el binario y la estructura menos compleja en tal sistema es una solución simple.

A continuación consideraremos algunos aspectos de los sistemas binarios de una fase. Teníamos que la energía libre total por mol es:

$$F = N_A\bar{F}_A + N_B\bar{F}_B \quad (31)$$

se puede demostrar que:

$$\bar{F}_A = F^o_A + RT\ \ln(a_A) \quad (32)$$

$$\bar{F}_B = F^o_B + RT\ \ln(a_B) \quad (33)$$

donde F^o_A y F^o_B son las energías libres de los componentes A y B puros y a_A y a_B son las actividades químicas correspondientes. En el caso de soluciones perfectas $a_A = N_A$ y $a_B = N_B$. La energía libre por mol puede escribirse por lo tanto:

$$F = N_AF^o_A + N_BF^o_B + RT(N_A\ \ln N_A + N_B\ \ln N_B) \quad (34)$$

el término $N_AF^o_A + N_BF^o_B$ representa la energía libre de los dos componentes si no se mezclan y el término $RT(N_A\ln N_A + N_B\ln N_B)$ es la contribución de la entropía de mezclado. Obsérvese que F es directamente proporcional a la temperatura y que aumenta en importancia según aumenta la temperatura.

En un sistema binario cuando tres fases estan en equilibrio a presión constante, la temperatura y la composición de cada fase es fija. Las temperaturas en las que pueden estar en equilibrio las tres fases son temperaturas en las cuales se producen los cambios de fase. Asociada con cada una de estas reacciones se encuentra una composición definida de la aleación completa. A esta composición una fase simple se puede convertir en otra de 2 fases.

En algunos sistemas la fase simple es la fase estable a temperaturas sobre la temperatura de transformación , mientras que 2 fases son estables por debajo de la misma y en otros sistemas es lo contrario. Cuando una fase líquida simple se transforma en 2 fases sólidas, se conoce como una reacción eutéctica y la temperatura en que se produce la reacción es es la temperatura eutéctica y la composición que experimenta ésta es la composición eutéctica. La tabla 1, nos muestra las distintas reacciones en un sistema de 2 componentes.

Tipo de Transformación	Naturaleza de la Transformación de Fase		
	Fase A	Fase B	Fase C
Eutéctica	Líquida	↔ Solución sólida +	Solución sólida
Eutectoide	Solución sólida	↔ Solución sólida+	Solución sólida
Peritéctica	Solución líquida +	Solución sólida↔	Solución sólida
Monotéctica	Solución líquida↔	Solución líquida+	Solución sólida

Tabla 1. Tipos de Transformaciones de Tres Fases que Ocurren en Sistemas Binarios.

I.5.Transiciones de Fase

Las transiciones de fase son generalmente clasificadas de acuerdo al procedimiento desarrollado por Ehrenfest, quien sugirió que una transición de fase de primer orden es quella para la cual la energía libre, como función de una variable de estado dada (V,P,T,), es continua, mientras que su primera derivada con respecto a la variable de estado dada es discontinua. Por ejemplo, a la temperatura de transición, la energía libre de Gibbs es continua pero existen discontinuidades en:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p = -S \qquad y \qquad \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right) = V \tag{35}$$

A partir de la Fig 3, se tiene que por abajo de la temperatura de transición, T_{tr}, la fase β es estable mientras que por arriba de esta temperatura, la fase α es estable. Algunos ejemplos de transiciones de fase de primer orden son la fusión, la evaporación y las transformaciones alotrópicas.

Las transiciones de fase de segundo orden son aquellas para las cuales la energía libre de Gibbs y su primera derivada son contínuas pero su segunda derivada es discontínua. En este caso S y V son contínuas pero la capacidad calorífica, Cp, la

compresibilidad β_t y el coeficiente de expansión térmica α, son discontínuas puesto que:

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}\right)_p = -\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \tag{36}$$

y

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta P^2}\right)_p = \left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_T = -\beta V \tag{37}$$

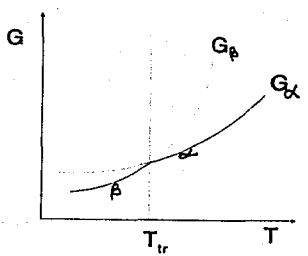


Figura 3.Transiciones de fase de primer orden.

En la Fig.4, se ilustran las transformaciones de fase de segundo orden. Un ejemplo de transformaciones de fase de segundo orden 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.

Una transición de tercer orden es continua en G, S y C_p, pero discontinua en $\left(\frac{\delta C_p}{\delta T}\right)_p$. Ninguna transición de tercer orden o de más alto grado son conocidas hasta ahora.

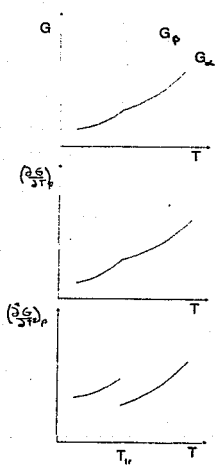


Figura 4. Transiciones de fase de segundo orden.

En una transición de primer orden, considerando la transición de una substancia pura de la fase α a la fase β a temperatura y presión constante, la relación del cambio de la temperatura de transición ΔT de acuerdo al cambio de presión se llama la ecuación de Clapeyron y está dada por:

$$\Delta T = \left(\frac{T\ \Delta V}{\Delta H} \right) \Delta P \qquad (38)$$

donde ΔH es el cambio de entalpía de la transición. Esta ecuación es válida para valores de ΔP pequeños. De aquí vemos que el efecto de la presión sobre la temperatura de la transformación depende del signo de ΔV y ΔH. Considerando, por ejemplo, el proceso de fusión, el calor de fusión es siempre positivo, pero el cambio de volumen en la fusión puede ser positivo o negativo. Para metáles cristalizando en estructuras compactas, ΔV es positivo durante la fusión y, por lo tanto, el punto de fusión es incrementado al aumentar la presión. Por otro lado, elementos cristalizando con estructuras abiertas, ΔV es negativo durante la fusión y, por lo tanto, el punto de fusión es disminuido al aplicarle presión.

Suponiendo que la fase β representa un vapor en equilibrio con su fase pura condensada. En este caso la ecuación de Clapeyron debe ser modificada. Ahora ΔV es el volumen de la fase gaseosa β, $V_\beta = RT/P$, donde R es la constante universal de los gases y P la presión parcial de β. Se puede demostrar que :

$$P = A \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right) \qquad (39)$$

donde A es una constante. Por lo tanto, la presión de vapor de una substancia se incrementa exponencialmente con la temperatura.

Ahora suponiendo que la fase condensada de un sistema dado es colocado en una cámara que es evacuada. El único vapor en la cámara será el de la fase, a la presión P y a la temperatura T. Tenemos que la variación de la presión de vapor de la fase dada con la presión p del sistema es:

$$\frac{dP}{dp} = P \frac{V_{condensada}}{R\ T} \qquad (40)$$

La cual es pequeña puesto que $V_{cond} << V_{gas}$. Algunos valores

típicos para $\frac{V_{cond}}{V_{gas}}$ es 10^{-4}. Para valores grandes de presión externa p resulta en cambios notables en la presión de vapor. Por lo tanto, podemos tomar como un hecho que la presión de vapor de una fase depende solamente de la temperatura a presiones ordinarias.

I.6.Diagramas de Fase

La mezcla de 2 componentes miscibles en una sola solución homogénea es un proceso irreversible, por lo que la mezcla incrementa siempre la entropía, y no podemos esperar que tal incremento sea mayor de la máxima alcanzable en las aproximidades de la composición 50-50. El incremento de la entropía es la diferencia entre la entropía total y la entropía de los 2 componente a una composición cualquiera antes de la mezcla. Esta cantidad es conocida como entropía de mezcla $\bar{S}$. Tal incremento o decremento de la energía libre significa una tendencia sobre la cantidad de los 2 componentes a mezclar.

Como en los sólidos los cambios de volumen son pequeños la entalpía puede calcularse por medio de la energía interna. La entalpía de mezcla cualitativamente se obtiene al considerar las energías de enlace. Ya que si átomos A prefieren estar en la vecindad de otros átomos B en lugar de los otros A, y los átomos B se comportan de la misma manera, la entalpía de mezcla disminuirá debido a que las energías de enlace son negativas para los enlaces estables.

El máximo decremento entálpico debe ser el que corresponde a una composición próxima a 50-50, ya que se formará el número máximo de enlaces A-B, si la mezcla es homogénea. A este proceso se le conoce como desviación negativa. El caso ideal es cuando la fuerza de enlace es la misma para los enlaces A-A, B-B, y A-B por lo que no hay variación en la entalpía. La desviación positiva es cuando los átomos A y B prefieren la compañía de los de su propia naturaleza, por lo que se incrementa la entalpía. La energía promedio después de la mezcla es menos negativa por lo que se incrementa la entalpía.

Las energías reales de las soluciones son muy complicadas que las de enlace de una sola clase de átomos además de que muchas soluciones no son homogéneas en el equilibrio y no se consideraron las deformaciones de la red como consecuencia del tamaño átómico. Para desviaciones negativas y soluciones ideales, la mezcla disminuye su energía libre y por lo tanto la solución es estable. Para desviaciones positivas, el término entrópico dominará el cambio de energía libre de la mezcla a temperaturas altas y la solución será estable siempre. Y a bajas temperaturas se nota un incremento en la entalpía.

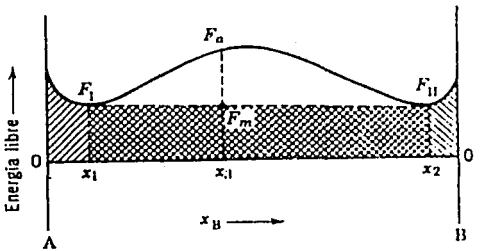


Figura 5. Diagrama de energía libre en donde se muestra la separación en dos soluciones sólidas de un sistema binario.

La energía libre de mezcla para las soluciones de composición intermedia pueden ser positivas, por lo que son inestables. La Fig.5 muestra esta situación. La solución inestable de composición X_3 se desdobla en una mezcla de 2 soluciones con composición X_2 y X_1. Como la energía libre de la mezcla es menor que la una solución, una mezcla de las 2 composiciones será más estable. Cuando se conocen las posiciones relativas de las curvas composición-energía libre de un sistema binario para distintas temperaturas, las fases estables o mezclas de ellas se pueden deducir para cada temperatura. Estos datos se grafican, dándonos un diagrama de las fases.

Los diagramas de fase son importantes en el estudio de las aleaciones , definen las regiones de estabilidad de las diversas fases que pueden ocurrir en un sistema de aleación bajo la condición de presión constante. Las coordenadas son la temperatura (ordenada) y la composición (abscisa). Tambien muestran las interrelaciones entre las fases, la temperatura y la composición en un sistema únicamente bajo condiciones de equilibrio. Un metal enfriado rápidamente desde una temperatura elevada a una temperatura baja puede poseer fases que sean más características de la temperatura elevada que de la temperatura baja. Los diagramas no se aplican directamente a metales fuera de equilibrio ya que el diagrama de fase a cualquier temperatura dada nos da el marco apropiado solo si se permite al metal el tiempo suficiente para quedar en equilibrio. Los tipos de reacciones que presenta el sistema binario, tales como reacciones eutécticas, peritécticas, etc., son otro tipo de información presente en el diagrama de fase.

I.7.Recocido

El cristal tiene energía almacenada como energía de deformación asociada con diversos defectos de la red cristalina. La cantidad de esta energía depende del proceso de deformación y de un determinado número de otras variables, por ejemplo, composición del metal y la temperatura de deformación. La forma de liberar esa energía almacenada es deshaciendo los defectos, en la mayoría de las veces por calentamiento. El proceso de recocido es la aplicación de temperatura a un metal para que regrese a su estado de equilibrio a dicha temperatura. Durante el recocido ocurren un cierto número de reacciones cuyo efecto es el de recuperrar una condición equivalente a la poseida por el metal antes de ser deformado o a la que presenta en condiciones de equilibrio a ese valores de P,T y V de acuerdo con su diagrama de equilibrio. Muchas de estas reacciones implican alguna forma de movimiento atómico, o de lugares vacantes, y son, por lo tanto, extremadamente sensibles a la temperatura. En consecuencia, calentando un material deformado se apresura su retorno al estado

original no deformado.

A través del estudio de la relevación de la energía almacenada se puede obtener información sobre las reacciones que ocurren en el metal durante el recocido. Hay varios métodos por los que se estudia la relevación de la energía durante el recocido. Uno de ellos es el análisis térmico diferencial en la cual se estudia la liberación de energía en función de la temperatura. Otro método es el llamado recocido isotérmico, donde se somete el metal a una temperatura dada y se mide la energía liberada como función del tiempo. Estas grandes liberaciones de energía aparecen en forma simultánea con el crecimiento de nuevos cristales esencialmente libres de deformación que crecen a expensas de los viejos cristales deformados o de la fase no estable a esa temperatura. El proceso por el cual ocurre esto es denominado recristalización y puede entenderse como un realineamiento de átomos dentro de los cristales del metal. El crecimiento de grano ocurre cuando se continua el recocido después de que se ha completado la recristalización. El crecimiento del grano continua, después de un tiempo, unicamente a expensas de otros cristales que deben desaparecer.

En el Microscopio Electrónico se puede realizar el calentamiento de la muestra, mientras se observan sus cambios estructurales, es decir, el microscopio electrónico permite realizar un recocido anisotrópico (calentar las muestras a varias temperaturas) y un recocido isotrópico (mantener la muestra a una temperatura dada por un tiempo determinado, mientras se observan sus cambios estructurales. Este proceso puede ser analizado tanto en el modo imagen y/o observando los cambios que sufre el patrón de difracción de la muestra en observación.

CAPITULO II

EL SISTEMA Al-Mn

El objetivo de este capítulo es el de presentar el sistema aluminio-manganeso, sus características y aplicaciones. Nuestra idea es mostrar el grado de avance que se ha logrado en el conocimiento de este sistema. Iniciaremos esta presentación con una descripción de los elementos componentes del sistema: el aluminio y el manganeso. Continuaremos con la descripción de la estructura de las fases que presentan estos elementos al entrar en combinación y de las cuales hablaremos en los siguientes capítulos de este trabajo de tesis. Asi mismo comentaremos sobre el diagrama de fase de este sistema con la idea de mostrar el grado de desarrollo que se ha tenido hasta nuestros días. Lo terminaremos comentando brevemente la termodinámica de dicho sistema. La referencia general usada para este capítulo fué (5).

II.1 Manganeso

El manganeso es uno de los elementos de transición del primer período grande de la tabla periódica. Se encuentra en el grupo VIIB con número atómico Z = 25, densidad de 7.43 g/ml y su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Aunque es poco conocido o usado en su forma pura, tiene gran importancia en la manufactura del acero. El manganeso de 97-98% de pureza es fácilmente producido a escala comercial mediante la reducción con aluminio de alto grado de minerales de manganeso que tienen muy bajo contenido de hierro. El manganeso de alta pureza es hecho por electrólisis usando una solución del sulfato de manganeso coloreado con sulfato de amónio y empleando un ánodo de la aleación y como cátodo una aleación de acero. El manganeso se funde a 1244 °C aproximadamente y se evapora a 2095°C. En el estado sólido existe en 4 modificaciones alotrópicas con las siguientes transformaciones de fase de acuerdo con la temperatura:

$$\alpha \leftrightarrow \beta \quad 700^{\circ}C$$
$$\beta \leftrightarrow \gamma \quad 1079^{\circ}C$$
$$\gamma \leftrightarrow \delta \quad 1143^{\circ}C$$

La estructura cristalina del α-manganeso es cúbica con parámetro a_o = 0.891 nm y grupo de simetría $I\bar{4}3m$. La estructura del β-manganeso es también cúbica simple con parámetro a_o = 0.631 nm y grupo de simetría $P4_{1,3}$ y la del γ-manganeso es cúbica centrada en las caras que sobre el enfriamiento forma cristales tetragonales de cara centrada con parámetros a_o = 0.267 nm y c_o = 0.355 nm y con grupos de simetría I_4/mmm. La transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ es extremadamente inactiva y por esta razón la transformación durante el calentamiento parece ocurrir a más altas temperaturas que durante el enfriamiento. El manganeso electro depositado comunmente sufre la transformación γ durante el depósito pero se transforma a α al mantenerse a temperatura ambiente. El manganeso δ es estable solo a altas temperaturas.

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

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

II.2. Aluminio

El aluminio se encuentra en el grupo IIIA de la tabla periódica, su número atómico es Z = 13 y tiene una densidad de 2.7 g/ml con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. El aluminio puro es blando y débil, pero puede al ser mezclado con otros elementos para incrementar su resistencia. Las aleaciones del aluminio son ligeras, resistentes y altamente maleables por distintos procesos. Con una densidad de 1/3 de la de las aleaciones ferrosas, el aluminio es usado en muchas aplicaciones estructurales y en la transportación, en donde el peso es un parámetro importante.

El aluminio cristaliza en la estructura cúbica centradas en las caras, con parámetros de red 0.405 nm y grupo de simetría O_H^5-Fm3m. Su punto de fusión es de 660.37 °C, y su punto de ebullición es de 2494 °C; su difusividad térmica es de 0.969 cm^2/s a 25°C. Es estable en aire y resistente a la corrosión por agua de mar y por muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto es debido principalmete a la protección del metal por una resistente película impermeable de óxido. El crecimiento de esta película de óxido natural está limitada (por ella misma) a un espesor de alrededor de 5 nm en aire seco a temperatura ambiente, dependiendo de las condiciones de tiempo y exposición. El metal fundido es también protegido por una espesa piel de óxido; esa oxidación del líquido también se produce muy lentamente sin agitación.

La utilidad del metal es incrementada por la tendencia a formar una superficie adherente de óxido que resiste la corrosión. La tecnología más comunmente usada para producir aluminio presenta 2 pasos: la extracción y purificación de alúmina de minerales, y la electrólisis del óxido después de haber sido disuelto en criolita fundida.

Los principales elementos aleantes del aluminio son: magnesio, silicio, cobre, zinc y manganeso. Las aleaciones son identificadas por 4 números de la forma NXXX, donde el valor de N denota el tipo de aleación y los principales elementos aleantes como por ejemplo: 1(Al;al menos 99% en peso), 2(Cu), 3(Mn), 4(Si),

II.2. Aluminio

El aluminio se encuentra en el grupo IIIA de la tabla periódica, su número atómico es Z = 13 y tiene una densidad de 2.7 g/ml con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. El aluminio puro es blando y débil, pero puede al ser mezclado con otros elementos para incrementar su resistencia. Las aleaciones del aluminio son ligeras, resistentes y altamente maleables por distintos procesos. Con una densidad de 1/3 de la de las aleaciones ferrosas, el aluminio es usado en muchas aplicaciones estructurales y en la transportación, en donde el peso es un parámetro importante.

El aluminio cristaliza en la estructura cúbica centradas en las caras, con parámetros de red 0.405 nm y grupo de simetría O_H^5-Fm3m. Su punto de fusión es de 660.37 °C, y su punto de ebullición es de 2494 °C; su difusividad térmica es de 0.969 cm^2/s a 25°C. Es estable en aire y resistente a la corrosión por agua de mar y por muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto es debido principalmete a la protección del metal por una resistente película impermeable de óxido. El crecimiento de esta película de óxido natural está limitada (por ella misma) a un espesor de alrededor de 5 nm en aire seco a temperatura ambiente, dependiendo de las condiciones de tiempo y exposición. El metal fundido es también protegido por una espesa piel de óxido; esa oxidación del líquido también se produce muy lentamente sin agitación.

La utilidad del metal es incrementada por la tendencia a formar una superficie adherente de óxido que resiste la corrosión. La tecnología más comunmente usada para producir aluminio presenta 2 pasos: la extracción y purificación de alúmina de minerales, y la electrólisis del óxido después de haber sido disuelto en criolita fundida.

Los principales elementos aleantes del aluminio son: magnesio, silicio, cobre, zinc y manganeso. Las aleaciones son identificadas por 4 números de la forma NXXX, donde el valor de N denota el tipo de aleación y los principales elementos aleantes como por ejemplo: 1(Al;al menos 99% en peso), 2(Cu), 3(Mn), 4(Si),

5(Mg), 6(Mg+Si), 7(Zn), 8(otro). Estas aleaciones son generalmente preparadas haciendo la mezcla y adicionando aluminio fundido para formar una solución líquida.

II.3.Sistema Al-Mn

II.3.1 Aplicación tecnólogica

El sistema Al-Mn es de un interés especial porque da la posibilidad de que cualquier concentración de aleaciones pueda retenerse en solución sólida. Desafortunadamente ningún estudio previo de precipitación en este sistema ha cubierto el amplio rango de composiciones de soluciones sólidas como en el que se ha logrado por solidificación sólida. El manganeso tiene una relativa alta solubilidad (1.41 %) en el aluminio y si la formación de fases competitivas puede evitarse, grandes extensiones del límite de solubilidad podrían esperarse igual que en el de sin desviación del equilibrio de la interfase sólido-líquido.

Las aleaciones del Aluminio que contienen Manganeso son utilizadas por su resistencia mecánica moderada y por ser altamente manejables, para utensilios de cocina, tubos, empaques, y aplicaciones litográficas. La resistencia del Al-Mn con pequeñas adiciones de Mg es utilizada en aplicaciones arquitectónicas, para tanques de almacenaje y especialmente para envases de bebida tales como los de cervezas.

II.3.2 Estructura

La estructura y parámetros de red de algunas fases del sistema Al-Mn son mostrados en la tabla II.

FASE	SISTEMA	PARAMETROS (en nm)
Al	Cúbica	a = 0.40494
Al_6Mn	Ortorrómbica	a = 0.75518 b = 0.64978 c = 0.88703
$\lambda(Al_4Mn)$	Hexagonal	a = 2.841 c = 1.238
μ(Al-Mn)	Hexagonal	a = 1.995 c = 2.452
$\phi(Al_{10}Mn_3)$	Hexagonal	a = 0.7543 c = 0.7898
Al_3Mn	Ortorrómbica	a = 1.479 b = 1.242 c = 1.259
$Al_{11}Mn_4$	Triclínica	a = 0.5092 $\alpha = 85^{o}19'$ b = 0.8862 $\beta = 100^{o}24'$ c = 0.5047 $\gamma = 105^{o}20'$
AlMn (no ferromag.)	Hexagonal	a = 0.269 c = 0.438
AlMn (ferromag.)	Tetragonal	a = 0.394 c = 0.358
Al_8Mn_5	Rombohedral	a = 0.906 $\alpha = 89^{o}3'$
Al_2MnO_4	Cúbica	a = 0.8258
αMn	Cúbica	a = 0.8908
βMn	Cúbica	a = 0.6302
Fase Icosedral	Icosaedral	
Fase Decagonal	Decagonal	

Tabla II. Estructuras y parámetros de algunas fases del sistema Al-Mn.

II.3.2.1 Estructura del Al_6Mn

La existencia del compuesto Al_6Mn fue primeramente observada por Köster & Bechthold[6] (1938) y ha sido comfirmada por varios investigadores. Hofmann[7] (1938) usando cristales simples encontró una celda unitaria ortorrómbica para el compuesto. La estructura de Al_6Mn fué determinada por Nicol[8] (1953) usando métodos bidimensionales de Fourier otorgandole una celda ortorrómbica con dimensiones: a = 0.64978 ± 0.00005, b = 0.75518 ± 0.00005, c = 0.88703 ± 0.00005 nm , que estan de acuerdo con los valores obtenidos por Hofmann (a= 0.651, b= 0.757 y c = 0.887 nm). Esta estructura tiene un arreglo centrosimétrico y el grupo espacial holohedral Ccmm fué asignado a esta fase. La celda unitaria de la estructura consiste de un átomo de manganeso dentro de un complicado polihedro formado por los 10 átomos de aluminio más cercanos, 8 de los cuales son compartidos entre poliedros vecinos Fig. 6.

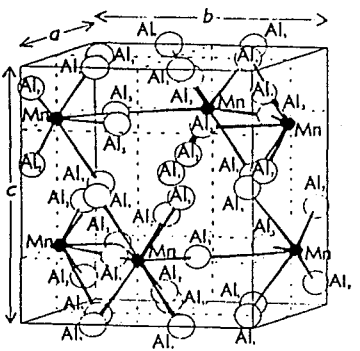


Figura 6 Distribución de los átomos en la Celda Unitaria del Al_6Mn.

II.3.2.2 Estructura de $Al_{11}Mn_4$

La estructura de $Al_{11}Mn_4$ (llamada anteriormente δ(AlMn)) fué determinada primeramente por Bland[9] (1956) usando 4 zonas de reflexión. Esta fase es triclínica con simetría de $P\bar{1}$ y las constantes de red son:

$a = 0.5092$ nm $\quad b = 0.8862$ nm $\quad c = 0.5047$ nm

$\alpha = 85°19'$ $\quad \beta = 100°24'$ $\quad \gamma = 105°20'$

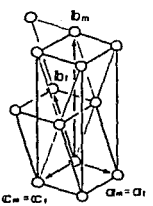


Figura 7. Celda unitaria del $Al_{11}Mn_4$.

Pero esta celda triclínica puede ser considerada como una seudo-monoclínica Fig.7, de lado centrado C al tomar un nuevo conjunto de ejes, los cuales están relacionados con la triclínica por:

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

con $V_m = 2V_t$

Por lo que las constantes de red de la celda

seudo-monoclínica calculadas son:

$$a_m = 0.5092 \text{ nm}, \quad b_m = 0.17098 \text{ nm}, \quad c_m = 0.5047 \text{ nm}$$
$$\alpha_m = 88^\circ 14', \quad \beta_m = 100^\circ 24', \quad \gamma_m = 88^\circ 39'$$

La estructura contiene capas consistentes de átomos de Al y Mn con espaciamientos de 0.22 nm fig.7. Después de un corto tiempo, Taylor[10] (1960) encontró en otro compuesto Al_3Mn y propuso que la fase $Al_{11}Mn_4$ es estable abajo de 850°C y que el Al_3Mn existe arriba de esta temperatura.

II.3.2.3 Al_4Mn y Al_3Mn

Existen 2 fases cristalinas en el sistema Al-Mn con composiciones aproximantes al Al_4Mn llamadas μ y λ con celdas unitarias hexagonales y con parámetros de red a = 1.99 nm y c = 2.45 nm para μ y a = 2.84 nm y c = 1.24 nm para λ. Una posible semejanza en estructura para las fases μ y λ la sugirió Bendersky[11] basado en sus similitudes del patrón de difracción. También sugirió que la estructura de la fase μ contiene unidades icosahedrales. La estructura de la fase λ es desconocida pero puede ser usada como una fuente de posible arreglos atómicos locales para la estructura de las fases cuasicristalinas debido a su gran aproximación a estas fases.

Fitz-Geral.et.al[12] estudiaron la fase ortorrómbica P_{nma} (a = 1.479 nm., b = 1.242 nm. y c = 1.259 nm), conocida como la fase Al_3Mn, la cual resultó ser una fase aproximante de la fase cuasicristalina decagonal[13].

II.3.2.4 Fases Cuasicristalinas

En 1984 se observó experimentalmente que la aleación $Al_{86}Mn_{14}$ presenta una fase con orden orientacional de largo alcance pero con simetría icosaedral[14], mostrando un tipo de orden entre las fases amorfa y cristalina.

Las fases cristalinas presentan un orden periódico a largo

alcance de una celda elemental y simetría traslacional, la cual no no es permitida para formas circulares y pentagonales, solo para triángulos, cuadrados y hexágonos. En tres dimensiones no se puede utilizar celdas esféricas ni icosaedrales. Su patrón de difracción electrónico consiste de puntos brillantes arreglados periódicamente. Estos arreglos pueden ser triangulares, cuadrados o hexágonos. La contraparte de la fase cristalina es la fase amorfa cuyos átomos no presentan simetría traslacional ni orden a largo alcance pero si orden a corto alcance. Su patrón de difracción es un halo brillante alrededor del haz central. A la fase intermedia entre la fase cristalina y la fase amorfa se le llama fase cuasicristalina. La Fig.8 nos muestra un patrón de difracción de un cuasicristal.

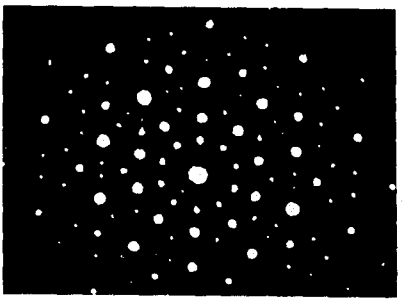


Fig.8 Patrón de difracción cuasicristalino.

En 1985 se reportaron 2 nuevas fases cuasiperiódicas en el sistema Al-Mn llamadas fase T (ó decagonal) y fase T''(aproximante cuasicristalina). La fase T tiene periodicidad unidimensional a lo largo del eje de simetría 10 y cuasiperiódica en las otras 2 direcciones y está relacionada a la fase icosaedral ya que la fase T crece epitaxialmente sobre la fase icosaedral. La fase T'' está relacionada directamente con la fase intermetálica Al_4Mn. Bendersky et.al.[15] en 1985 llama fase T'' a las áreas que

muestran alta densidad de defectos estructurales en la fase Al_4Mn, cuya estructura, hasta el momento, no está bien definida, pero se asegura que ésta no presenta ejes de simetría cinco. La fase icosaedral presenta una microestructura dendrítica, tipo coral (fig.9), mientras que la fase T aparece facetada con un contraste interno estriado (fig.10). Ambas fases están sumergidas en una matriz de aluminio, por lo que su contenido de manganeso es más alto de lo que se pensaba: estequiométricamente la fase icosaedral está relacionada con la fase Al_4Mn al igual que la fase T. Se ha observado experimentalmente que la fase T persiste a temperaturas altas y se transforma en la fase Al_4Mn.

Figura 9. Fase icosahedral forma dendrítica.

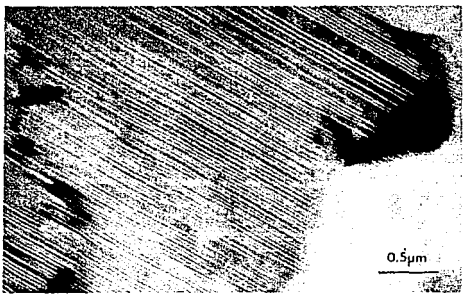


Figura 10. Fase T estriada

Se reportó que en una aleación de Aluminio 10 at.% Mn crece preferencialmente la fase icosaedral a lo largo de la simetría tres y a concentraciones más altas de Mn, la fase T crece paralelamente al eje de simetría diez (Benderski et.al.[15] 1985). La fase icosahedral se transforma en la fase Al_6Mn[16] al recocer las muestras despues de 6 horas a 350°C, mientras que la fase T persiste a temperaturas altas (650°C) y se transforma en la fase Al_4Mn.

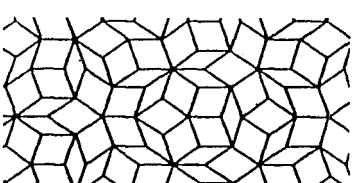


Fig.11 Azulejo de Penrose.

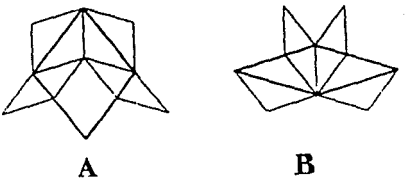


Fig.12 Rombos unidad del azulejo de Penrose de lados iguales A) Rombo con ángulos internos de 72 y 108 grados, mientras que en B) los ángulos son de 34 y 144 grados.

Existen varios modelos teóricos basados en modelos geométricos que intentan explicar las fases cuasicristalinas. El modelo que más se aproxima en explicar cualitativamente los resultados experimentales de las fases cuasicristalinas decagonal e icosaedral es el arreglo llamado "azulejo de Penrose" desarrollado por Roger Penrose en 1974 (Fig.11). En este modelo, al igual que en el cristal, los azulejos pueden llenar el espacio tanto en forma bidimensional como tridimensional[17], lo que permite explicar algunas propiedades de los cuasicristales. Por ejemplo, llenar el espacio en forma aperiódica. Este azulejo consta de 2 unidades ; un rombo con ángulos internos de 34 y 144 grados y otro rombo con ángulos internos de 72 y 108 grados Fig(12), (cuyos lados miden la división Aurea τ de los griegos). El número irracional τ está relacionado con el pentagono (Fig.13) y su valor es:

$$\tau = (\sqrt{5} + 1)(1/2) = 1.618..$$

Las áreas de estas figuras están en razón de τ y son unidos de acuerdo a ciertas "reglas de unión" para evitar que se formen azulejos periódicos. El azulejo de Penrose(Fig.11) tiene varias de las propiedades cristalinas, como orden orientacional de largo

alcance, así como orden traslacional cuasiperiódico, además presenta simetría cinco al igual que la fase icosahedral.

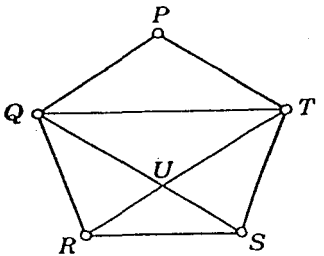


Fig.13. Todas las diagonales del pentágono son proporcionales a τ.

II.4. Diagrama de Fase del Sistema Al-Mn

El sistema Al-Mn fué investigado cristalográficamente por Hofmann[7] en 1938. A principios de 1970 sólo se podia establecer claramente el punto de fusión del Al a partir de este diagrama de fase. Aunque el lado rico en aluminio del diagrama ha sido aclarado, aun no todas las fases observadas del sistema han sido tomadas en cuenta dentro de él, como las fases estables y metaestables.

Las más recientes versiones del diagrama de fase del sistema Al-Mn son debidas a Taylor (1960)[10] y a Goedecke and Koester (1971)[19] y son mostrados en la fig(14). De acuerdo a Goedecke and Koester las fases llamadas μ y ϕ por Taylor no corresponden al diagrama de fases y por lo tanto ninguna reacción peritéctica se muestra a 880 y 822°C. Ellos identificarón ϕ como una fase metaestable que participa en 2 reaciones peritéctica L+$Al_{11}Mn_4$(HT) $\rightarrow \phi$ y L+$\phi \rightarrow Al_4Mn$, sin embargo no cuestionan la estabilidad de la fase μ.

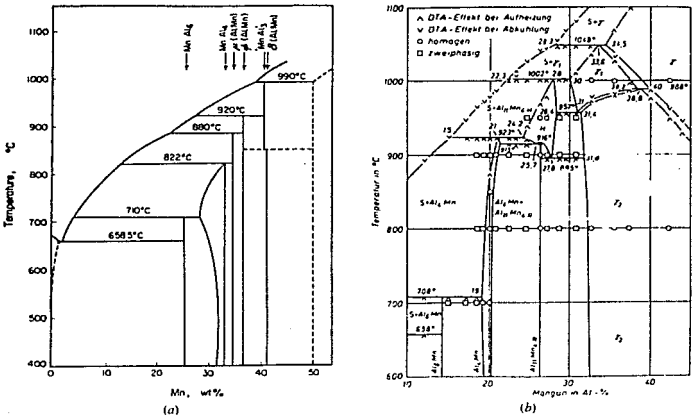


Figura 14.Diagrama de fase del AL-Mn. a) De acuerdo a Taylor y b) Goedecke and Koester.

Muchas de las diferencias entre estos 2 diagramas pueden ser entendidos en términos de las diferentes técnicas experimentales utililzadas. Taylor utilizó un estudio de difracción de rayos x y el diagrama fué construido suponiendo que todas las fases observadas eran fases en estado de equilibrio y les asignaron temperaturas de fusión a cada una de ellas. Hubo evidencias de que el Al_4Mn puede encontrarse arriba de una temperatura entre 810°C y 850°C, pero ninguna evidencia directa fue obtenida para asociarle la disolución de ϕ con la absorción térmica observada a 920°C. Sin embargo las estructuras de las fases observadas por Taylor han sido todas verificadas por estudios independientes. Las investigaciones de Goedecke and Koester fueron realizadas usando análisis térmico con ayuda de pruebas metalográficas sin difracción de rayos x. Observaron reacciones durante el enfriamiento arriba de 880, 860 y 840°C pero durante el calentamiento arriba de los 800°C encontraron solo una reacción de disolución a 923°C. Puede tentativamente concluirse que en el trabajo de Goedecke and Koester se establecieron las reacciones de

disolución del diagrama de equilibrio estable, pero no es definitivo el considerar la identificación de las fases en equilibrio. El trabajo de Taylor estableció la estructura de fases a considerarse, pero no estableció su rango de estabilidad.

Comparando los 2 diagramas de equilibrio (fig.14), se observa que el diagrama de Goedecke and Koester requiere modificaciones puesto que:

1. Todas las fases encontradas por Taylor deben ser incluidas sean estables o metaestables.

2. Goedecke and Koester interpretó las dos reacciones de 880 y 860°C como reacciones peritécticas metaestables L + $Al_{11}Mn$(HT) $\leftrightarrow \phi$ y L + $\phi \leftrightarrow \mu$, respectivamente. Sin embargo, las reacciones anteriores no son termodinámicamente permitidas como reacciones metaestables.

3. Existe discrepancias acerca de la temperatura peritéctica a la cual el Al_6Mn es formado.

Varias reacciones han sido reportadas desde 670 a 690°C (durante el enfriamiento) y alrededor de 710°C (solo en calentamiento), por lo que muchos investigadores colocan la isoterma peritéctica de equilibrio del Al_6Mn entre los 700°C y 710° C. Sin embargo, Phillips[20] la encontró a 680°C en calentamiento y enfriamiento y no a 710°C. Cuando la fase λ (llamada asi por Murray et.al.[21], que no es otra que la fase Al_4Mn) es incorporada dentro del diagrama, es posible suponer que Al_6Mn puede ser formado de cualquiera de las reaciones Líquido + μ o Líquido + λ y que pueden ser cerca de 700°C. En un intento por colocar fases consideradas anteriormente como de no equilibrio, como la fase λ, Murray et.al. modificaron de nuevo el diagrama de fase en 1984. La fig.15 nos muestra el diagrama de equilibrio de fase estable propuesta por Murray et.al.

Goedecke and Koester, identificaron a temperatura ambiente la fase en 20 at.pct Mn como Al_4Mn (la fase λ) mientras que Murray et.al. a bajas temperaturas la fase de equilibrio a 20 at.pct es la fase μ. Murray et.al suguieren que la λ es una fase de equilibrio estable formada en la reacción peritéctica $Al_6Mn + \mu \leftrightarrow \lambda$ a 693 ± 2°C.

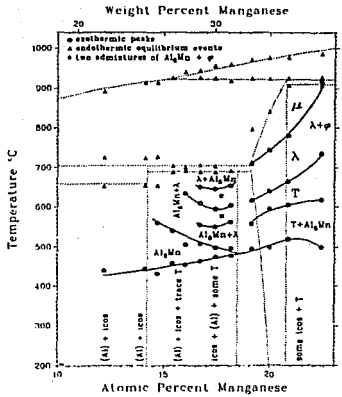


Fig.15 Diagrama de fases del sistema Al-Mn propuesto por Murray et.al.T es la fase decagonal.

II.5 Termodinámica del Sistema Al-Mn

La meta perseguida en esta parte es construir las funciones de la energia libre de Gibbs para el estado liquido y las fases f.c.c., b.c.c., Al_6Mn, λ, μ, ϕ y $Al_{11}Mn_4$.

La energia de Gibbs de los elementos puros esta dada por:

$$G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ} \qquad (41)$$

Donde T es la temperatura absoluta, por lo que para cálculos

del diagrama de fase no son tomadas en cuenta las diferentes capacidades caloríficas de las diferentes fases. Las energías de Gibbs de los compuestos, también se representan en esta forma, por lo que los grados de homogeneidad no son tomados en cuenta. Sin embargo, el $Al_{11}Mn_4$, que presenta una transición alotrópica con respecto a la temperatura, es representado como un compuesto simple. Los cálculos de interés son el estado líquido, el punto de equilibrio de tres fases y el calor de formación de los compuestos. La variación de las energías de Gibbs de los compuestos intermetálicos con la composición no son tomados en cuenta, así como tampoco los intervalos de homogeneidad, que además no son bien conocidos.

El exceso de energía de Gibbs del estado líquido y de las fases f.c.c. y b.c.c es representado como expansiones polinomiales en composición y temperatura:

$$G^{xs} = X_{Al} X_{Mn} \left(A(T) + B(T)(X_{Al} - X_{Mn}) + \sum C_i(T) P_i(X_{Al} - X_{Mn}) \right) \qquad (42)$$

donde X_{Al} y X_{Mn} son las fracciones atómicas del Al y Mn respectivamente; P_i son los polinomios de Legendre; y A, B, y C son los coeficientes dependientes de temperatura de la expansión polinomial. El número de coeficientes usados para describir cada solución fase fueron escogidos como los mínimos requeridos para ajustar propiamente para los datos experimentales.

Los datos termodinámicos para los líquidos vienen de diferentes técnicas experimentales y tienen diferentes precisiones sobre el intervalo de composición.

Las suposiciones que deben de tomarse en cuenta para estimar las entropías de fusión de Al_6Mn, $Al_{11}Mn_4$ y las energías de Gibbs de μ, λ y ϕ en el rango de 0 a 30 at.%Mn son:

1. El líquido entre 923°C y 990°C pertenece a $Al_{11}Mn_4$.
2. En 923°C ocurre la reacción peritéctica $L + Al_{11}Mn_4 \rightarrow \mu$.
3. Cerca de 700°C dos reacciones peritécticas compiten:

$$L + \mu \rightarrow Al_6Mn \text{ y } L + \lambda \rightarrow Al_6Mn.$$

4. La reacción peritéctica a 880°C es L + $Al_{11}Mn_4$ → ϕ y es metaestable.
5. ϕ es una fase metaestable.
6. Si μ no es considerada, entonces λ es la fase estable más probable con su línea líquida en 800°C.
7. Si la fase μ es omitida, la secuencia de reacciones peritécticas son:

   L + $Al_{11}Mn_4$ → ϕ (884°C), L + ϕ → λ (847°C)

CAPITULO III

OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

III.1. Introducción

Este trabajo de tesis tiene su origen en el trabajo realizado en 1976 por el investigador japonés Kentaro Yoshida[22], de la Universidad de Kobe. En ese trabajo Yoshida realiza un tratamiento térmico a unas peliculas delgadas casi amorfas del sistema Al-Mn, cuya concentración se encontraba en el intervalo de 10 a 21 % atómico de Mn. Reporta la evolución de las estructuras observadas durante la transición de la fase amorfa a la fase cristalina. Estas fases fueron Al_6Mn y dos fases nuevas, que llamó Xi y X_2, las cuales sólo se presentaron a altas temperaturas.

La técnica de preparación de muestras consistió en la evaporación simultanea de los elementos sobre un sustrato de NaCl en una campana de vacío a 10^{-6} Torrs. El peso del polvo evaporado para cada elemento correspondia a la concentración deseada en la película. El calentamiento de las peliculas se hizo in situ en un microscopio electrónico de transmisión. Las Figuras 16 y 17 reproducen las figuras originales del articulo de Yoshida. Como se puede observar, diferentes fenómenos se presentan al realizar este tipo de experimento: transiciones de fase, nucleación y crecimiento de fases, aparición de diferentes tipos de defectos, etc. Yoshida, después de hacer el análisis de sus resultados, comentó la existencia de ciertas diferencias entre las fases que encontró y el diagráma de fase del sistema Al-Mn existente en aquel entonces.

III.2. Fases Cuasicristalinas

En 1984 Shechtman et al.[14] descubren la fase cuasicristalina icosaedral y para 1985 el número de fases cuasicristalinas había aumentado. Esto provocó una revolución en la cristalografía, la física del Estado Sólido y la Ciencia de Materiales. En principio

la simetría cinco debía ser incluida como posible en la cristalografía de los materiales.

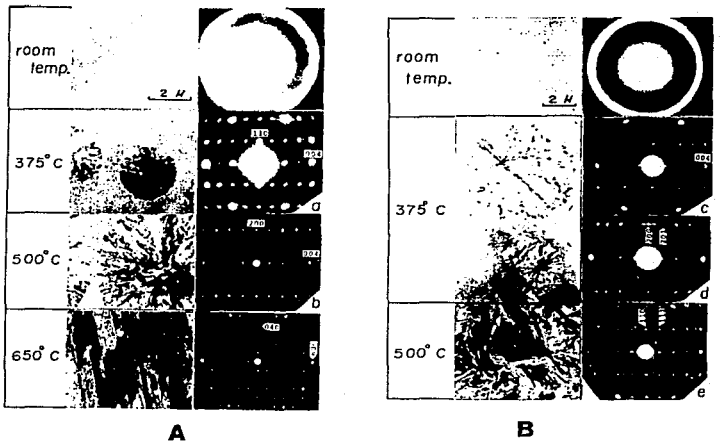


Fig. 16 Cambios estructurales de las películas
A) Con 14% at.Mn y B) Con 15% at.Mn.

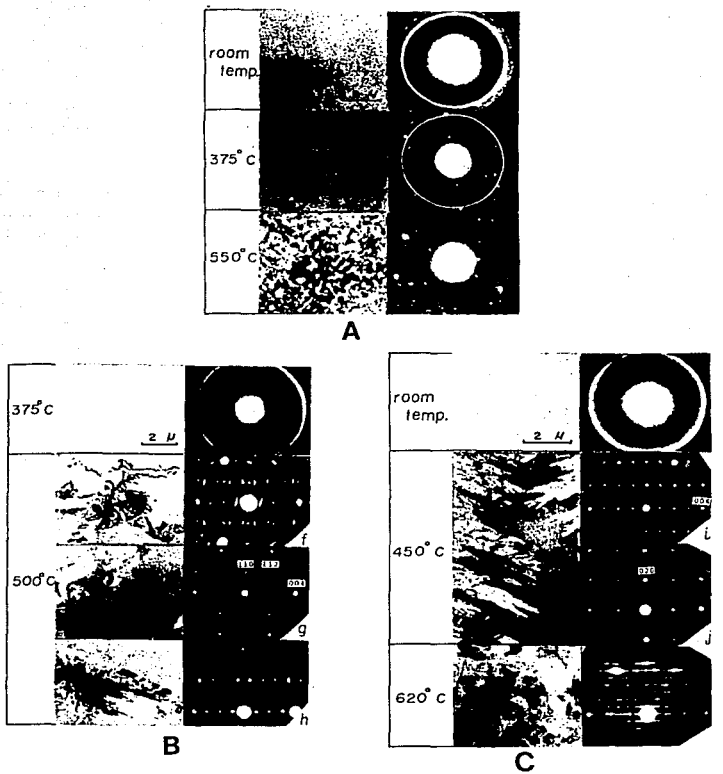


Figura 17 Cambios de las peliculas A)Con 11% at.Mn., B)Con 18% at.Mn. y C)Con 21% at.Mn.

En 1986, con el interés de estudiar las fases cuasicristalinas en películas delgadas del sistema Al-Mn, J. Reyes Gasga y M. J. Yacamán[1], realizaron un experimento similar al del investigador japonés y reprodujeron los resultados presentados por él para películas con concentración de 21 % at. Mn, estudiando, por lo tanto, las fases X_1 y X_2. Como resultado de ese trabajo encontraron que estas fases estan relacionadas con las fases cuasicristalinas, principalmente la fase decagonal. También observaron que el tipo de proceso que se presenta durante las transiciones de fase no era simple. De igual manera, se observó que el proceso de caracterización de las fases presentes y los defectos estructurales encontrados, junto con la determinación del papel que juegan en este proceso, era , y sigue siendo, bastante complejo.

III.3. Objetivo

De este modo, como una continuación del trabajo de Reyes Gasga y M.J. Yacamán[1], la idea perseguida en el presente trabajo es realizar un estudio más detallado de las 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 presentan el estado amorfo como estructura. Por lo tanto, el objetivo de la presente tesis es la identificación de las fases que se presentan durante la transición amorfo-cristal y la correlación de los resultados con el diagrama de fase del sistema Al-Mn.

Puesto que el objetivo es estudiar la transición Amorfo-Cristal en películas delgadas, la deposición del material sobre el substrato debe ser tal que el substrato se encuentre preferentemente a bajas temperaturas. ¿Cambiará el tipo de fase observado si la deposición se realiza sobre un sustrato a temperatura ambiente?. Se intentará dar una respuesta a esta pregunta.

CAPITULO IV

EQUIPO UTILIZADO

En este capítulo describiremos en forma breve el equipo utilizado durante el desarrollo experimental del presente trabajo de tesis, y sin los cuales no hubiera sido posible alcanzar el objetivo propuesto en el capítulo III. Las referencias generales utilizadas en este capítulo fueron (23), (24), (25) y (26).

IV.1 Microscopio Electrónico

Los procesos físicos en los que se basa el diseño del microscopio electrónico y sus componentes son los mismos que el de un microscopio óptico compuesto: ambos estan formados por lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. La diferencia radica en el sistema de iluminación, el primero usa electrones, mientras que el segundo usa luz visible. Por lo tanto las lentes en el microscopio electrónico son bobinas mientras que en el óptico son vidrios.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra en observación se producen varios tipos de fenómenos entre los que se encuentran: electrones retrodispersados y secundarios, que son los electrones que son rebotados en la superficie de la muestra, llevando información sobre ésta (Microscopia electronica de barrido). Los electrones absorbidos que nos dan información sobre la conductividad de la muestra,los electrones auger y rayos X característicos nos dan información sobre la composición química de la muestra y los electrones que atraviesan la muestra, transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra o su patrón de difracción dándonos información de la estructura de la muestra (Microscopia Electrónica de transmisión).

El diseño del microscopio electrónico depende también del tipo de información que se desea obtener de los procesos de dispersión que tienen lugar cuando el haz de electrones viaja a través de la muestra. Existen dos principales tipos de dispersión:

a) Elástica: Los electrones interaccionan con el campo potencial efectivo del núcleo, en el cual no hay pérdida de energía.

b) Inelástica: Es la interacción de los electrones con los electrones en la muestra, en donde hay pérdida de energía y absorción.

Estos tipos de dispersión determinan diferentes métodos de análisis con distintas formas de detección. Por lo anterior, existen Microscopios Electrónicos de Transmisión y de Barrido. La diferencia fundamental en el tipo de muestra que se pueden observar con TEM y con SEM es que en el TEM la muestra debe ser tan delgada de manera que sea transparente a los electrones, mientras que para el otro la muestra puede tener un volumen considerable.

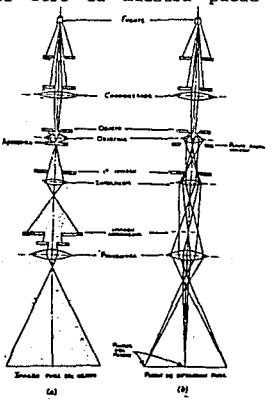


Fig. 18 Esquema del Microscopio Electrónico de Transmisión a) Imágen y b) Difracción de Area Selecta.

IV.1.1 Componentes del Microscopio Electrónico de Transmisión

El diseño de un microscopio electrónico de transmisión es mostrado en la Fig.18. El cañón de electrones constituye el primer componente fundamental del microscopio, y es la única lente electrostática del microscopio electrónico. Está formado por un filamento en forma de V, generalmente de tungsteno, el cilindro de control o Wehnelt y el ánodo acelerador.

El filamento es la fuente de los electrones emitidos termoiónicamente, con velocidades muy semejantes entre sí, al pasar una corriente eléctrica, que eleva la temperatura, produciéndose la emisión de electrones manteniéndolo a 100 Kv con respecto al resto del microscopio. El cilindro de control que rodea al filamento tiene una diferencia de potencial negativo con respecto al filamento, provocando un campo eléctrico alrededor de un pequeño orificio de salida del cilindro. Este arreglo actúa como una lente electrostática que produce una concentración de electrones (cross over),en un punto abajo del control wehnelt.

Después del ánodo acelerador se encuentran las lentes condensadoras que son las encargadas de enfocar el haz de electrones sobre la muestra. El cañón y las lentes condensadoras, son provistos de bobinas de alineamiento magnético adicionales para ajustar la posición e inclinación del haz de electrones, así como para corregir el astigmatismo derivado de los defectos de las lentes. Inmediatamente después se coloca la muestra en un hueco especial dentro del microscopio que es evacuado a alto vacío y tiene los arreglos necesarios para producir movimientos e inclinación de las muestras , así que áreas diferentes pueden ser estudiadas en orientaciones controladas con respecto al eje del microscopio. Si la muestra es cristalina además del haz primario, la máxima interferencia se forma detrás de la muestra como resultado de la difracción del arreglo cristalino de ésta.

La Fig. 19 muestra un arreglo atómico sobre planos de la red cristalina con distancia interplanar d. El haz primario (de longitud de onda λ) incide con un ángulo θ sobre estos planos. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia entre las

trayectorias recorridas por 2 rayos reflejados en los planos de la red es un múltiplo entero de la longitud de onda. En la fig.18 esta diferencia es de 2x. También observamos que la relación que guarda x con respecto a d es $\operatorname{sen}\theta = x/d$. Con la condición que $2x = n\lambda$, por lo que la ecuación de Bragg es:

$$n\lambda = 2d\operatorname{sen}\theta \qquad (32)$$

Solo cuando el ángulo θ entre los planos de la red y la dirección del haz incidente obedece la ecuacion de Bragg, ocurre la interferencia constructiva. El ángulo θ, es también llamado el ángulo de reflexion especular. El ángulo entre la extensión del haz primario incidente y el haz secundario difractado es el ángulo de difraccion y es 2θ.

Los electrones al atravesar la muestra se difractarán, pudiéndose operar el microscopio de modo que se produzcan un patrón de difracción o una imágen del área iluminada por los electrones . El haz transmitido, así como los difractados se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal detrás de la lente objetiva , formándose un patrón de difracción, más adelante se reunirán todos los haces que provienen de un punto creándose una imágen real .

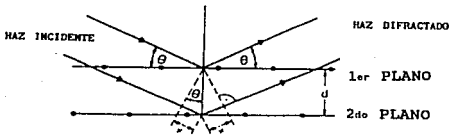


Fig. 19 Derivación de la Ley de Bragg.

Para muestras metálicas los ángulos de difracción de Bragg son tan grandes que los rayos difractados son interceptados por la abertura objetiva que se localiza detrás del plano focal de las lentes objetivas, dando un contraste en la imagen obtenida. La función de las lentes objetivas es obtener la primera imagen amplificada de la muestra y es la que debe ser construida con mayor perfección ya que ésta determina el poder de resolución del microscopio. En el plano de esa primera imagen se encuentra la abertura de área selecta para seleccionar electrones de una área particular de la muestra. Una vez que los electrones dejan la lente objetiva, puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo de manera que solo se permita pasar uno de los haces enfocados allí. Si se deja el transmitido, se dice que hacemos microscopia de campo claro y si es uno de los difractados el que formará la imagen, se denomina campo obscuro. La amplificación de la imagen real formada detrás del objetivo (primera imagen intermedia) se lleva a cabo por las lentes intermedias y proyectoras. Una pantalla fluorescente ó placa fotográfica se coloca en el plano imagen de la lente proyectora de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. La pantalla tiene una substancia sensible a electrones (sulfuro de zinc) que al interactuar con los electrones emite luz.

Si la lente intermedia se enfoca no en el plano de la primera imagen intermedia, sino en el plano focal de la objetiva y la abertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción formado allí. El área de la que se obtiene el patrón de difracción es la misma que en la que se ve en el modo de imagen, por lo tanto para localizar dicha área con precisión se coloca un diafragma en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción de área selecta. Como los electrones viajan dentro de la columna del microscopio, ésta debe estar libre de contaminantes, incluyendo al aire ya que los electrones pueden ionizarlo, además de que los electrones tienen poca penetración en el aire y de que el filamento se quemaría más rápidamente en

presencia del oxígeno, por lo que la columna se encuentra a alto vacío de 10^{-6}mm de Hg.

En Microscopia de Transmisión se pude operar: a) para formar imágenes por campo claro, campo obscuro o modo de contraste de fase de la imagen. b) para formar patrones de difracción usando aberturas de área selecta y enfocando las lentes intermedias sobre el patrón de difracción formado detrás del plano focal de las lentes objetivas. El Microscopio Electrónico de Transmisión utilizado es el de Jeol 100CX que cuenta con un portamuestras de calentamiento y un portamuestras de doble inclinación.

IV.1.2 Microscopio Electrónico de Barrido

En Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se enfoca el Haz electrónico sobre una pequeña área de la muestra y se barre su superficie moviendo el Haz y detectando en cada zona una intensidad promedio de los electrones secundarios, como hablamos anteriormente, son los que nos dan información topológica de la muestra.

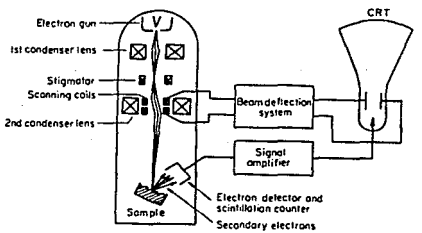


Fig 20 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

La Fig.20 muestra un Microscopio Electrónico de Barrido en donde un haz de electrones es producido y enfocado sobre un punto de la muestra por 2 lentes condensadoras cuya sección transversal es del orden de 10 a 20 nm de diámetro que barre la muestra por una serie de bobinas, detectando los electrones secundarios y amplificando las señales para que por medio de un tubo de rayos catódicos se muestre la imagen con una correspondencia uno a uno de los electrones detectados con la intensidad del punto en la pantalla del tubo catódico. El Microscopio Electrónico de Barrido utilizado en este trabajo es el JSM-5300 del Instituto de Física de la UNAM. con voltajes de aceleración de 10 Kv, 15 Kv, 20 Kv y 25 Kv.

IV.2. R.B.S.

La Espectroscopía RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) es un método de análisis de la materia, el cual consiste en el bombardeo de un blanco con iones ya sean protones o partículas alfa, analizando la energía retrodispersada por las colisiones con los núcleos de los átomos de la muestra. El análisis se efectuó en el acelerador de 5 Mev, que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. El bombardeo se efectúa a un vacío de 10^{-5}torr. Los iones al incidir sobre la superficie de la muestra, unos son retrodispersados y otros penetran una cierta distancia x y son retrodispersados. Estos iones retrodispersados al llegar al detector producen señales o pulsos de acuerdo a la cantidad de sus energías. La señal pasa a través de un preamplificador y de un amplificador para ser analizados por un multicanal que cuenta el número de iones que llegan al detector con una energía E y $E+\delta E_1$, en donde el ancho de canal es δE_1 y a cada intervalo se le asigna un número de canal. Al espectro, lo forman el número de cuentas o altura de cada canal, en donde es posible obtener la información del espesor de las películas, así como el de su composición, mediante un programa un simulación.

Una partícula α que tiene inicialmente cualquier dirección

dentro del área $\sigma = \pi b^2$, llamada sección transversal de la interacción, se dispersará con un ángulo igual o mayor que θ llamado ángulo de dispersión.

Suponiendo que una lámina metálica de espesor t contiene n átomos por unidad de volumen, entonces el número de núcleos blanco por unidad de área es nt. Por lo tanto un haz incidente de partículas α, en un área A, encuentra ntA núcleos. Por lo que la fracción f de partículas α dispersadas con un valor igual o mayor de θ es la relación entre la sección global dada por ntAσ y el área total A, por lo que se tiene:

$$f = \frac{nt A\sigma}{A} = nt\pi b^2 \qquad (43)$$

Y Ya que $\sigma = \pi b^2$ y al sustituir b, se tiene:

$$f = \pi nt \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o T}\right)^2 \cot^2\frac{\theta}{2} \qquad (44)$$

Al diferenciar la ecuación anterior se obtiene la fracción de partículas α incidentes que son dispersadas entre θ y $\theta + d\theta$ dando:

$$df = -\pi nt\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o T}\right) \cot\frac{\theta}{2} \csc^2\frac{\theta}{2} d\theta \qquad (45)$$

La interpretación del signo menos indica que f disminuye al aumentar θ. Las partículas dispersadas entre θ y $\theta + d\theta$ forman una zona esférica de radio r de una anchura $rd\theta$. El radio de esta zona es $r\mathrm{sen}\theta$; y por lo tanto el área ds barrida por las partículas es:

$$ds = 4\pi r^2 \mathrm{sen}\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} d\theta \qquad (46)$$

Si el número total de Ni partículas α llegan a la lámina entonces las partículas dispersadas entre θ y $\theta + d\theta$ es $Nidf$, el número real de partículas que inciden en la pantalla del detector por unidad de área es $N(\theta)$ que realmente se mide y esta dado por :

$$N(\theta)=\frac{Ni|df|}{ds}=\frac{NintZ^2e^4}{(8\pi\varepsilon_o)^2r^2T^2sen^4(\theta/2)} \qquad (47)$$

La fórmula anterior es la fórmula de dispersión de Rutherford, en donde el número de partículas por unidad de área que llegan a una pantalla fluorescente, colocada a una distancia r de la lámina de dispersión, será directamente proporcional al espesor t de la lámina, al número de átomos por unidad de volumen de la lámina y al cuadrado del número atómico Z de la misma. y es inversamente proporcional al cuadrado de la energía cinética T de las partículas alfa y al $sen^4(\theta/2)$, siendo θ el ángulo de dispersión.

IV.3.Difractómetro de Rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas e inicialmente fuerón utilizados extensamente en la medicina. No fue hasta 1912 que Von Laue sugirió que un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersará en todas direcciones dentro de él, pero, debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas, de acuerdo con la ley de Bragg, interferirán constructivamente mientras que en otras lo haran destructivamente.

El diseño de un difractómetro de rayos X se basa en el análisis de la ley de Bragg. Un haz colimado de rayos X incide sobre un cristal a un ángulo determinado y se coloca un detector de modo que registre los rayos dispersados. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X utilizados, se puede conocer el espaciamiento entre los planos cristalinos. Por lo tanto, este aparato es de una gran utilidad en la caracterización estructural de los cristales. Por lo tanto, su análisis nos permitirá conocer las propiedades cristalográficas de éstos.

El difractómetro de rayos X utilizado en la caracterización de las aleaciones es el modelo Siemens D-500 que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. Este difractómetro es mostrado

en la Fig.21. Para hacer un análisis de rayos X es necesario hacer un polvo fino de la muestra, los pequeños granos forman un conglomerado de cristales cuyo número a efecto práctico es infinito de manera que es posible encontrar cualquiera de los planos cristalinos orientado en todas las infinitas posibles direcciones.

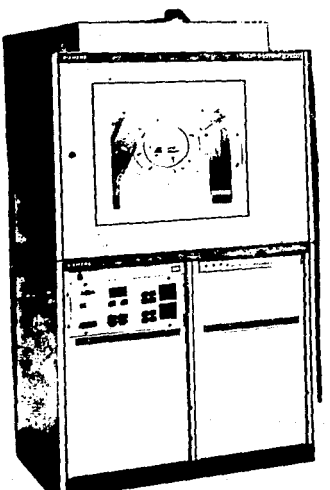


Fig.21 Difractómetro modelo Siemens D-500.

El campo eléctrico de la radiación electromagnética de los rayos x fuerza a los electrones de los átomos a oscilar con igual frecuencia que la de la onda incidente, ocasionando que los átomos en el sólido irrádien en todas direcciones, algunas ondas interferirán destructivamente y en algunas interferirán constructivamente. Como la radiación electromagnética dispersada tiene la misma longitud de onda que la incidente, la energía de los fotones de los rayos x es la misma. En este tipo de interacción la fracción dispersada de la energía total de la onda es pequeña como para que la mayor parte de la energía incidente atraviese el cristal analizado, obteniéndose un patrón de difracción del cristal, brindándonos información de la estructura cristalina de todo el volumen del sólido. En los experimentos de difracción de rayos x, la variación de longitud de onda está condicionada por el proceso de su obtención, pudiendose obtener espectros continuos (radiación blanca) o radiación monocromática.

La radiación blanca posee longitudes de onda que varían de forma continua y se origina cuando un haz de electrones, que son emitidos por un filamento caliente y acelerados por una diferencia de potencial, choca con un electrodo metálico. La interacción coulombiana de estos electrones con los núcleos de los átomos hace que los electrones se desaceleren y la energía perdida se emite en forma de radiación electromagnética. Los rayos x de la radiación blanca son llamados frecuentemente "Bremsstrahlen" que significa en alemán radiación de desaceleración. El valor del voltaje de aceleración de los electrones, V, hacia el ánodo determina la energía máxima de los fotones de los rayos x emitidos y por lo tanto la menor longitud de onda. Para los fotones más energéticos toda la energía del electrón se emite en forma de radiación electromagnética y se tendra:

$$e\,V = h\,c/\,\lambda \qquad (48)$$

Que al sustituir la constante de planck, la velocidad de la luz y la carga del electrón se tiene:

$$\lambda = 1.24 \times 10^3/V \qquad (49)$$

donde la longitud de onda de corte, λ, se obtendrá en nanómetros al sustituir V en volts.

Si el voltaje de aceleración es lo suficientemente elevado como para que los electrones cedan una fracción apreciable de su energía a electrones de los átomos en el ánodo, estos últimos se excitarán a niveles superiores de energía. Eventualmente, el sistema regresará a su estado de equilibrio y los átomos emitirán fotones cuyas energías estan dadas por las diferencias energéticas de los niveles del átomo. De aquí se deduce que la radiación emitida será característica del elemento del cual esta hecho el ánodo. Las longitudes de onda características utilizadas en las técnicas de difracción de rayos x son llamadas $K\alpha$ y $K\beta$ y corresponden a fotones emitidos por transiciones de electrones desde el estado K al L y M, respectivamente. Como ambas longitudes de onda se emiten simultaneamente, en la practica se utilizan filtros para hacer el haz verdaderamente monocromáticos.

En el difractómetro, la radiación del tubo de los rayos x es colimado por una serie de rendijas y dirigido a la muestra. La radiación dispersada es también colimada y pasa después a un detector que se mueve alrededor de la muestra mientras que ésta también rota por medio de un goniómetro que puede rotar tanto verticalmente como en forma horizontal.

La intensidad difractada en cada una de las direcciones depende del mecanismo que origina la dispersión de la onda. En el caso de la dispersión de rayos x se produce solo por la interacción de la onda con los electrones y no intervienen los núcleos. Se define el factor de dispersión átomica como la relación entre la amplitud de la onda dispersada por un átomo en una determinada dirección y la amplitud en esa misma dirección de la onda que dispersaría un electrón situado en el centro del átomo que se toma como origen de coordenadas, cuya expresión general es:

$$f_c = \int \rho \exp(i\, \bar{r}\cdot\bar{\sigma})\, dv \qquad (50)$$

En donde ρ es una distribución espacial de carga, $\bar{r}$

representa la distancia al origen del elemento infinitesimal de volumen $d\bar{v}$ y $\bar{c}$ es el vector asociado a los planos cristalinos que cumplen la ec. de Bragg.

Para hacer un análisis cualitativo, así como un análisis cuantitativo el análisis se realiza por medio de las intensidades relativas.

IV.4. Horno de Inducción

El calentamiento por inducción es el método empleado para subir la temperatura de un material conductor, alternando un campo electromagnético. La corriente eléctrica inducida en el objeto, disipa energía en forma de calor alrededor de éste.

El principio del proceso del calentamiento por inducción se asemeja al de un transformador. Un embobinado de enfriamiento de agua o inductor, que actúa como el embobinado primario de un transformador, rodea al material a calentar, que actúa como el embobinado secundario. Alternando el flujo de la corriente en el embobinado primario induce corrientes secundarias llamadas corrientes parásitas dentro del material ocasionando que éste se caliente. El flujo de corriente dentro del material puede considerarse como la suma total de las corrientes parásitas. La trayectoria en la que penetran estas corrientes dentro del material y por lo tanto la distribución del calor dentro del material, depende de la frecuencia de la corriente alterna primaria y de la permeabilidad magnética, así como de la resistividad, del material. La Fig. 22 nos muestra la representación esquemática de un horno de inducción.

El Horno de Inducción que se utilizó para hacer la aleación es el modelo Platicast 150, que opera con un suministro de agua o con circulación de agua enfriada. Utiliza una corriente de 25 Amps y un Voltaje de 200 a 240 (de 50 a 60 hz.por ciclo). Para obtener la aleación, se colocan los aleantes dentro de un crisol de zirconio que es colocado dentro del embobinado y al pasar la corriente, el campo magnético induce a los átomos a vibrar ocasionando que el material se caliente y se funda bajo una atmósfera controlada de argón.

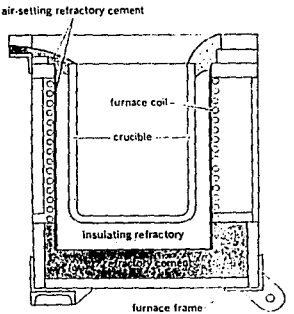


Fig.22 Sección Transversal de un Horno de Inducción.

IV.5. Evaporadora

Uno de los métodos más frecuentemente usados para la producción de películas delgadas de metáles es el de evaporación. Consiste generalmente en la formación de capas del material evaporado sobre un substrato dentro de una campana de vacío. Por tal motivo, las cámaras de vacío que se utilizan en este proceso, o evaporadoras son un equipo indispensable en la fabricación de películas delgadas.

Una evaporadora consiste esencialmente de tres partes:

1. El sistema de vacío, que tiene como función principal la extracción del aire contenido en la cámara de vacío. Siempre se realiza primero un vacío previo, usando una bomba mecánica, antes de utilizar bombas de vacío más potentes. Si se utiliza una bomba de difusión de aceite, se alcanza un vacío de 10^{-5} mm de Hg. Utilizando una bomba de sublimación de titanio podemos alcanzar vacíos de 10^{-9} mm de Hg.

2. Cámara de evaporación, que para tener una mínima difusión de gases dentro de ésta, es hecha de acero inoxidable. Esta cámara tiene los arreglos necesarios para medir el vacío alcanzado, así como el de temperatura y electrodos en donde se colocan los filamentos que contienen el material a evaporar.

3. Los Sistemas de control, que son los medidores de vacío y de temperatura.

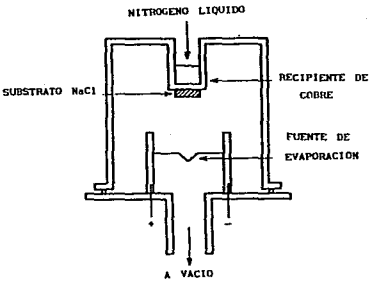


Fig.23 Esquema del Sistema de Vacío utilizado para la Evaporación.

El sistema de vacío utilizado para evaporar la aleación de estudio está formado por una campana de acero en donde se ha adaptado un dedo frío en la parte superior de la misma, permitiéndonos tener un depósito del material a temperatura ambiente ó a temperatura de nitrógeno líquido sobre un substrato de cloruro de sodio, el sistema es mostrado en la Fig.23. El vacío alcanzado dentro de la campana es del orden de 10^{-5} Torr, el cual es realizado mediante una bomba mecánica y una bomba difusora. Dentro de la cámara se colocó un filamento de tungsteno que está conectado a una fuente de corriente eléctrica que al pasar por el filamento, calienta la aleación que contiene éste, evaporándolo.

CAPITULO V

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Nuestro procedimiento experimental consistió en la obtención de las películas delgadas a partir de diferentes aleaciones del sistema Al-Mn. Estas películas fueron preparadas de modo que presentaran una estructura amorfa y después calentarlas para observar su transición a la estructura cristalina. El presentar los pasos en que consistió el desarrollo experimental de este trabajo de tesis es la idea perseguida en este capítulo.

V.1. Obtención de las Aleaciones

Las aleaciones en estudio fueron obtenidas a partir de una primera aleación cuya concentración en peso era de Al-32% wt-Mn. El lingote de esta aleación se cortó en 5 partes por medio de una cortadora de disco de diamante. Una de éstas se conservó con la concentración original y a cada una de las otras 4 aleaciones se les cambió su concentración de Mn, al añadirles aluminio de 99.99 % de pureza con el propósito de obtener las aleaciones que se usaron en este trabajo.

Para obtener las aleaciones, se utilizó el horno de inducción que se encuentra en el laboratorio del Instituto de Física de Cuernavaca. En un crisol de zirconio se colocó la aleación y la cantidad de aluminio que se calculó y se pesó previamente. Una vez colocada la carga, se calentaba en atmósfera controlada de argón, hasta que ambos materiales se fundían. Después de unos cuantos minutos, cuando la fusión era completamente homogénea, se procedía a vaciarla lentamente sobre un molde de hierro, ocasionando que se solidificara casi al instante. Este procedimiento se realizó para cada una de las aleaciones. Las composiciones nominales de las aleaciones de Al-Mn obtenidas fueron de 10, 14, 20 y 25 % wt-Mn, además de la Al-32% wt-Mn, teniendo en total 5 muestras con

distintas concentraciones de Mn.

V.2. Obtención de las Películas Delgadas

Una vez obtenidas las aleaciones se procedió a producir películas delgadas a partir de éstas.

Las películas delgadas tienen la propiedad de que una de sus dimensiones es muy pequeña, con dimensiones del orden de nanómetros y su comportamiento físico es distinto al volumétrico. El método empleado fue por evaporación, depositando el material sobre un substrato de NaCl. El dispositivo empleado es mostrado en la Fig.23. Los principales desarrollos de esta técnica aplicada a la microscopia electrónica es en el control del crecimiento de grano, orientación del cristal, continuidad, así como la composición de la película.

La campana del sistema de vacío fué evacuada a aproximadamente 10^{-5}torr, por medio de una bomba mecánica y una difusora. Se utilizó como fuente de evaporación unos pequeños filamentos, hechos de tungsteno y de molibdeno, por donde se les hacía pasar una corriente eléctrica, que los calentaba transmitiendo el calor al material, fundiéndolo y evaporándolo. De esta manera se depositaba éste sobre un substrato de NaCl que se encontraba localizado en el dedo frio de la campana. El substrato fué clivado paralelo al plano (100) de tal forma que la cara en donde se depositaría el material fuera completamente plana y libre de rugosidades. Se cuidó que el sistema de vacío estuviera lo más limpio posible, por lo que todo el procedimiento, es decir colocar el filamento, el material a evaporar, así como el colocar el substrato en el dedo frio de la campana, se realizó con guantes, ya que la grasa de los dedos impide llegar a un vacío aceptable.

Como las películas delgadas serían observadas en el microscopio electrónico de transmision Jeol 100CX del Instituto de Física, éstas tenían que ser transparentes al haz electrónico. Por lo tanto se hicieron películas del orden de nanómetros (50 y 100 nm) de espesor. El espesor de la película se calculó utilizando la siguiente fórmula empírica:

$$d = \frac{M}{\pi \rho h^2 \left[1 + (1/h)^2 \right]^2} \qquad (51)$$

donde d es el espesor de la película, M la masa del material evaporado, ρ la densidad del material y h la distancia entre la fuente de evaporación y el substrato. El espesor de las películas obtenidas fué posteriormente medida por RBS y se observó que los cálculos realizados utilizando la fórmula anterior da un resultado correcto dentro del 30% de error.

Se obtuvierón películas de "50" nm y "100" nm de espesor para cada aleación, de 2 maneras distintas. Una depositada a temperatura ambiente (S/N) y otra depositada a temperatura de nitrógeno líquido (C/N). La temperatura a nitrógeno líquido del substrato se obtuvo llenando de nitrógeno líquido el dedo frio. En esta ultima, antes de poder sacar el substrato con la película, se esperaba a que el dedo frio de la campana se encontrara a temperatura ambiente, ya que al admitir aire al sistema, agua se puede condensar sobre la superficie del substrato y romper la película, así como el contaminarla.

V.3. Preparación de las Películas delgadas para su Observación por Microscopia Electrónica de Transmisión

Una vez obtenidas todas las películas delgadas de cada una de las aleaciones sobre los substratos de NaCl, se procedió a montarlas sobre rejillas de 3.0 mm. Para hacer esto, se cortó por clivaje un pequeño cuadrito del NaCl con la película, de aproximadamente del tamaño de la rejilla, utilizando una navaja limpia. Con unas pinzas se introdujo dentro de un recipiente petri que contenia agua destilada limpia. Al contacto con el agua, la sal empieza a disolverse y la película se desprende poco a poco hasta que se mantiene flotando sobre el agua. Entonces, con unas pinzas se toma a la rejilla y se trata de "pescar" la película, tratando de centrarla en ella. Todo el procedimiento anterior se realizó para cada una de las películas delgadas. Una vez logrado esto, uno espera a que se seque la rejilla que contiene a la

película delgada, antes de meterla al microscopio electrónico para su observación.

Después de haber montado las películas delgadas en las rejillas se procede a calentarlas in situ en el microscopio electrónico con el fin de poder observar las transformaciones de fase que sufre la película durante el calentamiento de las mismas, es decir, crecimiento de grano o disoluciones de partículas, etc. Para realizar ésto se utilizó un portamuestra de calentamiento, el cual tiene una unidad de control EM741009-41, que provee del voltaje necesario para calentar el pequeño horno que se encuentra en el portamuestra. En este hornito se coloca la rejilla y se sujeta por medio de un resorte para evitar que se caiga a la hora de introducir el portamuestra dentro del microscopio electrónico. El calentamiento fue gradual, siguiendo la misma zona durante todo el experimento, evitando alcanzar los 900 grados centígrados. Esto nunca fué un problema ya que, como se observará en los resultados, las películas se dañan generalmente antes de los 800°C. Al observar un cambio de fase se detenía el calentamiento, esperando unos minutos, hasta que el calentamiento era homogéneo y que la muestra no se siguiera moviendo para poder tomar fotos, en campo claro, campo obscuro y patrón de difracción.

Una vez que las muestras fueron calentadas y localizadas las temperaturas en las que había sufrido un cambio de fase, se procedió a calentar otra muestra a cada una de estas temperaturas manteniendolas hasta que el calentamiento era homogéneo y se procedía a enfriarlas para después con un portamuestras de doble inclinación caracterizar las fases presentes en cada una de ellas.

Para realizar la caracterización , se alineó el eje z con el eje óptico de las lentes de tal forma que al inclinar la muestra su imágen no se desplazara de la pantalla.

Una vez localizada una fase se procedió a tomar imágenes de campo claro, campo obscuro, así como patrones de difracción de la misma zona, procediendo a inclinarla sobre un eje de simetría del patrón de difracción obtenido previamente, hasta encontrar otro eje de zona del patrón, obteniéndose una serie de patrones de difracción a distintos ángulos de inclinación. Todos los patrones

de difracción se tomaron con longitud de cámara de 76 cm. El procedimiento anterior se realizó para cada una de las fases encontradas.

Después de obtener las series de patrones de difracción para cada fase se procedió a indizarlos, encontrándose distintos ejes de zona para cada fase como se muestra en el capítulo de resultados, logrando identificar éstas.

Una vez identificadas las fases se procedió a observarlas en el microscopio electrónico de alta resolución JEOL 4000E del Instituto de Física de la UNAM, tomando una serie de imágenes de alta resolución.

V.4. Análisis químico de las Películas delgadas

Para saber realmente cual era el espesor de las películas delgadas y las concentraciones de estas, tanto en las aleaciones originales como en las películas delgadas, se realizaron medidas por el método de radiación con iones cuya característica principal es que produce daños insignificantes a la muestra. El análisis fue hecho en el acelerador de 5 Mev del Instituto de Física. El método usado fue por RBS cuyas siglas en ingles son Rutherford Backscattering Spectrometry.

El bombardeo de las muestras se realiza en una cámara evacuada a un vacío de aproximadamente de 10^{-5} torr y con una energía de los iones incidentes de 5 Mev.

Otro método utilizado para saber las concentraciones de las aleaciones producidas fué por difracción de rayos x, empleando el difractómetro Siemens D-500 del Instituto de Física de la UNAM. Fig.21. Para hacer el análisis de rayos x, primeramente se hizo polvo la aleación colocando la muestra sobre un portamuestra de silicio dentro del difractómetro con los siguientes parámetros para cada muestra, con un voltaje de 30 Kv y una corriente de 20 mA usando las rejillas de 2.0, 2.0, 0.6 y 0.6 del detector, el barrido del muestreo fué desde una inclinación del detector de 2°.00 a 70°.00. Este procedimiento se realizó con cada una de las muestras.

CAPITULO VI

RESULTADOS

Películas delgadas del sistema Al-Mn fueron producidas por evaporación. Estas fuéron obtenidas a partir de las aleaciones $Al_{1-x}Mn_x$, x=0.10, 0.14, 0.20, 0.25 y 0.32, y 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 observaciones de alta resolución se hicieron usando un microscopio electrónico de alta resolución JEOL 4000EX. Las aleaciones fueron hechas fundiendo los aleantes en un horno de inducción dentro de una atmósfera de argón y solidificando lentamente (aproximadamente 1 min). El análisis químico de las películas como de las aleaciones fué realizado por RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) y por difracción de rayos x.

VI.1 Análisis químico

El análisis químico de las aleaciones por RBS mostró que tanto las aleaciones como las películas presentan oxígeno. Sin embargo las estructuras desarrolladas durante el tratamiento térmico no muestran ningún óxido del sistema Al-Mn ni de los elementos. La composición química de las aleaciones, a partir del análisis de RBS, resultaron ser:

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 III. Resultados del análisis químico por RBS de las aleaciones.

Sin embargo, como se nuestra en las Figuras 24, 25, 26 y 27 las imágenes de microscopía de barrido de las aleaciones presentan dos o tres fases. Esto es corroborado por el análisis por rayos x cuyos difractogramas (Figs. 28A,28B y 28C) muestran la presencia de más de una fase. Los picos de los espectros de rayos x mostrados en las figuras pueden ser completamente indexados (Tabla III A), en cada caso, si se considera la superposición de las señales de las siguientes fases:

MUESTRA	FASES
1/	Al_6Mn, Al
2/	Al, Al_6Mn
3/	Al_6Mn y Al
4/	Al, Al_6Mn
5/	Al_6Mn y Al

Tabla IV. Fases Observadas por Rayos X. Doble línea ═══ señal intensa, una línea ——— señal intermedia y la línea punteada ---- señal débil.

Estos resultados, además, 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 (Fig.14).

Se utilizaron substratos de NaCl clivados al aire, los cuales se encontraban a temperatura ambiente (muestras S/N) o a temperatura del N_2 (muestras C/N) al momento de la evaporación. Las películas así obtenidas cuando se observan con el microscopio electrónico de alta resolución muestran una estructura microcristalina, con dimensiones de grano del orden de 30 nm en el primer caso (Fig. 29A) y de 10 nm en el segundo (Fig. 29B), mostrando un contraste casi amorfo cuando se observaban con el microscopio electrónico de transmisión a las amplificaciones utilizadas en este trabajo (10,000X). Estos granos son los que producen los anillos que presentan los patrones de difracción de

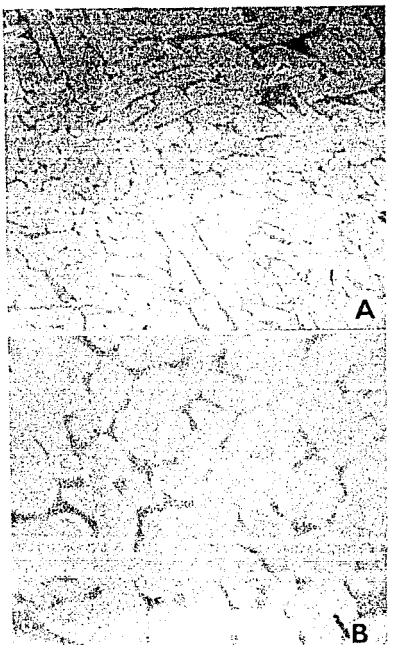


Fig.24 Imagen de la metalográfica de la aleación 1. Muestra que la aleación obtenida está compuesta de al menos dos fases.

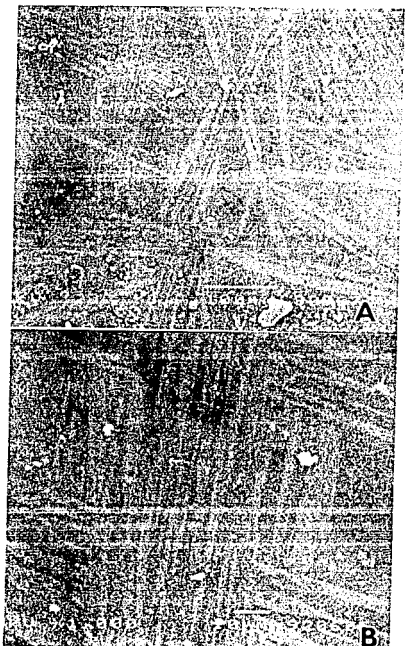


Fig.25 Imagen metalográfica de la Aleación 2. Muestra que la aleación obtenida presenta más de una fase.

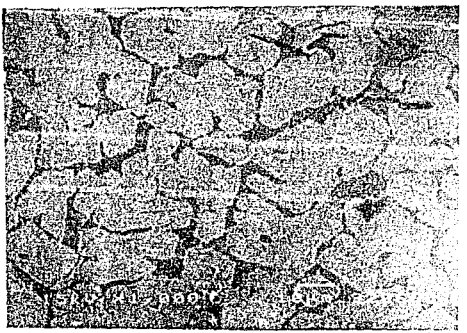
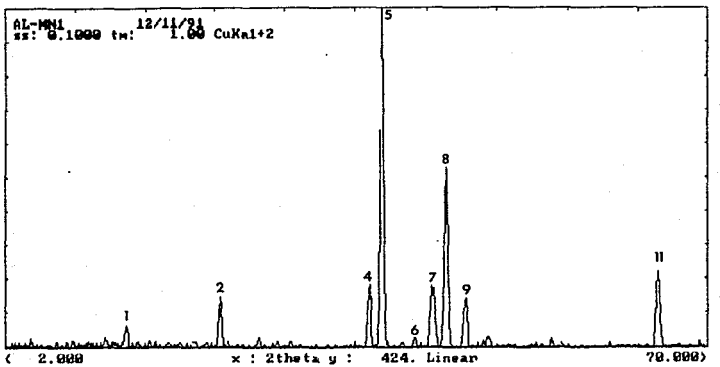


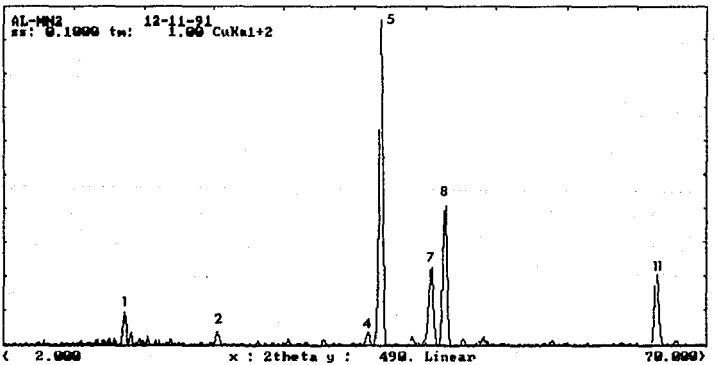
Fig 26 Imagen metalográfica de la aleación 3. Muestra que la aleación obtenida presenta tres fases.

Fig.27 Imagen metalográfica de la Aleación 4. Muestra que la aleación obtenida presenta más de dos fases.



a

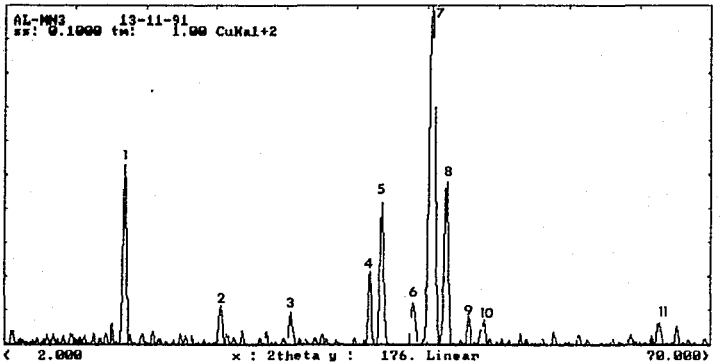
PATRN: _



b

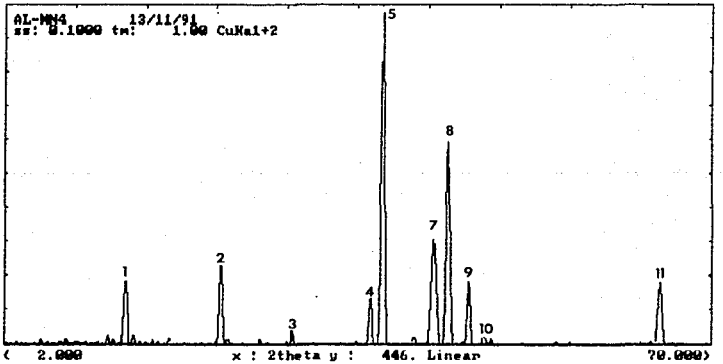
PATRN: _

Fig.28A) Difractogramas de a) la aleación 1 y b) de la aleación 2.



a

PATRN: _



b

PATRN: _

Fig.28B) Difractogramas de a) la aleación 3 y de b) la aleación 4.

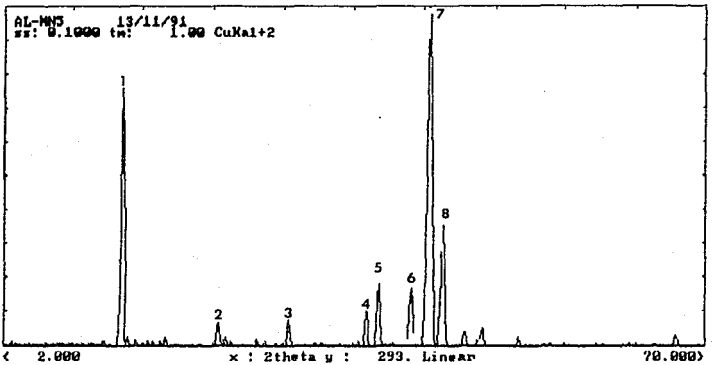


Fig.28C) Difractogramas de la aleación 5.

PICO	d(nm)	Fases
1	0.651	---------
2	0.388	---------
3	0.300	---------
4	0.240	---------
5	0.233	Al(111), Al_6Mn(130)
6	0.217	---------
7	0.208	Al_6Mn(310)
8	0.202	Al(200), Al_6Mn(311)
9	0.194	---------
10	0.188	Al_6Mn(223)
11	0.143	Al(220)

Tabla IIIA. Fases correspondientes a los picos de los difractogramas, así como su distancia interplanar.

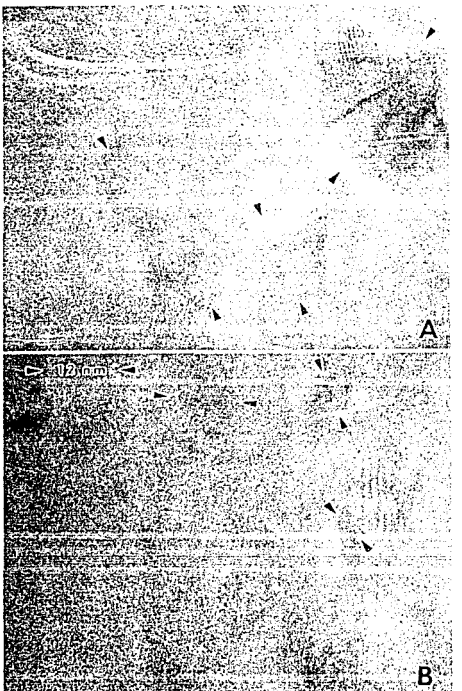


Fig.29 Imagenes de Alta Resolución de las Peliculas. A) Muestra 2 a Temperatura ambiente (S/N) y B) Muestra 2 a Temp. de N_2 líquido (C/N). Nótese el tamaño de grano en cada caso (indicado por la separación entre las flechas).

área selecta de las películas obtenidas (Fig.31). El análisis químico por RBS nos dió la composición química de las películas y los resultados se encuentran en la tabla V .

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 V Resultados del análisis por RBS de las películas delgadas obtenidas.

Como puede observarse, existen algunas impurezas como el Mo y el W, las cuales aparecieron en la mayoría de las películas pero en cantidades mucho muy pequeñas (menores a 0.3), a excepción de las películas obtenidas de la muestra 3. El origen de estas impurezas debe ser los filamentos de Mo y W que se usaron en la evaporación. También debe notarse la aparición de oxígeno en todas las películas. El oxígeno se presentó a pesar de la limpieza en el manejo de nuestras muestras y el vacío medido en nuestra cámara de evaporación (10^{-5}Torrs). Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, las estructuras obtenidas durante el proceso de calentamiento no presentan oxígeno como elemento componente.

VI.2.Dependencia de la estructura observada con el espesor de la película.

El espesor de la película es otro de los parámetros cuya influencia en el desarrollo del presente trabajo fué observado. Cuando una película delgada de cualquier material se somete a un tratamiento térmico se producen varios fenómenos propios de las transiciones de fase. Estos fenómenos comprenden la nucleación de una nueva fase, su crecimiento y la coalecencia de los granos que

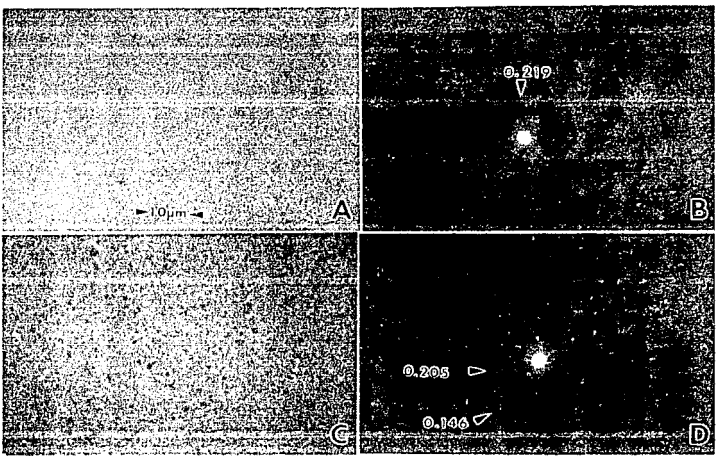


Fig.30 Imágenes de la muestra 1 C/N con espesor de 50 nm A) imagen a T=temp. ambiente. y B) su patrón de difracción casi amorfo C) imagen a T=730°C y D) su patrón de difracción completamente policristalino. Las medidas representan las distancias interplanares en el espacio real y estan dadas en nanómetros.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

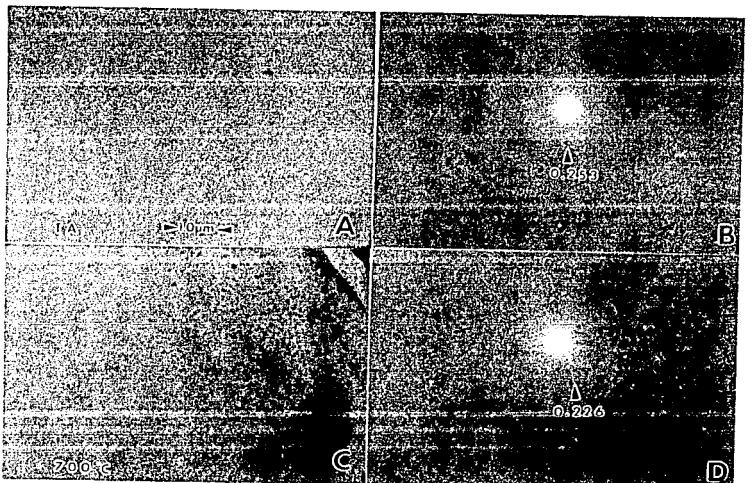


Fig.31 Imágenes de la muestra 1 S/N con espesor de 50 nm A) imagen a T=temp.ambiente. y B) su patrón de difracción C) imagen a T=700°C y D) su patrón de difracción. Las medidas representan las distancias interplanares en el espacio real y estan dadas en nanómetros.

la forman. Sin embargo se encontró que las estructuras desarrolladas son completamente dependientes de la composición química de la película y del espesor de ésta: en el caso de espesores de 50 nm sólo partículas pequeñas cristalinas se obtuvieron al calentar la muestra (Fig. 30 y 31); en el caso de espesores de 150 nm diferentes fases nuclearon y crecieron.

En general, iniciando el tratamiento térmico con las películas tal y como se obtuvieron de la evaporación, al alcanzar una determinada temperatura el patrón de difracción de anillos aumenta en intensidad. Esto como resultado de una nueva fase que se está nucleando. De aquí en adelante todo aumento de temperatura implica el crecimiento de esta fase o la nucleación y crecimiento de otra. Estos cambios pueden ser simultaneamente seguidos tanto en el modo de imagen (campo claro y campo obscuro) como observando los cambios que presenta el patrón de difracción de área selecta (Fig. 32). Para el estudio de las fases desarrolladas durante este tipo de experimento es necesario dar el tiempo suficiente para que la película delgada presente el mismo contraste, es decir, el contraste sea homogéneo. En caso contrario se pueden presentar varias fases en una misma región, tal como lo muestra la Figura 33, haciendo el análisis bastante complicado.

VI.3 Estructuras observadas en las películas de 150 nm.

Las Figuras 34 a 43 muestran los cambios en contraste que presentaron cada una de las muestras sometidas al tratamiento térmico. Nótese como éste varía de muestra a muestra, dependiendo de la composición de la película delgada.

Entre las fases que se identificaron durante este proceso se encuentran Al_6Mn, Al_4Mn, Al_3Mn, $Al_{11}Mn_4$ y la fase cuasicristalina decagonal. Las Figuras 44 a 48 muestran los patrones de estas fases en las direcciones más importantes de acuerdo con su celda unitaria.

Algunas de las fases observadas en cada muestra son mostradas en las Tablas VI y Tabla VII.

VI.4 La fase Al_6Mn

La fase Al_6Mn, como se comentó anteriormente, tiene 24 átomos de aluminio junto con 4 átomos de manganeso distribuidos en una celda unitaria ortorrómbica centrada en las caras (Fig.6). De esta forma su celda unitaria presenta un grupo espacial C_{cmm}, donde los dos planos espejo pasan por el origen uno y a la mitad del eje b el otro y son paralelos al plano (010). También presenta un eje helicoidal 2_1 paralelo al eje c, pasando por el origen y el centro del plano (001). Como una consecuencia de esta simetría las reflexiones 00*l*, con *l* impar, no deberían de aparecer en los patrones de difracción de esta fase, sin embargo lo están. Es altamente probable que la aparición de estas reflexiones prohibidas se deba a que, ya que una capa atómica de la red de la fase Al_6Mn es bastante gruesa y compleja, existen más de un tipo de capa atómica en la red. También podría ser un resultado de la existencia de superestructuras en esta fase. Sólo por conveniencia, vamos a considerar que los patrones de difracción mostrados en la Figura 45 son los originales de la fase Al_6Mn en este trabajo.

La fase Al_6Mn (Fig.45) estuvo presente en todas los tratamientos térmicos independientemente de la concentración de las películas. Sin embargo, muy frecuentemente se encontraban diferencias en sus patrones de difracción, principalmente a lo largo de la dirección [110]. En algunos casos muestra reflexiones extras (tales como los producidos por superestructuras), dispersión difusa o cambios en la intensidad de los puntos. Esto se muestra en la Figura 49. En la Figura 50 se muestran las imágenes de campo claro junto con sus patrones de difracción. Yoshida et al[17] han interpretado algunos de estas diferencias como el resultado de la aparición de desorden en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos de la red de la fase Al_6Mn a lo largo de la dirección [100], concluyendo que el tipo de desorden que se presenta depende de la composición química de la película.

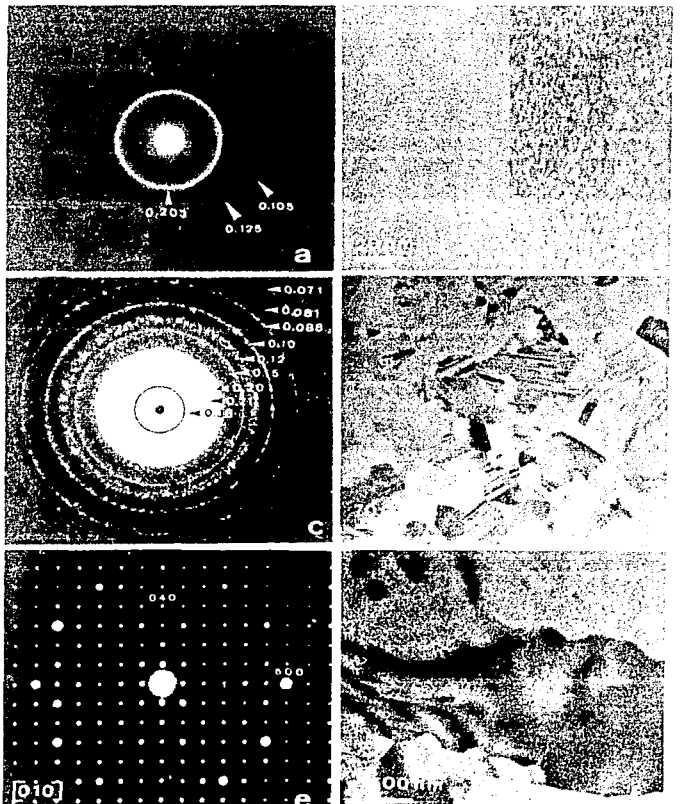


Fig.32 Cambios generales que surgen durante un tratamiento térmico. (tomada de la referencia 1).

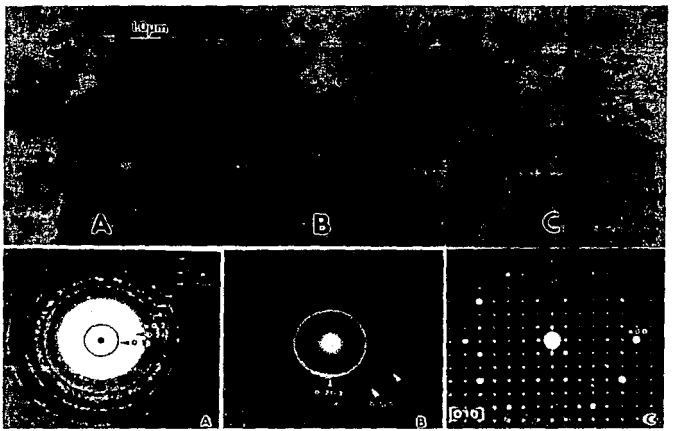


Fig.33 Muestra una región con varias fases presentes cuando el calentamiento es no homogéneo. El patrón de difracción A proviene de la región A, el patrón de difracción B de la región B y el patrón de difracción C de la región C.(tomada de la referencia 1)

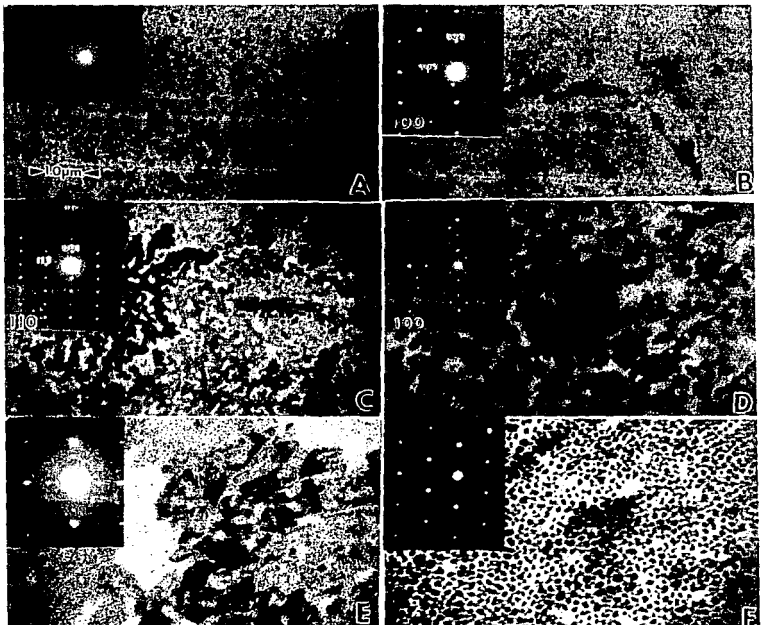


Fig.34 Secuencia de los Cambios de la muestra 1 S/N con espesor de 150 nm. A) T=Temp.Ambiente, B) 340°C, C) 590°C, D) 660°C, E) 770°C y F) 820°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VI.

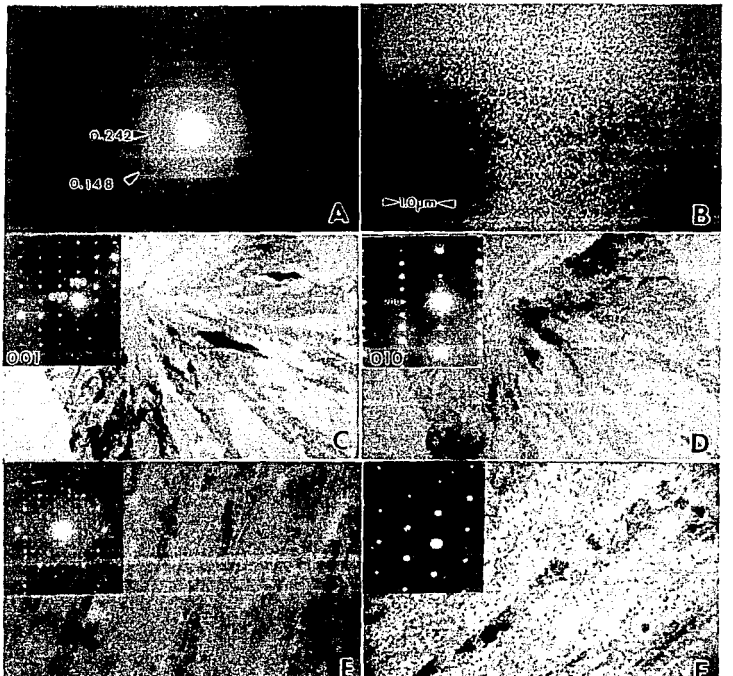


Fig.35 Secuencia de los cambios de la muestra 1 C/N con espesor de 150 nm. A) Patrón de difracción a temperatura ambiente. B) T=Temp.Ambiente, C) 370°C, D) 520°C, E) 570°C y F) 700°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VII.

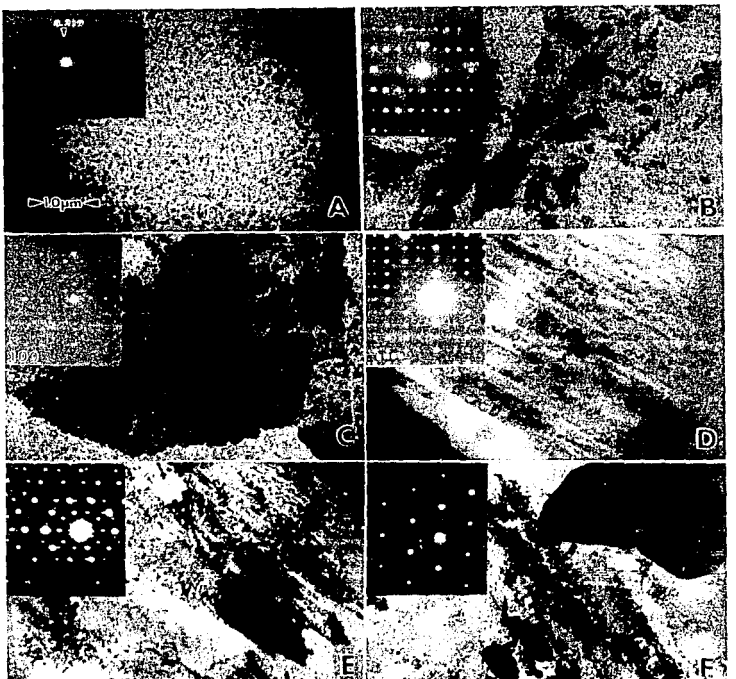


Fig.36 Secuencia de los cambios de la muestra 2 C/N con 150 nm desde A)T=Temp.Ambiente, B) 390°C, C) 600°C, D) 650°C, E) 700°C y F) a T= 750°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VII.

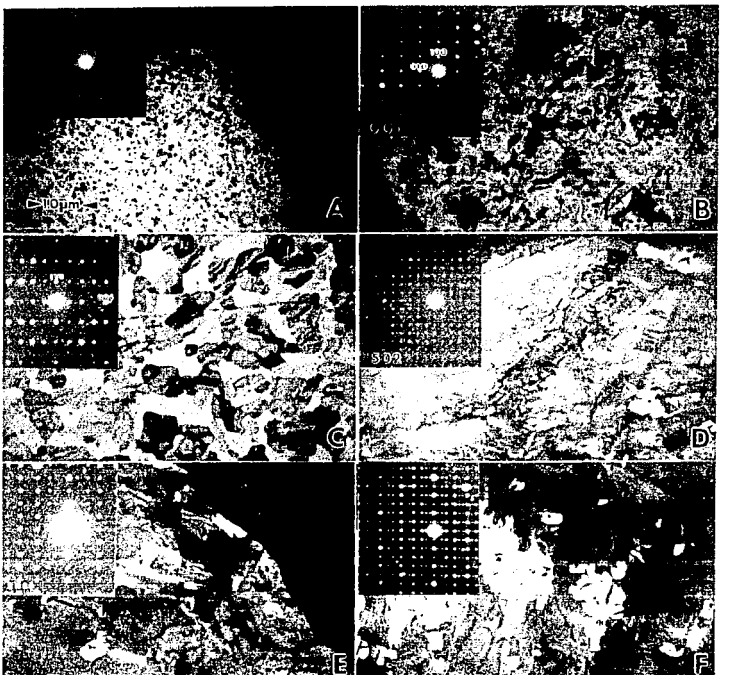


Fig.37 Secuencia de los cambios de la muestra 2 S/N con 150 nm. desde A)T=Temp.Ambiente, B) 370°C, C) 400°C, D) 550°C, E) 650°C y F) T= 700°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VI.

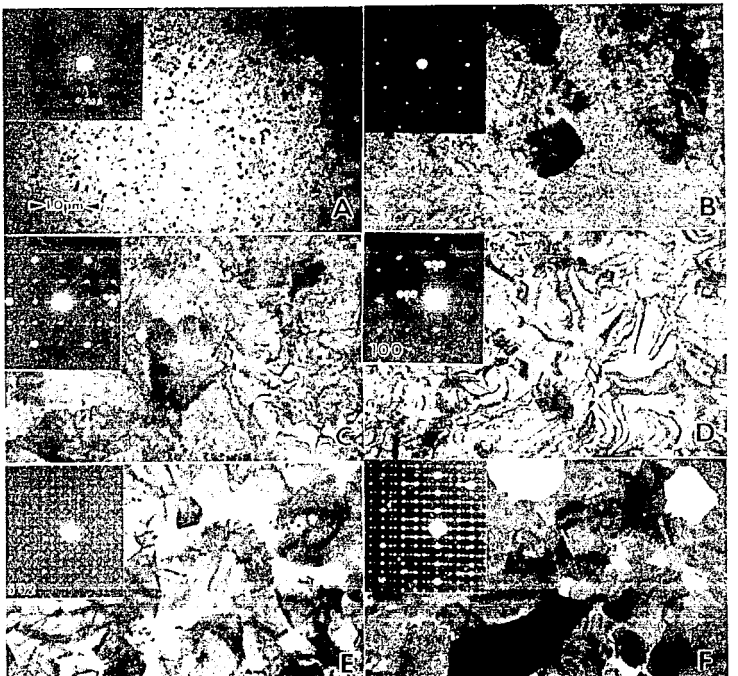


Fig.38 Secuencia de los Cambios de la muestra 3 S/N con 150 nm. desde A)T=Temp.Ambiente, B) 380°C, C) 480°C, D) 530°C, E) 660°C y F) T= 750°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VI.

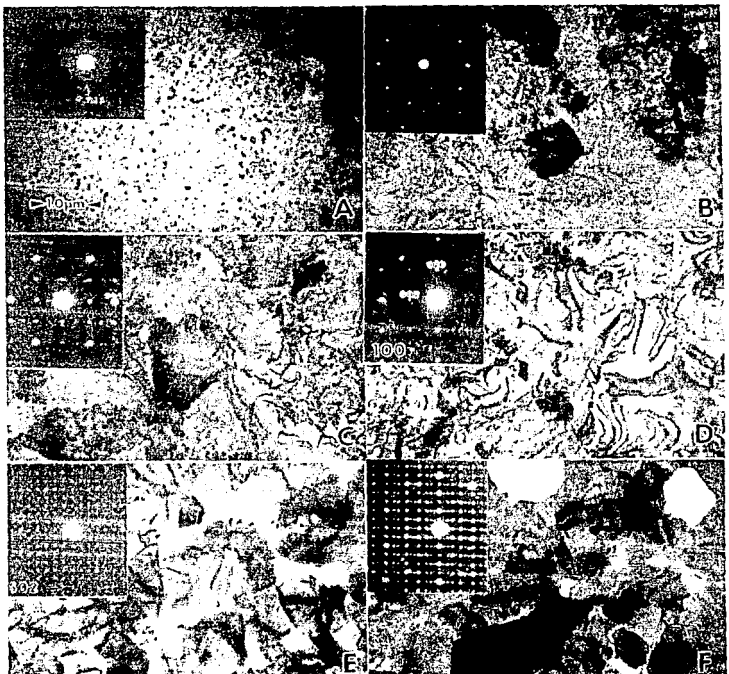


Fig.38 Secuencia de los Cambios de la muestra 3 S/N con 150 nm. desde A)T=Temp.Ambiente, B) 380°C, C) 480°C, D) 530°C, E) 660°C y F) T= 750°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VI.

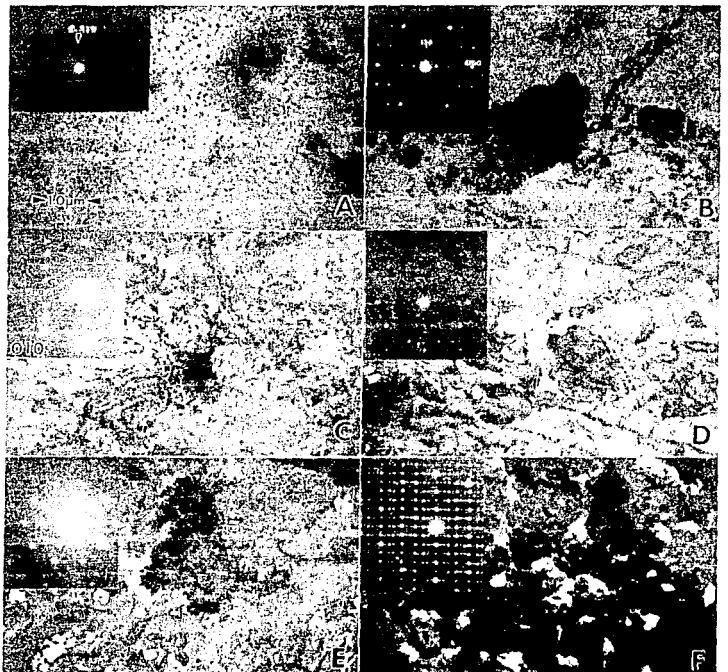


Fig.39 Secuencia de los cambios de la muestra 3 C/*N* con 150 nm. desde A)T=Temp.Ambiente, B) 260°C, C) 500°C, D) 520°C, E) 740°C y F)T= 760°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VII.

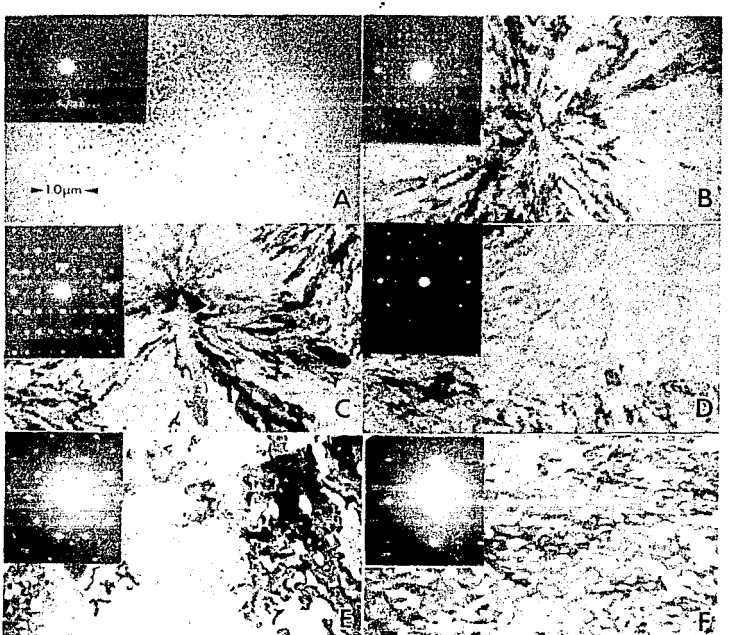


Fig.40 Secuencia de los cambios de la muestra 4 S/N con 150 nm. desde A)T=Temp.Ambiente, B) 280°C, C) 390°C, D) 470°C, E) 650°C y F)T= 730°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VI.

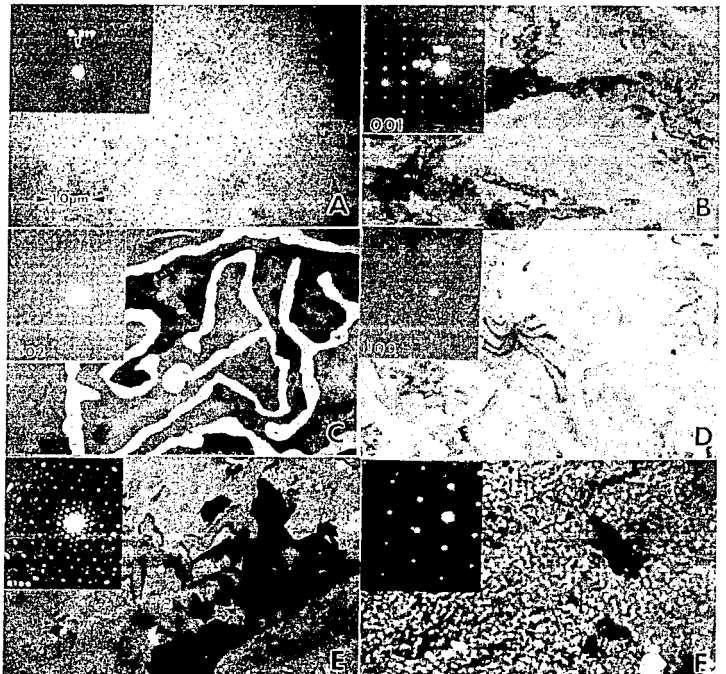


Fig.41 Secuencia de los cambios de la muestra 4 C/N con 150 nm. desde A)T=Temp.Ambiente, B) 380°C, C) 550°C, D) 600°C, E)620°C y F) 700°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VII.

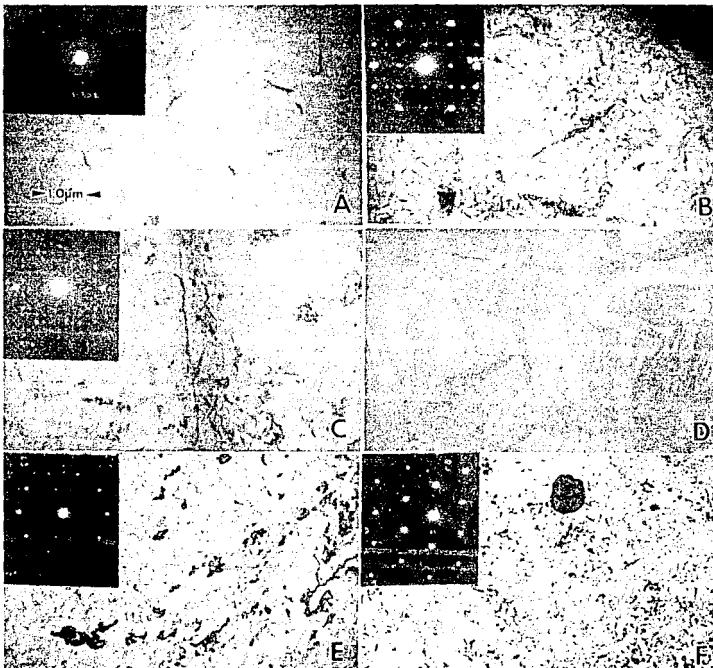


Fig.42 Secuencia de los Cambios de la muestra 5 S/N con 150 nm. desde A) T=Temp.Ambiente, B) 420°C, C) 520°C, D) campo obscuro de (C), E) 590°C y F) 610°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VI.

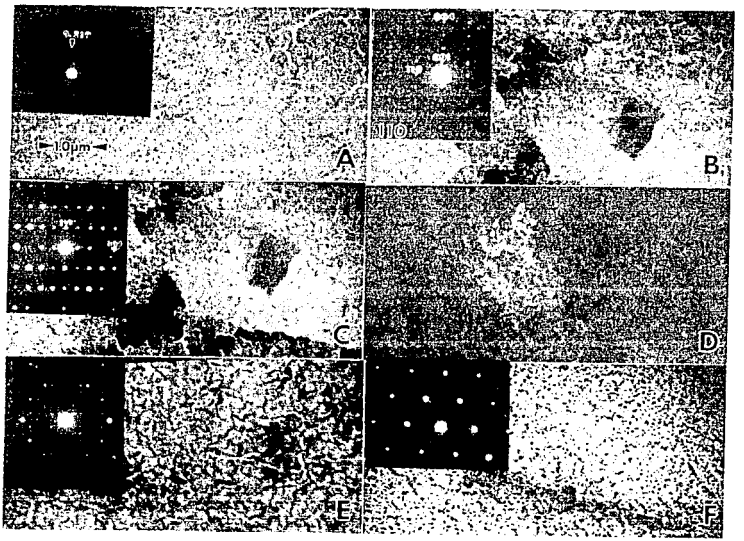


Fig.43 Secuencia de los cambios de la muestra 5 C/N con 150 nm. desde A)T=Temp.Ambiente B) 300°C, C) 380°C, D)campo obscuro de (C), E) 660°C y F) 700°C. En los recuadros, el patrón de la fase mayoritaria a cada temperatura es mostrado. Las fases obtenidas a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla VII.

MUESTRAS S/N	TEMPERATURA (°C)	FASES OBSERVADAS
1	340 340 660 770 820	Al_6Mn $Al_{11}Mn_4$ Al_3Mn Fases cuasicristalina AlMn y Dispersión difusa
2	370 550 650 700 800	Al_6Mn A_3Mn Al_4Mn Fases cuasicristalina AlMn y Dispersión difusa
3	370 380 660 700 800	Al_6Mn $Al_{11}Mn_4$ Al_3Mn y "Huecos" Fases cuasicristalina AlMn y Dispersión Difusa
4	280 650 750	Al_6Mn, $Al_{11}Mn_4$ Fases cuasicristalina AlMn y Dispersión Difusa
5	420 520 600	Al_6Mn $Al_{11}Mn_4$ AlMn y Dispersión Difusa

Tabla VI. Fases observadas en las películas sin nitrógeno (S/N) durante el tratamiento térmico.

MUESTRAS C/N	TEMPERATURA (°C)	FASES OBSERVADAS
1	370 570 600 700	Al_6Mn $Al_{11}Mn_4$, Al_3Mn Fases cuasicristalinas AlMn y Dispersión Difusa
2	390 600 650 700 750	Al_6Mn Al_3Mn Al_4Mn Fases cuasicristalinas AlMn y Dispersión Difusa
3	260 520 740 800	Al_6Mn $Al_{11}Mn_4$ Fases cuasicristalinas AlMn y Dispersión difusa
4	340 380 550 620 650 700	$Al_{11}Mn_4$ Al_6Mn Al_3Mn y "Canales" Fases cuasicristalinas AlMn AlMn y Dispersión difusa
5	290 660 700	Al_6Mn $Al_{11}Mn_4$ AlMn y Dispersión difusa

Tabla VII. Fases observadas en las películas con nitrógeno (C/N) durante el tratamiento térmico.

NOTA: Se elevó bastante la temperatura en todas las muestras (800°C) que al final comenzaban a aparecer particulas grandes y gruesas, y generalmente proyectan una forma hexagonal.

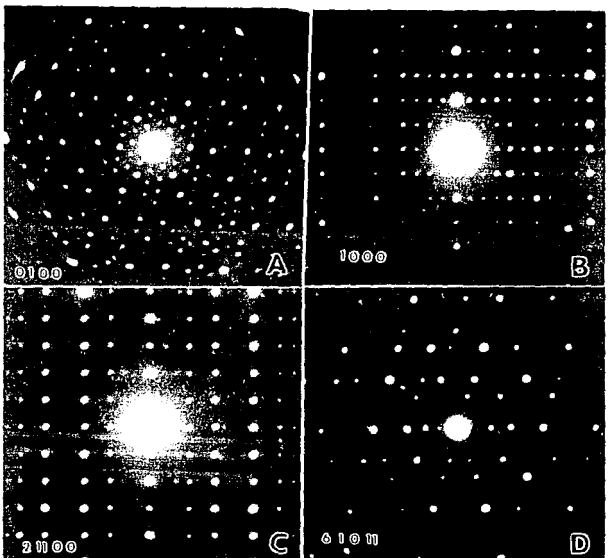


Fig.44 Patrones de Difracción de la fase Al_4Mn.

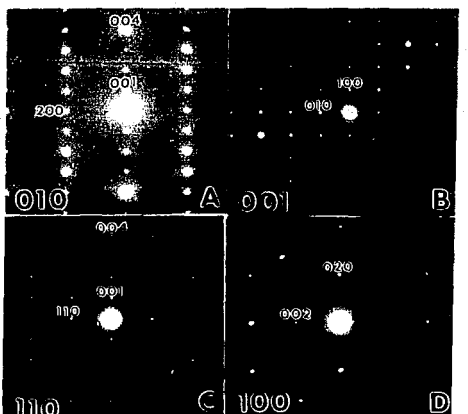


Fig.45 Patrones de Difracción de la fase Al_6Mn.

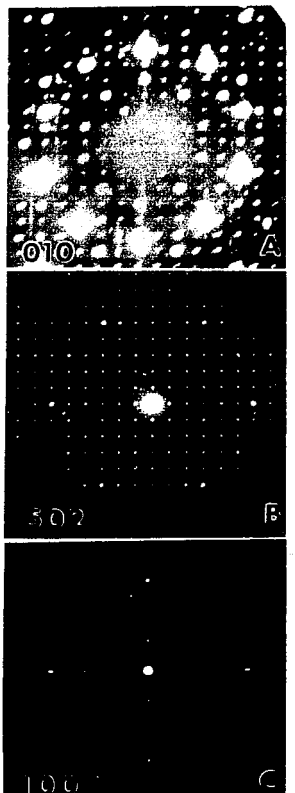


Fig.46 Patrones de Difracción de la fase Al_3Mn.

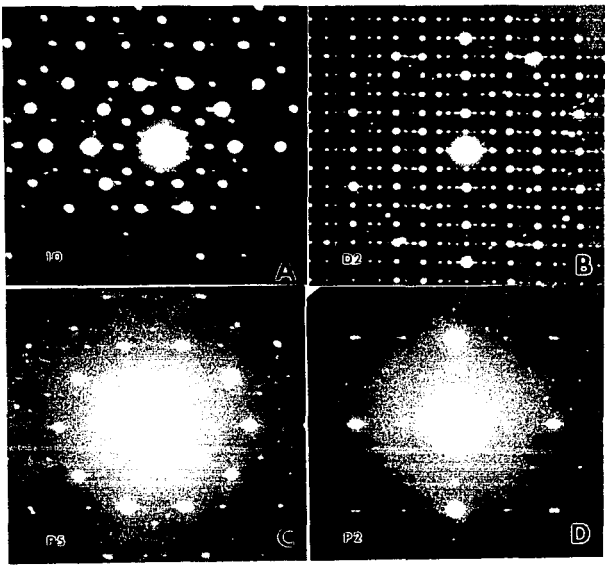


Fig.47 Patrones de Difracción de la fase Decagonal.

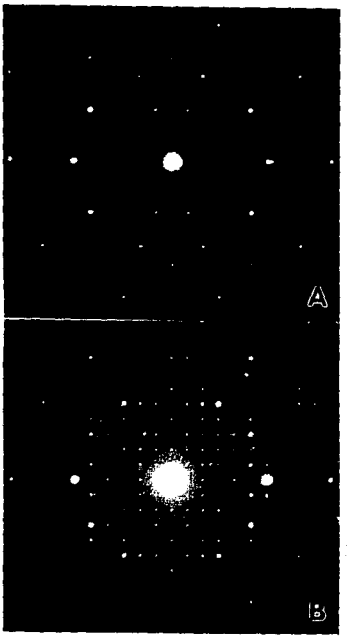


Fig.48 Patrones de Difracción de la fase $Al_{11}Mn_4$.

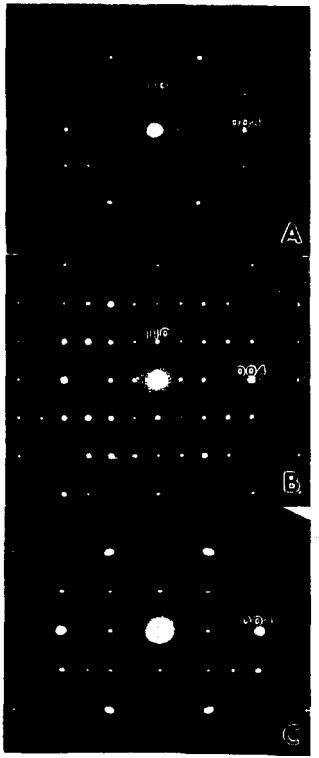


Fig.49 Diferencias entre los patrones $[1\bar{1}0]$ de la fase Al_6Mn a diferentes temperaturas. El incremento de la temperatura va de A) a C).

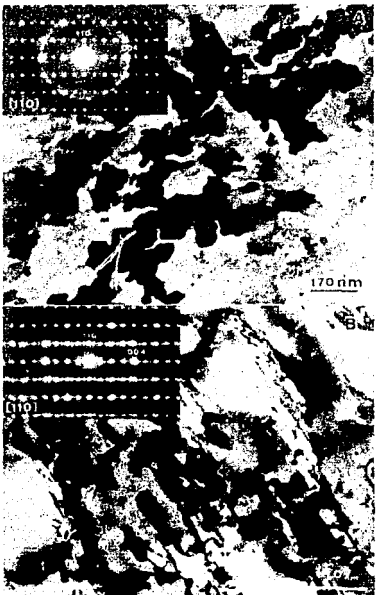


Fig.50 Campo claro de la zona con estructura Al_6Mn junto a sus patrones de difracción. Nótese el tipo de defectos que presenta A) patrón de difracción normal, B) patrón de difracción con puntos prohibidos provenientes de superestructuras y pequeñas lineas de dispersión difusa. (tomada de la referencia 1).

VI.5.Fases cuasicristalinas

Obsérvese que las fases cuasicristalinas siempre aparecen a muy altas temperaturas (>700°C). Durante el calentamiento, cuando una fase es desarrollada, si bajamos la temperatura a temperatura ambiente lo más rápido posible la fase se mantiene. Esto nos permitió estudiar en detalle la estructura de la fase por microscopía electrónica utilizando un portamuestras de inclinación De esta manera se logró identificar que la fase cuasicristalina es decagonal (figs. 47) y no obtuvimos ningún indicio de la fase cuasicristalina icosaedral.

Si se comparan los patrones de difracción de la fase decagonal con los obtenidos de la fase decagonal de las aleaciones cuasicristalinas del sistema Al-Mn, que es el sistema de las películas delgadas analizadas en este trabajo, inmediatamente nos damos cuenta que los obtenidos en las películas delgadas presentan reflexiones que difícilmente tienen la simetría cinco o diez característica de estas fases. Sin embargo, por medio de las imágenes de alta resolución se confirma la existencia de éstas. La Figura 51 muestra la imagen de alta resolución en la dirección diez de la fase cuasicristalina decagonal, la cual muestra todas las características reportadas en el caso de esta fase: cinco puntos formando pentágonos, diez puntos formando decágonos, familias de lineas a lo largo de las cinco direcciones del pentágono, la autosimilitud, etc.

La razón por la cual los patrones de difracción presentan un gran número de reflexiones aparte de las producidas por las fases cuasicristalinas es que éllos son el resultado de la superposición de éstas con las producidas por fases cuyas estructuras se encuentran dentro del proceso de transición de la estructura cuasicristalina a su correspondiente fase cristalina. La Figura 52 presenta una imagen cuya amplificación es menor que la mostrada en la Figura 51 y en donde se observan regiones cuasicristalinas (zona A) con regiones que son cada vez más cristalinas (zona B).

Las fases cuyas estructuras se encuentran comprendidas entre la de la fase cuasicristalina y la de la fase cristalina se les llama fases aproximantes a la fases cuasicristalinas. La Figura 53

muestra cuatro patrones los cuales son muy similares entre sí. Como puede observarse, sin embargo, a lo largo de la dirección marcada por la flecha muestran diferentes características. El patrón de difracción A es aperiódico y su aperiodicidad está relacionada con τ, la razón aurea, y por lo tanto representa la dirección 2 de la fase decagonal. Por otro lado, el patrón D es completamente periódico a lo largo de la misma dirección, representando el eje de zona [1000] de la fase cristalina $\lambda(Al_4Mn)$. Los otros patrones, B y C, representan estructuras aproximantes de la fase decagonal.

VI.6. El fenómeno de los canales

Un fenómeno interesante en este experimento es el que se observó al calentar la muestra 4 C/N. A la temperatura de 550 °C comenzaron a aparecer varios "CANALES". Las Figuras 54 y 55 muestran la secuencia tomada a partir del video tape que se grabó durante el desarrollo de este fenómeno, es decir, son la secuencia temporal del fenómeno. De momento, cuando aparecieron los canales (Fig. 54A) pensamos que la película se partiría en varios pedazos, pero al momento en que dos canales se iban a cruzar éstos se "rechazaban" y preferían cambiar de dirección antes de cruzarse (fig. 54B-F). Estos canales aparecen como el resultado del desarrollo de una nueva fase. Al analizar los patrones de difracción de las zonas alrededor de los canales se obtuvieron los pertenecientes a la fase Al_3Mn, la fase $Al_{11}Mn_4$ y los de la fase cusicristalina decagonal. Después de 2 min. a esta temperatura, toda la película mostraba una serie muy interesante de canales (Fig. 54f). 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. 55). La fase que se obtuvo en este caso fué Al-Mn.

Un fenómeno muy parecido a éste pero con huecos fué observado 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.

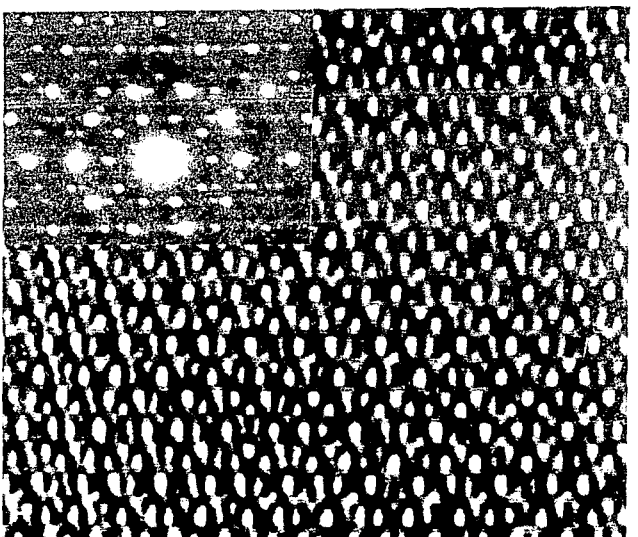


Fig.51 Imagen de alta resolución de la fase cuasicristalina decagonal en la dirección 10 y en el recuadro se muestra su patrón de difracción.

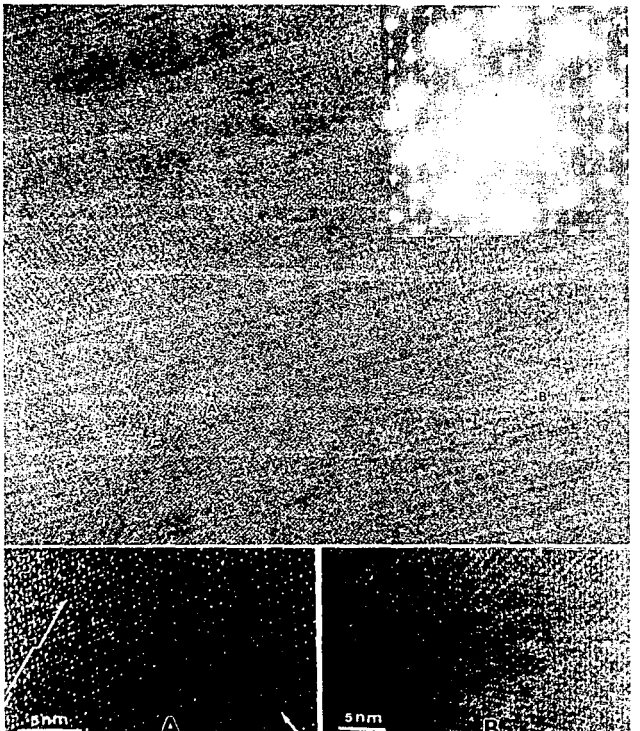


Fig.52 Imagen de alta resolución en donde se muestra A) una zona cuasicristalina y B) una zona cristalina. Los recuadros muestran las zonas A y B amplificadas. El patrón de difracción proviene de ambas zonas y es el resultado de la superposición de ambas estructuras.

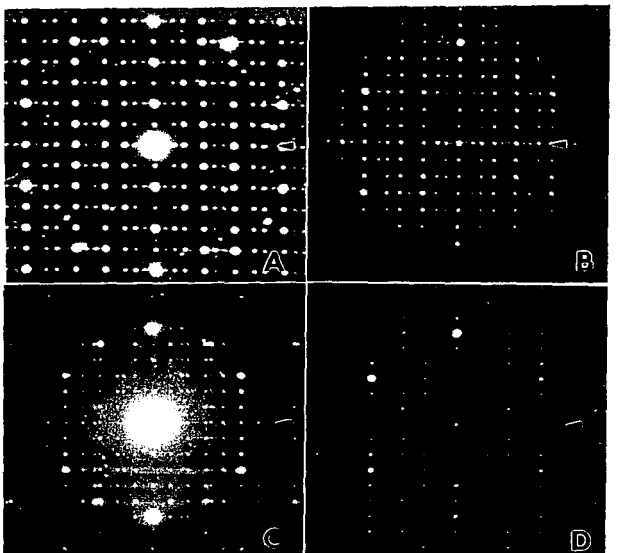


Fig.53 Patrones de difracción de A)fase cuasicristalina decagonal y de B) a D) sus aproximantes. Obsérvese la aparición de nuevos puntos en cada caso (a lo largo de la flecha) y lo cual hace que el patrón A se.tienda a ser cada vez más periódico (patrón D).

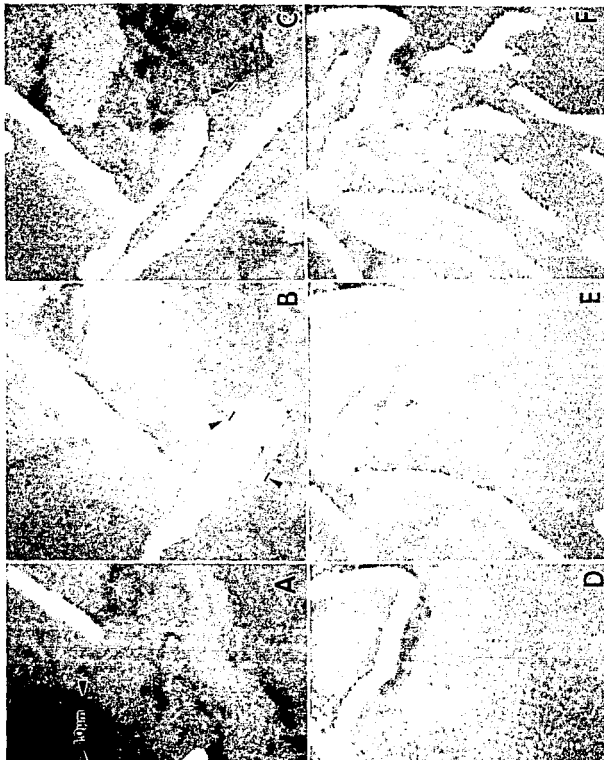


Fig.54 Secuencia de la creación de canales observada en la muestra 4 C/N a 550°C. El tiempo transcurrido entre [A y C] y [D y F] es de 3 minutos. Obsérvese la franja clara que rodea al canal y que es indicada por las flechas en B.

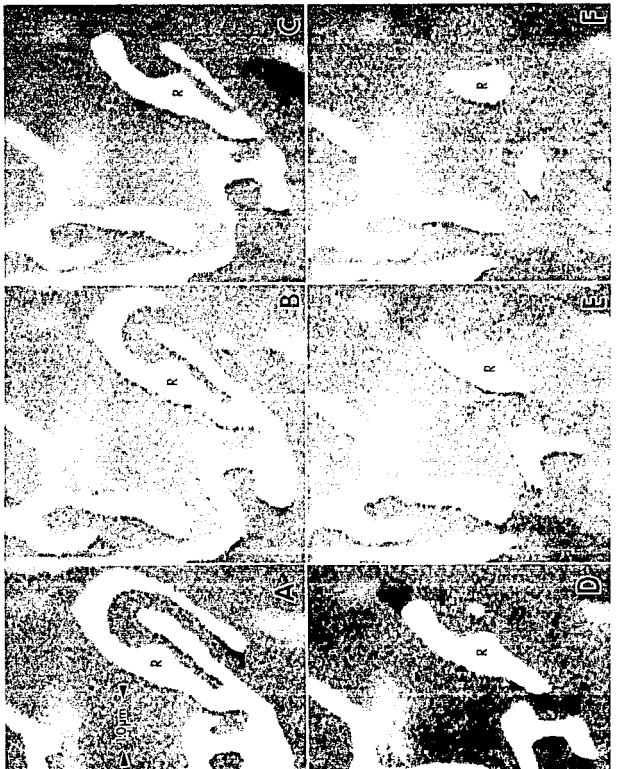


Fig.55 Cierre de canales muestra 4 C/N a 600°C. El tiempo transcurrido entre A y F fué de 5 minutos. R representa un punto de referencia.

CAPITULO VII

DISCUSION

Los resultados obtenidos en el capítulo anterior muestran que la caracterización de las estructuras observadas en películas delgadas durante un proceso térmico es altamente complejo, pero una vez conocidos los resultados de los trabajos que preceden a éste, la caracterización de futuros resultados será cada vez más fácil. En este capítulo haremos los comentarios surguidos a partir de los resultados presentados en el capítulo anterior. Por este motivo iremos comentando paso por paso cada uno de ellos de manera de presentar las conclusiones obtenidas de la forma más clara posible.

VII.1. Análisis químico

Observando los resultados obtenidos en la sección anterior, inmediatamente surge el hecho de que a partir de una aleación con una concentración dada es posible obtener películas delgadas con distinta concentración que la de la aleación origen, y en cada caso también distintas a las presentadas entre ellas. Esto es un resultado de la diferencia de las presiones de vapor de cada elemento (entre otros factores). En nuestro caso, también es un resultado de la presencia de diferentes fases en las aleaciones originales. De esta forma, ya que se hace polvo la aleación original y esto hace que la presencia mayoritaria de una fase sea al azar, es altamente probable que cada vez que se produzca una película delgada su concentración será diferente a otra, aún proviniendo de la misma aleación. Esto nos lleva a concluir que, en lugar de hacer varias aleaciones para obtener películas delgadas con concentraciones diferentes, es suficiente tener una sola aleación y hacer varias evaporaciones. Desafortunadamente este es un método que no nos permite tener un control adecuado en la concentración específica de la película la cual querramos analizar.

En el caso de las aleaciones, el análisis hecho por RBS no es el adecuado puesto que éstas constan de varias fases, cuyos granos tienen dimensiones de μm, y la región que se estudió tenía dimensiones de mm. De este modo la concentración que resulta es un promedio. El análisis por rayos x es, por lo tanto, el más apropiado en este caso puesto que nos permite conocer las fases que se encuentran presentes de una manera rápida. En el caso de las películas delgadas, puesto que una vez líquido el polvo de la aleación éste se homogeniza y su temperatura de evaporación es fija para la concentración que se obtenga, la película es más homogénea y el análisis químico por RBS es más representativo de la concentración real de ésta.

Un resultado interesante en esta sección es la obtención de oxígeno en todas las películas. Y es interesante porque durante todo el proceso posterior de calentamiento las fases que se observaron fueron solamente del sistema Al-Mn y ningún óxido de las fases o de los elementos se observaron. Además, si comparamos los contrastes obtenidos en el trabajo de Yoshida y las fases observadas en ese caso[22], podemos encontrar bastante similitud con los nuestros. Esto junto con los resultados de RBS nos permite concluir que el rango de concentracion de nuestras películas es de 8 a 30 % atómico del diagrama de fase.

VII.2. La película "amorfa"

La técnica de solidificación rápida usada en nuestro experimento para producir las películas delgadas (la temperatura del substrato mantenida a nitrógeno líquido) es uno de los métodos comunmente usados para producir películas delgadas con estructura amorfa. Su principio físico es similar al de la técnica de la rueda giratoria para las aleaciones en la que se alcanzan velocidades de enfriamiento bastante altas. Por lo tanto, cuando la aleación del sistema Al-Mn es evaporada, los átomos (o las moléculas) son congeladas en el substrato. En estas condiciones, la movilidad atómica es reducida y éstos no pueden ocupar una posición normalmente requerida para producir la estructura

cristalina estable del sistema. Sin embargo, como se observa en los patrones de difracción de las muestras C/N obtenidas (Fig.30) y en su imagen de alta resolución (fig. 29) correlación atómica a corto alcance es aún así presente. De hecho una estructura amorfa debe de estar constituida por conglomerados atómicos icosaedrales con dimensiones de décimas de nm, pero en nuestro caso obtuvimos películas con nanoestructura, es decir, existen granos cristalinos del orden de nanómetros, y esa es la razón de que mencionemos la palabra amorfa entre comillas.

En cierta forma este método funciona para la obtención de películas delgadas con estructuras relativamente amorfas. Como se puede observar en la Figura 29, la película obtenida a temperatura ambiente (S/N) muestra estructuras tres veces mayores que las obtenidas en el caso de las muestras C/N. La conclusión de ésto es que la técnica que se debe de usar para obtener películas realmente amorfas debe de permitir el uso de temperaturas menores a la del nitrógeno líquido o la obtención de velocidades de enfriamiento mayores que las obtenidas con esta técnica.

Con respecto a la variación de la temperatura del substrato, y en base a los conocimientos que personas dedicadas al estudio de partículas pequeñas, fué el analizar los cambios que en tipo de estructura a desarrollarse podrían presentarse. Sin embargo, como puede observarse en nuestros resultados, no existe realmente una diferencia entre las estructuras obtenidas con ambos tipos de películas al someterlas a un tratamiento térmico. De hecho, algunos de los contrastes observados son muy parecidos entre las películas C/N y las películas S/N. Como ejemplo tenemos que el contraste observado en la muestra 3 C/N es muy semejante al observado en la muestra 3 S/N. Por lo tanto, podemos concluir que el tipo de proceso reportado en este trabajo puede ser observado tanto en muestras C/N como S/N, es decir independientemente de la temperatura del substrato al evaporar.

VII.3. El espesor de la película y la estructura observada

Hemos obtenido como resultado que dependiendo del espesor de

la película es el tipo de estructura observada durante el tratamiento térmico. Películas de espesores de 50 nm solo muestran partículas pequeñas y películas de 150 nm muestran todas las transiciones de fase presentadas en este trabajo durante el mismo tipo de proceso. Esta no es la primera vez que se observa este tipo de resultado. Anteriormente, y sólo por citar un ejemplo, Reyes Gasga y Hernández[27] al trabajar con películas de Bi-Mn y Al-Cu-Co-Si habían obtenido el mismo resultado. Sin embargo, pensando que este fuera un resultado bastante conocido, en el presente aun encontramos reportes en donde se estudia las características estructurales de las películas de espesores del orden de μm y se comparan con resultados de películas del orden de nm con la idea que su comportamiento estructural es el mismo[28]. Grave error. Reyes Gasga y Hernández[27] formularon una hipótesis para explicar, en forma cualitativa, este resultado y creemos que se puede aplicar también en nuestro caso. La idea es que en el caso de espesores delgados el material existente es relativamente poco. Al someter la película a un tratamiento térmico el material nucleará una estructura la cual empezará a crecer. Existirá un gran número de núcleos sobre la película. Sin embargo, habrá un momento en que los átomos disponibles se agotarán y no prodrá crecer más. Existen estudios teóricos en los que se demuestra que el tipo de semillas que son más favorables a nuclerase son los icosaedros[29]. Para crecer, estos icosaedros van llenando capas de tal forma que se obtenga siempre la misma simetría. Al faltar alguno de los átomos constituyentes se rompe la simetría y otra estructura se genera. Se ha demostrado también que una de las estructuras probables que se producen a partir de un icosaedro cuando ésto llega a suceder son las partículas multiplemente gemeladas[29], las cuales son generalmente observadas en películas delgadas. Por otro lado, cuando el espesor es relativamente grande se tiene material suficiente para que la estructura de la fase estable que estaba nucleando crezca y no se quede en forma de partículas pequeñas.

VII.4 Las Fases observadas y el diagrama de fase del Sistema Al-Mn

Como ya lo mencionamos anteriormente, el diagrama de fase del sistema Al-Mn está hasta nuestros días incompleto. Por otro lado, no todas las fases reportadas en él han sido completamente caracterízadas estructuralmente. A raiz del descubrimiento de la fase cuasicristalina icosaedral en la aleación $Al_{86}Mn_{14}$ se inició un reestudio de este diagrama de fase con la finalidad de incluir dichas fase. El resultado fué que el número de fases estables y fases metaestables que no aparecían en él era grande. Ahora que se tiene conocimiento de las fases cuasicristalinas y varias fases aproximantes a ellas se tiene también necesidad de incluirlas en el diagrama de fase para completarlo.

Con la idea de presentar un diagrama de fase más completo, Goedecke y Koester[19] realizaron una revisión detallada del diagrama de fase de Al-Mn. Como resultado se obtuvo éste en el que se incluían las posiciones de fases estables que anteriormente se consideraban como metaestables. Sin embargo, la composición y temperatura de las fases cuasicristalinas no fué incluido.

En 1987 Murray et al.[21] presentan un diagrama de fase Al-Mn en el que se incluyen tanto las fases estables como las metaestables. Este diagrama está en concordancia con el presentado por Goedecke y Koester[19] pero con la diferencia de que presenta por primera vez la posición de las fases cuasicristalinas y sus fases aproximantes y un mapa de fases metaestables sucesivas. Experimentalmente ellos utilizaron listones de varias aleaciones en el rango de 10 a 55 % at. Mn del sistema Al-Mn obtenidos por enfriamiento rápido usando la técnica de "melt spinning".

Si comparamos nuestros resultados con el diagrama de fase propuesto por Murray et al.[21] observamos, sin embargo, algunas diferencias. En nuestro caso tenemos que generalmente a bajas temperaturas ($\leq 500^{o}C$) la estructura cristalina correspondiente a composición del diagrama de fase es obtenida. Sin embargo, a mayores temperaturas (mayores de $650^{o}C$) observamos un corrimiento hacia la derecha del diagrama de fase. Esto significa que nuestra película al calentarse a altas temperaturas aumenta en el contenido de Mn, tal vez por evaporación de Al, sin importar la

concentración de cada una de las películas.

Otro dato importante se observa al comparar la posición en el diagrama de fase de las fases cuasicristalinas. En el trabajo de Murray et al., y como un resultado del procedimiento experimental que usaron para obtener sus muestras, obtuvieron las fases cuasicristalinas a bajas temperaturas (<400°C), mientras que en nuestro caso las fases cuasicristalinas se presentan a temperaturas altas, generalmente a 700°C, tal vez también como resultado de nuestro procedimiento experimental. Debemos resaltar aquí que estas fases cuasicristalinas en general estaban presentes después de la fase Al_6Mn y en coexistencia con la fase Al_3Mn, la cual es ahora reconocida como una de las fases fuertemente relacionada con la fase cuasicristalina decagonal, la única fase cuasicristalina observada en nuestros resultados.

Comparando nuestros resultados con los reportados por Yoshida et.al.[22] encontramos ciertas similitudes. Ellos observaron también que independientemente de la concentración de la película la primera fase que se presentaba es Al_6Mn, lo cual está de acuerdo con el diagrama de fase del sistema. Sin embargo, a altas temperaturas (650°C), e independientemente de la concentración de la película de nuevo, la fase que se observa es Al_3Mn, la cual ellos la llamaron X_1. La concentración de esta fase de acuerdo con el diagrama de fase es 26% at. Mn. Por lo tanto, un corrimiento hacia la derecha del diagrama de fase también se presenta en sus resultados.

Por todo lo dicho en esta sección podemos concluir que el diagrama de fase obtenido a partir de aleaciones no se puede aplicar directamente a los resultados obtenidos a partir de películas delgadas. En principio se muestra la necesidad de hacer un estudio detallado de las fases observadas en películas delgadas con el objetivo de conocer las diferencias existentes con el diagrama de fase hasta ahora establecido.

VII.5. Los Canales

La aparición de canales y de huecos en las películas delgadas

es un fenómeno no observado anteriormente. Siendo un hecho de que después de un pequeño incremento de temperatura, estos canales y huecos se vuelven a cerrar dejando la muestra de nuevo como un continuo, este fenómeno es realmente interesante. Hay que mencionar aquí que algún reporte sobre éste ha sido buscado y no se ha encontrado información alguna por lo que nos hace suponer que lo estamos reportando por primera vez a nivel mundial. Debemos también mencionar que en un trabajo reciente de Barna et al.[30] sobre películas delgadas de Al-Mn se muestra una foto de canales muy similar a la presentada en este trabajo, pero la dinámica de éstos no es mencionada, aunque mencionan que aparecen por difusión del Al hacia el Mn con el propósito de generar la fase cuasicristalina icosaedral. Nosotros nos basaremos en ésta idea para dar una primera explicación del comportamiento de este fenómeno.

Al aparecer los canales, se observa en las imágenes, que ellos estan acompañados de una transición de fase, presumiblemente del Al_6Mn a Al_3Mn y fase cuasicristalina decagonal. La región de donde la transición se ha llevado a cabo es una banda alrededor del canal con un ancho de aproximádamente 0.3 μm (Fig. 54 b y c). 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, como se puede concluir de nuestros resultados, dependen fuertemente de la composición de la película. En sólo la muestra 4 obtenida a temperatura del nitrógeno líquido se observaron. Los huecos, que tienen un comportamiento igual a los canales se observaron en la muestra 3 obtenida a temperatura ambiente. Al igual que en el caso de los canales, los huecos fueron acompañados de la transición de Al_6Mn a Al_3Mn y fases cuasicristalinas. En ninguna otra película fué observado un fenómeno similar a éste.

La no intersección de los canales es una de las hechos más inpresionantes en este fenómeno. A primera vista este fenómeno se antoja interpretarlo como repulsión de cargas: los canales llevarían una carga efectiva de tal manera que al encontrarse con

otro se rechazan. Sin embargo, esta carga debería de afectar el paso de los electrónes de una forma característica, y no se observa ningún indicio de ésto. Nuestra interpretación de este resultado esta basado en la banda de la fase nueva que se forma alrededor de éstos. La aparición de los canales es el resultado de la nucleación de ésta fase en donde el aluminio se difunde de una región a otra, es decir, a 550^{0}C el elemento de mayor difusión es el Al. De esta manera, cuando dos canales se encuentran y estan a punto de intersectarse, uno de los canales llega a la banda de la fase nueva, que es la de equilibrio a esa temperatura y es el origen de los canales, y el motivo de avanzar hacia adelante y cruzar el otro canal desaparece. Después de ésto la única dirección de avance es hacia donde existe todavía fase vieja, y esto produce el desdoblamiento del canal.

Esta idea es una primera aproximación a la explicación del fenómeno de los canales. La elaboración de una hipótesis más completa es una de las próximas metas a seguir en el futuro del estudio de este campo.

CONCLUSIONES

Al someter a un tratamiento térmico una película delgada con estructura casi amorfa, procesos muy interesantes propios de las transiciones de fase ocurren. Y Resumiendo las conclusiones ya mencionadas en la discusión tenemos:

1. Las transiciones de fase reportadas en el presente trabajo pueden ser observadas independientemente de la temperatura a la cual se encuentre el substrato al momento de evaporar. Cuando el substrato se encuentra a temperatura ambiente al momento de evaporar se producen pequeñas partículas cristalinas del orden de nanómetros pero tres veces más grandes que en el caso en que éste se encuentra a temperatura del N_2 líquido. Sin embargo la nucleación y crecimiento de las estructuras desarrolladas durante el calentamiento in situ en el TEM no son modificadas por la presencia de estas partículas, las cuales son diluidas al aumentar la temperatura para dar paso a las transiciones de fase mencionadas.

2. En el estudio del proceso presentado en este trabajo, la concentración de las películas que se preparen con este fin es una de las variables que deben ser controladas. El método que utilizamos (la evaporación de una aleación) no nos permite hacerlo con precisión ya que la evaporación de una aleación con dos o más fases nos produce películas cuyas concentraciones varían de una a otra.

Por lo tanto, en el futuro, si queremos realizar un estudio de las diferencias que existen entre las fases presentes durante un tratamiento térmico de una película y el diagrama de fase del sistema Al-Mn, como se comentó en la discusión, la concentración de éstas será definitivamente un factor muy importante y el método que utilicemos para producirlas debe ser diferente, tal vez utilizando el método utilizado por Yoshida ó el método de Sputtering.

3. La obtención de las estructuras reportadas en un proceso

térmico depende fuertemente del espesor de las películas delgadas. Esto es un resultado de la relativa poca cantidad de material que se tiene en el caso de películas extremadamente delgadas. Al intentar crecer una fase después de que ha sido nucleada (existiendo núcleos de esta fase en toda la película) no se tiene material para hacerlo más alla de unos cuantos nanómetros. Con películas relativamente gruesas (después de un espesor crítico) existe material suficiente para crecer más allá de micrómetros. En este caso se deben utilizar películas con espesores mayores a 100 nm. En espesores menores a éste sólo partículas pequeñas se forman. Este es un resultado bastante conocido en el campo del estudio de partículas pequeñas de elementos (por ejemplo Au).

4. Las fases reportadas en este trabajo , en conjunto con las temperaturas a las cuales se observan, no concuerdan completamente con el diagrama de fase del sistema Al-Mn, principalmente a altas temperaturas. Esto se debe principalmente a que durante un experimento como el desarrollado en este trabajo, evaporación del aluminio es presente. Por lo tanto, existe un aumento en la concentración de Mn. Y podemos interpretarlo como un corrimiento hacia la derecha del diagrama de fase del sistema Al-Mn.

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.

6. Un estudio que debe de ser realizado en un futuro inmediato es aquel que nos permita conocer el papel del oxígeno en todo este proceso, puesto que, aunque el análisis químico nos mostró su presencia, en todo el desarrollo experimental en ninguna de las fases obtenidas no observamos indicios de él.

REFERENCIAS

1. José Reyes y M.J.Yacamán, J. Vac. Sci. Tech., A8(4), 3455 (1990).
2. Reed-Hill E. R., Principios de Metalúrgia Física, Ed. Continental, México (1982).
3. Brophy Jere H., Rose Robert M., Wulff John, Propiedades Termodinámicas, Ed. Limusa, Mexico (1978).
4. Swalin R.A., Thermodynamics of Solids, Ed. John Wiley and Sons Inc., U.S.A. (1972).
5. McGrow-Hill, Encyclopedia of Sci. and Tech., 8, 98 (1977).
6. Koester and Bechthold, Z. Metallk, 30, 294 (1938).
7. Hofmann W., Aluminiun Berlin, 20, 865 (1938).
8. Nicol A.D.I., Acta Cryst., 6, 285 (1953).
9. Bland J.A., Acta Cryst., 11, 236 (1958).
10. Taylor M.A., Acta Metall., 8, 256 (1960).
11. Bendersky L., J. Microsc., 146, 303 (1987).
12. J.D.Fitz - Gerald, R.L.Withers, A.M.Stewart and A.Calkas, Philosophical Magazine B 58, 15 (1988).
13. T.L. Daulton, K.F.Kelton, and P.C.Gibbons, Philos.Mag.Lett., 63, 257 (1991).
14. Shechtman D., Blecch J., Phys.Rev.Leff 53, 1951 (1984).
15. Bendersky, L., Phys.Rev.Lett 55, 1461 (1985).
16. R.J.Schaefer and Bendersky, Scripta. Metall., 20, 745 (1986).
17. K.Urban, J. Mayer, M.Rapp, M. Wilkens, A.Csanady, and J.Fidler, J. Phys. (Paris) 47, C3-465 (1986).
18. Gadner M., Sci. Am. January, (1977).
19. T. Goedecke and W. Koester, Z. Metallfd, 62, 727 (1971).
20. H.W.L. Phillips, J. Inst. Metals, 69, 275 (1943).
21. J.L. Murray, A.J.McAlister, R.J.Schaefer, L.A.Bendersky, F.S.Biancaniello and D.L.Moffat, Metallurgical Transactions, 18A, 385 (1987).
22. Kentaro Yoshida, Akira Takekawa, Thin Solid Films, 48, 293 (1978).
23. Gareth thomas, Michael J.Goringe, Transmissión Electron Microscopy of Materials, Ed. John Wiley and Sons, New York (1979).

24. Rodríguez Fernández L., Tesis Licenciatura, Comparación de los métodos de análisis Pixe y RBS en medición de espesores de películas delgadas a bajas energías, México (1988).
25. Vigil Santos E., Introducción a la fisica del estado sólido, II, Ed. Pueblo y Educación, Cuba (1986).
26. L.H. Schwartz and J.B.Cohen, Diffractión from Materials, Ed. Academic Press. Inc., Londres (1977).
27. J. Reyes-Gasga y R. Hernández, Thin Solid Films, 1992 (en prensa).
28. L.C. Chen and F.Spaepen, J. Mater. Res., 5, 1871 (1990).
29. D. Romeu, Int. J. Phys., B2, 77 (1988).
30. P.B.Barna, J. Mater. Res., 7, 1115 (1992).