

## LA TRANSICION AMORFO-CRISTAL EN PELICULAS DELGADAS

P. Castillo, R. García G. y J. Reyes-Gasga.

Instituto de Física, U.N.A.M.

Apartado Postal 20-364, 01000 México D.F. México.

La transición del estado amorfo al estado cristalino en películas delgadas de Al-Fe y Al-Mn es analizada in situ por microscopia electrónica; éstas películas fueron preparadas por evaporación y sputtering. Se muestra que esta transición no se produce a una temperatura definida sino que se produce a través de un continuo de estados dentro de un intervalo de temperaturas. Estos estados son caracterizados por una serie de fases, en su mayoría metaestables. La formación de una u otra fase cristalina depende fuertemente de la concentración de la película amorfa. En algunos casos esta transición se realiza a través de fases cuasicristalinas.

### INTRODUCCION

Cuando una película delgada cuya estructura es amorfa se somete a un tratamiento térmico, se producen varios fenómenos propios del proceso de cristalización de ésta. Estos fenómenos comprenden (1, 2, 3, 5, 6) la nucleación de los granos cristalinos, su crecimiento y la coalescencia de éstos. Por lo tanto un experimento diseñado para analizar la transición del estado amorfo al estado cristalino no es muy complicado. Este tipo de experimento deberá presentar los siguientes pasos: obtener las películas delgadas con estructura amorfa; someterlas a un tratamiento térmico en vacío para evitar la introducción de elementos espurios a la aleación y observar los procesos que se suceden, ya sea grabándolos en una fotografía o en una videocinta.

Los mecanismos de transición de amorfo a cristal aún no están claramente detallados, principalmente durante la nucleación y el inicio del crecimiento de los granos de la fase cristalina correspondiente, como se observará más adelante.

El proceso de transición presenta por lo general las siguientes características: al momento de la nucleación, los centros se

encuentran distribuidos aleatoriamente. La nucleación se da, sin embargo, no sólo a un momento determinado sino a lo largo de todo el tiempo que dura la transición. Los granos que se forman en la mayoría de las veces presentan una forma esférica, ya que esta es en la que minimiza la energía interfacial del sistema. La interfaz amorfo-cristalino avanza a velocidad constante (3), hasta que es frenada por los granos vecinos (coalescencia). Después de este punto, la única migración que se da es la que presentan las fronteras o límites de granos al aumentar la temperatura. Más sin embargo, la estructura cristalina de los granos nucleados por lo general no pertenece a la fase estable, sino a una fase metaestable. Para obtener la correspondiente fase cristalina estable, es necesario pasar del primer policristal obtenido en la coalescencia, a través de un continuo de fases metaestables (12, 13), el cual por lo general tiene su estructura constituida por superceldas. En algunos casos estas fases presentan una gran cantidad de defectos planares (4), como son fallas de apilamiento, dislocaciones, vacancias, etc. Un descubrimiento (6) que ha dado gran importancia a los experimentos sobre la transición del estado amorfo al estado cristalino es el de los

cuasicristales. Estas estructuras se caracterizan por su falta de periodicidad. Sin embargo, debido a que estas muestran simetría orientacional y una cuasiperiodicidad de largo alcance, se ha sugerido (5) que éstas estructuras se producen entre la transición amorfo-cristal. El descubrimiento de los cuasicristales representó el inicio de varios reportes sobre estructuras no convencionales (7) y varias de las fases cuyas estructuras se habían reportado como complejas comenzaron a ser fácilmente explicadas.

El método comunmente reportado para obtener las fases cuasicristalinas es aquel que permite solidificar muy rápidamente la aleación líquida (6, 7). Más sin embargo, varios autores (6, 12) han reportado estas fases durante la transición amorfo-cristal en películas delgadas.

En este reporte presentamos los resultados preliminares de un estudio sobre la transición amorfo-cristal en las aleaciones de los sistemas Al-Fe y Al-Mn. El trabajo tiene como objetivo analizar ésta transición bajo diversas concentraciones de los elementos que componen a los sistemas, analizando con detenimiento las estructuras que se presentan durante esta transición. En los resultados parciales, hasta ahora obtenidos, hemos observado in situ la transición, y mostrando que algunas aleaciones presentan primeramente las fases cuasicristalinas antes de mostrar su correspondiente fase cristalina estable.

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Mediante un pastillador y a partir de Fe y Al se prepararon obleas, las cuáles son montadas en el cátodo de un sistema de sputtering. La deposición se hace sobre sustratos de Na-Cl puro a 740 Volts con un vacío en la cámara de  $10^{-4}$  torr, bombardeando con un plasma de Argón con un tiempo de exposición de 1 a 3 min. Los espesores obtenidos para las películas delgadas están en el intervalo de 500 Å - 800 Å. Con una composición química que va en relación a las áreas de los componentes en la muestra. En este método la formación de la película es independiente de los puntos de fusión de sus componentes y el proceso dá oportunidad al

crecimiento amorfo de la muestra.

Adicionalmente las películas Al-Fe y Al-Mn también fueron obtenidas por evaporación directa de las aleaciones sobre un sustrato de Na-Cl, manteniéndolo este a temperatura del nitrógeno líquido en un vacío de  $10^{-5}$  torr. En este proceso, la concentración de la aleación se conserva (14) en la película obtenida, teniendo una composición de 93.53 % de Al y 6.57 % de Fe para el sistema Al-Fe y de 82 % de Al con 18 % de Mn para el sistema Al-Mn. Este método de evaporación y enfriamiento rápido es uno de los más empleados para la producción de estructuras amorfas (6, 7, 16, 17), puesto que la movilidad atómica se reduce de tal forma que la velocidad de enfriamiento evita que los átomos ocupen su posición normal requerida en la estructura cristalina.

Posteriormente, las películas son montadas en una rejilla de cobre para su observación al microscopio electrónico analítico JEOL 100-CX, el cual cuenta con un horno adaptado para calentamiento in situ de las muestras.

#### RESULTADOS

Independientemente del método de obtención, sputtering o evaporación, las películas mostraron una estructura amorfa antes del calentamiento (figs. 1, 2, 3 y 4); los patrones de difracción muestran 3 anillos débiles a las distancias de 0.237 nm, 0.125 nm y 0.105 nm respectivamente, además de un anillo intenso a la distancia de 0.203 nm en el espacio real. La película de Al-Mn también es amorfa antes del calentamiento (fig. 5), y su patrón de difracción tiene dos anillos débiles asociados a las distancias de 0.125 y 0.105 nm respectivamente y un anillo intenso asociado a la distancia de 0.203 nm del espacio real (fig. 6). Este patrón de difracción de la estructura amorfa es análogo al que se obtiene en la transformación in situ del cuasicristal al estado amorfo (25), con lo cual se encuentra que la distancia de 0.203 nm del patrón de difracción de la fase icosaédrica a lo largo del eje de simetría cinco (15), es la misma de la fase cristalina Al<sub>6</sub>-Mn.

Al calentar las muestras in situ en el

microscopio electrónico, desde temperatura ambiente y en pasos graduales hasta 800°C, se observa la formación rápida de la estructura cristalina. Las figuras 7 y 8 muestran el patrón de difracción de éstas áreas para el sistema Al-Fe, las cuáles exhiben varios anillos asociados a las distancias interplanares de la estructura del estado cristalino asociado.

El sistema Al-Mn empieza a cristalizar a 450°C y varía rápidamente hasta que, a 500 °C, la película muestra un contraste granular (fig. 9).

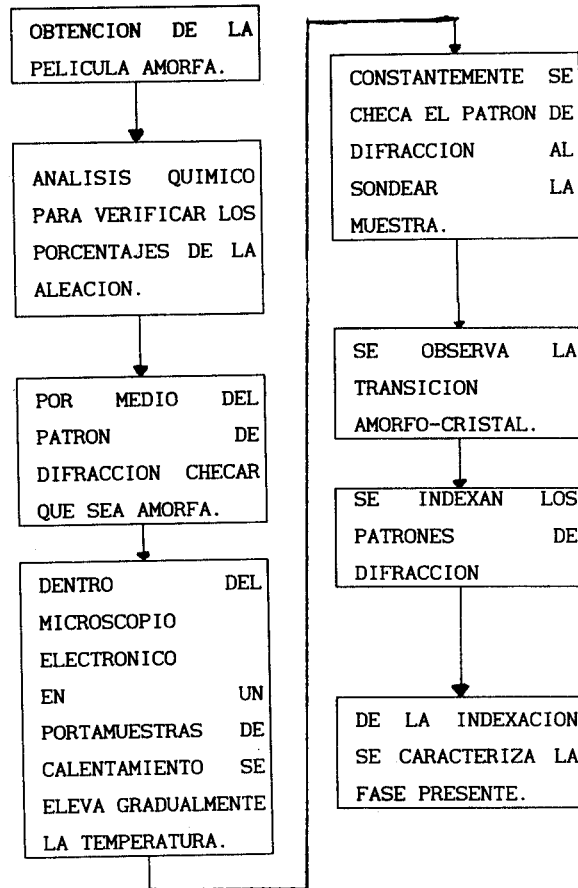
#### DISCUSION

El patrón de difracción correspondiente a la estructura tipo amorfo ha sido interpretado (8, 18, 19, 20, 21) como un arreglo de corto alcance, en un orden denso, al azar, de esferas duras que se encuentran en una estructura icosaédrica de trece átomos. En ésta interpretación preliminar de resultados, los núcleos de los átomos representan las esferas duras del icosaedro. Esta estructura tiene dimensiones de nm. Como lo muestra el anillo intenso de la fig. 1, 2, 3 y 4 del respectivo patrón de difracción. Cuando se eleva la temperatura de las películas, algunos de los centros de nucleación empiezan a crecer y otros a desaparecer por sinterización. El volúmen de éstos centros aumenta con la temperatura y la energía libre se mantiene en un mínimo. Si el arreglo se conserva icosaédrico, en el proceso aparecerán los defectos de frontera (22); en otro caso el crecimiento se realiza a lo largo de una dirección preferencial (23) tipo cadena. Cuando la temperatura sigue aumentando, éstas estructuras requieren de mayor energía para estabilizarse y la de mínima energía corresponde a la cristalina (24). En nuestro caso esta es la estructura final de los sistemas Al-Mn y Fe-Al (figs. 7, 8 y 9).

En el proceso de transformación de una fase amorfa a una fase estable, varias fases metaestables pueden ocurrir; pasando la transformación a través de fases intermedias de menor estabilidad a fases de mayor estabilidad, hasta alcanzar el estado final de equilibrio. La posibilidad de que ocurra la fase estable

depende del camino porque sigue la fase previa metaestable (14), así como de la nucleación de la película amorfa y del substrato donde ésta se forma (14). Este reporte muestra que la obtención de las películas delgadas amorfas es el punto de partida de un camino cuya trayectoria son los cambios estructurales que se experimentan durante el calentamiento "in situ" de las películas delgadas, ofreciendo una gran oportunidad para estudiar no sólo las transiciones de las fases amorfas, cristal, amorfo-cuasicristal, sino otros tópicos como defectos y transiciones de fases, nucleación, crecimiento de grano, etc.

Enseguida se muestra un esquema de los pasos que se siguieron durante el experimento.



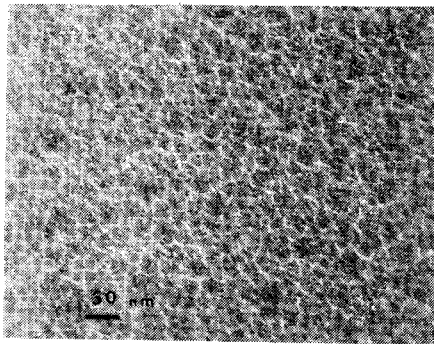


Fig. 1. Imagen de campo claro de la fase amorfa de una película delgada de Fe-Al (método de Sputtering).

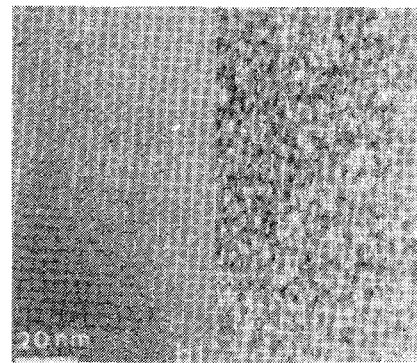


Fig. 5. Imagen de campo claro de la fase amorfa de una película delgada de Al-Mn (método de Evaporación).

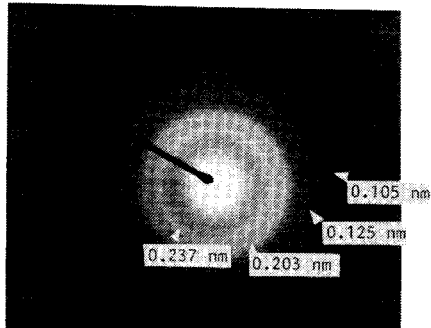


Fig. 2. Imagen del patrón de difracción de una película delgada de Fe-Al (método de Sputtering).

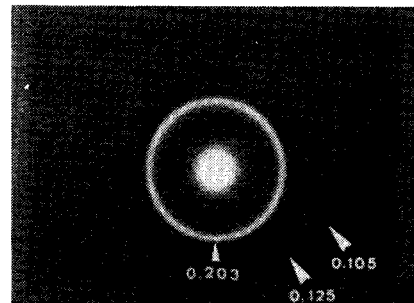


Fig. 6. Imagen del patrón de difracción de una película delgada de Al-Mn (método de Evaporación).

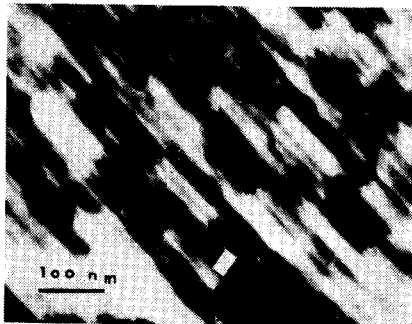


Fig. 3. Imagen de campo claro de la fase amorfa de una película delgada de Fe-Al (método de Evaporación).

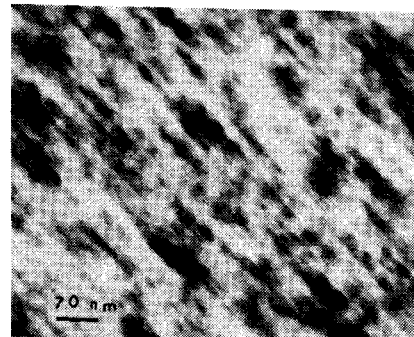


Fig. 7. Imagen de la fase cristalina de Fe-Al por el método de Sputtering.

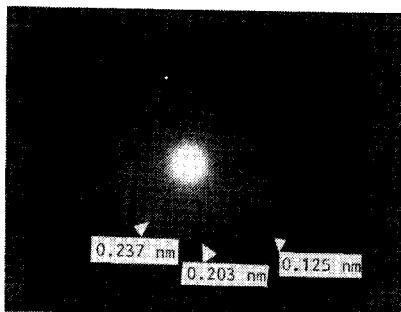
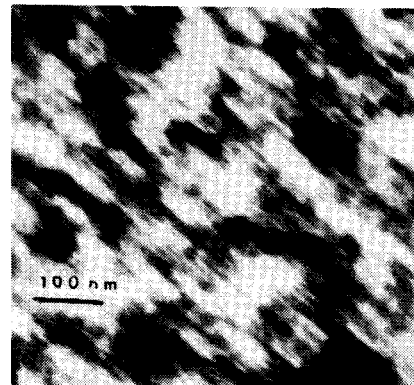


Fig. 4. Imagen del patrón de difracción de una película delgada de Fe-Al (método de Evaporación).



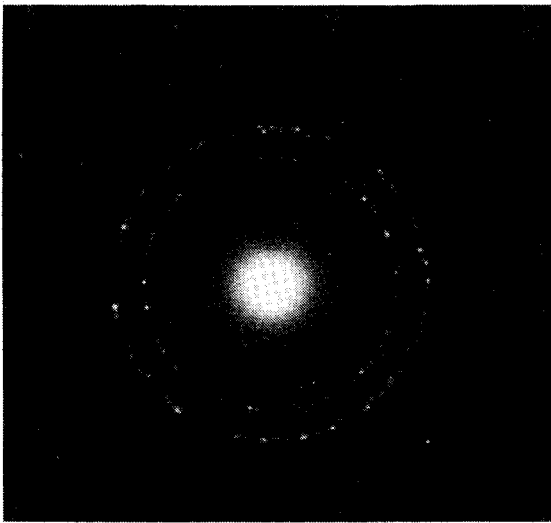


Fig. 8. Imagen de la fase cristalina de Al-Fe por el método de Evaporación.

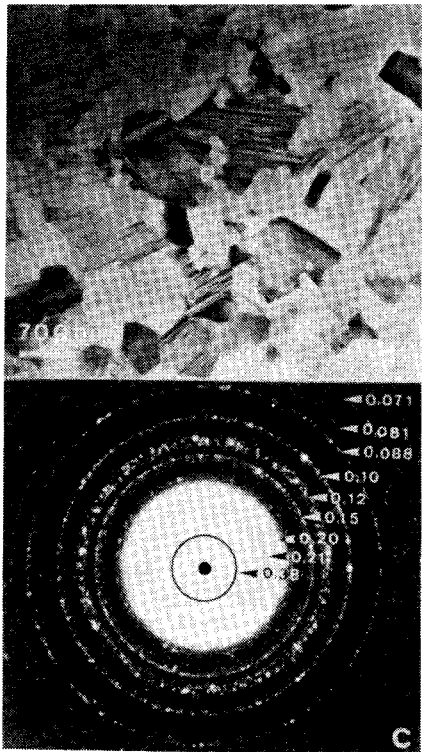


Fig. 9. Imagen de la fase cristalina de Al-Mn por el método de Evaporación.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece la asistencia técnica de Roberto Hernández en el uso del microscopio electrónico, así mismo, al Ing. Marco Antonio Veytia por los trabajos de taller del presente trabajo.

También se agradece al proyecto D111-903670 "Películas delgadas cuasicristalinas" financiado por CONACYT y al fideicomiso SOMEX-UNAM por su

apoyo parcial.

#### REFERENCIAS

1. A. Cross, D. A. Smith, K. N. Tu, and B. Z. Weiss, *Appl. Phys. Letters* 52 (1988) 1311.
2. K. N. Tu, D. A. Smith, and B. Z. Weiss, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 8948.
3. D. A. Smith, K. N. Tu, and B. Z. Weiss, *Ultramicroscopy* 30 (1989) 90.
4. K. Yoshida and A. Takekawa, *Thin solid films* 48 (1978), 293.
5. J. Reyes-Gasga, G. Van Tendeloo and M. J. Yacamán, *Proceeding of the third International Conference on Quasicrystals and Incommensurate Structures*, Edited by M. José Yacamán et al. (World Scientific-Singapore 1989).
6. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951.
7. L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1461.
8. P. Guyot and M. Audier, *Phil. Mag B* 52, (1985) L15
9. K. Hiraga, M. Hirabayashi, A. Inone and T. Masumoto, *J. Microscopy* 146 (1987) 245.
10. G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, and S. Ranganathan, *J. microscopy* 149 (1988).
11. J. Reyes-Gasga, M. Avalos-Borja, and M. J. Yacamán, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 1419.
13. J. G. Pérez-Ramírez, R. Pérez, J. Reyes-Gasga, and M. J. Yacamán, *Script. Met.* 21 (1987), 1219.
14. L. M. Sndler, V. N. Pushkar, I. V. Filonchuk, and T. S. Korsunskaya, *Phys. Stat. Sol (a)* 91 (1985) 371.
15. J. Reyes-Gasga and M. J. Yacamán, *J. Vac. Sci. Tech. A8* (4), (1990) 3455.
16. R. Loop, M. Collver, and R. Hammond, *Proceeding of the fifth International Symposium in electron microscopy and structure of Material*, edited G. Thomas (University of California, Berkely, 1971), P. 1074.
17. P. K. Leung and J. G. Wright, *Philos. Mag.* 30, (1974), 185.
18. V. Elser and C. Henley, *Phys. Rev. Lett.* 55, (1985) 2883.
19. F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Cryst.* 11 (1950) 184; 12 (1951) 483.
20. P. Mangin, G. Marchal, B. Rodmacq and C. Janot, *Phyl. Mag.* 36 (1977) 643.

21. T. Ichikawa, Phys. Stat. Sol. (a) 19, (1973), 707.
22. J. E. S. Socolar and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. B 34, (1986) 617.
23. D. Romeu, Int. J. Mod. Phys. B2 (1988) 77.
24. S. Alexander and J. McTangue, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 702.
25. K. Urban, N. Moser and H. Kronmuller, Phys. Stat. Sol. (a) 91, (1985) 411.